

公 告 本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97112570, C08L 63/00 (2006.01)

※ 申請日期：97.4.8, ※IPC 分類：C08J 5/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C08K 5/08 (2006.01)

樹脂組成物、預浸體、積層板、多層印刷配線板以及半導體裝置

Resin Composition, Prepreg, Laminate, Multilayered Print Circuit Board

and Semiconductor Device

C08K 3/09 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

住友電木股份有限公司 / SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

小川 富太郎 / OGAWA, TOMITARO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區東品川 2 丁目 5 番 8 號

5-8, Higashi-Shinagawa 2-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 140-0002 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

遠藤 忠相 / ENDO, TADASUKE

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本、2007.04.10、JP2007-103132

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種保存性不下降之樹脂組成物、使用有該樹脂組成物的無不均且經著色之預浸體及積層板、以及熱衝擊試驗等可靠性試驗優異之多層印刷配線板及半導體裝置。該樹脂組成物係含有(A)酚醛型環氧樹脂、(B)硬化劑、(C)無機填充材、(D)著色劑之多層印刷配線板用樹脂組成物，其特徵在於：該樹脂組成物之以 DSC 測定之發熱峰值溫度係在由(A)酚醛型環氧樹脂、(B)硬化劑、以及(C)無機填充材所構成之樹脂組成物的發熱峰值溫度之 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內。

六、英文發明摘要：

A resin composition without deteriorating storage life, prepreg colored evenly made from the resin composition, a laminate, a multi-layered print circuit board which excels in reliability examinations such as thermal shock test, and a semiconductor device are provided. Such a resin composition is a resin composition for use in a multi-layered print circuit board including (A) novolac type epoxy resin, (B) hardner, (C) inorganic filler, (D) colorant, in which the exothermic peak temperature during DSC measurement of the resin composition is within $\pm 5^{\circ}\text{C}$ of the exothermic peak

temperature of a resin consisting of (A) novolac type epoxy resin, (B) hardner and (C) inorganic filler.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種樹脂組成物、預浸體、積層板、多層印刷配線板以及半導體裝置。本申請案主張 2007 年 4 月 10 日申請之日本專利特願 2007-103132 號之優先權，並將其內容引用於此。

【先前技術】

近年來，半導體搭載用封裝等用途中所使用之多層印刷配線板的主流係以黑色為基調者。使多層印刷配線板成為黑色之方法之一，已知有於構成多層印刷配線板之熱硬化性樹脂等樹脂組成物中調配碳黑及裂解碳黑等碳系顏料、偶氮系金屬錯鹽黑色染料、或者有機黑色染料等著色劑之方法。

然而，一般而言含有著色劑之樹脂組成物存在如下問題：於保存性降低而無法製造預浸體之情形時，或者於抑制預浸體製造時之硬化反應，並使用製作後之預浸體來製造多層印刷配線板之情形時，絕緣性可靠性及耐焊料耐熱性降低。

又，於為了製造外觀上無不均的黑色多層印刷配線板，而增加樹脂組成物中所含著色劑之含量的情形時，由於離子性雜質增加，可能會在絕緣可靠性試驗等可靠性試驗中產生不良。

進而根據著色劑之種類，著色劑之分解溫度或昇華溫

度低，含有著色劑之積層板有時會在焊料耐熱性試驗中產生膨脹等不良情況。

專利文獻 1：日本專利特開 2001-123069 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2001-36243 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2000-72969 號公報

【發明內容】

本發明之目的在於提供一種保存性不下降之樹脂組成物、使用有該樹脂組成物的無斑且經著色之預浸體、積層板、熱衝擊試驗等可靠性試驗優異之多層印刷配線板、以及半導體裝置。

該目的係由下述第(1)項~第(12)項中之本發明而達成。

(1)一種樹脂組成物，其係含有(A)酚醛型環氧樹脂、(B)硬化劑、(C)無機填充材、(D)著色劑之多層印刷配線板用樹脂組成物；其特徵在於：該樹脂組成物之以 DSC 測定之發熱峰值溫度係在由(A)酚醛型環氧樹脂、(B)硬化劑、以及(C)無機填充材所構成之樹脂組成物的發熱峰值溫度之 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內。

(2)如第(1)項之樹脂組成物，其中該(D)著色劑係其成分中含有至少 1 種以上之蔥醌系化合物者。

(3)如第(1)或(2)項之樹脂組成物，其中該(D)著色劑之含量為樹脂組成物整體之 0.1~4 重量%。

(4)如第(1)項至第(3)項中任一項之樹脂組成物，其中

該(D)著色劑由在 260°C之昇華或分解所引起之重量減少為 10%以下。

(5)如第(1)項至第(4)項中任一項之樹脂組成物，其中該(C)無機填充材係含有選自由氫氧化鎂、氫氧化鋁、二氧化矽、滑石、煅燒滑石、以及氧化鋁所構成群中的至少 1 種以上者。

(6)如第(1)項至第(5)項中任一項之樹脂組成物，其中該(C)無機填充材之含量為樹脂組成物整體之 20~80 重量 %。

(7)如第(1)項至第(6)項中任一項之樹脂組成物，其中該樹脂組成物係含有氰酸酯或/及其預聚物者。

(8)如第(7)項之樹脂組成物，其中該氰酸酯樹脂為樹脂組成物整體之 5~42 重量 %。

(9)一種預浸體，其係第(1)至(8)項中任一項之樹脂組成物含浸於基材中而形成者。

(10)一種積層板，其係 1 片以上第(9)項之預浸體成形所形成者。

(11)一種多層印刷配線板，其係使用第(9)項之預浸體、及/或如第(10)項之積層板而形成者。

(12)一種半導體裝置，其係於第(11)項之多層印刷配線板上搭載半導體元件而形成者。

本發明樹脂組成物的保存性不下降，使用有該樹脂組成物之預浸體、以及積層板無不均且經著色，又，多層印刷配線板、以及半導體裝置的熱衝擊試驗等可靠性試驗優

異。

【實施方式】

本發明係一種樹脂組成物，其係含有(A)酚醛型環氧樹脂、(B)硬化劑、(C)無機填充材、以及(D)著色劑之多層印刷配線板用樹脂組成物；其特徵在於：該樹脂組成物之以DSC測定之發熱峰值溫度係在由(A)酚醛型環氧樹脂、(B)硬化劑、以及(C)無機填充材所構成之樹脂組成物的發熱峰值溫度之 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內。

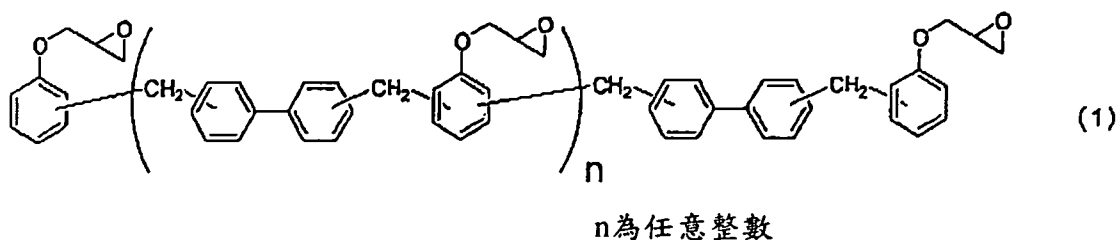
藉由使用本發明之樹脂組成物，可製造保存性不下降且外觀上無著色不均之預浸體及積層板、以及熱衝擊試驗等可靠性試驗優異之多層印刷配線板及半導體裝置。

以下，對本發明之樹脂組成物加以說明。

本發明中所使用之(A)酚醛型環氧樹脂並無特別限定，例如可列舉：苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂、萘芳烷基型酚醛環氧樹脂、二環戊二烯型酚醛環氧樹脂等。可單獨使用該等中之1種，亦可併用具有不同重量平均分子量之2種以上，或者將1種或者2種以上與其等之預聚物加以併用。該等中，如聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂、萘芳烷基型酚醛環氧樹脂等具有亞甲基鍵之酚醛型環氧樹脂在耐熱性、難燃性、吸水性方面優異，其中較佳為聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂。藉此，可提高吸濕焊料耐熱性以及難燃性。

上述聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂係指重複單位中具

有一個以上的聯苯基伸烷基之環氧樹脂。例如可列舉：苯二甲基型環氧樹脂、聯苯基二亞甲基型環氧樹脂等。該等之中較佳為聯苯基二亞甲基型環氧樹脂。聯苯基二亞甲基型環氧樹脂例如可由式(1)表示。



由上述式(1)所表示之聯苯基二亞甲基型環氧樹脂的重複單位 n 並無特別限定，較佳為 1~10，尤佳為 2~5。若平均重複單位 n 未滿上述下限值，則存在由於聯苯基二亞甲基型環氧樹脂易於結晶化，於通用溶劑中之溶解性有所下降，故操作變得困難之情形。又，若平均重複單位 n 超過該上限值，則存在樹脂之流動性下降而導致成形不良等的情形。

上述(A)酚醛型環氧樹脂之含量並無特別限定，較佳為上述第 1 樹脂組成物整體之 1~65 重量%，尤佳為 5~40 重量%。若含量未滿上述下限值，則存在所得製品之耐濕性下降之情形；若超過上述上限值，則存在耐熱性下降之情形。

上述(A)酚醛型環氧樹脂之重量平均分子量並無特別限定，重量平均分子量較佳為 $5.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ ，尤佳為 $8.0 \times 10^2 \sim 1.5 \times 10^4$ 。若重量平均分子量未滿上述下限值，則

存在預浸體上產生黏性之情形；若超過上述上限值，則存在製作預浸體時，對基材之含浸性下降而無法獲得均勻之製品的情形。

上述環氧樹脂之重量平均分子量可以例如 GPC(凝膠滲透層析法，標準物質：聚苯乙烯換算)進行測定。

又，上述樹脂組成物較佳為含有無機填充材。藉此，即便使積層板變薄(厚度為 0.4 mm 以下)，亦可獲得充分之強度。進而，亦可提高積層板之低熱膨脹化。

本發明中所使用之(B)硬化劑可使用：酚樹脂等與(A)酚醛型環氧樹脂之環氧基反應之化合物、或者咪唑等促進環氧基彼此間反應之硬化促進劑。

上述酚樹脂並無特別限定，例如可列舉：苯酚酚醛樹脂、甲酚酚醛樹脂、雙酚 A 酚醛樹脂、芳基伸烷基型酚醛樹脂等酚醛型酚樹脂；未經改質之可溶酚醛酚樹脂；經桐油、亞麻仁油、核桃油等改質之油改質可溶酚醛酚樹脂等可溶酚醛型酚樹脂等。可單獨使用該等中之 1 種，亦可併用具有不同重量平均分子量之 2 種以上，或者將 1 種或者 2 種以上與其等之預聚物加以併用。該等之中尤佳為芳基伸烷基型酚樹脂。藉此，可進一步提高吸濕焊料耐熱性。

上述硬化劑並無特別限定，例如可列舉：環烷酸鋅、環烷酸鈷、辛酸錫、辛酸鈷、雙乙醯丙酮鈷(II)、三乙醯丙酮鈷(III)等有機金屬鹽；三乙胺、三丁胺、二氮雜雙環[2,2,2]辛烷等三級胺類；2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-乙基-4-乙基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-

苄基-2-苯基咪唑、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-2-十一烷基咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羥基咪唑、2-苄基-4,5-二羥基咪唑、2,3-二氫-1H-吡咯并(1,2-a)苯并咪唑等咪唑類；苯酚、雙酚 A、壬基苯酚等酚化合物；乙酸、苯甲酸、水楊酸、對甲苯磺酸等有機酸等或者其混合物。可單獨使用包括該等中之衍生物在內的 1 種，亦可併用包括該等之衍生物在內的 2 種以上。

硬化劑之量並無特別限定，於使用有機金屬鹽、咪唑類之硬化劑的情形時，較佳為樹脂組成物整體之 0.05~4 重量%，更佳為 0.1~2 重量%。又，於使用酚化合物、有機酸等硬化劑之情形時，較佳為樹脂組成物整體之 3~40 重量%，更佳為 5~25 重量%。若含量少於上述下限值，則會產生樹脂之硬化反應有時難以充分結束之問題；若含量多於上述上限值，則會產生將預浸體成形而製造積層板時產生成形不良，又，預浸體之保存性惡化之問題。

本發明中所使用之(C)無機填充材並無特別限定，例如可列舉：滑石、煅燒滑石、煅燒黏土、未煅燒黏土、雲母、玻璃等矽酸鹽；氧化鈦、氧化鋁、二氧化矽、熔融二氧化矽等氧化物；碳酸鈣、碳酸鎂、水滑石等碳酸鹽；氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣等氫氧化物；硫酸鋇、硫酸鈣、亞硫酸鈣等硫酸鹽或者亞硫酸鹽；硼酸鋅、偏硼酸鋇、硼酸鋁、硼酸鈣、硼酸鈉等硼酸鹽；氮化鋁、氮化硼、氮化矽、氮化碳等氮化物；鈦酸鋇、鈦酸鋇等鈦酸鹽等。作為(C)無機填充材，可單獨使用該等中之 1 種，亦可併用 2 種以

上。該等之中較佳為氫氧化鎂、氫氧化鋁、二氧化矽、熔融二氧化矽、滑石、煅燒滑石、氧化鋁，熔融二氧化矽因低熱膨脹性優異而尤佳。其形狀雖有破碎狀、球狀，但為了確保對纖維基材之含浸性，係採用使用球狀二氧化矽以降低樹脂組成物之熔融黏度等符合上述目的之使用方法。

又，上述(C)無機填充材並無特別限定，可使用平均粒徑為單分散之無機填充材，亦可使用平均粒徑為多分散之無機填充材。進而亦可將平均粒徑為單分散及/或多分散之無機填充材併用 1 種或 2 種以上。

該(C)無機填充材之平均粒徑並無特別限定，較佳為 0.005~10 μm ，尤佳為 0.01~2 μm 。若無機填充材之平均粒徑未滿該下限值，則存在由於清漆之黏度變高而對預浸體製作時之作業性造成影響之情形。又，若超過該上限值，則存在清漆中產生無機填充劑之沈降等現象的情形。

進而，較佳為平均粒徑為 5.0 μm 以下之球狀二氧化矽，尤佳為平均粒徑為 0.01~2 μm 之球狀熔融二氧化矽。藉此，可提高無機填充材之填充性。再者，平均粒徑可利用例如粒度分布計(HORIBA 製造，LA-500)進行測定。

上述(C)無機填充材之含量並無特別限定，較佳為樹脂組成物整體之 20~80 重量%，尤佳為 30~75 重量%。若含量在上述範圍內，則尤其可使其具有低熱膨脹性、低吸水性。

本發明中所使用之(D)著色劑係有機顏料、有機染料等可將樹脂組成物著色者，且其係對樹脂組成物之硬化並無

幫助者。

於使用具有硬化作用之著色劑的情形時，存在樹脂組成物之保存性下降而無法製作預浸體之情形。又，於著色劑成為抑制硬化之主要因素的情形時，抑制預浸體製造時之硬化反應，且於預浸體製作後用於製造多層印刷配線板之情形時，多層印刷配線板之絕緣性可靠性及耐焊料耐熱性會下降。

此處著色劑之硬化促進作用、或者硬化抑制作用可根據樹脂組成物之以 DSC 測定之發熱峰值溫度進行判斷。本發明之樹脂組成物的以 DSC 測定之發熱峰值溫度與由(A)酚醛型環氧樹脂、(B)硬化劑、(C)無機填充材所構成之樹脂組成物的發熱峰值溫度之差較佳為 5°C 以內。若峰值溫度之差大於 5°C，則存在保存性下降之情形、或硬化性下降之情形。再者，以 DSC 測定之硬化發熱峰值溫度可依據 JIS K7121 之方法而算出。

本發明中所使用之(D)著色劑較佳為含有至少 1 種以上之蔥醌系化合物，作為具體例，可列舉 Kayaset Black A-N(日本化藥公司製造)、Kayaset Black G(日本化藥公司製造)等。

上述(D)著色劑之含量並無特別限定，較佳為含有樹脂組成物整體之 0.1~4 重量%，更佳為含有 0.3~1.2 重量%。若未滿上述重量份，則所得多層印刷配線板之外觀上有不均；若多於上述重量份，則存在硬化性下降之情形。

上述(D)著色劑由在 260°C 之昇華或分解所引起之重量減少為 10% 以下為佳。藉此，可降低積層板之重量減少，

成為耐焊料耐熱性優異者。再者，在 260°C 之重量減少可藉由使用 TGA(熱重量測定裝置)，測定試料以 10°C/分鐘升溫時之在 260°C 之重量減少來確認。

本發明之樹脂組成物較佳為除(A)酚醛型環氧樹脂以外，進一步併用熱硬化性樹脂(實質上不含鹵素)。上述熱硬化性樹脂例如可列舉：脲(尿素)樹脂、三聚氰胺樹脂等具有三嗪環之樹脂、不飽和聚酯樹脂、雙馬來醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸乙酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚矽氧樹脂、具有苯并噁嗪環之樹脂、氰酸酯樹脂等。

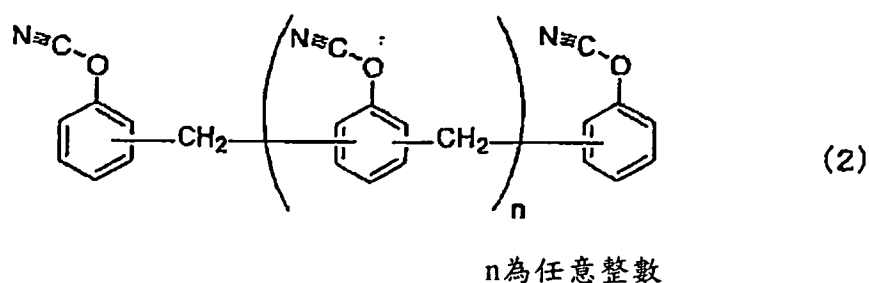
可單獨使用該等中之 1 種，亦可併用具有不同重量平均分子量之 2 種以上，或者將 1 種或 2 種以上與其等之預聚物加以併用。

又，該等中尤佳為氰酸酯樹脂(包括氰酸酯樹脂之預聚物)。藉此，可減小預浸體之熱膨脹係數。進而，預浸體之電氣特性(低介電常數、低介電損耗正切)、機械強度等亦優異。

上述氰酸酯樹脂可藉由例如使鹵化氰化合物與酚類反應，視需要以加熱等方法進行預聚物化而獲得。具體而言，可列舉酚醛型氰酸酯樹脂、雙酚 A 型氰酸酯樹脂、雙酚 E 型氰酸酯樹脂、四甲基雙酚 F 型氰酸酯樹脂等雙酚型氰酸酯樹脂等。該等之中較佳為酚醛型氰酸酯樹脂。藉此，因交聯密度增加而使耐熱性提高，且樹脂組成物之難燃性提高。尤其是酚醛型氰酸酯樹脂，一般認為其原因在於：由於硬化反應後形成三嗪環，故苯環之比例高而易於碳化。

進而，即便於將預浸體之厚度設為 0.5 mm 以下之情形時，使預浸體硬化而製作之積層板亦具有優異之剛性。由於加熱時之剛性特別優異，故半導體元件封裝時之可靠性亦特別優異。

上述酚醛型氰酸酯樹脂例如可使用由式(2)所表示者。



由上述式(2)所表示之酚醛型氰酸酯樹脂之平均重複單位 n 並無特別限定，較佳為 1~10，尤佳為 2~7。若平均重複單位 n 未滿上述下限值，則存在酚醛型氰酸酯樹脂之耐熱性下降，於加熱時低分子量成分脫離、揮發之情形。又，若平均重複單位 n 超過上述上限值，則存在熔融黏度變得過高，預浸體之成形性下降之情形。

上述氰酸酯樹脂之重量平均分子量並無特別限定，重量平均分子量較佳為 $5.0 \times 10^2 \sim 4.5 \times 10^3$ ，尤佳為 $6.0 \times 10^2 \sim 3.0 \times 10^3$ 。若重量平均分子量未滿上述下限值，則存在如下情形：製作預浸體時產生黏性，預浸體相互之間接觸時相互附著，或者產生樹脂之轉印。又，若重量平均分子量超過上述上限值，則存在如下情形：反應變得過快，製造多層印刷配線板時產生成形不良，絕緣層間之剝離強度下降。上述氰酸酯樹脂之重量平均分子量可以例如

GPC(凝膠滲透層析法，標準物質：聚苯乙烯換算)進行測定。

又，上述氰酸酯樹脂並無特別限定，可單獨使用 1 種，亦可併用具有不同重量平均分子量之 2 種以上，或者將 1 種或者 2 種以上與其等之預聚物加以併用。

上述氰酸酯樹脂之含量並無特別限定，較佳為該樹脂組成物整體之 5~42 重量%，尤佳為 10~40 重量%。若含量未滿該下限值，則存在導致熱膨脹率變高之情形；若超過該上限值，則存在耐濕性下降之情形。

該偶合劑並無特別限定，具體而言較佳為使用選自環氧基矽烷偶合劑、陽離子矽烷偶合劑、胺基矽烷偶合劑、鈦酸酯系偶合劑以及矽油型偶合劑中的 1 種以上之偶合劑。藉此，可提高與無機填充材之界面的親和性，從而使耐熱性進一步提高。

上述偶合劑之添加量並無特別限定，相對於(C)無機填充材 100 重量份，較佳為 0.05~3 重量份，尤佳為 0.1~2 重量份。若含量未滿上述下限值，則存在由於無法充分包覆無機填充材，故提高耐熱性之效果下降之情形；若超過上述上限值，則存在對反應造成影響，彎曲強度等下降之情形。

本發明之樹脂組成物中亦可添加用以提高與導體層密合性的成分。例如可列舉：苯氧樹脂、聚乙烯醇系樹脂、使與導體電路之密合性提高之偶合劑等，該等之中，自密合性優異、對硬化反應速度之影響少的方面考慮，尤佳為

苯氧樹脂。上述苯氧樹脂例如可列舉：具有雙酚骨架之苯氧樹脂、具有酚醛骨架之苯氧樹脂、具有萘骨架之苯氧樹脂、具有聯苯骨架之苯氧樹脂等。又，亦可使用具有多種該等骨架之結構的苯氧樹脂。

又，本發明之樹脂組成物中亦可視需要而添加消泡劑、均染劑、紫外線吸收劑、發泡劑、抗氧化劑、難燃劑、離子捕獲劑等除上述成分以外之添加物。

其次，對預浸體加以說明。

本發明之預浸體係使上述樹脂組成物含浸於基材中而形成者。藉此，可獲得適於製造介電特性、高溫多濕下之機械及電氣性連接可靠性等各種特性優異之印刷配線板的預浸體。

上述基材並無特別限定，可列舉：玻璃織布、玻璃不織布等玻璃纖維基材；由以聚醯胺樹脂纖維、芳香族聚醯胺樹脂纖維、全芳香族聚醯胺樹脂纖維等聚醯胺系樹脂纖維，聚酯樹脂纖維、芳香族聚酯樹脂纖維、全芳香族聚酯樹脂纖維等聚酯系樹脂纖維，聚醯亞胺樹脂纖維，氟樹脂纖維等作為主成分之織布或者不織布所構成的合成纖維基材；以牛皮紙、棉絨紙、棉絨與牛皮紙漿之混合紙(mixed paper)等作為主成分之紙基材等有機纖維基材等。該等之中較佳為玻璃基材。藉此，可提高預浸體之強度、吸水率。又，可減小預浸體之熱膨脹係數。

構成上述玻璃纖維基材之玻璃例如可列舉：E玻璃、C玻璃、A玻璃、S玻璃、D玻璃、NE玻璃、T玻璃、H玻

璃等。該等之中較佳為 E 玻璃、或者 T 玻璃。藉此，可達成玻璃纖維基材之高彈性化，亦可減小熱膨脹係數。

使本發明中所獲得之樹脂組成物含浸於基材中之方法，例如可列舉：使用本發明之樹脂組成物來調製樹脂清漆，將基材浸漬於樹脂清漆中之方法；利用各種塗佈機進行塗佈之方法；藉由噴霧進行吹附之方法等。該等之中較佳為將基材浸漬於樹脂清漆中之方法。藉此，可使樹脂組成物在纖維基材中之含浸性提高。再者，於將纖維基材浸漬於樹脂清漆中之情形時，可使用通常之含浸塗佈設備。

上述樹脂清漆中所使用之溶劑，較理想為對上述樹脂組成物中之樹脂成分表現出良好之溶解性，亦可於不會產生不良影響之範圍內使用不良溶劑。表現出良好溶解性之溶劑例如可列舉：丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、環己酮、環戊酮、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲亞砷、乙二醇、溶纖劑系、卡必醇系等。

上述樹脂清漆之固體成分並無特別限定，上述樹脂組成物之固體成分較佳為 50~80 重量%，尤佳為 60~78 重量%。藉此，可使樹脂清漆在纖維基材中之含浸性進一步提高。於上述纖維基材中含浸上述樹脂組成物之特定溫度並無特別限定，例如可藉由在 90~220℃ 等下使其乾燥而獲得預浸體。

其次，對積層板加以說明。

本發明之積層板可藉由將金屬箔重疊於至少 1 片或多片上述預浸體積層而成之物的上下兩面，並進行加熱、加

壓而獲得。上述加熱之溫度並無特別限定，較佳為 $120\sim 230^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $150\sim 210^{\circ}\text{C}$ 。又，上述加壓之壓力並無特別限定，較佳為 $1\sim 5\text{ MPa}$ ，尤佳為 $2\sim 4\text{ MPa}$ 。藉此，可獲得介電特性、高溫多濕下之機械及電氣性連接可靠性優異之積層板。

上述金屬箔例如可列舉：銅及銅系合金、鋁及鋁系合金、銀及銀系合金、金及金系合金、鋅及鋅系合金、鎳及鎳系合金、錫及錫系合金、鐵及鐵系合金等之金屬箔。

接著，對多層印刷配線板加以說明。

多層印刷配線板可使用上述積層板而製造。製造方法並無特別限定，例如，使用上述在兩面具有銅箔之銅箔積層板，以鑽孔機於特定部位開孔，藉由化學鍍敷來實現內層電路基板之兩面的導通。並且，藉由蝕刻上述銅箔而形成內層電路。

再者，內層電路部分可適當使用經黑化處理等粗化處理過者。又，開口部可以導電糊、或者樹脂糊進行適當填埋。

繼而，使用上述本發明之預浸體、或者附膜之絕緣樹脂片，以覆蓋上述內層電路之方式進行積層而形成絕緣層。積層(laminate)方法並無特別限定，較佳為使用真空壓機、常壓積層機、以及於真空下加熱加壓之積層機進行積層之方法，更佳為使用於真空下加熱加壓之積層機的方法。

其後，藉由對上述絕緣層進行加熱而使其硬化。硬化

溫度並無特別限定，例如可於 100°C~250°C 之範圍內使其硬化。較佳為於 150°C~200°C 使其硬化。

繼而，使用二氧化碳雷射裝置於絕緣層上設置開口部，藉由電鍍銅在絕緣層表面形成外層電路，實現外層電路與內層電路之導通。再者，外層電路設有用以封裝半導體元件之連接用電極部。

其後，於最外層形成阻焊層，藉由曝光、顯影以可封裝半導體元件之方式使連接用電極部露出，實施鍍金鍍敷處理，切斷為特定大小，可獲得多層印刷配線板。

(實施例)

以下，利用實施例來詳細說明本發明之內容，但本發明只要不脫離其要旨，則並不限定於以下例子。

(實施例 1)

(1) 樹脂清漆之調製

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造，NC-3000)14.0 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造，GPH-103)10.8 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造，Primaset PT-30)24.6 重量份，溶解、分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)49.8 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.2 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之染料(日本化藥公司製造，Kayaset Black A-N)0.6 重量份，

使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量 % 之樹脂清漆。

(2) 預浸體之製造

使上述樹脂清漆含浸於玻璃織布(厚度為 94 μm ，日東紡績製造，WEA-2116)中，以 150°C 之加熱爐乾燥 2 分鐘，獲得預浸體中之清漆固體成分約為 50 重量 % 之預浸體。

(3) 積層板之製造

藉由於上述預浸體兩面重疊 18 μm 之銅箔，於壓力 4 MPa、溫度 200°C 進行 2 小時加熱加壓成形，而獲得厚度為 0.1 mm 的在兩面包覆有銅箔之積層板。

(實施例 2)

除以如下方式調製樹脂清漆以外，以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造，NC-3000)11.2 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造，GPH-103)8.6 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造，Primaset PT-30)19.6 重量份，溶解、分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)59.7 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.3 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之染料(日本化藥公司製造，Kayaset Black A-N)0.6 重量份，使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量

%之樹脂清漆。

(實施例 3)

除以如下方式調製樹脂清漆以外，以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造，NC-3000)14.0 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造，GPH-103)10.8 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造，Primaset PT-30)24.6 重量份，溶解、分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)49.8 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.2 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之染料(日本化藥公司製造，Kayaset Black G)0.6 重量份，使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量%之樹脂清漆。

(實施例 4)

除以如下方式調製樹脂清漆以外，以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造，NC-3000)11.2 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造，GPH-103)8.7 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造，Primaset PT-30)19.8 重量份，溶解、

分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)59.7 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.3 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之染料(日本化藥公司製造，Kayaset Black A-N)0.3 重量份，使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量%之樹脂清漆。

(實施例 5)

除以如下方式調製樹脂清漆以外，以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造，NC-3000)11.0 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造，GPH-103)8.4 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造，Primaset PT-30)19.4 重量份，溶解、分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)59.7 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.3 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之染料(日本化藥公司製造，Kayaset Black A-N)1.2 重量份，使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量%之樹脂清漆。

(實施例 6)

除以如下方式調製樹脂清漆以外，以與實施例 1 相同

之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造, NC-3000)14.0 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造, GPH-103)10.8 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造, Primaset PT-30)24.6 重量份, 溶解、分散於甲乙酮中。進而, 添加作為(C)無機填充材之煅燒滑石(富士滑石公司製造, ST-100)49.8 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造, A187)0.2 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之染料(日本化藥公司製造, Kayaset Black A-N)0.6 重量份, 使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘, 調製固體成分為 50 重量%之樹脂清漆。

(實施例 7)

除以如下方式調製樹脂清漆以外, 以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造, NC-3000)15.5 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造, GPH-103)11.9 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造, Primaset PT-30)42.0 重量份, 溶解、分散於甲乙酮中。進而, 添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」, 平均粒徑為 0.5 μm)29.8 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造, A187)0.2 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之

染料(日本化藥公司製造, Kayaset Black A-N)0.6 重量份, 使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘, 調製固體成分為 50 重量 %之樹脂清漆。

(實施例 8)

除以如下方式調製樹脂清漆以外, 以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造, NC-3000)10.7 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造, GPH-103)7.8 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造, Primaset PT-30)5.0 重量份, 溶解、分散於甲乙酮中。進而, 添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」, 平均粒徑為 0.5 μm)74.6 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造, A187)0.4 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之染料(日本化藥公司製造, Kayaset Black A-N)1.5 重量份, 使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘, 調製固體成分為 50 重量 %之樹脂清漆。

(實施例 9)

除以如下方式調製樹脂清漆以外, 以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造, NC-3000)27.9 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製

造，GPH-103)21.6 重量份，溶解、分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)49.8 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.2 重量份、作為(D)著色劑之含有蔥醌系化合物之染料(日本化藥公司製造，Kayaset Black A-N)0.5 重量份，使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量%之樹脂清漆。

(比較例 1)

除以如下方式調製樹脂清漆以外，以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造，NC-3000)14.1 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造，GPH-103)10.9 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造，Primaset PT-30)25.0 重量份，溶解、分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)49.8 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.2 重量份，使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量%之樹脂清漆。

(比較例 2)

除以如下方式調製樹脂清漆以外，以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂

(日本化藥公司製造，NC-3000)11.2 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造，GPH-103)8.6 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造，Primaset PT-30)19.6 重量份，溶解、分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)59.7 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.3 重量份、著色劑(中央合成化學公司製造，Sudan Black 141)0.6 重量份，使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量%之樹脂清漆。

(比較例 3)

除以如下方式調製樹脂清漆以外，以與實施例 1 相同之方式製作預浸體、以及積層板。

使作為(A)環氧樹脂之聯苯基芳烷基型酚醛環氧樹脂(日本化藥公司製造，NC-3000)11.2 重量份、作為(B)硬化劑之聯苯基二亞甲基型酚樹脂(日本化藥股份有限公司製造，GPH-103)8.6 重量份、酚醛型氰酸酯樹脂(LONZA Japan 股份有限公司製造，Primaset PT-30)19.6 重量份，溶解、分散於甲乙酮中。進而，添加作為(C)無機填充材之球狀熔融二氧化矽(Admatechs 公司製造之「SO-25R」，平均粒徑為 0.5 μm)59.7 重量份及偶合劑(Nippon Unicar 公司製造，A187)0.3 重量份、著色劑(中央合成化學公司製造，Oil Black S)0.6 重量份，使用高速攪拌裝置攪拌 10 分鐘，調製固體成分為 50 重量%之樹脂清漆。然而，比較例 3 於清漆調製

時產生凝膠化，其後無法製作預浸體。

對各實施例以及比較例中所獲得之樹脂組成物、預浸體、以及積層板進行以下評估。將評估內容與項目一併表示。所得結果示於表 1。

[表 1]

調配表(重量份)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9
(A) 酚醛型環氧樹脂	14.0	11.2	14.0	11.2	11.0	14.0	15.5	10.7	27.9
(B) 硬化劑	10.8	8.6	10.8	8.7	8.4	10.8	11.9	7.8	21.5
(C) 無機填充材	49.8	59.7	49.8	59.7	59.7		29.8	74.6	49.8
(D) 着色劑	0.6	0.6		0.3	1.2	0.6	0.6	1.5	0.5
熱硬化性樹脂	24.6	19.6	24.6	19.8	19.4	24.6	42.0	5.0	
偶合劑	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.4	0.2
樹脂組成物之 DSC 發熱峰值溫度差	1	2	1	1	2	1	1	2	1
清漆保存性(週)	>4	>4	>4	>4	>4	>4	>4	>4	>4
積層板之外觀觀察	31	30	30	36	24	31	32	35	31
積層板於 260°C 之重量減少率(%)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
積層板於 300°C 之重量減少率(%)	1.5	1.5	4.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
焊料耐熱性	0.08	0.03	0.06	0.04	0.07	0.11	0.13	0.08	0.07
	無問題	無問題	無問題	無問題	無問題	無問題	無問題	無問題	無問題

調配表(重量份)	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(A) 環氧樹脂	14.1	11.2	11.2
(B) 硬化劑	10.9	8.6	8.6
(C) 無機填充材	49.8	59.7	59.7
(D) 着色劑		0.6	
熱硬化性樹脂	25.0	19.6	19.6
偶合劑	0.2	0.3	0.3
樹脂組成物之 DSC 發熱峰值溫度差	-	19	-
清漆保存性(週)	>4	2	0
積層板之外觀觀察	70	24	
積層板於 260°C 之重量減少率(%)	○	○	於清漆調合中產生凝膠化
積層板於 300°C 之重量減少率(%)	-	13.1	
焊料耐熱性	0.12	0.30	
	無問題	無問題	

* 三次測定之平均値

1. 樹脂組成物之 DSC 發熱峰值溫度差

調製樹脂清漆後，塗佈於 PET(三菱聚酯公司製造，SFB-38)上，於 170°C 進行乾燥而製作樹脂膜。對該樹脂膜，使用示差掃描熱卡計 DSC(Seiko Instruments(股)製造)，於氮氣流下以升溫速度 10°C/分鐘進行測定。由 DSC 測定資料，依據 JIS K7121 之方法算出硬化發熱峰值溫度。

於表 1 中以絕對值表示比較例 1 與實施例 1~9、以及比較例 2 之溫度差。再者，比較例 3 由於在清漆調製時產生凝膠化而無法測定。

2. 清漆保存性

清漆調合後放置於 25°C 之環境中，每隔 1 週製作積層板，自所得積層板中切取 50 mm 見方之樣品，蝕刻 3/4，進行 D-2/100 處理後，使其於 260°C 之焊料中浸漬 30 秒，觀察有無膨脹，將直至無膨脹為止之期間判斷為有壽命之狀態。

3. 積層板之外觀觀察

對所獲得之銅箔積層板進行蝕刻，以目視確認視不同部位之顏色濃淡。以目視確認，若未觀察到顏色之濃淡，則記作○；若觀察到濃淡，則記作×。

又，使用色差計對經蝕刻之積層板進行 L 值測定。L 值越小，越表示經著色。

4. 著色劑於 260°C 之重量減少率

使用 TG/DTA，將所使用之著色劑以 10°C/分鐘之速度升溫至 450°C，測定自 100°C 至 260°C 之重量變化率。

5.積層板於 300°C 之重量減少率

對所獲得之積層板之銅箔進行蝕刻，使用 TG/DTA，以 10°C/分鐘之速度升溫至 450°C，測定自 100°C 至 300°C 之重量變化率。

6.焊料耐熱性

自所獲得之積層板中切取 50 mm 見方之樣品，蝕刻 3/4，進行 D-2/100 處理後，使其於 260°C 之焊料中浸漬 30 秒，觀察有無膨脹。

實施例 1~9 係使用本發明之樹脂組成物所製作之預浸體、以及積層板，係無不均且經著色者。又，實施例 1~9 之樹脂組成物以 DSC 測定之發熱峰值溫度係在不含著色劑之比較例 1 之樹脂組成物的發熱峰值溫度之±5°C 以內，保存性亦良好。另一方面，比較例 1 係未使用著色劑之例，外觀未經著色；比較例 2 之發熱峰值溫度為 5°C 以上，保存性下降。又，雖係使用有 260°C 之重量減少率超過 10% 之著色劑之例，但結果為，於積層板中在 300°C 之重量減少為 0.30%，重量減少大於實施例之水準。於焊料耐熱性方面未產生不良，但著色劑之添加量增加之情形時，可能會產生不良。比較例 3 中著色劑之觸媒活性強，於清漆製作中產生凝膠化，無法製作預浸體、積層板。

(產業上之可利用性)

本發明之樹脂組成物之保存性優異，可用於構成多層印刷配線板之內層電路基板以及絕緣層。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種樹脂組成物，其係含有

(A) 酚醛型環氧樹脂

(B) 硬化劑

(C) 無機填充材

(D) 著色劑

之多層印刷配線板用樹脂組成物；

其特徵在於：該樹脂組成物之以 DSC 測定之發熱峰值溫度係在由 (A) 酚醛型環氧樹脂、(B) 硬化劑、以及 (C) 無機填充材所構成之樹脂組成物的發熱峰值溫度之 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以內；

該 (D) 著色劑係其成分中含有至少 1 種以上之蔥醌系化合物之黑色著色劑；該 (D) 著色劑之含量為樹脂組成物整體之 0.1~4 重量%。

2. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該 (D) 著色劑由在 260°C 之昇華或分解所引起之重量減少為 10% 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之樹脂組成物，其中該 (C) 無機填充材係含有選自由氫氧化鎂、氫氧化鋁、二氧化矽、滑石、煅燒滑石、以及氧化鋁所構成群中的至少 1 種以上者。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之樹脂組成物，其中該 (C) 無機填充材之含量為樹脂組成物整體之 20~80 重量%。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之樹脂組成物，其係含有氰酸酯或/及其預聚物者。

6.如申請專利範圍第5項之樹脂組成物，其中該氰酸酯樹脂為樹脂組成物整體之5~42重量%。

7.一種預浸體，其係申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物含浸於基材中而形成者。

8.一種積層板，其係1片以上申請專利範圍第7項之預浸體成形所形成者。

9.一種多層印刷配線板，其係使用申請專利範圍第7項之預浸體、及/或申請專利範圍第8項之積層板而形成者。

10.一種半導體裝置，其係於申請專利範圍第9項之多層印刷配線板上搭載半導體元件而形成者。

十一、圖式：

無