



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I624368 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 21 日

(21) 申請案號：102121948

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 20 日

(51) Int. Cl. : **B32B27/20 (2006.01)****B32B27/38 (2006.01)****H05K3/46 (2006.01)**

(30) 優先權：2012/07/06 日本

2012-152191

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

日本

(72) 發明人：中村茂雄 NAKAMURA, SHIGEO (JP)；奈良橋弘久 NARAHASHI, HIROHISA (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 200840839A

TW 200934348A

JP 11-186725A

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 47 頁

(54) 名稱

絕緣樹脂薄片

(57) 摘要

本發明之課題為提供一種通孔形狀、薄膜絕緣信賴性、表面平滑性及埋入性優異的絕緣樹脂薄片。課題解決手段為藉由一種絕緣樹脂薄片，其係具有支持體層，特定的第 1 層、及特定的第 2 層，並且控制第 1 層及第 2 層的蝕刻量，以使本發明完成。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

絕緣樹脂薄片

【技術領域】

本發明關於一種係絕緣樹脂薄片。進一步關於一種含有該絕緣樹脂薄片之多層印刷電路板、半導體裝置。

【先前技術】

近年來電子機器的小型化、高性能化正在發展。爲了提升電子零件的安裝密度，多層印刷電路板正在發展成導線微細化、小型化。這樣的情況下，多層印刷電路板的製造方法廣泛採用增層法，是使形成電路的導體層與絕緣層（層間絕緣層）交互堆積，在該增層法中的微細導線的形成，通常可採用加成法，尤其以半加成法爲主流。

相對於此，在專利文獻 1 中記載了使樹脂組成物層複層化，各層具有不同的機能，然而各層混雜等現象發生，品質難以安定化。在專利文獻 2 中揭示了具有硬化物層與接著層的絕緣樹脂薄片，然而文獻完全沒有提及鑽孔加工的通孔形狀。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本再公表 2008-90835

[專利文獻 2] 日本特開 2010-28036

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明人等爲了提升複層化薄膜的性能進行各種檢討，製造出多層印刷電路板，結果發現，在複層化的薄膜因爲各層的性質的差異，在雷射加工時難以調整能量，各層的通孔產生高低差，通孔形狀變歪這些新問題發生。於是本發明人等潛心檢討的結果，發現藉由控制各層的蝕刻量可解決通孔形狀的問題。

本發明鑑於上述狀況而完成，本發明申請所欲解決的課題在於提供一種絕緣樹脂薄片，其通孔形狀、薄膜絕緣信賴性、表面平滑性及埋入性優異。

[用於解決課題之手段]

本發明人等爲了解決上述課題潛心檢討的結果，在具有支持體層、形成於前述支持體上的特定的第 1 層以及形成於前述第 1 層上的特定的第 2 層的絕緣樹脂薄片之中，藉由控制第 1 層及第 2 層的蝕刻量，而完成了本發明。

本發明包括以下的內容。

[1] 一種絕緣樹脂薄片，其特徵爲具有：支持體、第 1 層與第 2 層，

該第 1 層係形成於前述支持體上，並含有環氧樹脂、硬化劑及無機填充材，且前述第 1 層的彈性率爲 0.5GPa

以上，前述第 1 層的厚度為 $2\sim 18\mu\text{m}$ ；該第 2 層係形成於前述第 1 層上，並含有環氧樹脂、硬化劑及無機填充材，且前述第 2 層的最低熔融黏度為 $100\sim 19500\text{poise}$ ，前述第 2 層的厚度為 $10\sim 120\mu\text{m}$ ，而前述第 1 層每單位面積的蝕刻量（E1）與前述第 2 層每單位面積的蝕刻量（E2）係由 $E1/E2 = 0.3\sim 3$ 所表示。

[2] 如[1]記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 1 層的彈性率為 0.5GPa 以上 10GPa 以下。

[3] 如[1]或[2]記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 1 層的厚度為 $2\sim 8\mu\text{m}$ 。

[4] 如[1]～[3]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 1 層中的環氧樹脂係含有選自萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂及萘醚型環氧樹脂之 1 種以上。

[5] 如[1]～[4]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 1 層中的無機填充材的平均粒徑為 $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ 。

[6] 如[1]～[5]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 2 層的最低熔融黏度為 $100\sim 5000\text{poise}$ 。

[7] 如[1]～[6]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 2 層的厚度為 $15\sim 100\mu\text{m}$ 。

[8] 如[1]～[7]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中在將前述第 2 層中的樹脂成分定為 100 質量%的情況下，第 2 層中的液狀環氧樹脂為 $1\sim 35$ 質量%。

[9] 如[1]～[8]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中

第 2 層中的無機填充材係以表面處理劑進行表面處理。

[10] 如 [1]~ [9]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 1 層與前述第 2 層的合計厚度為 15~120 μm 。

[11] 如 [1]~ [10]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 1 層與前述第 2 層係由相異材料所構成。

[12] 如 [1]~ [11]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中前述第 1 層每單位面積的蝕刻量 (E1) 與前述第 2 層每單位面積的蝕刻量 (E2) 為 $E1/E2 = 0.5 \sim 2$ 。

[13] 如 [1]~ [12]之任一者記載之絕緣樹脂薄片，其中多層印刷電路板之增層用絕緣樹脂薄片。

[14] 一種多層印刷電路板之製造方法，其特徵為包括：

(A) 將如 [1]~ [13]之任一者記載之絕緣樹脂薄片層合在內層電路基板的單面或兩面之步驟、(B) 使絕緣樹脂薄片熱硬化而形成絕緣層之步驟、(C) 將支持體剝離之步驟、(D) 對於絕緣層進行鑽孔加工而形成盲孔之步驟、(E) 對於絕緣層表面進行粗化處理之步驟、(F) 粗化處理後的絕緣層表面進行鍍敷而形成導體層之步驟之多層印刷電路板之製造方法，且其中前述 (D) 對於絕緣層進行鑽孔加工而形成盲孔之步驟中，雷射能量為 1~6mJ，前述 (E) 對於絕緣層表面進行粗化處理之步驟中，在 60~80 $^{\circ}\text{C}$ 利用氧化劑進行粗化處理 10~30 分鐘。

[15] 如 [14]記載之多層印刷電路板之製造方法，其中前述 (E) 對於絕緣層表面進行粗化處理之步驟中，在

50~80℃ 進行膨潤處理 5~20 分鐘，然後進行水洗處理，然後利用氧化劑進行粗化處理。

[16] 一種半導體裝置，其係使用藉由如[14]或[15]所記載之方法所製造的多層印刷電路板。

[發明之效果]

在具有支持體、形成於前述支持體上的特定的第 1 層與形成於前述第 1 層上的特定的第 2 層之絕緣樹脂薄片之中，藉由控制第 1 層及第 2 層的蝕刻量，可提供通孔形狀、薄膜絕緣信賴性、表面平滑性及埋入性優異的絕緣樹脂薄片。

【實施方式】

[絕緣樹脂薄片]

本發明之絕緣樹脂薄片，其特徵為具有：支持體、第 1 層與第 2 層，該第 1 層係形成於前述支持體上，並含有環氧樹脂、硬化劑及無機填充材，且前述第 1 層的彈性率為 0.5GPa 以上，前述第 1 層的厚度為 2~18 μm ；該第 2 層係形成於前述第 1 層上，並含有環氧樹脂、硬化劑及無機填充材，且前述第 2 層的最低熔融黏度為 100~19500poise，前述第 2 層的厚度為 10~120 μm ，而前述第 1 層每單位面積的蝕刻量（E1）與前述第 2 層每單位面積的蝕刻量（E2）控制在 $E1/E2 = 0.3 \sim 3$ 。此外，為了防止灰塵等的附著，在第 2 層的露出面側亦可具有保護薄膜。

在本發明之絕緣樹脂薄片之中，藉由規定第 1 層的彈性率與厚度，可使表面平滑性或通孔形狀良好，藉由規定第 2 層的最低熔融黏度與厚度，可使埋入性或表面平滑性良好。然後藉由將第 1 層每單位面積的蝕刻量（E1）與第 2 層每單位面積的蝕刻量（E2）控制在 $E1/E2 = 0.3 \sim 3$ ，可抑制除膠渣後第 1 層與第 2 層的通孔所產生的高低差，使通孔形狀良好。此處，蝕刻量是指除膠渣處理時硬化物粗化程度的指標，藉由將蝕刻量控制在 $E1/E2 = 0.3 \sim 3$ ，宜為 $0.5 \sim 2$ ，可在除膠渣處理時減低第 1 層與第 2 層的粗化程度的差異，而製成良好的通孔形狀。因此，多層印刷電路板的層間導通信賴性優異，適合作為多層印刷電路板的絕緣層用的絕緣樹脂薄片。甚至更適合使用作為多層印刷電路板的增層用絕緣樹脂薄片、或藉由鍍敷形成導體層時使用的絕緣樹脂薄片。

[支持體]

本發明之支持體可列舉塑膠薄膜或金屬箔。具體而言，塑膠薄膜可列舉聚對苯二甲酸乙二酯（以下會有簡稱為「PET」的情形）、聚萘二甲酸乙二酯等的聚酯、聚碳酸酯、丙烯酸、環狀聚烯烴、三乙醯基纖維素、聚醚硫醚、聚醚酮、聚醯亞胺等。其中，聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚萘二甲酸乙二酯薄膜為佳，特別是低價的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜為佳。金屬箔可列舉銅箔、鋁箔等。從泛用性這點看來，以塑膠薄膜為佳，在使用塑膠薄膜的情

況，爲了提升剝離性，宜使用樹脂層的被形成面經過脫模處理的支持體。脫模處理所使用的脫模劑，只要可使樹脂層由支持體剝離，則不受特別限定，可列舉例如矽系脫模劑、酸醇樹脂系脫模劑、聚烯烴樹脂、胺甲酸乙酯樹脂、氟樹脂等。此外還可使用市售的附脫模層的塑膠薄膜，合適的物品可列舉例如具有以酸醇樹脂系脫模劑爲主成分的脫模層的 PET 薄膜 SK-1、AL-5、AL-7（Lintec 股份有限公司製）等。另外，塑膠薄膜可實施消光處理、電暈處理，或可在該處理面上形成脫模層。另一方面，金屬箔亦可藉由蝕刻溶液來除去，然而亦可不除去而利用該金屬箔作爲導體層。支持體的厚度不受特別限定，而以在 10～150 μm 的範圍爲佳，在 25～50 μm 的範圍爲較佳。

在具有保護薄膜的情況，可使用與支持體同樣的塑膠薄膜。另外，保護薄膜可實施消光處理、電暈處理等的表面處理，或可實施與上述同樣的脫模處理。保護薄膜的厚度係以 3～30 μm 爲佳。

[樹脂組成物]

本發明之第 1 層及第 2 層是使樹脂組成物形成層狀之物。樹脂組成物只要含有（a）環氧樹脂、（b）硬化劑及（c）無機填充材即可使用，並無特別限制。另外還可進一步摻合熱塑性樹脂或硬化促進劑等其他成分。以下針對摻合成分作敘述。

(a) 環氧樹脂

本發明所使用的環氧樹脂並未受到特別限定，而宜為含有一分子中具有 2 個以上的環氧基的環氧樹脂。具體而言，可列舉雙酚 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、苯酚酚醛型環氧樹脂、第三丁基-兒茶酚型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、萘醌型環氧樹脂、縮水甘油基胺型環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、蔥型環氧樹脂、線狀脂肪族環氧樹脂、具有丁二烯構造的環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、含螺環的環氧樹脂、環己烷二甲醇型環氧樹脂、三羥甲基型環氧樹脂、鹵素化環氧樹脂等。該等可使用 1 種或組合 2 種以上使用。

從提升薄膜絕緣信賴性的觀點看來，該等之中以雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘醌型環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、蔥型環氧樹脂、具有丁二烯構造的環氧樹脂為佳。尤其是從降低第 1 層熱硬化時的交聯密度，使通孔的頂部形狀良好這點看來，第 1 層中的環氧樹脂係以含有選自萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂及萘醌型環氧樹脂之 1 種以上為較佳。具體而言，可列舉例如雙酚 A 型環氧樹脂（三菱化學股份有限公司製「Epikote 828EL」、
「YL980」）、雙酚 F 型環氧樹脂（三菱化學股份有限公司製「jER806H」、

「YL983U」)、萘型 2 官能環氧樹脂 (DIC 股份有限公司製「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」、「EXA4032SS」)、萘型 4 官能環氧樹脂 (DIC 股份有限公司製「HP4700」、「HP4710」)、萘酚型環氧樹脂 (新日鐵化學股份有限公司製「ESN-475V」)、具有丁二烯構造的環氧樹脂 (DAICEL 化學工業股份有限公司製「PB-3600」)、具有聯苯構造的環氧樹脂 (日本化藥股份有限公司製「NC3000H」、「NC3000L」、「NC3100」、三菱化學股份有限公司製「YX4000」、「YX4000H」、「YX4000HK」、「YL6121」)、蔥型環氧樹脂 (三菱化學股份有限公司製「YX8800」)、萘醚型環氧樹脂 (DIC 股份有限公司製「EXA-7310」、「EXA-7311」、「EXA-7311L」、「EXA7311-G3」)、縮水甘油酯型環氧樹脂 (Nagasechemtex 股份有限公司製「EX711」、「EX721」、Printec 股份有限公司製「R540」) 等。

環氧樹脂可藉由含有液狀環氧樹脂來提升埋入性。進一步以併用液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂為佳。液狀環氧樹脂宜為一分子中具有 2 個以上的環氧基，在溫度 20℃ 下為液狀的芳香族系環氧樹脂，固體狀環氧樹脂宜為一分子中具有 3 個以上的環氧基，在溫度 20℃ 為固體狀的芳香族系環氧樹脂。此外，本發明中所謂的芳香族系環氧樹脂，意指其分子內具有芳香環構造的環氧樹脂。在環氧樹脂為併用液狀環氧樹脂與固體狀環氧樹脂的情況，從具

備樹脂組成物的硬化物性的平衡這點看來，其摻合比例（液狀環氧樹脂：固體狀環氧樹脂）以質量比而計在 1：0.1～1：2 的範圍為佳，在 1：0.3～1：1.8 的範圍為較佳，在 1：0.6～1：1.5 的範圍為更佳。

液狀環氧樹脂係以雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚酚醛型環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂為佳，以雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、萘型環氧樹脂為較佳。該等可使用 1 種或組合 2 種以上使用。固體狀環氧樹脂以 4 官能萘型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、三酚環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、蔥型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘醚型環氧樹脂為佳，萘酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂為較佳。該等可使用 1 種或組合 2 種以上使用。

在本發明之樹脂組成物中，從提升樹脂組成物的硬化物的薄膜絕緣信賴性的觀點看來，在將樹脂組成物中的非揮發成分定為 100 質量%的情況下，環氧樹脂的含量係以 3～40 質量%為佳，5～35 質量%為較佳，10～30 質量%為更佳。尤其是從提升第 2 層的埋入性這點看來，在將第 2 層中的樹脂成分定為 100 質量%的情況下，第 2 層中的液狀環氧樹脂的含量係以 1～35 質量%為佳，3～30 質量%為較佳，6～25 質量%為更佳。

(b) 硬化劑

本發明所使用的硬化劑並未受到特別限定，而可列舉

酚系硬化劑、活性酯系硬化劑、氰酸酯系硬化劑、苯并噁嗪系硬化劑、酸酐系硬化劑等，以使用選自酚系硬化劑、活性酯系硬化劑及氰酸酯系硬化劑之 1 種以上為佳。該等可使用 1 種或組合 2 種以上使用。

酚系硬化劑並不受特別限制，而以聯苯型硬化劑、萘型硬化劑、苯酚酚醛型硬化劑、萘醌型硬化劑、含三嗪骨架的酚系硬化劑為佳。具體而言，可列舉聯苯型硬化劑的 MEH-7700、MEH-7810、MEH-7851（明和化成股份有限公司製）、萘型硬化劑的 NHN、CBN、GPH（日本化藥股份有限公司製）、SN170、SN180、SN190、SN475、SN485、SN495、SN375、SN395（新日鐵化學股份有限公司製）、EXB9500（DIC 股份有限公司製）、苯酚酚醛型硬化劑的 TD2090（DIC 股份有限公司製）、萘醌型硬化劑的 EXB-6000（DIC 股份有限公司製）等。含三嗪骨架的酚系硬化劑的具體例可列舉 LA3018、LA7052、LA7054、LA1356（DIC 股份有限公司製）等。尤其以萘型硬化劑、含三嗪骨架的酚系硬化劑較為適合。

活性酯系硬化劑一般而言適合採用酚酯類、硫酚酯類、N-羥基胺酯類、雜環羥基化合物的酯類等的 1 分子中具有 2 個以上反應活性高的酯基的化合物。該活性酯系硬化劑宜藉由羧酸化合物及/或硫代羧酸化合物與羥基化合物及/或硫醇化合物的縮合反應所得到。尤其是從提升耐熱性的觀點看來，以由羧酸化合物與羥基化合物所得到的活性酯系硬化劑為佳，由羧酸化合物與酚化合物及/或萘

酚化合物所得到的活性酯系硬化劑為較佳。羧酸化合物可列舉例如安息香酸、醋酸、琥珀酸、馬來酸、伊康酸、酞酸、異酞酸、對苯二甲酸、焦蜜石酸等。酚化合物或萘酚化合物可列舉氫醌、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、還原酚酞、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、兒茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯酮、三羥基二苯酮、四羥基二苯酮、間苯三酚、苯三醇、二環戊二烯基二酚、苯酚酚醛等。活性酯系硬化劑可使用 1 種或 2 種以上。具體而言，以含有二環戊二烯基二酚構造的活性酯系硬化劑、含有萘構造的活性酯系硬化劑、苯酚酚醛的乙醯基化物的活性酯系硬化劑、苯酚酚醛的苯甲醯基化物的活性酯系硬化劑等為佳，從可降低樹脂組成物層的熔融黏度、提升埋入性這點看來，其中以含有二環戊二烯基二酚構造的活性酯系硬化劑為較佳。市售品中，含有二環戊二烯基二酚構造的物可列舉 EXB9451、EXB9460、EXB9460S-65T、HPC8000-65T（DIC 股份有限公司製，活性基當量約 223）、苯酚酚醛的乙醯基化物的活性酯系硬化劑可列舉 DC808（三菱化學股份有限公司製，活性基當量約 149）、苯酚酚醛的苯甲醯基化物的活性酯系硬化劑可列舉 YLH1026（三菱化學股份有限公司製，活性基當量約 200）、YLH1030（三菱化學股份有限公司製，活性基當量約 201）、YLH1048（三菱化學股份有限公司製，活性基當量約 245）等。

氰酸酯系硬化劑並無特別限制，而可列舉酚醛型（苯酚酚醛型、烷基苯酚酚醛型等）氰酸酯系硬化劑、二環戊二烯型氰酸酯系硬化劑、雙酚型（雙酚 A 型、雙酚 F 型、雙酚 S 型等）氰酸酯系硬化劑、及該等一部分三嗪化的預聚物等。氰酸酯系硬化劑的重量平均分子量並未受到特別限定，而以 500~4500 為佳，600~3000 為較佳。氰酸酯系硬化劑的具體例可列舉例如雙酚 A 二氰酸酯、多酚氰酸酯（寡聚（3-亞甲基-1,5-亞苯基氰酸酯））、4,4'-亞甲基雙（2,6-二甲基苯基氰酸酯）、4,4'-亞乙基二苯基二氰酸酯、六氟雙酚 A 二氰酸酯、2,2-雙（4-氰酸酯）苯基丙烷、1,1-雙（4-氰酸酯苯基甲烷）、雙（4-氰酸酯-3,5-二甲基苯基）甲烷、1,3-雙（4-氰酸酯苯基-1-（甲基亞乙基））苯、雙（4-氰酸酯苯基）硫醚、雙（4-氰酸酯苯基）醚等的 2 官能氰酸酯樹脂、苯酚酚醛、甲酚酚醛、含二環戊二烯構造的酚樹脂等所衍生出的多官能氰酸酯樹脂、該等氰酸酯樹脂一部分三嗪化的預聚物等。該等可使用 1 種或組合 2 種以上使用。市售的氰酸酯樹脂可列舉苯酚酚醛型多官能氰酸酯樹脂（Lonza Japan 股份有限公司製，PT30、氰酸酯當量 124）、雙酚 A 二氰酸酯的一部分或全部三嗪化而成為三聚物的預聚物（Lonza Japan 股份有限公司製，BA230，氰酸酯當量 232）、含二環戊二烯構造的氰酸酯樹脂（Lonza Japan 股份有限公司製，DT-4000、DT-7000）等。

環氧樹脂與硬化劑的摻合比率，在將環氧樹脂的環氧

基數定為 1 時，硬化劑的反應基數以在 0.3~2.0 的範圍為佳，在 0.5~1.0 的範圍為較佳。另外，存在於樹脂組成物中的環氧樹脂的環氧基數，是指將各環氧樹脂的固體成分質量除以環氧當量，並取全部環氧樹脂的合計值，硬化劑的反應基數，是指將各硬化劑的固體成分質量除以反應基當量，並取全部硬化劑的合計值。

(c) 無機填充材

本發明所使用的無機填充材可列舉例如二氧化矽、氧化鋁、雲母、雲母、矽酸鹽、硫酸鋇、氫氧化鎂、氧化鈦等，二氧化矽、氧化鋁為佳，特別是無定形二氧化矽、熔融二氧化矽、結晶二氧化矽、合成二氧化矽、中空二氧化矽、球狀二氧化矽等的二氧化矽為佳，球狀二氧化矽、熔融二氧化矽為較佳。該等可使用 1 種或 2 種以上。從提升在樹脂組成物中的填充性的觀點看來，球狀熔融二氧化矽為更佳。市售的球狀熔融二氧化矽可列舉 Admatechs 股份有限公司製「SOC2」、「SOC1」。

從薄膜絕緣信賴性提升或表面平滑性提升這點看來，無機填充材的平均粒徑係以 $2\mu\text{m}$ 以下為佳， $1\mu\text{m}$ 以下為較佳， $0.8\mu\text{m}$ 以下為更佳， $0.6\mu\text{m}$ 以下甚至更佳。另一方面，從提升無機填充材的分散性這點看來，無機填充材的平均粒徑係以 $0.01\mu\text{m}$ 以上為佳， $0.05\mu\text{m}$ 以上為較佳， $0.1\mu\text{m}$ 以上為更佳。尤其是為了提升第 1 層的表面平滑性，第 1 層中的無機填充材的平均粒徑係以 $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$

為佳， $0.01 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 為較佳。無機填充材的平均粒徑可藉由基於米氏 (Mie) 散射理論的雷射繞射·散射法來測定。具體而言可藉由雷射繞射散射式粒度分布測定裝置，以體積基準作出無機填充材的粒度分布，以中位數粒徑作為平均粒徑。測定樣品適合採用藉由超音波使無機填充材分散於水中而成的樣品。雷射繞射散射式粒度分布測定裝置可採用堀場製作所股份有限公司製 LA-950 等。

從防止薄片形態的可撓性降低，並且降低線熱膨脹率這點看來，無機填充材的含量在將樹脂組成物中的非揮發成分定為 100 質量%的情況下，以 35~85 質量%為佳，40~75 質量%為較佳。

無機填充材宜為以環氧矽烷系偶合劑、胺基矽烷系偶合劑、巰基矽烷系偶合劑、矽烷系偶合劑、有機矽氮烷化合物、鈦酸酯系偶合劑等的表面處理劑實施表面處理以提升其耐濕性。該等可使用 1 種或組合 2 種以上使用。該等之中，胺基矽烷系偶合劑的耐濕性、分散性、硬化物的特性等優異，而為適合。尤其是為了提升第 2 層的埋入性，第 2 層中的無機填充材宜為以表面處理劑實施表面處理。市售品可列舉信越化學工業股份有限公司製「KBM403」（3-縮水甘油醚基丙基三甲氧基矽烷）、信越化學工業股份有限公司製「KBM803」（3-巰基丙基三甲氧基矽烷）、信越化學工業股份有限公司製「KBE903」（3-胺丙基三乙氧基矽烷）、信越化學工業股份有限公司製「KBM573」（N-苯基-3-胺丙基三甲氧基矽烷）、信越化

學工業股份有限公司製「KBM103」（苯基三甲氧基矽烷）、信越化學工業股份有限公司製「SZ-31」（六甲基二矽氮烷）等。

(d) 熱塑性樹脂

熱塑性樹脂可列舉例如苯氧基樹脂、聚乙烯基縮醛樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醚砜樹脂、及聚砜樹脂等，苯氧基樹脂、聚乙烯基縮醛樹脂為佳。熱塑性樹脂可單獨使用 1 種或可併用 2 種以上。

熱塑性樹脂之聚苯乙烯換算的重量平均分子量係以在 8000~70000 的範圍為佳，在 10000~60000 之範圍為較佳，在 20000~60000 的範圍為更佳。熱塑性樹脂的聚苯乙烯換算的重量平均分子量是以凝膠滲透層析（GPC）法來測定。具體而言，熱塑性樹脂的聚苯乙烯換算的重量平均分子量，可藉由測定裝置採用島津製作所股份有限公司製 LC-9A/RID-6A、管柱採用昭和電工股份有限公司製 Shodex K-800P/K-804L/K-804L、移動相採用氫仿等，在管柱溫度 40°C 作測定，並使用標準聚苯乙烯的檢量線來計算。

苯氧基樹脂可列舉例如具有選自雙酚 A 骨架、雙酚 F 骨架、雙酚 S 骨架、雙酚苯乙酮骨架、酚醛骨架、聯苯骨架、萸骨架、二環戊二烯骨架、降莖烯骨架、萘骨架、蔥骨架、金剛烷骨架、萘烯骨架、及三甲基環己烷骨架所構成的群中的 1 種以上的骨架的苯氧基樹脂。苯氧基樹脂的

末端亦可為酚性羥基、環氧基等的任一官能基。苯氧基樹脂可單獨使用 1 種或可併用 2 種以上。苯氧基樹脂的具體例可列舉三菱化學股份有限公司製的「1256」及「4250」（任一者皆雙酚 A 骨架含有苯氧基樹脂）。「YX8100」（雙酚 S 骨架含有苯氧基樹脂）、及「YX6954」（雙酚苯乙酮骨架含有苯氧基樹脂），其他還可列舉東都化成股份有限公司製的「FX280」及「FX293」、三菱化學股份有限公司製的「YL7553」、「YL6794」、「YL7213」、「YL7290」及「YL7482」等。

聚乙烯基縮醛樹脂的具體例可列舉電化學工業股份有限公司製的電化丁醛 4000-2、5000-A、6000-C、6000-EP、積水化學工業股份有限公司製的 S-LEK BH 系列、BX 系列、KS 系列、BL 系列、BM 系列等。

熱塑性樹脂的含量係以相對於樹脂組成物中的非揮發成分 100 質量%佔 0.5~60 質量%為佳，3~50 質量%為較佳，5~40 質量%為更佳。

(e) 硬化促進劑

硬化促進劑可列舉例如有機磷化合物、咪唑化合物、胺加成化合物、及 3 級胺化合物等。硬化促進劑的含量在將環氧樹脂與硬化劑的非揮發成分的合計定為 100 質量%的情況下，以 0.01~3 質量%的範圍來使用為佳。硬化促進劑可單獨使用 1 種或可併用 2 種以上。

在本發明申請之樹脂組成物中，可適當地摻合阻燃

劑、橡膠粒子、有機溶劑、其他添加劑等。

本發明之樹脂組成物可藉由適當地混合上述成分，另外因應必要藉由三輥機、球磨機、珠磨機、砂磨機等的混練手段、或超高速攪拌機、行星式攪拌機等的攪拌手段來混練或混合，而製造出樹脂清漆。

[第 1 層]

本發明申請的第 1 層，是製作出在支持體上形成層狀樹脂組成物的樹脂組成物層。樹脂組成物層可藉由例如調製出含有機溶劑的樹脂組成物，在支持體上塗佈該樹脂組成物，並且乾燥、加熱而形成。從調整彈性率、提升基板的生產性這點看來，乾燥、加熱條件係以在 $130\sim 170^{\circ}\text{C}$ 下 $5\sim 30$ 分鐘為佳，在 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$ 下 $5\sim 20$ 分鐘為較佳。

本發明申請之第 1 層的彈性率控制在 0.5GPa 以上。藉此，第 1 層與第 2 層不會混雜，可製作出優異的絕緣樹脂薄片。尤其是從提升表面平滑性這點看來，以 0.8GPa 以上為佳， 1GPa 以上為較佳， 1.5GPa 以上為更佳， 2GPa 以上甚至更佳。此外，上限值並無特別限制，而一般而言為 10GPa 以下， 5GPa 以下。

本發明申請之第 1 層的厚度控制在 $2\sim 18\mu\text{m}$ 。藉此，可製作出表面平滑性優異，甚至通孔形狀亦優異的絕緣樹脂薄片。從提升表面平滑性這點看來，以 $3\mu\text{m}$ 以上為較佳， $4\mu\text{m}$ 以上為更佳。從使通孔形狀良好這點看來，以

16 μm 以下為佳，14 μm 以下為較佳，12 μm 以下為更佳，10 μm 以下甚至更佳，8 μm 以下為特佳。

[第 2 層]

本發明的第 2 層亦使用與上述同樣的樹脂組成物，製作出在支持體上使樹脂組成物形成層狀的樹脂組成物層。樹脂組成物層可藉由例如調製出含有機溶劑的樹脂組成物，在支持體上塗佈該樹脂組成物，乾燥而形成。乾燥條件係以在 80~120 $^{\circ}\text{C}$ 進行 3~15 分鐘為佳。樹脂組成物宜調整成第 1 層與第 2 層由相異材料所構成，具體而言可列舉配合成分的種類相異的樹脂組成物或配合成分的含量相異的樹脂組成物等。如此一來可分別對第 1 層與第 2 層賦予特徵的性能。

本發明申請之第 2 層的最低熔融黏度控制在 100~19500poise。藉此，可製作出埋入性或表面平滑性優異的絕緣樹脂薄片。從防止埋入時混入空氣這點看來，以 18000poise 以下為佳，15000poise 以下為較佳，10000poise 以下為更佳，8000poise 以下甚至更佳，5000poise 以下為特佳。從防止埋入時的滲出看來，以 200poise 以上為佳，400poise 以上為較佳，600poise 以上為更佳，800 以上甚至更佳。

本發明申請之第 2 層的厚度控制在 10~120 μm 。藉此可製作出表面平滑性或埋入性優異的絕緣樹脂薄片，薄膜化亦表現優異。從提升表面平滑性或提升埋入性這點看

來，以 $15\mu\text{m}$ 以上為佳。從使通孔形狀良好這點看來，以 $100\mu\text{m}$ 以下為佳， $50\mu\text{m}$ 以下為較佳， $25\mu\text{m}$ 以下為更佳。

[絕緣樹脂薄片的製作方法]

絕緣樹脂薄片的製作方法可採用各種方法。例如藉由可在支持體上形成第 1 層的樹脂組成物層，在其上塗佈樹脂組成物，並使其乾燥，而形成第 2 層的樹脂組成物層。另外還可列舉分別在支持體上形成第 1 層的樹脂組成物層，在另一個支持體上形成第 2 層的樹脂組成物層，然後藉由層合而使各樹脂組成物層面貼合之方法。藉由層合進行貼合時的條件，係以層合溫度 $70\sim 110^\circ\text{C}$ 、層合時間 $5\sim 30$ 秒鐘、層合壓力 $1\sim 10\text{kgf/cm}^2$ 為佳。

從薄膜化的觀點看來，本發明申請之第 1 層與第 2 層的合計厚度係以 $15\sim 120\mu\text{m}$ 為佳， $20\sim 60\mu\text{m}$ 為較佳， $20\sim 40\mu\text{m}$ 為更佳。

[使用絕緣樹脂薄片的多層印刷電路板]

以下針對使用本發明的絕緣樹脂薄片的多層印刷電路板之製造方法的一例作詳細敘述。

在本發明之多層印刷電路板之製造方法中，可包括 (A) 將絕緣樹脂薄片層合在內層電路基板的單面或兩面之步驟、(B) 使絕緣樹脂薄片熱硬化而形成絕緣層之步驟、(C) 將支持體剝離之步驟、(D) 對於絕緣層進行鑽孔加工而形成盲孔之步驟、(E) 對於絕緣層表面進行

粗化處理之步驟、(F)粗化處理後的絕緣層表面進行鍍敷而形成導體層之步驟等。

在(A)將絕緣樹脂薄片層合在內層電路基板的單面或兩面之步驟((A)步驟)中,使絕緣樹脂薄片的第2層成爲內層電路基板側,並層合在內層電路基板的單面或兩面。此處所謂的內層電路基板,是指在玻璃環氧基板、金屬基板、聚酯基板、聚醯亞胺基板、BT樹脂基板、熱硬化型聚苯醚基板的單面或兩面具有圖型加工(形成電路)的導體層,可在製造多層印刷電路板時進一步形成絕緣層及導體層之中間製造物。另外,從提升絕緣層與內層電路基板的密著性的觀點看來,導體層表面係以藉由黑化處理等預先實施粗化處理爲佳。

在(A)步驟之中,在絕緣樹脂薄片具有保護薄膜的情況,將該保護薄膜除去之後,因應必要將絕緣樹脂薄片及內層電路基板預熱,並對絕緣樹脂薄片加壓及加熱,同時壓接於內層電路基板。本發明之絕緣樹脂薄片適合採用藉由真空層合法在減壓下層合於電路基板之方法。層合的條件並未受到特別限定,而例如壓接溫度(層合溫度)宜爲 $70 \sim 140^{\circ}\text{C}$,壓接壓力(層合壓力)宜定爲 $1 \sim 11\text{kgf/cm}^2$ ($9.8 \times 10^4 \sim 107.9 \times 10^4\text{N/m}^2$),壓接時間(層合時間)宜定爲 $5 \sim 180$ 秒鐘,在空氣壓 20mmHg (26.7hPa)以下的減壓下進行層合爲佳。另外,層合的方法可爲批次式或利用輥筒的連續式。真空層合可使用市售的真空層壓機來進行。市售的真空層壓機可列舉例如

Nichigo Morton 股份有限公司製 Vacuum Applicator、名機製作所股份有限公司製真空加壓式層壓機、日立 Industries 股份有限公司製輥式乾式塗佈機、日立 AIC 股份有限公司製真空層壓機等。

在 (B) 使絕緣樹脂薄片熱硬化而形成絕緣層之步驟 ((B) 步驟) 中，藉由使絕緣樹脂薄片層合於內層電路基板，然後使第 1 層及第 2 層熱硬化，可在內層電路基板上形成絕緣層 (硬化物)。熱硬化的條件只要因應樹脂組成物中的樹脂成分的種類、含量等適當地選擇即可，而宜為在 $150^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 下 20 分鐘 \sim 180 分鐘，較佳為在 $160^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ 下 30 \sim 120 分鐘的範圍選擇。另外，藉由不將支持體剝離而進行熱硬化，可防止熱硬化時塵埃等的異物附著。

在 (C) 將支持體剝離之步驟 ((C) 步驟) 中，將支持體剝離。在基材為塑膠薄膜的情況，基材的剝離可藉由手動或利用自動剝離裝置機械地除去來進行。另外，在基材為金屬箔的情況，藉由蝕刻液等使金屬箔溶解，可將金屬箔剝離、除去。

在對於 (D) 絕緣層鑽孔加工而形成盲孔之步驟 ((D) 步驟) 中，對於絕緣層進行鑽孔加工而形成盲孔。鑽孔加工可藉由例如鑽頭、雷射、電漿等的周知方法，並且依照必要將該等的方法組合來進行，而以利用二氧化碳雷射、YAG 雷射等的雷射來進行鑽孔加工為佳，從泛用性的觀點看來二氧化碳雷射為較佳。此外，(D)

步驟可在 (C) 步驟之前進行，或可在 (C) 步驟之後進行。

在以二氧化碳雷射來形成盲孔的情況，發射次數會依照欲形成的盲孔深度、孔徑而有所不同，而通常可在 1~5 次之間作選擇。爲了加快盲孔的加工速度以及爲了提升多層印刷電路板的生產性，宜減少發射次數，發射次數係以 1~3 爲佳。此外，在以多次發射來加工的情況，連續發射的叢發模式會在孔內累積加工所產生的熱量，通孔形狀容易變歪，因此宜爲具有時間間隔的多次發射的循環模式。

二氧化碳雷射的脈衝寬度並不受特別限定，可在 28μ 秒的中階以至 4μ 秒的短脈衝的廣範圍作選擇，然而在高能量的情況，短脈衝的通孔加工形狀優異。

在藉由二氧化碳雷射來對本發明之絕緣樹脂薄片鑽孔加工的情況，從抑制第 1 層與第 2 層的高低差，使通孔形狀良好這點看來，以將雷射能量調整成 1~6mJ 爲佳，調整成 2~5mJ 爲較佳。

在 (E) 對於絕緣層表面進行粗化處理之步驟 ((E) 步驟) 中，將支持體剝離後，對絕緣層表面實施粗化處理。乾式的粗化處理的情況可列舉電漿處理等，濕式的粗化處理的情況，可列舉依序利用膨潤液進行膨潤處理、利用氧化劑進行粗化處理及利用中和液進行中和處理的方法。從可在絕緣層表面形成凹凸的錨，同時除去盲孔內的膠渣這點看來，以濕式的粗化處理爲佳。

利用膨潤液進行膨潤處理是在 50~80℃ 下將絕緣層浸漬於膨潤液 5~20 分鐘（宜為 55~70℃，8~15 分鐘）來進行。膨潤液可列舉鹼溶液、界面活性劑溶液等，宜為鹼溶液，該鹼溶液可列舉例如氫氧化鈉溶液、氫氧化鉀溶液等。市售的膨潤液可列舉例如 Atotech Japan 股份有限公司製的 Swelling Dip Securiganth P、Swelling Dip Securiganth SBU 等。另外，進行膨潤處理，然後進行水洗處理，然後利用氧化劑進行粗化處理，藉此可較良好地維持通孔形狀。

利用氧化劑的粗化處理，是藉由將絕緣層在 60~80℃ 下浸漬於氧化劑溶液 10~30 分鐘（宜為在 70~80℃ 下浸漬 15~25 分鐘）來進行。氧化劑可列舉例如使過錳酸鉀或過錳酸鈉溶於氫氧化鈉的水溶液的鹼性過錳酸溶液、重鉻酸鹽、臭氧、過氧化氫/硫酸、硝酸等。另外，鹼性過錳酸溶液中的過錳酸鹽濃度宜定為 5~10 重量%。市售的氧化劑可列舉例如 Atotech Japan 股份有限公司製的 Concentrate Compact CP、Dosing Solution Securiganth P 等的鹼性過錳酸溶液。

利用中和液進行的中和處理，是在 30~50℃ 下浸漬於中和液 3~10 分鐘（宜為在 35~45℃ 下浸漬 3~8 分鐘）來進行。中和液係以酸性的水溶液為佳，市售品可列舉 Atotech Japan 股份有限公司製的 Reduction solution Securiganth P。

在本發明申請之絕緣樹脂薄片中，藉由將第 1 層每單

位面積的蝕刻量 (E1) 與第 2 層每單位面積的蝕刻量 (E2) 控制在 $E1/E2 = 0.3 \sim 3$ ，可抑制在除膠渣後第 1 層與第 2 層的通孔所產生的高低差，並可使通孔形狀良好。尤其是藉由採用上述粗化處理條件，容易較良好地控制通孔形狀。

在 (F) 粗化處理後的絕緣層表面進行鍍敷而形成導體層之步驟 ((F 步驟)) 中，可在絕緣層表面形成導體層。鍍敷形成的方法可列舉藉由乾式鍍敷或濕式鍍敷，在絕緣層上形成導體層。乾式鍍敷可使用蒸鍍、濺鍍、離子鍍等的周知的方法。濕式鍍敷可列舉在粗化處理後，組合無電解鍍敷與電解鍍敷而形成導體層之方法，形成與導體層互為逆圖型的鍍敷阻劑，僅以無電解鍍敷形成導體層之方法等。後續的圖型形成的方法可使用例如業界人士周知的減去法、半加成法等。

藉由上述一連串步驟重覆進行多次，製作出多段增層的多層印刷電路板。在本發明中，藉由使通孔形狀良好，可確保層間的導通信賴性，因此適合作為多層印刷電路板之增層用絕緣樹脂薄片來使用。

< 半導體裝置 >

使用藉由本發明之方法所製造出的多層印刷電路板，可製造出半導體裝置。藉由在本發明之多層印刷電路板的導通處安裝半導體晶片，可製造出半導體裝置。「導通處」，是指「多層印刷電路板中傳導電子訊號之處」，其

場所可為表面或埋入處之任一者。另外，半導體晶片只要是以半導體為材料的電路元件，則不受特別限定。

製造本發明之半導體裝置時的半導體晶片的安裝方法，只要能夠使半導體晶片有效發揮出機能則不受特別限定，而具體而言，可列舉焊線安裝法、倒裝晶片安裝法、利用無凸塊增層（BBUL）的安裝法、利用異向性導電薄膜（ACF）的安裝法、利用非導電性薄膜（NCF）的安裝法等。

[實施例]

以下基於實施例及比較例對本發明作較具體的說明，而本發明並不受以下的實施例所限定。此外，以下的記載中的「份」意指「質量份」。

首先針對本說明書中物性評估的測定方法、評估方法作說明。

< 通孔形狀評估 >

(1) 基板的打底處理

將玻璃布基材環氧樹脂兩面貼銅層合板[銅箔的厚度 $18\mu\text{m}$ ，基板厚度 0.3mm ，松下電二股份有限公司製R5715ES]的兩面浸漬於MEC股份有限公司製CZ8100，進行銅表面的粗化處理。

(2) 絕緣樹脂薄片的層合

將實施例及比較例所製作出的絕緣樹脂薄片，使用批次式真空加壓層壓機 MVLP-500（名機股份有限公司製商品名），以使第 2 層相接於貼銅層合板兩面的方式層合。層合是藉由減壓 30 秒鐘使氣壓成爲 13hPa 以下，然後在 100℃、壓力 0.74MPa 壓接 30 秒鐘來進行。

（3）樹脂組成物的硬化

層合後，以在 100℃ 下進行 30 分鐘然後在 180℃ 下進行 30 分鐘的硬化條件使樹脂組成物硬化，而形成絕緣層。

（4）盲孔的形成

硬化後，將支持體剝離，使用雷射加工機（三菱電機股份有限公司製二氧化碳雷射裝置：ML605GTWII-P）由第 1 層上形成盲孔。雷射照射的條件爲：脈衝寬度 13 μ 秒鐘、能量 3mJ、發射次數 1 次、光罩徑 1.1mm。

（5）除膠渣處理

形成盲孔後，在作爲膨潤液的 Atotech Japan 股份有限公司的含二乙二醇單丁醚的 Swelling Dip Securiganth P 中並在 60℃ 下浸漬 5 分鐘，然後，在作爲粗化液的 Atotech Japan 股份有限公司的 Concentrate Compact P（KMnO₄：60g/L、NaOH：40g/L 的水溶液）中並在 80℃ 下浸漬 20 分鐘，水洗處理後，最後，在作爲中和液的

Atotech Japan 股份有限公司的 Reduction Solution Securiganth P 中並在 40°C 下浸漬 5 分鐘。然後，在 130°C 下乾燥 15 分鐘。藉此除去盲孔內的膠渣。

(6) 通孔的觀察

以 SEM 觀察通孔的剖面。將第 1 層與第 2 層的壁面高低差在 5 μm 以上的情況定為「x」，壁面高低差未滿 5 μm 但是通孔直徑變大的情況定為「 Δ 」，壁面高低差未滿 5 μm 且通孔直徑沒有擴大的情況定為「O」。

< 薄膜絕緣信賴性的評估 >

(1) 基板的打底處理

將形成內層電路的玻璃布基材環氧樹脂兩面貼銅層合板[銅箔的厚度 18 μm 、殘銅率 60%、基板厚度 0.3mm、松下電工股份有限公司製 R5715ES]的兩面浸漬於 MEC 股份有限公司製 CZ8100 進行銅表面的粗化處理。

(2) 絕緣樹脂薄片的層合

將實施例及比較例所製作出的絕緣樹脂薄片，使用批次式真空加壓層壓機 MVLP-500（名機股份有限公司製商品名），以使第 2 層相接於貼銅層合板兩面的方式層合。層合是藉由減壓 30 秒鐘使氣壓成爲 13hPa 以下，然後在 100°C、壓力 0.74MPa 壓接 30 秒鐘來進行。

(3) 樹脂組成物的硬化

層合後，以在 100℃ 下進行 30 分鐘然後在 180℃ 下進行 30 分鐘的硬化條件使樹脂組成物硬化，而形成絕緣層。以此基板作為評估基板 A。

(4) 除膠渣處理

將評估基板 A 在作為膨潤液的 Atotech Japan 股份有限公司的含二乙二醇單丁醚的 Swelling Dip Securiganth P 中並在 60℃ 下浸漬 5 分鐘，然後，在作為粗化液的 Atotech Japan 股份有限公司的 Concentrate Compact P (KMnO₄ : 60g/L、NaOH : 40g/L 的水溶液) 中並在 80℃ 下浸漬 20 分鐘、水洗處理後，最後在作為中和液的 Atotech Japan 股份有限公司的 Reduction Solution Securiganth P 中並在 40℃ 下浸漬 5 分鐘。

(5) 鍍敷形成

除膠渣後，將層合板浸漬於含 PdCl₂ 的無電解銅鍍液。然後在 150℃ 下加熱 30 分鐘進行退火處理，浸漬於硫酸銅電解鍍液，以 30μm 的厚度形成鍍敷導體層。最後在 180℃ 下進行退火處理 60 分鐘。

(6) 樣品調整

將切成圓形的阻劑帶 (日東電工股份有限公司製，ELEP masking tape N380) 貼在鍍敷導體層上，使其在氬

化鐵 (III) 水溶液中浸漬 30 分鐘。將未貼阻劑帶的部分的鍍敷導體層除去，而製作出在絕緣層上形成了圓形鍍敷導體層的評估基板。然後削除絕緣層的一部分以使打底的銅箔露出。然後以配線 (wire) 來連接露出的銅箔與圓形鍍敷導體層。在評估基板的配線連接直流電源 (高砂製作所股份有限公司製, TP018-3D)，在 130°C 下 85%RH 的條件施加 3.3V 的電壓 200 小時。在 200 小時後測定電阻值，將電阻值在 $1.0 \times 10^7 \Omega$ 以上的情況定為「○」，未滿 $1.0 \times 10^7 \Omega$ 的情況定為「x」。薄膜的厚度精密度低，無法測定的情況定為「-」。

< 表面平滑性及埋入性的評估 >

(1) 表面平滑性的觀察

以非接觸型表面粗糙度計 (Veeco Instruments 製 WYKO NT3300) 測定評估基板 A 的絕緣層表面，將起伏為 $2 \mu\text{m}$ 以下的情況定為「○」，超過 $2 \mu\text{m}$ 的情況定為「x」。

(2) 埋入性的觀察

以測微顯微鏡觀察評估基板 A 的絕緣層表面，將沒有空隙而完全埋入的情況定為「○」，空隙發生或樹脂滲出的情況定為「x」。

< 每單位面積的蝕刻量的測定 >

將清漆 A~G 以模具塗佈機均勻塗佈在塗佈了酸醇系脫模劑的 PET 薄膜（以下稱為脫模 PET）上，使乾燥後的樹脂組成物層的厚度成為 $10\mu\text{m}$ ，在 180°C 下加熱 30 分鐘，藉此得到硬化物。然後將脫模 PET 剝離，在 130°C 下乾燥 15 分鐘，測定該乾燥剛完成時的質量（初期質量（ X_1 ））以及該乾燥後進一步進行除膠渣處理、水洗並在 130°C 下乾燥 15 分鐘剛完成時的質量（除膠渣後質量（ X_2 ）），藉由下式求得各硬化物的蝕刻量。此外，此處所謂的「除膠渣處理」與前述除膠渣處理相同。

每單位面積的蝕刻量（ g/m^2 ）=（ $X_1 - X_2$ ）/硬化物的表面積

< 彈性率的測定 >

將清漆 A~G 以模具塗佈機均勻塗佈在脫模 PET 上，使乾燥後的樹脂組成物層的厚度成為 $40\mu\text{m}$ ，在 180°C 下加熱 30 分鐘，藉此得到硬化物。將上述硬化物切成寬度 7mm、長度 40mm 的測試片，使用動態機械分析裝置 DMS-6100（Seiko Instruments 股份有限公司製），以拉伸模式進行動態機械分析。在將測試片安裝於前述裝置後，以頻率 1Hz、昇溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 的測定條件作測定。在該測定中，讀取 25°C 時貯藏彈性率（ E' ）之值。

< 最低熔融黏度的測定 >

對於實施例 1~5 及比較例 1~7 所製作出的第 2 層的

樹脂組成物層測定熔融黏度。使用 UBM 股份有限公司製型式 Rheosol-G3000，以樹脂量為 1g，使用直徑 18mm 的平行板，起始溫度 60°C 至 200°C、昇溫速度 5°C/分鐘、測定溫度間隔 2.5°C、振動 1Hz、形變 1deg 的測定條件來測定最低熔融黏度 (poise)。

< 厚度測定 >

對於實施例及比較例所使用的第 1 層、第 2 層使用接觸式層厚計 (Mitutoyo 股份有限公司製，MCD-25MJ) 作測定。

(製造例 1)

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂 (環氧當量 180，三菱化學股份有限公司製「Epikote 828EL」) 21 份、聯苯型環氧樹脂 (環氧當量 269，日本化藥股份有限公司製「NC3000L」) 21 份、萘型 4 官能環氧樹脂 (環氧當量 163，DIC 股份有限公司製「HP4700」) 5 份、苯氧基樹脂 (三菱化學股份有限公司製「YX6954BH30」、固體成分 30 質量%的 MEK 與環己酮的 1:1 溶液) 120 份、苯氧基樹脂 (三菱化學股份有限公司製「YX1256」、固體成分 40%的 MEK 溶液) 30 份在 MEK25 份與環己酮 25 份的混合溶劑中加以攪拌，同時加熱使其溶解。於其中混合含三嗪的苯酚酚醛樹脂 (羥基當量 125，DIC 股份有限公司製「LA7054」，固體成分 60 質量%的 MEK 溶液) 20

份、萘酚系硬化劑（羥基當量 215，東都化成股份有限公司製「SN-485」，固體成分 60%的 MEK 溶液）20 份、硬化觸媒（四國化成工業股份有限公司製，「2E4MZ」）0.1 份、球形二氧化矽（平均粒徑 0.5 μ m、Admatechs 股份有限公司製「SOC2」）80 份、聚乙烯醇縮丁醛樹脂（積水化學工業股份有限公司製「KS-1」，溶於乙醇與甲苯的質量比為 1：1 的混合溶劑而成的固體成分 15%的溶液）40 份，以高速旋轉攪拌機使其均勻分散，而製作出樹脂組成物清漆 A。

（製造例 2）

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂（環氧當量 180，三菱化學股份有限公司製「Epikote 828EL」）10 份、液狀環己烷二甲醇型環氧樹脂（環氧當量 135，新日鐵化學股份有限公司 ZX-1658）4 份、聯苯型環氧樹脂（環氧當量 269，日本化藥股份有限公司製「NC3000L」）25 份、萘型 4 官能環氧樹脂（環氧當量 163，DIC 股份有限公司製「HP4700」）10 份、苯氧基樹脂（三菱化學股份有限公司製「YX6954BH30」，固體成分 30 質量%的 MEK 與環己酮的 1：1 溶液）10 份在 MEK25 份與環己酮 25 份的混合溶劑中加以攪拌，同時加熱使其溶解。於其中混合含三嗪的苯酚酚醛樹脂（羥基當量 125，DIC 股份有限公司製「LA7054」，固體成分 60 質量%的 MEK 溶液）16 份、萘酚系硬化劑（羥基當量 215，新日鐵化學股份有限公司

製「SN-485」，固體成分 60%的 MEK 溶液）16 份、硬化觸媒（四國化成工業股份有限公司製，「2E4MZ」）0.1 份、球形二氧化矽（平均粒徑 $1\mu\text{m}$ 、經胺基矽烷處理的 Admatechs 股份有限公司製「SOC4」）320 份、反應型阻燃劑（羥基當量 162，三光股份有限公司製「HCA-HQ」，磷含量 9.5%）10 份，以高速旋轉攪拌機使其均勻分散，而製作出樹脂組成物清漆 B。

（製造例 3）

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂（環氧當量 180，三菱化學股份有限公司製「Epikote 828EL」）28 份、萘型 4 官能環氧樹脂（環氧當量 163，大日本 Ink 化學工業股份有限公司製「HP4700」）28 份、苯氧基樹脂（三菱化學股份有限公司製「YX6954BH30」、固體成分 30 質量%的 MEK 與環己酮的 1:1 溶液）20 份在 MEK15 份、環己酮 15 份中加以攪拌，同時加熱使其溶解。於其中混合含三嗪的苯酚酚醛樹脂（羥基當量 125，DIC 股份有限公司製「LA7054」、固體成分 60 質量%的 MEK 溶液）27 份、萘酚系硬化劑（羥基當量 215，新日鐵化學股份有限公司製「SN-485」，固體成分 60 重量%的 MEK 溶液）27 份、硬化觸媒（四國化成工業股份有限公司製，「2E4MZ」）0.1 份、球形二氧化矽（平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，經胺基矽烷處理的 Admatechs 股份有限公司製「SOC2」）70 份、反應型阻燃劑（羥基當量 162，三光股份有限公司製「HCA-

HQ」，磷含量 9.5%) 6 份、聚乙烯醇縮丁醛樹脂 (積水化學工業股份有限公司製「KS-1」、固體成分 15 重量%的乙醇與甲苯的 1:1 溶液) 30 份，以高速旋轉攪拌機使其均勻分散，而製作出樹脂組成物清漆 C。

(製造例 4)

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂 (環氧當量 180、三菱化學股份有限公司製「Epikote 828EL」) 15 份、聯苯型環氧樹脂 (環氧當量 269，日本化藥股份有限公司製「NC3000L」) 35 份、萘型 4 官能環氧樹脂 (環氧當量 163，大日本 Ink 化學工業股份有限公司製「HP4700」) 8 份、苯氧基樹脂 (三菱化學股份有限公司製「YX7553BH30」、固體成分 30%的 MEK 溶液) 15 份在 MEK 20 份、環己酮 20 份中加以攪拌，同時加熱使其溶解。於其中混合含三嗪的苯酚酚醛樹脂 (羥基當量 125，DIC 股份有限公司製「LA7054」，固體成分 60 質量%的 MEK 溶液) 10 份、活性酯系硬化劑 (羥基當量 223、DIC 股份有限公司製「HPC-8000-65T」、固體成分 65 質量%的甲苯溶液) 60 份、硬化觸媒 (四國化成工業股份有限公司製，「2E4MZ」) 0.1 份、球形二氧化矽 (平均粒徑 0.5 μ m，經胺基矽烷處理的 Admatechs 股份有限公司製「SOC2」) 300 份、反應型阻燃劑 (羥基當量 162，三光股份有限公司製「HCA-HQ」，磷含量 9.5%) 6 份，以高速旋轉攪拌機使其均勻分散，而製作出樹脂組成物清漆

D。

(製造例 5)

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂 (環氧當量 180, 三菱化學股份有限公司製「Epikote 828EL」) 10 份、聯苯型環氧樹脂 (環氧當量 269, 日本化藥股份有限公司製「NC3000L」) 10 份、萘型 4 官能環氧樹脂 (環氧當量 163, DIC 股份有限公司製「HP4700」) 5 份在 MEK 10 份與環己酮 10 份的混合溶劑中加以攪拌, 同時加熱使其溶解。於其中混合含三嗪的苯酚酚醛樹脂 (羥基當量 125, DIC 股份有限公司製「LA7054」, 固體成分 60 質量%的 MEK 溶液) 11 份、萘酚系硬化劑 (羥基當量 215, 東都化成股份有限公司製「SN-485」, 固體成分 60%的 MEK 溶液) 11 份、硬化觸媒 (四國化成工業股份有限公司製, 「2E4MZ」) 0.05 份、球形二氧化矽 (平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$, Admatechs 股份有限公司製「SOC2」) 20 份、聚乙烯醇縮丁醛樹脂 (積水化學工業股份有限公司製「KS-1」溶於乙醇與甲苯的質量比為 1:1 的混合溶劑而成的固體成分 15%的溶液) 800 份, 以高速旋轉攪拌機使其均勻分散, 而製作出樹脂組成物清漆 E。

(製造例 6)

除了不摻合製造例 2 的硬化觸媒 (四國化成工業股份有限公司製, 「2E4MZ」) 0.1 份、球形二氧化矽 (平均

粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，經胺基矽烷處理的 Admatechs 股份有限公司製「SOC4」) 320 份以外，以與製造例 2 同樣的方式製作出樹脂組成物清漆 F。

(製造例 7)

將液狀雙酚 A 型環氧樹脂 (環氧當量 180、三菱化學股份有限公司製「Epikote 828EL」) 40 份、萘型 4 官能環氧樹脂 (環氧當量 163、大日本 Ink 化學工業股份有限公司製「HP4700」) 8 份、苯氧基樹脂 (三菱化學股份有限公司製「YX7553BH30」，固體成分 30% 的 MEK 溶液) 15 份在 MEK 20 份、環己酮 20 份中加以攪拌，同時加熱使其溶解。於其中混合含三嗪的苯酚酚醛樹脂 (羥基當量 125，DIC 股份有限公司製「LA7054」，固體成分 60 質量% 的 MEK 溶液) 30 份、球形二氧化矽 (平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 、Admatechs 股份有限公司製「SOC2」) 300 份、反應型阻燃劑 (羥基當量 162、三光股份有限公司製「HCA-HQ」，磷含量 9.5%) 6 份、環氧變性聚丁二烯 (DAICEL 化學化學工業股份有限公司製「PB-3600」) 20 份，以高速旋轉攪拌機使其均勻分散，而製作出樹脂組成物清漆 G。

(實施例 1)

< 第 1 層的製作 >

將樹脂組成物清漆 A 以模具塗佈機均勻塗佈在脫模

PET 上，使乾燥後的樹脂組成物層的厚度成爲 $2\mu\text{m}$ ，在 160°C 下乾燥 10 分鐘，藉此在脫模 PET 上得到第 1 層。

< 第 2 層的製作 >

將樹脂組成物清漆 B 以模具塗佈機均勻塗佈在脫模 PET 上，使乾燥後的樹脂組成物層的厚度成爲 $25\mu\text{m}$ ，在 80°C 至 120°C （平均 100°C ）乾燥 6 分鐘，藉此在脫模 PET 上得到第 2 層。

< 第 1 層與第 2 層的貼合 >

使第 1 層與第 2 層接觸，藉由真空層合（批次式真空加壓層壓機 MVLP-500（名機製作所股份有限公司製商品名），在 90°C 下貼合 15 秒鐘，而製作出絕緣樹脂薄片。

（實施例 2）

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定爲 $8\mu\text{m}$ 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

（實施例 3）

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定爲 $5\mu\text{m}$ ，第 2 層採用樹脂組成物清漆 C 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

（實施例 4）

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定為 $5\mu\text{m}$ ，第 2 層採用樹脂組成物清漆 D 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

(實施例 5)

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定為 $5\mu\text{m}$ ，第 2 層採用樹脂組成物清漆 D，並將厚度定為 $100\mu\text{m}$ 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

(比較例 1)

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定為 $1\mu\text{m}$ 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

(比較例 2)

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定為 $20\mu\text{m}$ 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

(比較例 3)

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定為 $5\mu\text{m}$ ，第 2 層採用樹脂組成物清漆 C，並將厚度定為 $5\mu\text{m}$ 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

(比較例 4)

除了實施例 1 的第 1 層採用樹脂組成物清漆 E，第 2

層採用樹脂組成物清漆 C 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

(比較例 5)

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定為 $5\mu\text{m}$ ，將第 2 層的乾燥條件定為 150°C 10 分鐘以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

(比較例 6)

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定為 $5\mu\text{m}$ ，第 2 層採用樹脂組成物清漆 F 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

(比較例 7)

除了將實施例 1 的第 1 層的厚度定為 $5\mu\text{m}$ ，第 2 層採用樹脂組成物清漆 G 以外，以與實施例 1 同樣方法製作出絕緣樹脂薄片。

將結果揭示於表 1。

【表1】

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
樹脂滑漆	A	A	A	A	A	A	A	E	A	A	A	A
厚度(μm)	2	8	5	5	5	1	20	5	5	5	5	5
彈性率	2	2	2	2	2	2	2	2	0.3	2	2	2
樹脂滑漆	B	C	C	D	B	B	C	C	B	F	F	G
厚度(μm)	25	25	25	25	100	25	25	5	25	25	25	25
熔融黏度(poise)	1500	1500	1800	1200	1200	1500	1500	1800	1800	20000	20000	50
E1/E2	1	1	0.5	2	2	1	1	1	1	1	1	4
薄片形狀	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○
薄膜絕緣信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
表面平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
埋入性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

由表 1 的結果明顯可知，實施例 1~5 的絕緣樹脂薄片表現出優異的特性。另一方面，在比較例 1 中，第 1 層的厚度為 $1\mu\text{m}$ ，因此表面平滑性不佳。在比較例 2 中，第 1 層的厚度為 $20\mu\text{m}$ ，因此難以調整第 1 層與第 2 層的雷射加工性，通孔形狀變歪。在比較例 3 中，第 2 層薄，表面平滑性或埋入性不佳。在比較例 4 中，第 1 層的彈性率低、表面平滑性不佳。在比較例 5 中，第 2 層的最低熔融黏度大，表面平滑性不佳，發生空隙等現象，埋入性不佳。在比較例 6 中，第 2 層的最低熔融黏度小、層合後的厚度精密度低，因此薄膜絕緣信賴性無法評估，甚至表面平滑性不佳、發生樹脂滲出等現象，埋入性不佳。在比較例 7 中，第 2 層的蝕刻量過小，因此通孔形狀變歪。

[產業上的可利用性]

本發明可提供通孔形狀、薄膜絕緣信賴性、表面平滑性及埋入性優異的絕緣樹脂薄片。進一步可提供使用該薄片之多層印刷電路板、半導體裝置。甚至還可提供裝設了這些物品的電腦、行動電話、數位照相機、電視、等的電器製品、或機車、汽車、電車、船舶、飛機、等的交通工具。

發明摘要

※申請案號：102121948

※申請日：102年06月20日

※IPC分類：*B32B 27/20* (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

H05K 3/46 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

絕緣樹脂薄片

【中文】

本發明之課題為提供一種通孔形狀、薄膜絕緣信賴性、表面平滑性及埋入性優異的絕緣樹脂薄片。

課題解決手段為藉由一種絕緣樹脂薄片，其係具有支持體層，特定的第1層、及特定的第2層，並且控制第1層及第2層的蝕刻量，以使本發明完成。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1.一種層間絕緣層用絕緣樹脂薄片，其特徵為具有：
支持體、第 1 層、及第 2 層；

該第 1 層係形成於該支持體上，並含有環氧樹脂、硬化劑及無機填充材，且該第 1 層的彈性率為 0.5GPa 以上，該第 1 層的厚度為 2~18 μm ；

該第 2 層係形成於該第 1 層上，並含有環氧樹脂、硬化劑及無機填充材，且該第 2 層的最低熔融黏度為 100~19500poise，該第 2 層的厚度為 10~120 μm ，

並且該第 1 層每單位面積的蝕刻量（E1）與該第 2 層每單位面積的蝕刻量（E2）係由 $E1/E2 = 0.3 \sim 3$ 所表示。

2.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 1 層的彈性率為 0.5GPa 以上 10GPa 以下。

3.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 1 層的厚度為 2~8 μm 。

4.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 1 層中的環氧樹脂係含有選自萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂及萘醚型環氧樹脂之 1 種以上。

5.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 1 層中的無機填充材的平均粒徑為 0.01~0.8 μm 。

6.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 2 層的最低熔融黏度為 100~5000poise。

7.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 2 層的厚度為 15~100 μm 。

8.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中在將該第 2 層中的樹脂成分定為 100 質量%的情況下，第 2 層中的液狀環氧樹脂為 1~35 質量%。

9.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中第 2 層中的無機填充材係以表面處理劑進行表面處理。

10.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 1 層與該第 2 層的合計厚度為 15~120 μ m。

11.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 1 層與該第 2 層係由相異材料所構成。

12.如申請專利範圍第 1 項之絕緣樹脂薄片，其中該第 1 層每單位面積的蝕刻量 (E1) 與該第 2 層每單位面積的蝕刻量 (E2) 為 $E1/E2 = 0.5 \sim 2$ 。

13.如申請專利範圍第 1~12 項中任一項之絕緣樹脂薄片，其係多層印刷電路板之增層用絕緣樹脂薄片。

14.一種多層印刷電路板之製造方法，其特徵為包括：

(A) 將如申請專利範圍第 1~12 項中任一項之絕緣樹脂薄片層合在內層電路基板的單面或兩面之步驟、

(B) 使絕緣樹脂薄片熱硬化而形成絕緣層之步驟、

(C) 將支持體剝離之步驟、

(D) 對於絕緣層進行鑽孔加工而形成盲孔之步驟、

(E) 對於絕緣層表面進行粗化處理之步驟、

(F) 對於粗化處理後的絕緣層表面進行鍍敷而形成導體層之步驟之多層印刷電路板之製造方法，且其中

該 (D) 對於絕緣層進行鑽孔加工而形成盲孔之步驟中，雷射能量為 1~6mJ，

在該 (E) 對於絕緣層表面進行粗化處理之步驟中，在 60~80℃ 利用氧化劑進行粗化處理 10~30 分鐘。

15. 如申請專利範圍第 14 項之多層印刷電路板之製造方法，其中在該 (E) 對於絕緣層表面進行粗化處理之步驟中，在 50~80℃ 進行膨潤處理 5~20 分鐘，然後進行水洗處理，然後利用氧化劑進行粗化處理。

16. 一種半導體裝置，其特徵為：使用藉由如申請專利範圍第 14 項之方法所製造的多層印刷電路板。