

發明專利說明書 200518646

(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：P2132PP2

※申請日期：P2.11.25

※IPC分類：H05K1/09

壹、發明名稱：(中文/英文)

適用於高密度印刷電路基板之環氧樹脂系材料

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學

代表人：(中文/英文)

張俊彥

住居所或營業所地址：(中文/英文)

300 新竹市大學路 1001 號

國籍：(中文/英文)

中華民國

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 林木獅
2. 李巡天
3. 莊絢仁
4. 林志浩

住居所地址：(中文/英文)

1. 新竹市新香街 356 巷 2 弄 36 號
2. 新竹市新莊街 177 號 5 樓
3. 高雄縣岡山鎮維仁路 303 巷 13 號 1 樓
4. 桃園縣中壢市石頭里 3 鄰復興路 106 號

國籍：(中文/英文) (均同) 中華民國

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書
或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月
日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主
張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數
順序註記】

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號
碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日
期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種適用於高密度印刷電路基板之環氧樹脂系材料，組成物包括環氧樹脂、硬化劑及催化劑，其中環氧樹脂及硬化劑中係同時存在有矽氧烷(silylnorbornane)基團及亞醯胺基團，且矽氧烷基團係佔總組成之 5 重量%以上，亞醯胺基團佔總組成之 8 重量%以上。因此本發明係在不添加增韌劑之前提下，提供一同時具有高強韌性、低應力、高接著強度及低介電特性之環氧樹脂系材料，以滿足高密度印刷電路基板之特性要求，並具有大幅降低材料成本之功效。

陸、英文發明摘要：

柒、指定代表圖：
無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種印刷電路基板之材料，特別是關於一種適用於高密度印刷電路板之環氧樹脂系材料。

【先前技術】

按，為因應積體電路與電子構裝技術朝向高密度、高功能發展以及電子產品之高速化、多媒體化、系統整合單一面板化的趨勢，高密度印刷電路板製程及其相關材料之開發已倍受各界矚目。

以高密度增層(build-up)技術為例，其已進展到可使基板厚度減半，導體厚度降至 30 微米，線寬/線距縮為 30/30 微米，且導孔徑可精確達 50 至 100 微米。由於環氧樹脂具有接著、防蝕及成型易控制等機能，且成型時無小分子副產物、易加工，其固化物具有無毒性、耐化性、尺寸安定性、優異黏著、機械、電絕緣等特性，使環氧樹脂早已是印刷電路板中的核心材料。但隨著電子構裝之高密度化要求，傳統環氧樹脂已無法滿足同時具有高強韌性、低應力、低黏度、低介電及快速硬化之特性要求。

習知改質環氧樹脂的方法係利用多官能基環氧樹脂或是選用較硬質結構之環氧樹脂來提昇反應之交聯密度及玻璃轉移溫度，但這往往會不可避免的同時犧牲掉材料的接著強度及增加吸濕性；另外一種常見的環氧樹脂增韌方法則是添加橡膠(rubber)，但這又會造成材料的機械特性及熱

安定性降低。另外，由於聚亞醯胺具有優良的耐熱、機械及電氣性，故也已廣泛應用於電子構裝材料，但聚亞醯胺同時也有反應溫度較高、反應收縮較大及成本較高的缺點。而聚矽氧烷由於具較低的介電常數、低吸濕性、低應力及較佳之韌性，也常用來改質環氧樹脂，但聚矽氧烷卻有與環氧樹脂相容性不佳的問題。

因此，本發明即在針對上述之種種問題，提出一種適用於高密度印刷電路基板之環氧樹脂系材料，以符合高密度電子構裝之材料特性要求。

【發明內容】

本發明之主要目的，係在提供一種適用於高密度印刷電路基板之環氧樹脂系材料，其係在環氧樹脂主鏈導入矽氧烷及亞醯胺結構，同時亦合成具有相同主結構之環氧樹脂硬化劑，以便使硬化所得之環氧樹脂系材料同時具有高強韌性、低應力化、高接著強度及低介電特性。

本發明之另一目的，係在提供一種可滿足高密度印刷電路基板特性要求之環氧樹脂系材料，以克服習知材料缺失。

本發明之再一目的，係在不添加增韌劑之前提下提供一種高韌性及柔軟性之環氧樹脂系材料，以簡化整體材料之製造流程，具有大幅降低材料成本之功效。

根據本發明，一種適用於高密度印刷電路基板之環氧樹脂系材料包括環氧樹脂，其係具有矽氧烷

(silynorbornane)基團及亞醯胺基團；硬化劑，其係具有矽氧烷基團及亞醯胺基團；以及催化劑，其中矽氧烷基團係佔總組成之 5 重量%以上，亞醯胺基團係佔總組成之 8 重量%以上。

底下藉由具體實施例配合所附的圖式詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容、特點及其所達成之功效。

【實施方式】

本發明係在環氧樹脂單體的主鏈上導入矽氧烷基團及亞醯胺基團，經由化學反應使其成為主要環氧樹脂結構組成，並合成具有矽氧烷基團及亞醯胺基團之環氧樹脂硬化劑，以便利用此環氧樹脂及硬化劑進行硬化反應來產生適用於高密度印電路基板之高分子熱固型材料。

本發明之環氧樹脂系材料的組成物包括環氧樹脂、硬化劑及催化劑，其中環氧樹脂係具有矽氧烷基團及亞醯胺基團，硬化劑亦係具有矽氧烷基團及亞醯胺基團，且矽氧烷基團係佔總組成之 5 重量%以上，亞醯胺基團係佔總組成之 8 重量%以上。其中，各成分之比例分別為環氧樹脂 20~50 重量%、硬化劑 10~40 重量%、溶劑 10~40 重量%及適量催化劑，催化劑是環氧樹脂添加量的 0.1~2 重量%。

其中環氧樹脂可由一種環氧化合物或多種環氧化合物所組成，但少有一環氧化合物係具有矽氧烷基團及亞醯胺

基團，且此種環氧樹脂之環氧當量通常係介於 300 至 4000 g/eq.之間。而硬化劑係為可與環氧樹脂進行交聯聚合反應者，較佳者為具有矽氧烷基團及亞醯胺基團之雙酚化合物，亦可為具有矽氧烷基團及亞醯胺基團之雙胺化合物；又，硬化劑中之矽氧烷基團含量應為該硬化劑總重量之 15%以上，且亞醯胺基團含量應為該硬化劑總重量之 10%以上。

在上述組成物中，催化劑係為可使硬化劑快速硬化者，其係可使用亞醯胺基化合物(imidiazole)；而在上述組成中亦可再加入溶劑，溶劑係用以溶解配方組成物，常用溶劑為丙酮(acetone)、二甲基甲醯胺(DMF)、四氫呋喃(THF)或二甲基吡啶酮(NMP)等。

本發明利用矽氧烷結構所具有之低吸濕、低熱膨脹係數、低介電常數、良好的應力緩和性及良好的熱安定性；聚亞醯胺具有優良的耐熱、機械及電氣性；環氧化合物固有的良好接著性、加工性優異及反應無小分子副產物等優點，經由化學合成反應使環氧樹脂主鏈導入有矽氧烷及亞醯胺結構，同時亦合成具有相同主結構之環氧樹脂硬化劑，以利用此環氧樹脂及硬化劑進行硬化反應，使所生產之高分子熱固型材料同時具有高強韌性、低應力化、高接著強度及低介電特性，以符合高密度印電路基板之材料特性要求。

在了解本發明之環氧樹脂系材料的組成後，接下來，以下特以四個具體配方範例來詳細說明本發明之組成配方

及其各性能之實驗數據，以驗證本發明之功效，且使熟習此項技術者將可參酌該些範例之描述而獲得足夠的知識而據以實施。

【配方實例】：

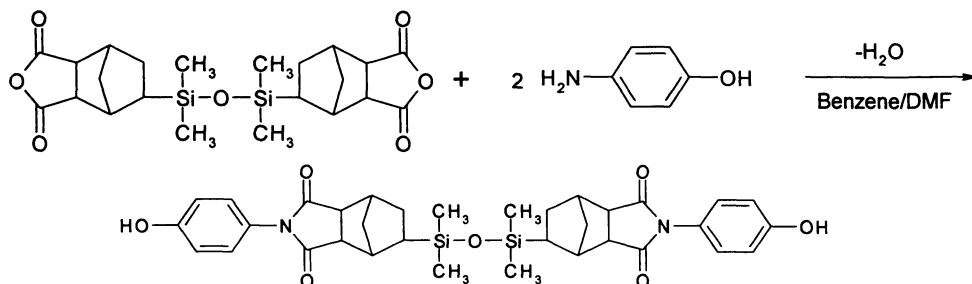
如下表 1 至表 4 所示，分別為 epoxy-1、epoxy-2、epoxy-3、epoxy-4 四種配方實例中之各組成物。

表 1. epoxy-1 之組成物

成分	化學結構	代號	當量數
環氧樹脂		830LVP	1
硬化劑	矽氧烷及亞醯胺改質之雙酚醛化合物	Cpd-II	1
催化劑	亞醯胺基化合物	2E4MZCN	1 重量份 (phr)
溶劑	二甲基甲醯胺	DMF	25wt%

其中，830LVP 是 DIC Co. 的商品，環氧當量約 161 g/eq.。

矽氧烷及亞醯胺改質之雙酚醛化合物 (Cpd-II) 的合成反應式如下：



合成所得之該雙酚醛化合物的化學式為

N,N'-bis(4-hydroxyphenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disiloxanediarylyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide。

亞醯胺基化合物(2E4MZCN)的化學結構式如下：

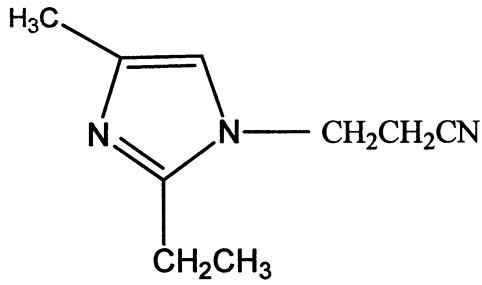
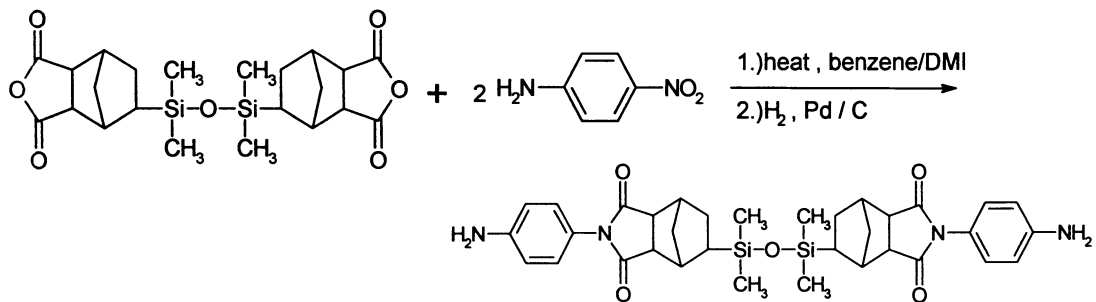


表2. epoxy-2之各組成物

成分	化學結構	代號	當量數
環氧樹脂		830LVP	1
硬化劑	矽氧烷及亞醯胺改質之雙胺化合物	Cpd-IIB	1
催化劑	亞醯胺基化合物	2E4MZCN	1 重量份(phr)
溶劑	二甲基甲醯胺	DMF	25wt%

其中，矽氧烷及亞醯胺改質之雙胺化合物(Cpd-IIB)的合成反應式如下：



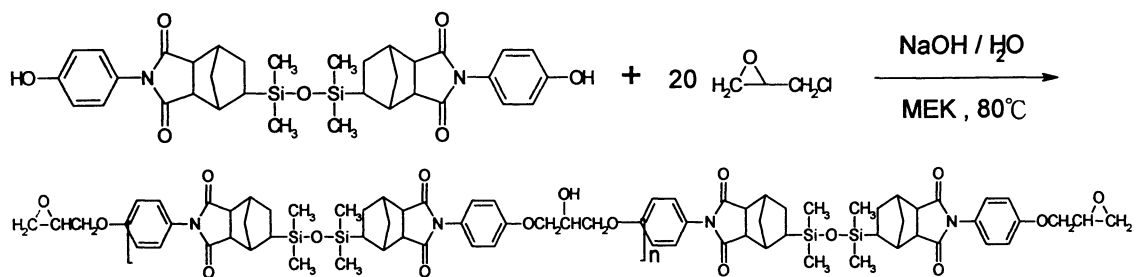
合成所得之該雙胺化合物的化學式為

N,N'-bis(4aminophenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-d
isiloxnaedialyl)-bis-norbornane-2,3-dicarboximide

表3. epoxy-3之各組成物

成分	化學結構	代號	當量數
環氧樹脂	矽氧烷及亞醯胺改質之環氧化合物	Cpd-III	1
硬化劑	矽氧烷及亞醯胺改質之雙胺化合物	Cpd-IIB	1
催化劑	亞醯胺基化合物	2E4MZCN	1 重量份 (phr)
溶劑	二甲基甲醯胺	DMF	25wt%

其中，矽氧烷及亞醯胺改質之環氧化合物(Cpd-III)的合成反應式如下：



合成所得之該環氧化合物的化學式為 N,N'-diglycidylether-bis-(4-phenyl)-5,5'-(1,1,3,3-tetramethyl-1,1,3,3-disloxanedialyl)-bis-norbrance-2,3-dicarboximide。

表4. epoxy-4之各組成物

成分	化學結構	代號	當量數
環氧樹脂	矽氧烷及亞醯胺改質之環氧化合物	Cpd-III	1
硬化劑	矽氧烷及亞醯胺改質之雙酚醛化合物	Cpd-II	1
催化劑	亞醯胺基化合物	2E4MZCN	1 重量份 (phr)
溶劑	二甲基甲醯胺	DMF	25wt%

上述每一配方組成物之配料流程如下：首先將環氧樹脂、硬化劑及溶劑混合，且於溫度 90 至 110°C 加熱約 90 至 120 分，使環氧樹脂及硬化劑於溶劑中溶解；當回溫至 60°C 以下時加入催化劑且溶解之，即可得到一環氧樹脂材料。

依上述方式所製得之環氧樹脂材料係適用於高密度印刷電路基板之使用，其基本特性及構裝應用評估，相較於習知環氧樹脂材料之比較如下表 5。

表 5

特性	epoxy-1	epoxy-2	epoxy-3	epoxy-4	習用材料
凝膠時間 (sec.)@180°C	235	195	178	164	130
T _(反應起點) (°C)	155	142	133	127	130
T _g (°C)	168	172	185	197	145
吸水率 (%)	0.5	0.5	0.3	0.2	1.6
剝離強度 (lb/in)	7.3	7.7	8.4	7.3	7.5
抗焊性	ok	ok	ok	ok	ok
高溫高濕抗焊性	ok	ok	ok	ok	爆板
50 微米厚成捲性	佳	佳	佳	佳	佳

*凝膠時間：目前構裝廠商在進行熱壓合的溫度是在 180-200°C 範圍內，所以本發明的凝膠交聯固化時間也是測量在此溫度條件下的凝膠時間。

*吸水率(PCT/1HR)：係利用飽和水蒸汽壓進行材料之強制吸水實驗。

*抗焊性之測試條件為 288°C 下持溫 60 秒(sec.)。

*高溫高濕抗焊性係將測試材料於吸水(PCT/1HR)後，以 288°C 下持

溫 60 秒測試其抗焊性。

一、基本特性比較：

凝膠時間、反應起始點溫度、玻璃轉換溫度(Tg)及吸水率係屬於材料之基本特性，應用於高密度印刷電路基板之材料必須考量該些材料特性。經測試本發明之四種環氧樹脂材料與習用材料之基本特性之後，得到其特性數據如表 5 所示。由材料特性測試結果可知，本發明之環氧樹脂材料的凝膠時間較習用材料長，故加工操作範圍較寬，亦即塗佈、含浸、壓合等製程的操作範圍會較寬廣；玻璃轉換溫度較習用材料高，故比習用材料更能夠耐受製程高溫；吸水率遠較習用材料低，其他特性如反應起始溫度及剝離強度亦可符合印刷電路基板用材料之要求。由此可知，本發明之材料特性極適合應用在高密度印刷電路基板上。

二、高密度印刷電路基板製程評估：

剝離強度(peel strength)、抗焊性、高溫高濕抗焊性及 50 微米厚成捲性係屬於製程相關之特性。由測試結果可知，本發明之該等環氧樹脂系列材料，在剝離強度及抗焊性方面皆可符合印刷電路板之要求；尤其是在處於高溫高濕環境之後，仍然具有極佳抗焊性，可克服習知材料之爆板問題。又，由於本發明在不另外添加柔軟劑/增韌劑如橡膠之前提下，即具有極佳之厚成捲性，係可利於背膠銅箔基板(resin coated copper, RCC)之製作，以取代習知以玻纖布為基材的銅箔基板，進而提供更輕薄短小之印刷電路

板。

因此，本發明不僅可解決習知環氧樹脂無法符合高密度電子構裝要求之缺點，應用本發明之環氧樹脂材料所製成之印刷電路板，在厚度上不僅比傳統印刷電路板薄，且更由於製程與材料的簡化，具有大幅降低材料成本之優點。

以上所述係藉由實施例說明本發明之特點，其目的在使熟習該技術者能瞭解本發明之內容並據以實施，而非限定本發明之專利範圍，故，凡其他未脫離本發明所揭示之精神所完成之等效修飾或修改，仍應包含在以下所述之申請專利範圍中。

拾、申請專利範圍：

1.一種適用於高密度印刷電路基板之環氧樹脂系材料，包括下列成分：

環氧樹脂，其係具有矽氧烷(silynorbornane)基團及亞醯胺基團；

硬化劑，其係具有矽氧烷(silynorbornane)基團及亞醯胺基團；以及

催化劑；

其中該矽氧烷基團係佔總組成之 5 重量%以上，該亞醯胺基團係佔總組成之 8 重量%以上。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂系材料，更包括有一溶劑。

3.如申請專利範圍第 2 項所述之環氧樹脂系材料，其中，該溶劑係選自丙酮、二甲基甲醯胺(DMF)、四氫呋喃(THF)及二甲基吡啶酮(NMP)其中之一者。

4.如申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂系材料，其中，該環氧樹脂係由至少一種以上之環氧化合物所組成。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂系材料，其中，該環氧樹脂之環氧當量係介於 300 至 4000 g/eq.之間。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂系材料，其中，該硬化劑係為具有矽氧烷基團及亞醯胺基團之雙酚化合物。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂系材料，其中，該硬化劑係為具有矽氧烷基團及亞醯胺基團之雙胺化合

物。

8.如申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂系材料，其中，該硬化劑係為可與該環氧樹脂進行交聯聚合反應者，且該硬化劑中之矽氧烷基團含量係為該硬化劑總重量之 15%以上，亞醯胺基團含量係為該硬化劑總重量之 10%以上。

9.如申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂系材料，其中，該催化劑係為可使該硬化劑快速硬化者。

10.如申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂系材料，其中，該催化劑為亞醯胺基化合物。