



(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 201433599 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：102105575

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 18 日

(51) Int. Cl. :

C08L63/00 (2006.01)

C08L65/02 (2006.01)

C08L71/12 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K3/46 (2006.01)

(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：鈴木鐵秋 SUZUKI, TETSUAKI (JP)；棚橋祐介 TANAHASHI, YUSUKE (JP)；石

坂將暢 ISHIZAKA, NOBUAKI (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 32 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

本發明提供一種具有一定程度的彎曲性與可薄膜絕緣層化特性，並且具有不亞於無鹵素 FR-4 材料的信賴性、加工特性的環氧系熱硬化性樹脂。該熱硬化性樹脂組成物含有(a1)液態環氧樹脂、(a2)軟化點 125°C 以下的固態環氧樹脂、(b)具有苯甲酸酯基和在主鏈上的聚亞甲基之芳香族二胺化合物、(c)Tg 值 200°C 以上、重量平均分子量 Mw 為 50000 以下的溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，以及 (d)Tg 值 130°C 以上的苯氧基樹脂；以(a1)前述液態環氧樹脂、(a2)前述固態環氧樹脂以及(b)前述芳香族二胺化合物的合計量為 100 重量份計時，(c)前述溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)前述苯氧基樹脂的合計量為 15 重量份以上，150 重量份以下。

發明摘要

C08L63/00 (2006.01)

65/02 (2006.01)

71/12 (2006.01)

※ 申請案號：102105575

79/08 (2006.01)

※ 申請日：102-02-18

※IPC 分類：

B32B 15/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

H05K 3/46 (2006.01)

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】

本發明提供一種具有一定程度的彎曲性與可薄膜絕緣層化特性，並且具有不亞於無鹵素FR-4材料的信賴性、加工特性的環氧系熱硬化性樹脂。該熱硬化性樹脂組成物含有(a1)液態環氧樹脂、(a2)軟化點125°C以下的固態環氧樹脂、(b)具有苯甲酸酯基和在主鏈上的聚亞甲基之芳香族二胺化合物、(c)Tg值200°C以上、重量平均分子量Mw為50000以下的溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，以及(d) Tg值130°C以上的苯氧基樹脂；以(a1)前述液態環氧樹脂、(a2)前述固態環氧樹脂以及(b)前述芳香族二胺化合物的合計量為100重量份計時，(c)前述溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)前述苯氧基樹脂的合計量為15重量份以上，150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】：

【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]本發明係關於一種使用於接著劑、預浸材及塗料等，也可以製作可撓性基板用基底材料、主要以可撓性基材作為芯材材料之增層基板，和以鋁等作為基底的金屬基底基板之熱硬化樹脂組成物，以及使用該組成物所製作的B階段化樹脂薄膜、塗布於金屬箔的單面上再經B階段化之，例如，帶接著劑銅箔以及覆銅箔板等，使用於能彎曲且具高耐熱性、高接著強度、高信賴性之高密度可撓性增層印刷配線板用、一體成型基板用與散熱基板用等用途，所得之印刷配線板可供攜帶型機器、LED基板與模組基板等使用。

【先前技術】

發明背景

[0002]近年來，在攜帶型機器的高機能化及以液晶電視為代表的薄型化上存在著，對於使用在這些機器中的印刷配線板與模組基板，除了薄型化還有高機能化的需求。一

直以來，其中一部分就使用了可撓性印刷配線板。

[0003]以往，可彎曲且無基材的可撓性基板用材料，除了聚醯亞胺系材料以外，通常是將以羧基改性的橡膠、熱可塑性樹脂、苯氧基樹脂等作為改性材料之環氧樹脂系的接著劑應用於接合片上。這些材料也被用於覆銅箔板與包覆層上。然而，這些材料通常Tg值低，信賴性也比不上剛性材料。

[0004]此外，由於這些接著劑在與異種材料的接著強度上也多數都很出色，因而也有被當作金屬基材基板用的接著劑使用的情形。但是，這種金屬中並不包含純鋁，在其接著上，存有必須施行鋁陽極氧化處理的困難點。純鋁因為具有優良的彎曲性，所以適合於用在可以彎曲配線的金屬基材基板等。

[0005]因此，關於可撓性印刷配線板的高密度化、薄型化，有別於藉預浸材、樹脂薄膜和RCC來進行剛性材料中之多層化與增層基板化的情形，多數是藉雙面FPC與雙面FPC、單面FPC與單面FPC，或者單面FPC與雙面FPC的組合來形成多層化之例，以及通過其構造和製造方法來應對之例，雖然也有在材料上的特性改善上做努力的，但是並未達到加工性、信賴性也包括在內的改善。在例如，下列的專利文獻1~7中可以看到其具體例。其原因之一在於沒有相當於剛性基板中之樹脂薄膜、RCC等的增層材料。

[0006]此外，本發明的申請人在專利文獻8中以剛性材料用途為主，揭示了含有液態環氧樹脂、固態環氧樹脂、

三嗪(triazine)改性的酚系酚醛清漆樹脂硬化劑及溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂的熱硬化性樹脂組成物。另外，本發明的申請人以剛性材料用途為主，在專利文獻9中揭示了含有液態環氧樹脂、固態環氧樹脂、三嗪改性的酚系酚醛清漆樹脂、苯并噁嗪(benzoxazine)樹脂，以及Tg值120°C以上的苯氧基樹脂之熱硬化性樹脂組成物。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

[0007] **【專利文獻1】** WO2007/46459

【專利文獻2】 第4237726號專利

【專利文獻3】 特開2005-126543

【專利文獻4】 特開2005-347414

【專利文獻5】 特開2006-299209

【專利文獻6】 特開2006-179679

【專利文獻7】 特開2011-40607

【專利文獻8】 特開2007-224242

【專利文獻9】 特開2008-037957

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0008] 像這樣，在材料上除了全聚醯亞胺的覆銅箔板以外，並沒有在彎曲特性與厚度薄型化、輕量化之外，還具備極盡可能地充分符合這些要求之特性、加工性、信賴性的材料。

[0009]此外，即使在全聚醯亞胺可撓性配線板中，就適合它的增層材料而言，目前也沒有適當的材料。

[0010]因此，現在並沒有充分滿足這些要求的材料，尤其是具有可撓性基板用材料之特長的彎曲性、薄膜絕緣層特性的同時，還具有不亞於無鹵素FR-4的信賴性、加工特性之環氧系可撓性基板材料仍未出現。在此所稱的加工特性係指在高密度封裝基板或增層基板中所必須之，例如雷射孔加工性、除膠渣蝕刻(desmear etching)性等。

[0011]也就是說，作為材料單體，在彎曲性、厚度變化以外的特性中，不亞於FR-4或無鹵素FR-4的預浸材之，能彎曲且無基材的可撓性基板用材料是必須的。

[0012]本發明的課題是要提供一種具有一定程度的彎曲性與可薄膜絕緣層化特性，而且具有不亞於無鹵素FR-4的信賴性、加工特性之環氧系熱硬化性樹脂。

[0013]另外，本發明的課題是要提供用了此種熱硬化性樹脂的可撓性基板材料，並提供與純鋁等金屬的接著強度良好的散熱基板用接著材料。進一步要提供使用這些材料的高密度可撓性增層印刷配線板、模組基板與散熱基板。用以解決課題之手段

[0014]本發明所涉及之熱硬化性樹脂組成物的特徵在於，其包含(a1)液態環氧樹脂、(a2)軟化點125°C以下的固態環氧樹脂、(b)具有苯甲酸酯基和在主鏈上的聚亞甲基之芳香族二胺化合物、(c)Tg值200°C以上、重量平均分子量Mw為50000以下的溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，以及(d)Tg值

130°C以上的苯氧基樹脂，以(a1)前述液態環氧樹脂、(a2)前述固態環氧樹脂以及(b)前述芳香族二胺化合物的合計量為100重量份計時，(c)前述溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)前述苯氧基樹脂的合計量為15重量份以上，150重量份以下。

[0015]另外，本發明係關於由前述熱硬化性樹脂組成物所製成的B階段化樹脂薄膜。

[0016]此外，本發明係關於設有B階段化樹脂薄膜的金屬箔及覆銅箔板。

[0017]更進一步地，本發明係有關使用前述熱硬化性樹脂組成物作為層間絕緣材料所製造的多層增層基板。

發明效果

[0018]以往，為了提高環氧樹脂的可撓性，可以藉由使用苯氧基樹脂、熱可塑性樹脂和羧基改性的橡膠等作為改性材料而實現。但是，只靠此等手法，要實現無鹵素FR-4等級的信賴性與加工性是非常困難的。

[0019]本發明中發現，為了在不使信賴性、加工性降低之下，實現環氧樹脂的可撓性提升，可以通過使耐熱性的硬化劑骨架具有一定程度之可撓性的方式和，併用特定的苯氧基樹脂與可溶性聚醯亞胺樹脂的方式而達成。

[0020]另外，為了找出這些樹脂作為樹脂組成物的特性，不但發現硬化時樹脂的相溶狀態具有重要作用，也發現通過選定可以實現使各個樹脂組成成分的熔融(包含外觀上的溶融狀態)連續地發生。

[0021]進一步地也發現，本發明的組成物基本上是要提高對醯亞胺薄膜、銅、金屬基底基板材料(尤其是純鋁)等的接著性能，而這個作用可以通過併用具有苯甲酸酯基的芳香族二胺硬化劑及可溶性聚醯亞胺的相乘效果來實現，進而達到本發明的目的。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0022]((a1)液態環氧樹脂及(a2)軟化點125℃以下的固態環氧樹脂)

不管哪個，只要是具有2個以上的環氧丙基的環氧樹脂，就可以依目的適當地選擇，較佳地，液態環氧樹脂可以舉例如，雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、酚醛清漆酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂。而，固態環氧樹脂可以舉例如，酚醛清漆酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、雙環戊二烯型環氧樹脂等。其等可單獨，或組合2種以上做使用。

[0023]固態環氧樹脂的軟化點取125℃以下是因為，作為改性材料使用的苯氧基樹脂之Tg值限定為Tg130℃以上。軟化點的定義難以適用於聚合物的苯氧基樹脂，而Tg值作為其替代特性已經在實驗上獲得證實。其目的係為了在組成物硬化時，使環氧樹脂在苯氧基樹脂熔融前即先熔融，藉以達到硬化樹脂層的均勻化。

[0024]而，併用液態環氧樹脂與固態環氧樹脂是因為，要讓硬化物性接近FR-4樹脂，使用固態環氧樹脂的作法雖然是好的，但那將使硬化時樹脂組成物全體難以形成均勻的熔融狀態。因此，藉使用常溫下也呈現液態的環氧樹脂以使熔融連續地發生，就是為了讓它變成可能。

[0025]液態環氧樹脂的黏度，在25°C宜為1.0~120Pa·s，1.2~100Pa·s更佳。但是，這個黏度，是以採用E型黏度計測定的值來定義的。

[0026]固態環氧樹脂的軟化點雖然定為125°C以下，但從本發明的觀點來看，以100°C以下為佳。但是，從與液態環氧樹脂混合時，發揮固態環氧樹脂之前述作用效果的觀點來看，軟化點宜為50°C以上。

[0027]液態環氧樹脂與固態環樹脂的比率，宜著眼於所要求的特性和熔融控制來決定。為此，其最適當的併用比例未必要加以限制。然而，當以兩者的合計量為100重量份計時，液態環氧樹脂的比率宜取20~50重量份。

[0028]((b)具有苯甲酸酯基和在主鏈的聚亞甲基之芳香族二胺化合物)

具有酯鍵的芳香族二胺系硬化劑由於和聚醯亞胺薄膜或鋁等之金屬基材有良好的接著強度，且在骨架中導入聚亞甲基結構，故在耐熱性之外可以同時在環氧樹脂骨架中保有一定程度的可撓性。

[0029]此處，位在主鏈上的聚亞甲基所具有的亞甲基的個數宜為3個以上，16個以下。

[0030] 此類硬化劑，具體地可列舉，三亞甲基-雙(4-氨基苯甲酸酯)(trimethylene-bis(4-aminobenzoate))[融點122°C]和聚(四/3-甲基四亞甲基醚)乙二醇雙(4-氨基苯甲酸酯)(poly(tetra/3-methyltetramethylene ether)glycol bis(4-aminobenzoate))[液態]、聚-1,4-丁二醇雙(4-氨基苯甲酸酯)(polytetramethylene oxide di-p-aminobenzoate) [融點15~60°C]等。

[0031] 此外，依據與(a2)固態環氧樹脂相同的理由，該硬化劑的融點也宜為125°C以下。

[0032] 本發明的組成物中，當以(a1)液態環氧樹脂的環氧當量數與(a2)固態環氧樹脂的環氧當量數的合計值為1計時，(b)芳香族二胺化合物的使用量最合適的是活性氫當量數0.95~1.50。

[0033] 此處，各環氧樹脂的環氧當量數係如下所示。

各環氧樹脂的各環氧當量數=

(組成物中各環氧樹脂的重量(固形分重量)) / (各環氧樹脂各自的環氧當量)

(b)

芳香族二胺化合物的活性氫當量數如下所示。

(b)

芳香族二胺化合物的活性氫當量數=

(組成物中芳香族二胺化合物的重量) / (芳香族二胺化合物的活性氫當量)

[0034] 當以環氧樹脂的環氧當量數(合計值)為1計時，

因爲芳香族二胺化合物的活性氫當量數是兩者的比例(無因次量)，故以下列公式計算。

(芳香族二胺化合物的活性氫當量數) / (環氧樹脂的環氧當量數(合計值))

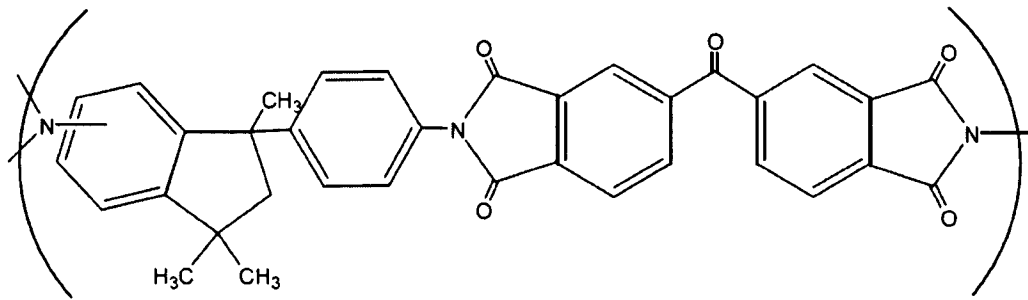
[0035]((c)Tg值200°C以上、重量平均分子量Mw爲50000以下之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂)

(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂係可溶於在組成物的製造中所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Tg值、低C.T.E.、優良的薄膜物性、優良的接著性能者爲合適。分子量以重量平均分子量(Mw)在50000以下者爲佳，更佳爲35000以下。此外，重量平均分子量(Mw)宜在20000以上，25000以上更佳。

[0036](c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂宜具有苯基茛滿(phenylindane)構造。進一步地，較佳爲使二氨基三烷基茛滿(diamino trialkyl indane)與四羧酸二酐或其衍生物反應而得到之完全醯亞胺化的可溶性聚醯亞胺樹脂。此處，二氨基三烷基茛滿可以舉例如，二氨基三甲基茛滿、二氨基三乙基茛滿，四羧酸二酐的衍生物可以舉例如，二苯甲酮四羧酸二酐(。

[0037]使二氨基三甲基苯基茛滿與二苯甲酮四羧酸二酐反應而得到之完全醯亞胺化的可溶性醯亞胺樹脂示於(式1)。此外，使二氨基三甲基苯基茛滿與四羧酸二酐反應而得到之完全醯亞胺化的可溶性醯亞胺樹脂也適用。

[0038]【化合物1】



(式1)

[0039] 溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，尤其是具有苯基茛滿構造的樹脂，與銅、醯亞胺薄膜、純鋁等的接著強度良好。此外，因為將該可溶性聚醯亞胺樹脂加入樹脂組成物中，也可達到提高T_g值的目的，在確保FR-4等級的信賴性上更為合適。

[0040] 本發明的組成物，基本上係以賦予其對醯亞胺薄膜、銅、金屬基底基板材料(尤其是純鋁)的接著性能的改善為基礎，而這個作用則通過以含有具有苯甲酸酯基的芳香族二胺硬化劑、可溶性聚醯亞胺作為構成成分的作法帶來的相乘效果而產生。

[0041] ((d) T_g值130°C以上的苯氧基樹脂)

在此，限定T_g值130°C以上的苯氧基樹脂，係為了將連接信賴性設定至FR-4等級。換言之，FR-4基板的連接性賴性大多是以125°C和-65°C之間的冷熱循環試驗來判定。由於苯氧基樹脂在其末端殘留環氧基的情況很多，因而也有與硬化劑發生反應的可能性，但因其分子鏈長而常常顯示出可塑劑的行為。因此，其T_g值成為黏彈性行為的分界線。緣此，T_g值130°C以上成為使連接信賴性提高的必要條件。也就是說，由於連接信賴性的要素之一的C.T.E.在T_g值前後

會大幅變化，此限定係爲了減輕其影響。

[0042] 苯氧基樹脂之 T_g (玻璃轉移溫度)係以DSC法測定。苯氧基樹脂的種類雖無限制，但以樹脂骨架爲BPA/BPS型、BP/BPS型、BP型、BPS型等之類的材料且具有耐熱骨架者爲佳。此外，苯氧基樹脂的重量平均分子量 M_w 宜爲10000以上。

[0043] 由於硬化時必須均勻地熔融，故苯氧基樹脂的 T_g 值以成型溫度以下爲佳。雖然未必要限定成型溫度，但因爲是環氧樹脂組成物，故成型溫度通常在 180°C 以下。在這種情況下苯氧基樹脂的 T_g 以 180°C 以下爲理想。

[0044] 苯氧基樹脂也可以使用市售產品，可以舉例如，YL6954BH30 (JER公司製造， T_g 爲 130°C)、ERF-001M30 (新日鐵化學公司製造， T_g 爲 146°C)、YX8100BH30 (JER公司製造， T_g 爲 150°C)等。

[0045] 此外，由於已經確知，雖然併用了 T_g 值 130°C 以上的苯氧基樹脂與前述溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，但是這卻會因爲溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂的軟化點高，在硬化時(成型時)的樹脂熔融過程中並未發生軟化，和其他成分形成的相溶難以達到均勻，也因而確知，成型時是因爲軟化，並且使包含溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂的所有構成成分在準相溶狀態下硬化所以會有效果。藉此，使得硬化後的硬化物性呈現均勻化。

[0046] 此外，該均勻的硬化物在加工特性的改善上也有效果。亦即，從賦予可撓性之習知的樹脂組合物來看，可

以大幅改善雷射加工的不均勻化和除膠渣蝕刻程序中除膠渣面的粗化表面粗糙度參差不均的情形，進而牽動信賴性的提升。

[0047]以(a1)液態環氧樹脂、(a2)固態環氧樹脂及(b)芳香族二胺化合物的合計量為100重量份計時，(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂的合計量可以在15重量份以上，150重量份以下的範圍做選擇。在其不足15重量份的情況下，因為組成物的接著強度與可撓性的效果少，故取15重量份以上。從這個觀點出發，取25重量份以上更佳。而，若其超過150重量份，則因為作成薄膜的斷裂強度會降低，故取150重量份以下，較佳為100重量份以下，更佳為50重量份以下，最佳則為30重量份以下。

[0048](c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂的比率並未特別限定。但是，當以(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)苯氧基樹脂的合計量為100重量份計時，從使包含前述之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂在內的所有構成成分在(準)相溶狀態下硬化的觀點來看，(d)苯氧基樹脂的量宜在60重量份以上。此外，從使(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂的作用發揮的觀點來看，(d)苯氧基樹脂的量宜在95重量份以下。

[0049]((e)填充劑)

填充劑依組成物所要求的物性，可以添加，也可以不添加。具體而言，適合作為填充劑者，有氧化鋁(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)、氮化矽(熱傳導率20W/mK)等。但是，若以在

薄膜厚度的散熱性為目的時，則也可以使用單體之熱傳導率低的二氧化矽(熱傳導率 1.3W/mK)、氫氧化鋁(熱傳導率 7.1W/mK)等。此填充劑的添加，主要目的是為了使做為散熱基板用之接著劑使用時的熱傳導率提高，因此，這些填充劑的選擇是合適的。

[0050]當以(a1)液態環氧樹脂、(a2)固態環氧樹脂、(b)芳香族二胺化合物、(c)溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，以及(d)苯氧基樹脂的合計量為100體積份計時，可依所要求的物性，例如熱傳導率，決定(e)填充劑的用量。一般而言，雖然未特別限定填充劑用量的下限，但從使填充劑的物性獲得發揮的觀點來看，其用量宜在5體積份以上，更佳為50體積份以上。此外，從保持組成物的物性的觀點來看，填充劑的量宜在200體積份以下。另外，由於散熱特性與熱傳導率及厚度有關，故宜加進這兩項因素來決定添加量。因為有機系散熱材料多數需求具體的熱傳導率在 2W/mK 以上，所以從這個觀點來看，填充劑的用量較佳為100體積份以上。

[0051](添加劑)

此外，本發明的組成物中可依需要而併用硬化促進劑。硬化促進劑可以使用各種咪唑類等的一般物質。主要是以反應速度、使用期限的觀點來選擇。

[0052]例如，有2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基

咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基-咪唑偏苯三酸酯、1-氰乙基-2-苯基-咪唑偏苯三酸酯、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪三聚異氰酸加成物、2-苯基咪唑三聚異氰酸加成物、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]苯醯咪唑、4,4'-亞甲基雙(2-乙基-5-甲基咪唑)和TPP等。

[0053]此外，爲了賦予難燃性，可以在本發明的成分中添加難燃劑。無鹵難燃劑有，縮合型磷酸酯類、偶磷氮(phosphazene)類、聚合磷酸鹽類(polyphosphates)、HCA(9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物，9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide)衍生物、氫氧化鋁等，惟並無特殊限制。

[0054]可用於本發明之熱硬化性樹脂組合物的溶劑雖無特別的限定，但以組合NMP (N-甲基吡咯烷酮)或 γ -丁內酯等之高沸點溶劑，和環己酮或MEK (甲基乙基酮)等之中、低沸點溶劑的作法特別合適。此外，可以例示DMF(二甲基甲醯胺)、DMAC(二甲基乙醯胺)。

[0055]藉由使本發明的熱硬化性樹脂組成物進行B階段化，可以獲得樹脂薄膜。亦即，以上述之本發明的樹脂組成物可以用適當的混合有機溶劑稀釋而做成清漆，再依需要將其以擠出式塗布機(die coater)等塗布於經過離型處理的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(PET薄膜)上，再利用所謂乾

燥之常規方法製造B狀態的熱硬化樹脂薄膜。B階段係指使樹脂組成物半硬化的狀態。

[0056]另外，可以將本發明的熱硬化性樹脂組成物塗布於金屬箔上，藉以製造附有接著劑的金屬箔。此金屬箔可以例示如，表面粗糙化的銅箔、鋁箔，而銅箔特別合適。

[0057]本發明的樹脂薄膜以及RCC亦可作為具有剛性芯材或FPC芯材之增層多層板的HDI材料而使用於具有雷射孔等之非貫通穿孔的印刷配線板上。

實施例

[0058]以下，藉由實施例進一步說明本發明。

(實施例1)

配製由98重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、147重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83°C)、126重量份のエラストマー250P(聚-1,4-丁二醇雙(4-氨基苯甲酸酯(polytetramethylene oxide-di-o-aminobenzoate)，IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.製，融點60°C)、100重量份的可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163 (PI技術研究所公司製，Tg值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂ERF-001M30 (新日鐵化學公司製，Tg值146°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA組成的混合物，再調整成樹脂固形分為40重量%的樹脂清漆。

[0059](實施例2)

配製由111重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、167重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H(大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83°C)、92重量份的CUA-4 (三亞甲基-雙(4-氨基苯甲酸酯)，融點122°C，IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.製)、100重量份的可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163 (PI技術研究所公司製，Tg值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂ERF-001M30 (新日鐵化學公司製，Tg值146°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA組成的混合物，並調整成樹脂固形分為40重量%的樹脂清漆。

[0060](實施例3)

配製由98重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、147重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83°C)、126重量份のエラストマー250P(聚-1,4-丁二醇雙(4-氨基苯甲酸酯)，IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.製，融點60°C)、100重量份的可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163 (PI技術研究所公司製，Tg值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂YL6954BH30(JER公司製，Tg值130°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA組成的混合物，並調整成樹脂固形分為40重量%的樹脂清漆。

[0061](實施例4)

配製由98重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、147重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83°C)、126重量份のエラストマー250P (聚-1,4-丁二醇雙(4-氨基苯甲酸酯)，IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.製，融點60°C)、100重量份的可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163 (PI技術研究所公司製，Tg值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂YX8100BH30 (JER公司製，Tg值150°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA組成的混合物，並調整成樹脂固形分為40重量%的樹脂清漆。

[0062](實施例5)

配製由98重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、147重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83°C)、126重量份のエラストマー250P (聚-1,4-丁二醇雙(4-氨基苯甲酸酯)，IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.製，融點60°C)、100重量份的可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163 (PI技術研究所公司製，Tg值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂YX8100BH30 (JER公司製，Tg值150°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA、1600重量份之經過表面處理的球狀氧化鋁組成的混合物，並調整成樹脂固形分為75重量%的樹脂清漆。

[0063](比較例1)

配製由103重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、155重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83°C)、112重量份的BAPP (2,2-雙 [4-(4- 氨基 苯 氧 基) 苯 基] 丙 烷 (2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane)，和歌山精化工業公司製，融點128°C)、100重量份的可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163 (PI技術研究所公司製，Tg值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂ERF-001M30 (新日鐵化學公司製造，Tg值146°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA組成的混合物，並調整成樹脂固形分為40重量%的樹脂清漆。

[0064](比較例2)

配製由97重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、145重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83°C)、213重量份的三聚氰胺改性之酚系酚醛清漆樹脂LA-7054 (大日本油墨化學工業公司製，羟值125，樹脂固形分60重量%)、100重量份的可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163 (PI技術研究所公司製，Tg值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂ERF-001M30 (新日鐵化學公司製，Tg值146°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA組成之混合物，並調整成樹脂

固形分爲40重量%的樹脂清漆。

[0065](比較例3)

配製由237重量份的甲酚酚醛型環氧樹脂N-695 (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量215，軟化點98°C)、134重量份のエラストマー250P (聚-1,4-丁二醇雙(4-氨基苯甲酸酯)，IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.製，融點60°C)、100重量份的可溶性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163 (PI技術研究所公司製，Tg值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂ERF-001M30 (新日鐵化學公司製，Tg值146°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA組成的混合物，並調整成樹脂固形分爲40重量%的樹脂清漆。

[0066](比較例4)

配製由98重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、147重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83°C)、126重量份のエラストマー250P (聚-1,4-丁二醇雙(4-氨基苯甲酸酯)，IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.製，融點60°C)、370重量份的苯氧基樹脂YX8100BH30 (JER公司製，Tg值150°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA組成的混合物，並調整成樹脂固形分爲40重量%的樹脂清漆。

[0067](比較例5)

配製由97重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、145重量份的

雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83℃)、213重量份的三聚氰胺改性之酚系酚醛清漆樹脂LA-7054 (大日本油墨化學工業公司製，羟值125，樹脂固形分60重量%)、111重量份之含羧基丙烯酸-丁二烯橡膠(acrylonitrile-butadiene rubber)，NIPOL1072(Nippon Zeon Co.,Ltd.製)、18重量份的HCA組成的混合物，並調整成樹脂固形分為40重量%的樹脂清漆。

[0068](比較例6)

配製由97重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、145重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83℃)、213重量份的三聚氰胺改性之酚系酚醛清漆樹脂LA-7054 (大日本油墨化學工業公司製，羟值125，樹脂固形分60重量%)、111重量份之苯氧基樹脂YP-55(東都化成公司製，Tg值84℃)、18重量份的HCA組成的混合物，並調整成樹脂固形分為40重量%的樹脂清漆。

[0069](比較例7)

配製由97重量份的雙酚A型環氧樹脂EPICLON850-S (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量188)、145重量份的雙環戊二烯型環氧樹脂HP-7200H (大日本油墨化學工業公司製，環氧當量283，軟化點83℃)、213重量份的三聚氰胺改性之酚系酚醛清漆樹脂LA-7054 (大日本油墨化學工業公司製，羟值125，樹脂固形分60重量%)、100重量份的可溶

性聚醯亞胺樹脂Q-VR-X0163(PI技術研究所公司製，T_g值246°C，樹脂固形分20重量%)、303重量份的苯氧基樹脂YX8100BH30(JER公司製，T_g值150°C，樹脂固形分30重量%)、18重量份的HCA、1600重量份之經過表面處理的球狀氧化鋁組成的混合物，並調整成樹脂固形分為75重量%的樹脂清漆。

[0070]針對前述各例的樹脂清漆中含有填充劑的樣品與含有橡膠的樣品，以三輥機良好的分散。將其等以擠出式塗布機塗布於經過離型處理之25 μ m聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(PET薄膜)上，在120°C的溫度下乾燥，製得厚度為51 μ m之B狀態的熱硬化性樹脂薄膜(A)。揮發分調整成0.5wt%。另外，積層聚乙烯薄膜(PE薄膜)作為保護薄膜。將其與18 μ m之無表面處理銅箔重合，送進真空壓製機中在180°C \times 120分鐘、1MPa的條件下加熱・加壓(真空度5torr)成型。(成形物(1))

[0071]同樣地處理而與有接腳的銅箔重合，送進真空壓製機中於180°C \times 120分鐘、1MPa的條件下加熱・加壓(真空度5torr)成型。(成形物(2))

[0072]一方面，在25 μ m厚之全聚醯亞胺覆銅箔板(銅箔18 μ m)上形成電路及穿孔，對導體進行黑色氧化銅處理後，在兩面上施行從上述薄膜(A)剝離保護薄膜再積層於該面的加工。進一步在其兩面疊置銅箔後，將其送進真空壓製機中於180°C \times 90分鐘、1MPa的條件下加熱・加壓(真空度1torr)成型。冷卻取出後，以共型光罩(conformal mask)法用

CO₂雷射形成預定孔徑的盲孔。

[0073]以高錳酸除膠渣溶液進行表面粗化處理，將孔底內部的殘存樹脂也溶解去除。於其上形成0.5 μ m的無電電鍍銅鍍層、20 μ m的電解電鍍銅鍍層，並進行180 $^{\circ}$ C \times 30分鐘的後熱處理。於其上形成電路，製作增層為單側1層之4層增層多層印刷配線板(PWB(I))。

[0074]上述各例的參數如表1、表2所示。另外，各例的特性評估結果示於表3、表4。

[0075]再者，表2中的PWB(II)為依照PWB(I)的製造方法製作之JPCA-HD01之測試圖案基板。

PWB(II)

：依照PWB(I)的製造方法製作之JPCA-HD01之測試圖案基板。

*1) 使用AL1060取代成形物(2)之銅箔

*2) 使用聚醯亞胺薄膜取代成形物(2)之銅箔

[0076]信賴性：根據JPCA-BU01量測。

(a) 熱衝擊試驗：125 $^{\circ}$ C \times 30min $\leftarrow\rightarrow$ -65 $^{\circ}$ C \times 30min(1個循環)

(b) 高溫高濕偏壓試驗：85 $^{\circ}$ C \times 85%RH，DC=30V(但是是槽內測定)

雷射加工性：CO₂雷射加工後的孔徑，頂部孔徑/底部孔徑，從孔底殘留的樹脂量判定。

除膠渣蝕刻性：從高錳酸除膠渣後的殘留樹脂量和表面粗糙度及粗糙面的均勻性來判定。

[0077] 【表1】

項目	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5
(a1)液態環氧樹脂	98	111	98	98	98
(a2)軟化點125°C以下的固態環氧樹脂	147	167	147	147	147
(b)具有苯甲酸酯基和在主鏈上的聚亞甲基之芳香族二胺化合物	126	92	126	126	126
其他的芳香族二胺硬化劑	—	—	—	—	—
酚醛清漆酚樹脂硬化劑	—	—	—	—	—
(c) $T_g \geq 200^\circ\text{C}$ 、 $M_w \leq 50000$ 之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂	20	20	20	20	20
(d) $T_g \geq 130^\circ\text{C}$ 之苯氧基樹脂	90.9	90.9	90.9	90.9	90.9
$T_g < 130^\circ\text{C}$ 之苯氧基樹脂	—	—	—	—	—
含羧基丙烯酸腈-丁二烯橡膠	—	—	—	—	—
(e)填充劑(球狀氧化鋁)	—	—	—	—	1600
其他(難燃劑)	18	18	18	18	18
(a1)/(a1)+(a2) [重量份]	40/100	40/100	40/100	40/100	40/100
(b)之活性氫當量數/(a1)+(a2)之環氧當量數	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
(c)+(d)/(a1)+(a2)+(b) [重量份]	29.9/100	30.0/100	29.9/100	29.9/100	29.9/100
(e)/(a1)+(a2)+(b)+(c)+(d) [體積分]	0/100	0/100	0/100	0/100	105/100

[0078] 【表2】

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
(a1)液態環氧樹脂	103	97		98	98	98	97
(a2)軟化點125°C以下的固態環氧樹脂	155	145	237	147	147	147	145
(b)具有苯甲酸酯基和在主鏈上之聚亞甲基的芳香族二胺化合物	—	—	134	126	—	—	—
其他的芳香族二胺硬化劑	112	—	—	—	—	—	—
酚醛清漆酚樹脂硬化劑	—	127.8	—	—	127.8	127.8	127.8
(c) $T_g \geq 200^\circ\text{C}$ 、 $M_w \leq 50000$ 之溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂	20	20	20	—	—	—	20
(d) $T_g \geq 130^\circ\text{C}$ 之苯氧基樹脂	90.9	90.9	90.9	111	—	—	90.9
$T_g < 130^\circ\text{C}$ 之苯氧基樹脂	—	—	—	—	—	111	—
含羧基丙烯酸腈-丁二烯橡膠	—	—	—	—	111	—	—
(e)填充劑(球狀氧化鋁)	—	—	—	—	—	—	1600
其他(難燃劑)	18	18	18	18	18	18	18
(a1)/(a1)+(a2) [重量份]			0/100	40/100			
(b)之活性氫當量數/ (a1)+(a2)之環氧當量數			1.0	0.99			
(c)+(d)/(a1)+(a2)+(b) [重量份]	—	—	29.9/ 100	29.9/ 100	—	—	—
(e)/(a1)+(a2)+(b)+(c)+(d) [體積份]	—	—	0/100	0/100	—	—	105/ 100

[0079] 【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	460	490	470	455	20	
Tg(°C) : TMA法		成形物(1) 蝕刻	135	154	131	132	140	
C.T.E (ppm/°C)	α1	成形物(1) 蝕刻	68	63	65	63	28	
	α2		186	183	175	175	92	
剝離強度 (kN/m)	銅箔 (18μm)	成形物(2)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	
	純鋁(AL1060 20μm) *1)		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	聚醯亞胺薄膜(25μm) *2)		基材 破壞	基材 破壞	基材 破壞	基材 破壞	1.2	
薄膜物性	楊氏模量 (GPa)	成形物(1) 蝕刻	1.6	1.7	1.6	1.6	8.5	
	斷裂強度 (MPa)		75	83	85	75	95	
	延伸率(%)		9.8	8.2	9.8	9.8	2.5	
耐燃性 UL94		成形物(1) 蝕刻	VTM-0	VTM-0	HB	HB	HB	
		具有芯材 *2) (25μm聚醯亞胺)	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	
熱傳導率(W/mK) 雷射閃光法		成形物(1) 蝕刻	0.2	0.2	0.2	0.2	2.2	
可靠度 (a : 循環次數) (b : 小時)	連接 信賴性	PWB (II)	(a)	>500	>500	>500	>500	>500
	絕緣 信賴性		(b)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
CO ₂ 雷射加工性		PWB(I)	○	○	○	○	△	
除膠渣蝕刻性		PWB(I)	○	○	○	○	△	

[0080] 【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		
耐折性(MIT R=0.38)		成形物(1) 蝕刻	395	380	425	356	400	385	10	
Tg(°C):TMA法		成形物(1) 蝕刻	149	150	142	119	75	90	150	
C.T.E (ppm/ °C)	α1	成形物(1) 蝕刻	62	63	65	63	85	75	27	
	α2		178	180	177	198	201	197	93	
剝離 強度 (kN/m)	銅箔 (18μm)	成形物(2)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	1.1	
	純鋁 (AL1060 20μm) *1)		0.4	0.3	1.2	0.6	0.3	0.3	0.3	
	聚醯亞胺薄膜(25μm) *2)		0.6	0.5	基材 破壞	0.8	基材 破壞	基材 破壞	0.5	
薄膜 物性	楊氏模量(GPa)	成形物(1) 蝕刻	1.8	1.8	1.8	1.7	1.4	1.5	8.2	
	斷裂強度(MPa)		80	85	65	78	55	65	98	
	延伸率(%)		7.5	7.8	5.8	8.0	8.8	7.8	2.0	
耐燃性 UL94		成形物(1) 蝕刻	VTM-0	VTM-0	VTM-0	非 HB	非 HB	非 HB	HB	
		具有芯材 *2) (25μm 聚醯亞胺)	VTM-0	VTM-0	VTM-0	HB	HB	HB	VTM-0	
熱傳導率(W/mK) 雷射閃光法		成形物(1) 蝕刻	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	2.1	
可靠度 (a: 循環 次數) (b: 小時)	連接信賴性	PWB (II)	(a)	400	400	480	450	220	250	450
	絕緣信賴性		(b)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	800	900	>1,000
CO ₂ 雷射加工性		PWB(I)	○	○	△	○	X	△	△	
除膠渣蝕刻性		PWB(I)	○	○	△	○	X	△	△	

[0081]如上所述，若依據本發明，將可以使用於可彎曲且具高耐熱性、高接著強度、高信賴性的高密度可撓性增層印刷配線板用、高密度薄材增層印刷配線板用或散熱基板用上，且所製得的印刷配線板可使用於攜帶型機器、LED基板用等方面。

[0082]此外，作為參考要說明的是，以FR-4基材・FR-4樹脂所製作的樣品，已知在表中的信賴性為「(a)>500」「(b)>1,000」，與本發明實施例是同等的。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種熱硬化樹脂組成物，特徵在於其包含，(a1)液態環氧樹脂、(a2)軟化點 125°C 以下的固態環氧樹脂、(b)具有苯甲酸酯基和在主鏈上之聚亞甲基的芳香族二胺化合物、(c) T_g 值 200°C 以上、重量平均分子量 M_w 為50000以下的溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂，以及(d) T_g 值 130°C 以上的苯氧基樹脂，且當以(a1)前述液態環氧樹脂、(a2)前述固態環氧樹脂以及(b)前述芳香族二胺化合物的合計量為100重量份計時，(c)前述溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂與(d)前述苯氧基樹脂的合計量為15重量份以上，150重量份以下。
2. 如申請專利範圍第1項記載的組成物，特徵在於(c)前述溶劑可溶性聚醯亞胺樹脂為具有苯基茛滿構造之完全醯亞胺化的可溶性聚醯亞胺樹脂。
3. 如申請專利範圍第1或2項記載的組成物，特徵在於還含有(e)填充劑，前述(e)填充劑由選自氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、二氧化矽以及氫氧化鋁所組成的群組中之一種以上的材質構成。
4. 一種B階段化的樹脂薄膜，是由申請專利範圍第1~3項中的任一項記載之組成物所製成。
5. 一種金屬箔，其具有申請專利範圍第4項記載之B階段化的樹脂薄膜。
6. 一種覆銅箔板，是使申請專利範圍第4項記載之B階段化

- 的樹脂薄膜與銅箔成型硬化而製得。

- 7. 一種多層增層基板，其包含由申請專利範圍第1~3項中之任一項記載的熱硬化樹脂組成物所形成之層間絕緣材料。