



(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 I537318 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：101109535

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl. : *C08J5/24 (2006.01)* *C08L61/14 (2006.01)*
C08L63/00 (2006.01) *C08K3/36 (2006.01)*
B32B15/08 (2006.01) *H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2011/03/29 日本 2011-072637

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：有井健治 ARII, KENJI (JP)；野水健太郎 NOMIZU, KENTARO (JP)；十龜政伸
SOGAME, MASANOBU (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200635985A

TW 200936623A

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

預浸體、及覆金屬箔疊層板與印刷電路板

PREPREG, METAL FOIL-CLAD LAMINATE AND PRINT CIRCUIT BOARD

(57)摘要

本發明係提供一種吸水率低且可有效抑制絕緣電阻隨時間劣化，而且耐熱性也更優異之預浸體、使用該預浸體的覆金屬箔疊層板、及使用該覆金屬箔疊層板的印刷電路板等。本發明的預浸體，係藉由將含有萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)、環氧當量為 200~400g/eq.的環氧樹脂(B)、以及無機充填材(C)的樹脂組成物含浸或塗佈於基材(D)而得者。

The present invention provides a prepreg which has a low water-absorbing ratio, and is capable of significantly suppressing the deterioration of insulation resistance over time, and further is excellent in thermal resistance. The present invention also provides a metal foil-clad laminate using the same prepreg, and a print circuit board using the same metal foil-clad laminate.

The prepreg of the present invention is obtained by impregnating or coating, on a base material (D), a resin composition including a naphthol-modified dimethylnaphthalene formaldehyde resin (A), an epoxy resin (B) having an epoxy equivalent of 200~400g/eq., and an inorganic filler (C).

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：10/109535

C08J 5/24 (2006.01)

※申請日：101. 3. 20

※IPC 分類：

C08L 61/14 (2006.01)

G3/60 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K 3/36 (2006.01)

預浸體、及覆金屬箔疊層板與印刷電路板

B32B 15/08 (2006.01)

H05K 1/63 (2006.01)

PREPREG, METAL FOIL-CLAD LAMINATE AND PRINT CIRCUIT

BOARD

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種吸水率低且可有效抑制絕緣電阻隨時間劣化，而且耐熱性也更優異之預浸體、使用該預浸體的覆金屬箔疊層板、及使用該覆金屬箔疊層板的印刷電路板等。本發明的預浸體，係藉由將含有萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)、環氧當量為200~400g/eq. 的環氧樹脂(B)、以及無機充填材(C)的樹脂組成物含浸或塗佈於基材(D)而得者。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a prepreg which has a low water-absorbing ratio, and is capable of significantly suppressing the deterioration of insulation resistance over time, and further is excellent in thermal resistance. The present invention also provides a metal foil-clad laminate using the same prepreg, and a print circuit board using the same metal foil-clad laminate.

The prepreg of the present invention is obtained by impregnating or coating, on a base material (D), a resin composition including a naphthol-modified dimethylnaphthalene formaldehyde resin (A), an epoxy resin (B) having an epoxy equivalent of 200~400g/eq., and an inorganic filler (C).

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】

【0001】

本發明係關於一種預浸體、使用該預浸體的覆金屬箔疊層板及印刷電路板。

【先前技術】

【0002】

近年來廣泛用於電子設備或通訊設備、個人電腦等之半導體的高密集化・微細化係日益漸增，相較於以前，對於半導體塑膠封裝用疊層板之各種特性的要求變得更高。

【0003】

習知在半導體塑膠封裝中使用的疊層板，藉由將含有環氧樹脂及硬化劑的樹脂組成物含浸或塗佈於基材而得的預浸體及覆金屬箔疊層板係廣為人知。又，作為其硬化劑，已知有稱為胺類、酸酐類、酚類之各式者。

【0004】

再者，半導體塑膠封裝用疊層板之樹脂組成物的硬化劑，係利用酚樹脂，其中尤具有低吸水性者，已知有相對於分子量，羥基的數目少之酚系樹脂。如前述之具有低吸水性的酚系樹脂，例如，已知有聯苯芳烷基型酚樹脂、萘酚芳烷基型酚樹脂、及使萘甲醛樹脂與酚類反應後的酚醛型酚樹脂等(例如，參照專利文獻1~5)。

[先前技術文獻]

【0005】

[專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特開 2004-123859 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2009-001812 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2009-108147 號公報

[專利文獻 4] 國際公開第 03/055927 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2009-155638 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0006】

近年來特別強烈需要減低半導體塑膠封裝用疊層板的吸水率。此為起因於：疊層板因為吸水而能導致絕緣電阻下降、或離子遷移等之絕緣不良會伴隨電路之細微化而變得容易產生。然而，作為硬化劑使用之前述習知的酚樹脂，主要只是為了提升硬化物之阻燃性而使用，從降低樹脂組成物或其硬化物之預浸體、或是印刷電路板等之吸水率的觀點來探討，並不足夠。

【0007】

本發明為鑑於前述問題而成者，其目的在於提供吸水率低且可有效抑制絕緣電阻隨時間劣化之預浸體、使用該預浸體的覆金屬箔疊層板、及使用該覆金屬箔疊層板的印刷電路板。又，本發明之另一目的在於提供吸水率低且可有效抑制絕緣電阻隨時間劣化，而且耐熱性也更優異之預浸體、使用該預浸體的覆金屬箔疊層板、及使用該覆金屬箔疊層板的印刷電路板。

[解決問題之技術手段]

【0008】

本案發明人等為了解決該問題而認真探討的結果，發現藉由使用含有特定萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)、環氧當量為 200~400g/eq. 之環氧樹脂(B)及無機填充材(C)的樹脂組成物而可解決前述問題，進而完成本發明。

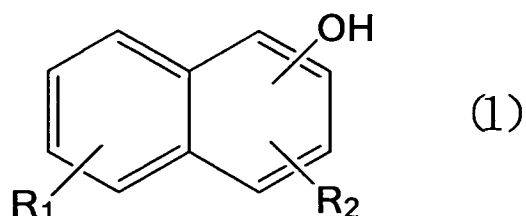
【0009】

亦即，本發明提供以下<1>~<8>。

<1>

一種預浸體，係藉由將含有萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)、環氧當量為 200~400g/eq. 之環氧樹脂(B)及無機填充材(C)的樹脂組成物含浸或塗佈於基材(D)而得到；該萘酚變性二甲基萘甲醛樹

脂(A)，係使(a)選自於由 1,5-二甲基萘、1,6-二甲基萘、2,6-二甲基萘、1,7-二甲基萘、1,8-二甲基萘及 2,7-二甲基萘組成的群組中之至少 1 種的二甲基萘與(b)甲醛在酸性催化劑的存在下縮合而得到的二甲基萘甲醛樹脂，與(c)以下述通式(1)表示的萘酚化合物，在酸性催化劑的存在下縮合而得者；



(式中， R_1 及 R_2 各別獨立，並表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。)

【0010】

<2>

如前述<1>記載之預浸體，

其中，該環氧樹脂(B)為聯苯芳烷基型環氧樹脂。

【0011】

<3>

如前述<1>或<2>記載之預浸體，

其中，該萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)的羥基當量為 300~600g/eq.。

【0012】

<4>

如前述<1>至<3>項中任一項記載之預浸體，

其中，該無機填充材(C)為二氧化矽。

【0013】

<5>

如前述<1>至<4>項中任一項記載之預浸體，

其中，該萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)的含量，相對於該(A)成分及該(B)成分之總和 100 質量份為 40~70 質量份。

【0014】

<6>

如前述<1>至<5>項中任一項記載之預浸體，

其中，該無機填充材(C)的含量，相對於該(A)成分及該(B)成分之總和 100 質量份為 5~300 質量份。

【0015】

<7>

一種覆金屬箔疊層板，

係使用如前述<1>至<6>項中任一項記載之預浸體。

【0016】

<8>

一種印刷電路板，

係使用如前述<7>記載之覆金屬箔疊層板。

[對照先前技術之功效]

【0017】

根據本發明，可輕易地且以良好的再現性實現吸水率低且可有效抑制絕緣電阻隨時間劣化的預浸體，而且更可實現具有與習知品同等程度之耐熱性的預浸體。因此，藉由使用該預浸體，雖然耐熱性與習知品為同等程度，但可容易地實現吸水率低且有效提高絕緣電阻之隨時間的穩定性之覆金屬箔疊層板及印刷電路板，其結果係提高製品的可靠性。

【實施方式】

【0018】

以下對於本發明的實施形態進行說明。再者，以下的實施形態為用以說明本發明之示例，本發明並非僅限於該實施形態。

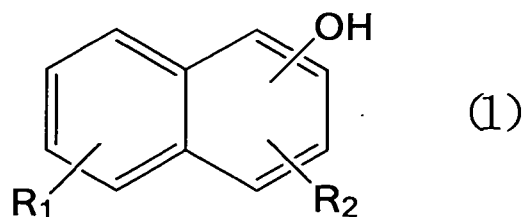
【0019】

本實施形態的預浸體，係藉由將含有特定萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)、環氧當量為 200~400g/eq. 之環氧樹脂(B)及無機填充材(C)的樹脂組成物含浸或塗佈於基材(D)而得到者。

【0020】

在此使用的萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)，係使(a)選自於

由 1,5-二甲基萘、1,6-二甲基萘、2,6-二甲基萘、1,7-二甲基萘、1,8-二甲基萘及 2,7-二甲基萘組成的群組中之至少 1 種的二甲基萘與(b)甲醛在酸性催化劑的存在下縮合而得到的二甲基萘甲醛樹脂，與(c)以下述通式(1)表示的萘酚化合物，在酸性催化劑的存在下縮合而得者。



(式中， R_1 及 R_2 各別獨立，並表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。)

【0021】

在與前述的二甲基萘縮合反應之際使用的甲醛，可利用工業上容易取得的福馬林、三聚甲醛及三氧雜環己烷等之產生甲醛的化合物等。在此，縮合反應之際的二甲基萘與甲醛的添加量，並沒有特別限定，但根據提高產率的觀點，該等之莫耳比為 1:1~1:6 較佳，而更佳為 1:2~1:6，尤佳為 1:2.5~1:5。又，前述二甲基萘與甲醛的縮合反應所使用的酸性催化劑，並沒有特別限定，例如，可舉出硫酸等。再者，視需要亦可在水及酸性催化劑的存在下進行該縮合反應。

【0022】

二甲基萘甲醛樹脂的合成條件，可適當應用公知的手法進行，並沒有特別限定。例如，可藉由將 1,5-二甲基萘、福馬林水溶液及濃硫酸加入反應釜，在氮氣流中加熱，保持回流並攪拌使其反應後，將酸予以中和，並以有機溶媒萃取，而得到 1,5-二甲基萘甲醛樹脂。

【0023】

又，在二甲基萘甲醛樹脂之萘酚變性中使用之(c)以通式(1)表示的萘酚化合物之碳數 1~3 的烷基之具體例，可舉出甲基、乙基、正丙基及異丙基。再者，(c)以通式(1)表示的萘酚化合物， R_1 及 R_2 均為氫原子較佳，更具體而言為 1-萘酚或 2-萘酚更佳。

【0024】

在二甲基萘甲醛樹脂之萘酚變性中使用之酸性催化劑，並沒有特別限定，例如，可舉出硫酸、對甲苯磺酸等，且該等之中，尤佳為對甲苯磺酸。

【0025】

二甲基萘甲醛樹脂之萘酚變性之際的其他合成條件，可適當應用公知的手法進行，並沒有特別限定。例如，在酸性催化劑的存在下，藉由加熱回流二甲基萘甲醛樹脂及(c)以通式(1)表示的萘酚化合物，而可得到萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)。該縮合反應，通常在常壓下進行，但視需要亦可在加壓下進行。再者，視需要亦可在縮合反應中使用鈍性的溶媒。該溶媒，例如，可舉出甲苯、乙苯、二甲苯等之芳香族烴；庚烷、己烷等之飽和脂肪族烴；環己烷等之脂環式烴；甲基異丁基酮等之酮；二氧陸園、二丁醚等之醚；2-丙醇等之醇；丙酸乙酯等之羧酸酯；乙酸等之羧酸等。又，在酸性催化劑之存在下的加熱溫度，並沒有特別限定，但根據樹脂之高黏度化的觀點，100~250℃較佳，120~200℃更佳，150~200℃尤佳。再者，亦可在反應系統內通入氮氣、氫氣、氬氣、水蒸氣等之鈍性氣體。又，反應結束後，視需要而更進一步添加溶媒稀釋，接著藉由靜置而使其兩相分離，分離為油相的樹脂相與水相後，更藉由進行水洗而完全去除酸性催化劑，且可採用以蒸餾去除添加的溶媒及未反應的萘酚化合物等一般方法。

【0026】

如前述進行而得到的萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)，並沒有特別限定，羥基當量為300~600g/eq.較佳。藉由使用在該範圍內者，有易於得到吸水率低，而且，具有與習知品同等程度之耐熱性的預浸體之傾向。再者，該萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)的羥基當量，可根據進行萘酚變性之際的二甲基萘甲醛樹脂與萘酚化合物的添加比例而調節。

【0027】

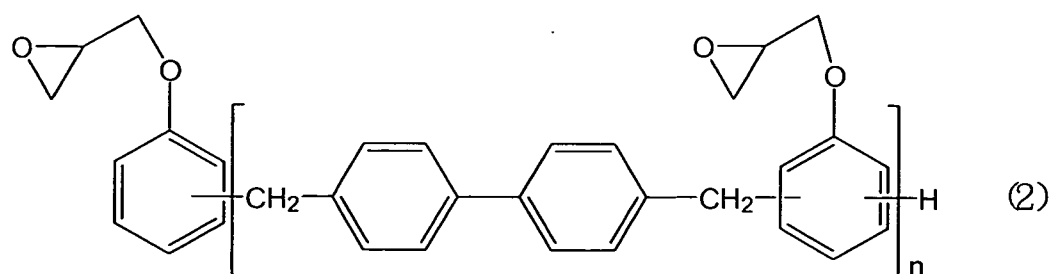
萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)的含量，可視所需性能而適當

設定，並沒有特別限定。根據得到的預浸體等之吸水率的觀點，
 萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)的含量，相對於萘酚變性二甲基萘
 甲醛樹脂(A)與環氧樹脂(B)之總和 100 質量份，為 40~70 質量份
 較佳。再者，萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)，可單獨使用 1 種或
 組合 2 種以上而使用。

【0028】

另一方面，本實施形態所使用之環氧當量為 200~400g/eq. 的
 環氧樹脂(B)，只要其環氧當量為滿足前述範圍者，可適當使用公
 知者，例如，作為印刷電路板材料使用的環氧樹脂，且其種類並
 沒有特別限定。作為其具體例，例如，可舉出聯苯芳烷基型環氧
 樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 E 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹
 脂、雙酚 S 型環氧樹脂、酚系酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧
 樹脂、雙酚 A 酚醛型環氧樹脂、3 官能酚型環氧樹脂、4 官能酚型
 環氧樹脂、萘型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、芳烷基酚醛型環氧
 樹脂、脂環式環氧樹脂、多元醇型環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧
 樹脂、酚芳烷基型環氧樹脂、芳烷基酚醛型環氧樹脂、聯苯芳烷
 基型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、
 多元醇型環氧樹脂、縮水甘油胺、縮水甘油酯、丁二烯等之將雙
 鍵環氧化的化合物及利用含羥基的矽酮樹脂類與環氧氯丙烷的反
 應而得到的化合物或該等之鹵化物等。該等可單獨使用 1 種或組
 合 2 種以上而使用。該等之中，根據與萘酚變性二甲基萘甲醛樹
 脂(A)組合使用時的阻燃性或耐熱性等之觀點，環氧樹脂(B)為聯
 苯芳烷基型環氧樹脂較佳，特別是以下述式(2)表示者尤佳。

【0029】



(式中，n 表示 1 以上的整數。)

【0030】

前述之環氧樹脂(B)的環氧當量，根據實現吸水率低的預浸體等之觀點，必須為 200~400g/eq.。該環氧當量，根據得到的預浸體等之吸水率的觀點，為 250~350g/eq. 更佳。

【0031】

環氧樹脂(B)的含量，可視所需性能而適當設定，並沒有特別限定。根據得到的預浸體等之吸水率及耐熱性等之觀點，環氧樹脂(B)的含量，相對於苯酚變性二甲基苯甲醛樹脂(A)與環氧樹脂(B)之總和 100 質量份，為 30~60 質量份較佳。

【0032】

又，本實施形態所使用的無機填充材(C)，可適當選擇在本業界公知者而使用，並沒有特別限定。作為其具體例，例如，可舉出天然二氧化矽、合成二氧化矽、熔融二氧化矽、非晶質二氧化矽、中空二氧化矽等之二氧化矽類、軟水鋁石、氧化鋁、鋁酸鋅等之鋁化合物、硼酸鋅、錫酸鋅、氧化鋁、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋇、氫氧化鋁、氮化硼、黏土、高嶺土、滑石、燒結黏土、燒結高嶺土、燒結滑石、雲母、玻璃短纖維(包含 E 玻璃或 T 玻璃、D 玻璃、S 玻璃、Q 玻璃等之玻璃微粉末類。)、中空玻璃、球狀玻璃等，但並非限定於該等。該等可單獨使用 1 種或是組合 2 種以上而使用。該等之中，根據低熱膨脹率等之疊層板特性的觀點，使用二氧化矽類作為無機填充材(C)尤佳。

【0033】

無機填充材(C)的含量，可視所需性能而適當設定，並沒有特別限定。根據得到的預浸體等之低熱膨脹率等之疊層板特性、在製造時之處理性及對於玻璃布的含浸性等之觀點，無機填充材(C)的含量，相對於苯酚變性二甲基苯甲醛樹脂(A)與環氧樹脂(B)之總和 100 質量份，為 5~300 質量份較佳，尤佳為 150~300 質量份。

【0034】

本實施形態的預浸體，可藉由將含有前述(A)成分~(C)成分的樹脂組成物含浸或塗佈於基材(D)而得到。在此，該樹脂組成物，

在不損及所需的特性之範圍內，亦可含有矽烷偶合劑或濕潤分散劑。藉由摻合矽烷偶合劑或濕潤分散劑，可提升樹脂組成物中之無機填充材的分散性。

【0035】

矽烷偶合劑，並沒有特別限定，可適當使用一般用於無機物之表面處理的矽烷偶合劑。其具體例並沒有特別限定，例如，可舉出 γ -胺丙基三乙氧矽烷、N- β -(胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧矽烷等之胺基矽烷系、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷等之環氧矽烷系、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧矽烷等之乙烯基矽烷系、N- β -(N-乙烯基苯甲基胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧矽烷鹽酸鹽等之陽離子型矽烷系、苯基矽烷系等。該等可單獨使用 1 種或是組合 2 種以上而使用。

【0036】

又，作為濕潤分散劑，並沒有特別限定，可適當使用用於塗料用的分散穩定劑。特別是具有酸基的高分子濕潤分散劑較佳，酸價為 20~200mgKOH/g 的高分子濕潤分散劑更佳。作為其具體例，可舉出 BYK Japan(股)製的高分子濕潤分散劑，例如，Disperbyk-110、Disperbyk-111、Disperbyk-180、BYK-161、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940 等，但並沒有特別限定於該等。該等可單獨使用 1 種或是組合 2 種以上而使用。

【0037】

再者，前述的樹脂組成物，視需要亦可含有用以適當調節硬化速度的硬化促進劑。該種硬化促進劑為該業界所公知，例如，可適當使用一般所使用者作為環氧樹脂或酚樹脂的硬化促進劑。作為硬化促進劑的具體例，例如，可舉出銅、鋅、鈷、鎳等之有機金屬鹽類、咪唑類及其衍生物、第 3 級胺等，但並沒有特別限定於該等。該等可單獨使用 1 種或是組合 2 種以上而使用。

【0038】

再者，前述樹脂組成物，更可視需要而包含溶劑。例如，使用有機溶劑時，可減低樹脂組成物之製備時的黏度，且提升處理

性，同時提高對於玻璃布的含浸性。溶劑，只要是可與前述的萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)與環氧樹脂(B)溶解或相溶者即可，並沒有特別限定。作為其具體例，例如，可舉出丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮類、苯、甲苯、二甲苯等之芳香族烴類、二甲基甲醯胺或二甲基乙醯胺等之醯胺類、丙二醇甲醚及其乙酸酯等。該等可單獨使用 1 種或是組合 2 種以上而使用。

【0039】

又，前述樹脂組成物，在不損及所需的特性之範圍內，亦可含有前述以外的成分。如前述之任意的摻合物，例如，可舉出前述以外的熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂及其寡聚物、彈性體類等之種種的高分子化合物、其他阻燃性的化合物、各種添加劑等。該等只要是於該業界中一般所使用者即可，並沒有特別限定。例如，作為阻燃性的化合物之具體例，可舉出三聚氰胺或苯并三聚氰二胺等之含氮化合物、含嘔咩環化合物等。添加劑的具體例，可舉出紫外線吸收劑、抗氧化劑、光聚合起始劑、螢光增白劑、光敏劑、染料、顏料、增黏劑、潤滑劑、消泡劑、分散劑、勻塗劑、光澤劑、聚合抑制劑等。該等任意的摻合物可單獨使用 1 種或是組合 2 種以上而使用。

【0040】

前述的樹脂組成物，可依照常法製備，只要是可得到含有均勻的萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)、環氧樹脂(B)、無機填充材(C)、以及前述其他之任意成分的樹脂組成物之方法即可，其製備方法並沒有特別限定。例如，藉由將在環氧樹脂(B)中摻合無機填充材(C)之調合物以均質機等分散，且在該調合物中更進一步摻合萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)並充分攪拌，可輕易地製備樹脂組成物。再者，在樹脂組成物之製備時，可實施用以將各成分均勻溶解或分散之公知的處理(攪拌、混合、揉合處理等)。例如，二氧化鈦(C)的情況中，藉由使用附設具有適當的攪拌能力之攪拌機的攪拌槽進行攪拌分散處理，提高對於樹脂組成物的分散性。前述的攪拌、混合、揉合處理等，例如，可使用球磨機、珠磨機等

之以混合為目的的裝置、或是公轉・自轉型之混合裝置等之公知的裝置而適當實施。又，在樹脂組成物之製備時，根據降低黏度、提升處理性，同時提高與玻璃布之含浸性的觀點，添加有機溶媒較為理想。其具體例如上所述。

【0041】

然後，本實施形態的預浸體，可藉由將前述樹脂組成物與基材組合而得到，具體而言，可藉由將前述樹脂組成物含浸或塗佈於基材而得到。預浸體的製造方法，可依照常法實施，並沒有特別限定。例如，藉由將前述的樹脂組成物(樹脂漆)含浸或塗佈於基材(D)後，在 100~200℃ 的乾燥機中加熱 1~60 分鐘等使其半硬化(B 階段化)，可製作本實施形態的預浸體。再者，預浸體的樹脂含量(相對於預浸體的總量之樹脂組成物(包含無機填充材。)的量)，並沒有特別限定，但 20~90 質量%較為理想。

【0042】

在預浸體之製作時所使用的基材(D)，並非特別限定者，可根據作為目的的用途或性能，適當選擇用於各種印刷電路板材料之公知者而使用。作為其具體例，例如，可舉出 E 玻璃、D 玻璃、S 玻璃、NE 玻璃、T 玻璃、Q 玻璃、球狀玻璃等之玻璃纖維、石英等之玻璃以外的無機纖維、聚醯亞胺、聚醯胺、聚酯等之有機纖維等，且可根據作為目的的用途或性能，適當選擇而使用。基材可單獨使用 1 種或是組合 2 種以上而使用。基材的形狀，已知有織布、不織布、粗紗、切股氈、表面氈等，織布的編織方法，已知有平織、籃狀編織、斜紋織等，且可根據作為目的的用途或性能，自該等公知者中適當選擇而使用。其中，尤適合使用將該等進行開纖處理後者或以矽烷偶合劑等進行表面處理後的玻璃織布。基材的厚度或質量，並沒有特別限定，但通常為 0.01~0.3mm 左右者較適合使用。特別是根據強度與吸水性的觀點，基材為厚度 200 μm 以下、質量 250g/m² 以下的玻璃織布較佳，由 E 玻璃之玻璃纖維構成的玻璃織布更佳。

【0043】

另一方面，本實施形態的覆金屬箔疊層板，可藉由重疊前述預浸體至少1片以上，且於其單面或雙面配置金屬箔並疊層成形而得到。具體而言，藉由定為重疊前述預浸體1片或多片以上，根據所需於其單面或雙面配置銅或鋁等之金屬箔的構成，且視需要將其疊層成形，而可製作本實施形態的覆金屬箔疊層板。在此所使用的金屬箔，只要是用於印刷電路板材料者即可，並沒有特別限定，但壓延銅箔或電解銅箔等之公知的銅箔較佳。又，金屬箔的厚度，並沒有特別限定，但 $2\sim 70\mu\text{m}$ 較佳，更佳為 $2\sim 35\mu\text{m}$ 。關於覆金屬箔疊層板的成形條件及其成形條件，亦沒有特別限定，可應用一般的印刷電路板用疊層板及多層板的手法及條件。例如，可於覆金屬箔疊層板之成形時使用多層壓機、多層真空壓機、連續成形機、高壓釜成形機等，而且，一般而言，溫度為 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，壓力為面壓 $2\sim 100\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，加熱時間為 $0.05\sim 5$ 小時的範圍。再者，視需要亦可於 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的溫度實施後硬化。又，藉由組合本實施形態的預浸體與另外製作之內層用的電路板並疊層成形，亦可作為多層板。

【0044】

然後，前述本實施形態的覆金屬箔疊層板，藉由形成所定的電路圖案而可適當作為印刷電路板使用。印刷電路板的製作方法，可依照常法實施，並沒有特別限定。例如，藉由於該覆金屬箔疊層板的金屬箔進行蝕刻加工所定的電路圖案，而可製作單層的印刷電路板。又，多層印刷電路板，可藉由在該印刷電路板上經由預浸體重疊金屬箔並疊層成形，並於其金屬箔進行蝕刻加工所定的電路圖案而製作。在此，藉由於表面經由預浸體重疊金屬箔並疊層成形，且於其金屬箔進行蝕刻加工所定的電路圖案，亦可更進一步增加電路層數。又，作為其他方法，亦可藉由在多片的印刷電路板之間夾設預浸體，同時在表面經由預浸體重疊金屬箔，且將該等疊層成形，並於表面的金屬箔進行蝕刻加工所定的電路圖案而製作多層印刷電路板。再者，前述本實施形態的覆金屬箔疊層板或印刷電路板，亦可為組合本實施形態的預浸體與其

它預浸體(例如，有機纖維基材預浸體等)的構成。

【0045】

[實施例]

以下舉出合成例、實施例及比較例詳細說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。再者，以下只要沒有特別說明，「份」表示「質量份」。

【0046】

(合成例 1)

[1,5-二甲基萘甲醛樹脂之合成]

在具備戴氏冷凝管(Dimroth condenser)、溫度計及攪拌翼之可拔除底部的內容積 2L 的四口燒瓶中，添加 1,5-二甲基萘(三菱瓦斯化學(股)製)218g(1.4mol)與 40 質量%福馬林水溶液(三菱瓦斯化學(股)製)420g(甲醛為 5.6mol)及 98 質量%硫酸(關東化學(股)製)194g，在氮氣流中、常壓下，於 100℃ 保持回流並攪拌使其反應。反應 7 小時後，加入乙苯 360g 作為稀釋溶媒，且靜置後，將下相的水相去除。更進一步進行中和及水洗後，將乙苯及未反應的 1,5-二甲基萘於減壓下餾去，藉此方式得到在常溫為固體的 1,5-二甲基萘甲醛樹脂 250g。

利用凝膠滲透層析(GPC)分析，求得聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)、數目平均分子量(Mn)，並求出分散度(Mw/Mn)時，為 Mn：550、Mw：1130、Mw/Mn：2.05。

裝置：Shodex GPC-101 型(昭和電工(股)製)

管柱：LF-804×3

溶離液：THF 1ml/min

溫度：40℃

【0047】

(合成例 2)

[萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂之合成]

在設置有戴氏冷凝管、溫度計及攪拌翼之內容積 500mL 的四口燒瓶中，於氮氣流下，添加合成例 1 所得到的 1,5-二甲基萘甲

醛樹脂 90g、1-萘酚 71.1g(0.49mol)及對甲苯磺酸 0.36g，並升溫至 185°C，使其反應 4 小時。藉由添加乙苯並稀釋後，進行中和及水洗，將溶媒及未反應的 1-萘酚於減壓下去除，得到萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂 160g。

與前述同樣地進行 GPC 測定的結果為 Mn：848、Mw：1630、Mw/Mn：1.93。

【0048】

(實施例 1)

[預浸體之製作]

將根據合成例 2 得到的萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(羥基當量：440g/eq.)58 質量份、聯苯芳烷基型環氧樹脂(NC-3000-FH、環氧當量：320g/eq.、日本化藥(股)製)42 質量份、熔融二氧化矽(Admatechs 製)100 質量份、咪唑(2E4MZ、四國化成工業(股)製)0.02 質量份混合而製備漆。

將該漆以甲基乙基酮稀釋，含浸塗佈於厚度 0.1mm 的 E 玻璃織布，並於 165°C 加熱 3 分鐘使其乾燥，藉此方式製作樹脂含量為 50 質量%的預浸體。

【0049】

[覆金屬箔疊層板之製作]

將得到的預浸體各別重疊 4 片或 8 片，在其疊層體的上下面配置 12 μ m 厚的電解銅箔，並使用壓機，於面壓 30kgf/cm²、溫度 220°C 進行 120 分鐘的疊層成形(加壓成形)，藉此方式製作絕緣層的厚度為 0.4mm 之覆金屬箔疊層板、及絕緣層的厚度為 0.8mm 之覆金屬箔疊層板。

使用得到的覆金屬箔疊層板，進行吸水率、絕緣電阻、玻璃轉化溫度、吸濕耐熱性、及焊料耐熱性之測定與評價。表 1 顯示其結果。

【0050】

<測定方法>

再者，各試驗方法的測定方法及評價方法，係如下述。

(1)吸水率：將絕緣層的厚度為 0.4mm 之覆金屬箔疊層板以切割機切成尺寸 30mm×30mm×0.4mm，得到表面殘留銅箔的樣本。使用該樣本，依據 JIS C6481，以壓力鍋(pressure cooker)試驗機(平山製作所製、PC-3 型)於 121℃、2 氣壓下測定處理 1、3、5 小時後的吸水率。

(2)絕緣電阻：將絕緣層的厚度為 0.4mm 之覆金屬箔疊層板以切割機切成尺寸 40mm×20mm×0.4mm，藉由蝕刻去除整面的銅箔而得到整面的銅箔全部被去除的樣本。使用該樣本，依據 JIS C6481，採用壓力鍋試驗機(平山製作所製、PC-3 型)於 121℃、2 氣壓下測定處理 1000 小時後的絕緣電阻與未處理(處理時間 0 小時)的絕緣電阻。

(3)玻璃轉化溫度：使用將絕緣層的厚度為 0.8mm 之覆金屬箔疊層板以切割機切成尺寸 40mm×20mm×0.4mm 而得到的樣本，依據 JIS C6481，以動黏彈性分析裝置(TA Instruments 製)測定。

(4)絕緣電阻保持率：以%表示將由前述(2)所測定之處理時間 0 小時的絕緣電阻值減去處理 1000 小時後的絕緣電阻值的數值，除以處理 1000 小時後的絕緣電阻值之數值。

(5)吸濕耐熱性：將絕緣層的厚度為 0.4mm 之覆金屬箔疊層板以切割機切成尺寸 50mm×50mm×0.4mm 後，將單面之一半以外的銅箔全部蝕刻去除，得到僅有單面殘留一半銅箔的試驗片。使用該試驗片，並以目視觀察採用壓力鍋試驗機(平山製作所製、PC-3 型)於 121℃、2 氣壓下處理 3、4、5 小時後，在 260℃的焊料槽中浸漬 60 秒後的外觀變化(膨脹發生數/試驗數)。

(6)焊料耐熱性：將絕緣層的厚度為 0.4mm 之覆金屬箔疊層板以切割機切成尺寸 50mm×50mm×0.4mm，得到表面殘留銅箔的樣本。使該測定用樣本於 280℃的焊料槽漂浮 30 分鐘，以目視觀察其外觀變化，測定發生脫層(delamination)為止的時間。再者，表 1 中之「>30min」的標記意指經過 30 分後也沒有發生脫層。

【0051】

(比較例 1)

使用萘酚芳烷基酚樹脂(SN495V、新日鐵化學(股)製、羥基當量：236g/eq.)42 質量份、聯苯芳烷基型環氧樹脂(NC-3000-FH)58 質量份、咪唑(2E4MZ)0.07 質量份代替萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂 58 質量份，並將預浸體製作時之乾燥條件定為於 165°C 進行 9 分鐘，除此以外，係與實施例 1 同樣地實施，製作預浸體及覆金屬箔疊層板。

使用得到的覆金屬箔疊層板，與實施例 1 同樣地進行各種測定及評價。表 1 顯示其結果。

【0052】

(比較例 2)

使用聯苯芳烷基酚樹脂(KAYAHARD GPH-103、日本化藥(股)製、羥基當量：231g/eq.)42 質量份、聯苯芳烷基型環氧樹脂(NC-3000-FH)58 質量份、咪唑(2E4MZ)0.04 質量份代替萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂 58 質量份，並將預浸體製作時之乾燥條件定為於 165°C 進行 4 分鐘，除此以外，係與實施例 1 同樣地實施，製作預浸體及覆金屬箔疊層板。

使用得到的覆金屬箔疊層板，與實施例 1 同樣地進行各種測定及評價。表 1 顯示其結果。

【0053】

[表 1]

		實施例 1	比較例 1	比較例 2
吸水率(%)	處理 1 小時後	0.10	0.14	0.15
	處理 3 小時後	0.17	0.22	0.22
	處理 5 小時後	0.19	0.25	0.25
絕緣電阻(Ω)	處理時間 0 小時	2.6×10^{13}	5.4×10^{14}	1.1×10^{15}
	處理 1000 小時後	1.8×10^{12}	1.9×10^{11}	5.2×10^{12}
絕緣電阻 保持率(%)		6.92	0.04	0.47
玻璃轉化溫度(°C)		171	186	167
吸濕耐熱性	處理 3 小時後	0/4	0/4	0/4
	處理 4 小時後	0/4	0/4	0/4
	處理 5 小時後	0/4	0/4	0/4
焊料耐熱性		>30	>30	>30

【0054】

由表 1 可看出：比較例 1 及 2 係確認較實施例 1 的吸水率高，且其絕緣電阻從評價初期值開始大幅下降。相對於此，可知雖然實施例 1 的玻璃轉化溫度、吸濕耐熱性及焊料耐熱性等所表示的耐熱性與比較例 1 及 2 同等，但相較於比較例 1 及 2，吸收率明顯較低，且絕緣電阻的保持率明顯較高。根據前述，可知實施例 1 相較於比較例 1 及 2，穩定性及可靠性顯著較高。

【0055】

再者，如前述，本發明並不限定於前述實施形態及實施例，可在不脫離其要領的範圍內加上適當變更。

[產業上利用性]

【0056】

如以上說明，本發明可於需要低吸收率及高絕緣穩定性之電機・電子材料、工作機械材料、航空材料等之種種的用途中廣泛且有效地利用，特別是可於需要低吸收率及高絕緣穩定性與高耐熱性之印刷電路板或疊層板等之基板用途中有效地利用。

【0057】

再者，本案係根據在 2011 年 3 月 29 日對日本國專利廳申請的日本專利申請案(日本特願 2011-072637 號)主張優先權，其內容藉由參照該專利申請案而納入本發明。

【圖式簡單說明】

無。

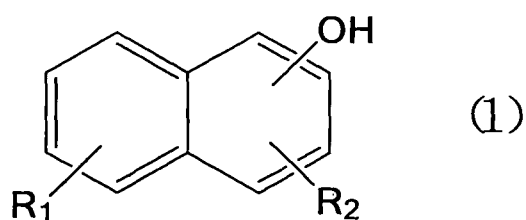
【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種預浸體，係藉由將含有萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)、環氧當量為 200~400g/eq. 之環氧樹脂(B)及無機填充材(C)的樹脂組成物含浸或塗佈於基材(D)而得到；

該萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)，係使(a)選自於由 1,5-二甲基萘、1,6-二甲基萘、2,6-二甲基萘、1,7-二甲基萘、1,8-二甲基萘及 2,7-二甲基萘組成的群組中之至少 1 種的二甲基萘與(b)甲醛在酸性催化劑的存在下縮合而得到的二甲基萘甲醛樹脂，與(c)以下述通式(1)表示的萘酚化合物，在酸性催化劑的存在下縮合而得者；



(式中， R_1 及 R_2 各別獨立，並表示氫原子或碳數 1~3 的烷基。)

2. 如申請專利範圍第 1 項之預浸體，其中，該環氧樹脂(B)為聯苯芳烷基型環氧樹脂。

3. 如申請專利範圍第 1 項之預浸體，其中，該萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)的羥基當量為 300~600g/eq.。

4. 如申請專利範圍第 1 項之預浸體，其中，該無機填充材(C)為二氧化矽。

5. 如申請專利範圍第 1 項之預浸體，其中，該萘酚變性二甲基萘甲醛樹脂(A)的含量，相對於該(A)成分及該(B)成分之總和 100 質量份為 40~70 質量份。

6. 如申請專利範圍第 1 項之預浸體，其中，該無機填充材(C)的含量，相對於該(A)成分及該(B)成分之總和 100 質量份為 5~300 質量份。

7. 一種覆金屬箔疊層板，係使用如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之預浸體。

8. 一種印刷電路板，係使用如申請專利範圍第 7 項之覆金屬

I537318

箔疊層板。

八、圖式：
無。