

發明專利說明書

(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： 97124861

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 71/17 (2006.01)

※申請日期： 97.7.02

※IPC 分類：

C08K 5/16 (2006.01)

C08K 5/02 (2006.01)

C08K 5/03 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

環氧樹脂組合物、使用該環氧樹脂組合物之黏合片、金屬貼膜層積板
以及印刷電路板

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

松下電工股份有限公司/MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.

代表人：(中文/英文) 畑中浩一/KOICHI HATANAKA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府門真市大字門真 1048 番地

國籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 藤原弘明/HIROAKI FUJIWARA

2. 今井雅夫/MASAO IMAI

3. 北井佑季/YUKI KITAI

國籍：(中文/英文)

1. 日本/JAPAN

2. 日本/JAPAN

3. 日本/JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、2007/09/27、PCT/JP2007/068873

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種適合使用作為印刷電路板之絕緣材料之環氧樹脂組合物。詳細地說，關於一種適合使用來製造耐熱性良好之印刷電路板之環氧樹脂組合物、使用該環氧樹脂組合物之黏合片、金屬貼膜層積板以及印刷電路板。

【先前技術】

在近年來之資訊通訊領域所使用之電子機器，進展訊號之大容量化或高速度化。因此，要求高頻特性良好且能夠對應於用以增加配線數之高多層化的印刷電路板。

在使用於此種電子機器之印刷電路板，為了維持所謂由 MHz 帶開始至 GHz 帶之高頻區域之可靠性，因此，要求低介電率 (ϵ) 及低介電耗散因數 ($\tan \delta$)。向來，作為具有此種電特性之印刷電路板係知道在其絕緣層，使用在環氧樹脂練合聚亞苯基醚 (PPE) 的熱固性樹脂組合物。此種熱固性樹脂組合物係顯示更加優於通常之環氧樹脂組合物之介電特性。但是，在比較於成為其他昂貴之高頻基板用材料之 PTFE 等之氟樹脂或 BT 樹脂、聚醯亞胺樹脂等之時，有所謂耐熱性變低之問題發生。

為了改良此種耐熱性之降低，因此，在下列之專利文獻 1 或專利文獻 2，揭示包含特定之環氧化合物和低分子量之苯酚變性聚亞苯基醚和氰酸鹽化合物來作為必要成分的環氧樹脂組合物。此種環氧樹脂組合物係耐熱性變

高，也具備良好之介電特性。

此外，在使用於印刷電路板之絕緣層之環氧樹脂組合物，除了前述之介電特性或耐熱性以外，也要求高度之難燃性。為了在此種環氧樹脂組合物，賦予難燃性，因此，廣泛地使用練合既定量之溴化之環氧化合物來作為環氧樹脂成分之方法（例如專利文獻 1~4）。

但是，前述之包含環氧化合物和低分子量化之苯酚變性聚亞苯基醚及氰酸鹽化合物來作為必要成分之環氧樹脂組合物係具有良好之介電特性，在比起其他之高頻基板用材料時，耐熱性還不充分。

【專利文獻 1】日本特開平 10-265669 號公報

【專利文獻 2】日本特開 2000-7763 號公報

【專利文獻 3】日本特開平 9-227659 號公報

【專利文獻 4】日本特開平 11-302529 號公報

【發明內容】

本發明之目的係提供一種在包含環氧化合物、低分子量化之苯酚變性聚亞苯基醚和氰酸鹽化合物來作為必要成分之環氧樹脂組合物而能夠維持難燃性同時具備高耐熱性且介電特性良好的環氧樹脂組合物。

解決前述目的之本發明之某一局面之環氧樹脂組合物係由含有 (A) 數平均分子量 1000 以下且不含有在一分子中具有至少 2 個環氧基之鹵素原子之環氧化合物、(B) 數平均分子量 5000 以下之聚亞苯基醚、(C) 氰酸鹽酯化合

物、(D) 硬化觸媒以及 (E) 鹵素系難燃劑之樹脂清漆所組成的熱固性樹脂組合物，其特徵在於：前述 (A) ~ (C) 成分係皆溶解於前述之樹脂清漆中，並且，前述 (E) 成分係不溶解於前述之樹脂清漆中而是分散於前述之樹脂清漆中。

本發明之目的、特徵、局面及優點係藉由以下之詳細說明而更加地明白。

【實施方式】

本發明人們係在包含環氧化合物、低分子量化之苯酚變性聚亞苯基醚和氰酸鹽化合物來作為必要成分之環氧樹脂組合物，進行用以改良耐熱性之檢討，結果，發現在併用一般使用於環氧樹脂組合物之難燃化之溴化環氧化合物和氰酸鹽化合物之狀態下，降低耐熱性，但是，在不使用溴化環氧化合物之狀態下，大幅度地提高耐熱性。接著，還進行檢討，結果，得到認為在以環氧樹脂組合物之難燃化來作為目的而使用例如溴化環氧化合物之鹵化環氧化合物或一般之鹵素系難燃劑之狀態下，於高溫時，由於鹵素脫離而產生鹵素離子（或鹵素自由基），該脫離之鹵素分解硬化物之數個意見。接著，以維持硬化物之耐熱性，來作為目的，全心地進行檢討，結果，得到所謂在使用不溶解而是分散於樹脂清漆中之鹵素系難燃劑之狀態下，能夠不降低耐熱性而賦予難燃性之意見。由於此種意見，以致於完成本發明。

在以下，就本發明之實施形態而詳細地進行說明。

本實施形態之 (A) 數平均分子量 1000 以下且不含有在一分子中具有至少 2 個環氧基之鹵素原子之環氧化合物之種類係並無特別限定。作為其具體例係列舉例如二環戊二烯型環氧化合物、雙酚 A 型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、苯酚酚醛型環氧化合物、萘型環氧化合物、聯苯基型環氧化合物等。這些係可以單獨使用，也可以組合 2 種以上而使用。在這些當中，由和聚亞苯基醚之相容性良好之方面來看的話，則最好是使用二環戊二烯型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、雙酚 A 型環氧化合物、聯苯基型環氧化合物。此外，在熱固性樹脂組合物，最好是不含有鹵化環氧化合物，但是，如果是不損害本發明效果之範圍的話，則可以配合於需要而進行添加。

由能夠維持充分之耐熱性和良好之機械特性及電特性之方面來看的話，則作為本實施形態之環氧樹脂組合物之環氧化合物 (A) 之練合比例係最好是相對於 (A) ~ (C) 成分之合計量而成為 20~60 質量%、甚至 30~50 質量%。

本實施形態之數平均分子量 5000 以下之聚亞苯基醚 (B) 係即使是藉由聚合反應而得到，也可以在甲苯等之溶媒中，在苯酚系化合物和自由基起始劑之存在下，對於高分子量 (具體是數平均分子量 10000~30000 程度) 之 PPE，進行加熱及再分配反應而得到。

此外，藉由前述再分配反應而得到之聚亞苯基醚係在分子鏈之兩末端，具有起因於有助於硬化之苯酚系化合物

之所造成之氫氧基，因此，適合於能夠維持更加高之耐熱性之方面。此外，由顯示良好之流動性之方面來看的話，則最好是藉由聚合而得到之聚亞苯基醚。

聚亞苯基醚 (B) 之數平均分子量係 5000 以下、最好是 2000~4000。在前述之數平均分子量超過 5000 之狀態下，流動性變差，並且，也降低和環氧基之反應性，在硬化反應，需要長時間，或者是無放入至硬化系，增加未反應者，降低玻璃轉移溫度，不要求充分之耐熱性之改善。

聚亞苯基醚 (B) 之分子量之調節係可以在前述之再分配反應，藉由調整使用之苯酚系化合物之練合量。也就是說，如果苯酚系化合物之練合量變多的話，則練合量越多而其分子量越低。

作為供應於前述再分配反應之高分子量之 PPE 係可以使用市面販賣品等之習知者，作為其具體例係列舉聚(2,6-二甲基-1,4-亞苯基醚)。此外，作為使用於前述再分配反應之苯酚系化合物係並無特別限定，但是，最好是使用例如雙酚 A、苯酚酚醛、甲酚酚醛等之在分子內具有 2 個以上之苯酚性氫氧基之多官能之苯酚系化合物。這些係可以單獨使用，也可以組合 2 種以上而使用。

由能夠充分地賦予良好之介電特性之方面來看的話，則最好是作為本實施形態之環氧樹脂組合物中之聚亞苯基醚 (B) 之練合比例係相對於 (A)~(C) 成分之合計量而成為 20~60 質量%、甚至 20~40 質量%。

本實施形態之 (C) 氰酸鹽酯化合物係如果是在一分子

中具有 2 個以上之氰酸鹽基之化合物的話，則無特別限定地使用。作為其具體例係列舉例如 2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷、雙(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)乙烷等或者是這些之衍生物等之芳香族系氰酸鹽酯化合物等。這些係可以單獨使用，也可以組合 2 種以上而使用。

氰酸鹽酯化合物(C)係作用成為用以形成環氧樹脂之環氧化合物之硬化劑而形成剛直之骨格之成分。因此，賦予高玻璃轉移溫度(Tg)。此外，因為是低黏度，所以，能夠維持得到之樹脂清漆之高流動性。

此外，氰酸鹽酯化合物(C)係藉由硬化觸媒(D)之存在，而即使是在氰酸鹽酯化合物間，也進行自行聚合。該自行聚合反應係藉由氰酸鹽基間發生反應，形成三嗪環，而進行聚合反應。此種自行聚合反應係也有助於耐熱性之提升。

由充分地得到耐熱性並且對於基材之含浸性良好而即使是在樹脂清漆中也不容易析出結晶之方面來看的話，則最好是作為本實施形態之環氧樹脂組合物之氰酸鹽酯化合物(C)之練合比例係相對於(A)~(C)成分之合計量而成為 20~60 質量%、甚至 20~40 質量%。

本實施形態之(D)硬化觸媒係促進環氧化合物(A)及聚亞苯基醚(B)和成為硬化劑之氰酸鹽酯化合物(C)之反應之觸媒，具體地列舉例如辛酸、硬脂酸、乙醯基丙酮酸酯、環烷酸、水楊酸等之有機酸之 Zn、Cu、Fe 等之有

機金屬鹽、三乙基胺、三乙醇胺等之 3 級胺、2-乙基-4-咪唑、4-甲基咪唑等之咪唑類等。這些係可以單獨使用，也可以組合 2 種以上而使用。在這些當中，由得到更加高之耐熱性之方面來看的話，特別最好是使用有機金屬鹽、特別是辛酸鋅。

硬化觸媒 (D) 之練合比例係並無特別限定，但是，例如在使用有機金屬鹽之狀態下，最好是相對於前述 (A) ~ (C) 成分之合計量 100 質量份而成為 0.005~5 質量份程度，在使用咪唑類之狀態下，最好是相對於前述 (A) ~ (C) 成分之合計量 100 質量份而成為 0.01~5 質量份程度。

本實施形態之 (E) 鹵素系難燃劑係如果是不溶解於藉由甲苯等之溶媒而調整之清漆中之鹵素系難燃劑的話，則並無特別限定。在使用不溶解於此種清漆中之鹵素系難燃劑之狀態下，在基體中，以粒狀而存在難燃劑，因此，不容易降低硬化物之玻璃轉移溫度 (Tg)，並且，鹵素不容易脫離，所以，無大幅度地降低得到之硬化物之耐熱性。作為此種鹵素系難燃劑之具體例係列舉例如乙烯二戊溴苯、乙烯雙四溴醯亞胺、十溴二苯基氧化物、十四溴二苯氧基苯、雙(三溴苯氧基)乙烷等。在這些當中，由融點成為 300°C 以上且耐熱性變高之方面來看的話，則最好是使用乙烯二戊溴苯、乙烯雙四溴醯亞胺、十溴二苯基氧化物、十四溴二苯氧基苯。在使用此種融點 300°C 以上且耐熱性變高之鹵素系難燃劑之狀態下，可以抑制高溫時之鹵素之脫離，可以抑制由於藉此所得到之硬化物之分解而造

成之耐熱性之降低。

由能夠充分地維持耐熱性及層間絕緣性之方面來看的話，則最好是作為前述鹵素系難燃劑（E）之分散狀態之平均粒徑係 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、甚至是 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。此外，前述之平均粒徑係可以藉由島津製作所（股）公司製之粒度分布計（SALD-2100）等而進行測定。

作為前述鹵素系難燃劑（E）之練合比例係最好是在得到之硬化物中之樹脂成分（也就是除去無機成分以外之成分）之全量中，以鹵素濃度成為 $5 \sim 30$ 質量%程度之比例來含有。

在本實施形態之環氧樹脂組合物，由於提高加熱時之尺寸穩定性或者是提高難燃性等之目的，因此，可以配合於需要而添加無機填充材（F）。

作為無機填充材（F）之具體例係列舉例如球狀二氧化矽等之二氧化矽、氧化鋁、滑石、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氧化鈦、雲母、硼酸鋁、硫酸鋇、碳酸鈣等。

此外，作為無機填充材（F）係特別最好是藉由環氧矽烷形式或胺基矽烷形式之矽烷偶合劑而進行表面處理。使用練合前述之藉由矽烷偶合劑來進行表面處理之無機填充材之環氧樹脂組合物而得到之金屬貼膜層積板係有吸濕時之耐熱性變高且層間剝離強度也變高之傾向發生。

由不降低流動性或者是和金屬箔間之密合性而提高尺寸穩定性之方面來看的話，則最好是作為無機填充材（F）之練合比例係相對於前述（A）～（C）成分之合計量 100

質量份而成為 10~100 質量份、甚至是 20~70 質量份、特別是 20~50 質量份。

在本實施形態之環氧樹脂組合物，可以在不損害本發明效果之範圍內，配合於需要而練合其他練合於通常之環氧樹脂組合物之成分、例如熱穩定劑、帶電防止劑、紫外線吸收劑、難燃劑、染料或顏料、滑劑等。

本實施形態之環氧樹脂組合物係前述之 (A) ~ (C) 成分皆溶解於樹脂清漆中，前述之 (E) 成分係不溶解於前述之樹脂清漆中而是分散於前述之樹脂清漆中。此種樹脂清漆係例如正如以下而進行調製。

在高分子量之 PPE 進行再分配反應於甲苯中而得到且數平均分子量 5000 以下之聚亞苯基醚 (B) 之樹脂溶液，分別溶解既定量之 (A) 環氧化合物及 (C) 氰酸鹽酯化合物。在此時，可以配合於需要而進行加熱。此外，在溶解之際，由在樹脂清漆中而不容易產生析出物等之方面來看的話，則最好是作為環氧化合物 (A) 和氰酸鹽酯化合物 (C) 係使用在常溫溶解於甲苯等之溶媒者。

此外，藉由添加鹵素系難燃劑 (E) 以及配合於需要而使用之無機填充材 (F)，使用球磨機、顆粒磨機、行星混合器、滾輥磨機等，分散至成為既定之分散狀態為止，而調製樹脂清漆。

作為使用得到之樹脂清漆而製造黏合片之方法係列舉例如在前述之樹脂清漆含浸於纖維質基材後而進行乾燥之方法。

作為纖維質基材係列舉例如玻纖布、聚醯胺纖布、聚酯纖布、玻璃不織布、聚醯胺不織布、聚酯不織布、浸膠紙漿紙、棉絨紙等。此外，在使用玻纖布時，得到機械強度良好之層積板，特別最好是扁平處理加工之玻纖布。作為扁平加工係例如可以藉由以適當之壓力，利用沖壓滾輥，來連續地加壓玻纖布，呈扁平地壓縮紗線，而進行扁平加工。此外，作為基材之厚度係一般可以使用 0.04~0.3mm。

含浸係藉由浸漬 (dipping)、塗佈等而進行。含浸係也可以配合於需要而重複地進行複數次。此外，在此時，也可以使用不同之組成或濃度之複數種溶液而重複地進行含浸，在最後，調整成為希望之組成和樹脂量。

含浸前述樹脂清漆之基材係藉由要求之加熱條件，例如在 80~170℃，加熱 1~10 分鐘，而得到半硬化狀態 (B 階段) 之黏合片。

作為使用像這樣得到之黏合片而製作金屬貼膜層積板之方法係可以藉由重疊前述之黏合片 1 片或複數片，並且，在其上下之兩面或單面，重疊銅箔等之金屬箔，對此進行加熱加壓成形及層積一體化，而製作雙面金屬箔貼膜或單面金屬箔貼膜之層積體。加熱加壓條件係可以藉由製造之層積板之厚度或黏合片之樹脂組合物之種類等而適當地設定，例如可以使得溫度成為 170~210℃，壓力成為 3.5~4.0Pa，時間成為 60~150 分鐘。

此外，本實施形態之環氧樹脂組合物係藉由在其硬化

反應，聚亞苯基醚（B）之末端之苯酚性氫氧基反應於環氧化合物（A）之環氧基，並且，這些和氰酸鹽酯化合物（C）發生反應，而形成牢固之交聯構造。藉由氰酸鹽酯化合物（C）所造成之硬化物係具有良好之電特性，並且，也具有良好之耐熱性。此外，作為環氧化合物（A）係使用不含有鹵素原子之環氧化合物，為了賦予難燃性，因此，在樹脂清漆中，使用不溶解之鹵素系難燃劑，所以，能夠維持高度之耐熱性，同時，賦予難燃性。

接著，可以藉由對於像這樣製作之層積體表面之金屬箔，進行蝕刻加工等，進行電路之形成，而得到在層積體之表面來設置作為電路之導體圖案的印刷電路板。像這樣得到之印刷電路板係具有良好之介電特性，並且，具備高度之耐熱性及難燃性。

在以下，藉由實施例而更加具體地說明本發明，但是，本發明之範圍係並非限定於這些。

【實施例】

（製造例 1：藉由再分配反應所造成之數平均分子量 2500 之聚亞苯基醚（PPE1）之溶液之製造）

將甲苯 250g 加入至裝備攪拌裝置及攪拌扇葉之 2000ml 之燒瓶。藉由控制前述之燒瓶，成為內溫 90℃，同時，加入高分子量 PPE（數平均分子量 25000 之 PPE（日本 GE 塑膠（股）公司製之「Noryl 640-111」）：90g、雙酚 A：7g 和過氧化苯醌：7g，持續地進行 2 小時之攪拌，進行反應，而調製數平均分子量 2500 之聚亞苯基醚（PPE1）

之溶液（固態成分濃度 28 質量％）。此外，數平均分子量係藉由凝膠滲透色譜法（GPC）而測定之苯乙烯換算值。

（製造例 2：藉由聚合所得到之數平均分子量 2500 之聚亞苯基醚（PPE2）之溶液之製造）

在甲苯，於 80℃，溶解日本 GE 塑膠（股）公司製之 SA120（數平均分子量 2500 之 PPE），調製數平均分子量 2500 之聚亞苯基醚（PPE2）之溶液（固態成分濃度 28 質量％）。

（製造例 3：數平均分子量 4000 之聚亞苯基醚（PPE3）之溶液之製造）

除了成為雙酚 A：3.6g、過氧化苯醌：3.6g 以外，藉由相同於製造例 1，進行反應，而調製數平均分子量 4000 之聚亞苯基醚（PPE3）之溶液（固態成分濃度 28 質量％）。

（實施例 1～11、比較例 1～4）

首先，整理及顯示使用於本實施例之原材料。

（環氧化合物）

• 二環戊二烯型環氧化合物、數平均分子量（Mn）550 之 EPICLON HP7200（大日本油墨化學工業（股）公司製）

• 雙酚 F 型環氧化合物、Mn350 之 EPICLON 830S（大日本油墨化學工業（股）公司製）

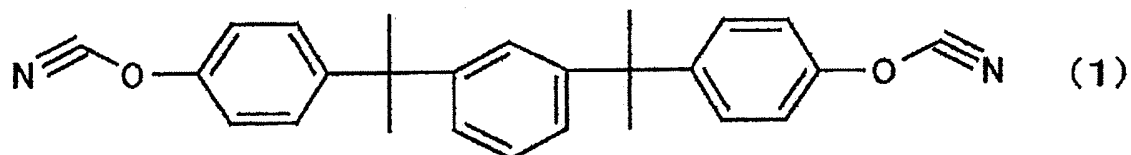
• 四溴雙酚 A 型環氧化合物、Mn800 之 EPICLON 153（大日本油墨化學工業（股）公司製）

• 雙酚 A 型環氧化合物、Mn1500 之 EPICLON 3050（大日本油墨化學工業（股）公司製）

(氰酸鹽酯化合物)

- 2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷 (LONZA 日本公司製之 BandCy)

- 藉由下列之化學式(1)所示之氰酸鹽酯化合物 (Huntsman 日本公司製之 XU366)



(難燃劑)

- 不溶解於甲苯之乙烯雙(五溴苯基) (ALBEMARLE 日本公司製之 SAYTEX 8010、融點：350°C)

- 不溶解於甲苯之乙烯雙四溴酞醯亞胺 (ALBEMARLE 日本公司製之 BT-93、融點：456°C)

- 不溶解於甲苯之雙(三溴苯氧基)乙烷 (Great Lakes 公司製之 FF-680、融點：225°C)

- 溶解於甲苯之四溴雙酚 A (ALBEMARLE 日本公司製之 SAYTEX CP-2000、融點：181°C)

- 溶解於甲苯之溴化聚苯乙烯 (ALBEMARLE 日本公司製之 SAYTEX HP-7010、融點：182°C)

(硬化觸媒)

- 辛酸鋅 (大日本油墨化學工業(股)公司製、鋅濃度：18%)

- 2-乙基-4-甲基咪唑 (2E4MZ) (四國化成(股)公司製)

(無機填料)

- 無表面處理之球狀二氧化矽 (SiO_2) S025R (ADMATECHS 公司製)
- 表面處理之球狀二氧化矽 A SC-2500-SEJ (環氧矽烷形式之矽烷偶合劑處理、ADMATECHS 公司製)
- 表面處理之球狀二氧化矽 B SC-2500-GRJ (環氧矽烷形式之矽烷偶合劑處理、ADMATECHS 公司製)
- 表面處理之球狀二氧化矽 C SC-2500-SXJ (胺基矽烷形式之矽烷偶合劑處理、ADMATECHS 公司製)
- 表面處理之球狀二氧化矽 D SC-2500-SVJ (乙烯基矽烷形式之矽烷偶合劑處理、ADMATECHS 公司製)
- 表面處理之球狀二氧化矽 E SC-2500-SYJ (丙烯氧化矽烷形式之矽烷偶合劑處理、ADMATECHS 公司製)

[樹脂清漆之調製]

加熱聚亞苯基醚之甲苯溶液至 90°C 為止，在正如表 1 所記載之練合比例而添加環氧化合物和氰酸鹽酯化合物之後，進行 30 分鐘之攪拌而完全地溶解。接著，還藉由添加硬化觸媒、難燃劑及無機填料，以球磨機，來進行分散，而得到樹脂清漆。此外，實施例之難燃劑係皆不溶解，以 $1\sim 10\mu\text{m}$ 之平均粒徑，來分散於樹脂清漆中。

接著，藉由在得到之樹脂清漆含浸於玻纖布（日東紡織（股）公司製之「WEA116E」）之後，於 150°C ，進行 3~5 分鐘之加熱乾燥，而得到黏合片。

接著，藉由重疊及層積得到之各個黏合片 6 片，並且，在其兩外層，分別配置銅箔（古河電路箔公司製之 F2-WS：

18 μm)，以溫度 220°C、壓力 3MPa 之條件，來進行加熱加壓，而得到厚度 0.75mm 之銅貼膜層積板。

使用得到之黏合片及銅貼膜層積板而進行下列之評價。

(黏合片之流動性評價)

準備以 2mm 間距之間隔來形成 1000 個之孔直徑 0.3mm 之連通孔的縱長 150mm、橫寬 100mm、厚度 0.8mm 之尺寸之芯材。接著，在前述芯材之單面，依照其順序地層積得到之黏合片及銅箔，在其他單面，僅層積銅箔。接著，以 220°C \times 2 小時、壓力 3MPa 之條件，藉由加熱沖壓而成形前述之層積體。接著，在 1000 個孔中，計算填充完畢之孔個數而求出其比例。

(烤爐耐熱性)

在按照 JIS C 6481 之規格而將切出成為既定大小之銅貼膜層積板放置於設定成為既定溫度之恆溫槽 1 小時之後，取出銅貼膜層積板。接著，求出在以目視來觀察處理之試驗片而並無產生膨脹時之最高溫度。

(吸濕耐熱性)

在將按照 JIS C 6481 所製作之試驗片於 121°C、2 大氣壓之高壓鍋中而進行 120 分鐘之處理後，在 260°C 之錫槽浸漬 20 秒鐘時，判定在銅箔及層積板無產生膨脹和剝離時，成為「良」，產生膨脹或剝離時，成為「不良」。

(難燃性)

對於切出成為既定大小之銅貼膜層積板之難燃性，按

照 UL 94 之燃燒試驗法而進行燃燒試驗及判定。

(介電特性)

按照 JIS C 6481 之規格而求出 1MHz 之介電率及介電耗散因數。

(熱膨脹係數)

按照 JIS C 6481 之規格而求出 Z 軸方向之熱膨脹係數。此外，以測定條件成為升溫速度 5°C / 分鐘、溫度範圍成為 75~125°C 而進行測定。

(層間密合強度)

按照 JIS C6481 之規格而測定層間密合強度。

【表 1】

實施例之編號		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
PPE	PPE1 (Mn2500、由於再分配反應)	30	30	30	20	50	30	—	—	30	30	30	30	30	30	30
	PPE2 (Mn2500、由於聚合)	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
	PPE3 (Mn4000、由於再分配反應)	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
環氧 化合物	EPICLON HP7200 (二環戊二烯型、Mn550)	45	45	45	55	25	—	45	45	45	45	45	45	45	45	—
	EPICLON 830S (雙酚 F 型、Mn350)	—	—	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	EPICLON 153 (四溴雙酚 A 型、Mn800)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45
	EPICLON 3050 (雙酚 A 型、Mn1500)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45
羧酸 鹽酯	2,2-雙(4-羧氧基苯基)丙烷 (Mn350)	25	25	25	25	25	25	25	25	—	25	25	25	25	25	25
	XU366 (Mn550)	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—	—
硬化 觸媒	辛酸鋅 (Zn 濃度 18%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	咪唑 (2E4MZ)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
難燃材	SAVTEX 8010 (mp=350°C)	25	—	—	25	25	25	25	25	25	25	25	—	—	—	—
	SAVTEX BT-93 (mp=456°C)	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	FF-680 (mp=225)	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	SAVTEX CP-2000 (mp=181°C、溶解於甲苯)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—
SAVTEX HP-7010 (mp=182°C、溶解於甲苯)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	25	
無表面處理之球狀二氧化矽		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
黏合片	流動性	100	100	100	100	99	100	100	100	100	100	100	100	95	90	100
		3.9	3.9	3.9	4.0	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	4.1	3.9	3.9
		0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.004	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.006	0.003	0.003
		270	270	260	270	270	270	260	270	270	270	260	270	230	220	250
		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
銅貼膜 層積板	介電耗散因數 (1MHz)	53	53	53	53	53	53	53	54	53	53	48	60	60	55	60
		Z-CTE $\alpha 1$ (ppm/°C)	53	53	53	53	53	53	53	54	53	53	48	60	60	55

【表 2】

樹脂組成 (質量份)		實施例之編號										
		12	13	14	15	16	17					
環氧化 化合物	PPE1 (Mn2500、由於再分配反應)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	
	EPICLON HP7200 (二環戊二烯型、Mn550)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	2,2-雙(4-氟氧基苯基)丙烷(Mn350)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	
	羧酸鹽酯											
	硬化觸媒											
	辛酸鋅(Zn 濃度 18%)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	難燃材											
	SAYTEX 8010(mp=350°C)	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	
	無表面處理之球狀二氧化矽	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	表面處理之球狀二氧化矽 A(環氧矽烷)	—	24	—	—	—	—	—	—	—	—	
表面處理之球狀二氧化矽 B(環氧矽烷)	—	—	24	—	—	—	—	—	—	—		
表面處理之球狀二氧化矽 C(胺基矽烷)	—	—	—	24	—	—	—	—	—	—		
表面處理之球狀二氧化矽 D(乙烯基矽烷)	—	—	—	—	24	—	—	—	—	—		
表面處理之球狀二氧化矽 E(丙烯基矽烷)	—	—	—	—	—	24	—	—	—	—		
黏合片	流動性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99	
	介電率(1MHz)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	介電耗散因數(1MHz)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	
	烤爐耐熱性(°C)	280	280	280	280	280	280	280	280	280	280	
	吸濕耐熱性	不良	良	良	良	不良	不良	不良	不良	不良	不良	
	難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
	Z-CTE α1(ppm/°C)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
	層間密合強度(Kgf/cm)	0.6	0.7	0.65	0.65	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	銅貼膜 層積板											

評價結果

由表 1 而得知：使用本發明之實施例 1~11 之環氧樹脂組合物而得到之銅貼膜層積板係皆耐熱性成為 260°C 以上，並且，難燃性也成為 V-0。此外，除了使用不同融點之難燃劑以外，在比較藉由相同之組成而進行評價之實施例 1~3 時，得知正如以下。也就是說，在將使用融點 300°C 以上之難燃劑之實施例 1 及實施例 2 之環氧樹脂組合物予以採用之狀態下，烤爐耐熱性係變高成為 270°C。另一方面，在將使用融點 225°C 之難燃劑之實施例 3 之環氧樹脂組合物予以採用之狀態下，烤爐耐熱性係稍微變低成為 260°C。此外，在比較使用藉由再分配反應所得到者來作為 PPE 之實施例 1 和使用藉由聚合反應所得到者來作為 PPE 之實施例 7 之耐熱性時，實施例 1 係比較高。另一方面，使用溶解於溶媒之鹵素系難燃劑之比較例 1、比較例 2 之耐熱性係變低。此外，使用溴化環氧化合物之比較例 3 以及使用溴化聚苯乙烯之比較例 4 之銅貼膜層積板係也耐熱性變低。

此外，由表 2 而得知：將練合使用環氧矽烷形式之矽烷偶合劑而進行表面處理之無機填充材之環氧樹脂組合物予以使用之實施例 13、14 以及將練合使用胺基矽烷形式之矽烷偶合劑而進行表面處理之無機填充材之環氧樹脂組合物予以使用之實施例 15 之層積板係吸濕耐熱性良好，並且，層間密合強度也變高。另一方面，將練合無進行表面處理之無機填充材之環氧樹脂組合物予以使用之實施例 12 以及將練合使用乙烯基矽烷形式或丙烯氧化矽烷形式之矽

烷偶合劑而進行表面處理之無機填充材之環氧樹脂組合物予以使用之實施例 16、17 之層積板係在吸濕時，耐熱性稍微變低。

正如以上詳細敘述的，本發明之某一局面係由含有 (A) 數平均分子量 1000 以下且不含有在一分子中具有至少 2 個環氧基之鹵素原子之環氧化合物、(B) 數平均分子量 5000 以下之聚亞苯基醚、(C) 氰酸鹽酯化合物、(D) 硬化觸媒以及 (E) 鹵素系難燃劑之樹脂清漆所組成的環氧樹脂組合物，其特徵在於：前述 (A) ~ (C) 成分係皆溶解於前述之樹脂清漆中，並且，前述 (E) 成分係不溶解於前述之樹脂清漆中而是分散於前述之樹脂清漆中。如果藉由此種構造的話，則藉由使用不溶解於樹脂清漆中之溶媒之鹵素系難燃劑 (E) 而抑制高溫時之鹵素之脫離，藉此而得到具有難燃性及高度之耐熱性之硬化物。

由得到具有更高之耐熱性之硬化物之方面來看的話，則作為前述之鹵素系難燃劑 (E) 係最好是由乙烯二戊溴苯、乙烯雙四溴醯亞胺、十溴二苯基氧化物、十四溴二苯氧基苯以及雙 (三溴苯氧基) 乙烷所組成之群組而選出之至少一種。

由具有特別高之耐熱性之方面來看的話，則作為前述之鹵素系難燃劑 (E) 係最好是使用融點 300°C 以上之鹵素系難燃劑，具體地說，最好是使用例如由乙烯二戊溴苯、乙烯雙四溴醯亞胺、十溴二苯基氧化物以及十四溴二苯氧基苯所組成之群組而選出之至少一種。

此外，由和前述聚亞苯基醚（B）間之相容性良好之方面來看的話，則作為前述之環氧化合物（A）係最好是使用由二環戊二烯型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、雙酚 A 型環氧化合物以及聯苯基型環氧化合物而選出之至少一種環氧化合物。

此外，作為前述之聚亞苯基醚（B）係最好是在苯酚系化合物和自由基起始劑之存在下，在溶媒中，對於數平均分子量 10000~30000 之聚亞苯基醚，進行再分配反應而得到。此種聚亞苯基醚係在分子鏈之兩末端，具有起因於有助於硬化之苯酚系化合物之所造成之氫氧基，因此，能夠維持更加高之耐熱性。

此外，由能夠維持更加高之耐熱性或流動性之方面來看的話，則最好是前述之硬化觸媒（D）係含有有機金屬鹽。

此外，由提高在加熱時之尺寸穩定性或難燃性之方面來看的話，則最好是前述之環氧樹脂組合物還含有由球狀二氧化矽、氫氧化鋁和氫氧化鎂所組成之群組而選出之至少一種之無機填充材（F）之狀態。

由即使是在使用環氧樹脂組合物所得到之金屬貼膜層積板之吸濕時也使得耐熱性變高並且層間剝離強度也變高之傾向發生之方面來看的話，則作為無機填充材（F）係最好是進行由環氧矽烷形式之矽烷偶合劑和胺基矽烷形式之矽烷偶合劑而選出之至少一種矽烷偶合劑之處理之球狀二氧化矽。

此外，本發明之另一局面係前述環氧樹脂組合物含浸

於纖維質基材而進行硬化來得到之黏合片。

此外，本發明之另一局面係在前述黏合片，層積金屬箔，進行加熱加壓成形而得到之金屬貼膜層積板。

此外，本發明之另一局面係藉由呈部分地除去前述金屬貼膜層積板之表面之金屬箔而形成電路所得到之印刷電路板。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明之目的係提供一種在包含環氧化合物、低分子量之苯酚變性聚亞苯基醚和氰酸鹽化合物來作為必要成分之環氧樹脂組合物而能夠維持難燃性同時具備高耐熱性且介電特性良好的環氧樹脂組合物。

用以解決前述目的之本發明之環氧樹脂組合物，係由含有 (A) 數平均分子量 1000 以下且不含有在一分子中具有至少 2 個環氧基之鹵素原子之環氧化合物、(B) 數平均分子量 5000 以下之聚亞苯基醚、(C) 氰酸鹽酯化合物、(D) 硬化觸媒以及 (E) 鹵素系難燃劑之樹脂清漆所組成的熱固性樹脂組合物，其特徵在於：前述 (A) ~ (C) 成分係皆溶解於前述之樹脂清漆中，並且，前述 (E) 成分係不溶解於前述之樹脂清漆中而是分散於前述之樹脂清漆中。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種環氧樹脂組合物，係由含有 (A) 數平均分子量 1000 以下且不含有一分子中具有至少 2 個環氧基之鹵素原子之環氧化合物、(B) 數平均分子量 5000 以下之聚亞苯基醚、(C) 氰酸鹽酯化合物、(D) 硬化觸媒以及 (E) 鹵素系難燃劑之樹脂清漆所組成的熱固性樹脂組合物，

其特徵在於：

前述 (A) ~ (C) 成分係皆溶解於前述之樹脂清漆中，並且，前述 (E) 成分係不溶解於前述之樹脂清漆中而是分散於前述之樹脂清漆中。

2. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組合物，其中，前述之鹵素系難燃劑 (E) 係由乙烯二戊溴苯、乙烯雙四溴醯亞胺、十溴二苯基氧化物、十四溴二苯氧基苯以及雙(三溴苯氧基)乙烷所組成之群組而選出之至少一種。

3. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組合物，其中，前述之鹵素系難燃劑 (E) 之融點係 300°C 以上。

4. 如申請專利範圍第 3 項之環氧樹脂組合物，其中，前述之融點 300°C 以上之鹵素系難燃劑 (E) 係由乙烯二戊溴苯、乙烯雙四溴醯亞胺、十溴二苯基氧化物以及十四溴二苯氧基苯所組成之群組而選出之至少一種。

5. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組合物，其中，前述之環氧化合物 (A) 係由二環戊二烯型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、雙酚 A 型環氧化合物以及聯苯基型環氧化合物而選出之至少一種環氧化合物。

6. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組合物，其中，前述之聚亞苯基醚（B）係在溶媒中，在苯酚系化合物和自由基起始劑之存在下，對於數平均分子量 10000~30000 之聚亞苯基醚，進行再分配反應而得到。

7. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組合物，其中，前述之硬化觸媒（D）係含有有機金屬鹽。

8. 如申請專利範圍第 1 項之環氧樹脂組合物，其中，還含有無機填充材（F）。

9. 如申請專利範圍第 8 項之環氧樹脂組合物，其中，無機填充材（F）係由球狀二氧化矽、氫氧化鋁和氫氧化鎂所組成之群組而選出之至少一種。

10. 如申請專利範圍第 9 項之環氧樹脂組合物，其中，無機填充材（F）係進行由環氧矽烷形式之矽烷偶合劑和胺基矽烷形式之矽烷偶合劑而選出之至少一種矽烷偶合劑之處理之球狀二氧化矽。

11. 一種黏合片，其特徵在於：申請專利範圍第 1 項所述之環氧樹脂組合物含浸於纖維質基材，進行硬化而得到。

12. 一種金屬貼膜層積板，其特徵在於：在申請專利範圍第 11 項所述之黏合片，層積金屬箔，進行加熱加壓成形而得到。

13. 一種印刷電路板，其特徵在於：藉由呈部分地除去申請專利範圍第 12 項所述之金屬貼膜層積板之表面之金屬箔而形成電路所得。

七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無