



(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 201839040 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：107101482

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08J5/18 (2006.01) C08G59/18 (2006.01)
C08G59/40 (2006.01) H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/31 日本 2017-015448

(71)申請人：日商太陽油墨製造股份有限公司 (日本) TAIYO INK MFG. CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中条貴幸 CHUJO, TAKAYUKI (JP)；興津諭 OKITSU, SATOSHI (JP)；青山良朋
AOYAMA, YOSHITOMO (JP)；遠藤新 ENDO, ARATA (JP)；韓友澤 HAN,
WOOTACK (KR)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 38 頁

(54)名稱

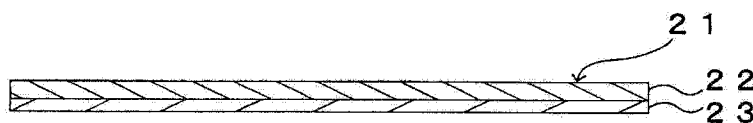
乾膜、硬化物、印刷配線板、及硬化物之製造方法

(57)摘要

提供一種即使在不剝離薄膜下進行熱硬化亦可形成表面上不均較少之硬化物的乾膜、該乾膜之樹脂層的硬化物、具備該硬化物之印刷配線板，以及硬化物之製造方法。在薄膜上層合有樹脂層的乾膜，其特徵為前述樹脂層係含有熱硬化性樹脂及硬化劑之熱硬化性樹脂層，且前述薄膜之縱向及橫向長度之熱變化率(%)的差為 2.7%以下，並且含有選自酚樹脂、氰酸酯樹脂及活性酯樹脂中至少任何 2 種以上作為前述硬化劑的乾膜等。

指定代表圖：

圖 2



符號簡單說明：

21 . . . 二層構造的

乾膜

22 . . . 樹脂層

23 . . . 薄膜(載體薄膜)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

乾膜、硬化物、印刷配線板、及硬化物之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於乾膜、硬化物、印刷配線板及硬化物的製造方法。

【先前技術】

【0002】以往，作為在電子機器等使用的印刷配線板上設置的阻焊劑或層間絕緣層等之保護膜或絕緣層的形成手段之一，乾膜(層合薄膜)已被利用(例如專利文獻1)。乾膜係具有在載體薄膜上塗佈具有期望之特性的樹脂組成物之後，再經過乾燥步驟所得之樹脂層，且一般而言，對於載體薄膜係以進一步層合有用於保護反面側之面之保護薄膜的狀態在市場上流通。在將乾膜之樹脂層貼著於基板(以下亦稱為「層合」)後，透過實施圖型化或硬化處理，可製造具有如同上述之保護膜或絕緣層的印刷配線板。

先前技術文獻

專利文獻

【0003】

專利文獻1：日本特開2015-010179號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0004】作為使用乾膜所形成之樹脂層的硬化物之圖型化的方法之一，係進行雷射加工。以往，剝離保護薄膜，將樹脂層層合於基材後，剝離載體薄膜再進行熱硬化，並進行雷射加工。然而，近年從防塵埃等之樹脂表面的保護或樹脂表面之平坦性的觀點來看，不剝離載體薄膜來進行熱硬化及雷射照射使其圖型化的方法受到矚目。又，不剝離載體薄膜來進行雷射加工，藉由載體薄膜吸收某種程度的雷射，使雷射加工所致之開口徑變得更加細微，並減低雷射給予硬化物的傷害的技術亦受矚目。

【0005】然而，若在不剝離載體薄膜下進行熱硬化，則發生損害硬化物表面的均勻性，並在表面生成不均的問題。此種不均除膠渣處理後變得特別顯著。該結果亦成為損害剝離強度或信賴性等之硬化物特性的原因。

【0006】因此本發明之目的，係提供即使在不剝離薄膜下進行熱硬化亦可形成表面上不均較少之硬化物的乾膜、該乾膜之樹脂層的硬化物、具備該硬化物的印刷配線板，以及硬化物的製造方法。

解決課題之手段

【0007】本發明者等雖然首先重新評估樹脂層的組成，並試著達成上述課題，但要維持硬化物所需的特性，並同時充分地減少硬化物表面的不均是困難的。因此，本發明者等鑑於上述並進一步精進探討，結果發現透過調整

熱硬化時直接貼附於樹脂層的薄膜長度之熱變化率，便可解決上述課題，使本發明臻至完成。

【0008】即，作為本發明之乾膜係在薄膜上層合有樹脂層之乾膜，其特徵為前述樹脂層為含有熱硬化性樹脂及硬化劑之熱硬化性的樹脂層，並前述薄膜之縱向及橫向長度的熱變化率(%)之差為2.7%以下，並含有選自酚樹脂、氰酸酯樹脂及活性酯樹脂中至少任2種以上作為前述硬化劑者。

【0009】本發明之乾膜係以前述熱硬化性樹脂為環氧化合物者較佳。

【0010】本發明之乾膜係以前述樹脂層含有酚樹脂且含有至少一種的氰酸酯樹脂及活性酯樹脂作為前述硬化劑者較佳。

【0011】本發明之乾膜係以前述薄膜之縱向及橫向長度的熱變化率之差為2.1%以下者較佳。

【0012】作為本發明之硬化物，其特徵為將前述乾膜之樹脂層硬化而得者。

【0013】作為本發明之印刷配線板，其特徵為具備前述硬化物。

【0014】作為本發明之硬化物之製造方法，其特徵為具備將前述乾膜之樹脂層層合於基材上，不剝離前述薄膜進行熱硬化而得到硬化物的步驟。

發明效果

【0015】若依據本發明，則可提供即使在不剝離薄膜下進行熱硬化仍可形成表面上不均較少之硬化物的乾膜、該乾膜的樹脂層之硬化物、具備該硬化物的印刷配線板，以及硬化物的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0016】

[圖1]顯示薄膜之長度方向(MD方向)及寬度方向(TD方向)的概略圖。

[圖2]模式化顯示本發明之乾膜之一種實施態樣的概略剖面圖。

[圖3]模式化顯示本發明之乾膜之另一種實施態樣的概略剖面圖。

[圖4]顯示實施例中用於熱變化率之測定的試片(a)、(b)，以及薄膜的長度方向(MD方向)與寬度方向(TD方向)之關係的概略圖。

【實施方式】

【0017】

<乾膜>

作為本發明之乾膜，係在薄膜上層合有樹脂層之乾膜，其特徵為前述樹脂層為含有熱硬化性樹脂及硬化劑的熱硬化性之樹脂層，並前述薄膜之縱向及橫向長度的熱變化率(%)之差為2.7%以下，並含有選自酚樹脂、氰酸酯樹

脂及活性酯樹脂中至少任2種以上作為前述硬化劑。詳細機制雖然尚不明確，但薄膜因為在該製造步驟中的長度方向(亦稱為MD(Machine Direction)方向、機械方向、流動方向)與寬度方向(亦稱為TD方向(Transverse Direction)、垂直方向)產生異向性，故薄膜之熱收縮或熱膨脹亦依方向而異，若在樹脂層上貼附薄膜並直接加熱，則隨著薄膜的變形而樹脂層表面流動，樹脂層表面的樹脂組成物在分離的狀態下硬化，被認為是表面不均的主要原因。在本發明之乾膜中，藉由將薄膜之縱向及橫向的熱收縮・熱膨脹歪曲，即熱變化率之差調整至2.7%以下，則能夠抑制表面不均。

【0018】圖1中表示顯示薄膜之長度方向及寬度方向的概略圖。對於上述熱變化率之差，雖然從「差」來看，不論縱向及橫向何者均可為薄膜的長度方向，但在本說明書中長度方向定為縱向，寬度方向定為橫向。

【0019】表面之不均，當樹脂層之熱硬化行為複雜時，例如當樹脂層含有不同的硬化劑時，則會更顯著地產生。特別是當含有選自酚樹脂、氰酸酯樹脂及活性酯樹脂中至少任2種以上作為硬化劑時，易產生表面的不均。若依據本發明之乾膜，即使在此情形下，亦可抑制表面的不均。

【0020】在本發明中，前述薄膜之縱向及橫向長度的熱變化率(%)，係考慮熱硬化性之樹脂層的熱硬化溫度，即對熱硬化性之樹脂層進行熱硬化處理的溫度(主要為180

~ 200℃)，並以拉伸載荷法在180℃下進行熱處理後執行測定。測定係可使用TMA(熱機械分析裝置)，例如Seiko Instruments公司製TMA6100。測定時的熱處理只要不是急速升溫便可，例如運用用於使熱硬化性之樹脂層熱硬化用的熱處理較佳。作為具體之測定條件，係對於薄膜，測定在荷重2g的條件下，在進行去除熱應變的退火處理後，並在升溫30℃→100℃(升溫速度15℃/分)後，在100℃下保持30分鐘，再升溫100℃→180℃(升溫速度5℃/分)，在180℃下保持30分鐘後的長度即可。熱處理前的長度係以測定起始溫度之30℃下的長度作為熱處理前的長度。作為前述退火處理，在事前進行一循環同於前述熱處理的處理即可。此外，薄膜之熱變化率的測定，係在薄膜上不層合樹脂層下以薄膜單獨進行。

【0021】圖2係表示本發明之乾膜的一種實施形態之概略剖面圖。樹脂層22形成於薄膜(載體薄膜)23上而成之二層構造的乾膜21。又，亦可係如圖3所示，在薄膜(載體薄膜)33上形成樹脂層32，並為了保護樹脂層32的表面，進一步層合了薄膜(保護薄膜)34而成之三層構造的乾膜31。視需要，亦可在薄膜及樹脂層之間設置其他樹脂層。此外，本發明之乾膜的樹脂層可為1層亦可為2層以上。

【0022】

[薄膜]

在例如具有如圖3所示之在載體薄膜與保護薄膜之間夾著樹脂層之三層構造之乾膜的情形中，在層合之際，大

多數的情形，係將保護薄膜剝離，並在以與保護薄膜接觸一側之樹脂層之面和基材接觸之方式進行層合。然而，亦有將載體薄膜剝離，並以與載體薄膜接觸一側之樹脂層之面和基材接觸之方式進行層合的情形。在本發明中，縱向與橫向長度之熱變化率(%)的差為2.7%以下的薄膜，只要是在熱硬化時不被從樹脂層剝離的薄膜(換言之，層合時不被剝離的薄膜)即可，其不論是載體薄膜和保護薄膜中何者均可。較佳為載體薄膜。

【0023】薄膜之縱向及橫向長度的熱變化率之差，係以越小越好，可得到表面上不均更少的硬化物。更佳為2.1%以下。

【0024】薄膜的長度方向(MD方向)長度之熱變化率係以-3~0%較佳，以-2.6~0%更佳。薄膜的寬度方向(TD方向)長度之熱變化率係以1.5%以下較佳，以0%以下更佳。

薄膜的厚度，例如為10~100 μm ，較佳為20~50 μm 。

【0025】薄膜的原料並無特別限定，例如除了聚對酞酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚萘二甲酸丁二醇酯(PBN)、聚對苯二甲酸丙二酯(PPT)等之聚酯樹脂之外，可舉出由異酞酸、正酞酸、萘二羧酸、聯苯二羧酸、環己烷二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等之二羧酸共聚合的PBT樹脂，或由乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、環己二醇、聚乙二醇、聚丁二醇、聚碳酸酯二醇等之二醇成

分共聚合的PBT樹脂，聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等之熱可塑性樹脂。作為薄膜的材料，應其所需亦可含有以往公知的添加劑，例如滑劑、安定劑、著色劑、抗氧化劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑等。

作為滑劑種除了二氧化矽、碳酸鈣、氧化鋁等之無機系滑材之外，係以有機系滑劑較佳，以二氧化矽、碳酸鈣更佳，特別以碳酸鈣較佳。依據此等可表現透明性與滑溜性。

滑劑濃度的下限較佳為100ppm，若在100ppm以上則滑溜性良好。滑劑濃度的上限較佳為20000ppm，若20000ppm以下則透明性良好。

【0026】

(薄膜的製造方法)

作為本發明之乾膜中使用的薄膜，係只要如同上述之熱變化率的差為2.7%以下便無論何者均可，可藉由公知的方法獲得。例如，作為聚酯薄膜的製造方法，係以具有以雙軸押出機熔融捏合聚酯樹脂的熔融捏合步驟，以及擠出熔融捏合的聚酯樹脂並將雙軸延伸聚酯薄膜延伸成形的延伸步驟者較佳。以下，針對各步驟進行說明。

【0027】

(熔融捏合步驟)

首先，將聚酯樹脂供給至押出機並捏合熔融。押出機係以雙軸押出機較佳。螺旋直徑並無特別限定。螺旋長

$L(\text{mm})$ 與螺旋直徑 $D(\text{mm})$ 之比例 L/D 係以 $10 \sim 70$ 較佳。

擠壓排出速度 $Q(\text{kg/h})$ 與螺旋旋轉數 $N_s(\text{rpm})$ 之比 Q/N_s 係使其在 $1.0 \sim 7.5$ 的範圍內熔融捏合者較佳。

雙軸押出機中使用的螺旋係具有捏合塊，且捏合塊相對於螺旋長 L 之佔有比例係以 $4.0 \sim 14.0\%$ 的範圍納入者較佳。

料缸溫度係以 $250 \sim 310^\circ\text{C}$ 較佳。

接續於押出機料缸空間上的氣孔係以設置2個以上較佳。已從氣孔脫氣之押出機內的料缸空間真空度係以 $1 \sim 100\text{hPa}$ 較佳。

對於擠壓排出速度 $Q(\text{kg/h})$ 及螺旋旋轉數 N_s 並無特別限定。

捏合塊的形狀係考慮到聚酯樹脂的適度捏合，且雖然較佳為組裝至少1組以上的具有使聚合物相對於聚物流向逆流的形狀之捏合塊，但無特別限定。雙軸押出機的各螺旋旋轉方向可各別同方向旋轉，亦可異方向旋轉。從高自潔性能的觀點來看，各螺旋的旋轉方向係以同方向旋轉者較佳。雙軸押出機各螺旋的咬合不論是咬合型、部分咬合型、非咬合型中何者均可。

在捏合熔融後，通過過濾器或齒輪泵，各進行異物的去除、押出量的勻整化，並從T型模頭呈薄片狀吐出在冷卻鼓上。此時，較佳使用施加高電壓的電極並以靜電讓冷卻鼓與聚酯樹脂貼合的靜電貼合法。

【0028】

(延伸步驟)

其次，將熔融捏合的聚酯樹脂押出以延伸成形為聚酯薄膜。作為該方法之一，有以直接連接製膜機的雙軸押出機將聚酯樹脂熔融捏合並押出成薄片狀，而獲得雙軸延伸聚酯薄膜的方法。

延伸方法可為同時雙軸延伸亦可為逐步雙軸延伸。

縱延伸方向(以下為MD)之延伸溫度以40～100℃較佳。MD延伸倍率以2.5～5倍較佳。

橫延伸方向(以下為TD)之延伸溫度以40～100℃較佳。TD延伸倍率為2.5～5倍。TD熱固定溫度之150～250℃較佳。TD鬆弛率以0.5～10%較佳。

聚酯薄膜的厚度以3～100 μ m較佳。

【0029】

[樹脂層]

本發明之乾膜具有含有熱硬化性樹脂及選自酚樹脂、氰酸酯樹脂及硬化劑中至少2種之硬化劑的熱硬化性樹脂層。又，樹脂層視需要不僅具有熱硬化性，亦可具有光硬化性或感光性。樹脂層一般係處於稱為B階段狀態的狀態。樹脂層係將熱硬化性之樹脂組成物塗佈於載體薄膜上之後，經過乾燥步驟而得。前述熱硬化性樹脂組成物的組成並無特別限定，可使用以往公知的阻焊劑、用於形成層間絕緣層及覆蓋層等的設置於印刷配線板上之保護層或絕緣層的熱硬化性樹脂組成物。

【0030】樹脂層的膜厚雖無特別限定，但只要乾燥後

的膜厚為1～200 μm 即可。

【0031】前述熱硬化性樹脂並無特別限定，可使用異氰酸酯化合物、嵌段異氰酸酯化合物、胺基樹脂、苯并惡嗪樹脂、碳二亞胺樹脂、環碳酸酯化合物、環氧化合物、多官能性氧雜環丁烷化合物、環硫化物樹脂等之公知慣用的熱硬化性樹脂。此等之中亦以環氧化合物、多官能性氧雜環丁烷化合物、分子內具有2個以上之硫醚基的化合物，即環硫化物樹脂較佳，以環氧化合物更佳。

【0032】上述環氧化合物係具有環氧基的化合物，且亦可使用任何以往公知的化合物。可舉出分子中具有2個環氧基的二官能性環氧化合物、分子中具有多數環氧基的多官能性環氧化合物等。此外，亦可為氫化的環氧化合物。

【0033】作為環氧化合物，例如可使用雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚E型環氧樹脂、氫化雙酚A型環氧樹脂、溴化雙酚A型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A之酚醛清漆型環氧樹脂，聯苯型環氧樹脂、萘酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族鏈狀環氧樹脂、含磷環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、降莖烯型環氧樹脂、金剛烷型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、胺基酚型環氧樹脂、胺基甲酚型環氧樹脂、烷基酚型環氧樹脂等。此等環氧化合物可使用單獨1種或組合2種以上使用。

【0034】環氧化合物不論是固形環氧樹脂、半固形環氧樹脂、液狀環氧樹脂中何者均可。在本說明書中，所謂固形環氧樹脂係指在40℃下呈固體狀的環氧樹脂，所謂半固形環氧樹脂係指在20℃下呈固體狀，在40℃下呈液狀的環氧樹脂，所謂液狀環氧樹脂係指在20℃下呈液狀的環氧樹脂。液狀的判定係以危險物的試驗及特性相關的省令(平成元年自治省令第1號)之附件第2之「液狀的確認方法」為基準來進行。

【0035】熱硬化性樹脂係可單獨1種或組合2種以上使用。熱硬化性樹脂的調配量係以除去溶劑後的乾膜之樹脂層總量基準，較佳為10～50質量%，更佳為10～40質量%，再更佳為10～35質量%。又，在調配液狀環氧樹脂時之液狀環氧樹脂的調配量，為了硬化物之玻璃轉移溫度(T_g)及龜裂耐性變得更加良好，每一熱硬化性樹脂全質量係以0～45質量%較佳，以0～30質量%更佳。

【0036】前述樹脂層係含有選自酚樹脂、氰酸酯樹脂及活性酯樹脂中至少2種作為硬化劑。此處，藉由含有至少一種的氰酸酯樹脂及活性酯樹脂，可降低加濕後的介質損耗角正切。此外，更佳為組合酚樹脂與至少一種的氰酸酯樹脂及活性酯樹脂，可具有適當的粗度及剝離強度，同時亦兼具低介質損耗角正切。又，藉由含有氰酸酯樹脂，提升回流後的冷熱循環時之龜裂耐性。又，硬化劑係以具有至少任何一種之聯苯骨架及萘酚骨架的構造者較佳。

【0037】作為前述酚樹脂，係可將酚酚醛清漆樹脂、

烷基酚酚醛清漆樹脂、雙酚A酚醛清漆樹脂、二環戊二烯型酚樹脂、Xylok型酚樹脂、萘烯改質酚樹脂、甲酚/萘酚樹脂、聚乙烯酚類、酚/萘酚樹脂、含 α -萘酚骨架之酚樹脂、含三嗪骨架之甲酚酚醛清漆樹脂、聯苯芳烷基型酚樹脂、Xylok型酚酚醛清漆樹脂等以往公知之物單獨1種或組合2種以上使用。前述酚樹脂之中亦以羥基當量在100g/eq.以上者較佳，在150g/eq.以上者更佳。作為羥基當量在100g/eq.以上的酚樹脂，例如可舉出二環戊二烯骨架酚酚醛清漆樹脂(GDP系列，群榮化學公司製)、Xylok型酚酚醛清漆樹脂(MEH-7800，明和化成公司製)、聯苯芳烷基型酚酚醛清漆樹脂(MEH-7851，明和化成公司製)、萘酚芳烷基型硬化劑(SN系列，新日鐵住金公司製)、含三嗪骨架之甲酚酚醛清漆樹脂(LA-3018-50P，DIC公司製)等。酚樹脂可單獨1種或組合2種以上使用。

【0038】前述氰酸酯樹脂係一分子中具有2個以上氰酸酯基(-OCN)的化合物。氰酸酯樹脂亦可使用任何以往公知之化合物。作為氰酸酯樹脂，例如可舉出苯酚酚醛清漆型氰酸酯樹脂、烷基酚酚醛清漆型氰酸酯樹脂、二環戊二烯型氰酸酯樹脂、雙酚A型氰酸酯樹脂、雙酚F型氰酸酯樹脂、雙酚S型氰酸酯樹脂。又，亦可是一部分已三嗪化的預聚物。氰酸酯樹脂可單獨1種或組合2種以上使用。

【0039】前述活性酯樹脂係一分子中具有2個以上活性酯基的樹脂。活性酯樹脂一般可透過羧酸化合物與羥基化合物的縮合反應而獲得。其中亦以使用酚化合物或萘酚

化合物作為羥基化合物所得之活性酯化合物較佳。作為酚化合物或萘酚化合物，係可舉出氫醌、間苯二酚、雙酚A、雙酚F、雙酚S、酚酞啉、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、兒茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯三醇、二環戊二烯基二酚、酚酚醛清漆等。又，作為活性酯樹脂，亦可為萘二醇烷基/苯甲酸型。活性酯樹脂可單獨1種或組合2種以上使用。

【0040】前述樹脂層在不損害本發明效果的範圍內亦可含有其他硬化劑。作為其他硬化劑，可舉出聚羧酸及其酸酐、馬來醯亞胺化合物、脂環式烯烴聚合物等。其中，藉由含有馬來醯亞胺化合物，可提升回流後之冷熱循環時的龜裂耐性。前述馬來醯亞胺化合物係具有馬來醯亞胺骨架的化合物，並使用任何以往公知的化合物。馬來醯亞胺化合物係以具有2個以上的馬來醯亞胺骨架者較佳，更佳為N,N'-1,3-伸苯基二馬來醯亞胺、N,N'-1,4-伸苯基二馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、1,2-雙(馬來醯亞胺)乙烷、1,6-雙馬來醯亞胺己烷、1,6-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、2,2'-雙-[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙酚A二苯基醚雙馬來醯亞胺、聚苯基甲烷馬來醯亞胺及此等之寡聚物，以及具有

馬來醯亞胺骨架之二胺縮合物之中的至少任何1種。前述寡聚物係使上述之馬來醯亞胺化合物中的單體馬來醯亞胺化合物進行縮合而得的寡聚物。馬來醯亞胺化合物可單獨1種或組合2種以上使用。

【0041】前述硬化劑中，熱硬化性樹脂之環氧基等之可熱硬化反應的官能基和與該官能基反應之硬化劑中的官能基的比例，較佳係以成為硬化劑之官能基/可熱硬化反應之官能基(當量比) $= 0.2 \sim 2.0$ 的比例進行調配。藉由使硬化劑之官能基/可熱硬化反應之官能基(當量比)落於上述範圍內，在除膠渣步驟中的樹脂表面可得到適當的粗度。更佳為硬化劑之官能基/可熱硬化反應之官能基(當量比) $= 0.2 \sim 1.5$ ，再更佳為硬化劑之官能基/可熱硬化反應之官能基(當量比) $= 0.3 \sim 1.0$ 。若酚樹脂、氰酸酯樹脂、活性酯樹脂、馬來醯亞胺化合物的官能基當量(g/eq.)在200以上，則可減低翹曲。

【0042】作為硬化劑，酚樹脂與至少一種的氰酸酯樹脂及活性酯樹脂進行組合時的酚樹脂：氰酸酯樹脂及/或活性酯樹脂之調配比，質量換算下係以1：0.1～15較佳，以1：1.0～10更佳。

【0043】作為形成前述樹脂層之熱硬化性樹脂組成物的具體例，雖可舉出熱硬化性樹脂組成物、光硬化性熱硬化性樹脂組成物、含有光聚合起始劑的光硬化性熱硬化性樹脂組成物、含有光鹼產生劑的光硬化性熱硬化性樹脂組成物、含有光酸產生劑的光硬化性熱硬化性樹脂組成物、

負型光硬化性熱硬化性樹脂組成物及正型感光性熱硬化性樹脂組成物、鹼顯影型光硬化性熱硬化性樹脂組成物、溶劑顯影型光硬化性熱硬化性樹脂組成物、膨潤剝離型熱硬化性樹脂組成物、溶解剝離型熱硬化性樹脂組成物，但不限定於此等之中。

【0044】

(熱硬化性樹脂組成物)

作為熱硬化性樹脂組成物的一例，係針對不含光硬化性成分，且含有熱硬化性樹脂的樹脂組成物，於下述中進行說明。

【0045】 在熱硬化性樹脂組成物中，以調配填料較佳，可提升所得之硬化物的物理性強度等。又，藉由透過調配填料，使其與絕緣層周圍的銅等之導體層的熱強度相配，可提升乾膜的熱特性。作為填料係可使用以往公知的無機填料及有機填料，雖不限定於特定之填料，但以抑制塗膜的硬化收縮，並有助於提升密著性、硬度等之特性的無機填料較佳。作為無機填料，例如可舉出硫酸鋇、鈦酸鋇、無定形二氧化矽、結晶性二氧化矽、熔融二氧化矽、球狀二氧化矽等之二氧化矽、滑石、黏土、新堡矽土粒子、水鋁石、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鈦、氧化鋁、氫氧化鋁、氮化矽、氮化鋁、鋳酸鈣等之體質顏料，或銅、錫、鋅、鎳、銀、鈮、鋇、鋁、鐵、鈷、金、鉑等之金屬粉體。無機填料係以球狀粒子較佳。填料之平均粒徑係以 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 較佳。此外，在本案說明書中，填料的平均粒徑係

不僅是一次粒子之粒徑，亦包含二次粒子(凝集體)之粒徑的平均粒徑。平均粒徑可藉由雷射繞射式粒徑分布測定裝置求得。作為雷射繞射法之測定裝置，可舉出日機裝公司製 Nanotracs wave 等。

【0046】前述無機填料亦可進行表面處理。作為表面處理，亦可進行耦合劑所致之表面處理，或氧化鋁處理等之不導入有機基的表面處理。

【0047】填料可使用單獨1種，亦可作為2種以上的混合物使用。填料的調配量係以除去溶劑的乾膜之樹脂層總量基準計，為10～90質量%較佳，為30～80質量%更佳。填料的調配量在10質量%以上時，則抑制熱膨脹並提升耐熱性，另一方面，在90質量%以下時，可抑制龜裂的發生。

【0048】熱硬化性樹脂組成物為了提升所得之硬化膜的機械性強度，係可進一步含有熱可塑性樹脂。熱可塑性樹脂係以可溶於溶劑者較佳。當可溶於溶劑時，乾膜的柔軟性提高，且可抑制龜裂的發生或落粉。作為熱可塑性樹脂，係可舉出熱可塑性聚羥基聚醚樹脂、或表氯醇與各種2官能酚化合物之縮合物的苯氧基樹脂或將其骨架中存在的羥基醚部之羥基使用各種酸酐或醯氯進行酯化的苯氧基樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、嵌段共聚物等。熱可塑性樹脂可單獨1種或組合2種以上使用。

【0049】熱可塑性樹脂的調配量係以除去溶劑之樹脂

層總量基準計為0.5～20質量%，較佳為0.5～10質量%的比例。熱可塑性樹脂的調配量若在上述範圍內，則易於獲得均勻的粗化面狀態。

【0050】此外，熱硬化性樹脂組成物視需要可含有橡膠狀粒子。作為此種橡膠狀粒子，可舉出聚丁二烯橡膠、聚異丙烯橡膠、胺甲酸酯改質聚丁二烯橡膠、環氧改質聚丁二烯橡膠、丙烯酸改質聚丁二烯橡膠、羧基改質聚丁二烯橡膠、以羧基或羥基改質的丙烯酸丁二烯橡膠，以及此等之交聯橡膠粒子、核殼型橡膠粒子等，並可單獨1種或組合2種以上使用。此等之橡膠狀粒子係為了提升所得之硬化膜的柔軟性，提升龜裂耐性，讓氧化劑所致之表面粗化處理成為可能，並提升與銅箔等之密著強度而被添加。

【0051】橡膠狀粒子的平均粒徑係以0.005～1 μ m的範圍較佳，以0.2～1 μ m的範圍更佳。本發明中的橡膠狀粒子之平均粒徑係可藉由雷射繞射式粒徑分布測定裝置求得。例如，可藉由在適當的有機溶劑中以超音波等使橡膠狀粒子均勻地分散，並使用日機裝公司製Nanotracer wave，以質量基準製作橡膠狀粒子的粒度分布，並以其中位粒徑當作平均粒徑來測定。

【0052】橡膠狀粒子的調配量係以除去溶劑之樹脂層總量基準計，為0.5～10質量%較佳，為1～5質量%更佳。在0.5質量%以上的情形，獲得龜裂耐性，並可提升與導體圖型等之密著強度。在10質量%以下的情形，熱膨脹係數(CTE)降低，且玻璃轉移溫度(T_g)上升且提升硬化特性。

【0053】熱硬化性樹脂組成物係可含有硬化促進劑。硬化促進劑係促進熱硬化反應之物，並為了更進一步提升密著性、耐藥品性、耐熱性等特性而使用。作為此種硬化促進劑的具體例，係可舉出咪唑及其衍生物；乙醯胍胺、苯并胍胺等之胍胺類；二胺基二苯基甲烷、*m*-苯二胺、*m*-二甲苯二胺、二胺基二苯基砒、二氰二胺、尿素、尿素衍生物、三聚氰胺、多鹽基醯肼等之多胺類；此等之有機酸鹽及/或環氧加成物；三氟化硼之胺錯合物；乙基二胺基-*S*-三嗪、2,4-二胺基-*S*-三嗪、2,4-二胺基-6-二甲苯基-*S*-三嗪等之三嗪衍生物類；三甲胺、三乙醇胺、*N,N*-二甲基辛胺、*N*-苄基二甲胺、吡啶、*N*-甲基嗎啉、六(*N*-甲基)三聚氰胺、2,4,6-參(二甲胺基酚)、四甲基胍、*m*-胺基酚等之胺類；聚乙烯酚、聚乙烯酚溴化物、酚酚醛清漆、烷基酚酚醛清漆等之多酚類；三丁基磷、三苯基磷、參-2-氰基乙基磷等之有機磷類；三-*n*-丁基(2,5-二羥基苯基)磷溴化物、十六烷基三丁基磷氯化物等之磷鹽類；苄基三甲基鉍氯化物、苯基三丁基鉍氯化物等之4級鉍鹽類；前述多元酸酐；二苯基碘鎗四氟硼酸鹽、三苯基銻六氟銻酸鹽、2,4,6-三苯基噻喃鎗內鹽(Thiopyrylium)六氟磷酸鹽等之光陽離子聚合觸媒；苯乙烯-馬來酸酐樹脂；苯基異氰酸酯與二甲胺之等莫耳反應物，或苯亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯等之有機聚異氰酸酯與二甲胺的等莫耳反應物，金屬觸媒等之以往公知的硬化促進劑。硬化促進劑之中，從獲得BHA_{ST}耐性來看，亦以磷鹽類較佳。

【0054】硬化促進劑係可單獨1種或混合2種以上使用。硬化促進劑的使用雖非必要，但如欲特別促進硬化時，相對於熱硬化性樹脂100質量份較佳可使用0.01～5質量份的範圍。在金屬觸媒的情形下，相對於熱硬化性樹脂100質量份以金屬換算係10～550ppm較佳，25～200ppm較佳。

【0055】作為有機溶劑，雖無特別制限，但例如可舉出酮類、芳香族烴類、甘醇醚類、甘醇醚乙酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴、石油系溶劑等。更具體而言，除了甲基乙酮、環己酮、甲基丁酮、甲基異丁酮、甲基乙酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲苯等之芳香族烴類；溶纖劑、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇單乙醚等之甘醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丁醚乙酸酯等之酯類；乙醇、丙醇、2-甲氧基丙醇、n-丁醇、異丁醇、異戊基醇、乙二醇、丙二醇等之醇類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴；石油醚、石油腦、氫化石油腦、溶劑石油腦等之石油系溶劑等之外，另可舉出N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、四氯乙烯、松節油等。又，亦可使用丸善石油化學公司製SWASOL 1000、SWASOL 1500、標準石油大阪發賣所公司製SOLVESSO 100、SOLVESSO 150、三共化

學公司製 SOLVENT # 100、SOLVENT # 150、殼牌化學日本公司製 SHELLSOL A100、SHELLSOL A150、出光興產公司製 IPSOL 100號、IPSOL 150號等之有機溶劑。有機溶劑可單獨1種使用，亦可作為2種以上之混合物使用。

【0056】熱硬化性樹脂組成物，進一步視需要可使用酞青素・藍、酞青素・綠、碘・綠、雙偶氮黃、結晶紫、氧化鈦、碳黑、萘黑等之以往公知的著色劑，石棉、ORBEN、BENTONE、二氧化矽微粉等之以往公知的增黏劑、聚矽氧系、氟系、高分子系等之消泡劑及/或流平劑、噻唑系、三唑系、矽烷耦合劑等之密著性賦予劑、阻燃劑、鈦酸鹽系、鋁系之以往公知的添加劑類。

【0057】作為使用具有由熱硬化性樹脂組成物而成之樹脂層的乾膜之印刷配線板的製造方法，雖使用以往公知的方法亦可，但本發明之乾膜較佳為使用具備了在不剝離薄膜下進行熱硬化的步驟之印刷配線板的製造方法。例如，在如圖3所示之，載體薄膜與保護薄膜之間夾著樹脂層的乾膜的情形，可用如同下述的方法製造印刷配線板。從乾膜剝離保護薄膜，並加熱層合在形成有電路圖型之電路基板上後，在不剝離載體薄膜下進行熱硬化。熱硬化可在烘箱中硬化，或以熱板壓硬化亦可。藉由在對應於電路基板上之指定位置的位置上，以雷射加工及視需要之鑽孔來形成圖型或通孔，並使電路配線露出，可製造印刷配線板。此時，當圖型或通孔內之電路配線上未完全去除而殘留的成分(膠渣)存在時，則進行除膠渣處理。在上述製造

方法的情形中，載體薄膜在雷射加工後或是除膠渣處理之任一者後剝離即可。

【0058】本發明之乾膜係可較佳使用於形成印刷配線板的永久保護膜，其中可較佳使用於阻焊劑層、層間絕緣層、可撓性印刷配線板的覆蓋層的形成。特別是，本發明之乾膜可較佳使用於在不剝離薄膜下將樹脂層熱硬化以形成硬化物的用途。亦可使用本發明之乾膜，透過貼合配線來形成配線板。又，亦可用作半導體晶片用的封裝材料。

實施例

【0059】以下，雖然顯示本發明之實施例及比較例及試驗例以針對本發明進行具體說明，但本發明顯然不限定於下述實施例中。此外，以下具有「份」及「%」者，除非另有告知否則全部為質量基準。

【0060】

(載體薄膜 A-1～A-5、R-1、R-2)

作為載體薄膜 A-1～A-5、R-1、R-2，係使用以下之物。

薄膜 A-1：藤森工業公司製 NSP-5(膜厚 25 μ m)

薄膜 A-2：藤森工業公司製 NSP-5(膜厚 38 μ m)

薄膜 A-3：藤森工業公司製 NSP-5(膜厚 50 μ m)

薄膜 A-4：東麗公司製 CERAPEEL H2(膜厚 38 μ m)

薄膜 A-5：LINTEC 公司製 SK-1(膜厚 38 μ m)

薄膜 R-1：東洋紡公司製 E5041(膜厚 25 μ m)

薄膜 R-2：PANAC 公司製 SG-1(膜厚 38 μ m)

【0061】

(薄膜之 MD 方向與 TD 方向長度的熱變化率之差的測定)

首先，從聚酯薄膜 A-1 各別如圖 4 所示，切割製作 3mm (TD)×10mm(MD) 大小的試片 (a) 與 10mm(TD)×3mm(MD) 大小的試片 (b)，作為 MD 方向長度之熱變化率的測定用試片及 TD 方向長度之熱變化率的測定用試片。

【0062】接著，使用 SEIKO INSTRUMENTS 公司製 TMA6100，測定試片 (a) 的拉伸載荷法所致之 MD 方向長度之熱變化率。測定係在氮氛圍下，荷重 2g，在拉伸模式下拉伸試片之長邊方向的同時，作為去除熱應變之退火處理，將溫度依 30℃→100℃ (升溫速度 15℃/分) 升溫，在 100℃ 下保持 30 分鐘，再將溫度依 100℃→180℃ (升溫速度 5℃/分) 升溫，在 180℃ 下保持 30 分鐘；在回退至 30℃ 後，再度將溫度依 30℃→100℃ (升溫速度 15℃/分) 升溫，在 100℃ 下保持 30 分鐘，再依 100℃→180℃ (升溫速度 5℃/分) 升溫，在 180℃ 下保持 30 分鐘，再測定 MD 方向長度之熱變化率。其後，將試片 (a) 變更為試片 (b)，並在與上述相同的條件下測定 TD 方向長度之熱變化率。此外，薄膜之熱處理前的長度，係在不施加荷重的狀態下所測定的值。

MD 方向長度之熱變化率 (%) = $100 \times (\text{熱處理後的 MD 方向長度} - \text{熱處理前的 MD 方向長度}) / \text{熱處理前的 MD 方向長度}$

TD 方向長度之熱變化率 (%) = $100 \times (\text{熱處理後的 TD 方向長度} - \text{熱處理前的 TD 方向長度}) / \text{熱處理前的 TD 方向長度}$

【0063】接著，從薄膜 A-1 之 MD 方向長度之熱變化率(%)及 TD 方向長度之熱變化率(%)計算其差(絕對值)，求得薄膜 A-1 之熱變化率的差(%)。

薄膜之熱變化率的差(%) = | MD 熱變化率(%) - TD 熱變化率(%) |

又，對於薄膜 A-2 ~ A-5、R-1、R-2，亦與薄膜 A-1 相同地求得薄膜之熱變化率的差(%)。其結果如同下述。

薄膜 A-1 之熱變化率的差：2.00

薄膜 A-2 之熱變化率的差：1.75

薄膜 A-3 之熱變化率的差：1.31

薄膜 A-4 之熱變化率的差：2.35

薄膜 A-5 之熱變化率的差：2.50

薄膜 R-1 之熱變化率的差：3.62

薄膜 R-2 之熱變化率的差：3.03

【0064】

(實施例 1 ~ 10 及比較例 1、2)

<乾膜的製作>

與下述表 1 之實施例、比較例中所示之各種成分一同以表 1 所示之比例(質量份)進行調配，並以攪拌機攪拌預混 15 分鐘，接著以三輥研磨機捏合，調製熱硬化性樹脂層用的熱硬化性樹脂組成物。

其次使用唇口塗佈機，將熱硬化性樹脂組成物塗佈於每個實施例及比較例所示之上述 PET 薄膜(載體薄膜)上，在 90℃ 的溫度下乾燥 10 分鐘，將厚度 40 μm 之熱硬化性樹

脂層形成於載體薄膜上，製作乾膜。接著在熱硬化性樹脂層上層合保護薄膜(聚丙烯薄膜)。

【0065】

<具有熱硬化膜之基板的作成>

接著，將已形成電路的基板(500mm×600mm×0.4mm(厚度))進行化學研磨後，從上述實施例及比較例中製作的乾膜上剝離保護薄膜，熱硬化性樹脂層側與基板面接觸並貼合，再使用真空層合機(名機製作所公司製MVLP-500)並以加壓度：0.5MPa、90℃、1分鐘、真空度：133.3Pa的條件進行加熱層合，獲得具有熱硬化性樹脂層的基板(未硬化的基板)。接著以熱風循環式乾燥爐在附著載體薄膜的狀態下以實施例及比較例所示之溫度與時間進行加熱，獲得熱硬化膜。

【0066】

<玻璃轉移溫度(Tg)及熱膨脹係數(CTE(α 1))>

將前述<乾膜的製作>中記載的方法製作而成的乾膜置於GTS-MP箔(古河銅箔公司製)的光澤面側(銅箔)上，並將已剝離保護薄膜之乾膜用批次式真空加壓層合機MVLP-500(名機公司製)，以加壓度：0.5MPa、90℃、1分鐘、真空度：133.3Pa的條件在銅箔上加熱層合。

接著，藉由以熱風循環式乾燥爐在100℃下加熱30分鐘後，用200℃、60分鐘使樹脂層硬化後，剝離載體薄膜而獲得硬化物。之後，將硬化物從銅箔剝離後，以測定尺寸(3mm×10mm的尺寸)切割出樣本，並供給至Seiko

Instruments公司製TMA6100。TMA測定係以試驗加重5g，並將樣本以10°C/min之升溫速度從室溫開始升溫，並連續測定2次。以第2次中的熱膨脹係數相異之兩條接線的交點作為玻璃轉移溫度(T_g)以進行評估。

- 玻璃轉移溫度(T_g)的評估

- ◎：T_g為170°C以上。

- ：T_g為155°C以上且未滿170°C。

- 熱膨脹係數(CTE(α₁))的評估

- ◎：未滿15ppm。

- ：15ppm以上且未滿25ppm。

【0067】

<介質損耗角正切(Df)的測定>

以前述<玻璃轉移溫度(T_g)及熱膨脹係數(CTE(α₁))>中記載的方法，獲得厚度40μm的硬化物。對於所得之硬化物，用SPDR介電體共振器與網路分析儀(共同為安捷倫公司製)，並在23°C下進行10GHz之介質損耗角正切的測定。判斷基準係如同下述。

- ◎：在10GHz之介質損耗角正切未滿0.005。

- ：在10GHz之介質損耗角正切為0.005以上且未滿0.008。

【0068】

<雷射加工性>

對依前述之<具有熱硬化膜之基板的作成>中記載之方法製作完成的基板使用CO₂雷射加工機(日立 Via

Mechanics公司製)，並對熱硬化膜形成從載體薄膜上開始之上徑為 $40\mu\text{m}$ 的通孔，並在雷射加工後將載體薄膜剝離。熱硬化膜之通孔形成狀態的確認，係進行從基板之表層部用光學顯微鏡觀察100個位置的狀態以及通孔頂部與通孔底部的長度測量，並如同下述地評估其雷射加工性。

○：透過從表層部的觀察確認通孔的形成，該通孔的上徑為 $37\sim 43\mu\text{m}$ 及通孔底部的直徑為 $25\sim 35\mu\text{m}$ ，或是上徑在 $37\sim 43\mu\text{m}$ 之範圍外或通孔底部的直徑在 $25\sim 35\mu\text{m}$ 之範圍外的通孔未滿3處。×：透過從表層部的觀察，上徑在 $37\sim 43\mu\text{m}$ 之範圍外或通孔底部的直徑在 $25\sim 35\mu\text{m}$ 之範圍外的通孔被觀察到3處以上。

【0069】

<除膠渣性(蝕刻斑)>

從依前述之<具有熱硬化膜之基板的作成>中記載之方法製作完成的基板上剝離載體薄膜，並用市售之濕式過錳酸除膠渣(ATOTECH公司製)以下述條件施行除膠渣處理。具體而言係對於藉由在 60°C 浸漬於Swelling Dip Securiganth P中5分鐘後(膨潤處理)，並在 80°C 浸漬於Concentrate Compact CP中20分鐘(粗化處理)，接著在 40°C 浸漬於Reduction Securiganth P500(還原處理)中5分鐘而得之試驗基板的範圍 $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ 之表面，以SEM(掃描型電子顯微鏡)進行觀察，並如同下述地評估其除膠渣性。

◎：未觀察到蝕刻斑。

○：蝕刻斑被觀察到1處以上且未滿5處。

×：蝕刻斑被觀察到5處以上。

【0070】

<剝離強度>

對已從依前述之<具有熱硬化膜之基板的作成>中記載之方法製作完成的基板上剝離載體薄膜的基板依照市售之濕式過錳酸除膠渣(ATOTECH公司製)、無電解鍍銅(Thru-Cup PEA, 上村工業公司製)、電解鍍銅處理的順序進行處理,並在樹脂層上施行銅厚度成為25 μ m之鍍銅處理。接著,以熱風循環式乾燥爐在190℃下進行退火處理60分鐘,獲得試驗基板。在此試驗基板之鍍銅層上做出寬10mm、長60mm的切口,撥開其一端並以夾具夾起,並以桌上型拉伸試驗機(島津製作所製EZ-SX)測定以角度90度、速度50mm/分將鍍銅層撕下長度35mm時的剝離強度(N/cm)。

○：剝離強度在3.5(N/cm)以上。

×：剝離強度未滿3.5(N/cm)。

【0071】

<BHASt耐性>

在形成有梳型電極(線寬/間距=20微米/15微米)的BT基板上,將依前述<乾膜的製作>中記載之方法製作完成之厚度40 μ m的各個乾膜用真空層合機(名機製作所公司製MVLP-500),依前述<具有熱硬化膜之基板的作成>中記載的方法在電路基板上形成熱硬化膜後,剝離載體薄膜,製成評估基板。將評估基板放入在溫度130℃、濕度85%

之環境下的高溫高濕槽中，施加電壓 5.5V，並進行槽內 HAST 試驗。遵從下述判斷基準評估樹脂層之硬化膜在經過各種時間時之槽內絕緣電阻值。

○：經過 300 小時後， $10^8\Omega$ 以上。

×：經過 300 小時時，未滿 $10^8\Omega$ 。

【0072】

< 電路隱蔽性 >

作為電路基板，藉由使用已形成銅厚 $20\mu\text{m}$ 之電路圖型的 $400\text{mm}\times 300\text{mm}\times$ 厚度 0.8mm 之雙面覆銅層合板 (MCL-E-679FGR，日立化成工業公司製)，並對此使用處理劑 (CZ-8100 + CL-8300，MEC 公司製) 施行前處理，以形成銅蝕刻量相當於 $1\mu\text{m}$ 的粗化面。在經實施此種前處理之形成有電路圖型的覆銅層合板上，對前述 < 乾膜的製作 > 中記載之方法製作的厚度 $40\mu\text{m}$ 之各種乾膜使用真空層合機 (名機製作所公司製 MVLP-500)，以依前述 < 具有硬化膜之基板的作成 > 中記載之方法於電路基板上形成熱硬化膜後，剝離載體薄膜獲得印刷配線板。

對於所得之評估基板，以目視確認自硬化膜上之銅電路的變色，並針對電路之隱蔽性進行評估。判斷基準如同下述所示。

◎：未確認到變色。

○：略有確認到變色。

【0073】

[表1]

		當量 g/eq	實施例				
			1	2	3	4	5
環氧樹脂	jER828* ¹	190	7	7	7	7	7
	jER807* ²	170	7	7	7	7	7
	HP-4032* ³	151	20	20	20	20	20
	HP-7200L* ⁴	247	50	50	50	50	50
酚樹脂	HF-1M* ⁵	106	—	—	—	—	—
	LA-3018* ⁶	151	20	20	20	20	20
氰酸酯樹脂	BA-3000* ⁷	124	—	—	—	—	—
活性酯樹脂	EXB-8100L* ⁸	245	30	30	30	30	30
硬化促進劑	4DMAPy* ⁹	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	CO(II)* ¹⁰	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
高分子樹脂	FX-293* ¹¹	—	15	15	15	15	15
填料	SO-C2* ¹²	—	400	400	400	400	400
阻燃劑	HCA-HQ* ¹³	162	10	10	10	10	10
著色劑	Pigment Yellow 147* ¹⁴	—	—	—	—	—	—
	Pigment blue 15:3* ¹⁵	—	—	—	—	—	—
溶劑	環己酮	—	70	70	70	70	70
	甲苯	—	20	20	20	20	20
	MEK	—	10	10	10	10	10
Σ (固形)			559	559	559	559	559
Σ (清漆)			659	659	659	659	659
填料含量 (%)			71.5%	71.5%	71.5%	71.5%	71.5%
載體薄膜	薄膜		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
	膜厚 (μm)		25	38	50	38	38
	熱變化率	長度(MD)方向(%)	-2.51	-2.06	-1.43	-2.56	-1.44
		寬度(TD)方向(%)	-0.51	-0.31	-0.12	-0.21	1.06
		差 (MD-TD) (%)	2.00	1.75	1.31	2.35	2.50
熱硬化條件	溫度及時間		100℃ ×30min + 180℃ ×30min	100℃ ×30min + 180℃ ×30min	100℃ ×30min + 180℃ ×30min	100℃ ×30min + 180℃ ×30min	100℃ ×30min + 180℃ ×30min
	熱硬化時有無載體薄膜		有	有	有	有	有
硬化物特性	玻璃轉移溫度 Tg (℃)		○	○	○	○	○
	CTE (ppm)		○	○	○	○	○
	介質損耗角正切 (Df)		◎	◎	◎	◎	◎
雷射加工性			○	○	○	○	○
除膠渣性	蝕刻斑		◎	◎	◎	○	○
剝離強度 (N/cm)			○	○	○	○	○
BHASt 耐性			○	○	○	○	○
電路隱蔽性			○	○	○	○	○

*1)jER828：雙酚A型環氧樹脂，三菱化學公司製，液狀環氧樹脂
*2)jER807：雙酚F型環氧樹脂，三菱化學公司製，液狀環氧樹脂
*3)HP-4032：聚型環氧樹脂，DIC公司製，半固形環氧樹脂
*4)HP-7200L：二環戊二烯型環氧樹脂，DIC公司製，軟化點57~68℃，固形環氧樹脂
*5)HF-1M：酚醛清漆樹脂，明和化成公司製
*6)LA-3018：酚醛清漆樹脂，DIC公司製
*7)BA-3000：Bis-A型氰酸酯樹脂，LONZA JAPAN公司製
*8)EXB-8100L：活性酯樹脂，DIC公司製
*9)4DMAPy：4-二甲胺基吡啶，廣榮化學工業公司製
*10)CO(II)：鈷(II)乙醯丙酮
*11)FX-293：苯氧基樹脂，新日鐵住金化學公司製
*12)SO-C2：二氧化矽SiO₂，ADMATECHS公司製
*13)HCA-HQ：磷系阻燃劑，10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫9-氧雜-10磷酸菲-10-氧化物，三光公司製
*14)C.I.Pigment Yellow 147
*15)C.I.Pigment Blue 15：3

【 0074 】

[表2]

		當量 g/eq	實施例				
			6	7	8	9	10
環氧樹脂	jER828* ¹	190	7	7	7	7	—
	jER807* ²	170	7	7	7	7	—
	HP-4032* ³	151	20	20	20	20	50
	HP-7200L* ⁴	247	50	50	50	50	20
酚樹脂	HF-1M* ⁵	106	—	—	—	—	15
	LA-3018* ⁶	151	20	5	35	20	—
氰酸酯樹脂	BA-3000* ⁷	124	—	—	—	45	45
活性酯樹脂	EXB-8100L* ⁸	245	30	50	5	—	20
硬化促進劑	4DMAPy* ⁹	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	CO(II)* ¹⁰	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
高分子樹脂	FX-293* ¹¹	—	15	15	15	15	15
填料	SO-C2* ¹²	—	400	400	400	400	400
阻燃劑	HCA-HQ* ¹³	162	10	10	10	10	10
著色劑	Pigment Yellow 147* ¹⁴	—	0.25	—	—	—	—
	Pigment blue 15:3* ¹⁵	—	0.25	—	—	—	—
溶劑	環己酮	—	70	70	70	70	70
	甲苯	—	20	20	20	—	20
	MEK	—	10	10	10	30	10
Σ (固形)			560	564	549	574	575
Σ (清漆)			660	664	649	674	675
填料含量 (%)			71.5%	70.9%	72.8%	69.7%	69.5%
載體薄膜	薄膜		A-2	A-2	A-2	A-2	A-2
	膜厚 (μm)		38	38	38	38	38
	熱變化率	長度(MD)方向 (%)	-2.06	-2.06	-2.06	-2.06	-2.06
		寬度(TD)方向 (%)	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31
		差 (MD-TD) (%)	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
熱硬化條件	溫度及時間		100℃ ×30min + 180℃ ×30min	100℃ ×30min + 180℃ ×50min	100℃ ×30min + 180℃ ×30min	100℃ ×30min + 180℃ ×30min	100℃ ×30min + 180℃ ×30min
	熱硬化時有無載體薄膜		有	有	有	有	有
硬化物特性	玻璃轉移溫度 Tg (℃)		○	○	○	◎	◎
	CTE (ppm)		○	○	○	◎	◎
	介質損耗角正切 (Df)		◎	◎	○	◎	◎
雷射加工性			○	○	○	○	○
除膠渣性	蝕刻斑		◎	◎	◎	◎	◎
剝離強度 (N/cm)			○	○	○	○	○
BHAST 耐性			○	○	○	○	○
電路隱蔽性			◎	○	○	○	○

【 0075 】

[表3]

		當量 g/eq	比較例	
			1	2
環氧樹脂	JE828* ¹	190	7	7
	JE807* ²	170	7	7
	HP-4032* ³	151	20	20
	HP-7200L* ⁴	247	50	50
酚樹脂	HF-1M* ⁵	106	—	—
	LA-3018* ⁶	151	20	20
氟酸酯樹脂	BA-3000* ⁷	124	—	—
活性酯樹脂	EXB-8100L* ⁸	245	30	30
硬化促進劑	4DMAPy* ⁹	—	0.2	0.2
	CO(II)* ¹⁰	—	0.05	0.05
高分子樹脂	FX-293* ¹¹	—	15	15
填料	SO-C2* ¹²	—	400	400
阻燃劑	HCA-HQ* ¹³	162	10	10
著色劑	Pigment Yellow 147* ¹⁴	—	—	—
	Pigment blue 15:3* ¹⁵	—	—	—
溶劑	環己酮	—	70	70
	甲苯	—	20	20
	MEK	—	10	10
Σ (固形)			559	559
Σ (清漆)			659	659
填料含量 (%)			71.5%	71.5%
載體薄膜	薄膜		R-1	R-2
	膜厚 (μm)		25	38
	熱變化率	長度(MD)方向 (%)	-1.51	-0.85
		寬度(TD)方向(%)	2.11	2.19
		差 (MD-TD) (%)	3.62	3.03
熱硬化條件	溫度及時間		100℃ ×30min + 180℃ ×30min	100℃ ×30min + 180℃ ×30min
	熱硬化時有無載體薄膜		有	有
硬化物特性	玻璃轉移溫度 Tg (℃)		○	○
	CTE (ppm)		○	○
	介質損耗角正切(Df)		◎	◎
雷射加工性			×	×
除膠渣性	蝕刻斑		×	×
剝離強度(N/cm)			×	×
BHASt 耐性			×	×
電路隱蔽性			○	○

【0076】從上述表1～3所示之結果來看，在實施例之乾膜的情形，由除膠渣後之蝕刻斑較少之事可看出，可知可形成表面上不均較少的硬化物。另一方面，在薄膜之縱向及橫向長度之熱變化率之差大於2.7%的比較例1、2之乾膜的情形，可知在除膠渣後之蝕刻斑較多，且硬化物表面

之不均較大。

【符號說明】

【0077】

11：薄膜

21：二層構造的乾膜

22：樹脂層

23：薄膜(載體薄膜)

31：三層構造的乾膜

32：樹脂層

33：薄膜(載體薄膜)

34：薄膜(保護薄膜)

41：薄膜

(a)：試片(a)的切割形狀

(b)：試片(b)的切割形狀



201839040

【發明摘要】

【中文發明名稱】

乾膜、硬化物、印刷配線板、及硬化物之製造方法

【中文】

提供一種即使在不剝離薄膜下進行熱硬化亦可形成表面上不均較少之硬化物的乾膜、該乾膜之樹脂層的硬化物、具備該硬化物之印刷配線板，以及硬化物之製造方法。在薄膜上層合有樹脂層的乾膜，其特徵為前述樹脂層係含有熱硬化性樹脂及硬化劑之熱硬化性樹脂層，且前述薄膜之縱向及橫向長度之熱變化率(%)的差為2.7%以下，並且含有選自酚樹脂、氰酸酯樹脂及活性酯樹脂中至少任何2種以上作為前述硬化劑的乾膜等。

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

21：二層構造的乾膜

22：樹脂層

23：薄膜(載體薄膜)

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種乾膜，其係在薄膜上層合有樹脂層之乾膜，
其特徵為前述樹脂層為含有熱硬化性樹脂及硬化劑之
熱硬化性的樹脂層，

前述薄膜之縱向與橫向的長度之熱變化率(%)的差為
2.7%以下，

作為前述硬化劑，包含選自酚樹脂、氰酸酯樹脂及活
性酯樹脂中之至少任2種以上。

【第2項】

如請求項1之乾膜，其中前述熱硬化性樹脂為環氧化
合物。

【第3項】

如請求項1之乾膜，其中前述樹脂層中，作為前述硬
化劑，含有酚樹脂，且另含有氰酸酯樹脂及活性酯樹脂之
至少任一者。

【第4項】

如請求項1之乾膜，其中前述薄膜之縱向與橫向的長
度之熱變化率的差為2.1%以下。

【第5項】

一種硬化物，其特徵為將如請求項1～4中任一項之乾
膜的樹脂層進行硬化而得。

【第6項】

一種印刷配線板，其特徵為具備如請求項5之硬化

物。

【第7項】

一種硬化物之製造方法，其特徵為具備將如請求項1～4中任一項之乾膜的樹脂層層合於基材，不剝離前述薄膜進行熱硬化而得到硬化物的步驟。

