

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96147302

※ 申請日期： 96.12.11

※IPC 分類：H05K 1/16 (2006.01)

H01G 4/12 (2006.01)

H01G 4/33 (2006.01)

G08L 79/08 (2006.01)

G08L 63/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

複合式有機封裝劑

COMPOSITE ORGANIC ENCAPSULANTS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

CDA 管理有限責任公司

CDA PROCESSING LIMITED LIABILITY COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MECONNAHEY, MIRIAM D.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 約翰 D 桑莫司
SUMMERS, JOHN D.
2. 武藤 勉
MUTOH, TSUTOMU

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006年12月12日；60/874,598

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於組合物，及該等組合物用於保護塗層、尤其電子裝置之保護塗層的用途。本發明係關於一種經複合式封裝劑塗佈且嵌入印刷線路板中之箔上燒製(fired-on-foil)陶瓷電容器。

六、英文發明摘要：

This invention relates to compositions, and the use of such compositions for protective coatings, particularly of electronic devices. The invention concerns a fired-on-foil ceramic capacitors coated with a composite encapsulant and embedded in a printed wiring board.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1A-1G)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

120	極圖案
130	介電層
140	電極圖案
150	封裝劑層

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於組合物及該等組合物用於保護塗層之用途。在一實施態樣中，該等組合物係用於保護電子裝置結構，尤其是嵌入式箔上燒製(fired-on-foil)陶瓷電容器，以避免暴露於印刷線路板處理化學品中，及用於環境保護。

【先前技術】

電子電路需要被動電子組件，諸如電阻器、電容器及電感器。近來趨向於將被動電子組件嵌入或整合至有機印刷電路板(PCB)中。將電容器嵌入印刷電路板中之操作可減小電路尺寸及改良電路效能。然而，嵌入式電容器必須滿足高可靠性要求以及諸如高產量及高效能之其他要求。滿足可靠性要求包含通過加速壽命測試。一種該加速壽命測試係使含有嵌入式電容器之電路在85%之相對濕度、85°C及5伏特之偏壓下暴露1000小時。絕緣電阻之任何顯著下降將造成失效。

嵌入印刷電路板中之高電容陶瓷電容器尤其適用於去耦合應用。高電容陶瓷電容器可藉由"箔上燒製"技術形成。箔上燒製電容器可藉由例如 Felten 之美國專利第 6,317,023B1 號中所揭示之厚膜方法或例如 Borland 等人之美國專利申請案第 20050011857 A1 號中所揭示之薄膜方法形成。

厚膜之箔上燒製陶瓷電容器係藉由沈積一厚膜電容器介電材料層於一金屬箔基板上，繼而沈積頂部銅電極材料於該厚膜電容器介電層之上，且隨後在銅厚膜燒製條件下(諸如

在氮氣氣氛中、於900-950°C下歷時10分鐘之峰值時段)進行燒製而形成。

該電容器介電材料在燒製後應具有高介電常數(K)，以允許製造適用於去耦化之小型高電容電容器。藉由將高介電常數粉末("功能相")與玻璃粉末混合且使該混合物分散於厚膜絲網印刷媒介物中，可形成高K厚膜電容器介電質。

在燒製厚膜介電材料期間，該介電材料之玻璃組份在達到峰值燒製溫度前軟化，且流動、聚結、封裝該功能相，最終形成一單片陶瓷/銅電極薄膜。

接著將含有箔上燒製電容器之箔層壓至一預浸體(prepreg)介電層上，電容器組件朝下形成一內層，且可對金屬箔進行蝕刻以形成該電容器及任何相關電路之箔電極。現可藉由習知印刷線路板方法將含有箔上燒製電容器之內層併入一多層印刷線路板中。

經燒製之陶瓷電容器層可含有某程度之孔隙率，以及，若經受因不良操作所引起之撓曲力，可承受一些微裂紋。該孔隙率及該等微裂紋使得濕氣得以滲入陶瓷結構中，及當暴露於加速壽命測試中之偏壓及溫度時，可導致低絕緣電阻及失效。

在印刷電路板製造過程中，含有箔上燒製電容器之箔亦可能暴露於苛性鹼剝離光阻化學品及一棕色或黑色氧化物處理。該處理通常用於改良銅箔與預浸體之黏著力。其係由銅箔在高溫下多次暴露於苛性鹼溶液及酸溶液組成。該等化學品可侵蝕及部分溶解電容器介電玻璃及摻雜劑。該損壞往往導致介電質上之離子表面沈積，此在電容器暴露

於濕氣時導致低絕緣電阻。該降級亦危及電容器之加速壽命測試。

經封裝之電容器一旦嵌入，則其在下游處理步驟(諸如與回流焊循環或過度模塑烘焙循環相關之熱偏移)期間保持完整性亦為重要的。在結構之多個界面中之任一者上或在其自身層內發生之分層及/或破裂可因提供濕氣滲透入總成中之通道而破壞嵌入式電容器之完整性。

需要一種用以矯正該等問題之方法。已嘗試各種用於改良嵌入式被動元件之方法。用於加固嵌入式電阻器之封裝劑組合物之一實例可見於Felten之美國專利6,860,000中。

【發明內容】

本發明係關於揭示一種經複合式封裝劑塗佈且嵌入印刷線路板中之箔上燒製之陶瓷電容器。揭示多層封裝劑組合物，其包含：

(a)一第一層(直接接觸電容器元件之層)，其由具有2重量%或更低吸水率之聚醯亞胺；視情況之電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑中之一或多者；及一或多種有機溶劑製成。該等組合物具有約300°C或更低之固化溫度。視情況，可將受阻疏水性環氧樹脂添加至該組合物中。

(b)一第二層(直接形成於第一層之上)，其包含具有2重量%或更低吸水率之含環氧基之環烯烴樹脂；一或多種具有小於2重量%或更低吸水率之酚系樹脂；環氧化催化劑；視情況之電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑中之一或多者；及一或多種有機溶劑。該等組合物具有約300°C或更

低之固化溫度。

相繼塗覆該第一層及該第二層，且在固化時形成一固結之兩層複合式塗層。

揭示組合物，其包含：具有2%或更低吸水率之聚醯亞胺；視情況之一或多種電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑；及有機溶劑。該等組合物具有約300°C或更低之凝固溫度。

亦揭示組合物，其包含：具有2%或更低吸水率之含環氧基之環烯烴樹脂；環氧化催化劑；視情況之一或多種電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑；及有機溶劑。該等組合物具有約300°C或更低之固化溫度。

本發明亦針對一種使用兩層封裝劑來封裝箔上燒製之陶瓷電容器之方法，其中第一層包含具有2%或更低吸水率之聚醯亞胺；視情況之一或多種電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑；以及有機溶劑。第二層包含具有2%或更低吸水率之含環氧基之環烯烴樹脂；一或多種具有2%或更低吸水率之酚系樹脂；環氧化催化劑；視情況之無機電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑中之一或多者；及一或多種有機溶劑，從而提供未經固化之組合物。在塗覆之間直接使用烘焙步驟相繼塗覆該兩種組合物，以封裝箔上燒製之陶瓷電容器。接著在等於或小於約300°C之溫度下使該封裝劑固化。

可將含有有機材料之本發明組合物作為封裝劑塗覆至任何其他電子組件，或與無機電絕緣填充劑、消泡劑及著色

劑混合，且作為封裝劑塗覆至任何電子組件。

根據慣例，圖式之各種部件不必按比例繪製。各種部件之尺寸可擴大或縮小以便更清楚地說明本發明之實施例。

【實施方式】

本發明提供一種用於塗佈一或多種嵌入式箔上形成之陶瓷電容器的有機兩層封裝劑組合物，該兩層封裝劑包含一第一封裝劑層及一第二封裝劑層，其中該第一封裝劑層包含(a)聚醯亞胺且該第二封裝劑層包含(c)含環氧基之環烯烴樹脂、(d)酚系樹脂、(e)環氧化催化劑；且其中該等嵌入式箔上形成之陶瓷電容器包含一電容器元件及一預浸體，其中該第一封裝劑層與該電容器元件直接接觸且該第二封裝劑層與該第一封裝劑層直接接觸。

該第一封裝劑層至少部分地覆蓋該電容器元件。較佳地，該第一封裝劑層大體上或完全地覆蓋該電容器元件。該第二封裝劑層至少部分地覆蓋該第一封裝劑層。較佳地，該第二封裝劑層大體上或完全地覆蓋該第一封裝劑層或該第一封裝劑層及該電容器元件之剩餘部分。

揭示一種經複合式封裝劑塗佈且嵌入印刷線路板中之箔上形成之陶瓷電容器。複合式封裝劑之塗覆及處理經設計以與印刷線路板及積體電路(IC)封裝方法相容。該封裝劑在嵌入結構前後向箔上燒製之電容器提供保護以免受濕氣及印刷線路板製造成化學品的影響，且調節由電容器元件及有機組件之相對熱膨脹係數的固定差異所產生之機械應力而不分層。該複合式封裝劑至箔上形成(通常為箔上燒製)

之陶瓷電容器的塗覆使得嵌入印刷線路板內之電容器通過在85°C、85%相對濕度及5伏特DC偏壓條件下進行之1000小時加速壽命測試。

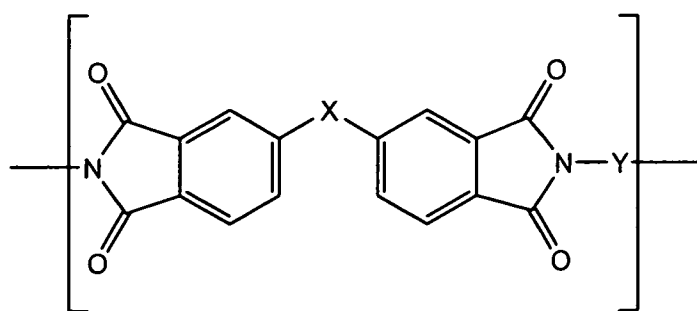
揭示多層封裝劑組合物，其包含一第一封裝劑層及一第二封裝劑層。該第一封裝劑層及該第二封裝劑層係由厚膜組合物形成。

第一封裝劑層

第一封裝劑層(與電容器元件直接接觸且至少部分地覆蓋該電容器元件之層)包含具有2%或更低吸水率之聚醯亞胺；有機溶劑；及視情況之無機電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑染料中之一或多者。吸水率之量係藉由ASTM D-570測定，該ASTM D-570係一種為熟習此項技術者所知之方法。視情況，可將受阻疏水性環氧樹脂添加至該組合物中。該第一封裝劑層係由包含如下所述之最小量之聚醯亞胺及有機溶劑的厚膜組合物形成。聚醯亞胺係以15至30重量百分比範圍存在於厚膜組合物中。在一實施例中，該聚合物係以厚膜組合物總重量之18至23重量百分比範圍存在。

申請者確定最穩定聚合物基質係藉由使用亦具有2%或更低、較佳1.5%或更低、更佳1%或更低之低吸濕率的聚醯亞胺來達成。用於該等組合物中的具有1%或更低吸水率之聚合物傾向於提供具有較佳保護特性之固結材料。

一般而言，本發明之聚醯亞胺組份可由以下通式表示，



其中X可等於 $C(CF_3)_2$ 、 SO_2 、O、化學鍵、 $C(CF_3)$ 苯基、 $C(CF_3)CF_2CF_3$ 、 $C(CF_2CF_3)$ 苯基(及其組合)；且其中Y係衍生自包含0至30莫耳百分比之含酚二胺之二胺組份，該含酚二胺係選自由下列各物組成之群：2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷(6F-AP)、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯(HAB)、2,4-二胺基苯酚、2,3-二胺基苯酚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基-聯苯、2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷及其混合物。

適用於構成二胺組份之剩餘部分(亦即構成約70至100莫耳百分比之總二胺組份的部分)的二胺可為氟化二胺。在一實施例中，該等二胺係選自由下列各物組成之群：3,4'-二胺基二苯基醚(3,4'-ODA)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)、3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、3,3'-二胺基二苯基砜、3,3'-二甲基聯苯胺、3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,2'-雙-(對胺基苯基)六氟丙烷、雙(三氟甲氧基)聯苯胺(TFMOB)、2,2'-雙(五氟乙氧基)聯苯胺(TFEOB)、2,2'-三氟甲基-4,4'-氧基二苯胺(OBABTF)、2-苯基-2-三氟甲基-雙(對胺基苯基)甲烷、2-苯基-2-三氟甲基-雙(間胺基苯基)甲烷、2,2'-雙(2-七氟異丙氧基-四氟乙氧基)聯苯胺(DFPOB)、2,2-雙(間胺基苯基)

六氟丙烷 (6-FmDA)、2,2-雙(3-胺基-4-甲基苯基)六氟丙烷、3,6-雙(三氟甲基)-1,4-二胺基苯(2TFMPDA)、1-(3,5-二胺基苯基)-2,2-雙(三氟甲基)-3,3,4,4,5,5,5-七氟戊烷、3,5-二胺基三氟甲苯(3,5-DABTF)、3,5-二胺基-5-(五氟乙基)苯、3,5-二胺基-5-(七氟丙基)苯、2,2'-二甲基聯苯胺(DMBZ)、2,2',6,6'-四甲基聯苯胺(TMBZ)、3,6-二胺基-9,9-雙(三氟甲基)二苯并呋喃(6FCDAM)、3,6-二胺基-9-三氟甲基-9-苯基二苯并呋喃(3FCDAM)、3,6-二胺基-9,9-二苯基二苯并呋喃及其混合物。該等二胺可單獨使用或彼此組合使用。

一般而言，本發明者發現，若約30莫耳百分比以上之二胺組份為含酚二胺，則聚醯亞胺可易受非所要吸水率之影響。因而，本發明之二胺組份通常可包含約0至約30莫耳百分比之有效含酚二胺。在一實施例中，二胺係以1至25莫耳百分比範圍存在。

本發明之聚醯亞胺係藉由使合適二酸酐(或合適二酸酐之混合物，或其相應二酸二酯、二酸鹵化物酯或四羧酸)與一或多種選定二胺反應而製備。二酸酐組份與二胺組份之莫耳比較佳介於0.9與1.1之間。較佳地，可以約1.01至1.02之莫耳比使用略微莫耳過量之二酸酐或二胺。可添加諸如鄰苯二甲酸酐之封端劑以控制聚醯亞胺之鏈長度。

一些據發現適用於本發明之實踐(亦即製備聚醯亞胺組份)的二酸酐可為3,3',4,4'-二苯基碓四羧酸二酐(DSDA)、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酸酐(6-

FDA)、1-苯基-1,1-雙(3,4-二羧基苯基)-2,2,2-三氟乙烷二酸酐、1,1,1,3,3,4,4,4-八氟-2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丁烷二酸酐、1-苯基-2,2,3,3,3-五氟-1,1-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酸酐、4,4'-氧雙苯二甲酸酐(ODPA)、2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酸酐、2,2'-雙(3,4-二羧基苯基)-2-苯乙烷二酸酐、2,3,6,7-四羧基-9-三氟甲基-9-苯基二苯并呋喃二酸酐(3FCDA)、2,3,6,7-四羧基-9,9-雙(三氟甲基)二苯并呋喃二酸酐(6FCDA)、2,3,6,7-四羧基-9-甲基-9-三氟甲基二苯并呋喃二酸酐(MTXDA)、2,3,6,7-四羧基-9-苯基-9-甲基二苯并呋喃二酸酐(MPXDA)、2,3,6,7-四羧基-9,9-二甲基二苯并呋喃二酸酐(NMXDA)及其組合。該等二酸酐可單獨使用或彼此組合使用。

第一封裝劑層厚膜組合物包含有機溶劑。溶劑或溶劑混合物之選擇將部分地視組合物中所用之樹脂而定。任何所選擇之溶劑或溶劑混合物必須使該等樹脂溶解且在(例如)暴露於低溫時不易分離。溶劑之示範性列舉係選自由下列各物組成之群：松脂醇、醚醇類、環醇類、醚乙酸酯類、醚類、乙酸酯類、環內酯類及芳族酯類。根據本發明之實踐已知適用之溶劑包括同時具有以下兩者之有機液體：(i) 介於以下數字中任何兩者之間且包括該兩者的漢森(Hanson)極性溶解度參數：2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9及3.0；以及(ii)範圍介於以下數字中任何兩者之間且包括該兩者的正常沸點：200、210、220、230、240、250及260°C。在本發明之一實施例中，適用溶

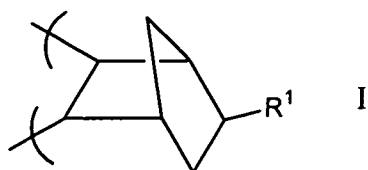
劑係選自一或多種二元酸酯溶劑，其包括(但不限於)DuPont DBE®溶劑，包括丁二酸二甲酯、戊二酸二甲酯及己二酸二甲酯。其他適用溶劑包括丙二醇二乙酸酯(PGDA)、Dowanol® PPh、丁基卡必醇乙酸酯、卡必醇乙酸酯及該等溶劑之混合物。可添加共溶劑，其限制條件為組合物仍為可溶的，絲網印刷中之效能不受不良影響，且儲存壽命亦不受不良影響。

第二封裝劑層

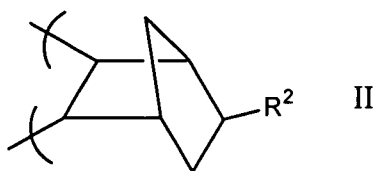
第二封裝劑層(直接形成於第一層上)係由厚膜組合物形成，該厚膜組合物包含具有2重量%或更低吸水率之含環氧基之環烯烴樹脂；一或多種具有2重量%或更低吸水率之酚系樹脂；環氧化催化劑及一或多種有機溶劑；視情況之電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑中之一或多者。該等組合物具有約300°C或更低之固化溫度。處理厚膜組合物以移除有機溶劑且使厚膜層固化。

第二封裝劑層至少包含含環氧基之環烯烴樹脂、酚系樹脂及環氧化催化劑。用於形成第二封裝劑層之厚膜組合物進一步包含有機溶劑。第二封裝劑層由含環氧基之環烯烴樹脂組成，該含環氧基之環烯烴樹脂係選自由下列各物組成之群：經環氧基改質之聚降冰片烯(Epoxy-PNB)、二環戊二烯環氧樹脂及其混合物。較佳地，組合物中所用之Epoxy-PNB樹脂(可以Avatrel™2390購自Promerus)或二環戊二烯環氧樹脂應具有1%或更低之吸水率。該等含環氧基之環烯烴樹脂係可交聯的。

本發明之組合物可包括 Epoxy-PNB 聚合物，該 Epoxy-PNB 聚合物包含式 I 及式 II 之分子單元：



其中 R^1 係獨立地選自氫及 (C_1-C_{10}) 烷基。術語"烷基"包括彼等具有 1 至 10 個碳原子具有直鏈、支鏈或環狀構型之烷基。烷基之示範性列舉包括甲基、乙基、丙基、異丙基及丁基；及具有可交聯部位之 PNB 聚合物，該等可交聯部位如由式 II 之分子單元所示：



其中 R^2 為附掛可交聯環氧基，且 Epoxy-PNB 聚合物中式 II 分子單元與式 I 分子單元之莫耳比大於 0 至約 0.4，或大於 0 至約 0.2。PNB 聚合物中之可交聯環氧基提供一部位，在該處該聚合物可與本發明組合物中之一或多種交聯劑在使該等組合物固化時進行交聯。在該 PNB 聚合物上僅需要少量可交聯部位來提供對固化材料之改良。舉例而言，該等組合物可包括具有大於 0 至約 0.1 之如上定義之莫耳比的 Epoxy-PNB 聚合物。

需要具有 2% 或更低吸水率之酚系樹脂與環氧基反應以得到有效耐濕材料。可與可交聯聚合物一起使用之可用作熱交聯劑的酚系樹脂之示範性列舉包括二環戊二烯酚系樹

脂及環烯烴與酚系物縮合之樹脂。二環戊二烯酚系樹脂(以 Durite® ESD-1819購自 Borden)係較佳者。

申請者亦已觀測到在組合物中使用可交聯 Epoxy-PNB 聚合物可提供優於相應不可交聯 PNB 聚合物之重要性能優勢。在熱固化期間該 Epoxy-PNB 聚合物與交聯劑進行交聯之能力可使黏合劑基質穩定，提高經固化塗佈組合物之 Tg、增加其耐化學性或增加其熱穩定性。

使用在環境溫度下不具反應性之環氧化催化劑對於提供可交聯組合物在使用前之穩定性而言係重要的。該催化劑為熱固化期間與酚系物之環氧化反應提供催化活性。滿足該等要求之催化劑為二甲基苄胺，且滿足該等要求之潛在催化劑為乙酸二甲基苄胺，其為二甲基苄胺與乙酸之反應產物。

該等組合物包括有機溶劑。溶劑或溶劑混合物之選擇將部分地視組合物中所用之反應性樹脂而定。任何所選擇之溶劑或溶劑混合物必須使該等樹脂溶解且在(例如)暴露於低溫時不易分離。溶劑之示範性列舉係選自由下列各物組成之群：松脂醇、醚醇類、環醇類、醚乙酸酯類、醚類、乙酸酯類、環內酯類、芳族酯類及其混合物。

一般而言，將厚膜組合物混合且接著藉由三輥研磨機進行摻合。通常將糊狀物以漸增量之壓力輥軋三次或三次以上，直至達到合適分散度。在輥軋後，可藉由添加溶劑將糊狀物調配至印刷黏度要求。

藉由多種標準固化方法來達成糊狀物或液體組合物之固

化，該等方法包括對流加熱、強力通風對流加熱、氣相冷凝加熱、傳導加熱、紅外線加熱、感應加熱或熟習此項技術者所知之其他技術。

聚合物向本發明之組合物提供之一優勢為相對低之固化溫度。可用等於或小於 190°C 之溫度經合理之時間段使該等組合物固化。此係特別有利的，因為其與印刷線路板製程相容且避免銅箔氧化或對組件性質之破壞或降級。

應瞭解， 190°C 溫度並非固化概況中可達到之最高溫度。舉例而言，亦可使用高達約 270°C 之峰值溫度用短波紅外線固化來固化該等組合物。術語"短波紅外線固化"係定義為提供經自數秒至數分鐘範圍內之時段具有高溫度尖峰之固化概況。

聚合物向本發明之組合物提供之另一優勢為在使用印刷線路板或IC封裝基板層壓製程結合至預浸體時與該預浸體相對高之黏著力。此允許提供可靠之層壓製程及足夠之黏著力以防止在後續製程或使用中發生分層。

本發明之封裝劑糊狀組合物可進一步包括一或多種金屬黏著劑。較佳金屬黏著劑係選自由下列各物組成之群：聚羥基苯基醚、聚苯并咪唑、聚醚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、2-巰基苯并咪唑(2-MB)及苯并三唑。

由上文所述之兩種聚合物類型而製備之複合式封裝劑(兩層封裝劑)利用各聚合物體系之優勢。大體上由聚醯亞胺組成之第一層具備與電容元件之良好黏著力。在回流焊循環期間保持該黏著強度，因為聚醯亞胺之 T_g 高於回流溫

度。該層藉由減少結構在熱循環(作為習知電路板製造方法之一部分)期間分層之趨勢來增強電路可靠性。第二層(或上層)大體上係由疏水性環氧酚系體系組成。該層對封裝劑賦予化學抗性且保護下伏之聚醯亞胺及電容元件免受化學侵蝕，尤其在其中可能使用強酸及強鹼之氧化處理期間。該層亦具有很高疏水性且保護下伏結構以免與水接觸。

以上所揭示之厚膜組合物用於形成兩層封裝劑。該兩層封裝劑係形成於一電容器元件之上。第一封裝劑層形成於電容器元件之上且經處理(通常烘焙)以自厚膜組合物中充分移除有機溶劑，從而使得大體上不剝落之表面用於塗覆第二封裝劑層(厚膜組合物)。第二封裝劑層經處理以移除溶劑達到確保幾乎無缺陷之程度，且隨後經固化以形成兩層有機封裝劑，其中該經固化之兩層有機封裝劑在電容器浸入具有高達30%濃度之硫酸或氫氧化鈉時對其提供保護。因此，形成包含兩層封裝劑之嵌入式電容器。該嵌入式電容器在浸入具有高達30%濃度之硫酸或氫氧化鈉時對電容器提供保護。

如請求項1之封裝劑組合物，其中該封裝劑組合物經固化以形成兩層有機封裝劑，且其中該經固化之兩層有機封裝劑在高溫、濕度及DC偏壓之加速壽命測試中對電容器提供保護。

該兩層有機封裝劑可用於填充將嵌入式電容器之頂電極與底電極分離的蝕刻槽。

本發明之兩層有機封裝劑經固化以形成經固化之有機封裝劑，且其中吸水率為1%或更低。此外，可在小於或等於190°C之溫度下固化第二封裝劑層。第二封裝劑層可經固化以形成經固化之有機兩層封裝劑，且其中該封裝劑對於電容器及電容器之上之預浸體的黏著力大於2磅力/吋。

兩層有機封裝劑可用於形成兩層封裝劑電容器，其中該電容器為嵌入式電容器且其中含有經封裝嵌入式箔上固化電容器之電路板在高溫熱循環期間不分層。

如下提供用於測試本發明之組合物及比較實例的測試程序：

絕緣電阻

使用Hewlett Packard高電阻計量測電容器之絕緣電阻。

溫度濕度偏差(THB)測試

對於嵌入印刷線路板中之陶瓷電容器的THB測試包括將印刷線路板置於一環境腔室中且使電容器暴露於85°C、85%相對濕度及5伏特DC偏壓。每24小時監測電容器之絕緣電阻。將電容器之失效定義為電容器顯示小於50兆歐之絕緣電阻。

棕色氧化物測試

使受測試裝置暴露於Atotech棕色氧化物處理，其具有一系列步驟：(1)於40°C下在4%至8% H₂SO₄溶液中浸泡60秒，(2)於室溫下在軟水中浸泡120秒，(3)於60°C下在具有5%至10%胺之3%至4% NaOH溶液中浸泡240秒，(4)於室溫下在軟水中浸泡120秒，(5)於40°C下在具有添加劑之20

ml/l H_2O_2 及 H_2SO_4 酸中浸泡120秒，(6)於 $40^\circ C$ 下在A部分280 ml/l、B部分40 ml/l之溶液中浸泡120秒，及(7)於室溫下在去離子水中浸泡480秒。

在該測試後接著量測電容器之絕緣電阻且將失效定義為電容器顯示小於50兆歐之絕緣電阻。

封裝劑薄膜吸濕測試

使用ASTM D570方法，其中使用20密耳刮刀將聚醯亞胺溶液塗佈於一盎司銅箔基板上。將該濕塗層於 $190^\circ C$ 下在一強制送風烘箱中乾燥約1小時，以得到2密耳厚度之聚醯亞胺薄膜。為獲得如該測試方法所指定之5密耳以上的厚度，藉由在第二塗佈與第三塗佈之間於一強制送風烘箱中 $190^\circ C$ 下乾燥30分鐘，將另外兩層塗佈於經乾燥之聚醯亞胺薄膜上。將該三層塗層於 $190^\circ C$ 下在一強制送風烘箱中乾燥1小時，且接著在 $-190^\circ C$ 真空烘箱中在氮氣吹掃下乾燥16小時或直至獲得恆定重量。藉由使用市售酸蝕刻技術蝕刻銅而將該聚醯亞胺薄膜自銅基板上移除。自獨立薄膜切割1吋×3吋尺寸之樣品，且將其於 $120^\circ C$ 下乾燥1小時。將該等條帶稱量，且在去離子水中浸沒24小時。將樣品吸乾且稱量以測定重量增加，以便可計算吸水率百分比。亦將薄膜樣品置於一85/85腔室中48小時，以量測樣品在該等條件下之吸水量。

以下術語表含有所用各成份之名稱及縮寫的列表：

6FDA	2,2-雙(3,4-二羧基苯基)1,1,1,3,3,3-六 氟丙烷二酸酐
------	---

TFMB	4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯
6F-AP	2,2'-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷
煙霧狀二氧化矽	可自若干來源(諸如 Degussa)獲得之高表面積二氧化矽。
有機矽氧烷消泡劑	可自 Wacker Silicones Corp.獲得之消泡劑 SWS-203。
PNB	聚降冰片烯 Appear-3000B，購自 Promerus LLC of Brecksville, Ohio；玻璃轉移溫度 330°C，吸濕率 0.03%
Epoxy-PNB	含環氧基之聚降冰片烯，購自 Promerus LLC of Brecksville, Ohio；Mw 為 74,000，Mn 為 30,100
Durite ESD-1819	二環戊二烯酚系樹脂，購自 Borden Chemical, Inc., Louisville, Kentucky。
煙霧狀二氧化矽	可自若干來源(諸如 Degussa)獲得之高表面積二氧化矽。
有機矽氧烷消泡劑	可自 Wacker Silicones Corp.獲得之消泡劑 SWS-203。

實例 1：聚醯亞胺樹脂製備

藉由使用化學亞胺化將聚醯胺酸轉化為聚醯亞胺來製備聚醯亞胺。向一配備氮氣入口、機械攪拌器及冷凝器之乾燥三頸圓底燒瓶中添加 800.45 公克 DMAC、89.98 公克 3,3'-

雙-(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、3.196公克3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯(HAB)及0.878公克鄰苯二甲酸酐(用於控制分子量)。

經1小時向該攪拌之溶液中添加104.87公克3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(DSDA)。聚醯胺酸溶液達到33°C之溫度且在不加熱情況下攪拌16小時。添加119.56公克乙酸酐，繼而添加109.07公克3-甲基吡啶，且將該溶液加熱至80°C歷時1小時。

將溶液冷卻至室溫，且在一摻合器中將該溶液添加至過量甲醇中，以使產物聚醯亞胺沈澱。藉由過濾收集固體，且藉由將該固體於甲醇中再摻合而洗滌2次。將該產物於150°C下在一真空烘箱中以氮氣吹掃乾燥16小時，以得到188.9公克具有46,300之數量平均分子量及93,900之重量平均分子量的產物。聚醯亞胺聚合物之分子量係藉由使用聚苯乙烯標準之尺寸排外層析法獲得。在如NMR分析所測定用於使聚(醯胺酸)化學脫水之條件下將一些酚基團乙醯化。

將聚醯亞胺以20%含固量溶解於丙二醇二乙酸酯(PGDA)/Dowanol® PPh之60/40重量/重量混合物中。

實例2：聚醯亞胺樹脂製備

根據實例1中程序製備基於6FDA、TFMB及6F-AP(75/25胺莫耳比)之聚醯亞胺。產量為178 g，根據GPC分析，數量平均分子量為39,600 g/m，重量平均分子量為84,700 g/m。將聚醯亞胺以25%含固量溶解於DBE-2及DBE-3之

50/50重量/重量共溶劑中。

實例3：自實例2之聚醯亞胺樹脂製備封裝劑

根據以下組成及程序製備基於聚醯亞胺之封裝劑組合物：

材料	重量(g)
來自實例2之聚合物溶液	1185
RSS-1407環氧樹脂	25.5
苯并三唑	5.5

經由600目網篩過濾該溶液以移除未溶解之顆粒。製備薄膜且根據封裝劑薄膜吸濕測試分析顯示0.39%之吸濕率。

實例4：環氧酚系封裝劑製備

使用下列成份及方法製備環氧酚系封裝劑組合物：

環氧介質之製備

成份：

松脂醇	300 g
Avatrel 2390環氧樹脂(AV2390)	200 g

使1公升之樹脂鍋配備一加熱套、機械攪拌器、氮氣吹掃、溫度計及加料口。將松脂醇添加至鍋內且加熱至40°C。在松脂醇達到40°C後，經由加料口將環氧樹脂添加至攪拌之溶劑中。在完成添加後，粉末逐漸溶解以得到黏度適中之澄清且無色之溶液。聚合物完全溶解需要用約兩小時。接著將該介質冷卻至室溫且自反應器排出。藉由將已

知量之介質於150°C下加熱兩小時來分析最終介質之固體含量。藉由該方法測出固體含量為40.33%。亦使用布絡克菲爾德(Brookfield)黏度計2HA、萬能杯及14號軸以10 rpm測出介質黏度為53.2 Pa.S.。

酚系介質之製備

成份：

松脂醇	300 g
Durite ESD-1819 酚系樹脂 (ESD1819)	200 g

使一樹脂鍋配備一加熱套、機械攪拌器、氮氣吹掃、溫度計及加料口。將松脂醇添加至鍋內且預熱至80°C。使用研鉢及研杵將酚系樹脂碾碎，接著在攪拌下添加至該松脂醇中。在完成添加後，粉末逐漸溶解以得到黏度適中之暗紅色溶液。聚合物完全溶解需要用約一小時。接著將該介質冷卻至室溫且自反應器排出。藉由將已知量之介質於150°C下加熱兩小時來分析最終介質之固體含量。藉由該方法測出固體含量為40.74%。亦使用布絡克菲爾德黏度計2HA、萬能杯及14號軸以10 rpm測出介質黏度為53.6 Pa.S.。

製備含有8% Degussa R7200煙霧狀二氧化矽之封裝劑糊狀物：

成份：

環氧介質	12.4 g
酚系介質	12.4 g
Degussa R7200煙霧狀二氧化矽	2.2 g

松脂醇	2.4 g
有機矽氧烷消泡劑	0.2 g
苯并三唑	0.1 g

在一合適容器中將環氧介質、酚系介質、有機矽氧烷及催化劑組合，且手動攪拌約5分鐘以使該等成份均化。接著以三份相等之等分試樣量在手動攪拌下添加二氧化矽，繼而在低速攪動下於各次添加之間進行真空混合。在完成二氧化矽添加後，以中速攪動將粗製糊狀物真空混合15分鐘。在混合後，根據下列程序將該糊狀物三輥研磨：

次數	進料輥壓力 (psi)	裙板輥壓力 (psi)
1	0	0
2	0	0
3	100	100
4	200	100
5	300	200
6	400	300

接著在攪拌下將松脂醇添加至最終糊狀物中，以改變糊狀物之黏度且使其適合於絲網印刷。製備薄膜且根據封裝劑薄膜吸濕程序分析展示0.17%之吸水率。

實例5：含有經封裝陶瓷電容器之陶瓷試樣的製備，封裝劑之化學穩定性的分析

將市售96%氧化鋁基板上之電容器以封裝劑組合物覆蓋且用作測試媒介物，以測定封裝劑對於選定化學品之抗性。按照下列如圖1A至1G示意性說明之方式製備該測試

媒介物。

如圖 1A 所示，將電極材料(得自 E. I. du Pont de Nemours and Company 之 EP 320)絲網印刷於氧化鋁基板上以形成電極圖案 120。如圖 1B 所示，該電極之面積為 0.3 吋×0.3 吋，且含有一突起"指狀物"以允許在隨後階段連接至電極。將該電極圖案在 120°C 下乾燥 10 分鐘且在 930°C 下於銅厚膜氮氣氛燒製條件下進行燒製。

如圖 1C 中所示，將介電材料(得自 E. I. du Pont de Nemours and Company 之 EP 310)絲網印刷於電極上以形成介電層 130。該介電層之面積為約 0.33 吋×0.33 吋，且覆蓋除突起指狀物以外之整個電極。將第一介電層在 120°C 下乾燥 10 分鐘。接著塗覆第二介電層，且亦使用相同條件進行乾燥。在圖 1D 中顯示該介電圖案之平面圖。

如圖 1E 中所示，將銅糊狀物 EP 320 印刷於第二介電層上以形成電極圖案 140。該電極為 0.3 吋×0.3 吋，但包括一於氧化鋁基板上延伸之突起指狀物。將該銅糊狀物在 120°C 下乾燥 10 分鐘。

接著將第一介電層、第二介電層及銅糊狀物電極在 930°C 下於銅厚膜燒製條件下共燒製。

使用圖 1F 中所示之圖案經由一 180 目網篩將實例 3 之封裝劑組合物絲網印刷於除兩個指狀物以外之整個電容器電極及介電質上，以形成一 0.4 吋×0.4 吋之封裝劑層 150。將該封裝劑層於 120°C 下乾燥 10 分鐘。使用實例 4 中製備之調配物經由一 325 目網篩將另一封裝劑層印刷於第一封裝劑層

之上，且於120°C下乾燥10分鐘。在圖1G中顯示最終堆疊之側視圖。接著在一強制送風烘箱中於190°C、氮氣下將該兩層複合式封裝劑烘焙30分鐘。封裝劑之最終固化厚度為約10微米。

在封裝後，電容器之平均電容為40.4 nF，平均損耗因子為1.5%，平均絕緣電阻為2.4千兆歐。接著使試樣經受前述之棕色氧化物測試。處理後之平均電容、平均損耗因子及平均絕緣電阻分別為40.1 nF、1.5%及2.1千兆歐。未經封裝之試樣未通過酸及鹼暴露。

實例6：經封裝之箔上燒製電容器的製備，與預浸體及核心一起層壓以測定黏著強度及分層趨勢

使用下列方法製造箔上燒製之電容器以用作一測試結構。如圖2A中所示，藉由將銅糊狀物EP 320(可得自E.I. du Pont de Nemours and Company)作為預印物塗覆至箔以形成圖案215來預處理1盎司銅箔210，且在930°C下於銅厚膜燒製條件下進行燒製。各預印物圖案為約1.67 cm×1.67 cm。在圖2B中顯示該預印物之平面圖。

如圖2C中所示，將介電材料(可得自E.I. du Pont de Nemours and Company之EP 310)絲網印刷於經預處理箔之預印物上以形成圖案220。該介電層之面積為1.22 cm×1.22 cm，且位於預印物圖案內。將第一介電層在120°C下乾燥10分鐘。接著塗覆第二介電層，且亦使用相同條件進行乾燥。

如圖2D所示，將銅糊狀物EP 320印刷於第二介電層上且

處於該介電質區域內以形成電極圖案 230 且在 120°C 下乾燥 10 分鐘。該電極面積為 0.9 cm×0.9 cm。

接著將第一介電層、第二介電層及銅糊狀物電極在 930°C 下於銅厚膜燒製條件下共燒製。

使用圖 2E 中所示之圖案經由一 180 目網篩將如實例 3 中所述之封裝劑組合物印刷於電容器之上，以形成封裝劑層 240。將該封裝劑於 120°C 下乾燥十分鐘。接著使用實例 4 中製備之糊狀物經一 325 目網篩將一第二封裝劑層直接印刷於第一層上。接著將該兩層結構於 120°C 下烘焙 10 分鐘，接著於 190°C、氮氣下固化 30 分鐘以得到經固結之兩層複合式封裝劑。最終經固化封裝劑之厚度為約 10 微米。在圖 2F 中顯示該結構之平面圖。於 375°F、400 psi 下將箔之組件側層壓至 1080 BT 樹脂預浸體 250 歷時 90 分鐘，以形成圖 2G 中所示之結構。使用 IPC-TM-650 黏著力測試第 2.4.9 號來測試預浸體與封裝劑之黏著力。黏著力結果顯示如下。亦使用一些箔代替銅箔來與 1080 BT 樹脂預浸體及 BT 核心一起層壓。使該等樣品經受 260°C 下之 5 次連續浮焊，每次暴露持續三分鐘，從而測定該結構在熱循環期間分層之趨勢。使用目視檢查來確定是否發生分層。結果顯示如下：

乾燥循環	固化循環	Cu 上之封裝劑	電容器上之封裝劑
		(磅力/吋)	(磅力/吋)
120°C / 10 分鐘	190°C / 30 分鐘	3.1	3.3

失效模式係在電容器結構內，而非封裝劑界面。

乾燥循環	固化循環	分層
120°C / 10分鐘	190°C / 30分鐘	5次循環後無分層

對照試樣(而非封裝劑)30秒分層至第一次浮焊中。

【圖式簡單說明】

圖 1A 至 1G 展示在經複合式封裝劑組合物覆蓋且用作測試媒介物來測定該複合式封裝劑對於選定化學品之抗性的市售 96% 氧化鋁基板上之電容器的製備。

圖 2A 至 2E 展示在經封裝劑覆蓋之銅箔基板上之電容器的製備。

圖 2F 展示該結構之平面圖。

圖 2G 展示層壓至樹脂後之結構。

【主要元件符號說明】

120	電極圖案
130	介電層
140	電極圖案
150	封裝劑層
210	銅箔
215	圖案
220	圖案
230	電極圖案
240	封裝劑層

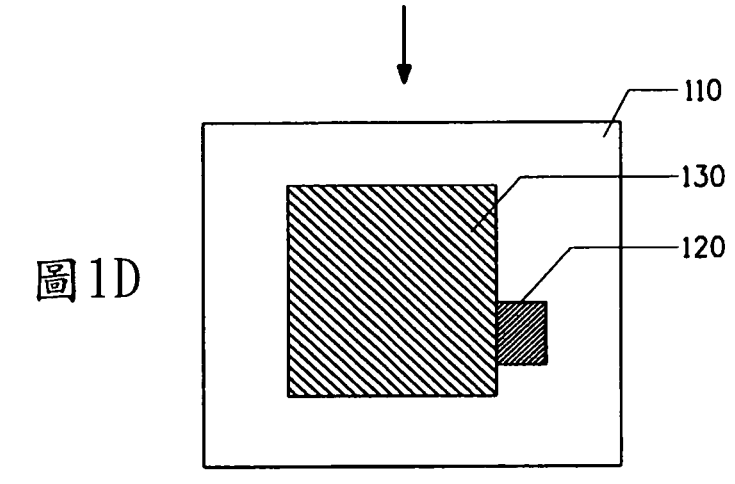
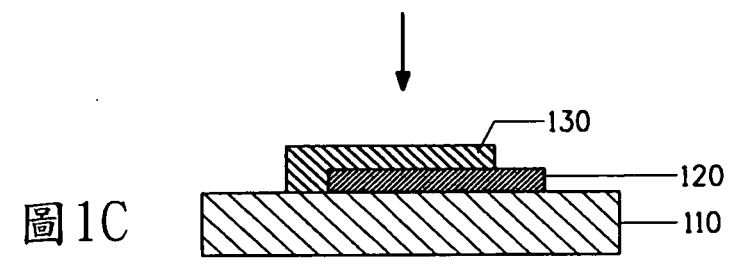
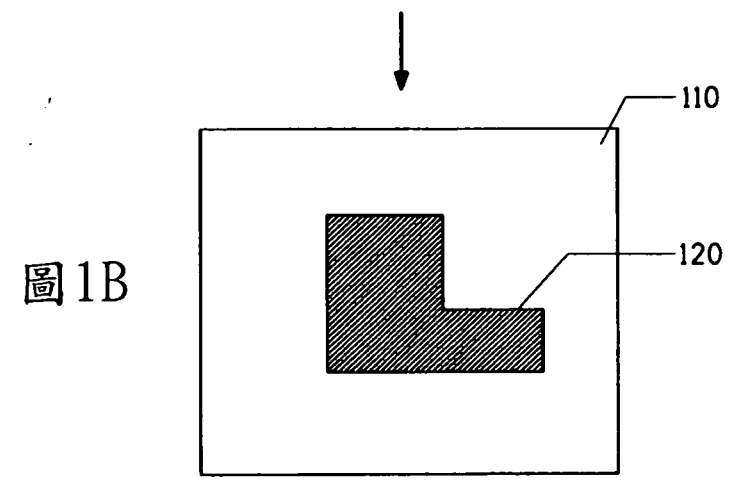
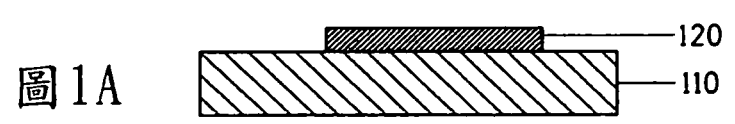
十、申請專利範圍：

1. 一種有機雙層封裝劑組合物，其係用於塗佈一或多種嵌入式箔上形成(formed-on-foil)之陶瓷電容器，該雙層封裝劑包含一第一封裝劑層及一第二封裝劑層，其中該第一封裝劑層包含(a)聚醯亞胺，且該第二封裝劑層包含(b)含環氧基之環烯烴樹脂、(c)酚系樹脂、(d)環氧化催化劑；且其中該嵌入式箔上形成之陶瓷電容器包含一電容器元件及一預浸體，其中該第一封裝劑層係與該電容器元件直接接觸，且該第二封裝劑層係與該第一封裝劑層直接接觸。
2. 如請求項 1 之有機雙層封裝劑組合物，其中該第一封裝劑層包含具有 2%或更低之吸水率及 280°C 以上之玻璃轉移溫度的聚醯亞胺。
3. 如請求項 1 之有機雙層封裝劑組合物，其中該第二封裝劑層包含具有 2%或更低之吸水率之含環氧基之環烯烴樹脂。
4. 如請求項 1 之有機雙層封裝劑組合物，其中該第二封裝劑層包含具有小於 2%之吸水率之酚系樹脂；環氧化催化劑；電絕緣填充劑、消泡劑及著色劑中之一或多者；及一或多種有機溶劑。
5. 如請求項 1 之有機雙層封裝劑組合物，其中該第一封裝劑層進一步包含一或多種選自由電絕緣填充劑、消泡劑、著色劑、環氧樹脂及其混合物所組成之群之組份。
6. 如請求項 1 之封裝劑組合物，其中該封裝劑組合物係經固化以

形成雙層有機封裝劑，且其中該經固化之雙層有機封裝劑在該電容器浸入具有高達 30%濃度之硫酸或氫氧化鈉時對其提供保護。

7. 如請求項 1 之封裝劑組合物，其中該封裝劑組合物係經固化以形成雙層有機封裝劑，且其中該經固化之雙層有機封裝劑在高溫、濕度及 DC 偏壓之加速壽命測試中對該電容器提供保護。
8. 如請求項 1 之封裝劑組合物，其中該封裝劑組合物係用於填充一將嵌入式電容器之頂電極與底電極分離的蝕刻槽。
9. 如請求項 1 之封裝劑組合物，其中該封裝劑組合物係經固化以形成經固化之有機封裝劑，且其中吸水率為 1%或更低。
10. 如請求項 1 之封裝劑組合物，其中該組合物可在小於或等於 190°C 之溫度下固化。
11. 如請求項 1 之封裝劑組合物，其中該封裝劑係經固化以形成經固化之有機封裝劑，且其中該封裝劑對於該電容器及該電容器上之該預浸體之黏著力係大於 2 磅力/吋。
12. 如請求項 1 之封裝劑組合物，其中該含有經封裝之嵌入式箔上固化(cured-on-foil)電容器之電路板在高溫熱循環期間不分層。

十一、圖式：



續至圖 1E

圖 1E

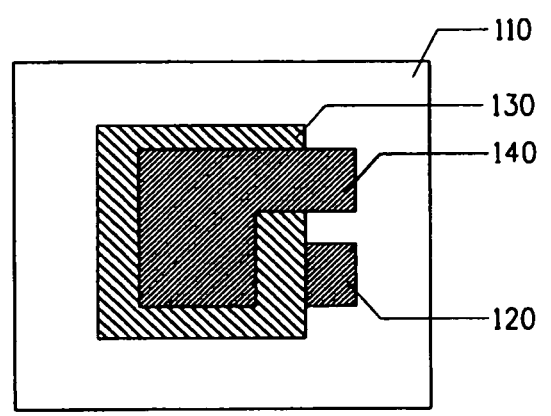


圖 1F

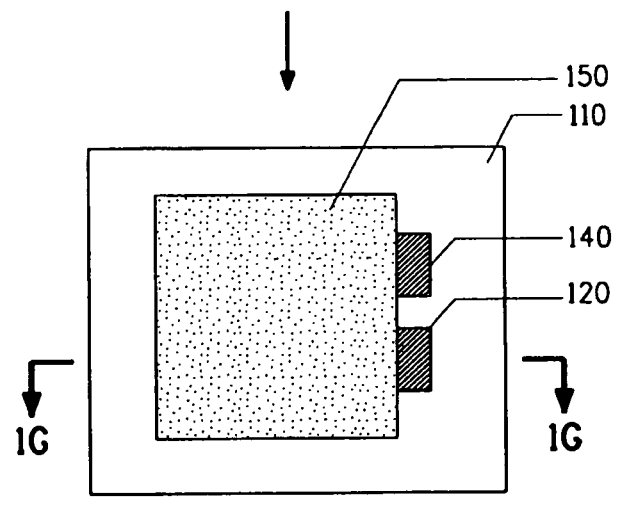
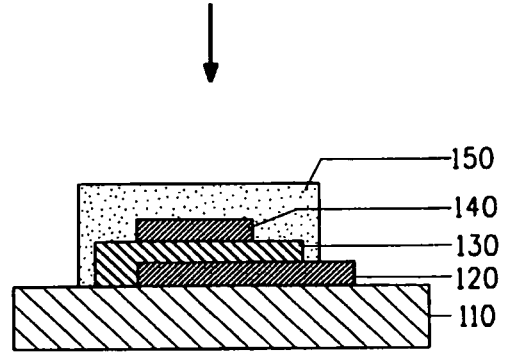
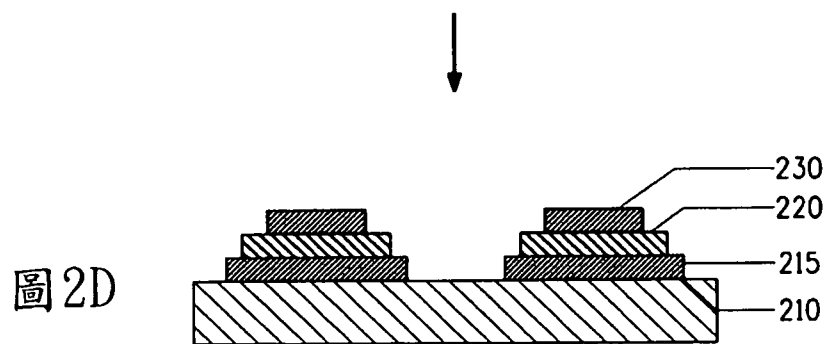
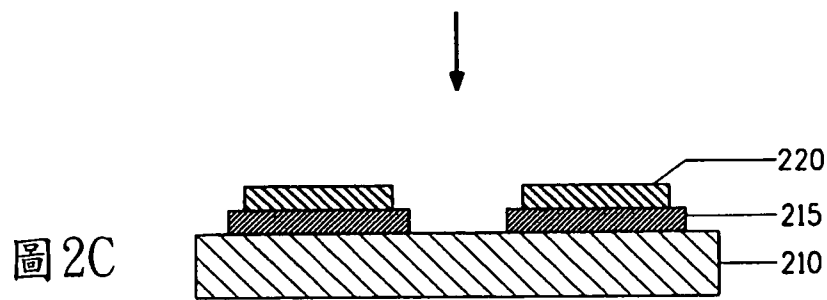
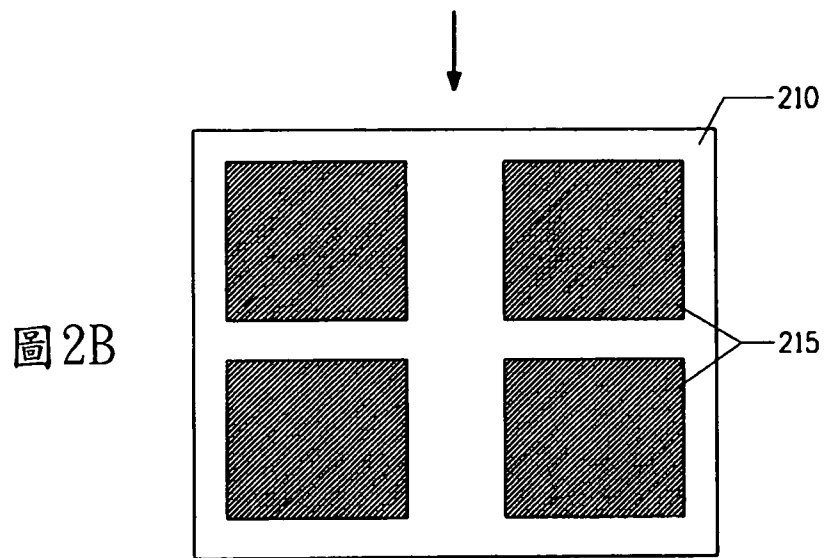
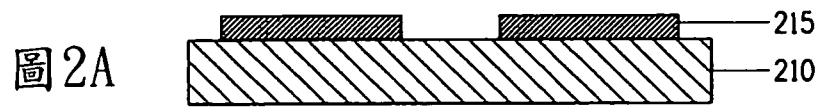


圖 1G





續至圖 2E

