



(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 I458772 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：098109186

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08L101/00 (2006.01)</i>	<i>C08K3/00 (2006.01)</i>
	<i>C08K5/109 (2006.01)</i>	<i>C08K5/41 (2006.01)</i>
	<i>C08K5/45 (2006.01)</i>	<i>C08L63/00 (2006.01)</i>
	<i>C08L75/04 (2006.01)</i>	<i>H05K3/28 (2006.01)</i>

(30)優先權：2008/03/21 日本 2008-072803

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：大西美奈 ONISHI, MINA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2006-348278A

審查人員：陳怡靜

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

樹脂組成物及其硬化膜

(57)摘要

本發明係提供一種樹脂組成物，其係含有樹脂(A)、填充劑(B)、及溶劑(C)之樹脂組成物，其特徵為溶劑(C)係含有選自丙烯碳酸酯、二甲基亞砷、環丁砷所成群之至少一種有機溶劑；本發明並提供一種將該樹脂組成物加以硬化所得之硬化膜，以及針對該硬化膜之電子電路基板用保護層等之用途。本發明之樹脂組成物，其調製時之過濾速度快、生產性優良，使其硬化所得之膜具有優良之長期電氣信賴性，從而在防焊劑、層間絕緣膜等之電氣絕緣材料、IC 或超 LSI 封閉材料、層合板等之領域上係相當有用者。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98109186

※申請日：98 年 03 月 20 日

※IPC 分類：68L10/00, (2006.01)

68K3/00, (2006.01)

5/09, (2006.01)

5/41, (2006.01)

5/45, (2006.01)

68L63/00, (2006.01)

25/04, (2006.01)

H05K3/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

樹脂組成物及其硬化膜

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種樹脂組成物，其係含有樹脂（A）、填充劑（B）、及溶劑（C）之樹脂組成物，其特徵為溶劑（C）係含有選自丙烯酸碳酸酯、二甲基亞砷、環丁砷所成群之至少一種有機溶劑；本發明並提供一種將該樹脂組成物加以硬化所得之硬化膜，以及針對該硬化膜之電子電路基板用保護層等之用途。本發明之樹脂組成物，其調製時之過濾速度快、生產性優良，使其硬化所得到之膜具有優良之長期電氣信賴性，從而在防焊劑、層間絕緣膜等之電氣絕緣材料、IC 或超 LSI 封閉材料、層合板等之領域上係相當有用者。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(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】

本發明係關於一種由樹脂及填充劑及溶劑所成之樹脂組成物。進一步詳細言之，本發明係關於一種其填充劑之分散性優良，電子電路基板用保護層用等之樹脂組成物在調製時的過濾性可提升，且具有高度長期電氣信賴性之電子電路基板用保護層等之樹脂組成物、及將該樹脂組成物加以硬化而成之硬化膜及其用途。

【先前技術】

傳統上，撓性配線電路之表面保護膜，已知係將稱為覆蓋層薄膜之聚醯亞胺薄膜，以配合圖型之模具打通之後，使用接著劑加以貼附之型式；或使之具有可撓性之紫外線硬化型、熱硬化型之保護劑。

近年來，隨著電子機器之輕量小型化，可撓性基板亦朝著輕薄化發展，配線之間距尺寸顯著地變小，而保護層之樹脂組成物中之填充劑的分散性，則對於長期電氣信賴性就更為顯著地產生影響。因此，在保護層之樹脂組成物之生產上，就必須有將樹脂組成物中之填充劑之平均粒徑控制在特定範圍過濾步驟，且隨著配線之間距尺寸，過濾孔徑亦有變得更小之傾向。為了能在狹小的配線間距上保持長期電氣信賴性起見，係期望能以配線間之距離的一半以下之過濾孔徑，而將保護層之樹脂組成物進行過濾，惟此時，過濾速度顯著地變差，不僅生產性降低，回收率也

變差而造成經濟上的重大負擔。據此，就產生一種需要，希望能將填充劑之分散性在不變更其機械上步驟之情形下加以改善，從而能提高其過濾速度並升高其生產性。

以絕緣樹脂及使用其之電路板而使用非質子性極性溶劑方面，其先前技術，例如有：特開 2007-77234 號公報（專利文獻 1），係揭示一種絕緣樹脂組成物，其係由含有二氧化矽（成分 A）、環氧樹脂（成分 B）、作為官能基之具有環氧基或胺基之矽烷偶合劑（成分 C）、選自二甲基甲醯胺（DMF）、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）及二甲基乙醯胺（DMAC）之至少一種之溶劑（成分 D）之溶液（E）所成者，並且係基於防止二氧化矽間產生凝集的目的而使用溶劑（D）。

再者，特開平 4-249523 號公報（專利文獻 2；美國專利第 5395911 號說明書），揭示了使用丙烯酸酯之熱硬化性混合物；在該請求項 1 中，記載了含有芳香族二環氧丙基醚類或芳香族聚環氧丙基醚類、及甲醯胺化合物者，其較佳態樣進一步記載了含有環碳酸酯者（請求項 2），環碳酸酯之具體例子則有丙烯酸酯（請求項 14）。然而，在專利文獻 2 中，環碳酸酯係專門作為反應性稀釋劑而使用，且完全沒有環碳酸酯能夠改善填充劑之分散性之相關記載，以及暗示此之記載。

專利文獻 1：特開 2007-77234 號公報

專利文獻 2：特開平 4-249523 號公報

【發明內容】

發明之揭示

發明所欲解決之課題

據此，本發明之課題，係提供一種在由樹脂及填充劑及溶劑所成之樹脂組成物中，能改善填充劑之分散性並提升樹脂組成物在調製時之過濾性，而形成長期電氣信賴性優良之硬化物之樹脂組成物，尤其是電子電路基板用保護層樹脂組成物及防焊劑用樹脂組成物。

此外，本發明之另一課題，係提供一種將前述樹脂組成物加以硬化而得到之硬化膜，及該硬化膜之可撓性印刷電路板、覆晶薄膜電路板、及使用此等電路板之電子機器等之用途。

解決課題之手段

本發明者們，為解決前述課題而努力檢討之結果，發現藉由使用專利文獻 1 所揭示之二甲基甲醯胺（DMF）、N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）及二甲基乙醯胺（DMAC）以外之特定質子性極性溶劑（丙烯酸酯、二甲基亞砷、及環丁砷）作為必須成分，可提升二氧化矽及其他填充劑之分散性，其結果可使得樹脂組成物在調製時之過濾性提升，從而在大規模處理電子電路基板用保護層等工業用途上使用係極為有利者，故可製得賦予了長期電氣信賴性優良之硬化膜之樹脂組成物，並完成了本發明。

亦即，本發明係關於以下事項。

[1] 一種樹脂組成物，其係含有樹脂（A）、填充劑（B）、及溶劑（C）之樹脂組成物，其特徵為溶劑（C）係含有選自丙烯酸碳酸酯、二甲基亞碲、及環丁碲所成群之至少一種有機溶劑。

[2] 如請求項[1]之樹脂組成物，其中該樹脂（A）係熱硬化性或紫外線硬化性樹脂。

[3] 如請求項[2]之樹脂組成物，其中該熱硬化性樹脂係含有羧基之聚氨酯樹脂及/或環氧化合物。

[4] 如請求項[1]~[3]中任一者之樹脂組成物，其中該樹脂組成物中之固態成分濃度係40~80質量%。

[5] 如請求項[1]之樹脂組成物，其中該溶劑（C）係將：選自丙烯酸碳酸酯、二甲基亞碲、及環丁碲所成群之至少一種有機溶劑，與溶解有樹脂（A）之其他溶劑，進行混合之混合溶劑。

[6] 如請求項[1]~[5]中任一者之樹脂組成物，其中該樹脂組成物在25℃之黏度，係15,000~200,000 mPa·s，且當使用可將粒子徑10~20 μm之粒子以98%以上之捕捉效率進行過濾之有效面積500 cm²之匣式過濾器，再以40℃、0.4 MPa加壓過濾時，其初期過濾速度係20 g/分以上，而相對於初期過濾速度之開始過濾30分鐘後之過濾速度之比率在70%以上者。

[7] 如請求項[1]~[5]中任一者之樹脂組成物，其中該樹脂組成物在25℃之黏度，係15,000~200,000 mPa·s，且當使用可將粒子徑5~10 μm之粒子以98%以上之捕捉效

率進行過濾之有效面積 600 cm^2 之匣式過濾器，再以 40°C 、 0.4 MPa 加壓過濾時，其初期過濾速度係 20 g/分 以上，而相對於初期過濾速度之開始過濾 30 分鐘後之過濾速度之比率在 70% 以上者。

[8] 如請求項 [1] 之樹脂組成物，其中該填充劑 (B) 係含有質量平均粒子徑 $0.01\sim 3\text{ }\mu\text{ m}$ 之填充劑者。

[9] 如請求項 [1] 或 [8] 之樹脂組成物，其中該填充劑 (B) 係含有硫酸鋇及 / 或二氧化矽者。

[10] 一種硬化膜，其特徵係將請求項 [1]~[9] 中任一者之樹脂組成物加以硬化所得者。

[11] 一種電子電路基板用保護層，其特徵係將請求項 [1]~[9] 中任一者之樹脂組成物加以硬化所成者。

[12] 一種可撓性印刷電路板，其特徵為該表面之一部或全部係以請求項 [1]~[9] 中任一者之樹脂組成物之硬化膜加以被覆者。

[13] 一種覆晶薄膜電路板，其特徵為該表面之一部或全部係以請求項 [1]~[9] 中任一者之樹脂組成物之硬化膜加以被覆者。

[14] 一種電子機器，其特徵係其內藏有請求項 [12] 之可撓性印刷電路板或請求項 [13] 之覆晶薄膜電路板。

[15] 如請求項 [1]~[9] 中任一者之樹脂組成物，其中其係用於電子電路基板用保護層。

[16] 如請求項 [1]~[9] 中任一者之樹脂組成物，其中其係用於防焊劑。

發明之效果

如使用本發明之樹脂組成物，其係含有樹脂（A）、填充劑（B）、及溶劑（C）之樹脂組成物，該溶劑（C）係含有選自丙烯酸酯、二甲基亞砷、及環丁砷所成群之至少一種有機溶劑；其效果在於填充劑（B）之分散性可被改善，樹脂組成物在調製時之過濾速度可提升，從而可以容易地在大規模之工業用途上進行處理。因此，填充劑就能容易地製造出不會延伸到電子電路基板之配線間的實質上均一之樹脂組成物，而所得到之樹脂組成物則適合作為防焊劑及層間絕緣膜等之電氣絕緣材料使用之保護層用油墨，以及，再將該油墨加以硬化之可撓性印刷電路板、層合板等之長期電氣信賴性優良之硬化物，均適合利用。

【實施方式】

實施發明之最佳型態

以下，茲詳細地就本發明之樹脂組成物加以說明。

本發明之樹脂組成物，特別作為電子電路基板之表面保護膜而使用。在此種用途之樹脂組成物上，係要求具絕緣性、長期電氣信賴性優良、具耐久性、熱膨脹率低。因此，樹脂（A）中，須配合填充劑（B），以及含有：賦予可在電子電路基板上形成塗膜之流動性之溶劑（C）。

本發明者們，發現了即使樹脂組成物之固態成分濃度很高，且黏度也很高時，溶劑（C）藉由使用含有至少一

種特定之非質子性極性溶劑者，填充劑（B）及樹脂（A）之親和性會變高，而樹脂組成物中之分散性可獲得改善，進一步檢討之結果，則確認了即使在非質子性極性溶劑之中，尤其在將有機碳酸化合物（丙烯酸酯）及具有偶極矩之非質子性溶劑（二甲基亞砒及環丁砒），更具有高度之填充劑之分散效果。

在此所謂之固態成分，係指在將樹脂組成物以 120℃ 加熱 1 小時，再以 150℃ 加熱 2 小時後，其加熱殘留分而言；樹脂組成物如含有填充劑時，聚合物與填充劑係成為主成分，惟嚴格來說並含有聚合物生成時之未反應聚合物。

本發明者們，為找出可提升填充劑之分散性之溶劑，而就專利文獻 1 所記載之 DMF、NMP 及 DMA 以外之溶劑進行檢討。

有機碳酸化合物，係檢討：乙烯碳酸酯、丙烯酸酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二-n-丙基碳酸酯、二異丙基碳酸酯、二-sec-丁基碳酸酯、二-十六烷基碳酸酯、二-2-乙基己基碳酸酯、二環己基碳酸酯等，而發現了此等之中，係以丙烯酸酯為最佳。丙烯酸酯不僅填充劑（B）之分散性極佳，而且很容易處理，因此有利於大規模之工業上用途。

本發明者們，進一步就具有偶極矩之非質子性溶劑進行檢討，例如氯仿、二乙醚、四氫呋喃（THF）、二噁烷、丙酮、乙腈、硝基苯、硝基甲烷、吡啶、二甲基甲醯胺

(DMF)、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、環丁砷。其結果，確認此等之中係以二甲基亞砷及環丁砷為最佳。二甲基亞砷及環丁砷不僅填充劑(B)之分散性極佳，而且很容易處理，因此有利於大規模之工業上用途。

亦即，本發明之樹脂組成物，其係含有樹脂(A)、填充劑(B)、及溶劑(C)之樹脂組成物，其特徵為溶劑(C)係含有選自丙烯酸碳酸酯、二甲基亞砷及環丁砷所成群之至少一種有機溶劑者。

溶劑(C)，只要是含有選自：作為有機碳酸化合物之丙烯酸碳酸酯、作為具有偶極矩之非質子性溶劑之二甲基亞砷及環丁砷所成群之至少一種有機溶劑者即可，並無特別之限制，惟亦可含有溶解了樹脂(A)之其他溶劑。

在本發明之樹脂組成物中，基於提升填充劑之分散性之目的所配合之丙烯酸碳酸酯、二甲基亞砷及環丁砷之中，二甲基亞砷係作為硬化性樹脂組成物之溶劑而使用，由於在將其進行熱硬化時，會產生特異之硫磺臭味，因此其使用有受到限制之虞，此外，在環丁砷之情形，由於在常溫下為固體，有必要事先與其他溶劑先混合使得在常溫下可以使用。因此，此等之溶劑中，係以丙烯酸碳酸酯為最有利者。

樹脂組成物中之固態成分濃度，係以40~80質量%為較佳。樹脂組成物中之固態成分濃度，如未達40質量%時，樹脂組成物之黏度會變低，其結果可能會導致填充劑之濕潤性、分散性提升，以及過濾速度提升，惟由於樹脂組

成物之固態成分濃度降低之故，不僅無法在表面保護膜確保其必要之膜厚度，在將樹脂組成物印刷到電子電路基板時，也會因為毛細現象使得樹脂組成物流到印刷面以外之電子電路基板之配線間，無法確保其印刷精度。此外，樹脂組成物之固態成分濃度如降低而溶劑成分增加時，在表面保護膜形成時溶劑將難以揮發，很容易有溶劑殘存，從而在後來的步驟中會有溶劑揮發且作業環境惡化之虞。當然，也有增加對於樹脂之填充劑之添加量，從而抑制印刷時所生之毛細管現象之方法，惟因表面保護膜會變脆，且會發生破裂或塗膜強度降低之情形，較不理想。

另一方面，樹脂組成物之固態成分濃度如超過 80 質量 % 時，填充劑之濕潤性會變差使得分散變得困難。雖然有降低對於樹脂之填充劑之添加量，以提升過濾性之方法，惟由於在填充劑所承擔之本來之表面保護膜方面，無法期待其耐久性及低熱膨脹化之效果，較不理想。

在本發明中，可與丙烯酸酯、二甲基亞砷及環丁砷加以混合使用，並將樹脂 (A) 溶解之其他溶劑，例如有樹脂之溶解性優良、臭氣少、且處理容易之具有二醇骨架之溶劑。具體例子，有乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、卡必醇乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯等。其他之溶劑，例如有 γ -丁內酯、甲苯、二甲苯、乙基苯、硝基苯、異佛爾酮、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、醋酸 n-丁酯、N,N-二甲基甲醯胺、n-甲基吡咯烷酮等。

在本發明所使用之丙烯酸碳酸酯、二甲基亞砷及環丁砷，未必係樹脂（A）之良溶劑，在併用具有前述環氧丙基骨架之溶劑、其他溶劑，而作成混合溶劑使用時，只要是樹脂（A）可溶解者即可。

丙烯酸碳酸酯、二甲基亞砷及環丁砷之添加量，係能發揮作為填充劑（B）之分散助劑之量，一般係樹脂組成物中之溶劑（C）之整體之 1~50 質量%之範圍，可為相對於填充劑 100 質量份為 5~100 質量份，較佳為 15~100 質量份，即可得到對於填充劑之分散性提升之效果。

本發明之樹脂組成物所含之樹脂（A），例如有天然樹脂、變性樹脂或低聚物合成樹脂等。

天然樹脂之具體例子，有松香樹脂、達馬樹脂、膠黏劑、含油樹脂等。變性樹脂，例如有松香樹脂衍生物、橡膠衍生物。低聚物合成樹脂，例如有環氧樹脂、丙烯酸樹脂、馬來酸衍生物、聚酯樹脂、三聚氰胺樹脂、聚氨酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺酸樹脂、聚醯亞胺・醯胺樹脂等。

為保護其作為表面保護膜之塗膜強度，其係以可經由熱或紫外線硬化之硬化性樹脂為較佳。

熱硬化性樹脂，例如有：將含有羧基之聚氨酯樹脂、環氧樹脂、或含有酸酐基、羧基、醇性基、胺基之化合物與環氧化合物進行反應而得到之樹脂、將含有羧基、醇性基、胺基之化合物與碳化二亞胺進行反應而得到之樹脂等。進一步，在聚醯胺酸樹脂之特定部位上使烷氧基矽烷化

合物與其反應，再藉由醯亞胺之閉環反應與烷氧基矽烷之加水分解進行縮合，即可熱硬化之聚醯亞胺二氧化矽混合物「HBAA-02」（荒川化學工業（股）製）等。

環氧樹脂，例如有雙酚 A 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 F 型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、N-環氧丙基型環氧樹脂、雙酚 A 之酚醛清漆型環氧樹脂、鉗合型環氧樹脂、乙二醛型環氧樹脂、含胺基之環氧樹脂、橡膠變性環氧樹脂、二環戊二烯苯酚型環氧樹脂、聚矽酮變性環氧樹脂、 ϵ -己內酯變性環氧樹脂等之由在 1 分子中具有 2 個以上之環氧基之環氧化合物所得到之樹脂。

此外，亦可使用將氯、溴等之鹵素或磷等之原子導入其構造中而成之難燃性環氧樹脂。進一步，亦可使用雙酚 S 型環氧樹脂、二環氧丙基苯二酸酯樹脂、雜環環氧樹脂、雙二甲苯酚型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂及四環氧丙基二甲苯醯乙烷樹脂等。

環氧樹脂，係以使用在 1 分子中具有 2 個以上之環氧基之環氧化合物所得到者為較佳，惟亦可併用在 1 分子中僅具有 1 個環氧基之環氧化合物。可與環氧化合物或碳化二亞胺組合而使用之含有羧基之化合物、含有醇性基之化合物、含有胺基之化合物，其並無特別之限制，例如在將丙烯系樹脂加以聚合時，使用：作為單體成分之丙烯酸或甲基丙烯酸等之具有羧基之單體、或羧基丙烯酸酯或羧基

甲基丙烯酸酯等之具有醇性基之單體、或烯丙基胺或胺基烷基丙烯酸酯等之具有胺基之單體，而得到之聚合物。

紫外線硬化性樹脂，例如有含有 2 個以上之乙烯性不飽和基之化合物之丙烯酸系共聚物、環氧基（甲基）丙烯酸酯樹脂、胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯樹脂等。

此等之樹脂（A），可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上而使用。在本發明中，係以含有羧基之聚氨酯樹脂及/或環氧化合物為較佳。

如為了將電子電路基板進行網版印刷起見，使用本發明之樹脂組成物時，必須有特定範圍之黏度。亦即，在 25℃ 之環境下，以 E 型黏度計在滾輥旋轉數 1 rpm 下所測定之黏度，一般係 15,000~200,000 mPa·s 之範圍，最佳係 20,000~190,000 mPa·s 之範圍。黏度如未達 15,000 mPa·s 時，網版印刷時之液體會變差而不耐實用。另一方面，如超過 200,000 mPa·s 時，網版印刷時之篩孔尺寸必須變大，因此表面粗度會變粗並不理想。

樹脂組成物之固態成分濃度在 40~80 質量%之範圍，且黏度係 15,000~200,000 mPa·s 之範圍之樹脂組成物中，其填充劑（B）之分散性之評價，如使用不得已須將測定原理上之稀釋倍率提高之粒子徑分布裝置而進行者，其並不理想。尤其是在關於本發明之樹脂組成物之調製時過濾性，由於不僅填充劑（B）之粒子徑，即便粒子間之凝集或絮狀沉澱亦有很大影響之故，必須先測定該過濾速度及過濾壽命後再評價其填充劑（B）之分散性。

測定裝置，可使用一般的過濾裝置，惟係以即使樹脂組成物為高黏度時仍可對應之可加壓過濾裝置為較佳，過濾器則以較過濾膜更耐加壓過濾之匣式過濾器為較佳。

具體之評價方法，係使用：可將樹脂組成物粒子徑 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 之粒子以 98% 以上之捕捉效率進行過濾，且有效面積 $500\ \text{cm}^2$ 之匣式過濾器（MCP-7-C10E，ADVANTEC 公司製），再以 40°C 、 $0.4\ \text{MPa}$ 加壓過濾時，測定其初期過濾速度及過濾流量之變化（過濾壽命），可實質上評價填充劑（B）之分散性。其中，尤其在初期過濾速度，如在以過濾開始後 5 分鐘之平均過濾速度（g/分）作為初期過濾速度時，係 20 g/分以上，且過濾壽命係測定過濾開始後 30 分鐘後之過濾速度，並求出與初期過濾速度之比率，如在 70% 以上者，其樹脂組成物可確保在大規模工業用途上使用之必要均質性，亦可確保生產性，惟如降到 70% 以下時，由於無法確保充分之均質性，其生產性就劣化了。

進一步，如用於過濾性評價之匣式過濾器，改成可將粒子徑 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 之粒子以 98% 以上之捕捉效率進行過濾，且有效面積 $600\ \text{cm}^2$ 之匣式過濾器（MCP-3-C10E，ADVANTEC 公司製），再同樣地以 40°C 、 $0.4\ \text{MPa}$ 加壓過濾時，測定其初期過濾速度及過濾開始 30 分鐘後之過濾速度之比率，如在 70% 以上者，則可確定其進一步適用於狹間距之電子電路基板上。

本發明所使用之填充劑（B），舉例而言，有在無機

載持體上配合有聚矽酮油並經粉末化者、將胺基甲酸酯樹脂或丙烯酸樹脂加以粉末化者、硫酸鋇、二氧化矽、滑石、碳酸鈣、氧化鋁、玻璃粉、氮化硼纖維等之纖維強化劑、合成雲母等。此等之填充劑，可依單獨使用一種，亦可將二種以上組合加以使用。

本發明所使用之填充劑（B），係以質量平均粒子徑為 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 者較佳。填充劑之質量平均粒子徑如在前述範圍內時，可確保在過濾步驟中之流量，不僅能確保過濾壽命，並能適用於間距尺寸更狹小之電子電路基板。填充劑之質量平均粒子徑如未達 $0.01 \mu\text{m}$ 時，因為表面能量大之故，將很容易會再凝集，而使得原本填充劑所追求之耐久性功能無法提供。另一方面，如超過 $3 \mu\text{m}$ 時，過濾壽命會劣化，進而不適用於間距尺寸更狹小之電子電路基板。

本發明之樹脂組成物中，質量平均粒子徑為 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 之填充劑（B），其配合量，相對於樹脂（A）固態成分 100 質量份而言，一般係 5 質量份 $\sim$ 1000 質量份，並以 10 $\sim$ 100 質量份為較佳。在此，所謂樹脂（A）固態成分，係指將含有樹脂（A）之未配合填充劑之樹脂溶液，以 120°C 加熱 1 小時，再以 150°C 加熱 2 小時後，其殘留成分而言。

此外，本說明書之質量平均粒子徑，係加入測定甲醇之填充劑 1 質量%，再以輸出 150W 之超音波均質器分散 4 分鐘後，另以雷射折射式光散亂式粒度分布計

MICROTRACK SPA ((股) 日機裝製) , 進行測定後所得之累積 50 質量 % 徑。

本發明之組成物, 其填充劑 (B) 如使用硫酸鋇及 / 或二氧化矽時, 可顯示最為顯著之效果。

在將樹脂 (A) 、填充劑 (B) 、及溶劑 (C) 加以混合, 並調製成發明之樹脂組成物時, 為使相溶性良好起見, 亦可進行加溫。此外, 在樹脂 (A) 、填充劑 (B) 、溶劑 (C) , 以及其他根據期望所配合之硬化觸媒、各種添加劑在進行混合時, 舉例來說, 可使用分散器、捏和機、三輥混練機、珠磨機等, 進行分散或混練之後, 再根據需要進一步添加樹脂溶液, 然後攪拌作成樹脂組成物。

本發明之樹脂組成物中, 亦可根據用途, 而配合習知之各種添加劑, 例如有機顏料等之著色劑、受阻胺系等之抗氧化劑、二苯甲酮系化合物等之紫外線吸收劑、黏度調整劑、抗菌劑、抗黴菌劑、抗靜電劑、可塑劑、滑劑、發泡劑、消泡劑、整平劑、相溶化劑等。

可將本發明之樹脂組成物, 在例如基板上以網版印刷進行塗佈, 約 80℃ 下乾燥 30 分鐘左右, 藉由 100~150℃ 加熱 1~2 小時進行硬化, 就能得到較佳用於電子電路基板用保護層之硬化膜。

本發明之電子電路基板用保護層用之樹脂組成物, 係基於確保印刷電路板等之配線間之絕緣性的目的, 而形成在電路板等之表面上之絕緣保護外膜。此外, 電子電路基板用保護層基於電氣絕緣性之目的, 亦可在塗佈於對象物

之後，藉由使溶劑揮發及/或進行光硬化、熱硬化，而不僅形成在對象物上之塗膜，並可將另外形成之外膜貼附於對象物上。

所謂印刷電路板，係指在基材上將設有銅等之金屬配線的基板表面，包覆以絕緣保護外膜之構造體而言。基材，可使用環氧樹脂玻璃布（或不織布）複合基材、環氧樹脂紙複合基材、苯酚樹脂紙複合基材、雙馬來酸酐縮亞胺・三嗪（BT）樹脂玻璃布（或不織布）複合基材、聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂（PET）基材、聚醯亞胺樹脂基材、液晶聚合物基材、玻璃基材等。金屬配線，如係配置於基材之兩側或單側、配置於兩側時，亦可介由貫通孔構造等，使得兩側之配線成為部分連接者。配線如係直接形成於基材上時，可介由接著劑等而接著。此外，基材係部分地被除去，而配線單獨地存在，即具有所謂的飛線（Flying lead）構造者，亦包含於電路板中。配線中，其表面之一部或全部係施加有鍍金或鍍錫等電鍍處理者，亦包含於其中。

本發明之樹脂組成物，可使用於可撓性印刷電路板。所謂可撓性印刷電路板，係指在印刷電路板中，可將基板彎曲之電路板。具體而言，有將聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂（PET）基材、聚醯亞胺樹脂基材、液晶聚合物基材等之樹脂薄膜，作為基材使用之印刷電路板。

將本發明之樹脂組成物加以硬化所得之膜，可用於覆晶薄膜（COF）電路板上。所謂覆晶薄膜（COF），係

指可撓性印刷電路板之一種，其係將銅配線配置於聚醯亞胺樹脂等之樹脂薄膜上，表面並以絕緣保護外膜包覆，而具有在電路板上構裝有 IC 或 LSI 等之晶片之構造者。

因此，覆晶薄膜（COF），係一種具有：構裝有 IC 或 LSI 等之晶片之絕緣保護外膜所包覆之配線部位，以及不具有將訊息輸出或輸入之絕緣保護外膜之配線部位，之構造者。本發明之硬化物可以特別發揮效果之覆晶薄膜（COF），其型態係將聚醯亞胺作為基材使用，於其上之一面上不介由接著劑等而配置銅配線，進一步將銅配線之表層之一部或全部以鍍錫包覆，且構裝有 IC 或 LSI 等之晶片之部位，係於聚醯亞胺樹脂基材之上配置有配線構造者（並非飛線之構造）。舉例而言，其可使用於搭載有液晶電視、電漿電視、液晶監視器、個人電腦等之液晶畫面等之平面顯示器之驅動用程式 IC（LSI）之電路基板。

此等之覆晶薄膜（COF），係隨著畫面之高解像度化，IC 或 LSI 等之晶片之針數增加，同時作為驅動用程式之基板的配線間距離有越來越小的方向性，故對於形成表面保護膜之樹脂組成物就要求能具有更高之過濾效率。此外，現在，係由 $30\ \mu\text{m}$ 往 $40\ \mu\text{m}$ 間距（填滿配線寬與配線間距離者）之覆晶薄膜（COF）在進行量產，惟今後則預定要投入 $25\ \mu\text{m}$ 間距或 $20\ \mu\text{m}$ 間距之設計，從而微細之配線及配線間或配線上之絕緣保護外膜，其長期電氣信賴性就成為必要之課題。本發明之樹脂組成物，即係可滿足此等課題之樹脂組成物。

實施例

以下，茲以合成例、實施例及比較例更詳細地說明本發明，惟本發明並不受這些實施例之任何限制。

[過濾性之評價方法]

將所得之樹脂組成物使用 PP 普立茲小型匣式過濾器 MCP-3-C10S（公稱孔徑 $3\mu\text{m}$ ，粒子徑 $5\sim 10\mu\text{m}$ 之粒子捕捉效率 98%，ADVANTEC 公司製），在以 0.4 MPa （ 40°C ）進行加壓過濾時，測定其相對於初期流量（過濾開始後 5 分鐘以內之平均值： $\text{g}/\text{分}$ ）之 30 分鐘後之流量（ $\text{g}/\text{分}$ ）變化，並依下述基準進行評價。

◎：初期過濾速度超過 $25\text{ g}/\text{分}$ ，30 分鐘後之流量與初期流量相較在 70%以上者；

○：初期過濾速度為 $20\sim 25\text{ g}/\text{分}$ ，30 分鐘後之流量與初期流量相較在 70%以上者；

△：30 分鐘後之流量與初期流量相較在 50%以上、未達 70%者；

x：30 分鐘後之流量與初期流量相較未達 50%者。

[印刷條件]

在市售之基板（IPC 規格）之 IPC-C（櫛型型式 L/S = $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）上，以 #250 篩孔聚酯版進行網版印刷而塗佈。

[硬化條件]

在以上述印刷條件進行印刷後，室溫下乾燥 5 分鐘以上，進而在空氣環境下，以 150℃ 熱硬化 2 小時。

[長期電氣信賴性之評價方法]

將熱硬化之基板，在 85℃、相對溼度 85% 之環境下，施加 100V 之偏壓，放置 2000 小時，再以下述基準評價其電氣絕緣性。

○：移動、絕緣電阻值之降低，皆無；

△：1000~2000 小時下，有移動或絕緣電阻值之降低

；

x：在 1000 小時以下，有移動或絕緣電阻值之降低。

[耐熱性之評價方法]

將熱硬化之基板置於 420℃ 之加熱板上 10 秒鐘，確認其變色情形，再依據下述基準評價其耐熱性。

○：無變色；

△：可見到若干之變色；

x：可見到變黃或褐變。

[印刷性之評價方法]

將由經過熱硬化之基板之印刷端部到配線間所滲出之距離，以數位顯微鏡 VH-8000（（股）KEYENCE 製）進

行量測，再以下述基準評價其印刷性。

○：由印刷端部所滲出之距離未達 $100\ \mu\text{m}$ ；

△：由印刷端部所滲出之距離為 $100\ \mu\text{m}$ 以上、未達 $150\ \mu\text{m}$ ；

x：由印刷端部所滲出之距離在 $150\ \mu\text{m}$ 以上。

合成例

在具有攪拌裝置、溫度計及分散器之反應容器中，加入聚碳酸酯二醇之「C-1065N」（原料二醇莫爾比：1,9-壬二醇：2-甲基-1,8-辛二醇 = 65：35，分子量 991，（股）KURARAY 製）707 g、具有羧基之二羥基化合物之 2,2-二羥甲基丁烷酸（日本化成（股）製）114 g、溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯（戴塞爾化學工業（股）製）1079 g，於 90°C 下將所有的原料加以溶解。將反應液之溫度降低至 70°C ，利用滴下漏斗，以 30 分鐘滴入聚異氰酸酯之「T-80」（2,4-甲代苯撐二異氰酸酯及 2,6-甲代苯撐二異氰酸酯之 80：20 之混合物，三井武田化學（股）製）258 g。滴入結束後，以 80°C 1 小時、 90°C 1 小時、 100°C 2 小時，進行反應至異氰酸酯用盡為止。此外，異氰酸酯之消耗，係以測定反應液之紅外線吸收光譜，並確認歸屬於異氰酸酯之 $2300\ \text{cm}^{-1}$ 附近之峰部消失後，滴入異丁醇（和光純藥工業（股）製）7 g，進而以 105°C 進行 1.5 小時之反應，而得到含有羧基之聚氨酯（U-1）2165 g。

所得到之含有羧基之聚氨酯（U-1），其係固態成分

濃度 50 質量%，數平均分子量 12,000，且固態成分之酸價為 39.9 mgKOH/g。

實施例 1

將溶劑之二乙二醇乙基乙醚乙酸酯 500 g、丙烯酸碳酸酯（PC）200 g、合成例 1 所得到之聚氨酯溶液（U-1）200 g，輕微地攪拌後，再將熱硬化性觸媒之「1B2MZ」（四國化成工業（股）製）10 g、填充劑之硫酸鋇（質量平均粒子徑 $0.5\ \mu\text{m}$ ）200 g 及 AEROSIL # 380（日本 AEROSIL（股）製二氧化矽微粒子之商品名稱，質量平均粒子徑 12 nm）200 g、消泡劑之「『孚羅倫』AC300HF」（共榮社化學（股）製）5 g，進行粗混練，然後使用三輥研磨器重複三次混練後，進行正式混練。

進一步，加入聚氨酯溶液（U-1）1800 g 及環氧樹脂「EPIKOTE 828 EL」（日本環氧樹脂（股）製）132 g（相對於聚氨酯溶液之羧基，環氧基可成為 1 當量之量），以樹脂混合器加以攪拌，進而以二乙二醇乙基乙醚乙酸酯調整使其黏度成為 185,000 mPa·s，而製得固態成分濃度 45 質量%之樹脂組成物 3150 g。

關於該組成物，評價其過濾性、長期電氣信賴性、耐熱性及印刷性，結果示於表 1 中。

實施例 2

將溶劑之二甲基亞砷（DMSO）1200 g、合成例 1 所

得到之聚氨酯溶液 (U-1) 200 g、填充劑之「雪特菲陸」AC3664 (GANZ 化成 (股) 製橡膠核殼聚合物, 質量平均粒子徑 $0.1 \mu\text{m}$) 500 g, 輕微地攪拌後, 再將熱硬化性觸媒之「2MZ」(四國化成工業 (股) 製) 10 g、硫酸鋇 200 g 及消泡劑之「消泡聚矽酮 TSA750」(GE 東芝聚矽酮 (股) 製) 30.0 g, 進行粗混練, 然後使用三輥研磨器重複三次混練後, 進行正式混練。進一步, 加入聚氨酯溶液 (U-1) 1800 g 及環氧樹脂「EPIKOTE 828 EL」132 g, 以樹脂混合器加以攪拌, 再以 γ -丁內酯加以稀釋, 而製得黏度成為 $100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、固態成分濃度 44 質量%之樹脂組成物 4210 g。關於該組成物, 評價其過濾性、長期電氣信賴性、耐熱性及印刷性, 結果示於表 1 中。

實施例 3

將溶劑之二乙二醇乙基乙醚乙酸酯 1000 g、環丁砜 200 g 及環氧樹脂「EPIKOTE 1007」(日本環氧樹脂 (股) 製) 1000 g, 在 50°C 溫浴中充分地攪拌後, 再將熱硬化性觸媒之「1B2MZ」30 g、三聚氰胺 30 g (質量平均粒子徑 $3 \mu\text{m}$)、5000 PJ (村松產業 (股) 製微粉滑石, 質量平均粒子徑 $1.7 \mu\text{m}$) 200 g 及 AEROSIL # 380 之 100 g、消泡劑之「『孚羅倫』AC300HF」20 g, 進行粗混練, 然後使用三輥研磨器重複三次混練後, 進行正式混練。進一步, 以二乙二醇乙基乙醚乙酸酯調整使其黏度成為 $32,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 而製得固態成分濃度 42 質量%之樹脂組成物

2885 g。關於該組成物，評價其過濾性、長期電氣信賴性、耐熱性及印刷性，結果示於表 1 中。

實施例 4

將二乙二醇乙基醚乙酸酯 500 g、丙烯酸碳酸酯（PC）200 g、合成例 1 所得到之聚氨酯溶液（U-1）200 g，輕微地攪拌後，再將「1B2MZ」10 g、硫酸鋇 200 g 及 AEROSIL # 380 之 200 g、「『孚羅倫』AC300HF」5 g，進行粗混練，然後使用三輥研磨器重複三次混練後，進行正式混練。

進一步，加入聚氨酯溶液（U-1）1800 g 及環氧樹脂「EPIKOTE 828 EL」132 g 及二乙二醇乙基醚乙酸酯 1000 g，以樹脂混合器加以攪拌，進而以二乙二醇乙基醚乙酸酯調整使其黏度成為 18,000 mPa·s，而製得固態成分濃度 35 質量%之樹脂組成物 4050 g。關於該組成物，評價其過濾性、長期電氣信賴性、耐熱性及印刷性，結果示於表 1 中。

比較例 1

不使用丙烯酸碳酸酯（PC），僅使用作為溶劑之二乙二醇乙基醚乙酸酯 700 g，此外，均與實施例 1 相同地進行操作，而製得樹脂組成物 3250 g。關於該組成物，評價其過濾性、長期電氣信賴性、耐熱性及印刷性，結果示於表 1 中。

比較例 2

不使用填充劑，而將丙烯酸碳酸酯（PC）200 g、合成例 1 所得到之聚氨酯溶液（U-1）2000 g，以樹脂混合器加以攪拌，而製得黏度成為 50,000 cP 之樹脂溶液 2200 g。關於該組成物，評價其過濾性、長期電氣信賴性、耐熱性及印刷性，結果示於表 1 中。

[表 1]

實施例・比較例	內容	過濾性	長期電氣信賴性	耐熱性	印刷性
實施例 1	PC	◎	○	○	○
實施例 2	DMSO	○	○	○	○
實施例 3	環丁砜	○	○	○	○
實施例 4	PC（註 1）	○	○	○	△
比較例 1	（註 2）	×	○	○	○
比較例 2	（註 3）	○	○	×	×

（註 1）低黏度・低固態成分

（註 2）不使用非質子性極性溶劑

（註 3）內無填充劑

產業上可利用性

根據本發明，可製得一種樹脂組成物，其能提供填充劑之優良分散性，樹脂組成物在調製時之過濾性提升、並具有高度之長期電氣信賴性之電子電路基板用保護層等。本發明之樹脂組成物，其在柔軟性優良之熱硬化性可撓性電路保護層用樹脂組成物、絕緣性優良之防焊物、層間絕緣膜等之電氣絕緣材料、IC 或超 LSI 封閉材料、層合板等之領域上係相當有用者。

七、申請專利範圍：

1. 一種樹脂組成物，其係含有樹脂（A）、填充劑（B）、及溶劑（C）之樹脂組成物，其特徵為溶劑（C）係含有丙烯酸酯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該樹脂（A）係熱硬化性或紫外線硬化性樹脂。

3. 如申請專利範圍第 2 項之樹脂組成物，其中該熱硬化性樹脂係含有羧基之聚氨酯樹脂及/或環氧化合物。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之樹脂組成物，其中該樹脂組成物中之固態成分濃度係 40~80 質量%。

5. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該溶劑（C）係將丙烯酸酯與溶解有樹脂（A）之其他溶劑的混合溶劑。

6. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之樹脂組成物，其中該樹脂組成物在 25℃ 之黏度，係 15,000~200,000 mPa·s，且當使用可將粒子徑 10~20 μm 之粒子以 98% 以上之捕捉效率進行過濾之有效面積 500 cm^2 之匣式過濾器，再以 40℃、0.4 MPa 加壓過濾時，其初期過濾速度係 20 g/分以上，而相對於初期過濾速度之開始過濾 30 分鐘後之過濾速度之比率在 70% 以上者。

7. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之樹脂組成物，其中該樹脂組成物在 25℃ 之黏度，係 15,000~200,000 mPa·s，且當使用可將粒子徑 5~10 μm 之粒子以 98% 以上之捕捉效率進行過濾之有效面積 600 cm^2 之匣式過濾器

，再以 40℃、0.4 MPa 加壓過濾時，其初期過濾速度係 20 g/分以上，而相對於初期過濾速度之開始過濾 30 分鐘後之過濾速度之比率在 70%以上者。

8. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該填充劑（B）係含有質量平均粒子徑 0.01~3 μm 之填充劑者。

9. 如申請專利範圍第 1 或 8 項之樹脂組成物，其中該填充劑（B）係含有硫酸鋇及/或二氧化矽者。

10. 一種硬化膜，其特徵係將申請專利範圍第 1~9 項中任一項之樹脂組成物加以硬化所得者。

11. 一種電子電路基板用保護層，其特徵係將申請專利範圍第 1~9 項中任一項之樹脂組成物加以硬化所成者。

12. 一種可撓性印刷電路板，其特徵為該表面之一部或全部係以申請專利範圍第 1~9 項中任一項之樹脂組成物之硬化膜加以被覆者。

13. 一種覆晶薄膜電路板，其特徵為該表面之一部或全部係以申請專利範圍第 1~9 項中任一項之樹脂組成物之硬化膜加以被覆者。

14. 一種電子機器，其特徵係其內藏有申請專利範圍第 12 項之可撓性印刷電路板或申請專利範圍第 13 項之覆晶薄膜電路板。