



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I394777B1

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：098127563

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/30 日本

JP2008-252953

(71)申請人：迪睿合股份有限公司 (日本) DEXERIALS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：須永友康 SUNAGA, TOMOYASU (JP)；野村麻美子 NOMURA, MAMIKO (JP)；

金谷紘希 KANAYA, HIROKI (JP)；石井淳一 ISHII, JUNICHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200522824A

TW 200700490A

審查人員：楊艾琪

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物

(57)摘要

本發明之目的係為了可充分抑制雜質即環狀二甲基矽氧烷寡聚物從將感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物成膜於印刷配線板上並進行圖案化、硬化所得之薄保護層滲出之現象。用於此目的之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物係含有：由四甲酸二酐、矽氧烷二胺、具有二苯基亞矽基單位之不含矽氧烷之二胺進行醯亞胺化所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份、選自液狀環氧樹脂、苯並噁嗪 (benzoxazine)類及可溶酚醛樹脂(resole)類所構成群中之至少一種之交聯劑 1~20 質量份、光酸發生劑 5~30 質量份。

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98127563

※申請日：98.8.17

※IPC 分類：C08G73/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G03F7/004 (2006.01)

H05K 3/58 (2006.01)

感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物

二、中文發明摘要：

本發明之目的係為了可充分抑制雜質即環狀二甲基矽氧烷寡聚物從將感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物成膜於印刷配線板上並進行圖案化、硬化所得之薄保護層滲出之現象。用於此目的之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物係含有：

由四甲酸二酐、矽氧烷二胺、具有二苯基亞矽基單位之不含矽氧烷之二胺進行醯亞胺化所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份、

選自液狀環氧樹脂、苯並噁嗪(benzoxazine)類及可溶酚醛樹脂(resole)類所構成群中之至少一種之交聯劑 1~20 質量份、

光酸發生劑 5~30 質量份。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物、具備其所形成之保護層之印刷配線板、及抑制環狀二甲基矽氧烷寡聚物從印刷配線板之保護層滲出之方法。

【先前技術】

芳香族四甲酸與芳香族二胺進行醯亞胺化而成之芳香族系聚醯亞胺樹脂，因為其優異之耐熱性和絕緣性而被廣泛使用作為電子零件之層間絕緣膜或覆蓋膜的材料，而對於此種芳香族系聚醯亞胺樹脂係要求優異之可撓性與接著性。因此，將芳香族二胺的一部分以矽氧烷二胺取代，於聚醯亞胺骨格導入矽氧烷骨格所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂的使用便逐漸增大。

然而，矽氧烷聚醯亞胺樹脂的原料即矽氧烷二胺中因為含有不具有胺基之油狀環狀二甲基矽氧烷寡聚物這樣的雜質，故將所製造出之矽氧烷聚醯亞胺樹脂使用於電子零件作為層間絕緣膜或覆蓋膜等時，若將電子零件置於焊接回焊步驟等熱處理步驟中時，則有以下問題：於層間-線間絕緣膜或覆蓋膜的表面以脫氣產生之環狀二甲基矽氧烷寡聚物會再附著或滲出、而發生電子零件之接點障礙或導電性降低、接著強度降低等。又，本說明書中，所謂「滲出」係指所含之物質從膜等固體層中移動至固體層表面，並因此液化或固化、或者因此揮發並擴散之現象。

為了解決此問題，係有人提出一種方法，其係當以至

少包含二胺基矽氧烷之二胺化合物作為二胺成分與四甲酸二酐在甲苯或醚系溶劑中進行醯亞胺化反應時，例如分數次將會揮發之溶劑排出至系統外並同時補充溶劑之方法(專利文獻 1)。藉由此方法，油狀之環狀二甲基矽氧烷寡聚物因為沸點低於溶劑，故會與會揮發之溶劑一起排出至系統外，而獲得環狀二甲基矽氧烷寡聚物的濃度低減之矽氧烷聚醯亞胺清漆。

專利文獻 1：日本專利特開 2004-263058 號公報

【發明內容】

然而，專利文獻 1 之方法因為是在常壓下將揮發之溶劑排出至系統外，故可相當程度地將到六聚物為止之二甲基矽氧烷寡聚物除去，但其問題在於無法充分地除去七聚物以上之二甲基矽氧烷寡聚物。因此，其問題在於：當於專利文獻 1 之方法所得之矽氧烷聚醯亞胺清漆混合感光劑以賦予感光性的同時，配合有廣泛用作為聚醯亞胺之交聯劑的矽烷偶合劑、環氧胺、固體環氧樹脂等的時候，仍然難以抑制雜質即環狀二甲基矽氧烷寡聚物從將所得之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物成膜於印刷配線板上並圖案化再進行硬化所得之薄保護層滲出的現象。

本發明之目的係欲解決上述以往技術之問題，其係為了可充分地抑制雜質即環狀二甲基矽氧烷寡聚物從將感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物成膜於印刷配線板上並圖案化再進行硬化所得之保護層滲出之現象。

本發明人等發現藉由使用具有二苯基亞矽基

(diphenylsilylene)單位之矽氧烷二胺作為二胺成分來調製矽氧烷聚醯亞胺樹脂，再使用於此配合特定種類與量之交聯劑而成之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，而可達成上述目的，而完成本發明。

亦即，本發明係提供一種感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其係含有：

由四甲酸二酐、具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺與不含矽氧烷之二胺進行醯亞胺化所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份、

選自液狀環氧樹脂、苯並噁嗪(benzoxazine)類及可溶酚醛樹脂(resole)類所構成群中之至少一種之交聯劑 1~20 質量份、

光酸發生劑 5~30 質量份。

又，本發明係提供一種印刷配線板，其係具備上述感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物經熱硬化所得之保護層。

進而本發明係提供一種方法，其係用以抑制環狀二甲基矽氧烷寡聚物從感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物經成膜於印刷基板並進行曝光、顯影以圖案化，再經後烘而熱硬化成為保護層，接著進行鍍敷所得之印刷配線板之該保護層中滲出，而該感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物係含有：由四甲酸二酐、具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺與不含矽氧烷之二胺進行醯亞胺化所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂、與交聯劑、光酸發生劑；其特徵在於，其中，相對於矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份使用 1~20 質量份之液狀

環氧樹脂、苯並噁嗪類及可溶酚醛樹脂類所構成群中之至少一種作為交聯劑，且相對於矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份使用 5~30 質量份之光酸發生劑作為感光劑。

本發明因為使用具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺作為二胺成分，且進一步於感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物所構成之薄膜等成型物中形成有特定之熱硬化性交聯劑所致之三維構造，故該三維構造中捕捉了雜質即環狀二甲基矽氧烷寡聚物，其結果係可防止甚至是抑制環狀二甲基矽氧烷寡聚物的滲出，進而藉由熱硬化而獲得良好之耐蝕蝕性。又，因為含有特定量之光酸發生劑作為感光劑，故矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物成為正型感光性，並可藉由曝光、鹼顯影來進行圖案化。

【實施方式】

本發明之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物係含有：

由四甲酸二酐、具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺與不含矽氧烷之二胺進行醯亞胺化所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份、

選自液狀環氧樹脂、苯並噁嗪(benzoxazine)類及可溶酚醛樹脂(resole)類所構成群中之至少一種之交聯劑 1~20 質量份、

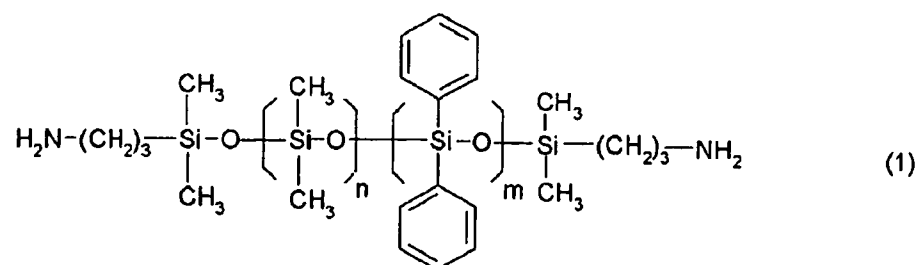
作為感光劑之光酸發生劑 5~30 質量份。

首先，說明本發明之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物之主成分之矽氧烷聚醯亞胺樹脂。此矽氧烷聚醯亞胺樹脂因為係使用具有二苯基亞矽基單位之二胺基矽氧烷作為

二胺成分，故可減少環狀二甲基矽氧烷寡聚物之發生量。

本發明中所使用之矽氧烷聚醯亞胺樹脂之構成單位即四甲酸二酐之具體例可舉出：焦蜜石酸二酐、3,4,3',4'-聯苯基四甲酸二酐、4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐、3,4,3',4'-二苯基酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐、9,9-二(3,4-二羧基苯基)萸二酐、9,9-二[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]萸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)雙鄰苯二甲酸酐、1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸二酐、乙二醇雙偏苯三甲酸二酐、2,2-二(4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基)丙烷二酐等。其中，較佳可使用3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐。

又，本發明中所使用之矽氧烷聚醯亞胺樹脂的構成單位即矽氧烷二胺係至少於分子內具有二甲基亞矽基骨格之化合物，並且可使用以往用於聚醯亞胺樹脂之矽氧烷變性者。其中，從確保難燃性、相溶性之觀點來看，較佳可使用具有下式(1)之構造者。



式(1)中，n為1~30之整數，較佳為1~20之整數，m為1~20之整數，較佳為1~10之整數。因為m為1以上，故式(1)之矽氧烷二胺便具有二苯基亞矽基骨格，而矽氧烷

聚醯亞胺樹脂之難燃性提升。且因為 m 為 1 以上，故可一定程度地抑制雜質即環狀二甲基矽氧烷寡聚物之滲出。此種矽氧烷二胺之具體例可舉出信越化學工業股份有限公司製之 X-22-9409($m > 1$)。又，矽氧烷二胺可使用胺基經第三丁氧基羰基等之胺甲酸酯(carbamate)系、鄰苯二甲醯基(phthaloyl)等醯亞胺系、對甲苯磺醯基等磺醯胺(sulfone amide)系所保護者。

本發明中所使用之矽氧烷聚醯亞胺樹脂之構成單位即不含矽氧烷之二胺可使用分子內不帶有二甲基亞矽基骨格及二苯基亞矽基骨格之二胺，其具體例可舉出 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯砜、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯基甲烷、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基聯苯、2,4-二胺基酚、9,9-雙(3-胺基-4-羥基苯基)蒽等二胺基酚衍生物；對苯二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(4,4'-diaminobenzanilide)、5,5'-亞甲基-雙(鄰胺基苯甲酸)(5,5'-methylene-bis(anthranilic acid))、9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)蒽]蒽、9,9-雙(4-胺基苯氧基)蒽、4,4'-二胺基二苯砜、3,4'-二胺基二苯基醚、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯基、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、鄰-聯甲苯胺砜(o-tolidine sulfone)等芳香族

二胺；反式-1,4-環己烷二胺、順式-1,4-環己烷二胺、4,4'-亞甲基二(環己胺)等脂肪族二胺，但不限定於該等，較佳為可舉出二胺基酚衍生物，尤佳為 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯酚。

本發明中所使用之矽氧烷聚醯亞胺樹脂可由四甲酸二酐與具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺及視需要之不含矽氧烷之二胺於溶劑中在還流條件下進行醯亞胺化反應來製造，亦可經由具有以下步驟(a)及(b)之製造方法來獲得。

步驟(a)

首先，使四甲酸二酐與具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺於溶劑中在還流條件下進行醯亞胺化反應以獲得含有酸酐末端矽氧烷醯亞胺寡聚物之反應混合物。

為了獲得酸酐末端矽氧烷醯亞胺寡聚物，只要第 1 之四甲酸二酐的莫耳量多於矽氧烷二胺即可。其中，矽氧烷二胺之使用量相對於總四甲酸二酐 1 莫耳若過少則接著性、可撓性有難以維持的傾向，若過多則耐熱性有降低的傾向，故較佳為 0.1~0.9 莫耳，更佳為 0.3~0.8 莫耳。

步驟(a)中，在還流條件下進行醯亞胺化反應之理由係為了使用 Dean-Stark 分離管等來除去醯亞胺化水。因此，溶劑係使用四甲酸二酐與矽氧烷二胺之間的醯亞胺化反應會發生之溫度下會進行還流之溶劑，並且藉由共沸可將水分離出來之溶劑。此種溶劑可使用二甘二甲醚(diglyme)、三甘醇二甲醚等甘醇二甲醚類、二噁烷、四氫呋喃等醚系溶劑、或 γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯系溶劑、該等之混合

物。又，只要不會損及發明效果，亦可併用甲苯、二甲苯、苯、三甲苯(mesitylene)等芳香族烴溶劑、N-甲基-2-吡咯烷酮等醯胺系溶劑。本步驟(a)中，從還流溫度等觀點來看，較佳為甘醇二甲醚類與非極性溶劑之混合溶劑，其中較佳可使用三甘醇二甲醚與選自苯、甲苯、二甲苯及三甲苯所構成之群之至少一種之混合溶劑(w/w 1/(0.1~10))。

步驟(a)中溶劑之使用量雖依溶劑或反應基質的種類而異，但若過少則會引起單體分散不良或還流效率的降低，而若過多則溶劑之氣化熱會變大而反應槽內之溫度會變得難以上升，故較佳係使用四甲酸二酐與矽氧烷二胺之合計質量為 5~60 質量%的量。

醯亞胺化反應時之反應溫度雖依溶劑或反應基質的種類而異，但若過低則醯亞胺化反應不會完成，而若過高則可能發生醯亞胺化反應以外之副反應，故較佳為 150~220℃，更佳為 160~200℃。反應時間係將理論量之醯亞胺化水除去所需要之時間，通常為 0.5~12 小時，較佳為 1~8 小時。

其中，於步驟(a)中進行醯亞胺化之際，亦可視需要添加三乙胺等 3 級胺、芳香族系異喹啉、吡啶等鹼性觸媒、或苯甲酸、對羥基苯甲酸等酸觸媒。

步驟(b)

步驟(a)之反應結束後，於步驟(a)中所得之酸酐末端矽氧烷醯亞胺寡聚物的溶液中添加不含矽氧烷之二胺，以使不含矽氧烷之二胺與酸酐末端矽氧烷醯亞胺寡聚物進行醯亞胺化反應，藉此獲得矽氧烷聚醯亞胺樹脂。此情況時，

亦可視需要與不含矽氧烷之二胺同時添加與前使用者相同或相異之四甲酸二酐。又，亦可視需要添加溶劑。因此可調整聚醯亞胺固體成分濃度。溶劑可使用步驟(a)中可使用者。尤其在以清漆形態使用矽氧烷聚醯亞胺樹脂的情況時，為了防止塗佈時之吸濕所致之聚醯亞胺析出，可單獨或混合使用吸濕性較低之溶劑即醚系溶劑、內酯系溶劑、芳香族烴系溶劑等。尤其在本步驟(b)中較佳可使用三甘醇二甲醚(別名：三乙二醇二甲基醚)與 γ -丁內酯之混合溶劑($w/w=1/(0.1\sim10)$)。

為了確保用以獲得充分機械特性之保護層之分子量，不含有矽氧烷之二胺的使用量與矽氧烷二胺合計之莫耳數相對於總四甲酸二酐 1 莫耳，較佳為 0.1~0.9 莫耳，更佳為 0.3~0.8 莫耳的量。

其中，當步驟(b)中進行醯亞胺化時，與步驟(a)的情況相同，亦可視需要添加三乙胺等 3 級胺、芳香族系異喹啉、吡啶等鹼性觸媒、或苯甲酸、對羥基 苯甲酸等酸觸媒。

關於步驟(b)中之醯亞胺化反應，當使用具有極性基之酸二酐或二胺成分時，因維思魯柏格效應(Weiselberg effect)所生成之矽氧烷聚醯亞胺樹脂的黏度會增大，且有時會發生繞於攪拌棒周圍之現象。為了避免所生成之矽氧烷聚醯亞胺樹脂的黏度增大，較佳係於反應系統中存在有水。此情況時，水的量若過少則黏度增加的危險會提高，而若過多則聚醯亞胺的分子量有降低之虞，故較佳係於反應混合物中存在有 0.01~1.1 質量%比例之水。

步驟(b)中進行醯亞胺化時之反應溫度雖依溶劑或反應基質之種類、使用量而異，但若過低則醯亞胺化反應不會完成，而若過高則可能會發生醯亞胺化反應以外之副反應，故較佳為 $150\sim 220^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $160\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。反應時間通常為 $0.5\sim 12$ 小時，較佳為 $1\sim 8$ 小時。藉此可以清漆狀態獲得環狀二甲基矽氧烷寡聚物之含量少之矽氧烷聚醯亞胺樹脂。

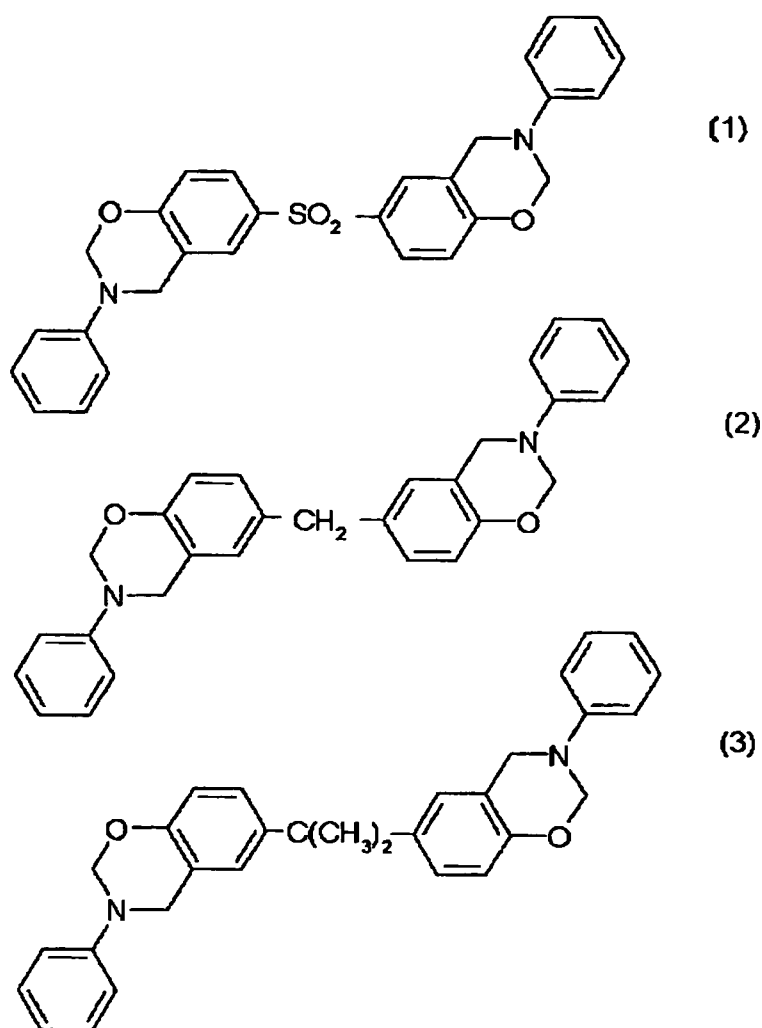
接著，說明本發明之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物中所使用之交聯劑。交聯劑，如字面所述，其本身係經由加熱而聚合硬化形成三維交聯構造。因此，可將雜質即環狀二甲基矽氧烷寡聚物鎖在三維構造中，抑制或防止其之滲出。

此種交聯劑可舉出選自對矽氧烷聚醯亞胺樹脂具有相溶性之液狀環氧樹脂、苯並噁嗪類及可溶酚醛樹脂類所構成群中之至少一種。尤其從防止環狀矽氧烷揮發、擴散之點來看，可同時併用液狀環氧樹脂與苯並噁嗪類，或同時併用液狀環氧樹脂、苯並噁嗪類及可溶酚醛樹脂類。此時，液狀環氧樹脂的聚合係在殘存於矽氧烷聚醯亞胺樹脂之胺基經加熱而成為陰離子聚合開始點後進行。苯並噁嗪類之聚合，係經加熱使得噁嗪類環開環而生成甲基鎢(methylenium)陽離子與酚性之氧鎢陰離子，然後甲基鎢陽離子對苯環進行親核取代聚合來進行。可溶酚醛樹脂類的情況時，係藉由酚性羥基經加熱而對苯環進行脫水縮合聚合來進行。

此種液狀環氧樹脂及可溶酚醛樹脂類，為了對矽氧烷聚醯亞胺樹脂具有良好之相溶性，較佳為 $1\sim 100000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、更佳為 $1\sim 50000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。此處，黏度為 25°C 下以 B 型黏度計所測得之值。另一方面，苯並噁嗪類通常在常溫下為固體，但軟化點若過高則對矽氧烷聚醯亞胺樹脂之相溶性會降低，故較佳為約 100°C 以下者。

使用作為交聯劑之液狀環氧樹脂之較佳具體例可舉出：雙酚 F 型環氧樹脂(例如 jER807、日本環氧基樹脂股份有限公司)、雙酚 A 型環氧樹脂(例如 jER828、日本環氧基樹脂股份有限公司)、環氧丙基胺型環氧樹脂(例如 jER604、日本環氧基樹脂股份有限公司；GAN、日本化藥股份有限公司)、脂環族環氧樹脂(例如賽羅其塞德 2021、daicel 化學工業股份有限公司)等。其中，從取得容易性之觀點來看，較佳可使用雙酚 F 型環氧樹脂及雙酚 A 型環氧樹脂。

使用作為交聯劑之苯並噁嗪類之較佳具體例可舉出下式(1)之雙酚 S 型苯並噁嗪、式(2)之雙酚 F 型苯並噁嗪、式(3)之雙酚 A 型苯並噁嗪(皆為小西化學工業股份有限公司製)。其中，從取得容易性之觀點來看，較佳可使用雙酚 F 型苯並噁嗪。



又，使用作為交聯劑之可溶酚醛樹脂類之較佳具體例可舉出：使用鹼金屬或鹼土類金屬之氫氧化物作為觸媒所得之鹼性可溶酚醛樹脂、使用氨作為所得之氨可溶酚醛樹脂樹脂、使用 2 價金屬鹽作為觸媒所得之高鄰位(High-ortho)可溶酚醛樹脂樹脂等。其中，從取得容易性之觀點來看，較佳可使用鹼性可溶酚醛樹脂。

就本發明之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物中之交聯劑的含量而言，相對於矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份，交聯劑 1~20 質量份，較佳為 1~15 質量份，更佳為 1~10 質量份。交聯劑之含量若低於此範圍則環狀矽氧烷之揮發、

擴散之抑制效果不足，若超過則缺乏可撓性，膜有變硬之傾向，故不佳。

又，同時併用液狀環氧樹脂與苯並噁嗪類作為交聯劑的同時，相對於液狀環氧樹脂 1 質量份，苯並噁嗪類較佳係使用 0.5~10 質量份之比例。此原因在於苯並噁嗪類若過少則環狀矽氧烷之揮發、擴散抑制效果不足，而若過多則缺乏可撓性，膜有變硬之傾向。又，同時併用液狀環氧樹脂、苯並噁嗪類及可溶酚醛樹脂類的情況時，相對於液狀環氧樹脂 1 質量份苯並噁嗪類較佳係使用 0.5~10 質量份、可溶酚醛樹脂類較佳係使用 0.5~10 質量份之比例。此原因在於可溶酚醛樹脂(resole)類若過少則環狀矽氧烷之揮發、擴散抑制效果會不足，而若過多則缺乏可撓性，膜有變硬之傾向。

接著，說明本發明之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物中所使用之光酸發生劑。光酸發生劑當含有其之矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物之薄膜曝光於紫外線等時，於薄膜中會發生分解而產生酸，而賦予組成物可將薄膜顯影之特性者，係使用作為感光劑。

此種光酸發生劑可舉出：重氮鹽、重氮醯磺酸醯胺、重氮醯磺酸酯、重氮醯磺酸鹽、硝基苄酯、鎘鹽、鹵化物、鹵化異氰酸酯、鹵化三嗪、二芳基磺醯基重氮甲烷、二磺、鄰醯二疊氮(quinonediazide)化合物等。其中，較佳可使用具有抑制未曝光部分之水溶性之效果的鄰醯二疊氮化合物。鄰醯二疊氮化合物之具體例可舉出：1,2-苯醯-2-疊氮-4-

磺酸酯或磺酸鹽胺、1,2-萘醌-2-二疊氮-5-磺酸酯或磺酸鹽胺、1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺酸酯或磺酸鹽胺等。該等可藉由例如 1,2-萘醌-2-疊氮-4-磺鹽氣、1,2-萘醌-2-二疊氮-5-磺鹽氣、1,2-萘醌-2-二疊氮-4-磺鹽氣等之鄰醌二疊氮磺鹽氣類與聚羥基化合物或聚胺化合物在脫鹽酸觸媒的存在下進行縮合反應而獲得。

本發明之感光性矽氧烷聚鹽亞胺樹脂組成物中之光酸發生劑之含量相對於矽氧烷聚鹽亞胺樹脂 100 質量份為 5~30 質量份，較佳為 5~20 質量份。光酸發生劑之含量若低於此範圍則無法獲得充分之感度，而若超過則樹脂組成物之耐熱性有降低之傾向，故不佳。

本發明之感光性矽氧烷聚鹽亞胺樹脂組成物中可視需要配合金屬減活劑、消泡劑、防鏽劑、有機溶劑等習知之添加劑。尤其為了提高感光性矽氧烷聚鹽亞胺樹脂組成物之塗佈性，較佳係配合消泡劑。此種消泡劑可舉出氟變性矽氧烷消泡劑。

本發明之感光性矽氧烷聚鹽亞胺樹脂組成物可藉由將矽氧烷聚鹽亞胺樹脂、交聯劑、感光劑、其他添加劑或溶劑以通常之方法均勻混合來製造。

本發明之感光性矽氧烷聚鹽亞胺樹脂組成物之熱硬化物係與以往之矽氧烷聚鹽亞胺樹脂相異，為可大幅抑制環狀二甲基矽氧烷寡聚物滲出者。因此，係有用於作為各種電子零件用之絕緣材料、例如印刷配線板之保護層或層間絕緣膜。

此種印刷配線板可以下述方式來製得：將本發明之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物以通常之方法塗佈於印刷基板並使之乾燥成膜，透過曝光光罩對該膜照射紫外線等活性能量線使之曝光，再以使用有氫氧化鈉水溶液等之鹼顯影來除去曝光部分以進行圖案化，其後經後烘進行熱硬化以作成保護層，再施以無電解鍍鎳等無電解鍍敷，並視需要再施以電解鍍敷。

又，上述之印刷配線板的製造方法，換一觀點來看，其意義在於係一種抑制環狀二甲基矽氧烷寡聚物從設有矽氧烷聚醯亞胺樹脂所構成之保護層之印刷配線板之該保護層中滲出之方法。亦即，一種方法係用以抑制環狀二甲基矽氧烷寡聚物從設有由感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物經成膜、曝光、顯影以進行圖案化並熱硬化所得之保護層之印刷配線板之該保護層中滲出者，該感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物係含有：四甲酸二酐、矽氧烷二胺、不含矽氧烷之二胺進行醯亞胺化所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂、交聯劑、光酸發生劑；其特徵在於，

其中，相對於矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份係使用 1~20 質量份之選自液狀環氧樹脂、苯並噁嗪類及可溶酚醛樹脂類所構成群之至少一種作為交聯劑；相對於矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份係使用 5~30 質量份之光酸發生劑作為感光劑。關於此方法發明之構成要素，係如本發明之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物中所說明者。

【實施方式】

實施例

以下以實施例具體說明本發明。

實施例 1

(1) 矽氧烷聚醯亞胺樹脂之製造

於具備 Dean-Stark 分離管(Dean-Stark Trap)之聚醯亞胺樹脂用合成裝置之反應容器投入 862.65g(0.639mol)之二胺基矽氧烷(二胺基二苯基/二甲基矽氧烷(胺當量 675g/mol)、商品名；X-22-9409、信越化學工業股份有限公司製)、363.6g(1.01mol)之 3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐(里卡多 DSDA、新日本理化股份有限公司製；純度 99.6%)、547g 之三甘醇二甲醚、200g 之甲苯，並將混合物充分攪拌 2 小時。其後，升溫至 185℃，並保持在該溫度 2 小時，一邊以 Dean-Stark 分離管將水回收，一邊還流攪拌反應液。

將所得之反應混合物塗佈於氧化被膜經除去之矽晶圓上塗布，以 100℃ 乾燥 10 分鐘再以 FT-IR 透過法進行末端官能基之鑑定。因為可確認到於 1780cm^{-1} 附近出現醯亞胺羰基之吸收，並於 1860cm^{-1} 附近確認到環狀酸酐羰基伸縮振動之吸收，故可確認生成酸酐末端矽氧烷寡聚物。

將反應混合物放冷至 80℃，投入 101.44g(0.361mol)之 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯砜(BSDA、小西化學工業股份有限公司製；純度 99.7%)，並於室溫攪拌 12 小時。攪拌後昇溫至 185℃，並以該溫度加熱攪拌 2 小時。其後，冷卻至室溫，而獲得含二苯基亞矽基單位之矽氧烷聚醯亞胺樹脂之清漆。

(2)感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物之調製

於矽氧烷聚醯亞胺樹脂之清漆中加入感光劑(4NT-300、東洋合成工業股份有限公司)10phr、金屬減活劑(CDA-10、ADEKA 股份有限公司)0.3phr、作為交聯劑之液狀環氧樹脂(jER807、日本環氧基樹脂股份有限公司)1phr、雙酚 F 型苯並噁嗪(BF-BXZ、小西化學工業股份有限公司)5phr，於室溫下均勻地混合以獲得感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物。此處，phr 之意思為當聚醯亞胺固體成分為 100 質量份時之添加量(質量份)。

比較例 1

除了未使用交聯劑以外，係以與實施例相同的方式取得矽氧烷聚醯亞胺樹脂，並進一步獲得感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物。

比較例 2

(1)矽氧烷聚醯亞胺樹脂之製造

實施例 1 中，使用二胺基矽氧烷(二甲基矽氧烷)(KF-8010、信越化學工業股份有限公司)549.5g(0.639mol、胺基當量 430g/mol)取代二胺基矽氧烷(二胺基二苯基/二甲基矽氧烷)(X-22-9409)，除此之外係進行相同的操作，以獲得不含二苯基亞矽基單位之矽氧烷聚醯亞胺樹脂的清漆。

(2)感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物的調製

除了使用不含二苯基亞矽基單位之矽氧烷聚醯亞胺樹脂的清漆，其餘係進行與實施例 1 相同之操作，以獲得感

光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物。

比較例 3

交聯劑係使用環氧基矽烷偶合劑(KBM-403、信越化學工業股份有限公司)5phr，且使用消泡劑(FA-600、信越化學工業股份有限公司)0.5phr，除此之外係以與實施例 1 相同的方式取得矽氧烷聚醯亞胺樹脂，進一步再獲得感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物。

比較例 4

交聯劑係使用胺基環氧樹脂(YH-434、東都化成股份有限公司)5phr，且使用消泡劑(FA-600、信越化學工業股份有限公司)0.5phr，除此之外係以與實施例 1 相同的方式取得矽氧烷聚醯亞胺樹脂，進一步再獲得感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物。

比較例 5

交聯劑係使用固體環氧樹脂(jER1007FS、日本環氧基樹脂股份有限公司)5phr，且使用消泡劑(FA-600、信越化學工業股份有限公司)0.5phr，除此之外係以與實施例 1 相同的方式取得矽氧烷聚醯亞胺樹脂，進一步再獲得感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物。

(3)〈環狀二甲基矽氧烷寡聚物之滲出抑制效果評估〉

使用棒塗機將實施例 1 或比較例 1~2 之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物塗佈於銅箔上使之乾燥後成為 10 μ m，再於 80℃ 乾燥 10 分鐘。將所得之積層體浸漬於 40℃ 之氫氧化鈉 3 質量%水溶液 60 秒，接著以 30℃ 之水洗淨 60

秒，再以室溫之稀硫酸 10 質量%水溶液酸洗淨 10 秒，再以室溫之蒸餾水洗淨 120 秒。其後，在氮氣環境下進行後烘(200℃、60 分鐘)，以使得樹脂組成物膜熱硬化以成為保護膜。將如此所獲得之形成有保護膜的積層體浸漬於無電解鎳鍍液、接著浸漬於無電解金鍍以作成評估用基板。

從所得之印刷配線板切出寬 4mm 且長 50mm 大小尺寸之樣品，並於 50ml/分鐘流速之氮氣流通下，以 260℃ 加熱 15 分鐘，藉此從樣品中洗去(purge)揮發性成分，另一方面將該揮發成分於-20℃ 收集於 Tenax-TA 採樣管。接著，將所收集到的成分於既定條件下於氮氣流中氣化，將該氮氣導入 GC-MS 裝置(JAS100、JAI 公司)，並定量出環狀二甲基矽氧烷寡聚物之滲出量。將所得之結果示於表 1。

實施例 2~9 及比較例 6

為了調查交聯劑之添加量的影響，係進行實施例 2~9 及比較例 6(未使用交聯劑之例)。

(1)矽氧烷聚醯亞胺樹脂之製造

以和實施例 1 相同的方式製造矽氧烷聚醯亞胺樹脂。

(2)感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物之調製

於矽氧烷聚醯亞胺樹脂之清漆中加入感光劑(4NT-300、日東電工股份有限公司)10phr、消泡劑(FA-600、信越化學工業股份有限公司)0.5phr、金屬減活劑(防鏽劑)(CDA-10、ADEKA 股份有限公司)0.3phr、作為交聯劑之表 1 所示之配合量之液狀環氧樹脂(jER807、日本環氧基樹脂股份有限公司)、雙酚 F 型苯並噁嗪(BF-BXZ、小西化學工業股份有限

公司)及/或可溶酚醛樹脂(BRL-274、昭和 高分子股份有限公司)，並於室溫下均勻混合之以獲得感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物。

(3)〈環狀二甲基矽氧烷寡聚物之滲出抑制效果評估〉

針對所得之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，以與實施例 1 相同之方式進行環狀二甲基矽氧烷寡聚物滲出之抑制效果評估。將所得之結果示於表 1。

表 1

成分	實施例	比較例						比較例					
		1	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6	7
含二苯基亞矽基單位之矽氧烷聚醯亞胺樹脂 (固體成分換算質量份)	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
二甲基亞矽基型聚醯亞胺樹脂 (固體成分換算質量份)	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
感光劑 (phr)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
消泡劑 (phr)	—	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
金屬減活劑 (phr)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
交聯劑 (phr)	1	—	1	—	—	—	—	1	—	5	—	7	1
液狀環氧樹脂	5	—	—	—	—	—	—	—	2	—	5	—	5
苯並噁嗪	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
可溶酚醛樹脂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
環氧矽烷偶合劑	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
胺基環氧樹脂	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—
固體環氧樹脂	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
交聯劑合計	6	—	6	5	5	5	—	1	2	5	5	7	6
環狀二甲基矽氧烷寡聚物滲出量(μg/cm ²)													
三聚物 D3	0.07	0.30	1.75	—	—	—	0.27	0.05	0.05	0.07	0.07	0.05	0.07
四聚物 D4	0.01	0.10	0.31	—	—	—	0.11	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
五聚物 D5	0.01	0.03	0.17	—	—	—	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
六聚物 D6	0.00	0.00	0.09	—	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
D3~D6 之合計	0.09	0.43	2.32	—	—	—	0.41	0.08	0.08	0.11	0.11	0.08	0.10
其他之矽氧烷	1.20	2.60	0.90	—	—	—	2.56	1.72	1.18	1.23	1.22	1.03	0.96
總矽氧烷	1.29	3.03	3.22	—	—	—	2.97	1.80	1.26	1.34	1.33	1.11	1.06

從表 1 可明瞭，具備使用具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷聚醯亞胺樹脂作為矽氧烷聚醯亞胺樹脂且因交聯劑而具有三維交聯構造之保護層這樣的實施例 1 的感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物所成之評估用基板其環狀二甲基矽氧烷寡聚物的滲出係受到抑制。

另一方面，具備雖使用具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷聚醯亞胺樹脂作為矽氧烷聚醯亞胺樹脂，但未帶有三維交聯構造之保護層這樣的比較例 1 的感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物所成之評估用基板，滲出之環狀二甲基矽氧烷寡聚物的量與實施例 1 相比大大地增加了。

又，具備使用不帶有二苯基亞矽基單位之矽氧烷聚醯亞胺樹脂作為矽氧烷聚醯亞胺樹脂之保護層這樣的比較例 2 的感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物所成之評估用基板即使具有交聯構造但環狀二甲基矽氧烷寡聚物之滲出量與實施例 1 相比仍大大地增加。

又，使用本發明之特定交聯劑以外之交聯劑的比較例 3 在顯像時未曝光部分發生表面粗糙，比較例 4 則發生了凝膠化，比較例 5 則是未溶解。因此，無法實施環狀二甲基矽氧烷寡聚物之定量測定。

又，若將配合有消泡劑之比較例 6 與實施例 2~9 加以比較，則從表 1 可明瞭：和未使用交聯劑之比較例 6 相比，使用有交聯劑之比較例 2~9，環狀二甲基矽氧烷寡聚物之滲出量接受到抑制。交聯劑配合量最多之實施例 9 則總矽氧烷之滲出量最少。

(産業利用性)

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

公告本

第 098127563 號專利申請案，申請專利範圍替換本 2009.10

18年10月20日 修正
劃線 頁(本)

七、申請專利範圍：

1. 一種感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其特徵在於含有：

由四甲酸二酐、具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺、與不含矽氧烷之二胺進行醯亞胺化所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份、

選自液狀環氧樹脂、苯並噁嗪(benzoxazine)類及可溶酚醛樹脂(resole)類所構成群中之至少一種之交聯劑 1~20 質量份、

光酸發生劑 5~30 質量份。

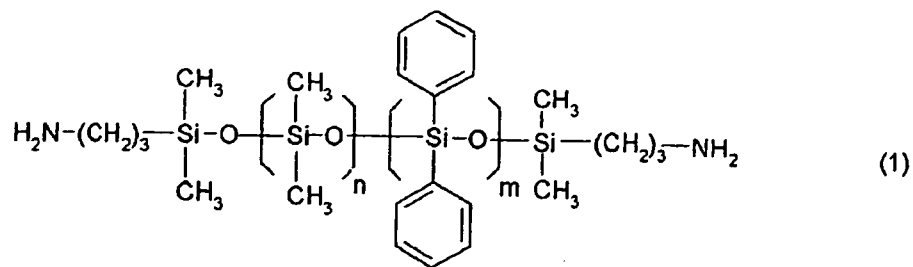
2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，交聯劑為液狀環氧樹脂及/或苯並噁嗪類、或液狀環氧樹脂、苯並噁嗪類及可溶酚醛樹脂類。

3. 如申請專利範圍第 1 項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，液狀環氧樹脂之黏度為 1~100000mPa·s。

4. 如申請專利範圍第 2 項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，液狀環氧樹脂之黏度為 1~100000mPa·s。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，四甲酸二酐為 3,3', 4,4' - 二苯砒四甲酸二酐。

6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺具有式(1)之構造：



(式中，n 為 1~30 之整數，m 為 1~20 之整數)。

7.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，不含矽氧烷之二胺為二胺基酚衍生物。

8.如申請專利範圍第 7 項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，二胺基酚衍生物為 3,3'-二胺基-4,4'-二羥基二苯砜。

9.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，矽氧烷聚醯亞胺樹脂為四甲酸二酐、矽氧烷二胺、不含矽氧烷之二胺之反應混合物在 0.01~1.1 質量%之水存在下進行醯亞胺化所得者。

10.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物，其中，光酸發生劑為鄰醌二疊氮(o-quinonediazide)化合物。

11.一種印刷配線板，其係具備申請專利範圍第 1 至 10 項中任一項之感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物經熱硬化所得之保護層。

12.一種方法，係用以抑制環狀二甲基矽氧烷寡聚物從感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物經成膜於印刷基板並進行曝光、顯影以圖案化，再經後烘而熱硬化成為保護層，

再進行鍍敷所得之印刷配線板之該保護層中滲出，而該感光性矽氧烷聚醯亞胺樹脂組成物係含有：由四甲酸二酐與具有二苯基亞矽基單位之矽氧烷二胺和不含矽氧烷之二胺進行醯亞胺化所得之矽氧烷聚醯亞胺樹脂、與交聯劑、光酸發生劑；其特徵在於，

相對於矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份係使用 1~20 質量份之選自液狀環氧樹脂、苯並噁嗪類及可溶酚醛樹脂類所構成群之至少一種作為交聯劑，且相對於矽氧烷聚醯亞胺樹脂 100 質量份係使用 5~30 質量份之光酸發生劑作為感光劑。

八、圖式：

無