I794178

(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 I794178 B**

(45)公告日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：106121807 (22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 06 月 29 日

(51)Int. Cl.： ***C08L79/02*** ***(2006.01)*** ***C08G73/02*** ***(2006.01)***
C08L63/00 ***(2006.01)*** ***C08G59/20*** ***(2006.01)***
C08G59/40 ***(2006.01)*** ***C08J5/24*** ***(2006.01)***
H05K1/03 ***(2006.01)***

(71)申請人：南韓商可隆股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)
南韓

(72)發明人：趙曦振 CHO, HEE JIN (KR) ；成都慶 SUNG, DO KYUNG (KR) ；南薩隆 NAM, SAE ROM (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201139428A CN 10534843A

CN 102575005A

審查人員：葉献全

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

可固化組成物以及使用此組成物的預浸料以及印刷電路板

(57)摘要

本發明是有關於一種熱固性樹脂組成物、使用其的預浸料及印刷電路板，更詳細而言，有關於一種可用作同時表現出優異的低介電損失特性、良好的吸濕耐熱性、低熱膨脹特性、熱穩定性等的印刷電路板的熱固性樹脂組成物、利用其的預浸料及印刷電路板。

The present invention is related to a thermosetting resin composition and a prepreg and a printed circuit board using the same. In particular, the present invention is related to the thermosetting resin composition, the prepreg and the printed circuit board that exhibit excellently low dielectric loss characteristics, good moisture absorption and heat resistance, low thermal expansion characteristics, and good thermal stability.

專利案號：106121807

106年09月07日 所提修正

公告本

申請日：106-09-07

I794178

IPC分類：

【發明摘要】

【中文發明名稱】可固化組成物以及使用此組成物的預浸料以及印刷電路板

【英文發明名稱】CURABLE RESIN COMPOSITION, PREPREG AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME

【中文】本發明是有關於一種熱固性樹脂組成物、使用其的預浸料及印刷電路板，更詳細而言，有關於一種可用作同時表現出優異的低介電損失特性、良好的吸濕耐熱性、低熱膨脹特性、熱穩定性等的印刷電路板的熱固性樹脂組成物、利用其的預浸料及印刷電路板。

【英文】The present invention is related to a thermosetting resin composition and a prepreg and a printed circuit board using the same. In particular, the present invention is related to the thermosetting resin composition, the prepreg and the printed circuit board that exhibit excellently low dielectric loss characteristics, good moisture absorption and heat resistance, low thermal expansion characteristics, and good thermal stability.

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】可固化組成物以及使用此組成物的預浸料以及印刷電路板

【英文發明名稱】CURABLE RESIN COMPOSITION, PREPREG AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可製造低介電特性、耐熱性及耐濕性優異的基板的熱固性樹脂組成物、利用其的預浸料及印刷電路板。

【先前技術】

【0002】 最近，隨著移動通訊設備、衛星廣播接收設備、電腦等的小型化而亦對使用於上述設備的電子零件進行小型化、複雜化、高功能化、高精密化，且亦要求電子電路零件內部的基板配線圖案響應高密度化及訊號傳輸的高速化。

【0003】 並且，最近隨著電子設備的高功能化趨勢而使用於通訊電子設備的訊號的頻帶呈自 MHz 區域逐漸變高為 GHz 頻帶的趨勢。電氣訊號具有頻率越高，則傳輸損失越大的特性，因此為了應對此種高頻化，需要一種於 GHz 區域的介電損失較少、傳輸特性優異的具有低介電及低損失係數的基板。

【0004】 通常，聚合物絕緣材料被用作印刷電路板（PCB）等的

基板原材料。此處，提出有聚烯烴樹脂、環氧樹脂、氟類熱塑性樹脂、聚醯亞胺樹脂、雙馬來醯亞胺三嗪樹脂等各種聚合物絕緣材料，利用上述材料的印刷電路板用積層板由上述聚合物材料單獨製作或與玻璃纖維、不織布、無機物填料等調配而製作。

【0005】 調配如上所述的構成物而製作積層板的方法有重疊將聚合物絕緣材料溶解至有機溶劑而含浸至玻璃織物後進行乾燥獲得的預浸料與金屬箔來進行加熱加壓的方法，於不易溶於有機溶劑的聚合物絕緣材料的情形時，有於藉由熔融射出法溶解而進行加工來製作成板形後，重疊如銅箔、鋁箔的金屬箔而進行加熱加壓的方法。

【0006】 然而，於先前提供的各種聚合物絕緣材料中，環氧樹脂具有電特性、特別是於高頻區域的介電損失特性較差的缺點。

【0007】 因此，於韓國專利公開第 2015-0060452 號中，作為具有低介電損失特性的組成物而提出一種具有雙酚 M 型環氧樹脂、雙酚 M 型氰酸酯樹脂、聚苯醚及交聯鍵結性硬化劑的熱固性樹脂組成物。然而，該專利中所提出的熱固性樹脂組成物雖於某種程度上確保了低介電特性，但未能充分滿足耐熱性。

【0008】 並且，於韓國專利公開第 2016-0032075 號中，提出一種利用 1,9-癸二烯及/或二-4-乙烯基苄基醚對聚苯醚樹脂執行交聯的非環氧類熱塑性樹脂組成物。

【0009】 於將上述專利中所提出的熱塑性樹脂組成物用作基板的情形時，可確保一定程度的低介電損失特性，但因聚苯醚樹脂本

身的剛性（brittleness）特性而產生由上述組成物製備的預浸料於製程或處理過程中破碎的現象，亦未能表現出充分的耐熱性。

【0010】 因此，實情為急需開發一種連同低介電特性一併具有優異的耐熱性的熱固性樹脂組成物。

【0011】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

韓國專利公開第 2015-0060452 號（2015.06.03），具有耐熱性及低介電損失特性的熱固性樹脂組成物、利用其的預浸料及銅箔積層板

韓國專利公開第 2016-0032075 號（2016.03.23），具有低介電損失特徵的高頻用熱固性樹脂組成物、利用其的預浸料及銅箔積層板

【發明內容】

【0012】 [發明欲解決的課題]

【0013】 為了解決上述問題，本發明者等人將具有新的結構的苯并噁嗪類化合物應用至熱固性樹脂組成物以可提高組成物的玻璃轉移溫度，其結果確認到於將上述組成物應用至印刷電路板時，表現出較高的耐熱性、低介電特性、優異的高頻特性及良好的吸濕性。

【0014】 因此，本發明的目的在於提供一種發揮優異的耐熱性與較低的介電特性的熱固性樹脂組成物、利用上述組成物的預浸料

及印刷電路板。

【0015】 [解決課題的手段]

【0016】 為了達成上述目的，本發明提供一種熱固性樹脂組成物，其特徵在於包括：

（i）於末端具有 2 個以上的烯丙基的苯并噁嗪類化合物；

（ii）具有 2 個以上的環氧環的環氧樹脂；

（iii）活性酯改質硬化劑；及

（iv）氮類硬化劑。

【0017】 並且，本發明提供一種上述熱固性樹脂組成物含漬於纖維基材的預浸料。

【0018】 並且，本發明提供一種積層 1 層以上的包括上述熱固性樹脂組成物的預浸料而成形而成的印刷電路板。

【0019】 [發明之效果]

【0020】 本發明的熱固性樹脂組成物藉由在組成物中包括苯并噁嗪類化合物而提高樹脂組成物的玻璃轉移溫度，從而提高耐熱性，確保低介電常數特性。

【0021】 於製作預浸料時，此種樹脂組成物不產生破碎等現象而可降低生產零件時的不良率，提高作業性。並且，所製造的印刷電路板的低介電損失特性、良好的吸濕耐熱性、低熱膨脹特性、熱穩定性優異，因此即便應用至在 GHz 的高頻區域內使用的各種零件，亦表現出優異的絕緣特性，從而可不發生製品的誤動作而長期使用。

【0022】 此時，作為使用的零件，可為處理 1 GHz 以上的高頻訊號的移動通訊設備或其基站裝置、服務器、路由器等與網際網路相關的電子設備及大型電腦等各種電子設備。

【圖式簡單說明】

【0023】 無

【實施方式】

【0024】 本發明提出一種可有用地使用於印刷電路板的熱固性樹脂組成物。

【0025】 使用於各種電子零件的印刷電路板是由熱固性樹脂組成物製造，此時，降低上述熱固性樹脂本身的耐熱性及介電常數而提高印刷電路板的低介電損失特性、良好的吸濕耐熱性、低熱膨脹特性、熱穩定性。可藉由使用環氧類樹脂而於某種程度上達成此種物性，但耐熱性不充分。因此，於本發明中，提出一種包括特定組成以可提高耐熱性的熱固性樹脂組成物。

【0026】 **熱固性樹脂組成物**

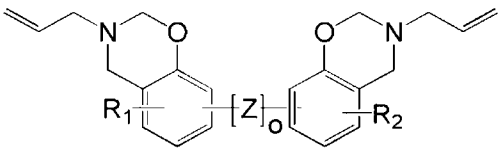
本發明的熱固性樹脂組成物包括：（i）於末端具有 2 個以上的烯丙基的苯并噁嗪類化合物；（ii）具有 2 個以上的環氧環的環氧樹脂；（iii）活性酯改質硬化劑；及（iv）氮類硬化劑。以下，按照各組成詳細地進行說明。

【0027】 （i）苯并噁嗪類化合物

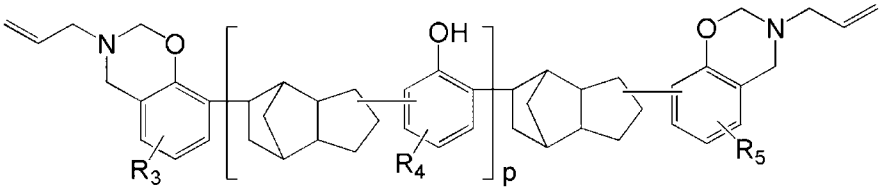
苯并噁嗪類化合物於分子結構中具有苯并噁嗪環，因結構本身的堅硬性而於添加至熱固性樹脂的情形時，可發揮如下作用：不僅提高 Tg（玻璃轉移溫度），而且提高耐濕特性，降低介電常數。特別是，本發明中所提出的苯并噁嗪類化合物因苯并噁嗪的開環而發生聚合，且於末端具有 2 個以上的烯丙基，因此可無副產物（例如縮合等）而實現自硬化。因上述苯并噁嗪環的龐大的側鏈（bulky side chain）而熱塑性樹脂組成物的自由體積（free volume）增加，介電常數減小。並且，因藉由熱加成聚合（thermal addition polymerization）機制發生的自硬化而可增加硬化密度（交聯密度（crosslinking desnsity）），提高耐熱性。特別是，上述苯并噁嗪環以左右對稱的方式形成，藉此可連同上述效果一併更提高 Tg。

【0028】 本發明中所提出的苯并噁嗪類化合物較佳為如下述化學式 1 至化學式 4 所示般於末端具有 2 個以上的烯丙基被取代的苯并噁嗪環。

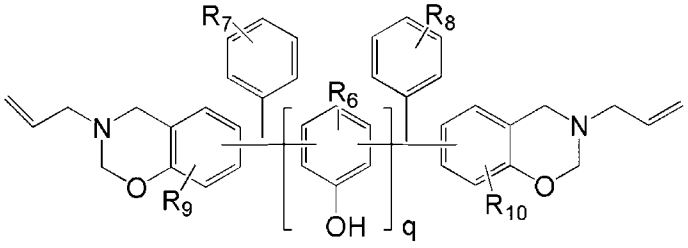
[化學式 1]



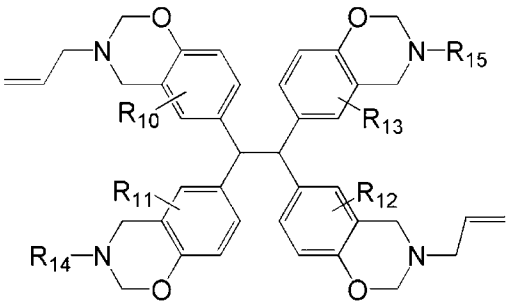
[化學式 2]



[化學式 3]



[化學式 4]



（於上述化學式 1 至化學式 4 中，

Z 為-(S)n-或-R'-(S)n-R"-，上述 R'及 R"彼此相同或不同，分別獨立地為 C1 至 C5 的伸烷基，n 為 1 至 4 的整數，

R_1 至 R_{13} 彼此相同或不同，分別獨立地為 H、鹵素元素、羧基、C1 至 C20 的烷基、C3 至 C20 的環烷基、C2 至 C20 的烯基、C2 至 C20 的炔基、C2 至 C20 的烷氧基、C6 至 C20 的芳基、C7 至 C20 的芳烷基或烯丙基，此時上述芳基或芳烷基包括融合環，

R_{14} 及 R_{15} 彼此相同或不同，分別獨立地為 C6 至 C20 的芳基、C7 至 C20 的芳烷基或烯丙基，

o、p 及 q 分別獨立地為 0 至 5 的整數）

【0029】 本說明書中所提及的「鹵素元素」是指 F、Cl、Br 或 I。

【0030】 本說明書中所提及的「烷基」包括線性烷基或樹枝狀的烷基，作為一例，包括甲基、乙基、丙基、2-丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、十二烷基等，另外，於由鹵素元素取

代的情形時，可更列舉氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、氯甲基、二氯甲基、三氯甲基、碘甲基、溴甲基等。此時，伸烷基是指氫原子脫落的 2 價連結基，烯基為於分子結構中包括雙鍵的烷基，炔基為包括三鍵的烷基。

【0031】 本說明書中所提及的環烷基包括單環、雙環或三環，作為一例，可列舉環丙基、環丁基、環戊基、環戊烯基、環己基、環己烯基、環庚基、環辛基、十氫萘基、金剛烷基、降冰片基（即，雙環[2,2,1]庚-5-烯基）等。

【0032】 本說明書中所提及的烷氧基於分子結構中包括羥基（OH），作為一例，可為甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、十二烷氧基等，另外，於由鹵素取代的情形時，可更列舉氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、氯甲氧基、二氯甲氧基、三氯甲氧基、碘甲氧基、溴甲氧基等。

【0033】 只要無其他說明，則本說明書中所提及的“芳基”及“伸芳基”分別具有 6 至 60 的碳數，並不限制於此。於本發明中，芳基或伸芳基是指單環或多環的芳香族，包括相鄰的取代基鍵結或參與反應而形成的芳香族環。例如，芳基可為苯基、聯苯基、三聯苯基、萘基、蒽基、菲基、螺菲基、螺二菲基。

【0034】 此時，前綴“芳”或“芳烷”是指由芳基取代的自由基。例如，芳烷基為由芳基取代的烷基，芳烯基為由芳基取代的烯基，由芳基取代的自由基具有本說明書中所說明的碳數。

【0035】 並且，上述 R_1 至 R_{13} 可於苯環上由 1 個或 2 個以上的氫

取代。於由 2 個以上的氫取代時，可由相同的官能基取代或由不同的官能基取代。作為一例，可分別由二甲基、甲基/溴等取代。

【0036】 於本說明書中，只要未特別提及，則所有化合物或取代基可為經取代或未經取代者。此處，經取代是指氫由選自由鹵素原子、羥基、羧基、氰基、硝基、胺基、硫基、甲硫基、烷氧基、腈基、醛基、環氧基、醚基、酯基、羰基、縮醛基、酮基、烷基、全氟烷基、環烷基、雜環烷基、烯丙基、苄基、芳基、雜芳基、其等的衍生物及其等的組合所組成的族群中的任一者取代。

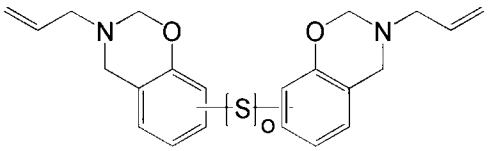
【0037】 較佳為於上述化學式 1 中，Z 為-(S)n-或-R'-(S)n-R"-，此時 n 為 1 至 3 的整數，R'及 R"為丙基。

【0038】 並且，R_1 至 R_{13} 可為 H、Br、Cl、C1 至 C12 的烷基、C1 至 C12 的烷氧基、C6 至 C12 的芳基、烯丙基等，更佳為可為 H、甲基、乙基、丙基、第三丁基、己基、辛基、十八烷基、十二烷基、枯基、苯基、融合苯基、甲氧基、乙氧基、溴甲基或烯丙基。

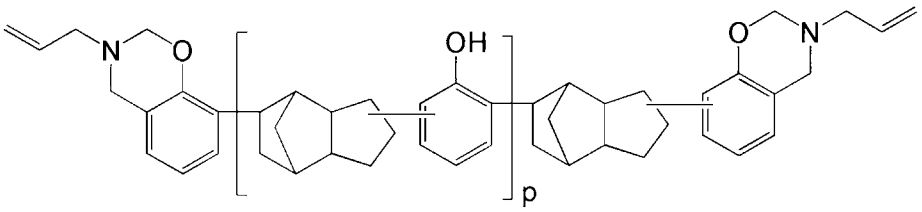
【0039】 並且，R_{14} 及 R_{15} 可為苯基或烯丙基。

【0040】 以上述化學式 1 至化學式 4 表示的苯并噁嗪類化合物更佳為可分別為以下述化學式 5 至化學式 9 表示的化合物。

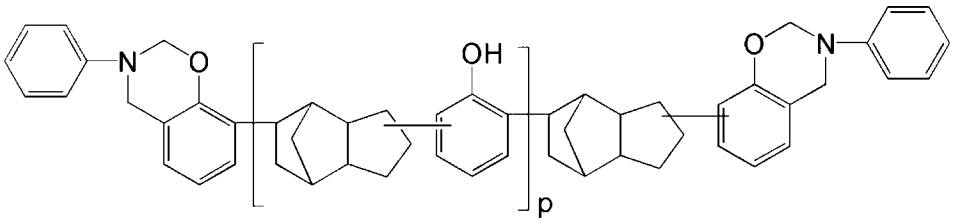
[化學式 5]



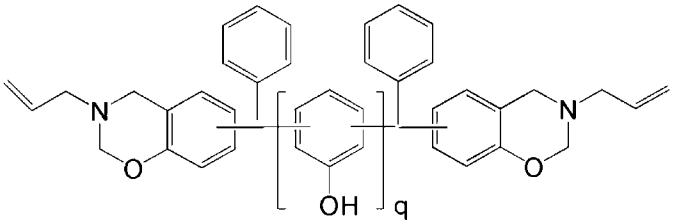
[化學式 6]



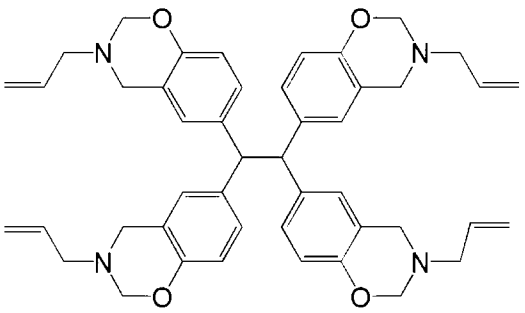
[化學式 7]



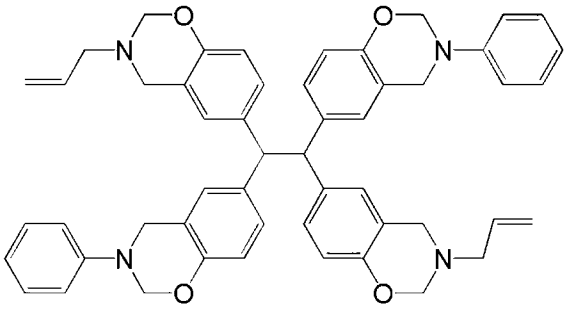
[化學式 8]



[化學式 9]



[化學式 10]



（於上述化學式 5 至化學式 10 中，o、p 及 q 與上述內容相

同）

【0041】 以上述結構表示的苯并噁嗪類化合物為低極性，具有卓越的耐熱性與低介電特性，可於低溫下快速硬化，且具有較高的熱穩定性而可改善現有的熱固性樹脂的缺點。並且，與環氧樹脂的相容性優異，於製造積層板時流動性增加而製程性得到改善，更改善介電特性。

【0042】 於本發明中，在總 100 重量%的熱固性樹脂組成物中，使用 5 重量%至 50 重量%、較佳為 5 重量%至 40 重量%的上述苯并噁嗪類化合物。若上述苯并噁嗪類化合物的含量未滿上述範圍，則無法確保與環氧樹脂的較低的相容性、介電特性等效果，與此相反，若超過上述範圍，則其他組成的含量相對減少而難以製造具有所期望的物性的製品，因此於上述範圍內適當地使用。

【0043】 （ii）環氧樹脂

為了實現硬化，使用於本發明的熱固性樹脂組成物的環氧樹脂可使用具有至少 2 個以上的環氧基者。

【0044】 上述環氧樹脂較佳為包括苯結構及烴側鏈，並且於 1 個分子中存在 2 個以上的環氧基。其原因在於，於上述環氧樹脂的主鏈具有環結構及側鏈，並且熔融黏度較低且反應性較高，因此即便不增加其他官能基，亦可確保耐熱性。並且，於主鏈具有呈對稱結構與環結構的部分（moiety），因此具有抑制聚合物本身的配向極化的結構，故而於介電特性方面有利。

【0045】 此種環氧樹脂的環氧當量可為 200 g/eq 至 2,000 g/eq 的

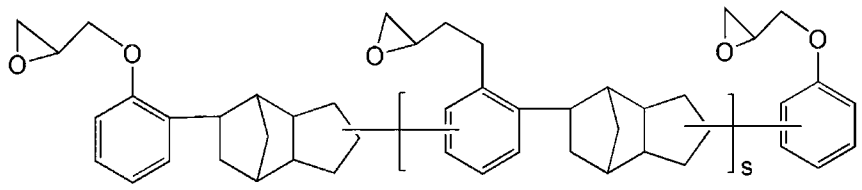
範圍，較佳為可為 200 g/eq 至 1000 g/eq 的範圍。並且，上述環氧樹脂的重量平均分子量（Mw）可為 1,000 g/mol 至 20,000 g/mol 的範圍，較佳為可為 1000 g/mol 至 10,000 g/mol 的範圍，更佳為 1,000 g/mol 至 5,000 g/mol 的範圍。

【0046】 可使用的環氧樹脂於本發明中並無特別限定，可使用於本技術領域內通常使用者。

【0047】 本發明的環氧樹脂較佳為使用二環戊二烯（dicyclopentadiene，DCPD）環氧樹脂。上述 DCPD 類環氧樹脂作為多官能性樹脂，具有疏水性的雙環烴基，因此電子極化現象較少而可有助於降低銅箔積層板的介電常數。上述 DCPD 類環氧樹脂較佳為使用環氧當量為 200 g/eq 至 500 g/eq 的範圍者。此時，於脫離上述當量的情形時，會存在基板的強度不足、耐熱性下降等問題、與預浸料表面的發泡現象等問題，因此欠佳。

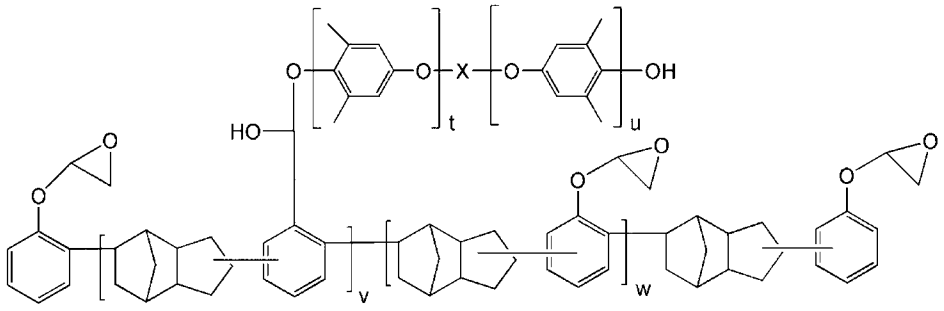
【0048】 DCPD 類環氧樹脂更佳為可為以下述化學式 11 及化學式 12 表示的環氧樹脂。

[化學式 11]



（於上述化學式 11 中，s 為 1 至 10 的整數）

[化學式 12]



（於上述化學式 12 中，

X 為 C_6 至 C_{40} 的伸芳基，t 及 u 為 1 至 10 的整數，v 及 w 為 1 至 5 的整數）

【0049】 此種環氧樹脂對熱固性樹脂組成物的硬化能力、成形加工性及接著力等產生影響，為了確保最佳效果而限定其含量。較佳為於總 100 重量%的熱固性樹脂組成物中使用 30 重量%至 80 重量%、較佳為 30 重量%至 60 重量%的環氧樹脂。若環氧樹脂的含量未滿上述範圍，則硬化能力、成形加工性及接著力下降，因此製品的不良率較高，與此相反，若超過上述範圍，則因較高的硬化度而反而有物性下降之虞，因此於上述範圍內適當地調節。

【0050】 可連同上述 DCPD 類環氧樹脂一併更使用公知的環氧樹脂。

【0051】 作為一例，有雙酚 A 型/雙酚 F 型/雙酚 S 型樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、烷酚系酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型、芳烷基（Aralkyl）型、二環戊二烯型或其等的混合形態等。作為更具體的例，有雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、蒽環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂、酚系酚醛清漆型環氧樹脂、苯甲酚酚醛清漆型環氧樹

脂、雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 S 酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯酚醛清漆型環氧樹脂、芳香族烴甲醛樹脂改質酚系樹脂型環氧樹脂、三苯甲烷型環氧樹脂、四苯乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯苯酚加成反應型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、多官能性酚系樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂等。相對於 DCPD 類環氧樹脂，使用 50 重量%以下的此種環氧樹脂。

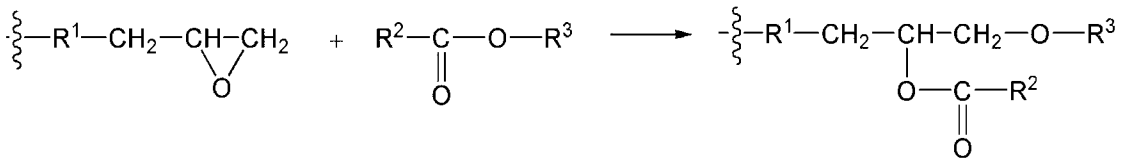
【0052】 （iii）活性酯改質硬化劑

作為構成本發明的熱固性樹脂組成物的組成中的一者的硬化劑為誘導交聯鍵結而執行硬化（curing）的物質。

【0053】 較佳為使用活性酯改質硬化劑作為上述硬化劑。上述“活性酯改質”與環氧樹脂的反應性有關，是指一部分由酯基取代的硬化劑。較佳為可為選自由苯酚酯類硬化劑、硫酚酯類硬化劑、N-羥胺酯類硬化劑及雜環羥基化合物酯類硬化劑所組成的族群中的一種以上。

【0054】 上述活性酯改質硬化劑因環氧樹脂中的環氧環與酯間硬化反應性較高而可生產物性（即，耐熱性、介電特性）優異的製品。此時，硬化反應性如下述反應式 1 所示般於硬化後分子結構的末端轉化成酯基，與環氧環進行反應而於末端形成醚基。

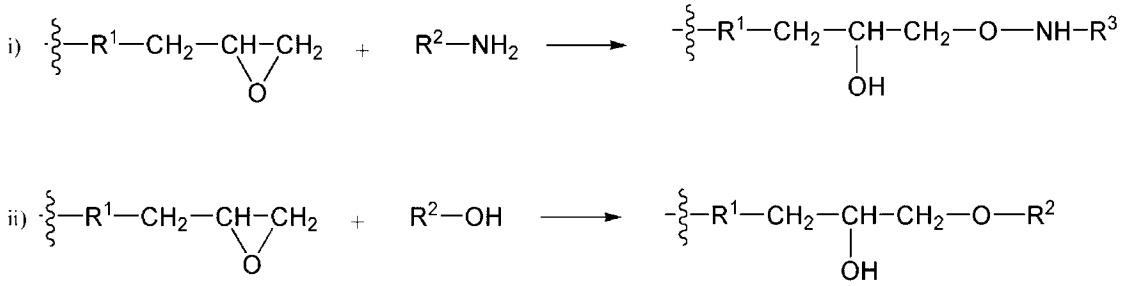
【0055】 [反應式 1]



（於上述反應式 1 中，R^1 至 R^3 為脂肪族烴或芳香族烴）

【0056】 此種硬化機制與公知的胺類硬化劑或苯酚類硬化劑存在差異。即，胺類硬化劑或苯酚類硬化劑如下述反應式 2 般於硬化後在分子結構中存在二次 OH 基，該 OH 基表現出極性而成為提高介電常數的要素。並且，上述二次 OH 基有再次與環氧環發生反應之虞，因親水性而可吸收水分，因此於用作基板時，導致物性下降。

【0057】 [反應式 2]



（於上述反應式 2 中，R^1 至 R^3 為脂肪族烴或芳香族烴）

【0058】 以此方式，本發明的活性酯改質硬化劑於硬化後不包括 OH 基而硬化、即形成網狀結構，藉此可將低介電常數特性活性化。

【0059】 較佳為，就提高耐熱性的觀點而言，更佳為藉由使羧酸化合物及/或硫羧酸化合物與羥基化合物及/或硫醇化合物進行縮合反應而獲得的活性酯樹脂。進而較佳為藉由使選自苯酚化合物、萘酚化合物及硫醇化合物中的一種或兩種以上的化合物與羧酸化合物進行反應而獲得的活性酯樹脂。進而更佳為藉由使羧酸化合物與具有苯酚性羥基的芳香族化合物進行反應而獲得的於 1 個分子中具有 2 個以上的活性酯基的芳香族樹脂化合物。特佳為如下化合物：藉由使於 1 個分子中具有至少 2 個以上的羧酸的化合物、

與具有苯酚性羥基的芳香族化合物進行反應而獲得的芳香族樹脂化合物，且於該芳香族樹脂化合物的 1 個分子中具有 2 個以上的活性酯基的芳香族樹脂化合物。活性酯樹脂可為直鏈狀、或亦可為多支鏈狀。並且，若於 1 個分子中具有至少 2 個以上的羧酸的化合物為包括脂肪族鏈的化合物，則可提高與樹脂組成物的相容性，若為具有芳香族環的化合物，則可提高耐熱性。

【0060】 具體而言，作為上述羧酸化合物，可列舉苯甲酸、乙酸、琥珀酸、馬來酸、衣康酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、均苯四甲酸等。其中，就耐熱性的觀點而言，較佳為琥珀酸、馬來酸、衣康酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸，更佳為間苯二甲酸、對苯二甲酸。具體而言，作為硫羧酸化合物，可列舉硫代乙酸、硫代苯甲酸等。

【0061】 具體而言，作為上述苯酚化合物或萘酚化合物，可列舉對苯二酚、間苯二酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、酚酞、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、兒茶酚、α-萘酚、β-萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯三酚、二環戊二烯二苯酚、酚系酚醛清漆等。其中，就提高耐熱性、提高溶解性的觀點而言，較佳為雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、甲基化雙酚 A、甲基化雙酚 F、甲基化雙酚 S、兒茶酚、α-萘酚、β-萘酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯

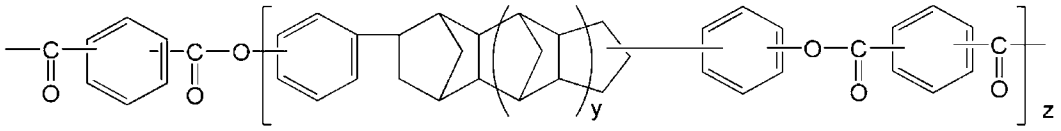
三酚、二環戊二烯二苯酚、酚系酚醛清漆，更佳為兒茶酚、1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、間苯三酚、苯三酚、二環戊二烯二苯酚、酚系酚醛清漆，進而較佳為 1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二羥基二苯甲酮、三羥基二苯甲酮、四羥基二苯甲酮、二環戊二烯二苯酚、酚系酚醛清漆，進而更佳為 1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二環戊二烯二苯酚、酚系酚醛清漆，特佳為 1,5-二羥基萘、1,6-二羥基萘、2,6-二羥基萘、二環戊二烯二苯酚，特佳為二環戊二烯二苯酚。具體而言，作為硫醇化合物，可列舉苯二硫醇、三嗪二硫醇等。

【0062】 活性酯改質硬化劑較佳為包括二環戊二烯二苯酚結構的活性酯樹脂、包括萘結構的活性酯樹脂、包括酚系酚醛清漆的炔化物的活性酯樹脂、包括酚系酚醛清漆的苯甲醯化物的活性酯樹脂，其中更佳為包括萘結構的活性酯樹脂、包括二環戊二烯二苯酚結構的活性酯樹脂。作為市售品，可列舉作為包括二環戊二烯二苯酚結構的活性酯樹脂的 EXB9451、EXB9460、EXB9460S；HPC-8000-65T（DIC（股）製造）、作為包括萘結構的活性酯樹脂的 EXB9416-70BK（DIC（股）製造）、作為包括酚系酚醛清漆的炔化物的活性酯樹脂的 DC808（三菱化學（股）製造）、作為包括酚系酚醛清漆的苯甲醯化物的活性酯樹脂的 YLH1026（三菱化學（股）製造）等。

【0063】 本發明的活性酯改質硬化劑較佳為作為具有以下述化

學式 13 表示的二環戊二烯二苯酚結構、於末端具有 X-基及 XO-基（此處，X 為亦可具有取代基的萘基）且重量平均分子量為約 2700 g/mol 的活性酯樹脂的 HPC-8000-65T。

【0064】 [化學式 13]



（於上述化學式 13 中，

y 為 0 或 1，z 為 0.4 至 1.2）

【0065】 於總 100 重量%的熱固性樹脂組成物中，使用 5 重量%至 30 重量%、較佳為 7 重量%至 25 重量%的此種活性酯改質硬化劑。若上述活性酯改質硬化劑的含量未滿上述範圍，則將環氧末端的官能基最少化而減少極性基的效果甚微，其含量越增加，則越表現出優異的低介電常數損失特性與較低的介電常數效果，但於超過上述範圍的情形時，會產生因 Tg 較低的問題與組成物的反應性（硬化速度）較遲緩的問題引起的作業性下降的問題。

【0066】 （iv）氮類硬化劑

本發明的熱固性樹脂組成物連同上述活性酯改質硬化劑一併更包括氮類硬化劑。

【0067】 作為氮類硬化劑，可為選自由胺類硬化劑、三嗪-苯酚類硬化劑、碳化二亞胺類硬化劑、氰酸酯類硬化劑所組成的族群中的一種以上。

【0068】 作為胺類硬化劑，例如可為脂肪族胺類、聚醚聚胺類、

脂環式胺類、芳香族胺類等，作為脂肪族胺類，可列舉乙二胺、1,3-二胺基丙烷、1,4-二胺基丙烷、己二胺、2,5-二甲基己二胺、三甲基己二胺、二伸乙基三胺、亞胺基雙丙胺、雙(六亞甲基)三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、五伸乙基六胺、N-羥乙基乙二胺、四(羥乙基)乙二胺等。作為聚醚聚胺類，可為選自三乙二醇二胺、四乙二醇二胺、二乙二醇雙(丙胺)、聚氧化丙烯二胺、聚氧化丙烯三胺類及其等的混合物中的一種。作為脂環式胺類，可列舉異佛爾酮二胺、孟烷二胺、N-胺基乙基哌嗪、雙(4-胺基-3-甲基二環己基)甲烷、雙(胺基甲基)環己烷、3,9-雙(3-胺基丙基)2,4,8,10-四氧雜螺(5,5)十一烷、降冰片烯二胺等。作為芳香族胺類，可為選自四氯對苯二甲胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、間苯二胺、鄰苯二胺、對苯二胺、2,4-二胺基苯甲醚、2,4-甲苯二胺、2,4-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基-1,2-二苯基乙烷、2,4-二胺基二苯基碸、間胺基苯酚、間胺基苄胺、苄基二甲基胺、2-(二甲胺甲基）苯酚、三乙醇胺、甲基苄胺、α-(間胺基苯基)乙基胺、α-(對胺基苯基)乙基胺、二胺基二乙基二甲基二苯基甲烷、α,α'-雙(4-胺基苯基)對二異丙基苯及其等的混合物中的一種。

【0069】 三嗪-苯酚類硬化劑於 1 個分子中包括較佳為 2 個以上、3 個以上或 4 個以上的三嗪結構為宜，於 1 個分子中包括較佳為 2 個以上、3 個以上或 4 個以上的苯酚性羥基為宜。含有三嗪結構的苯酚類硬化劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上而使用。

【0070】 含有三嗪結構的苯酚類硬化劑以如下方式獲得：例如，

使選自由苯酚化合物及萘酚化合物所組成的族群中的一種以上的化合物、三聚氰胺、苯胍胺、乙胍嗪等含有三嗪環的化合物與甲醛進行反應。作為此種硬化劑的市售品，例如可列舉 DIC（股）製造的「LA-3018」（含有三嗪結構的苯甲酚酚醛清漆型硬化劑）、DIC（股）製造的「LA-7052」、「LA-7054」、「LA-1356」（含有三嗪結構的酚系酚醛清漆型硬化劑）等。

【0071】 並且，作為碳化二亞胺類硬化劑的具體例，可列舉 Nisshinbo chemical（股）製造的「V-03」、「V-07」等。

【0072】 作為氰酸酯類硬化劑，並無特別限定，例如可列舉酚醛清漆型(酚系酚醛清漆型、烷酚系酚醛清漆型等)氰酸酯類硬化劑、二環戊二烯型氰酸酯類硬化劑、雙酚型（雙酚 A 型、雙酚 F 型、雙酚 S 型等）氰酸酯類硬化劑、及其等的一部分被三嗪化而成的預聚物等。作為具體例，可列舉雙酚 A 二氰酸酯、聚苯酚氰酸酯（低聚(3-亞甲基-1,5-伸苯基氰酸酯)）、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基苯基氰酸酯)、4,4'-亞乙基二苯基二氰酸酯、六氟雙酚 A 二氰酸酯、2,2-雙(4-氰酸酯基)苯基丙烷、1,1-雙(4-氰酸酯基苯基甲烷)、雙(4-氰酸酯基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-雙(4-氰酸酯基苯基-1-(甲基亞乙基)苯、雙(4-氰酸酯基苯基)硫醚、及雙(4-氰酸酯基苯基)醚等 2 官能氰酸酯樹脂、自酚系酚醛清漆及苯甲酚酚醛清漆等衍生的多官能氰酸酯樹脂、上述氰酸酯樹脂的一部分被三嗪化而成的預聚物等。作為氰酸酯類硬化劑的具體例，可列舉 lonza Japan（股）製造的「PT30」、「PT30S」及「PT60」（均為酚系酚醛清漆型多官能

氰酸酯樹脂）、「BADcy」（雙酚 A 二氰酸酯）、「BA230」（雙酚 A 二氰酸酯的一部分或全部被三嗪化而成為三聚物的預聚物）等。

【0073】 作為又一形態的硬化劑，包括潛伏性胺硬化成分。潛伏性（latent）硬化劑是指硬化成分於室溫下不進行反應，但若超過環氧硬化反應的起始溫度，則快速地反應而引起硬化。即便結構用接著劑不將硬化劑活性化，亦可於室溫下或藉由適當的加熱而容易地應用上述潛伏性硬化劑。

【0074】 作為適宜的潛伏性胺，例如包括胍、經取代的胍（例如，甲基胍、二甲基胍、三甲基胍、四甲基胍、甲基異雙胍、二甲基異雙胍、四甲基異雙胍、六甲基異雙胍、七甲基異雙胍及雙氰胺）、三聚氰胺樹脂、胍胺衍生物（例如，烷基化苯胍胺樹脂、苯胍胺樹脂及甲氧基甲基乙氧基甲基苯胍胺）、環狀三級胺、芳香族胺、經取代的脲（例如，對氯苯基-N,N-二甲基脲（滅草隆）、3-苯基-1,1-二甲基脲（非草隆）、3,4-二氯苯基-N,N-二甲基脲（敵草隆））、三級丙烯酸胺或烷基胺（例如，苄基二甲基胺、三(二甲胺基)苯酚、哌啶及哌啶衍生物）、咪唑衍生物（例如，2-乙基-2-甲基咪唑、N-丁基咪唑、苯咪唑、C1 至 C12 N-烷基咪唑及 N-芳基咪唑）及其組合。可購得的潛伏性胺包括可自日本的旭電化工業公司（Adeka Corp.）購買的旭電化硬化劑系列（EH-3615、EH-3842 及 EH-4342S）、與可自日本的味之素公司（Ajinomoto Corp.）購買的 Ajicure 系列（PN-40J）。

【0075】 於總 100 重量%的熱固性樹脂組成物中，使用 0.0001 重

量%至 5 重量%、較佳為 0.0005 重量%至 4 重量%的此種另外的硬化劑。若上述硬化劑的含量超過上述範圍，則難以調節硬化速度，因過度的硬化而難以製造具有所期望的物性的製品，因此於上述範圍內適當地使用。

【0076】 本發明的熱固性樹脂組成物除上述成分以外，可使用於本技術領域內通常使用的公知的組成，作為一例，可使用各種添加劑。

【0077】 作為阻燃劑的示例，可無限制地使用於本技術領域內熟知的通常的阻燃劑，作為一例，可列舉含有溴或氯的鹵素阻燃劑、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸原等磷類阻燃劑、三氧化二銻等銻類阻燃劑、氫化鋁、氫化鎂等無機物的阻燃劑等。

【0078】 於本發明中，較佳為使用不阻礙耐熱特性及介電特性的添加型磷類阻燃劑。於熱固性樹脂組成物中，相對於整體熱固性樹脂組成物 100 重量份，能夠以 10 重量份至 30 重量份的比率包括阻燃劑，較佳為可為 15 重量份至 25 重量份的範圍。若以上述範圍包括阻燃劑，則可充分地具有阻燃 94V-0 位準的火焰抗性，可表現出優異的熱阻性與電特性。

【0079】 無機填料可減小樹脂層與其他層間的熱膨脹係數(CTE)差異而有效地提高最終製品的彎曲特性、低膨脹化、機械強度(toughness)、低應力化。

【0080】 作為可使用於本發明的無機填料的非限制性的例，包括

如天然氧化矽（natural silica）、熔融氧化矽（Fused silica）、非晶質氧化矽（amorphous silica）、晶質氧化矽（crystalline silica）等的氧化矽類；軟水鋁石（boehmite）、氧化鋁、滑石（Talc）、矩形玻璃、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鎂、黏土、矽酸鈣、氧化鈦、氧化銻、玻璃纖維、硼酸鋁、鈦酸鋇、鈦酸鍶、鈦酸鈣、鈦酸鎂、鈦酸鉍、氧化鈦、鋯酸鋇、鋯酸鈣、氮化硼、氮化矽、滑石(talc)、雲母(mica)等。此種無機填料可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0081】 作為硬化促進劑，並無特別限定，例如可列舉咪唑類硬化促進劑、胺類硬化促進劑、磷類硬化促進劑、胍類硬化促進劑、金屬類硬化促進劑等。硬化促進劑可單獨使用一種、或亦可組合兩種以上而使用。

【0082】 作為一例，上述硬化促進劑可使用於本發明所屬的技術領域內通常使用者，例如有咪唑、2-甲基咪唑（2-MI）、2-乙基咪唑、2-癸基咪唑、2-己基咪唑、2-異丙基咪唑、2-十一基咪唑、2-十七基咪唑、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-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、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、2,4-二胺基-6-(2'-甲基咪唑-(1'))-乙基-均三嗪、2,4-二胺基-6-(2'乙基-4-甲基咪唑-(1'))-乙基-均三嗪、2,4-二胺基-6-(2'-十一基咪唑-(1'))-乙基-均三嗪、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、2-苯基-4-苄基-5-羥甲基咪唑、4,4'-

亞甲基-雙-(2-乙基-5-甲基咪唑)、2-胺基乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基-4,5-二(氰乙氧基甲基)咪唑、氯化 1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎓、乙基三苯基碘化鏻(Ethyltriphenylphosphonium Iodide)(ETPPI)或含有咪唑的聚醯胺等咪唑類化合物;或硼酸(boric acid)等，其等可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0083】 本發明中所提出的硬化促進劑更佳為可根據環氧樹脂與胺類硬化劑、環氧樹脂與活性酯硬化劑、環氧樹脂與苯并噁嗪硬化劑等各種硬化系統的存在，包括通常使用於環氧樹脂的如 2-乙基-4-甲基咪唑或 2-甲基咪唑的咪唑類硬化促進劑在內而選擇性地使用於使用活性酯硬化劑時使用的 4-二甲胺基吡啶(4-dimethylaminopyridine，DMAP)、用作苯并噁嗪硬化促進劑的 3,3'-硫二丙酸(3,3'-thiodipropionic acid)、4,4'-硫二苯酚(4,4'-thiodiphenol)等，並不限制於此。

【0084】 為了強化交聯鍵結性硬化劑的有利效果，本發明的熱固性樹脂組成物可更包括反應起始劑。

【0085】 作為可使用的反應起始劑的非限制性的例，有 α,α'-雙(第三丁基過氧基-間異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧基)-3-己炔(hexyne)、過氧化苯甲醯、3,3',5,5'-四甲基-1,4-二苯氧基醌、四氯苯醌、2,4,6-三-第三丁基苯氧基、第三丁基過氧異丙基單碳酸酯、偶氮二異丁腈(azobisisobutyronitrile)等。亦可更使用金屬羧酸鹽。相對於熱固性樹脂組成物 100 重量份，可包括 2 重量份至 5 重量份的上述反應起始劑，但並不限制於此。

【0086】 只要不損害上述樹脂組成物的固有特性，本發明的熱固性樹脂組成物除上述成分以外，可視需要而更包括未記載於上述內容的其他熱固性樹脂或熱塑性樹脂及如其等的低聚物的各種聚合物、如固體橡膠粒子或紫外線吸收劑、觸媒、抗氧化劑、染料、顏料、分散劑、增黏劑、調平劑等的其他添加劑等。作為一例，可列舉 4-二甲胺基吡啶（DMAP）等有機胺觸媒、矽酮類粉、尼龍粉、氟樹脂粉等有機填充劑；orben、膨潤土等增黏劑；矽酮類、氟樹脂類等聚合物類消泡劑或調平劑；咪唑類偶合劑、噻唑類偶合劑、三唑類偶合劑、矽烷類偶合劑等密接性賦予劑；酞花青、碳黑等著色劑等。

【0087】 能夠以對硬化後的樹脂組成物賦予適當的可撓性等為目的而於上述熱固性樹脂組成物中調配熱塑性樹脂。此種熱塑性樹脂例如可列舉苯氧樹脂、聚乙烯縮醛樹脂、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚碸、聚碸等。該等熱塑性樹脂可僅單獨使用任一種，亦可併用兩種以上。

【0088】 作為上述樹脂添加劑，有矽酮粉、尼龍粉、氟粉等有機填充劑；orben、膨潤土等增黏劑；矽酮類、氟類、聚合物類消泡劑或調平劑；咪唑類偶合劑、噻唑類偶合劑、三唑類偶合劑；矽烷偶合劑；環氧矽烷、胺基矽烷、烷基矽烷、巰基矽烷等密接性賦予劑；酞花青-藍、酞花青-綠、碘-綠、雙偶氮黃、碳黑等著色劑；高級脂肪酸、高級脂肪酸金屬鹽、酯類蠟等脫模劑；改質矽酮油、矽酮粉、矽酮樹脂等應力緩和劑等。並且，可包括通常使用於用以生

產電子設備（特別是，印刷配線基板）的熱固性樹脂組成物的添加劑。

【0089】 **熱固性樹脂組成物的製備**

本發明的熱固性樹脂組成物可藉由如下方式調製：適當地混合上述成分，並且視需要而利用三輥研磨機、球磨機、珠磨機、砂磨機等混練裝置、或高速旋轉混合機、超級混合機、行星式混合機等攪拌裝置進行混練或混合。並且，亦可藉由更加入上述有機溶劑而調製成樹脂清漆。

【0090】 本發明的熱固性樹脂組成物的形態並無特別限定，可應用至接著膜、預浸料等片狀積層材料、電路板（積層板用途、多層印刷配線板用途等）。本發明的樹脂組成物亦能夠以清漆狀態塗佈至電路板而形成絕緣層，但通常工業上較佳為以接著膜、預浸料等片狀積層材料的形態使用。就片狀積層材料的層壓性的觀點而言，樹脂組成物的軟化點較佳為 40℃ 至 150℃ 。

【0091】 **預浸料**

本發明的預浸料包括纖維基材及含浸於上述纖維基材的上述熱固性樹脂組成物。此處，上述熱固性樹脂組成物亦可為溶解或分散於溶劑的形態的樹脂清漆。

【0092】 上述纖維基材可使用可任意地彎折且具有可撓性的本技術領域內的通常的無機物纖維基材、有機物纖維基材或其等的混合形態等。以使用的用途或性能為基準而選擇上述纖維基材即可。

【0093】 作為可使用的纖維基材的非限制性的例，有如 E-glass、D-glass、S-glass、NE-glass、T-glass、Q-glass 等的玻璃纖維（無機物纖維）；如玻璃紙、玻璃纖維不織布（glass web）、玻璃織物（glass cloth）、芳香族聚醯胺纖維、芳香族聚醯胺紙（aramid paper）、聚醯亞胺、聚醯胺、聚酯、芳香族聚酯、氟樹脂等的有機纖維；碳纖維、紙、無機纖維或其等的一種以上的混合形態等。上述纖維基材的形態可列舉包括上述纖維等的織布或不織布；包括粗紗（roving）、切股氈（chopped strand mat）、表面氈（surfacing mat）、金屬纖維、碳纖維、礦物纖維等的織布、不織布、氈類等。上述基材可單獨使用或混用兩種以上。於混用強化的纖維基材的情形時，可提高預浸料的剛性、尺寸穩定性。此種纖維基材的厚度並無特別限定，例如可為約 0.01 mm 至 0.3 mm 的範圍。

【0094】 上述樹脂組成物用於形成預浸料，可使用如上所述的本發明的熱固性樹脂組成物。

【0095】 通常，預浸料是指於將熱固性樹脂組成物塗覆或含浸至纖維基材後，藉由加熱而硬化至 B-階段（stage）（半硬化狀態）獲得的片狀材料。除上述方法以外，本發明的預浸料可藉由在本技術領域內公知的熱熔法、溶劑法等而製備。

【0096】 溶劑法為如下方法：於將纖維基材含浸至在有機溶劑中溶解預浸料形成用熱固性樹脂組成物而形成的樹脂組成物清漆後進行乾燥。於採用此種溶劑法的情形時，通常利用樹脂清漆。作為將上述樹脂組成物含浸至纖維基材的方法的一例，可列舉將基材

含浸至樹脂清漆的方法、利用各種塗覆機將樹脂清漆塗佈至基材的方法、利用噴霧器將樹脂清漆噴射至基材的方法等。此時，於將纖維基材浸漬至樹脂清漆的情形時，可提高樹脂組成物對纖維基材的含浸性，因此較佳。

【0097】 於調製上述樹脂組成物清漆的情形時，作為有機溶劑，可列舉丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纖劑、丙二醇單甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯類、賽路蘇、丁基卡必醇等卡必醇類、甲苯、二甲苯等芳香族烴類、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啶酮、四氫呋喃等。有機溶劑可使用一種、或組合兩種以上而使用。

【0098】 並且，熱熔法可為如下方法：不將樹脂組成物溶解至有機溶劑而塗覆至與樹脂組成物的剝離性優異的脫模紙，之後將其層壓至片狀纖維基材、或利用模嘴塗覆機直接進行塗佈。並且，亦可藉由如下方式製備上述預浸料：於加熱、加壓條件下，自片狀補強基材的兩面連續地對積層於支持體上的包括熱固性樹脂組成物的接著膜進行熱層壓。

【0099】 本發明的樹脂組成物可藉由如下方式製備成預浸料：將該樹脂組成物塗覆或含浸至包括纖維的片狀纖維基材或玻璃基材，藉由加熱而使其半硬化。較佳為印刷電路板用預浸料。此時，上述樹脂組成物可調製成樹脂清漆。

【0100】 本發明的預浸料可於塗覆或含漬至上述基材後，更經由乾燥過程而形成，此時可於 20℃至 200℃下進行上述乾燥。作為

一例，本發明的預浸料可藉由如下方式製備半硬化（B-階段）狀態的預浸料：將基材含浸至上述熱固性樹脂組成物清漆，於 70℃至 170℃下加熱乾燥 1 分鐘至 10 分鐘。

【0101】 印刷電路板

本發明包括印刷電路板，其是於將 1 個以上、較佳為 2 個以上的上述預浸料（prepreg）彼此重疊後，以通常的條件對上述預浸料進行加熱、加壓而形成。

【0102】 上述印刷電路板可藉由在本技術領域內熟知的通常的方法而製造。作為上述印刷電路板的較佳的一例，可藉由如下方法製造：於本發明的預浸料的一面或兩面積層銅箔，進行加熱加壓而製作銅箔積層板，之後於銅箔積層板開設孔而執行通孔鍍覆，之後對包括鍍膜的銅箔進行蝕刻處理而形成電路。

【0103】 此時，加熱加壓條件可根據製造的積層板的厚度、或本發明的熱固性樹脂組成物的種類等而適當地調節。作為一例，較佳為以如下壓製條件來實施：於 70℃至 250℃、較佳為 100℃至 230℃的溫度下，通常將減壓度設為 0.01 MPa 以下、較佳為 0.001 MPa 以下的減壓度，將壓製壓力設為 0.5 MPa 至 4 MPa 的範圍，將壓製時間設為 30 分鐘至 150 分鐘。加熱及加壓亦能夠以 1 個步驟來實施，但就控制樹脂滲漏的觀點而言，較佳為分為 2 個以上的步驟來實施。

【0104】 可知本發明中所提出的印刷電路板不僅具有較低的介電常數與介電損失，而且同時具有較低的熱膨脹係數（CTE）、較

高的玻璃轉移溫度（Tg）及優異的耐熱性（參照下述表 2）。因此，本發明的預浸料及印刷電路板可有用地用作使用於處理 1 GHz 以上的高頻訊號的移動通訊設備或其基站裝置、服務器、路由器等與網際網路相關的電子設備及大型電腦等各種電子設備的網際網路用印刷電路板的零件。

【0105】 以下，藉由實施例而具體地對本發明進行說明，但下述實施例及實驗例僅用以例示本發明的一實施方式，本發明的範圍並不限制於下述實施例及實驗例。

[實施例]

【0106】 **實施例 1 至實施例 5 及比較例 1 至比較例 3**

於反應器中添加下述表 1 所提出的組成，均勻地進行混合而製備熱固性樹脂組成物。

【0107】 於將所製備的上述熱固性樹脂組成物含浸至玻璃纖維後，在 155℃下乾燥 5 分鐘至 30 分鐘而製備預浸料。接著，於將上述預浸料積層 4 ply 後，進行壓製而獲得厚度為 0.8 mm 至 1.2 mm 的積層薄板。

【0108】 [表 1]

組成（重量%）		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
苯并噁嗪類化合物	KZH-5031[1)]	10.5	18.7	29.8	0	0	0	0	27.6
	KZH-5021[2)]	0	0	0	29.8	0	0	0	0
	TPE BZX[3)]	0	0	0	0	29.8	0	0	0
	KZH-5032[4)]	0	0	0	0	0	0	18.7	0
環氧樹脂	KES-7695[5)]	52.5	46.7	37.2	37.2	37.2	61.3	46.7	49.2
硬化劑	HPC-8000-65T[6)]	15.7	14	11.2	11.2	11.2	18.4	14	0
	DICY[7)]	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.6	0.5	1.5

硬化促進劑	DMAP[8)]	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.05	0.04	0
	2-MI[9)]	0.026	0.023	0.019	0.019	0.019	0.031	0.023	0.025
	TDPA[10)]	0.7	1.3	2.1	2.1	2.1	0	1.3	2.0
阻燃劑	KGH-3200[11)]	19.9	18.7	19.4	19.4	19.4	19.6	18.7	19.7
總和		100	100	100	100	100	100	100	100

1）KZH-5031：化學式 6 的化合物，DCPD 類苯并噁嗪
2）KZH-5021：化學式 8 的化合物，苯甲醛酚醛清漆苯并噁嗪
3）TPE BZX：化學式 9 的化合物，四苯基苯并噁嗪，
4）KZH-5032：化學式 7 的化合物，DCPD 類苯并噁嗪
5）KES-7695：DCPD 類樹脂，環氧當量為 270 g/eq
6）HPC-8000-65T：活性化酯樹脂，當量為 223 g/eq，DIC 公司製品
7）DICY：雙氰胺
8）DMAP：二甲胺基吡啶（dimethylaminopyridine）
9）2-MI：2-甲基咪唑（2-methyl imidazole）
10）TDPA：3,3'-硫二丙酸（3,3'-thiodipropionic acid）
11）KGH-3200：KGH-3200（400 g/eq）

【0109】 實驗例 1：物性測定及分析

對在實施例及比較例中所製造的印刷電路板執行下述實驗，將其結果示於下述表 2。

【0110】 1）耐熱性

根據國際電子工業聯接協會（Institute of Printed Circuit，IPC）TM-650 2.4.13 評估標準，於焊料（Solder）288℃下對印刷電路板進行浮焊（Floating）而測定至產生絕緣層與銅箔、絕緣層與金屬芯或絕緣層之間的分離現象的時間點為止的時間並進行評估。

【0111】 2）銅箔接著性（剝離強度（Peel Strength），P/S）

根據 IPC-TM650 2.4.8 的評估標準，於 90 度方向上提拉形成於印刷電路板的電路圖案而測定電路圖案（銅箔）剝離的時間點並進行評估。

【0112】 3）阻燃性的評估

自藉由將銅箔積層板含浸至銅蝕刻液而去除銅箔所得的評估基板

以長度為 127 mm、寬度為 12.7 mm 製作評估基板，依據美國安全檢測實驗室公司（Underwriters Laboratories，UL）94 的試驗法（V 法）進行評估。

【0113】 4）熱機械分析（Thermomechanical Analysis，TMA）玻璃轉移溫度

利用藉由將銅箔積層板含浸至銅蝕刻液而去除銅箔所得的評估基板製造各邊為 5 mm 的評估基板，利用 TMA 試驗裝置（熱分析（Thermal Analysis，TA）儀器（Instrument），Q400）觀察評估基板的熱膨脹特性並進行評估。

【0114】 5）吸濕耐熱評估（壓力鍋試驗（Pressure Cooker Test，PCT）

製造藉由將銅箔積層板含浸至銅蝕刻液而去除銅箔所得的評估基板，利用壓力鍋試驗裝置（ESPEC，EHS-411MD）於在 121℃、0.2 MPa 的條件下放置 4 小時後，於焊料 288℃下以 10 秒為間隔浸漬（Dipping）印刷電路板而測定至產生絕緣層與銅箔、絕緣層與金屬芯或絕緣層之間的分離現象的時間點為止的時間並進行評估。

【0115】 6）相對介電常數及介電損耗正切

利用藉由將銅箔積層板含浸至銅蝕刻液而去除銅箔所得的基板，藉由相對介電常數測定裝置（射頻（Radio Frequency，RF）阻抗（Impedence）/材料分析儀（Material Analyzer），Agilent）測定頻率 1 GHz 下的相對介電常數及介電損耗正切。

【0116】 7）玻璃轉移溫度（Tg）

利用 TA Instruments 公司的示差掃描熱量測定儀（Differential Scanning Calorimeter，DSC）2010 及 DSC 2910 作為 DSC 測定器而將約 5 mg 左右的樣品以 10℃/min 的速度加熱至 300℃，之後以 10℃/min 的速度冷卻至 30℃。按照相同的過程實施二次此種第一個加熱/冷卻過程。

【0117】 8）吸收率（W/A）

使用切割成 50 mm×50 mm 的試片，測定於 50℃的烘箱中乾燥 24 小時後的乾燥重量，繼而測定於調整為 85℃/85%RH 的處理槽內保管 72 小時後的重量。

【0118】 [表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
DSC Tg（℃）	169.4	172.5	179.4	175.6	174.6	155.4	164.6	175.4
W/A	0.31	0.3	0.29	0.28	0.29	0.42	0.3	0.41
耐浸焊性（@288℃）	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
PCT	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
介電常數（Dk @1 GHz）	3.57	3.54	3.56	3.67	3.7	3.51	4.01	4.25
介電常數（Df @1 GHz）	0.0066	0.0064	0.0067	0.0075	0.0078	0.0059	0.01	0.01
阻燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
P/S（kgf/cm）	0.88	0.94	0.95	0.84	0.89	0.79	0.92	0.85

【0119】 參照上述表 2，於使用本發明的同時包括苯并噁嗪類化合物及活性酯類硬化劑的熱固性樹脂組成物的情形時，所有物性均表現出優異的數值。

【0120】 與此相比，於如比較例 1 般不使用苯并噁嗪類化合物的情形時，Tg 較低且吸濕性較高，該情形表示介電常數上升。

【0121】 並且，於如比較例 2 般使用不包括烯丙基的苯并噁嗪類

化合物的情形時，表現出 Tg 略微上升的傾向，但該情形亦表現出介電常數變高的結果。

【0122】 另外，於如比較例 3 般雖使用含有烯丙基的苯并噁嗪類化合物，但不使用活性酯類硬化劑的情形時，表現出介電常數變高的結果。

【0123】 [產業上的可利用性]

【0124】 本發明的熱固性樹脂組成物及利用其製造的基板具有低介電常數特性，因此可容易地應用至如半導體基板、印刷電路板、環氧模造物（Epoxy molding Compound，EMC）等的電子零件等。

【符號說明】

【0125】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種熱固性樹脂組成物，其包括：

（i）於末端具有 2 個以上的烯丙基的苯并噁嗪類化合物；

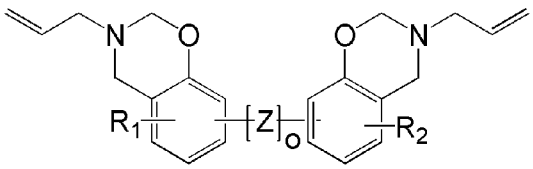
（ii）具有 2 個以上的環氧環的環氧樹脂；

（iii）活性酯改質硬化劑；以及

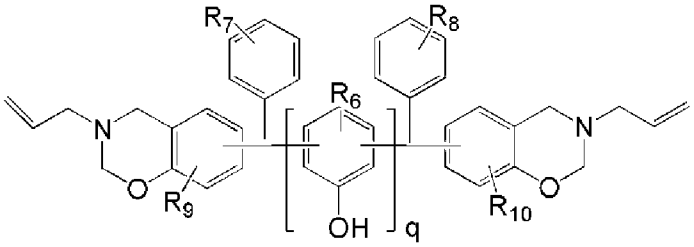
（iv）氮類硬化劑，

其中所述苯并噁嗪類化合物為選自以下述化學式 1、化學式 3 與化學式 4 表示的化合物中的任一種以上：

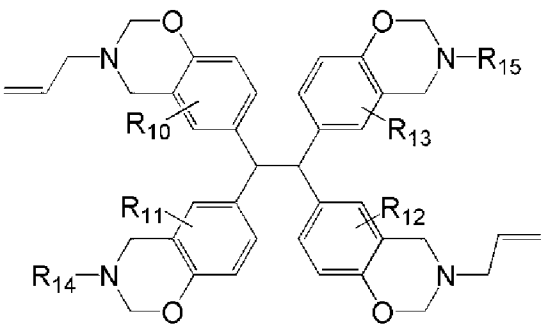
[化學式 1]



[化學式 3]



[化學式 4]



於所述化學式 1、所述化學式 3 與所述化學式 4 中，

Z 為-(S)n-或-R'-(S)n-R"-，R'及 R"彼此相同或不同，且分別獨

立地為 C1 至 C5 的伸烷基，n 為 1 至 4 的整數，

R_1、R_2 及 R_6 至 R_{13} 彼此相同或不同，且分別獨立地為氫、鹵素元素、羧基、C1 至 C20 的烷基、C3 至 C20 的環烷基、C2 至 C20 的烯基、C2 至 C20 的炔基、C2 至 C20 的烷氧基、C6 至 C20 的芳基、C7 至 C20 的芳烷基或烯丙基，所述芳基或芳烷基包括融合環，

R_{14} 及 R_{15} 彼此相同或不同，且分別獨立地為 C6 至 C20 的芳基、C7 至 C20 的芳烷基或烯丙基，

o 及 q 分別獨立地為 0 至 5 的整數。

【第2項】　如申請專利範圍第 1 項所述的熱固性樹脂組成物，其中於整體的所述熱固性樹脂組成物的 100 重量%中，包括 1 重量%至 50 重量%的所述苯并噁嗪類化合物、30 重量%至 80 重量%的所述環氧樹脂、5 重量%至 30 重量%的所述活性酯改質硬化劑及 0.0001 重量%至 5 重量%的所述氮類硬化劑。

【第3項】　如申請專利範圍第 1 項所述的熱固性樹脂組成物，其中所述環氧樹脂為環氧當量為 200 g/eq 至 500 g/eq 的二環戊二烯類環氧樹脂。

【第4項】　如申請專利範圍第 1 項所述的熱固性樹脂組成物，其中所述活性酯改質硬化劑為選自由苯酚酯類硬化劑、硫酚酯類硬化劑、N-羥胺酯類硬化劑及雜環羥基化合物酯類硬化劑所組成的族群中的一種以上的硬化劑。

【第5項】　如申請專利範圍第 1 項所述的熱固性樹脂組成物，其中所述氮類硬化劑為選自由胺類硬化劑、三嗪-苯酚類硬化劑、

碳化二亞胺類硬化劑、氰酸酯類硬化劑所組成的族群中的一種以上的硬化劑。

【第6項】　一種預浸料，其包括纖維基材，其中如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的熱固性樹脂組成物含浸於所述纖維基材。

【第7項】　如申請專利範圍第 6 項所述的預浸料，其中所述纖維基材包括選自由玻璃纖維、玻璃紙、玻璃纖維不織布、玻璃織物、芳香族聚醯胺纖維、芳香族聚醯胺紙、聚酯纖維、碳纖維、無機纖維及有機纖維所組成的族群中的一種以上。

【第8項】　一種印刷電路板，其包括經層壓成型的一層以上的如申請專利範圍第 6 項或第 7 項所述的預浸料。