



(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 201412864 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102126274

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08L63/00 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

C08L71/12 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/14 日本

2012-202804

(71)申請人：田村製作所股份有限公司 (日本) TAMURA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：棚橋祐介 TANAHASHI, YUSUKE (JP)；石坂將暢 ISHIZAKA, NOBUAKI (JP)；

柿內直也 KAKIUCHI, NAOYA (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

熱硬化性樹脂組成物、B階段（半硬化階段）化的樹脂薄膜、金屬箔、覆銅箔板及多層增層基板
THERMOSETTING RESIN COMPOSITIONS, RESIN FILMS IN B-STAGE, METAL FOILS, COPPER
CLAD BOARDS AND MULTI LAYER BUILD-UP BOARDS

(57)摘要

[課題]提供一種環氧系熱硬化性樹脂，其具有彎曲性並可薄膜絕緣層化，且具有可與無鹵 FR-4 匹敵之可靠性、加工特性，而且真空壓製時樹脂流動少。[解決手段]一種熱硬化性樹脂組成物，係含有(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂、(b)具有醚基之芳香族二胺化合物、(c)重量平均分子量 Mw 在 50000 以下之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及(d)苯氧基樹脂。令(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂及(b)二胺化合物之合計量為 100 重量份時，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂之合計量在 15 重量份以上且在 100 重量份以下。



(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 201412864 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102126274

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08L63/00 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

C08L71/12 (2006.01)

C08G59/50 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/14 日本

2012-202804

(71)申請人：田村製作所股份有限公司 (日本) TAMURA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：棚橋祐介 TANAHASHI, YUSUKE (JP)；石坂將暢 ISHIZAKA, NOBUAKI (JP)；

柿內直也 KAKIUCHI, NAOYA (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

熱硬化性樹脂組成物、B階段（半硬化階段）化的樹脂薄膜、金屬箔、覆銅箔板及多層增層基板
THERMOSETTING RESIN COMPOSITIONS, RESIN FILMS IN B-STAGE, METAL FOILS, COPPER
CLAD BOARDS AND MULTI LAYER BUILD-UP BOARDS

(57)摘要

[課題]提供一種環氧系熱硬化性樹脂，其具有彎曲性並可薄膜絕緣層化，且具有可與無鹵 FR-4 匹敵之可靠性、加工特性，而且真空壓製時樹脂流動少。[解決手段]一種熱硬化性樹脂組成物，係含有(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂、(b)具有醚基之芳香族二胺化合物、(c)重量平均分子量 Mw 在 50000 以下之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及(d)苯氧基樹脂。令(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂及(b)二胺化合物之合計量為 100 重量份時，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂之合計量在 15 重量份以上且在 100 重量份以下。

發明摘要

※ 申請案號：102/126274

※ 申請日：102 7 23

※IPC 分類：

C08L 63/00 (2006.01)

79/08 (2006.01)

71/12 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

H05K 1/63 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱硬化性樹脂組成物、B階段(半硬化階段)化的樹脂薄膜、金屬箔、覆銅箔板及多層增層基板

THERMOSETTING RESIN COMPOSITIONS, RESIN FILMS IN B-STAGE, METAL FOILS, COPPER CLAD BOARDS AND MULTI LAYER BUILD-UP BOARDS

【中文】

[課題]提供一種環氧系熱硬化性樹脂，其具有彎曲性並可薄膜絕緣層化，且具有可與無鹵FR-4匹敵之可靠性、加工特性，而且真空壓製時樹脂流動少。

[解決手段]一種熱硬化性樹脂組成物，係含有(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂、(b)具有醚基之芳香族二胺化合物、(c)重量平均分子量Mw在50000以下之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及(d)苯氧基樹脂。令(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂及(b)二胺化合物之合計量為100重量份時，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂之合計量在15重量份以上且在100重量份以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）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)

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)

熱硬化性樹脂組成物、B階段(半硬化階段)化的樹脂薄膜、金屬箔、覆銅箔板及多層增層基板

THERMOSETTING RESIN COMPOSITIONS, RESIN FILMS IN B-STAGE, METAL FOILS, COPPER CLAD BOARDS AND MULTI LAYER BUILD-UP BOARDS

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於一種樹脂流動較少的熱硬化性樹脂組成物以及使用其所製出之B階段化的樹脂薄膜、塗佈於金屬箔一面之B階段化的例如附接著劑之銅箔及覆銅箔板等，該熱硬化性樹脂組成物可使用在接著劑、預浸材、塗料等，並可製作以撓性基板用基底材料或主要以撓性基材為核心材料的增層基板及鋁等作為基底的金屬基底基板，並且，本發明可使用在可彎曲且高耐熱性、高接著強度、高可靠性的高密度撓性增層印刷接線板用途、一次成形基板用途及放熱基板用途等，由其所製得的印刷接線板可使用在可攜式機器及LED基板、模組基板等。

【先前技術】

發明背景

[0002]近年，誠如在可攜式機器之高機能化及以液晶電視為代表的薄型化上可見，使用在其等機器的印刷接線板及模組基板皆要求薄型化加上高機能化。自習知該等印刷接線板即有一部分在使用撓性印刷接線板。

[0003] 習知，可彎曲且無基材的撓性基板用材料除聚醯亞胺系材料以外，一般係於黏合片材使用經羧基改質之橡膠或以熱可塑性樹脂、苯氧基樹脂等為改質材料的環氧樹脂系接著劑。該等亦使用在覆銅箔板及被覆層。但，該等材料一般雖於成形後少有樹脂流動，但Tg低且可靠性亦不及剛性材料。

[0004] 本申請人在專利文獻1(特願2011-170165)中揭示了一種熱硬化性樹脂組成物，其含有液狀環氧樹脂、軟化點在130℃以下之固體環氧樹脂、具有苯甲酸酯基且主鏈上具有聚亞甲基之芳香族二胺化合物、Tg在200℃以上且重量平均分子量Mw在50000以下之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂、及Tg在130℃以上之苯氧基樹脂。

先前技術文獻

專利文獻

[0005] 專利文獻1：特願2011-170165

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0006] 但，材料上B階段化的樹脂薄膜之熔融黏度較低，因此在真空壓製之成形中樹脂流動增多，且難以控制板厚精度。

又，即便在全聚醯亞胺撓性配線板中，沒有適合於與之適用的增層材料實為現狀。

[0007] 因此，現無充分滿足該等要求的材料，尤其尚缺

具有撓性基板用材料的特長之彎曲性、薄膜絕緣層又同時具有可匹敵無鹵FR-4之可靠性、加工特性且樹脂流動少的環氧系撓性基板材料。在此所謂的加工特性係例如雷射通孔加工性、去膠渣蝕刻性等。

[0008]本發明課題在於提供一種具有某程度的彎曲性及薄膜絕緣層化，且具有匹敵無鹵FR-4之可靠性、加工特性並且真空壓製時樹脂流動少的環氧系熱硬化性樹脂。

[0009]又，本發明課題在於提供一種使用上述熱硬化性樹脂之撓性基板材料，及提供一種與純鋁等金屬之接著強度優異的放熱基板用接著材料。此外，本發明課題在於提供一種使用該等之高密度撓性增層印刷接線板、模組基板及放熱基板。

用以解決課題之手段

[0010]本發明之熱硬化性樹脂組成物之特徵在於：含有(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂、(b)具有醚基之芳香族二胺化合物、(c)重量平均分子量Mw在50000以下之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及(d)苯氧基樹脂；且令前述(a1)液狀環氧樹脂、前述(a2)固體環氧樹脂及前述(b)二胺化合物之合計量為100重量份時、前述(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與前述(d)苯氧基樹脂之合計量在15重量份以上且在100重量份以下。

[0011]又，本發明係有關於一種由前述熱硬化性樹脂組成物所製成之B階段化的樹脂薄膜。

[0012]又，本發明係有關於一種設有B階段化的樹脂薄

膜之金屬箔及覆銅箔板。

[0013]此外，本發明係有關於一種使用前述熱硬化性樹脂組成物作為層間絕緣材料而製造的多層增層基板。

發明效果

[0014]過去，就無基材之撓性基板用材料而言，沒有可以完全滿足彎曲性、可靠性、加工性及真空壓製後之流動性的材料。

[0015]在本發明中發現，為了以不使可靠性、加工性降低而實現環氧樹脂之彎曲性提升，可藉由併用苯氧基樹脂及可溶性聚醯亞胺樹脂而達成。

[0016]又發現，為了減少真空壓製後的流動性，可藉由環氧樹脂及芳香族二胺化合物反應獲得之二級羥基與芳香族二胺化合物中之醚基間的氫鍵結、及芳香環之 π - π 電子相互作用，使分子間力增強，樹脂組成物的視分子量增大且熔融黏度提高而達成。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0017]((a1)液狀環氧樹脂及(a2)固體環氧樹脂)

在本發明中，(a1)液狀環氧樹脂係在25℃下為液狀的環氧樹脂，(a2)固體環氧樹脂係在25℃下為固體的環氧樹脂。

只要兩者皆為具有2個以上環氧丙基之環氧樹脂，即可依目的適宜選擇。理想上，作為液狀環氧樹脂可舉如雙A

型環氧樹脂、雙F型環氧樹脂、酚醛苯酚型環氧樹脂、及萘型環氧樹脂。又，作為固體環氧樹脂可舉如酚醛苯酚型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、及二環戊二烯型環氧樹脂等。該等可單獨使用或可將2種以上組合使用。

[0018]又，併用液狀環氧樹脂及固體環氧樹脂係因為雖宜使用固體環氧樹脂以使硬化物性接近FR-4樹脂，但如此一來即難以使硬化時的樹脂組成物整體成為均勻的熔融狀態。爰此，藉由使用在常溫下仍為液狀的環氧樹脂使熔融連續進行以達上述目的。

[0019]液狀環氧樹脂的黏度在25℃下為1.0～120Pa·s為佳，以1.2～100Pa·s更佳。惟，該黏度係使用E型黏度計所測出之值定義。

[0020]液狀環氧樹脂及固體環氧樹脂之比率宜從要求的特性及半硬化狀態下的柔軟性之觀點來決定。所以，該最佳併用比例未必得設限制。但，令兩者的合計量為100重量份時，液狀環氧樹脂之比率佔20～50重量份為佳。

[0021]((b)具有醚基之芳香族二胺化合物)

具有醚基之芳香族二胺系硬化劑與聚醯亞胺薄膜及鋁等金屬基底之接著強度優異，並且藉由環氧樹脂及芳香族二胺化合物反應獲得之二級羥基與芳香族二胺化合物中之醚基間的氫鍵結、及芳香環之 π - π 電子相互作用，使分子間力增強，使樹脂組成物視分子量增大且熔融黏度提高，因此可減少真空壓製後的流動性。

[0022]該硬化劑具體上可舉1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)、

2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、及4,4'-二胺基二苯基醚等。

[0023]在本發明之組成物中，令(a1)液狀環氧樹脂的環氧基當量數及(a2)固體環氧樹脂的環氧基當量數之合計值為1時，以活性氫當量數而言(b)芳香族二胺化合物的使用量為0.95～1.50最佳。

[0024]在此，各環氧樹脂的環氧基當量數如下：

各環氧樹脂的各環氧基當量數＝(組成物中之各環氧樹脂重量(固體成分重量))／(各環氧樹脂的各環氧基當量)。

[0025](b)芳香族二胺化合物的活性氫當量數如下：

(b)芳香族二胺化合物的活性氫當量數＝(組成物中之二胺化合物重量)／(二胺化合物的活性氫當量)。

[0026]令環氧樹脂的環氧基當量數(合計值)為1時，芳香族二胺化合物的活性氫當量數為兩者之比率(不名數)，故以下式計算：

(芳香族二胺化合物的活性氫當量數)／(環氧樹脂的環氧基當量數(合計值))。

[0027]該等可單獨使用、或使用2種以上、又或進一步與其他二胺硬化劑組合使用。

[0028]((c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂)

(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂可溶於組成物製造時使用之有機溶劑的聚醯亞胺樹脂。(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂以具有高T_g、低C.T.E、優異的薄膜物性、及優異的接著性能者為佳。就分子量而言，從製成清漆時的相溶性觀點看

2

2

2

2



2

2

2

化劑進行反應的可能性，又因分子鏈長，常表現出可塑劑性的舉動，製成硬化物時的彎曲性佳。又，亦與環氧樹脂同樣地，具有藉由苯氧基樹脂中所含之二級羥基與芳香族二胺化合物中之醚基間的氫鍵結、及芳香環之 $\pi - \pi$ 電子相互作用，可使分子間力增強、樹脂組成物視分子量增大且熔融黏度提高進而減少真空壓製後之流動性的效果。

[0034] 苯氧基樹脂在硬化時必須均勻熔融，因此以成形溫度以下之 T_g 為佳。成形溫度未必得設限定，但因係環氧樹脂組成物，故通常係 180°C 以下的成形溫度。此時，苯氧基樹脂之 T_g 在 180°C 以下為佳。

[0035] 苯氧基樹脂亦可使用市售者，可舉例如 YL6954BH30(三菱化學公司製、 $T_g 130^\circ\text{C}$)、PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、 $T_g 146^\circ\text{C}$)、及 PHENOTOHTO YP-70(新日鐵化學公司製、 $T_g 84^\circ\text{C}$)等。

[0036] 令(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂及(b)芳香族二胺化合物之合計量為100重量份時，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂之合計量可在15重量份以上之範圍作選擇。此乃因為在低於15重量份時，組成物之接著強度及可撓性的效果少，故定在15重量份以上。由此觀點看來，定在25重量份以上更佳。又，其一旦超過100重量份，作為薄膜的斷裂強度即降低，因此定在100重量份以下為佳，在50重量份以下更佳。

[0037] (c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及(d)苯氧基樹脂之比率無特別限定。但，令(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及(d)

苯氧基樹脂之合計量為100重量份時，從在(擬似)相溶狀態下使前述含有溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂的全部構成成分硬化之觀點看來，(d)苯氧基樹脂之量在30重量份以上為佳，在50重量份以上更佳，在60重量份以上最佳。又，從發揮(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之作用的觀點看來，(d)苯氧基樹脂之量在95重量份以下為佳，在90重量份以下更佳。

[0038]((e)填料)

填料可依照組成物所要求之物性添加或不添加。就填料而言，具體上以氧化鋁(熱傳導率32W/mK)、氮化鋁(熱傳導率150W/mK)、氮化硼(熱傳導率33-55W/mK)、及氮化矽(熱傳導率20W/mK)等為適合。惟，若是以薄膜厚之放熱性為目的，單體之熱傳導率雖低但亦可使用氧化矽(熱傳導率1.3W/mK)、氫氧化鋁(熱傳導率7.1W/mK)等。

[0039]該填料添加的主要目的在於使作為放熱基板用接著劑使用時之熱傳導率提升，故該等填料之選擇相當適合。

[0040]令(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂、(b)芳香族二胺化合物、(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及(d)苯氧基樹脂之合計量為100體積份時，(e)填料之量可依照所要求之物性例如熱傳導率來決定。一般而言，填料之量未特別定下限，惟從使填料物性發揮之觀點看來宜在1體積%以上。又，從保持組成物物性之觀點看來，填料之量宜在200體積%以下。又，放熱特性與熱傳導率及厚度相關，故宜斟酌兩要素來決定添加量。就具體的熱傳導率而言，有機系放

熱材料多要求在2W/mK以上，因此，由此觀點填料之量宜在100體積份以上。

[0041](添加劑)

又，本發明之組成物可因應需求併用硬化促進劑。作為硬化促進劑，可使用各種咪唑類等一般性物品。主要係從反應速度及適用期之觀點來選擇。

[0042]例如有：2-甲基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苯甲基-2-甲基咪唑、1-苯甲基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、偏苯三甲酸1-氰乙基-2-十一基咪唑鎧鹽、偏苯三甲酸1-氰乙基-2-苯基咪唑鎧鹽、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-十一基咪唑基-(1')]-乙基對稱三吡啶、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基對稱三吡啶異三聚氰酸加成物、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、2,3-二氫-1H-吡咯[1,2-a]苯并咪唑、4,4'-亞甲基雙(2-乙基-5-甲基咪唑)及TPP等。

[0043]此外，本發明之組成物可在賦予阻燃性之目的下添加阻燃劑。就無鹵之阻燃劑而言，有縮合型磷酸酯類、磷氮烯類、多磷酸鹽類、及HCA(9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物)衍生物等，無特別限定。

[0044]可使用在本發明之熱硬化性樹脂組成物的溶媒無特別限定，以將NMP(N-甲基吡咯啉酮)及 γ -丁內酯等高沸點溶劑與環己酮及MEK(甲基乙基酮)等中、低沸點溶劑

組合尤佳。此外可舉如DMF(二甲基甲醯胺)、DMAC(二甲基乙醯胺)。

[0045]藉由使本發明之熱硬化性樹脂組成物進行B階段化，可獲得樹脂薄膜。即，以上所述之本發明之樹脂組成物可藉由一般方法如以與之適合的混合有機溶劑稀釋製成清漆，因應需求將之以模具塗佈機等塗佈至經脫模處理之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(PET薄膜)上並加以乾燥，來製造B狀態的熱硬化性樹脂薄膜。B階段係使樹脂組成物成半硬化之狀態。

[0046]又，藉由將本發明之熱硬化性樹脂組成物塗覆於金屬箔，可製造附接著劑之金屬箔。作為該金屬箔，可舉如經表面粗化之銅箔、鋁箔，以銅箔尤佳。

[0047]本發明之樹脂薄膜及RCC亦可使用在作為具有剛性核心或FPC核心之增層多層板的HDI材料而具有雷射通孔等非貫通通孔的印刷接線板。

實施例

[0048]以下藉由實施例來說明本發明。

(實施例1)

調製由115重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、115重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、95重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製、)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之

苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，而調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0049](實施例2)

調製由105重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、105重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、115重量份之2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷BAPP(SEIKA公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之PHENOTOHTO 苯氧基樹脂ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0050](實施例3)

調製由115重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、115重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、95重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、110重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO YP-70(新日鐵化學公司製)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固

體成分40重量%的樹脂清漆。

[0051](實施例4)

調製由110重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、110重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、50重量份之2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷BAPP(SEIKA公司製)、55重量份之三亞甲基雙(4-胺基苯甲酸酯)CUA-4(IHARA化學工業公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0052](實施例5)

調製由115重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、115重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、95重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、200重量份之氫氧化鋁HIGILITE H-42M(昭和電工公司製)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%

的樹脂清漆。

[0053](比較例1)

調製由235重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、90重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0054](比較例2)

調製由235重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、90重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0055](比較例3)

調製由115重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、115重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、95重量份之三亞甲基雙(4-胺基苯甲酸

酯)CUA-4(IHARA化學工業公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0056](比較例4)

調製由100重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、100重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、135重量份之三聚氰胺改質苯酚酚醛樹脂(DIC公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0057](比較例5)

調製由115重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、115重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、95重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製)、500重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調

整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0058](比較例6)

調製由115重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、115重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、95重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、110重量份之NIPOL1072(日本ZEON公司製)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0059](比較例7)

調製由85重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、85重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、65重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製)、325重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、583重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0060](比較例8)

調製由100重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON

850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、100重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、125重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製、)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0061](比較例9)

調製由120重量份之雙酚A型環氧樹脂EPICLON 850-S(DIC公司製、環氧基當量188)、120重量份之苯酚酚醛型環氧樹脂EPICLON N-770(DIC公司製、環氧基當量188)、85重量份之1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)TPE-R(SEIKA公司製)、200重量份之可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-0163(PI技術研究所公司製、樹脂固體成分20重量%)、367重量份之苯氧基樹脂PHENOTOHTO ERF-001M30(新日鐵化學公司製、樹脂固體成分30重量%)、及25重量份之HCA(三光公司製)所構成之混合物，調整出樹脂固體成分40重量%的樹脂清漆。

[0062]關於前述各例樹脂清漆中之含填料者及含橡膠者，以三輥機均勻分散。以模具塗佈機將該等塗佈於經脫模處理之25 μ m聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(PET薄膜)上，並在120℃之溫度下加以乾燥，製造出厚度51 μ m之呈B狀態的熱

硬化性樹脂薄膜(A)。揮發份係調整成5wt%。又，作為保護薄膜，積層有聚乙烯薄膜(PE薄膜)。

[0063]將之切成300mm×300mm，與18 μ m之無表面處理的銅箔重疊，饋入至真空壓製機，在180℃×120分且1MPa下進行加熱・加壓(真空度5torr)成形(成形物(1))。

[0064]同樣地處理而與有接腳之銅箔重疊，饋入至真空壓製機，在180℃×120分且1MPa下進行加熱・加壓(真空度5torr)成形(成形物(2))。

[0065]另一方面，於25 μ m厚之全聚醯亞胺覆銅箔板(銅箔18 μ m)形成電路及穿孔，對導體進行黑色氧化銅處理後，於此面將上述薄膜(A)剝離保護薄膜並對兩面進行積層。此外，於兩面重疊銅箔，將之饋入至真空壓製機，在180℃×90分且1MPa下進行加熱・加壓(真空度1torr)成形。於冷卻取出後，利用正形遮罩法以CO₂雷射形成預定孔徑的隱蔽介層。

[0066]以過錳酸去膠渣溶液進行表面粗化，並將孔內底部之殘存樹脂亦溶解除去。對此附加無電鍍銅0.5 μ m及電鍍銅20 μ m，進行180℃×30分之後烘。在此進行電路形成，製作出增層層一側1層的4層增層多層印刷接線板(PWB(I))。

[0067]PWB(II)係依照PWB(I)之製造方法所製作之JPCA-HD01之測試圖案基板。

絕緣可靠性：高溫高濕偏移試驗85℃×85%RH, DC=30V, 10E6 Ω 以上之時間

[0068]上述各例之各參數顯示於表1、表2。又，各例之

特性評估結果顯示於表3、表4。

[0069]樹脂流動量：將成形物(1)之銅箔蝕刻，測定出從原尺寸增加之樹脂層的最大值。

雷射加工性：從CO₂雷射加工後之孔徑、頂徑/底徑、介層底樹脂殘量判定。

去膠渣蝕刻性：從過錳酸去膠渣後之樹脂殘量與表面粗度及粗面均勻性判定。

[0070][表1]

項目	化學名	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
(a1) 液狀環氧樹脂	雙酚A型環氧樹脂	115	105	115	110	115
(a2) 固體環氧樹脂	苯酚醛型環氧樹脂	115	105	115	110	115
(b) 具有醚基之芳香族二胺化合物	1,3-雙(4-胺基苯氧基苯)	95	-	95	-	95
(b) 具有醚基之芳香族二胺化合物	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷	-	115	-	50	-
其他芳香族二胺硬化劑	三亞甲基雙(4-胺基苯甲酸酯)	-	-	-	55	-
酚醛苯酚樹脂硬化劑	三聚氰胺改質苯酚醛樹脂	-	-	-	-	-
(c) Mw ≤ 50000之 溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂	可溶性聚醯亞胺樹脂	40	40	40	40	40
(d) 苯氧基樹脂	磷改質苯氧基樹脂	110	110	-	110	110
(d) 苯氧基樹脂	雙酚A型/雙酚F型 共聚合苯氧基樹脂	-	-	110	-	-
其他高分子量成分	含羧基之丙烯酸丁二烯橡膠	-	-	-	-	-
(e) 填料	氫氧化鋁	-	-	-	-	200
其他(阻燃劑)	9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物	25	25	25	25	25
(c)+(d) / (a1)+(a2)+(b) [重量份]		46/100	46/100	46/100	46/100	46/100
(b)之活性氫當量數/ (a1)+(a2)之環氧當量數		1.06	1.00	1.06	1.01	1.06

[0071][表2]

項目	化學名	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	比較例 8	比較例 9
(a1) 液狀環氧樹脂	雙酚A型環氧樹脂	235	-	115	100	115	115	85	100	120
(a2) 固體環氧樹脂	苯酚醛型 環氧樹脂	-	235	115	100	115	115	85	100	120
(b) 具有醚基之芳香族 二胺化合物	1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯	90	90	-	-	95	95	65	125	85
(b) 具有醚基之芳香族 二胺化合物	2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯 基]丙烷	-	-	-	-	-	-	-	-	-
其他芳香族二胺硬化劑	三亞甲基雙(4-胺基苯甲酸酯)	-	-	95	-	-	-	-	-	-
酚醛苯酚樹脂硬化劑	三聚氰胺改質苯酚醛型樹 脂	-	-	-	135	-	-	-	-	-
(c) Mw ≤ 50000之溶劑 可溶性聚醯亞胺樹脂	可溶性聚醯亞胺樹脂	40	40	40	40	-	40	65	40	40
(d) 苯氧基樹脂	磷改質苯氧基樹脂	110	110	110	110	150	-	175	110	110
(d) 苯氧基樹脂	雙酚A型/雙酚F型共聚合苯 氧基樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(e) 填料	氮氧化鋁	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(c)+(d)/(a1)+(a2)+(b) [重量份]		46/100	46/100	65/100	75/100	46/100	12/100	102/100	46/100	46/100
(b)之活性氮當量數/ (a1)+(a2)之環氧當量數		0.99	0.99	0.99	1.02	1.06	1.06	0.98	1.61	0.91

[0072][表3]

項目		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
耐折性 (MIT R=0.38)	成形物(1) 蝕刻	380	330	460	350	240
	成形物(1) 蝕刻	142	145	134	140	144
Tg(℃):TMA法	α 1	68	63	72	69	40
	α 2	170	175	190	185	165
C.T.E (ppm/℃)	銅箔	1.2	1.2	1.2	1.2	1.0
剝離強度 (kN/m)	(18 μ m)					
樹脂流動量(mm)	成形物(1)	8	9	10	10	8
熱傳導率(W/mK)	成形物(1) 蝕刻	0.2	0.2	0.2	0.2	2.2
雷射閃光法	斷裂強度 (MPa)	83	85	75	78	92
	拉伸(%)	10	11	14	10	3
薄膜物性						
CO ₂ 雷射加工性	PWB(I)	○	○	○	○	△
去膠渣蝕刻性	PWB(I)	○	○	○	○	△
絕緣可靠性 (時間)	PWB(Ⅱ)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000

[0073][表4]

項目		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	比較例8	比較例9
耐折性 (MIT R=0.38)	成形物(Ⅰ) 蝕刻	400	320	450	350	420	550	750	410	230
	Tg(℃):TMA法	110	156	126	150	135	126	152	106	148
C.T.E (ppm/℃)	α 1	82	62	79	69	79	86	58	88	62
	α 2	200	175	190	185	176	160	165	205	175
剝離強度 (kN/m)	銅箔 (18 μm)	1.2	1.2	1.2	1.2	0.5	1.2	1.2	1.0	1.2
樹脂流動量 (mm)	成形物(Ⅰ)	13	6	42	36	8	25	4	3	9
熱傳導率 (W/mK) 雷射閃光法	成形物(Ⅰ) 蝕刻	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
薄膜物性	斷裂強度 (MPa)	75	85	82	80	70	65	35	52	81
	拉伸(%)	10	7	6	6	11	12	20	11	9
CO ₂ 雷射加工性	PWB(Ⅰ)	△	×	○	○	○	○	△	○	△
去膠渣蝕刻性	PWB(Ⅰ)	△	×	○	○	○	○	△	○	△
絕緣可靠性(時間)	PWB(Ⅱ)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	325

[0074](實施例6)

與實施例1同樣地進行試驗。惟，令(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂及(b)二胺化合物之合計量為100重量份時，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂之合計量為15重量份。即在實施例1中，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之量為14重量份且(d)苯氧基樹脂量為35重量份。該結果與實施例1同樣地樹脂流動量、雷射加工性、及去膠渣蝕刻性皆優異。結果顯示於表5、表6。

[0075](實施例7)

與實施例1同樣地進行試驗。惟，令(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂及(b)二胺化合物之合計量為100重量份時，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂之合計量為100重量份。即在實施例1中，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之量為86重量份且(d)苯氧基樹脂量為238重量份。該結果與實施例1同樣地，樹脂流動量、雷射加工性、及去膠渣蝕刻性皆優異。

[0076](實施例8)

與實施例1同樣地進行試驗。惟，令(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂之合計量為100重量份時，(d)苯氧基樹脂之量為30重量份。即在實施例1中，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之量為105重量份且(d)苯氧基樹脂量為45重量份。該結果與實施例1同樣地，樹脂流動量、雷射加工性、及去膠渣蝕刻性皆優異。

[0077](實施例9)

與實施例1同樣地進行試驗。惟，令(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂之合計量為100重量份時，(d)苯氧基樹脂之量為95重量份。即在實施例1中，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂之量為8重量份且(d)苯氧基樹脂量為142重量份。該結果與實施例1同樣地，樹脂流動量、雷射加工性、及去膠渣蝕刻性皆優異。

[0078](實施例10)

與實施例1同樣地進行試驗。惟，令(a1)液狀環氧樹脂的環氧基當量數與(a2)固體環氧樹脂的環氧基當量數之合計值為1時，以活性氫當量數而言將(b)芳香族二胺化合物之量定為0.95。該結果與實施例1同樣地，樹脂流動量、雷射加工性、及去膠渣蝕刻性皆優異。

[0079](實施例11)

與實施例1同樣地進行試驗。惟，令(a1)液狀環氧樹脂的環氧基當量數與(a2)固體環氧樹脂的環氧基當量數之合計值為1時，以活性氫當量數而言將(b)芳香族二胺化合物之量定為1.50。該結果與實施例1同樣地，樹脂流動量、雷射加工性、及去膠渣蝕刻性皆優異。

[0080][表5]

項目	化學名	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11
(a1) 液狀環氧樹脂	雙酚A型環氧樹脂	115	115	115	115	118	102
(a2) 固體環氧樹脂	苯酚酚醛型環氧樹脂	115	115	115	115	119	103
(b) 具有醚基之芳香族二胺化合物	1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯	95	95	95	95	88	120
(b) 具有醚基之芳香族二胺化合物	2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷						
其他芳香族二胺硬化劑	三亞甲基雙(4-胺基苯甲酸酯)						
酚醛苯酚樹脂硬化劑	三聚氰胺改質苯酚醛樹脂						
(c) Mw ≤ 50000之 溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂	可溶性聚醯亞胺樹脂	14	86	105	8	40	40
(d) 苯氧基樹脂	磷改質苯氧基樹脂	35	238	45	142	110	110
(d) 苯氧基樹脂	雙酚A型/雙酚F型 共聚合苯氧基樹脂						
其他高分子量成分	含羧基之丙烯酸丁二烯橡膠						
(e) 填料	氮氧化鋁						
其他(阻燃劑)	9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物	25	25	25	25	25	25
(c)+(d) / (a1)+(a2)+(b) [重量份]		15/100	100/100	46/100	46/100	46/100	46/100
(b)之活性氫當量數/ (a1)+(a2)之環氧當量數		1.06	1.06	1.06	1.06	0.95	1.50

[0081][表6]

項目		實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11
耐折性 (MIT R=0.38)	成形物(1) 蝕刻	120	560	345	510	375	410
	成形物(1) 蝕刻	145	153	162	134	143	140
Tg(℃) :TMA法	α 1	70	63	58	70	66	69
	α 2	158	173	152	185	169	172
C.T.E (ppm/℃)	銅箔	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	剝離強度 (kN/m)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
樹脂流動量(mm)	樹脂流動量(mm)	10	4	6	10	8	10
	熱傳導率(W/mK)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
雷射閃光法	雷射閃光法	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	斷裂強度 (MPa)	86	91	85	78	83	85
薄膜物性	拉伸(%)	6	14	11	13	10	8
	CO ₂ 雷射加工性	○	○	○	○	○	○
去殘渣蝕刻性	去殘渣蝕刻性	○	○	○	○	○	△
	絕緣可靠性(時間)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000

[0082]如以上所述，依據本發明，可作為在真空壓製時樹脂流動少、可彎曲、高耐熱性、高接著強度且高可靠性的高密度撓性增層印刷接線板、高密度薄物增層印刷接線板及放熱基板使用，而且由其所製得之印刷接線板可使用在可攜式機器及LED基板等。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵在於含有(a1)液狀環氧樹脂、(a2)固體環氧樹脂、(b)具有醚基之芳香族二胺化合物、(c)重量平均分子量Mw在50000以下之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂及(d)苯氧基樹脂；且令前述(a1)液狀環氧樹脂、前述(a2)固體環氧樹脂及前述(b)二胺化合物之合計量為100重量份時，前述(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與前述(d)苯氧基樹脂之合計量在15重量份以上且在100重量份以下。
2. 如請求項1之組成物，其中前述(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂係具有苯基茛烷部分之已完全醯亞胺化的可溶性聚醯亞胺樹脂。
3. 如請求項1或2之組成物，其更含有(e)填料，前述(e)填料係由選自於氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、氧化矽及氫氧化鋁所構成群組中之一種以上材質構成。
4. 一種B階段化的樹脂薄膜，係由如請求項1至3中任一項之組成物製成者。
5. 一種金屬箔，係設有如請求項4之B階段化的樹脂薄膜者。
6. 一種覆銅箔板，係設有如請求項4之B階段化的樹脂薄膜者。
7. 一種多層增層基板，含有層間絕緣材料，該層間絕緣材料係由如請求項1至3中任一項之熱硬化性樹脂組成物

所構成。