

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96108761

※申請日期：96年03月14日

※IPC分類：H01B1/20 (2006.01)H05K3/46 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 導電性糊料組成物及印刷電路板
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 大日本印刷股份有限公司
(英) DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.

代表人：(中) 1. 赤田正典

(英) 1. AKADA, MASANORI

地 址：(中) 日本國東京都新宿區市谷加賀町一丁目一一一

(英) 1-1, Ichigaya-Kaga-Cho 1-Chome, Shinjuku-Ku, Tokyo-To,
Japan

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 內海勉
(英) UCHIMI, TSUTOMU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 長島正幸
(英) NAGASHIMA, MASAYUKI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 小林勝
(英) KOBAYASHI, MASARU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 白金弘之
(英) SHIROGANE, HIROYUKI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/03/31 ; 2006-097825 ☒ 有主張優先權

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/03/31 ; 2006-097825 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關新穎之導電性糊料組成物及印刷電路板。較佳者係有關特別適於多層印刷電路板層間連接所使用之電極凸塊之形成之導電性糊料組成物及使用其之印刷電路板。

【先前技術】

先行技術中，導電性糊料組成物係於電子學領域中 IC 電路用、導電性黏著劑、電磁波護罩等極多用途所使用者。特別是最近被揭示有使於至少 1 面之所定位置上設置以導電性糊料所製成之圓錐狀導電凸塊之第 1 基板與於另一至少 1 面上設置配線圖案之第 2 基板面向該導電凸塊所設置面及該配線圖案所設置面做成內側相向後，於該第 1 基板與該第 2 基板之間配置絕緣體層，構成層合體，使該層合體藉由層合加壓後，往絕緣體層厚方向貫穿該凸塊後，形成導電配線部之印刷電路板的製造方法（特開平 6-350258 號公報）。

又，預浸料貫穿性良好，且貫穿時及加壓時不會產生割裂缺損，更於貫穿後可作成凸塊與配線圖案之黏著力大之凸塊，具有貫穿型之導電配線部之印刷電路板製造中，做為提供高收率，良好連接信賴性之導電性糊料者為含有蜜胺樹脂、苯酚樹脂、環氧樹脂、導電粉末及溶劑所成之導電性糊料，該環氧樹脂之軟化點為 80 ℃ 以上、130 ℃

(2)

以下之印刷電路板層間連接用導電性糊料組成物被揭示之(特開 2002-270033 號公報)。

另外，提供一種可形成高硬度、割裂、與配線圖案無連接不良之印刷電路板層間連接用黏著性糊料組成物以含有至少任意 1 個選自蜜胺樹脂、苯酚樹脂及環氧樹脂之樹脂與導電粉末及 180℃ 以上沸點之 2 價醇及(或)3 價醇為其特徵之印刷電路板層間連接用導電性糊料組成物之使用被揭示之(特開 2003-77337 號公報)。

又，公知者有藉由專利第 3588400 號公報之做為於網版印刷後，提供可以水洗淨裝置、支架、容器之熱硬化性之導電性樹脂組成物者，以含有水溶性熱硬化性樹脂、導電性粒子、2 價醇為其特徵之導電性樹脂組成物。

公知者亦藉由特開平 9-286924 號公報與專利第 3588400 號相同，做為以水可洗淨印刷後之網版等之導電性樹脂組成物者亦含有水溶性之熱塑性樹脂，平均粒徑 0.05~50 μm 之導電性粒子、2 價醇。

公知者藉由特開 2001-11388 號公報後，以水可洗淨用於印刷版之水溶性樹脂、含二醇類之層合電容器用電極糊料組成物。

藉由特開 2003-331648 號公報及特開 2004-265826 號公報後，做為低溫下可煅燒之金屬糊料者，為含有周期律表 3 族~15 族金屬之有機金屬化合物與醇化物，較佳者為含有二醇類之金屬糊料乃公知者。

藉由上述之特開平 6-350258 號公報載之方法形成電

(3)

極凸塊時，使用特開 2002-270033 號公報及特開 2003-77337 號公報所揭示之導電性糊料組成物時，於 1 次的導電性糊料組成物之塗佈作業中無法取得僅貫穿絕緣層之凸塊高度，因此務必進行複數次進行導電性糊料組成物塗佈作業重覆刷塗。特別是於絕緣層貫穿時及加壓時為不引起凸塊之折曲、缺損，使用不過度尖銳糊料之凸塊形狀，因而無法取得凸塊之高度，容易增加重複印刷之次數。

專利第 3588400 號公報、特開平 9-286924 號公報及特開 2001-11388 號公報所載之技術係使用水溶性樹脂、又，特開 2003-331648 號公報及特開 2004-265826 號公報所載技術係使用煅燒形態之金屬糊料者，如本發明之非水溶性之非煅燒形態之導電性糊料組成物、且僅 1 次之塗佈作業即可充分取得塗佈厚度之糊料組成物於本發明者所認知下先行技術尚無法取得。

【發明內容】

本發明係藉由使用主要含有特定化合物及凸塊形成助劑後可解決上述課題者。

因此，本發明導電性糊料組成物之特徵為含有苯酚樹脂、蜜胺樹脂、導電性粉末、及於末端具有甲氧基、且具有至少 1 個醚鍵之 1 價醇所成之凸塊形成助劑者。

做為藉由此本發明之導電性糊料組成物形態者，其凸塊形成助劑包含於其分子構造具有伸乙二氧基部份者。

理想之本發明導電性糊料組成物之形態者，該凸塊形

(4)

成助劑包含至少 1 種選自 2-甲氧基乙醇、二乙二醇單甲醚及三乙二醇單甲醚所成群者。

理想之本發明導電性糊料組成物之形態者，更包含含有至少 1 種選自丁基卡必醇乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、乙基卡必醇、丁基卡必醇、異丙醇、丁醇、萘品醇、十二醇酯(Texanol)、丁基溶纖劑乙酸酯、異佛爾酮所成群之至少 1 種溶劑。

理想之本發明導電性糊料組成物之形態係該凸塊形成助劑與該溶劑合計做成 100 質量%時，包含該凸塊形成助劑為 0.1~50 質量%。

理想之本發明導電性糊料組成物之形態係包含更含有顏料、較佳者為填充顏料。

而，本發明印刷電路板之特徵為使用該導電性糊料組成物者。

本發明導電性糊料組成物可於 1 次塗佈作業下形成充分厚度之塗佈膜。

因此，即使少於先行技術之塗佈次數，卻可形成充分高度之凸塊。

故，可減少導電性糊料組成物之重覆刷塗次數，可意圖提昇生產性。另外，本發明導電性糊料組成物為非煅燒形態，因此無須進行煅燒作業。

<導電性糊料組成物>

本發明導電性糊料組成物之特徵係含有苯酚樹脂、蜜

(5)

胺樹脂、導電性粉末、及末端具有甲氧基、且至少具有 1 個醚鍵之 1 價醇所成之凸塊形成助劑。其中，「含有」係指不排除亦含有上述必須成份(亦即，苯酚樹脂、蜜胺樹脂、導電性粉末及凸塊形成助劑)以外之其他成份之導電性糊料組成物。亦即，本發明之導電性糊料組成物係包含上述必須成份所成之導電性糊料組成物及含有上述必須成份與此等必須成份以外之其他成份所成之導電性糊料組成物之兩者。另外，上述之「導電性」係指體積電阻值至少為 $1 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \Omega$ 以下之意。

本發明導電性糊料組成物其黏度以 $80 \sim 300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、特別以 $90 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 為最佳。又，此黏度係以 marucom 公司製螺旋黏度計於 10 rpm/min 、 25°C 下所測定者。

而，本發明之導電性糊料組成物其觸變指數為 $0.5 \sim 1.0$ 、特別以 $0.55 \sim 0.8$ 為最佳。另外，此觸變指數係由 marucom 公司製螺旋黏度計於 10 rpm/min 、 5 rpm/min 、 25°C 下所測定之導電性糊料黏度，以觸變指數計算式 $\log(5 \text{ rpm 時之黏度值} / 10 \text{ rpm 時之黏度值}) / \log[10(\text{rpm}) / 5(\text{rpm})]$ 所算出者。觸變指數係呈現靜置時外觀黏度上昇、劇烈混合時則外觀黏度降低，變得易於塗佈之性質之一指標者。

(1) 苯酚樹脂

做為本發明所使用之苯酚樹脂例者如：漆用酚醛型及甲階型之任意均可使用，特別是於具有苯酚、甲酚、二甲

(6)

苯酚、聚對乙烯苯酚、p-烷基苯酚、氯苯酚、雙酚 A、苯酚磺酸、雷索辛等之苯酚性羥基中進行甲醛水、呋喃醛、等之醛類之加成、縮合之樹脂等、為理想樹脂例。其中又以聚對乙烯苯酚最為理想。

(2)蜜胺樹脂

做為本發明所使用之蜜胺樹脂例者如：羥甲基蜜胺、烷化蜜胺之例者宜。

(3)導電性粉末

做為本發明所使用之導電性粉末例者可使用各種導電性微粉末，如：銀粉、金粉、銅粉、鎳粉、鉑粉、鈮粉、焊接粉、上述金屬之合金粉末等之金屬粉末等。此等導電性粉末亦可併用 2 種以上。又，亦可使用金屬以外之導電性粉末如：碳粉。導電性粉末亦可為表面處理者。

導電性粉末之形態及大小在不違反本發明目的下均無妨。本發明中可使用如：樹枝狀、鱗片狀、球狀、碎片狀之形態者，特別以鱗片狀與球狀之混合物最為理想。平均粒徑以 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ ，特別以 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 為最佳。

(4)凸塊形成助劑

本發明之導電性糊狀組成物係含有末端具有甲氧基($-\text{O}-\text{CH}_3$)且至少具有 1 個醚鍵($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)之 1 價醇所成之凸塊形成助劑。其中以存在於甲氧基($-\text{O}-\text{CH}_3$)之($-\text{O}-$)為基準之

(7)

醚鍵 (C-O-C) 係做為 1 個醚鍵算入。因此，如：末端僅具有 1 個甲氧基，其他不具醚鍵 (C-O-C) 之 1 價醇係定義為末端具有甲氧基 (-O-CH₃) 且具有 1 個醚鍵 (-O-) 之 1 價醇。又，末端僅具有 1 個甲氧基，存在 1 個於此甲氧基中不以存在 (-O-) 為基準之醚鍵 (C-O-C) 之化合物被定義為末端具有甲氧基 (-O-CH₃) 且具有 2 個醚鍵 (C-O-C) 之 1 價醇。

本發明中，於其分子構造中具有伸乙二氧基部份 (-O-CH₂-CH₂-O)，末端具有甲氧基且具有醚鍵之 1 價醇所成凸塊形成助劑為特別理想。其中存在於伸乙二氧基部份之 (-O-) 於末端之甲氧基 (-O-CH₃) 中以 (-O-) 為基準與否均可。

做為本發明理想之凸塊形成助劑化合物之具體例者如：2-甲氧基乙醇、二乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、及 1, 3-二甲氧基-2-丙醇之例。其中又以 2-甲氧基乙醇、二乙二醇單甲醚及三乙二醇單甲醚為特別理想。本發明中可單獨使用 1 種亦可併用 2 種以上選自具有此等醚鍵之 1 價醇。

(5) 溶劑

做為本發明所使用之溶劑者可使用如：上述之苯酚樹脂、蜜胺樹脂、及導電性粉末同時可形成糊劑組成物之各種有機溶劑。此有機溶劑之理想具體例如：丁基卡必醇乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、乙基卡必醇、丁基卡必醇、異丙醇、丁醇、萘品醇、十二醇酯 (texanol)、丁基溶纖劑乙酸酯、異佛爾酮之單獨或此

(8)

等混合溶劑例。

(6)上述以外之成份(任意成份)

本發明之導電性糊料組成物於必要時可含有各種成份。做為其必要時可含成份之具體例者如以下之顏料、賦予觸變性劑、消泡劑、分散劑、防鏽劑、還原劑及上述苯酚樹脂及(或)可與蜜胺樹脂混合之其他樹脂成份(如：環氧樹脂、丙烯酸樹脂)等例。

(顏料)

本發明導電性糊料組成物於必要時可含有各種有機或無機之顏料，藉由其顏料可意圖使導電性糊料組成物之塗膜補強、機能加成、改良作業性、著色及增量等。

本發明中特別可單獨或混合使用填充顏料，如：微二氧化矽、碳酸鈣、硫酸鋇、碳酸鎂、氧化鋁等。

(7)配合比例

本發明導電性糊料組成物中各成份之配合比例為如下(又，下述中樹脂成份之合計係指苯酚樹脂及蜜胺樹脂之合計量之意。其中存在苯酚樹脂或蜜胺樹脂以外之樹脂時，代表此等各樹脂成份之合計量之意)。

具有醚鍵之 1 價醇之合計量係對於 100 質量份之樹脂成份合計而言，為 10~100 質量份，較佳者為 30~80 質量份，更佳者為 40~70 質量份。

(9)

導電性粉末之量對於 100 質量份之樹脂成份而言，為 300~1100 質量份，更佳者為 500~900 質量份。

顏料之量對於 100 質量份之樹脂成份而言，為 1~30 質量份，更佳者為 5~25 質量份。

樹脂成份中，苯酚樹脂與蜜胺樹脂之比例係以質量比例示之，其(苯酚樹脂)/(蜜胺樹脂)為 10/90~90/10，較佳者為 30/70~70/30、更佳者為 60/40~40/60 之範圍。

溶劑與凸塊形成助劑之合計做成 100 質量%時，含凸塊形成助劑之比例為 0.1~50 質量%、較佳者為 0.5~40 質量%、更佳者為 1~30 質量%。

(8)導電性糊料組成物之利用

本發明之導電性糊料組成物為具有良好的導電性者，如：可經由網版印刷法、金屬罩印刷法等公知印刷法於基板上印刷。因此，本發明導電性糊料組成物可利用於相同於先前技術之廣範圍領域中。

而，本發明導電性料組成物其 1 次印刷作業之塗膜厚度極厚，因此可有效形成足夠厚度之導電性層。

因此，本發明導電性糊料組成物可以少於先行技術之塗佈次數，如：僅 1 次之塗佈次數下仍可形成充分高度之凸塊，故可意圖提昇生產性。

<印刷電路板>

本發明之印刷電路板其特徵係使用上述之導電性糊料

(10)

組成物。

此本發明之印刷電路板之理想形態包含藉由上述導電性糊料組成物所形成之凸塊後，層間電氣連接所成之印刷電路板。

【實施方式】

[實施例]

<實施例 1~3>

依表 1 所載重量比例混合苯酚樹脂、蜜胺樹脂、銀粉、填充顏料(微二氧化矽)、凸塊形成助劑及溶劑後，以 3 根滾輥充分混煉後，製造本發明之導電性糊料組成物。此導電性糊料組成物之黏度及觸變指數如表 1 所示。

利用此導電性糊料，進行網版(孔版)印刷。具體而言，使用開孔 $\phi 220\mu\text{m}$ 之鋁製金屬罩版，利用硬度 70° 之胺基甲酸乙酯樹脂製之刮墨輥，於網版與定盤之 2mm 間隙下控制溫度 20°C 、濕度 50% 之雰圍條件，同時進行印刷，形成凸塊。

評定所形成凸塊的高度及形狀。結果如表 1 所示。

(11)

[表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
組成	苯酚樹脂	50	50	50	50	50
	蜜胺樹脂	50	50	50	50	50
	銀粉	700	700	700	700	700
	填充顏料	10	10	10	10	10
	丁基卡必醇乙酸酯	45	45	45	45	45
	2-甲氧基乙醇	7.5	-	-	-	-
	二乙二醇單甲醚	-	7.5	-	-	-
	三乙二醇單甲醚	-	-	7.5	-	-
	二乙二醇單乙醚	-	-	-	7.5	-
物性	黏度(Pa・s/25℃)	97	104	152	144	250
	觸變指數	0.78	0.66	0.57	0.62	0.50
	凸塊高度(μm)	73	70	75	54	58
	凸塊形狀	良好	良好	良好	良好	良好

<比較例 1~13>

使用表 2~表 3 所載比例之溶劑，進一步未使用凸塊形成助劑之外，與實施例 1 同法，製造導電性糊料組成物(比較例)，與實施例 1 同法進行網版印刷，評定所形成凸塊之高度及形狀。結果如表 2~表 3 所示。

(12)

[表 2]

		比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
組成	苯酚樹脂	50	50	50	50	50
	蜜胺樹脂	50	50	50	50	50
	銀粉	700	700	700	700	700
	填充顏料	10	10	10	10	10
	丁基卡必醇乙酸酯	45	45	45	45	45
	2 丁烯-1-4-二醇	7.5	-	-	-	-
	1-3 丁二醇	-	7.5	-	-	-
	1-3 丙二醇	-	-	7.5	-	-
	1-5 戊二醇	-	-	-	7.5	-
	2-3 丁二醇	-	-	-	-	7.5
	丙二醇	-	-	-	-	-
	1-2-6 己三醇	-	-	-	-	-
	1-4 丁二醇	-	-	-	-	-
	1-2 丁二醇	-	-	-	-	-
	3 甲基 1-5 戊二醇	-	-	-	-	-
	2 甲基 2-4 戊二醇	-	-	-	-	-
物性	黏度(Pa · s/25 °C)	177	171	223	172	153
	觸變指數	0.82	0.69	0.92	0.60	0.54
	凸塊高度(μm)	61	54	63	54	57
	凸塊形狀	良好	良好	良好	良好	良好

(13)

[表 3]

		比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
組成	苯酚樹脂	50	50	50	50	50	50
	蜜胺樹脂	50	50	50	50	50	50
	銀粉	700	700	700	700	700	700
	填充顏料	10	10	10	10	10	10
	丁基卡必醇乙酸酯	45	45	45	45	45	45
	2 丁烯-1-4-二醇	-	-	-	-	-	-
	1-3 丁二醇	-	-	-	-	-	-
	1-3 丙二醇	-	-	-	-	-	-
	1-5 戊二醇	-	-	-	-	-	-
	2-3 丁二醇	-	-	-	-	-	-
	丙二醇	7.5	-	-	-	-	-
	1-2-6 己三醇	-	7.5	-	-	-	-
	1-4 丁二醇	-	-	7.5	-	-	-
	1-2 丁二醇	-	-	-	7.5	-	-
	3 甲基 1-5 戊二醇	-	-	-	-	7.5	-
	2 甲基 2-4 戊二醇	-	-	-	-	-	7.5
物性	黏度(Pa · s/25 °C)	162	210	185	150	158	152
	觸變指數	0.69	0.57	0.74	0.60	0.53	0.53
	凸塊高度(μm)	56	62	57	54	53	57
	凸塊形狀	良好	良好	良好	良好	良好	良好

<評定>

由上述表 1~表 3 證明，含有所定凸塊形成助劑之實施例 1~3 中，可形成凸塊高度為 70 μm~75 μm 之凸塊(凸塊直徑：220 μm)，相較於未使用本發明凸塊形成助劑之比較例 1(凸塊高度：54 μm)，其凸塊高度劇烈上昇 30~39%。且，凸塊形狀亦呈良好之圓錐形狀者。

使用其他醇取代實施例 1~3 所使用之凸塊形成劑之比

(14)

較例 2~13 中，其凸塊形狀呈圓形，凸塊高度亦變低。且
即使變高最高亦僅提昇 16%之凸塊高度。

五、中文發明摘要

發明之名稱：導電性糊料組成物及印刷電路板

本發明係提供一種含苯酚樹脂、蜜胺樹脂、導電性粉末、溶劑及末端具有甲氧基、具至少具有 1 個醚鍵之 1 價醇所成之凸塊形成助劑之導電性糊料組成物及使用此導電性糊料組成物為其特徵之印刷電路板。

本發明係提供一種於 1 次塗佈作業下可形成足夠厚度之塗佈膜的導電性糊料組成物，即使少於先行技術之塗佈次數仍可形成充分高度之凸塊。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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

第 096108761 號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 101 年 6 月 6 日修正

十、申請專利範圍

1.一種凸塊形成用之導電性糊料組成物，其特徵係含有苯酚樹脂、蜜胺樹脂、導電性粉末、溶劑及末端具有甲氧基且至少具有 1 個醚鍵，且於分子構造中具有伸乙二氧基部份之 1 價醇所成之凸塊形成助劑。

2.如申請專利範圍第 1 項之導電性糊料組成物，其中該凸塊形成助劑係選自 2-甲氧基乙醇、二乙二醇單甲醚及三乙二醇單甲醚所成群之至少 1 種。

3.如申請專利範圍第 1 項之導電性糊料組成物，其中更含有選自丁基卡必醇乙酸酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、乙基卡必醇、丁基卡必醇、異丙醇、丁醇、萘品醇、十二醇酯(Texanol)、丁基溶纖劑乙酸酯、異佛爾酮所成群之至少 1 種溶劑。

4.如申請專利範圍第 1 項之導電性糊料組成物，其中使該凸塊形成助劑與該溶劑之合計為 100 質量%時，該凸塊形成助劑為 0.1~50 質量%。

5.如申請專利範圍第 1 項之導電性糊料組成物，其更含有顏料，較佳者為填充顏料。

6.一種印刷電路板，其特徵係使用如申請專利範圍第 1 項之導電性糊料組成物。