



(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 201437276 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102136524

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01)

C08K5/55 (2006.01)

C08K5/3445 (2006.01)

C08K13/02 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/26 日本

2013-063826

(71)申請人：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：野口智崇 NOGUCHI, TOMOTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 34 頁

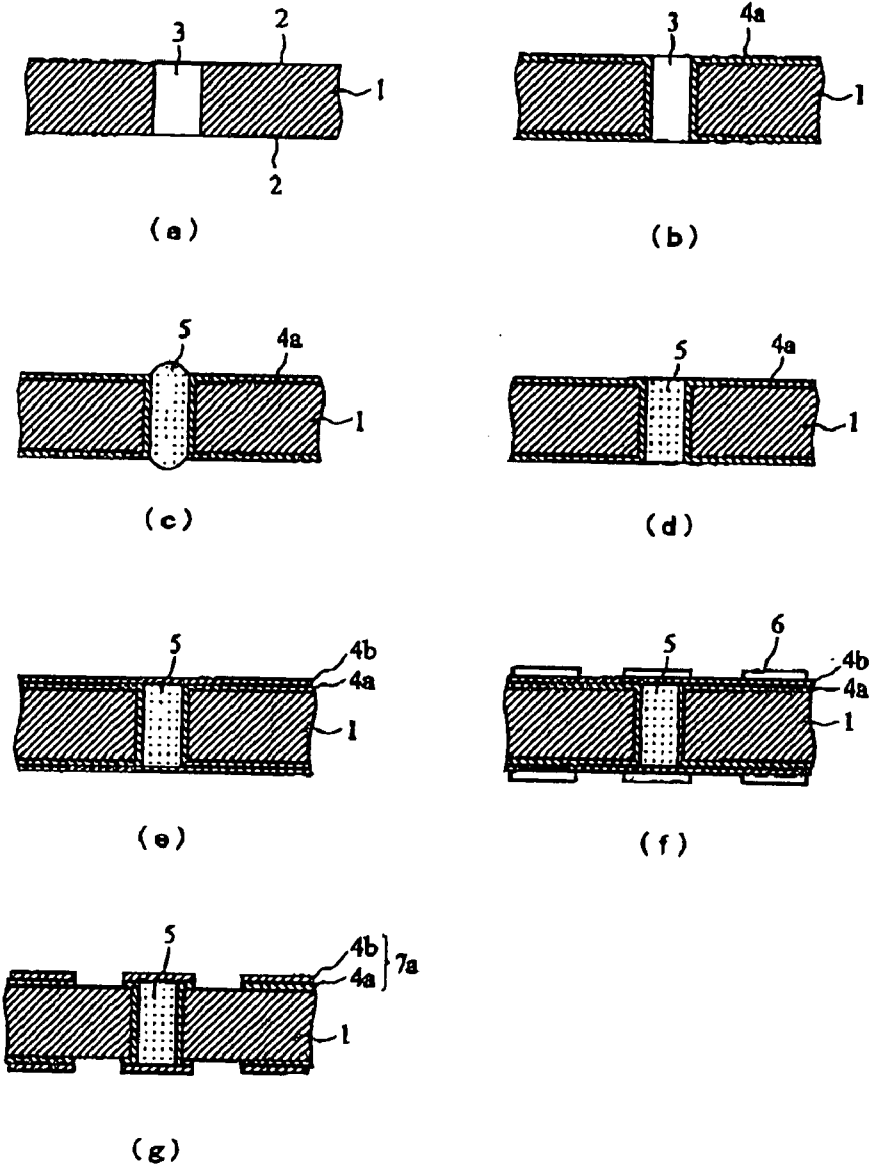
(54)名稱

環氧樹脂組成物、填補孔之填充用組成物及使用其之印刷配線板

(57)摘要

本發明之課題在於提供相較於以往，保存安定性優異，且可大幅降低孔隙及龜裂的發生之研磨性及耐熱性優異之環氧樹脂組成物、填孔之填充用組成物及使用其之印刷配線板。本發明之解決手段在於以含有(A)環氧樹脂，與(B)咪唑唑化合物，與(C)硼酸酯化合物，與(D)無機填料來構成。前述(B)咪唑化合物係非潛在型為佳，且相對於前述(A)環氧樹脂 100 質量份，前述(B)咪唑化合物之配量係 1~20 質量份為佳。

圖 1



- 1：基板
- 2：銅箔
- 3：貫通孔
- 4：電鍍膜
- 5：樹脂組成物
- 6：蝕刻抗蝕
- 7：導體回路層
- 8：層間樹脂絕緣層
- 9：開口
- 10：電鍍抗蝕層
- 11：通孔
- 12：埠
- 13：阻焊劑層
- 14：焊料凸塊



(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 201437276 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102136524

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01)

C08K5/55 (2006.01)

C08K5/3445 (2006.01)

C08K13/02 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/26 日本

2013-063826

(71)申請人：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：野口智崇 NOGUCHI, TOMOTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 34 頁

(54)名稱

環氧樹脂組成物、填補孔之填充用組成物及使用其之印刷配線板

(57)摘要

本發明之課題在於提供相較於以往，保存安定性優異，且可大幅降低孔隙及龜裂的發生之研磨性及耐熱性優異之環氧樹脂組成物、填孔之填充用組成物及使用其之印刷配線板。本發明之解決手段在於以含有(A)環氧樹脂，與(B)咪唑唑化合物，與(C)硼酸酯化合物，與(D)無機填料來構成。前述(B)咪唑化合物係非潛在型為佳，且相對於前述(A)環氧樹脂 100 質量份，前述(B)咪唑化合物之配量係 1~20 質量份為佳。

發明摘要

※申請案號：102136524

C08L 63/00 (2006.01)

※申請日：102 年 10 月 09 日

※IPC 分類：

C08K 5/55 (2006.01)

H01L 51/3445 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

環氧樹脂組成物、填補孔之填充用組成物及使用其之印刷配線板

【中文】

本發明之課題在於提供相較於以往，保存安定性優異，且可大幅降低孔隙及龜裂的發生之研磨性及耐熱性優異之環氧樹脂組成物、填孔之填充用組成物及使用其之印刷配線板。

本發明之解決手段在於以含有 (A) 環氧樹脂，與 (B) 咪唑啉化合物，與 (C) 硼酸酯化合物，與 (D) 無機填料來構成。前述 (B) 咪唑啉化合物係非潛在型為佳，且相對於前述 (A) 環氧樹脂 100 質量份，前述 (B) 咪唑啉化合物之配量係 1~20 質量份為佳。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1：基板
- 2：銅箔
- 3：貫通孔
- 4：電鍍膜
- 5：樹脂組成物
- 6：蝕刻抗蝕
- 7：導體回路層
- 8：層間樹脂絕緣層
- 9：開口
- 10：電鍍抗蝕層
- 11：通孔
- 12：埠
- 13：阻焊劑層
- 14：焊料凸塊

【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)

環氧樹脂組成物、填補孔之填充用組成物及使用其之印刷配線板

【技術領域】

[0001] 本發明係關於環氧樹脂組成物（以下亦只稱為「樹脂組成物」）、填孔填充用組成物及使用此等之印刷配線板，詳細而言，本發明係關於相較於以往，保存安定性優異，且可大幅降低孔隙及龜裂的發生之研磨性及耐熱性優異之環氧樹脂組成物、填孔填充用組成物及使用此等之印刷配線板。

【先前技術】

[0002] 近年來，印刷配線板之圖型微細化及安裝面積的縮小化在進展，且，為了因應具備印刷配線板之機器的小型化・高功能化，期望印刷配線板更加輕薄短小化。因此，進展至增層法，其係印刷配線板係於核心基板的上下形成樹脂絕緣層，形成需要的導體回路之後，再形成樹脂絕緣層，而形成導體回路之方式，或安裝部品朝 BGA（球格陣列）、LGA（地柵陣列）等之區域陣列型的進化。如此狀況下，期望開發使用在填充貫通孔或連線孔等之孔部之填充性、研磨性、硬化物特性等優異之永久填孔用組成物。

[0003] 一般作為印刷配線板之永久填孔用組成物，由於其硬化物係機械、電學、化學性質優異，接著性亦良好，而廣泛地使用熱硬化型環氧樹脂組成物。使用如此樹脂組成物之印刷配線板之永久填孔的加工，係一般由在印刷配線板之孔部填充環氧樹脂組成物的步驟、與加熱被填充之組成物成為可研磨之狀態的預備硬化步驟、與研磨、去除從預備硬化後之樹脂組成物之孔部為表面露出之部分的步驟、與再加熱預備硬化後之樹脂組成物來正式硬化的步驟所構成。

[0004] 此印刷配線板之永久填孔的加工中，在貫通孔或連線孔等孔部填充樹脂組成物之際，不管如何皆會發生空氣捲入等所造成之孔隙。即使對此孔隙進行預備硬化或正式硬化，也難以完全去除，而無法消除。如此現象係孔部之深度越深（貫通孔之情形係核心基板之厚度變成越厚），並且，樹脂組成物之黏度越高越顯著。又，印刷配線板之永久填孔的加工中，有預備硬化時會發生龜裂之問題。

[0005] 再者，以往於印刷配線板之填孔加工使用之環氧樹脂組成物中，廣泛地使用咪唑化合物作為環氧樹脂組成物之硬化劑。使用咪唑化合物作為硬化劑之情況下，有以低溫且短時間使樹脂組成物硬化之優點，另一方面，有樹脂組成物之保存安定性較差，且有無法長期間保存之問題。作為關於環氧樹脂組成物之保存安定性的改良技術，例如專利文獻 1 中，有提議使用潛在性硬化劑之經微

膠囊化的胺系硬化劑作為環氧樹脂組成物之硬化劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

[專利文獻 1] 日本特開 2004-115729 號公報

【發明內容】

[欲解決發明之課題]

[0007] 潛在性硬化劑與環氧樹脂之硬化反應不容易進行，因此環氧樹脂組成物之保存安定性優異。然而，為了得到硬化劑之效果，不得不增加相對於環氧樹脂之調配量。潛在性硬化劑之配量變多時，環氧樹脂組成物之黏度會上昇，在印刷配線板的填孔加工時，會發生空氣的捲入等所造成的孔隙。如此，難以同時改善環氧樹脂組成物之保存安定性、及孔隙或龜裂的發生。且，所得到硬化物之耐熱性亦不充分。

[0008] 因此，本發明之目的係提供相較於以往，保存安定性更優異，且可大幅降低孔隙及龜裂之發生之研磨性及耐熱性優異之環氧樹脂組成物、填孔之填充用組成物及使用此等之印刷配線板。

[解決問題之手段]

[0009] 本發明者為了解決上述課題而嚴密檢討之結

果，發現即使是含有咪唑化合物作為硬化劑之環氧樹脂組成物，藉由添加硼酸酯化合物，又於填孔之填充用組成物混合硼酸酯化合物，就可解決上述課題，至於完成本發明。

[0010] 亦即，本發明之環氧樹脂組成物的特徵在於，由含有（A）環氧樹脂，與（B）咪唑化合物，與（C）硼酸酯化合物、與（D）無機填料所構成。

[0011] 本發明之環氧樹脂組成物中，前述（B）咪唑化合物係非潛在型為佳，又，相對於前述（A）環氧樹脂 100 質量份，前述（B）咪唑化合物之調配量係 1～20 質量份為佳。再者，本發明之環氧樹脂組成物中，初期之凝膠時間與製成後以 30℃ 之條件保存 20 天後之凝膠時間的差係 10% 以內為佳。本發明之環氧樹脂組成物係如上述具有優異特性，故適於使用在填充印刷配線板之凹部或貫穿孔。

[0012] 又，本發明之填孔填充用組成物的特徵在於，由含有硼酸酯化合物來構成。

[0013] 再者，本發明之印刷配線板之特徵係使用上述本發明之環氧樹脂組成物來構成，又，使用上述本發明之填孔之填充用組成物所構成。

[發明之效果]

[0014] 根據本發明，可提供相較於以往，保存安定性更優異，且可大幅降低孔隙及龜裂之發生之研磨性及耐

熱性優異之環氧樹脂組成物、填孔填充用組成物及使用此等之印刷配線板。又，本發明之環氧樹脂組成物及填孔填充用組成物藉由含有硼酸酯化合物，可在具有優異之保存安定性的同時，亦能以低溫且短時間來硬化。再者，本發明之環氧樹脂組成物及填孔之填充用組成物係保存安定性優異，因此可一起保存全部成分之一液性優異。

【圖式簡單說明】

[0015]

[圖 1] 為表示本發明之印刷配線板之製造步驟之一部分之一例子的概要剖面圖。

[圖 2] 為表示在圖 1 之本發明的印刷配線板之製造步驟後之步驟一例子的概要剖面圖。

[圖 3] 為表示本發明之印刷配線板之製造方法之其他例子的概要剖面圖。

【實施方式】

[0016] 以下，詳細地說明關於本發明之實施形態。

本發明之環氧樹脂組成物係由含有（A）環氧樹脂、與（B）咪唑化合物、與（C）硼酸酯化合物、與（D）無機填料所構成。藉由於環氧樹脂組成物添加（C）硼酸酯化合物，（C）硼酸酯化合物會配位鍵結在（B）咪唑化合物之活性基的胺基上，由於可抑制樹脂組成物之硬化反應，樹脂組成物變得能夠長期保存。

[0017] 又，由於環氧樹脂組成物添加了（C）硼酸酯化合物，故在不影響樹脂組成物之硬化時間的程度之下，能使凝膠時間變慢。其結果，由於在樹脂組成物之硬化時，能夠長久地保持低黏度的狀態，故在印刷配線板之填孔加工時，變得容易消除樹脂組成物中之氣泡，且可抑制孔隙或龜裂的發生。

[0018] 再者，為了充分去除樹脂組成物中之空氣，以往係以低溫進行預備硬化。然而，將本發明之環氧樹脂組成物與以往之環氧樹脂組成物比較，因凝膠時間較長，故即使沒有進行預備硬化亦可自樹脂組成物中去除空氣。因此，可省略預備硬化步驟。以下，詳細地說明關於環氧樹脂組成物之各成分。

[0019]

<（A）環氧樹脂>

本發明之環氧樹脂組成物中，可使用習知的環氧樹脂。可列舉例如雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 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、苯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、三苯甲烷型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族鎖狀環氧樹脂、含磷環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、降莰烯型環氧樹脂、金剛烷型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、胺苯酚型環氧樹脂、胺甲酚型環氧樹脂、烷雙酚型環氧樹脂等。

[0020] 使用本發明之樹脂組成物來作為印刷配線板之填孔材的情形，係無溶劑為較佳，適用液狀環氧樹脂。就此觀點而言，本發明之樹脂組成物中，可適當地使用雙酚 A 型、雙酚 F 型、胺苯酚型、苯酚酚醛清漆型之環氧樹脂。此外，本發明之樹脂組成物中，亦可單獨使用此等之環氧樹脂、或亦可併用兩種以上。又，使用非液狀環氧樹脂之固體環氧樹脂時，使用溶劑，使固體環氧樹脂之後述咪唑化合物、硼酸酯化合物及無機填料分散即可。

[0021] 作為（A）環氧樹脂之市售品，可列舉為例如作為雙酚 A 型液狀環氧樹脂之三菱化學股份有限公司製造之 828、新日鐵住金化學股份有限公司製造之 YD127，作為雙酚 F 型液狀環氧樹脂之三菱化學公司製造之 807、新日鐵住金化學股份有限公司製造之 D170，作為胺苯酚型液狀環氧樹脂（對-胺基苯酚型液狀環氧樹脂）之三菱化學股份有限公司製造之 jER-630、住友化學股份有限公司製造之 ELM-100 等。

[0022]

<（B）咪唑化合物>

本發明之環氧樹脂組成物中，可使用習知咪唑化合物。本發明之環氧樹脂組成物中，咪唑化合物係非潛在型為佳。此處，潛在型咪唑化合物是指，例如環氧樹脂與咪唑之反應物等。本發明之（B）咪唑化合物，可列舉為例如 2-甲基咪唑、4-甲基-2-乙基咪唑、2-苯基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基

咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑等。

[0023] 尤其是本發明之樹脂組成物中，上述咪唑化合物之中未經微膠囊化之咪唑化合物為佳。若是沒有經微膠囊化之咪唑化合物，則相對於樹脂組成物之添加量以少量即可，並能防止樹脂組成物之黏度上昇所造成之孔隙的發生。此外，本發明之樹脂組成物中，咪唑化合物係亦可單獨使用，或亦可併用兩種以上。

[0024] 作為（B）咪唑化合物之市售品，可列舉為例如 2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ 等之咪唑類，或 2MZ-A、2E4MZ-A 等之咪唑的 AZINE（三嗪）化合物、2MZ-OK、2PZ-OK 等之咪唑的異氰脲酸鹽、2PHZ、2P4MHZ 等之咪唑經基甲基體（此之任一者均四國化成工業股份有限公司製造）等。

[0025] 本發明之樹脂組成物中，相對於（A）環氧樹脂 100 質量份，（B）咪唑化合物之添加量係 1～20 質量份為佳，1～10 質量份更佳。若將（B）咪唑化合物之添加量設為 1 質量份以上，則可加快樹脂組成物之硬化速度，且孔部深部之組成物的硬化變得充分之結果，不容易發生龜裂而佳。另一方面，若設為 20 質量份以下，除了保存安定性變成更好以外，樹脂組成物之預備硬化速度會變慢，於硬化物不容易殘留孔隙故佳。更佳為 5～15 質量份。

[0026]

< (C) 硼酸酯化合物 >

本發明之環氧樹脂組成物中，可使用習知的硼酸酯化合物。可列舉為例如低揮發性之硼酸三苯基或環狀硼酸酯等。佳為環狀硼酸酯化合物。環狀硼酸酯化合物是指，環式結構中含有硼者，尤其是 2,2'-氧基雙(5,5'-二甲基-1,3,2-氧硼雜環戊烷)為佳。雖作為硼酸酯化合物，可列舉為硼酸三苯基或環狀硼酸酯化合物以外，亦例如硼酸三甲基、硼酸三乙基、硼酸三丙基、硼酸三丁基等。但因此等硼酸酯化合物係揮發性高，故尤其是對高溫下的組成物之保存安定性，其效果有不充分的情形。此外，本發明之樹脂組成物中，此等硼酸酯化合物係可單獨使用，或亦可併用兩種以上。

[0027] 作為 (C) 硼酸酯化合物之市售品，可列舉為例如 HIBORON BC1、HIBORON BC2、HIBORON BC3、HIBORON BCN (此之任一者均 Boron International Company 製造)、CUREDUCT L-07N (四國化成工業股份有限公司製造) 等。

[0028] 本發明之樹脂組成物中，相對於 (A) 環氧樹脂 100 質量份，(C) 硼酸酯化合物之添加量係 0.01~5 質量份為佳，0.01~3 質量份更佳。是因為若 (C) 硼酸酯化合物之添加量係 5 質量份以下，會變得難以阻礙 (A) 環氧樹脂與 (B) 咪唑化合物之硬化反應。另一方面，若 0.01 質量份以上，則可得到充分之長期保存安定性。更適合為 0.05~1 質量份。

[0029]

< (D) 無機填料 >

於本發明之環氧樹脂組成物，可使用通常樹脂組成物中使用之習知無機填料。具體而言可列舉為例如氧化矽、硫酸鎂、碳酸鈣、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、氧化鋁、氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氧化鈦、雲母、滑石、二氧化矽、有機膨潤土等非金屬填料、或銅、金、銀、鈮、矽等金屬填料。本發明之樹脂組成物中，此等無機填料可單獨使用，或亦可併用兩種以上。

[0030] 該等中，以低吸濕性、低體積膨脹性優異之氧化矽、或碳酸鈣較適用。作為氧化矽可為非晶質、結晶之任一種，亦可為該等之混合物。尤其是非晶質（熔融）氧化矽較佳。又，作為碳酸鈣亦可為天然石灰石粉、合成之沈降碳酸鈣之任一種。使用本發明之樹脂組成物作為印刷配線板之填孔材料時，係適用研磨性優異之碳酸鈣。

[0031] 如此無機填料之形狀可列舉為球狀、針狀、板狀、鱗片狀、中空狀、無規則狀、六角狀、立方狀、薄片狀等，但就無機填料之高填充性的觀點而言，較佳為球狀。

[0032] 又，該等無機填料之平均粒徑較佳為 0.1～25 μm 。平均粒徑為 0.1 μm 以上時，由於比表面積較小且因填料彼此之凝集作用之效果可良好地分散，且，可容易增加填料的填充量。另一方面，若為 25 μm 以下，則使用本發明之樹脂組成物作為印刷配線板之填孔材料時，對印

刷配線板之孔部的填充性會變得良好，再者，於填孔部分形成導體層時，有流平性變得良好之效果。更佳為 1～10 μm 。此處，平均粒徑是指平均一次粒徑。平均粒徑（D50）係可由雷射繞射／散射法來測定。

[0033] 本發明之樹脂組成物中，（D）無機填料係以全組成物中之含有 40～90 質量％為佳。若（D）無機填料之添加量為 40 質量％以上，所得硬化物顯示充分低膨脹性，而展現研磨性或密著性。另一方面，若為 95 質量％以下，容易產生液狀漿化，可得印刷性、填孔填充性等。更適合為 50～75 質量％。

[0034]

<其他>

雖本發明之環氧樹脂組成物係由含有（A）環氧樹脂、與（B）咪唑化合物，與（C）硼酸酯化合物，與（D）無機填料所構成，亦可視其需要添加其他習知的添加劑。可添加例如酞菁藍、酞菁綠、碘綠、雙偶氮黃、結晶紫、氧化鈦、碳黑、萘黑等之公知慣用的著色劑；為了賦予保管時之保存安定性能夠添加氫醌、氫醌單甲醚、叔丁基鄰苯二酚、鄰苯三酚、吩噻嗪等公知慣用的熱聚合抑制劑、黏土、高嶺土、有機膨潤土、蒙脫石等之公知慣用的增黏劑或觸變劑、有機矽系、氟系、高分子系等之消泡劑及／或流平劑；咪唑系、噻唑系、三唑系、矽烷偶聯劑等之密著性賦予劑之公知慣用的添加劑類。尤其是，使用有機膨潤土之情況下，由於容易形成從孔部表面露出之部

分容易進行研磨，去除之突出狀態，且成為研磨性優異者故佳。

[0035] 使用本發明之樹脂組成物作為印刷配線板的填孔材料之情況下，雖環氧樹脂適合為液狀者，如上述亦可將固體狀環氧樹脂溶解在溶劑來使用。此情形作為溶劑可使用酮類、芳香族烴類、二醇醚類、二醇醚乙酯類、酯類、醇類、脂肪族烴、石油系溶劑等。具體而言可列舉為甲基乙基酮、環己酮等酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烴類；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、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二乙基醚、三乙二醇單乙基醚等二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丁基醚乙酸酯、乳酸甲基、乳酸乙基、乳酸丁基等之酯類；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等之醇類；辛烷、癸烷等脂肪族烴；石油醚、石油腦、氫化石油腦、溶劑石腦油（solvent naphtha）等石油系溶劑等。該溶劑可單獨使用，或亦可併用兩種以上。此外，溶劑之調配量係在可得到本發明之所期望效果的範圍中，且基於作業性等適當地決定即可。

[0036] 本發明之環氧系樹脂組成物中，相較於以往為了改善保存安定性及孔隙及龜裂的發生，適合為初期之凝膠時間與製成後以 30℃ 之條件保存 20 天後之凝膠時間的差係 10% 以內，為了得到此特性，於上述範圍內適當

地決定環氧樹脂組成物之各成分的添加量即可。本發明之樹脂組成物中，凝膠時間的差係更適合為 5% 以內。滿足此要件之環氧樹脂組成物係凝膠時間的差較少，故保存安定性優異。又，相較於以往組成物，可拉長凝膠時間，故可抑制龜裂及孔隙的發生。並且，雖本發明之環氧系樹脂組成物係凝膠時間較長，但加熱就可充分硬化。

[0037] 本發明之環氧樹脂組成物係利用以往所採用之方法，例如利用網版印刷法、輥塗佈法、模具塗佈法等，可容易填充於印刷配線板之連線孔或貫通孔等之孔部中。其次，例如以約 120~180℃ 加熱約 30~90 分鐘左右使樹脂組成物硬化。如此可以物理研磨容易去除從硬化之樹脂組成物之基板表面露出的不要部分，使其為平坦面。又，亦可由以往進行之習知方法來進行物理研磨。

[0038] 此外，本發明之環氧樹脂組成物，不僅可作為印刷配線板之永久填充用組成物，亦活用如上述優異特性，可適合使用在阻焊劑或層間絕緣材料或包覆層、焊料壩、IC 組件的封裝材料等其他用途。

[0039] 其次，說明關於本發明之填充的填充用組成物。

本發明之填充的填充用組成物係含有硼酸酯化合物。藉由於填充之填充用組成物混合硼酸酯，能夠得到相較於以往保存安定性優異且大幅降低孔隙及龜裂的發生之研磨性及耐熱性優異之填充的填充用組成物。本發明中，於使用在印刷配線基板等之填充用之填充劑組成物混合硼酸酯

係重要，可使用習知者作為使用在印刷配線基板等之填孔用之填充劑組成物。

[0040] 其次，說明關於本發明之印刷配線板。

本發明之印刷配線板係使用上述本發明之環氧樹脂組成物所構成者，適合為使用於作為所謂印刷配線板之貫通孔或導通孔之貫通孔等之孔部的填孔材料者。以下，關於本發明之印刷配線板的製造方法，一邊參照圖 1～3，一邊詳細地說明。

[0041]

<貫通孔的形成>

圖 1 係表示本發明之印刷配線板之製造步驟之一部分一例的概要剖面圖。首先，如圖 1(a) 所示，於已層合銅箔 2 的基板 1 上，以電鑽等開出貫穿孔後，於貫穿孔的壁面及銅箔表面施以非電解鍍來形成貫通孔 3。可使用玻璃環氧基板或聚醯亞胺基板、雙馬來酸酐縮亞胺-三嗪樹脂基板、氟樹脂基板等的樹脂基板、或此等樹脂基板的貼合銅層合板、陶瓷基板、金屬基板等作為基板 1。如氟樹脂基板之難以電鍍的基板之情況時，進行由有機金屬鈉所成之前處理劑、電漿處理等的表面改質。其次，為了增厚度進行電解鍍，如圖 1(b) 所表示，於基板 1 的表面及貫通孔 3 內壁形成電鍍膜 4a。銅電鍍為佳作為此電解鍍。

[0042]

<填孔>

於形成在基板 1 之貫通孔 3 內，如圖 1 (c) 所表示，填充本發明的樹脂組成物 5。具體而言，以已於貫通孔 3 部份設置開口的光罩承載於基板 1 上，藉由印刷法等之塗佈或藉由膠漿印刷法等，可容易地填充於貫通孔 3 內。其次，以約 120~180℃ 加熱樹脂組成物 5 約 30~90 分鐘左右使其硬化後，如圖 1 (d) 所表示，可由研磨去除從通孔 3 露出之樹脂組成物 5 的不要部分，使其平坦化。可藉由帶式砂磨機或拋光研磨機等來進行研磨。

[0043]

< 導體回路層的形成 >

於已進行貫通孔 3 之填孔的基板 1 表面，如圖 1 (e) 所表示，形成電鍍膜 4b。然後，如圖 1 (f) 所表示，形成蝕刻抗蝕 6 後，蝕刻非形成抗蝕之部分。其次，藉由剝離蝕刻抗蝕 6，如圖 1 (g) 所表示，形成導體回路層 7a。

[0044]

< 層間樹脂絕緣層的形成 >

圖 2 係表示在圖 1 之本發明之印刷配線板之製造步驟後之步驟之一例子的概要剖面圖。於導體回路層 7a 上形成層間樹脂絕緣層 8a。可使用熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、或此等之樹脂的複合體或混合物、樹脂浸漬玻璃布之複合體、非電解鍍用接著劑作為層間樹脂絕緣層 8a。

[0045]

< 連線孔的形成 >

其次，如圖 2 (a) 所表示，於層間樹脂絕緣層 8a 設置開口 9a。若層間樹脂絕緣層 8a 為由感光性樹脂所成時，此開口 9a 的穿孔以曝光、顯影處理進行，由熱硬化性樹脂或熱可塑性樹脂所成時，此開口 9a 的穿孔係以雷射光進行。以雷射光設置開口 9a 時，亦可進行消拖尾處理。

[0046] 其次，如圖 2 (b) 所表示，於全面形成電鍍膜 4c。然後，如圖 2 (c) 所表示，於電鍍膜 4c 上形成電鍍抗蝕層 10。電鍍抗蝕層 10 係適合在貼合感光性乾式薄膜後進行曝光、顯影處理來形成。進一步，進行電解鍍，使導體回路部分增厚度，如圖 2 (c) 所表示，形成電解鍍膜 4d。

[0047] 其次，剝離電鍍抗蝕層 10 後，以蝕刻溶解去除其電鍍抗蝕層 10 下面的非電解鍍膜 4c，如圖 2 (d) 所表示，形成獨立的導體回路（含連線孔 11a）。

[0048] 圖 3 係表示本發明之印刷配線板之製造方法之其他例子的概要剖面圖。到如圖 1 (d) 所表示之核心基板製作步驟結束以後，對核心基板 1 之兩面的導體層依所既定圖型施以蝕刻，如圖 3 (a) 所表示，於基板 1 之兩面形成具既定圖型之第 1 導體回路層 7b 之同時，亦在連接貫通孔 3 之導體回路層 7b 的一部分形成埠 12。

[0049] 其次，在基板 1 的上下兩面之上，如圖 3 (b) 所表示，形成層間樹脂絕緣層 8b。進一步，相對於

位置在埠 12 之正上方位置的樹脂絕緣層 8b，如圖 3 (c) 所表示，形成連線孔 11b。其次，連線孔 11b 內與層間樹脂絕緣 8b 層之上形成銅電鍍所成之電鍍層，於此等上面形成蝕刻抗蝕後，施以蝕刻。藉由此如圖 3 (c) 所表示，於層間樹脂絕緣層 8b 之上形成第二導體回路層 7c。第一、第二的各導體回路層 7b、7c 係介由連線孔 11b 彼此互通之同時，基板兩面的導體回路層 7b 亦介由貫通孔 3 彼此互通。

[0050] 然後，如圖 3 (c) 所表示，各樹脂絕緣層 8b 及第二導體回路層 7c 之上形成阻焊劑層 13，上方的阻焊劑層 13 係貫通此層，且於導體回路層表面形成設置之焊料凸塊 14。又，在從下方的阻焊劑層 13 之間形成的開口部 9b 露出的導體回路層 7c 上，於其表面施以金及鎳電鍍，而可得到使用在接線端子之多層之配線基板。

[實施例]

[0051] 以下，使用實施例更詳細地說明本發明。

以下述表 1~3 所示調配（質量份）來配料環氧樹脂組成物。對所得各樹脂組成物，以下述順序來測定初期及以 30℃ 保存 20 天後之黏度和凝膠時間。然後，於以預面板電鍍所形成貫通孔之玻璃環氧基板（板厚 1.6mm、貫通孔徑 0.3mm），以鋼板印刷法於貫通孔內填充初期及以 30℃ 保存 20 天之各樹脂組成物。將此放入熱風循環式乾燥爐，以 150℃ 保持 30 分鐘來製作評價試料。對所得之

各評價試料，對龜裂、孔隙之殘留、研磨性、焊料耐熱性依以下方法來評價。將所得結果表示在表 4～6。

[0052]

< 黏度 >

採取 0.2ml 之各樹脂組成物，使用 CONE-PLATE 型黏度計（TV-30：東機產業公司製造），將於 25℃、回轉數作為 5rpm 的 30 秒值為黏度之值。

[0053]

< 凝膠時間 >

依照 JIS C 2105 之熱板法以凝膠試驗機測定。在 0.5mL 之保持於 150℃ 之測定溫度的試料中，使回轉棒回轉時扭力達到最大扭力之 30% 時的時間作為凝膠時間。凝膠時間的差係由以下之式求出。

凝膠時間的差(%) = $\{(\text{初期的凝膠時間} - 30^\circ\text{C}、20\text{天後的凝膠時間}) / \text{初期的凝膠時間}\} \times 100$

[0054]

< 孔隙 >

切斷各評價試料的貫通孔部，以光學顯微鏡觀察斷面，計算在 100 個貫穿孔所發生孔隙的數。判定基準如下。

○ . . . 0 個

△ . . . 1～5 個

× . . . 6 個以上

[0055]

<龜裂>

切斷各評價試料的貫通孔部，以光學顯微鏡觀察斷面，計算在 100 個貫穿孔所發生龜裂的數。判定基準如下。

○ . . . 0 個

△ . . . 1 ~ 5 個

× . . . 6 個以上

[0056]

<研磨性>

將各評價試料藉由拋光機以相當於 #320 之樹脂研磨用拋光 1 軸進行物理研磨。此時比較完全除去樹脂為止所需行程次數。

[0057]

<焊料耐熱性>

以研磨機以相當於 #320 之樹脂研磨用拋光 1 軸將各評價試料進行物理研磨。然後，於 288℃ 之焊料液中浸漬 10 秒鐘、3 次後，放冷至室溫為止。其次，切斷貫通孔部，以光學顯微鏡觀察斷面，計算在 100 個貫穿孔所發生龜裂的數。判定基準如下。

○ . . . 0 個

△ . . . 1 ~ 5 個

× . . . 6 個以上

[0058]

[表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
環氧 樹脂	雙酚 A 型 ^{※1}	45	45	45	45	45
	雙酚 F 型 ^{※2}	45	45	45	45	45
	胺苯酚型 ^{※3}	10	10	-	10	10
	苯酚酚醛清漆型 ^{※4}	-	-	10	-	-
硼酸酯 化合物	硼酸三苯	-	-	-	-	-
	環狀硼酸酯 ^{※5}	0.1	0.6	0.6	3.5	2.5
咪唑化 合物	2MZ-A ^{※6}	7	7	7	7	7
	2P4MHZ ^{※7}	-	-	-	-	-
潛在型硬化劑 ^{※8}		-	-	-	-	-
芳香族胺系硬化劑 ^{※9}		-	-	-	-	-
無機 填料	碳酸鈣 ^{※10}	140	140	140	140	140
	氧化矽 ^{※11}	-	-	-	-	-
有機膨潤土 ^{※12}		2	2	2	2	2
消泡劑 ^{※13}		1	1	1	1	1
合計 (質量份)		250.1	250.6	250.6	253.5	292.5

※1：新日鐵住金化學股份有限公司製造之 YD127

※2：新日鐵住金化學股份有限公司製造之 YDF170

※3：住友化學股份有限公司製造之 ELM-100

※4：Dow Chemical Company 製造之 DEN-431

※5：2,2'-氧基雙 (5,5'-二甲基-1,3,2-氧硼雜環戊烷)

※6：四國化成工業股份有限公司製造之 2MZ-A

※7：四國化成工業股份有限公司製造之 2P4MHZ

※8：Asahi Kasei E-materials Corporation 製造之 Novacure H103941HP

※9：日本化藥股份有限公司製造之 KAYARAD A-A

※10：備北粉化工業股份有限公司製造之 Softon 1800 (平均粒徑：1.25 μ m)

※11：Admatechs Company Limited 製造之 SO-C5 (平均粒徑：1.6 μ m)

※12：白石工業股份有限公司製造之 Orben

※13：信越化學工業股份有限公司製造之 KS-66

[0059]

[表 2]

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
環氧 樹脂	雙酚 A 型 ^{※1}	100	100	100	100	45
	雙酚 F 型 ^{※2}	-	-	-	-	45
	胺苯酚型 ^{※3}	-	-	-	-	10
	苯酚酚醛清漆型 ^{※4}	-	-	-	-	-
硼酸酯 化合物	硼酸三苯	-	-	-	-	0.6
	環狀硼酸酯 ^{※5}	0.6	1.8	1.5	1.0	-
咪唑化 合物	2MZ-A ^{※6}	7	21	17	2.0	7.0
	2P4MHZ ^{※7}	-	-	-	-	-
潛在型硬化劑 ^{※8}		-		-	-	-
芳香族胺系硬化劑 ^{※9}		-		-	35	-
無機 填料	碳酸鈣 ^{※10}	140	140	140	180	140
	氧化矽 ^{※11}	-	-	-	-	-
有機膨潤土 ^{※12}		2	2	2	2	2
消泡劑 ^{※13}		1	1	1	1	1
合計 (質量份)		250.6	265.8	261.5	321	250.6

[0060]

[表 3]

		實施例 11	實施例 12	實施例 13	比較例 1	比較例 2
環氧 樹脂	雙酚 A 型 ^{※1}	45	45	100	45	100
	雙酚 F 型 ^{※2}	45	45	-	45	-
	胺苯酚型 ^{※3}	10	10	-	10	-
	苯酚酚醛清漆型 ^{※4}	-	-	-	-	-
硼酸酯 化合物	硼酸三苯	-	-	-	-	-
	環狀硼酸酯 ^{※5}	0.6	0.6	0.6	-	-
咪唑化 合物	2MZ-A ^{※6}	-	7	-	7	-
	2P4MHZ ^{※7}	7	-	-	-	-
潛在型硬化劑 ^{※8}		-	-	30	-	30
芳香族胺系硬化劑 ^{※9}		-	-	-	-	-
無機 填料	碳酸鈣 ^{※10}	140	-	140	140	140
	氧化矽 ^{※11}	-	140	-	-	-
有機膨潤土 ^{※12}		2	2	2	2	2
消泡劑 ^{※13}		1	1	1	1	1
合計 (質量份)		250.6	250.6	273.6	250	273

[0061]

[表 4]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
黏度 (dPa · s)	初期	420	390	450	400	610
	以 30℃ 保存 20 天後	535	410	480	410	630
凝膠時間 (秒)	初期	130	133	128	140	135
	以 30℃ 保存 20 天後	120	130	123	140	130
凝膠時間的差(%)		8	2	4	0	4
孔隙	初期	○	○	○	○	○
	以 30℃ 保存 20 天後	△	○	○	○	○
龜裂	初期	○	○	○	△	○
	以 30℃ 保存 20 天後	○	○	○	△	○
研磨性		1 次	1 次	1 次	1 次	1 次
焊料耐熱性		○	○	○	○	○

[0062]

[表 5]

		實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
黏度 (dPa · s)	初期	550	640	590	510	390
	以 30℃保 存 20 天後	590	720	655	730	430
凝膠時間 (秒)	初期	145	125	135	120	135
	以 30℃保 存 20 天後	140	115	128	105	129
凝膠時間的差(%)		3	8	5	13	4
孔隙	初期	○	○	○	○	○
	以 30℃保 存 20 天後	○	△	○	△	○
龜裂	初期	○	○	○	○	○
	以 30℃保 存 20 天後	○	△	○	△	○
研磨性		1 次	1 次	1 次	1 次	1 次
焊料耐熱性		○	○	○	△	○

[0063]

[表 6]

		實施例 11	實施例 12	實施例 13	比較例 1/	比較例 2
黏度 (dPa · s)	初期	430	350	750	440	740
	以 30℃ 保存 20 天後	465	370	780	905	955
凝膠時間 (秒)	初期	140	133	115	118	95
	以 30℃ 保存 20 天後	135	130	110	98	90
凝膠時間的差(%)		4	2	4	17	5
孔隙	初期	○	○	△	△	△
	以 30℃ 保存 20 天後	○	○	△	×	×
龜裂	初期	○	○	△	○	△
	以 30℃ 保存 20 天後	△	○	△	×	×
研磨性		1 次	2 次	1 次	1 次	1 次
焊料耐熱性		○	○	△	○	△

[0064] 以上藉由表 1~6，可知本發明之樹脂組成物作為印刷配線板之填孔材料使用時，可顯著抑制孔隙及龜裂的發生。又，可知本發明之樹脂組成物，保存安定性及耐熱性亦優異。

【符號說明】

[0065]

- 1：基板
- 2：銅箔
- 3：貫通孔
- 4：電鍍膜

- 5：樹脂組成物
- 6：蝕刻抗蝕
- 7：導體回路層
- 8：層間樹脂絕緣層
- 9：開口
- 10：電鍍抗蝕層
- 11：通孔
- 12：埠
- 13：阻焊劑層
- 14：焊料凸塊

申請專利範圍

1. 一種環氧樹脂組成物，其特徵為含有（A）環氧樹脂，與（B）咪唑化合物，與（C）硼酸酯化合物，與（D）無機填料所成。

2. 如請求項 1 之環氧樹脂組成物，前述（B）咪唑化合物為非潛在型。

3. 如請求項 1 或 2 之環氧樹脂組成物，相對於前述（A）環氧樹脂 100 質量份，前述（B）咪唑化合物之配量為 1～20 質量份。

4. 如請求項 1～3 中任一項之環氧樹脂組成物，其中初期之凝膠時間與製成後以 30℃ 之條件保存 20 天後之凝膠時間的差係 10% 以內。

5. 如請求項 1～4 中任一項之環氧樹脂組成物，其中印刷配線板之凹部及貫穿孔之至少一方填充用。

6. 一種填孔填充用組成物，其特徵為含有硼酸酯化合物。

7. 一種印刷配線板，其特徵為使用如請求項 1～5 中任一項之環氧樹脂組成物所成。

8. 一種印刷配線板，其特徵為使用如請求項 6 之填孔填充用組成物所成。

圖式

圖 1

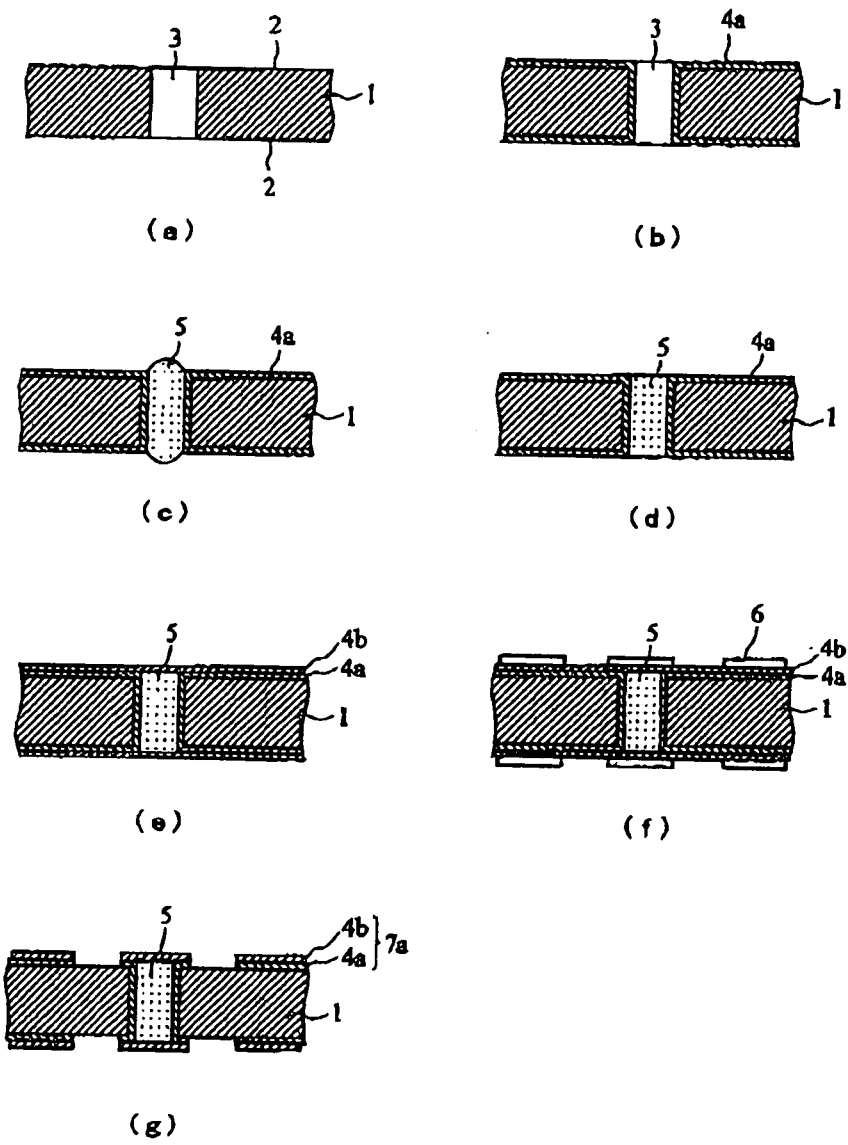


圖 2

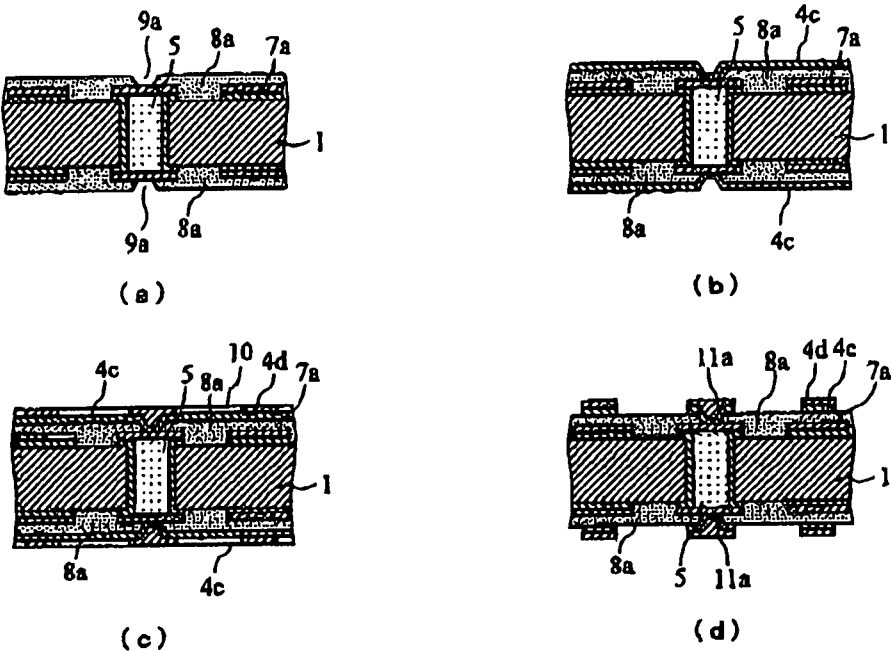


圖 3

