

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580011314.0

[51] Int. Cl.

C08G 59/62 (2006.01)

H01L 23/14 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年12月2日

[11] 授权公告号 CN 100564423C

[22] 申请日 2005.4.14

[21] 申请号 200580011314.0

[30] 优先权

[32] 2004.4.14 [33] JP [31] 119513/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/007202 2005.4.14

[87] 国际公布 WO2005/100435 日 2005.10.27

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.13

[73] 专利权人 纳美仕有限公司

地址 日本新潟县

[72] 发明人 山田俊昭 藤野拓 寺木慎

吉田真树 铃木宪一

[56] 参考文献

JP11-60677A 1999.3.2

JP2003-252957A 2003.9.10

JP8-34835A 1996.2.6

JP2003-342350A 2003.12.3

审查员 朱宁

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 蒋亭

权利要求书3页 说明书22页 附图1页

[54] 发明名称

环氧树脂组合物

[57] 摘要

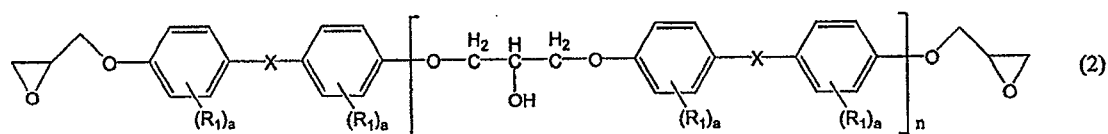
本发明提供一种在高频率区域内形成具有低介电常数、低介质损耗因数的固化物的环氧树脂组合物及使用该环氧树脂组合物得到的薄膜。一种环氧树脂组合物，其包含：(A)选自由具有苯酚骨架和联苯骨架的酚醛清漆型环氧树脂、及重均分子量为10,000~200,000、并且具有羟基的双官能团性直链状环氧树脂构成的族中的1种以上的环氧树脂，以及(B)用脂肪酸酯化了酚性羟基的至少一部分的改性苯酚酚醛清漆树脂。

1、一种环氧树脂组合物，包含：

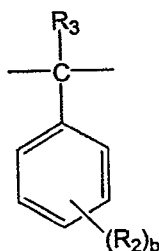
(A) 重均分子量为 10,000~200,000、并且具有羟基的双官能团性直链状环氧树脂；以及

(B)用脂肪酸对酚性羟基的至少一部分进行酯化了的改性苯酚酚醛清漆树脂，

所述(A)双官能团性直链状环氧树脂是用式(2)：



表示的环氧树脂，式中，X 可以相同，也可以不同，是单键、碳数 1~7 的烃基、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-或下式基团：



式中，

R₂ 可以相同，也可以不同，是碳数 1~10 的烃基或卤原子；

R₃ 是氢原子、碳数 1~10 的烃基或卤原子；

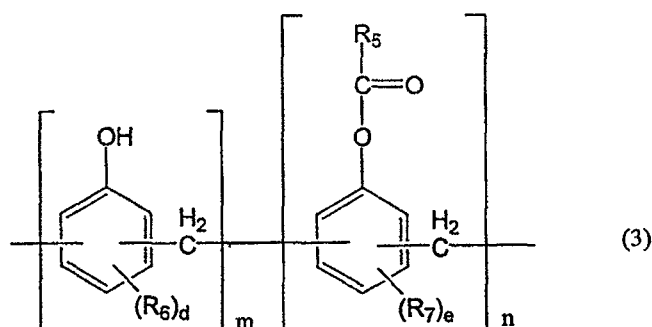
b 可以相同，也可以不同，是 0~5 的整数；

R₁ 可以相同，也可以不同，是碳数 1~10 的烃基或卤原子；

a 可以相同，也可以不同，是 0~4 的整数；

n 表示平均值，为 25~500，

所述(B)成分是用式(3)



表示的改性苯酚酚醛清漆树脂，式中， R_5 可以相同，也可以不同，是碳数 1~5 的烷基；

R_6 可以相同，也可以不同，是碳数 1~5 的烷基、非取代的苯基、非取代的芳烷基、烷氧基或卤原子；

R_7 可以相同，也可以不同，是碳数 1~5 的烷基、非取代的苯基、非取代的芳烷基、烷氧基或卤原子；

d 可以相同，也可以不同，是 0~3 的整数；

e 可以相同，也可以不同，是 0~3 的整数；

$n:m$ 为 1:1~1.2:1，且 n 和 m 之和为 2~4。

2、如权利要求 1 所述的环氧树脂组合物，其中，(B)成分相对于(A)成分 100 重量份为 30~200 重量份。

3、如权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，其中，(B)成分是 R_5 为甲基的、用式(3)表示的改性苯酚酚醛清漆树脂。

4、如权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，其中，还包含(C)异氰酸酯化合物。

5、如权利要求 1 或 2 所述的环氧树脂组合物，其中，还包含(D)无机填充物。

6、如权利要求 5 所述的环氧树脂组合物，其中，(D)成分的无机填充物是平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下的物质。

7、一种清漆，其中，包含权利要求 1~6 中任一项所述的环氧树脂组合物。

8、一种薄膜，其中，使用权利要求 1~6 中任一项所述的环氧树脂组合物。

物而得到。

9、如权利要求 8 所述的薄膜，其中，用作多层基板的保护膜、层间绝缘膜或覆盖膜。

10、一种带铜箔薄膜，其特征在于，在铜箔上直接形成使用权利要求 1~6 中任一项所述的环氧树脂组合物而得到的薄膜层。

11、如权利要求 10 所述的带铜箔薄膜，其中，薄膜层和铜箔的剥离强度为 5N/cm 以上。

环氧树脂组合物

技术领域

本发明涉及一种在高频率区域内形成具有低介质损耗因数的固化物的环氧树脂组合物及使用该环氧树脂组合物得到的薄膜。另外，本发明还涉及一种通过添加无机填充物形成赋予所希望的电、物理性质的固化物的环氧树脂组合物及使用该环氧树脂组合物得到的薄膜。

背景技术

在近年来的高度信息化社会中，正如以手机为代表的一样，面向信息的高速、大容量传送的高频率化在稳步发展。为了与其相适应，在信息终端设备等电子设备中使用的印刷布线板及模块基板等也必须使用在高频率区域内使传送损失降低的具有低介质损耗因数的材料。

目前，作为印刷布线板用材料，通常使用环氧树脂。环氧树脂在高温·高湿下的尺寸稳定性、耐热性、耐化学试剂性优良，在现有的 500MHz 以下的频率区域内显示良好的电特性，通常作为在实用方面最能取得均衡的材料。

但是，环氧树脂在超过该范围的频率区域、例如在 1~5GHz 这样的高频率区域内显示出电特性降低、即介质损耗因数上升的倾向。例如，作为基板使用的市售的环氧树脂的介电特性(25℃、5GHz)，由于介电常数为 3.2 以上，介质损耗因数为 0.02 以上，故特别是作为谋求低介质损耗因数的、预定在高频率区域内使用的印刷布线板用材料不优选。

为了改善高频率区域中的环氧树脂的介电特性，至今为止，已提案有各种的技术(例如，参照专利文献 1)。但是，这些技术中存在的问题在于：作为树脂的固化物加工成薄膜形状非常困难。

具体地指出有如下问题：1)由于在薄膜化操作中树脂组合物凝聚，因此形成均匀的薄膜困难；2)在薄膜化操作中产生卷入的气泡，在薄膜上产

生针眼状的洞穴；3)即使可以薄膜化，使生薄膜在规定的固化条件下固化时，产生伴随着树脂溶解的凝聚，也损伤薄膜的特性；4)有时使生膜从支持体的PET膜上具有适当的剥离性、相对于粘附体作为均匀的薄膜的施工困难。一般来讲，由于对薄膜化有效的化合物具有使介电特性中的介质损耗因数恶化的倾向，故期待着开发适于薄膜形状的加工、并且具有低介质损耗因数的环氧树脂组合物。

而且，随着近年来电子设备的小型化，在使用的印刷布线板及模块基板等各种电路部件中还谋求进行薄型化、高密度化。通常情况下，当制造印刷布线板时，使用粘接剂使导体(例如铜箔)和绝缘基体材料(例如聚酰亚胺薄膜)胶合在一起。亦即，一般的印刷布线板由导电体层、粘接剂层及基体材料层至少三层构成。但是，由于现有的粘接剂层一般为 $18\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，具有与基体材料层几乎同等的厚度，故从印刷布线板的薄型化的观点考虑不充分。因此，要求通过将粘接剂层薄膜化，与不损伤物理、电特性，实现印刷布线板的薄型化的愿望相适应。

另一方面，伴随电路部件的高密度化，作为基体膜及层间绝缘膜使用的树脂的放热性问题也开始逐渐突出。例如，当使用放热性不足的树脂膜时，则产生蓄热，有时会降低电子设备本身的可靠性。因此，为了提高树脂膜的放热性，添加有热传导性的无机填充物的树脂组合物已有种种报道(例如，参照专利文献2。)。但是，这种树脂组合物的问题在于，一方面，其加工性恶劣，难以使所希望的热传导性和绝缘性均衡，另一方面，难以形成薄的(例如厚度 $200\mu\text{m}$ 以下)薄膜。

专利文献1：特开平8-34835号公报

专利文献2：特开2003-243835号公报

发明内容

本发明的目的在于，解决上述问题，提供一种环氧树脂组合物及使用该环氧树脂组合物得到的薄膜，其中，所述环氧树脂组合物在高频率区域(1~5GHz)中形成具有低介质损耗因数的固化物。另外，本发明的目的还在于，提供一种环氧树脂组合物及使用该环氧树脂组合物得到的薄膜，其中，所述环氧树脂组合物通过添加无机填充物形成赋予了所希望的电、物理性

质的固化物。本发明的目的特别在于，提供一种环氧树脂组合物及使用该环氧树脂组合物得到的薄膜，其中，所述环氧树脂组合物作为印刷布线板用材料，能有助于其薄型化、高密度化，其加工性优良；所述薄膜的绝缘性、粘接性优良。

本发明者为了解决上述的课题，专心致志地反复进行了研究，结果发现，利用包含(A)成分及(B)成分的环氧树脂组合物，可以谋求高频率区域中的介质损耗因数的降低，其中，所述(A)是重均分子量为10,000~200,000、并且具有羟基的双官能团性直链状环氧树脂；所述(B)是用脂肪酸酯化酚性羟基的至少一部分的改性苯酚酚醛清漆树脂；而且，利用该环氧树脂组合物得到的薄膜具备优良的绝缘性、粘接性，其作为印刷布线板用材料是有用的；而且，即使根据要求使其含有赋予热传导性等特性的无机填充物，也可以形成薄型膜，直至完成了本发明。

通常认为，本发明的树脂组合物中，在选自具有苯酚骨架和联苯骨架的酚醛清漆型环氧树脂及重均分子量为10,000~200,000、并且具有羟基的双官能团性直链状环氧树脂中的至少1种环氧树脂中，使以酚性羟基的至少一部分脂肪酸酯化了的改性苯酚酚醛清漆树脂作为环氧树脂的固化剂组合，由此可以在固化后的聚合物中引入来自体积大的脂肪酸的基团，使聚合物的运动性降低，进而使其介电常数及介质损耗因数降低。依据本发明，可以提供在高频率区域(1~5GHz)中形成具有低介电常数、低介质损耗因数的固化物的环氧树脂组合物。

本发明的环氧树脂组合物适用于薄膜的形成、特别是印刷布线板中使用的粘接膜的形成。需要说明的是，在现有技术中，环氧树脂类的薄膜多为使用了玻璃纤维、无纺布等的预浸料坯的形态，但本发明是不使用玻璃纤维等而适于薄膜化的物质。在不使用玻璃纤维等进行薄膜化时，排除对由玻璃纤维等引起的介电特性的影响，易于实现低介电常数、低介质损耗因数。另外，依据本发明，可以提供形成作为介电特性(25℃、5GHz)具有介电常数低于3.2、介质损耗因数低于0.02的薄膜的环氧树脂组合物。

由于本发明的薄膜相对导体(优选铜箔)及聚酰亚胺等绝缘基体材料具有充分的粘接性，故适合作为印刷布线板用的粘接膜。由于依据本发明

可以形成不损伤物理、电特性的薄的膜，故可以有助于印刷布线板的薄膜化。例如，依据本发明，不需要任何繁杂的前处理，利用常规方法预先将本发明的树脂组合物涂敷在导体、优选铜箔上，使其干燥，可以制造形成有粘接膜层的带铜箔粘接膜，而且，根据需要还可以在带铜箔粘接膜上连续地形成电路。亦即，由于可以通过连续并且一体的工序(例如卷绕(Roll to Roll)方式等)制造带铜箔粘接膜，故可以谋求制造工序的缩短化及低成本化。同时，在这种连续并且一体的工序中，由于铜箔的处理也容易，故可以使用比现有技术通用的厚度 $18\mu\text{m}$ 的铜箔更薄的铜箔(例如 $2\sim 12\mu\text{m}$)，可以有助于印刷布线板的进一步薄型化。

而且，本发明的树脂组合物适宜利用无机填充物来赋予所希望的性质。例如，在本发明的树脂组合物中，通过添加热传导性物质或不需要的辐射吸收性物质作为无机填充物，由该树脂组合物得到的薄膜形成赋予了该无机填充物的性质的热传导性或不需要的辐射吸收性的物质。另外，在本发明的树脂组合物中，通过添加陶瓷介电体物质作为无机填充物，可以使由具有低介电常数、低介质损耗因数的该树脂组合物得到的薄膜的介电特性、特别是介电常数根据要求变化为高介电常数。而且，本发明的树脂组合物具有优良的加工性，适于形成现有的含无机填充物的树脂组合物难以形成的 $200\mu\text{m}$ 以下的薄型膜。因此，使用该树脂组合物得到的电绝缘性薄膜可以用作对玻璃基板、玻璃环氧基板、酚基板、BT 基板、聚酰亚胺基板及陶瓷基板等各种多层电路板用表面赋予热传导性、不需要的辐射吸收性等性能的膜中间层，或用作具有所希望的介电特性的薄膜，能与近年来的信息的高速、大容量传送相适应，同时，也能与电子设备的小型化、轻质化(防止由小型化引起的部件的放热或赋予电路内所希望的介电特性等)相适应。

附图说明

图 1 是电磁波吸收测定装置的模式图，

符号说明：1、网络分析器，2、信号发生器，3、喇叭天线，4、入射波，5、反射波，6、金属反射板，7、试样。

图 2 表示用图 1 的装置测定的各频率的衰减量。

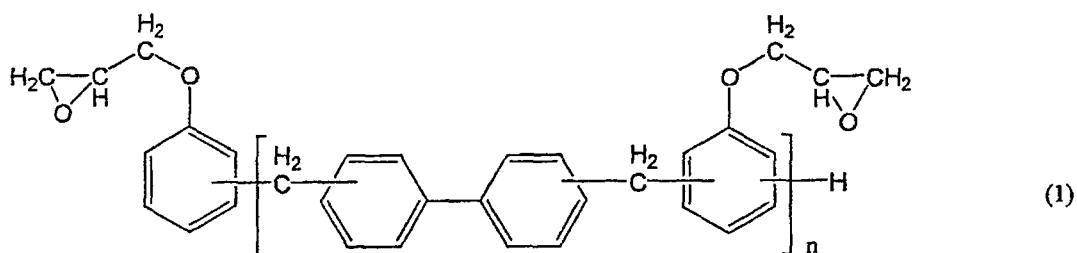
具体实施方式

下面，更详细地说明本发明，但这些在任何意义上都不限定本发明。

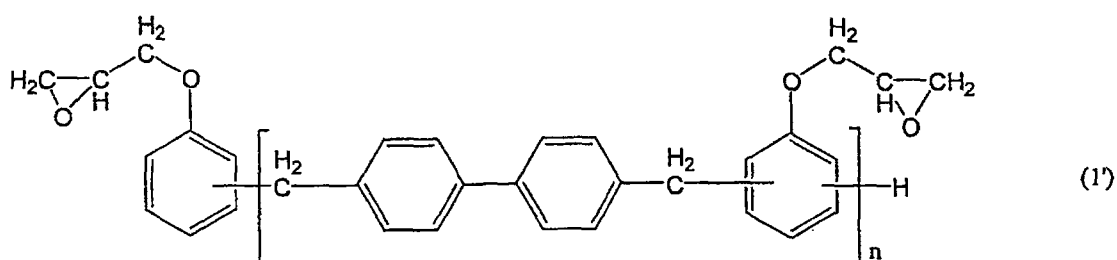
本发明的树脂组合物包含：(A)选自具有苯酚骨架和联苯骨架的酚醛清漆型环氧树脂及重均分子量为 10,000~200,000、并且具有羟基的双官能团性直链状环氧树脂中的至少 1 种环氧树脂。

具有苯酚骨架和联苯骨架的酚醛清漆型环氧树脂，其分子骨架及侧链是刚性的，可以说是在降低固化后的聚合物的运动性的方向起作用的物质。

具体例如有：式(1)



表示的环氧树脂，式中， n 表示平均值，为 1~10，优选为 1~5，特别优选为 1，其中，例如式(1')

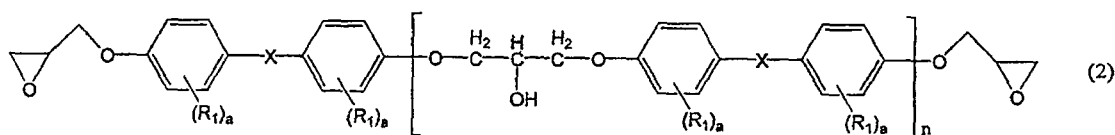


表示的环氧树脂，式中， n 如用式(1)所定义的一样。

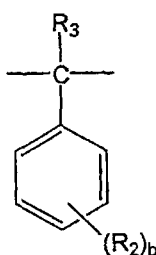
重均分子量为 10,000~200,000、并且具有羟基的双官能团性直链状环氧树脂，优选重均分子量为 15,000~70,000。数均分子量优选 3,700~74,000，更优选为 5,500~26,000，环氧当量为 5000g/当量以上的物质。重均分子量、

数均分子量设定为通过凝胶渗透色谱法(GPC)、使用根据标准聚苯乙烯制成的标准曲线得到的值。特别优选重均分子量/数均分子量为 2~3 的范围的物质。

这种环氧树脂具体例如有：式(2)



表示的环氧树脂，式中，X 可以相同，也可以不同，是单键、碳数 1~7 的烃基、-O-、-S-、-SO₂-、-CO-或基团：



其中，

R₂ 可以相同，也可以不同，是碳数 1~10 的烃基或卤原子；

R₃ 是氢原子、碳数 1~10 的烃基或卤原子；

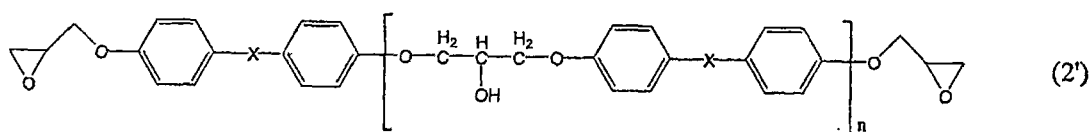
b 可以相同，也可以不同，是 0~5 的整数；

R₁ 可以相同，也可以不同，是碳数 1~10 的烃基或卤原子；

a 可以相同，也可以不同，是 0~4 的整数；

n 表示平均值，为 25~500。

特别优选在式(2)中 a 为 0、式(2')

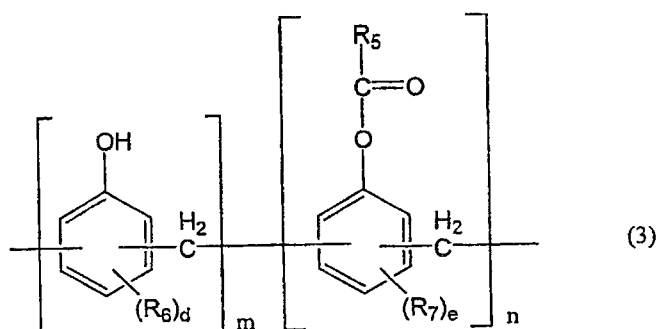


表示的环氧树脂，式中，X、n与式(2)的定义相同。

这些环氧树脂可以单独使用，也可以2种以上同时使用。

本发明的树脂组合物包含(B)脂肪酸酯化了酚性羟基的至少一部分的改性苯酚酚醛清漆树脂。

(B)成分例如有：式(3)



表示的改性苯酚酚醛清漆树脂，式中，R₅可以相同，也可以不同，是碳数1~5的烷基，优选甲基；

R₆可以相同，也可以不同，是碳数1~5的烷基、取代或非取代的苯基、取代或非取代的芳烷基、烷氧基或卤原子；

R₇可以相同，也可以不同，是碳数1~5的烷基、取代或非取代的苯基、取代或非取代的芳烷基、烷氧基或卤原子；

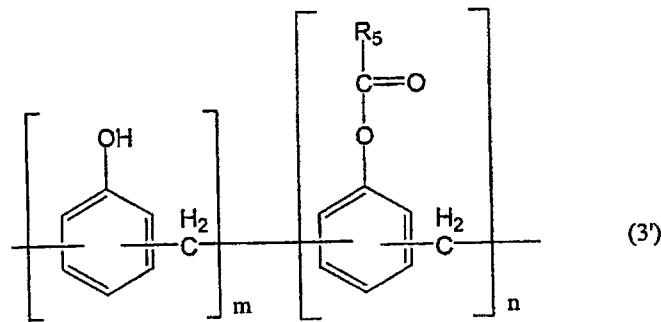
d可以相同，也可以不同，是0~3的整数；

e可以相同，也可以不同，是0~3的整数；

n:m可以为1:1~1.2:1。式(3)中的n、m是重复单元的平均值，重复单元的顺序没有限定，可以是嵌段的，也可以是无规的。

在式(3)中，n与m之比更优选为约1:1。n和m的合计，可以设定为例如2~4。

优选在式(3)中d及e为0：用式(3')



表示的改性苯酚酚醛清漆树脂，式中， R_5 、 n 及 m 与上述定义相同。特别优选 R_5 为甲基的乙酰化苯酚酚醛清漆树脂。

这些改性苯酚酚醛清漆树脂可以单独使用，也可以2种以上配合使用。

在本发明的树脂组合物中，相对于(A)成分100重量份，可以配合(B)成分30~200重量份。当配合量为该范围时，其固化性良好，易进行薄膜化，并且可以期待良好的介电特性。优选(B)成分相对于(A)成分100重量份为50~180重量份。需要说明的是，在(A)成分为具有上述苯酚骨架和联苯骨架的酚醛清漆型环氧树脂时，特别优选配合(B)成分30~70重量份，在(A)成分为上述双官能团性直链状环氧树脂时，特别优选配合(B)成分120~180重量份。

本发明的环氧树脂组合物，根据情况包含(C)异氰酸酯化合物。在环氧树脂中有羟基时，该羟基及环氧树脂开环时生成的羟基与异氰酸酯化合物中的异氰酸酯基反应形成尿烷键，提高固化后的聚合物的交联密度，使分子的运动性进一步降低，同时，由于极性大的羟基减少，故通常认为可以进一步降低介电常数、介质损耗因数，因此，要求这种介电特性时特别优选。而且，一般情况下，环氧树脂的分子间力大，在进行薄膜化时难以均匀地成膜，并且即使薄膜化，其膜强度也弱，在膜形成时有易产生裂缝的倾向，但由于通过异氰酸酯化可以除掉这些缺点，故从加工性方面考虑也优选。

(C)成分例如有：具有2个以上异氰酸酯基的异氰酸酯化合物。例如：六甲撑二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、亚苄基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、四甲基二甲苯基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三甲基六甲撑二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、环己撑二异氰酸酯、二聚酸二异氰酸酯、

氢化亚二甲苯基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、三苯甲烷三异氰酸酯、三(异氰酸酯苯基)三磷酸酯等。优选为 HMDI(六甲撑二异氰酸酯)、DPMDI(二苯甲烷二异氰酸酯)。另外,异氰酸酯化合物设定为:含有异氰酸酯化合物的一部分通过环化反应形成了异氰尿酸酯环的预聚物的物质。例如含有异氰酸酯化合物的 3 聚物的预聚物。

(C)成分特别优选与上述双官能团性直链状环氧树脂配合使用。这是因为在上述双官能团性直链状环氧树脂中存在羟基,该羟基可以与(C)成分的异氰酸酯基反应的缘故。而且,由于还同时进行与伴随环氧树脂的开环反应生成的羟基的反应,所以能预料到效果的提高。

相对于(A)成分 100 重量份,(C)成分可以使用 100~400 重量份,优选为 300~350 重量份。如果配合量在该范围,则在膜形成时容易抑制起泡形成均匀的膜,而且难以产生凹陷现象。而且,可以期待在使形成的膜干燥后难以产生裂缝,膜的操作性优良、介电特性也良好。

本发明的环氧树脂组合物,根据情况包含(D)无机填充物。无机填充物是对含有成分(A)~(C)的环氧树脂组合物进一步赋予所希望的电及/或物理性质的物质,可以根据本发明的树脂组合物的用途适当选择,例如热传导性物质、不需要的辐射吸收性物质、陶瓷介电体物质等。

具体地来讲,例如热传导性物质有:氧化铝、二氧化硅等氧化物,氮化铝、氮化硼等氮化物;不需要的辐射吸收性物质例如有:铁素体等氧化铁;以及陶瓷介电体物质例如有:钛酸钡、氧化钛等。根据所要求的功能性膜,适合从氮化铝、氮化硼、铁素体、陶瓷介电体物质中选择。

需要说明的是,本发明的树脂组合物,其本身是在高频率区域内形成具有低介电常数、低介质损耗因数的固化物的环氧树脂组合物,通过添加陶瓷介电体物质,可以一边维持低介质损耗因数,一边使介电常数由低介电常数向高介电常数变化。一般从高频率区域内的印刷布线板的小型化方面考虑,具有高介电常数、低介质损耗因数的印刷布线板用材料是有用的。

这些无机填充物的用量,只要是使其发挥所希望的性质必需的量、且是可以形成膜的量,就没有特别限制,从相对于无机填充物的树脂组合物的分散性及得到的树脂组合物的加工性方面考虑,优选其相对于成分(A)~(C)总计 100 重量份为 200~500 重量份、特别是使用 350~470 重量份、

更特定地使用 380~420 重量份。

本发明中可以使用的无机填充物，可以是粒状、粉末状、鳞片等任意的形态，从相对于无机填充物的树脂组合物的分散性及得到的树脂组合物的加工性方面考虑，优选其平均粒径(不是粒状时，为其平均最大直径)为 0.5 μm 以下。从成形薄型膜的方面考虑，特别优选 0.3 μm 以下的物质。

本发明中可以使用的无机填充物，根据需要可以进行表面处理。例如，可以使粒子表面形成氧化被膜。

在本发明的树脂组合物中，可以配合任意成分的固化促进剂。固化促进剂可以使用公知的作为环氧树脂组合物的固化促进剂的物质 2-乙基-4-甲基咪唑等杂环化合物咪唑类等。相对于(A)成分 100 重量份，固化促进剂优选使用 1~10 重量份。另外，可以配合聚合引发剂，例如，可以使用 1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯等公知的物质。相对于(A)成分 100 重量份，优选使用 1~10 重量份聚合引发剂。

在本发明的树脂组合物中，根据需要可以配合粘合性赋予剂、消泡剂、流动调整剂、成膜辅助剂及/或分散助剂等添加剂。成膜辅助剂例如可以使用二乙烯基苯。相对于(A)成分 100 重量份，优选使用 50~150 重量份成膜辅助剂。

另外，在本发明的树脂组合物中，在不影响本发明的目的的范围，为了提高弹性模量、降低膨胀系数、变更玻璃化温度(T_g 值)等，根据需要可以选择各种双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、脂环式环氧树脂、联苯基环氧树脂等(A)成分以外的环氧树脂进行配合。

另外，在本发明的树脂组合物中，在不影响本发明的目的的范围，可以配合没有进行脂肪酸酯化的苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、苯酚多核体例如 3~5 核体左右等苯酚类等公知环氧树脂固化剂。

本发明的树脂组合物可以通过惯用的方法来制造。例如，在溶剂的存在或不存在下，可以在将(A)、(B)及根据情况的(C)成分的各种物质利用加热真空混合机混合后，根据情况添加(D)成分，或者也可以同时混合全部的成分。树脂成分可以溶解为规定的溶剂浓度，将这些规定量投入加热至 40~60 $^{\circ}\text{C}$ 的反应釜中，一边以旋转数 500rpm~1000rpm 使其旋转，一边进行常压混合 30 分钟。然后，可以在真空(最大 1 托)下进一步混合搅拌 30 分

钟~60分钟。其中,将(D)成分与其它成分同时搅拌时,优选将真空下的混合搅拌时间延长30~60分钟。

本发明的薄膜可以利用公知的方法由本发明的树脂组合物得到。例如,将本发明的树脂组合物用溶剂稀释做成清漆,将它涂敷在支持体的至少单面上,干燥及/或固化后,可以作为带支持体的未固化/固化膜或从支持体上剥落后的固化膜提供。

可以在清漆中使用的溶剂例如有:甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类;还有甲苯、二甲苯等芳香族溶剂;邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯等高沸点溶剂等。溶剂的使用量没有特别限定,可以设定为目前使用的量,但优选相对于固体成分为20~90重量%。

支持体可以根据薄膜制造方法中的所希望的形态适当选择,没有特别限定,例如有:铜、铝等金属箔、聚酯、聚乙烯等树脂的载体膜等。以利用本发明的树脂组合物形成的薄膜为从支持体剥离的膜的形态得到时,优选支持体用硅化合物等进行脱模处理。

涂敷清漆的方法没有特别限定,例如有:缝口模头方式、微照相凹板方式、刮刀涂敷机方式等。可以根据所希望的薄膜的厚度等适当选择,特别是微照相凹板方式,由于能较薄地设计薄膜的厚度,故优选。进行涂敷以使在干燥及/或固化后形成的薄膜的厚度为本发明的薄膜的厚度。这种厚度,只要是本领域技术人员,就可以从溶剂含量导出。

本发明的树脂组合物,在不含(D)成分时,薄膜的厚度根据用途、基于所要求的机械强度等特性适当设计,但一般为18~30 μm ,特别为10~30 μm ,另外,特别要求薄型化时,优选为10 μm ~20 μm 。本发明的薄膜,即使在这种范围,作为印刷布线板的材料,也可以保持充分的物理、电特性。本发明的树脂组合物,在含有(D)成分时,薄膜的厚度考虑无机填充物的含量等,根据用途,基于所要求的机械强度等特性适当设计,一般可以设定为20~200 μm 的厚度,优选可以设定为30~90 μm 。

干燥的条件,根据清漆中使用的溶剂的种类及量、清漆的使用量及涂敷的厚度等适当设计,没有特别限定,例如,优选为60 $^{\circ}\text{C}$ ~120 $^{\circ}\text{C}$ 、在大气压下进行。

固化的条件没有特别限定,例如可以使固化温度阶段性地上升,具体

地来讲,可以阶段性地提高温度至 80℃、100℃、150℃、180℃。另外,固化时间可以设定为维持薄膜完全固化状态的条件。

而且,本发明还涉及一种含有上述本发明的薄膜和导体(优选铜箔)的带导体薄膜。本发明的带导体薄膜,只要是含有本发明的薄膜和导体的物质,就可以是任何物质,这些可以通过常规方法得到,例如,作为用形成上述薄膜的方法中所述的支持体优选使用导体金属箔。本发明的薄膜是一种在干燥及/或固化后,相对于作为导体的金属箔及聚酰亚胺等绝缘基体材料具有充分的粘接强度的物质,具体地来讲,本发明的带导体薄膜,在固化后,导体层和粘接膜层之间的剥离强度为 3N/cm 以上、优选为 5N/cm 以上、更优选为 5~10N/cm,在实用上具有充分的粘接强度。

在本发明的带导体薄膜中使用的导体,只要是铜、铝、银或铂或这些金属的合金等可以形成导电层的物质即可,但从导电性及容易得到等观点考虑,优选使用铜。导电层的厚度依赖于导体的种类及印刷布线板的制造方法等,例如,使用铜箔时,优选为 12~35 μm 厚的铜箔(电解铜箔或辊轧铜箔的哪种都可以)、特别是 12~18 μm 厚的铜箔。

一般情况下,使铜箔和绝缘基体材料通过粘接剂粘接时,铜箔的厚度优选为 18~35 μm 。当铜箔的厚度低于 18 μm 时,例如使 12 μm 的铜箔通过粘接剂与绝缘基体材料粘接时,易产生铜箔的皱褶及断裂之类的问题,难以进行一般操作。因此,铜箔自身虽然目前市售有薄厚的铜箔,但实质上难以使用市售品。

另一方面,在本发明中如上所述,以例如铜箔为支持体,直接涂敷本发明的树脂组合物的清漆,使其干燥,而且还含有根据情况形成电路的工序,可以将一系列的操作连续且一体地进行。使其中得到的(根据情况形成电路)带铜箔粘接膜与绝缘基体材料粘接时,只要通过将带铜箔粘接膜配置于绝缘基体材料上,使粘接层固化,使其固定在所希望的位置即可,不需要涂敷新的粘接剂。因此,铜箔只要是在涂敷清漆时不断裂的范围都可以使用,由于难以产生皱褶及断裂如上所述的问题,故可以使用比上述列举的铜箔更薄的铜箔、例如 2~12 μm 厚的铜箔,可以谋求印刷布线板的进一步薄型化。

本发明的环氧树脂组合物及使用该环氧树脂组合物得到的薄膜,可以

用于印刷布线板、模块基板等。更具体地来讲，本发明的薄膜，可以作为例如称为可挠印刷布线板的、前述的印刷布线板的导电体层和基体材料之间的粘接剂层；或者作为印刷布线板的基板的上下侧的保护膜、多层电路板的层间绝缘膜；或者作为导体图形的保护层的覆盖膜、用于在相当于地线部分的多层印刷基板(有机材料制、无机材料制)的最外面赋予高频率电路形成层的绝缘膜等，用于电子部件的制造。

实施例

下面，通过实施例更详细地说明本发明。本发明不受这些实施例的限制。需要说明的是，实施例中配合量的单位，只要没有特别说明，就为重量份。

实施例 1~2、比较例 1~5

以表 1 所示的配合配制了树脂组合物的清漆。然后，由得到的清漆形成薄膜，按照下面的评价 1~9 进行试验，将结果示于表 1。

评价 1(介电特性)

在作为支持体的带脱模剂薄膜(硅酮类脱模剂、PET 膜)上，使用刮刀涂敷机、缝口模头涂敷机或微照相凹板涂敷机进行涂敷，以使其固化后的厚度为 2~90 μm ，干燥后得到未固化的薄膜。

然后，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 30 分钟、100 $^{\circ}\text{C}$ 60 分钟、150 $^{\circ}\text{C}$ 60 分钟、180 $^{\circ}\text{C}$ 60 分钟的条件使其固化，从支持体剥离后，用加热至 150 $^{\circ}\text{C}$ 的玻璃板夹持、做成平坦的状态，得到薄膜。在该固化膜上，进一步叠加相同组成的未固化的薄膜，进行真空加热固化。将得到的薄膜加工成宽 1.5mm、长 80mm、厚 0.5mm，作成试样。

在室温下，用空心共振器(设备名：摄动法介电体测定装置、关东电子应用开发(株)制)测定了试样的介电常数、介质损耗因数。将结果示于表 1。

评价 2(涂敷厚度)

在各种厚度的电解铜箔(2、5、12、18 及 35 μm)上，使用微照相凹板涂敷机涂敷得到的清漆，以使其固化后的厚度为 2~90 μm 。然后，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 30 分钟、100 $^{\circ}\text{C}$ 60 分钟、150 $^{\circ}\text{C}$ 60 分钟、180 $^{\circ}\text{C}$ 60 分钟的条件使其固化。评价了带铜箔薄膜在无卷曲下可以维持的树脂层的涂敷厚度。将结果示于

表 1。

评价 3(剥离强度)

在各种厚度的电解铜箔(2、5、12、18 及 35 μm)上涂敷得到的清漆，在 90 $^{\circ}\text{C}$ 使其干燥，然后，在 150 $^{\circ}\text{C}$ 使其固化，得到树脂层的厚度为 50 μm 的带铜箔薄膜。按照 JIS C5016 8.3 测定得到的带铜箔薄膜的剥离强度，将结果示于表 1。需要说明的是，所谓铜断裂，是指在与薄膜剥离之前铜本身断裂了。

评价 4(剪切粘接强度)

用与评价 1 同样的方法得到的未固化薄膜，按照 JIS C6481 5.7 进行评价。使用此时未固化薄膜厚度为 30 μm 的材料。基板的宽度设定为 20mm，胶合长度也设定为 20mm。使用 PMID(聚酰亚胺)厚度为 250 μm 、其它为 1mm 厚的材料。将结果示于表 1。

评价 5(保存性)

将在用与评价 1 同样的方法得到的 PET 上制成的未固化的薄膜(厚度为 30 μm)，在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、65~85RH%的环境下放置规定的时间后，在 FR-4 上重叠，用夹子固定住。在该状态下放入 150 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中，20 分钟后取出，看其是否从 PET 基板剥离。另外，从 PET 基板剥离，夹在 Al 和 Al 之间在 150 $^{\circ}\text{C}$ 固化 20 分钟，测定其搭接剪切强度。只要在初期值的 $\pm 5\%$ 以内，就设定为无变化。将该时间表示为保存性。将结果示于表 1。

评价 6(转印性)

将在用与评价 1 同样的方法得到的 PET 上制作好的未固化的薄膜(厚度为 30 μm)放置在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、65~85RH%的环境下，然后，在 FR-4 上重叠，用箍固定住，在该状态下放入 150 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中，20 分钟后取出，看其是否从 PET 基板剥离。将结果示于表 1。

评价 7(绝缘击穿电压)

在 500 μm 的铜箔上，粘贴用与评价 1 同样的方法得到的厚度为 30 μm 的未固化薄膜，在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 20 分钟。在铜面上软焊接导线，浸渍在硅油中。使在直径 20mm 的不锈钢球上安装有导线的电极在薄膜上接地，以每秒 100V 升高电压至电流流动。将电流流动的电压设定为绝缘击穿电压，挪动位置测定 5 次，求出平均值。将结果示于表 1。

评价 8(吸水率)

将用与评价 1 同样的方法得到的厚 125 μm 、大小为 100 \times 100mm 的固化薄膜在 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 小时，求出初始重量。然后，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 、85RH%下放置 24 小时，由重量变化求出吸水率。将结果示于表 1。

评价 9(焊锡回流)

在 260 $^{\circ}\text{C}$ 的焊锡浴中，将用与评价 1 同样的方法得到的厚 25 μm 、大小为 20 \times 20mm 的固化膜浸渍 10 秒，反复进行 3 次，观察外观的隆起、裂缝等的有无。将结果示于表 1。

表 1

组成		实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
		(重量份)						
(A)	环氧树脂 1	100						
	环氧树脂 2		100					
	环氧树脂 3			100				
	环氧树脂 4				100	100		
	环氧树脂 5				100	70		
	环氧树脂 6						60	
	环氧树脂 7						100	
	环氧树脂 8							100
(B)	乙酰化苯酚 酚醛清漆树脂	50	155					
	固化剂(酸酐 1)				80	80	80	
	固化剂(酸酐 2)							80
(C)	六甲撑二异氰酸酯		315					
	固化剂(2-乙基-4-甲基咪唑)	3	9	3	3	3	3	3

成膜辅助剂(二乙烯基苯)		67	102					
引发剂(1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯)		3	9					
溶剂(丁酮)		97	340		90	90	100	100
评价 1:		介电特性						
介电常数	1GHz	2.52	2.71	2.9	3.0	3.3	3.3	3.3
	2 GHz	2.52	2.69	3.0	3.0	3.4	3.4	3.2
	5 GHz	2.43	2.68	3.3	3.0	3.5	3.3	3.2
介质损耗 因数 ($\tan \delta$)	1GHz	0.0087	0.0109	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
	2 GHz	0.0091	0.0104	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02
	5 GHz	0.0095	0.0098	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02
评价 2:		涂敷厚度(μm)						
铜箔厚度 (μm)	35	5~90	5~90	不均匀	不均匀	不均匀	不均匀	不均匀
	18	5~50	5~50	"	"	"	"	"
	12	3~20	3~20	不可涂敷	不可涂敷	不可涂敷	不可涂敷	不可涂敷
	5	3~15	3~15	"	"	"	"	"
	2	2~10	2~10	"	"	"	"	"
评价 3:		剥离强度(N/cm)						
铜箔厚度 (μm)	35	5~8	5~10	10<	10<	10<	10<	10<
	18	5~8	5~10	10<	—	—	—	—
	12	铜断裂	铜断裂	—	—	—	—	—
	5	铜断裂	铜断裂	—	—	—	—	—
	2	铜断裂	铜断裂	—	—	—	—	—
评价 4:		剪切粘接强度(Kg/cm^2)						
粘附体	聚酰亚胺	20	20	20	30	30	20	20
	AL/AL	80	80	80	100	100	80	80
	铁/铁	80	80	120	130	110	90	90

	玻璃环氧 树脂基 板: 无铜	70	60	120	130	110	80	60
评价 5:		薄膜的保存性(at25℃)						
	期间	9 个月	9 个月	4 小时	8 小时	8 小时	6 小时	6 小时
评价 6:		薄膜的转印性(at150℃)						
	铜箔	能	能	不能	不能	不能	不能	不能
	聚酰亚胺	能	能	不能	不能	不能	不能	不能
	玻璃环氧树脂基板: 无铜	能	能	不能	不能	不能	不能	不能
评价 7:		绝缘击穿电压(DC、单位 Kv)						
		20	20	60	60	90	90	100
评价 8:		吸水率(24 小时)wt%						
		0.2	0.3	0.3	0.4	0.3	0.2	0.2
评价 9		焊锡回流(260℃/10 秒浸渍); 外观						
评价 薄膜厚度 (25μm)		无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常

*溶剂表示相对于固体成分的重量%

*环氧树脂 1:具有苯酚骨架和联苯骨架的酚醛清漆型环氧树脂。式(1')中 n =1~1.2 的物质。

*环氧树脂 2: 重均分子量为 39000, 并且具有羟基的双官能团性直链状环氧树脂。环氧当量为 12000g/当量, 数均分子量为 14500。

*环氧树脂 3: 大日本インキ化学工業社製 EP828

*环氧树脂 4: 大日本インキ化学工業社製 EP1001

*环氧树脂 5: 大日本インキ化学工業社製 EP1007

*环氧树脂 6: 日本化薬社製 EOCN1020

*环氧树脂 7: ジャパンエポキシレジン社製 YX4000H

*环氧树脂 8: 大日本インキ化学工業社製 HP4032D

*乙酰化苯酚酚醛清漆树脂(n: m=1: 1)

*酸酐 1: ジャパンエポキシレジン社製 YH306

*酸酐 2: 大日本インキ化学工業社製 B650

*二乙烯基苯: 新日鉄化学(株)製 DVB960

如表 1 所示, 可以确认, 利用本发明的组合物形成的薄膜, 介电特性优良。另一方面, 利用现有的组合物形成的薄膜, 其特性为: 介电常数(5GHz)为 3.0 以上、介质损耗因数(5GHz)为 0.02 以上。另外, 可以确认, 即使是薄膜厚度薄到 2 μ m 的物质, 也具有表 1 所示的充分的电、物理特性。

实施例 3~10、比较例 6~7

以表 2 中所示的配合配制成添加有无机填充物的树脂组合物的清漆。然后, 由得到的清漆形成薄膜, 按照上述评价 1 及 2~9、以及下面的评价 10~13 进行试验。将结果示于表 2。

评价 10(薄膜成形性)

使用缝口模头涂敷机, 在 PET 上制作了 20~200 μ m 的薄膜。可以制作干燥厚度精度为 \pm 5%的未固化膜。将结果示于表 2。

评价 11(薄膜的卷绕性)

将 10m 未固化膜(厚 30 μ m)卷绕在 37mm 的芯上, 然后展开, 观察薄膜上的裂缝等。将结果示于表 2。

评价 12(热传导率)

利用添加有热传导性填充物的实施例 6 及 7 的树脂组合物的清漆, 按照评价 1 的方法得到的 100 μ m 厚的固化膜, 将得到的固化膜热传导性利用 NETZSCH 社製 LFA447Nanoflash 算出热扩散系数, 变换成热传导率。将结果示于表 2。

评价 13(不需要的辐射吸收性)

使用网络分析器(アジレント・テクノロジー社製、8757D Scalar Network Analyzer/E8247C PSG CW Signal Generator), 按照图 1 的模式图, 评价了不需要的辐射吸收性。电磁波吸收测定使用自由空间法, 如图 1 所示, 将测定试样(由添加有作为无机填充物铁素体的实施例 8 的树脂组合物的清漆按照评价 1 的方法得到的固化膜: 100 μ m 厚), 在距离发送天线 30cm

的位置测定反射衰减量 S_{11} ，由此求出电波吸收特性。将结果示于表 2。

表 2

组成		实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
		(重量份)				
树脂组合物固体成分	实施例 1	100	100	100	100	100
	实施例 2					
	比较例 2					
(D)	钛酸钡	380	420			
	氧化钛			380		
	氮化铝				380	
	氮化硼					400
	铁素体					
分散助剂(硅烷偶合剂)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
评价 1:		介电特性				
介电常数	5GHz	10	20	7	—	—
介质损耗因数(tan δ)	5GHz	0.010	0.005	0.006	—	—
评价 4		剪切粘接强度(Kg/cm ²)				
粘附体	聚酰亚胺*	5	3	5	3	5
	铁/铁	15	10	15	10	7
	玻璃环氧基板: 无铜	10	10	10	7	5
评价 5:		薄膜的保存性(at25°C)				
	期间	4 个月	4 个月	4 个月	4 个月	4 个月
评价 6:		薄膜的转印性(at150°C): 表示 25°C 保存后的转印性。				
	铜箔	能	能	能	能	能
	聚酰亚胺	能	能	能	能	能
	玻璃环氧基板: 无铜	能	能	能	能	能
评价 7:		绝缘击穿电压(DC、单位 Kv)				
		15	10	10	10	10
评价 8:		吸水率(24 小时)wt%				

	0.2	0.3	0.3	0.3	0.5
评价 9:	焊锡回流(260°C/10 秒浸渍): 外观				
评价薄膜厚度(100 μ m)	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常
评价 10:	薄膜的成形性				
20 μ m~200 μ m	能	能	能	能	能
评价 11:	薄膜的卷绕性				
纸管径: 37mm	能	能	能	能	能
评价 12:	热传导率(W)				
评价薄膜厚度(100 μ m)	—	—	—	7	10

组成		实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 6	比较例 7
		(重量份)				
树脂组合物固体成分	实施例 1	100				
	实施例 2		100	100		
	比较例 2				100	100
(D)	钛酸钡		380	420	380	420
	氧化钛					
	氮化铝					
	氮化硼					
	铁素体	420				
分散助剂(硅烷偶合剂)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
评价 1:		介电特性				
介电常数	5GHz	—	12	20	10	20
介质损耗因数(tan δ)	5GHz	—	0.010	0.005	0.6	0.3
评价 4		剪切粘接强度(Kg/cm ²)				
粘附体	聚酰亚胺*	5	7	5	10	7
	铁/铁	15	15	12	—	—
	玻璃环氧基板: 无铜	7	15	12	15	10
评价 5:		薄膜的保存性(at25°C)				

期间	4个月	9个月	9个月	6小时	6小时
评价6:	薄膜的转印性(at150°C): 表示25°C保存后的转印性。				
铜箔	能	能	能	能	能
聚酰亚胺	能	能	能	能	能
玻璃环氧基板: 无铜	能	能	能	能	能
评价7:	绝缘击穿电压(DC、单位 Kv)				
	5	15	10	15	10
评价8:	吸水率(24小时)wt%				
	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
评价9:	焊锡回流(260°C/10秒浸渍): 外观				
评价薄膜厚度(100μm)	无异常	无异常	无异常	无异常	无异常
评价10:	薄膜的成形性				
	能	能	能	不能	不能
评价11:	薄膜的卷绕性				
纸管径: 37mm	能	能	能	不能	不能
评价12:	热传导率(W)				
评价薄膜厚度(100μm)	—	—	—	—	—

*钛酸钡(介电常数 75、 $\tan\delta$ 0.05): 平均粒径 2μm、

*氧化钛: 石原産業株式会社製、平均粒径 1μm、

*氮化硼: 电化学工業社製(SP-2)平均粒径 0.8(±0.4)μm、

*不需要的辐射材料(铁素体): 戸田工業株式会社製、平均粒径 0.5μm、

*氮化铝: 电化学工業製(WF)、平均粒径 3μm。

如表2所示, 利用添加有本发明的无机填充物的树脂组合物形成的薄膜, 确认介电特性优良。另一方面, 利用现有的组合物形成的薄膜, 确认能形成薄型的薄膜, 同时没有较大地损伤粘接性之外的特性, 利用无机填充物能赋予所希望的特性。

依据本发明, 可以提供在高频率区域(1~5GHz)中形成具有低介质损耗因数的固化物的环氧树脂组合物, 使用该树脂组合物得到的薄膜, 与近年来的信息的高速、大容量传送相适应, 并且能有助于印刷布线板等的薄型

化、高密度化。另外，依据本发明，可以提供通过添加无机填充物形成可以赋予所希望的电、物理性质、加工性优良的环氧树脂组合物。使用该环氧树脂组合物得到的薄膜，由于除所希望的电、物理性质之外，其绝缘性、粘接性也优良，因此，对例如多层印刷布线板的层间绝缘膜等是有用的。

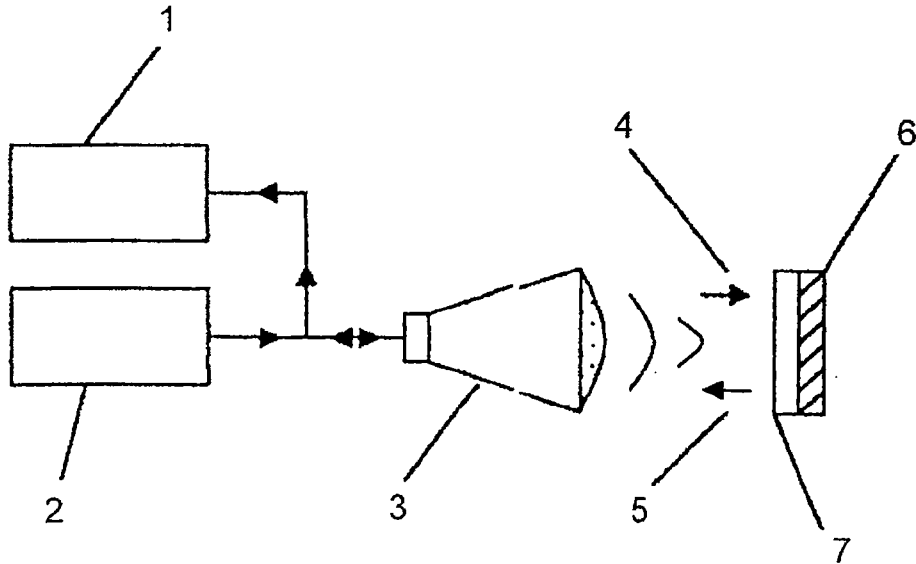


图 1

频率与衰减量

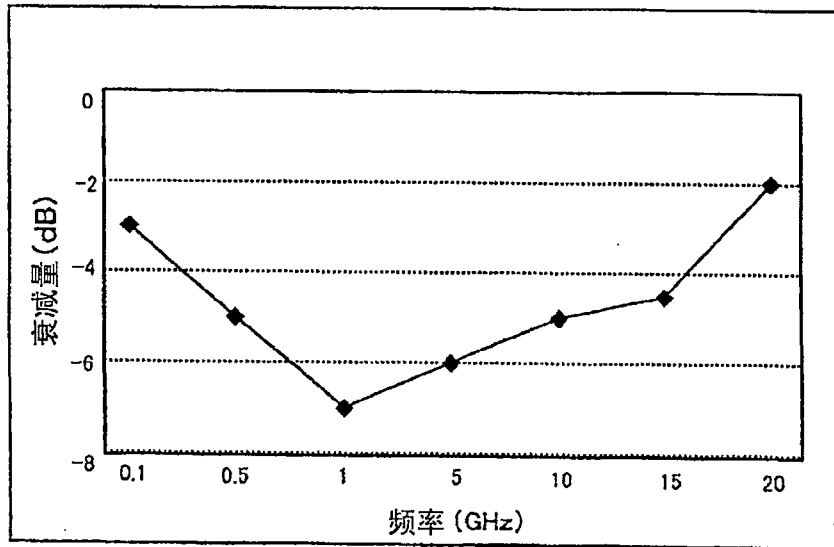


图 2