



(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 201510018 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：103142210

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 06 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C08K5/5313 (2006.01)

C08K5/3415 (2006.01)

C08K5/3492 (2006.01)

C08G59/56 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

B32B15/092 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/25

日本

2007-332857

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：土川信次 TSUCHIKAWA, SHINJI (JP)；秋山雅則 AKIYAMA, MASANORI (JP)；
小竹智彥 KOTAKE, TOMOHIKO (JP)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

熱硬化性樹脂組成物及使用其之預漬體與層合板

(57)摘要

本發明提供一種含有(A)2 取代次膦酸之金屬鹽、(B)分子中具有 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物、(C)6-取代胍胺化合物或雙氰胺及(D)一分子中具有至少 2 個環氧基之環氧樹脂之熱硬化性樹脂組成物及使用其之預浸體與層合板。將本發明之熱硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材所得之預浸體、及將該預浸體加以層合成形後所製造之層合板，係在銅箔黏著性、玻璃轉移溫度、焊接耐熱性、吸濕性、難燃性、相對介電常數以及介電損耗角正切的全項目中能取得均衡，故作為電子設備用印刷線路板為有用者。

201510018

發明摘要

申請案號：107142210

申請日：2008 年 06 月 25 日 ※IPC 分類：C08K 5/5313 (2006.01)

原申請案號：97123721

【發明名稱】(中文)

熱硬化性樹脂組成物及使用其之預浸體與層合板

【中文】

本發明提供一種含有(A)2 取代次膦酸之金屬鹽、(B)分子中具有 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物、(C)6-取代胍胺化合物或雙氰胺及(D)一分子中具有至少 2 個環氧基之環氧樹脂之熱硬化性樹脂組成物及使用其之預浸體與層合板。將本發明之熱硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材所得之預浸體、及將該預浸體加以層合成形後所製造之層合板，係在銅箔黏著性、玻璃轉移溫度、焊接耐熱性、吸濕性、難燃性、相對介電常數以及介電損耗角正切的全項目中能取得均衡，故作為電子設備用印刷線路板為有用者。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【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)

熱硬化性樹脂組成物及使用其之預漬體與層合板

【技術領域】

本發明有關熱硬化性樹脂組成物及使用其之預浸體（prepreg）與層合板，該熱硬化性樹脂組成物在金屬箔黏著性、耐熱性、耐濕性、難燃性、附有金屬之耐熱性以及介電特性（相對介電常數、介電損耗角正切）的全項目中能取得均衡，且毒性低、安全性和作業環境優異，很適合使用於電子部件等。

【先前技術】

熱硬化性樹脂，係由於其特有的交聯構造能呈現高的耐熱性和尺寸穩定性之故，被廣泛採用於電子部件等需要高的信賴性之領域，特別是在覆銅箔層合板和層間絕緣材料中，由於近年來對高密度化之需要，因此亦必須具備用以形成微細線路之高銅箔黏著性、和當藉由鑽頭或沖孔進行開孔等加工時的加工性。

又，由於近年來的環境保護問題之故，需要使用無鉛焊料之電子部件的裝配和藉由無鹵素之難燃化，因此必須具備較習知者為高的耐熱性及難燃性。再者，為了製品的安全性和作業環境的改善，盼望開發一種僅由毒性低的成分所構成且不會發生毒性氣體等之熱硬化性樹脂組成物。

雙馬來醯亞胺化合物，係一種介電特性、難燃性、耐熱

性優異的熱硬化性樹脂用的硬化劑，惟由於周知的雙馬來醯亞胺化合物不具有與環氧樹脂的硬化反應性之故，如直接使用於環氧硬化系的熱硬化性樹脂時，有耐熱性不足之問題。亦即，曾有關於不使用有機溶劑而藉由加熱混練而製造雙馬來醯亞胺化合物與胺基苯酚的加成物並使用之熱硬化性樹脂之事例（參考例如，專利文獻 1、專利文獻 2）之揭示，惟雙馬來醯亞胺化合物與胺基苯酚的加成物的收率較低，如將此等作為覆銅箔層合板和層間絕緣材料使用時，則耐熱性和加工性等不足。

又，屬於熱硬化性樹脂之三聚氰胺樹脂和胍胺（guanamine）化合物，係黏著性、難燃性及耐熱性優異者，惟對有機溶劑中的溶解性不足，如不多量使用毒性強的 N,N-二甲基甲醯胺等含有氮原子之有機溶劑，則難於製作熱硬化性樹脂組成物，且有保存穩定性不足之問題。又，經使用此等熱硬化性樹脂而得之覆銅箔層合板和層間絕緣材料，在製造電子部件等時，有污染電鍍液等各種藥液之問題。

作為用以解決此等問題者，周知有關於使用三聚氰胺樹脂和胍胺化合物之熱硬化性樹脂之多項事例（參考例如，專利文獻 3 至 7）。

然而，此等係使用甲醛等醛類而使三聚氰胺樹脂或胍胺化合物縮合而得之熱硬化性樹脂，其雖然經改良對有機溶劑中的溶解性，惟由於熱分解溫度較低而會產生毒性的分解氣體之故會使作業環境惡化，或對近年來所要求之無鉛焊料的耐熱性和附有銅之耐熱性方面不足。又，於微細的加工處理、

線路形成中，其銅箔黏著性和可撓曲性、韌性不足，以致電路圖型（circuit pattern）會發生斷線和剝離，當使用鑽頭和沖孔而進行開孔等加工時，會發生龜裂等故障。

又，曾有關於羥甲基化胍胺樹脂之事例（參考例如，專利文獻 8）之揭示，惟此等亦與上述者同樣，存有耐熱性和黏著性、加工性等問題。

再者，亦有關於使用在不使用有機溶劑之下所製造之雙馬來醯亞胺化合物與胺基安息香酸的加成物、苯胍胺（benzoguanamine）甲醛縮合物等之熱硬化性樹脂之事例（參考例如，專利文獻 9）之揭示，惟熱分解溫度較低，且對近年來所要求之無鉛焊料的耐熱性和附有銅之耐熱性方面不足。

又，作為非鹵素系的難燃劑而一般所使用之含磷化合物而言，可例舉：紅磷、磷酸三苯酯等可溶性磷酸酯化合物、含磷環氧樹脂等反應性含磷化合物以及聚磷酸銨等，惟已知經使用此等而得之熱硬化性樹脂，會顯著降低介電特性（介電係數、介電損耗角正切）、耐熱性、耐濕性、耐電蝕性等之事實。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

專利文獻 1：日本特公昭 63-34899 號公報

專利文獻 2：日本特開平 6-32969 號公報

專利文獻 3：日本特公昭 62-46584 號公報

專利文獻 4：日本特開平 10-67942 號公報

專利文獻 5：日本特開 2001-11672 號公報

專利文獻 6：日本特開平 02-258820 號公報

專利文獻 7：日本特開平 03-145476 號公報

專利文獻 8：日本特公昭 62-61051 號公報

專利文獻 9：日本特公平 6-8342 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

鑑於如此現狀，本發明之目的在於提供一種在金屬箔黏著性、耐熱性、耐濕性、難燃性、附有金屬之耐熱性、相對介電常數以及介電損耗角正切的全項目中能取得均衡之熱硬化性樹脂組成物及使用其之預浸體與層合板。

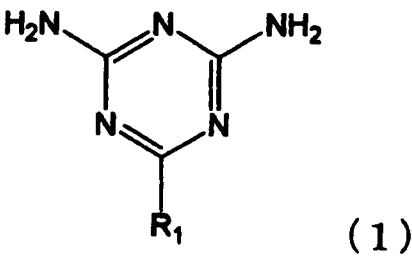
[解決問題之技術手段]

本發明人等，爲了達成前述目的而專心研究之結果發現，含有 2 取代次膦酸（phosphinic acid）的金屬鹽、馬來醯亞胺化合物、6-取代胍胺化合物或雙氰胺（dicyandiamide）、以及環氧樹脂之熱硬化性樹脂組成物係合乎上述目的者，而可作爲層合板用熱硬化性樹脂組成物而有利使用之事實。本發明係基於此種心得所完成者。

亦即，本發明，係提供下述熱硬化性樹脂組成物、預浸體以及層合板者。

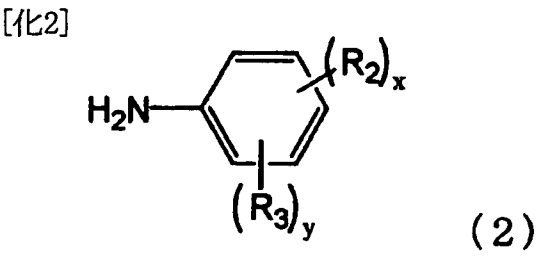
1. 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵係含有：（A）2 取代次膦酸之金屬鹽、（B）分子中具有 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物、（C）下述一般式（1）所示之 6-取

代胍胺化合物或雙氰胺及 (D) 一分子中具有至少 2 個環氧基之環氧樹脂，
[化1]



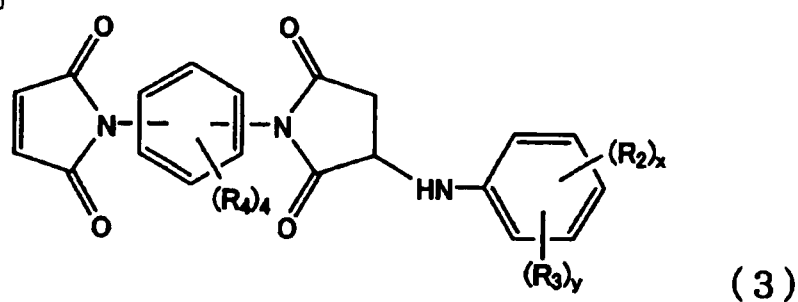
(式中， R_1 表示苯基、甲基、烯丙基、乙烯基、丁基、甲氧基或苄氧基)。

2. 如上述 1 的熱硬化性樹脂組成物，其中 (B) 分子中具有 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物係含有：(b-1) 1 分子中具有至少 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物與 (b-2) 下述一般式 (2) 所示之具有酸性取代基之胺化合物在有機溶劑中之反應生成物之以下述一般式 (3) 或一般式 (4) 所示之具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之化合物，



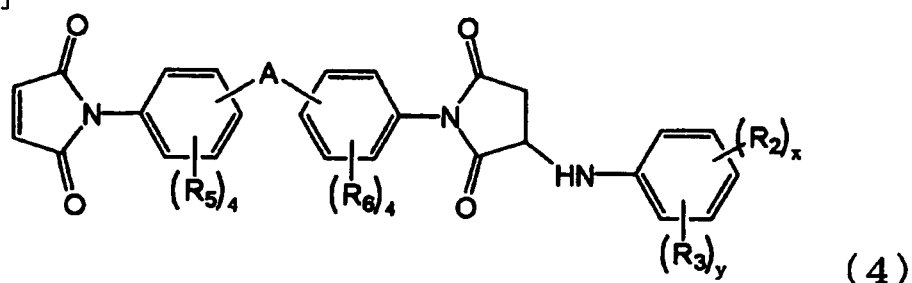
(式中， R_2 係各自獨立為選自羥基、羧基及磺酸基之酸性取代基， R_3 係各自獨立為氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， x 為 1~5 之整數， y 為 0~4 之整數，且 x 與 y 之和為 5)

[化3]



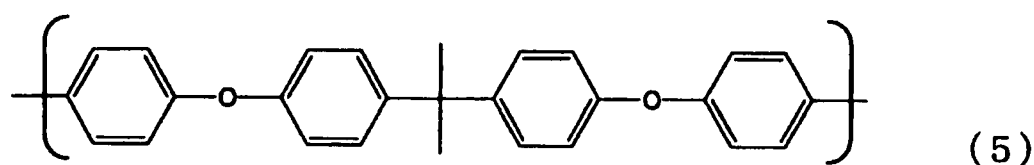
(式中， R_2 、 R_3 、 x 及 y 表示與一般式 (2) 中相同者， R_4 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子)

[化4]



(式中， R_2 、 R_3 、 x 及 y 表示與一般式 (2) 中相同者， R_5 及 R_6 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， A 為伸烷基、亞烷基、醚基、磺醯基或下式 (5) 所示之基)。

[化5]



3. 一種預浸體，其係將上述 1 或 2 之熱硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材後，進行 B 階段 (B-stage) 化而得到。

4. 一種層合板，其係使上述 3 之預浸體層合成形而得到。

5. 如上述 4 之層合板，其係於預浸體之至少一面重疊金屬箔後經加熱加壓成形所得到之覆金屬箔層合板。

[發明之效果]

本發明之熱硬化性樹脂組成物，係於金屬箔黏著性、耐熱性、耐濕性、難燃性、附有金屬之耐熱性、相對介電常數以及介電損耗角正切的全項目中能取得均衡者，又，係毒性低、安全性和作業環境亦優異者。

因此，藉由本發明，使用該熱硬化性樹脂組成物，即可提供具有優異的性能之預浸體和層合板等。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為表示將製造例 2 中所得之馬來醯亞胺化合物（B-2）之溶液藉由 GPC 所分析之結果之氣相層析圖表。

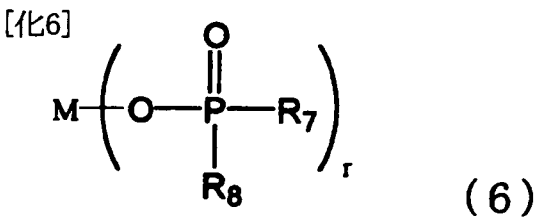
【實施方式】

[發明之最佳實施形態]

以下，就本發明，加以詳細說明。

本發明之熱硬化性樹脂組成物之特徵係含有：(A) 2 取代次膦酸之金屬鹽、(B) 分子中具有 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物、(C) 一般式 (1) 所示之 6-取代胍胺化合物或雙氰胺及 (D) 1 分子中具有至少 2 個環氧基之環氧樹脂。

首先，(A) 成分之 2 取代次膦酸之金屬鹽，可以下述一般式 (6) 表示。



（式中，R₇ 及 R₈ 係各自獨立為選自碳數 1～5 的脂肪族烴基或芳香族烴基；M 為選自 Li（鋰）、Na（鈉）、K（鉀）、Mg（鎂）、Ca（鈣）、Sr（銻）、Ba（鋇）、Al（鋁）、Ge（鍺）、Sn（錫）、Sb（銻）、Bi（鉍）、Zn（鋅）、Ti（鈦）、Zr（鋯）、Mn（錳）、Fe（鐵）以及 Ce（鈾）之金屬，而 r 為 1～9 之數）。

此種 2 取代次磷酸之金屬鹽，可依日本特開 2001-2686 號所記載之方法而製造。又，可依商業性方式從德國 Clariant 公司取得。如將此 2 取代次磷酸之金屬鹽作為必須成分，則可賦與優異的難燃性、低介電特性以及耐熱耐濕性。

一般式（6）的金屬 M 而言，從可增多化合物中的磷含量和耐濕性來看，較佳為 Al 或 Na，從低介電特性來看，特佳為 Al。

又，一般式（6）之 R₉ 及 R₁₀ 而言，從可增多化合物中的磷含量來看，較佳為碳數 1～5 之脂肪族烴基，特佳為甲基、乙基或丙基。

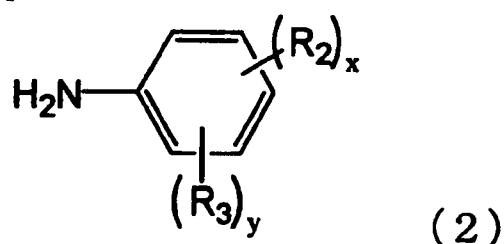
（B）成分之分子中具有 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物而言，作為 1 分子中具有 1 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物，可例舉：N-苯基馬來醯亞胺及 N-羥

基苯基馬來醯亞胺，惟較佳為 1 分子中具有 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物。

1 分子中具有 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物而言，可例舉：雙（4-馬來醯亞胺苯基）甲烷、聚（馬來醯亞胺苯基）甲烷、雙（4-馬來醯亞胺苯基）醚、雙（4-馬來醯亞胺苯基）砜、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、間伸苯基雙馬來醯亞胺、2,2-雙[4-（4-馬來醯亞胺苯氧）苯基]丙烷等，此等中，從反應率高、可更高耐熱化來看，較佳為雙（4-馬來醯亞胺苯基）甲烷、間伸苯基雙馬來醯亞胺及雙（4-馬來醯亞胺苯基）砜，從廉價來看，更佳為間伸苯基雙馬來醯亞胺及雙（4-馬來醯亞胺苯基）甲烷，從對溶劑的溶解性來看，特佳為雙（4-馬來醯亞胺苯基）甲烷。

再者，（B）成分而言，使（b-1）如上述之 1 分子中具有至少 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物與（b-2）下述一般式（2）所示之具有酸性取代基之胺化合物在有機溶劑中進行反應後所製造之具有酸性取代基及不飽和馬來醯亞胺基之化合物很適合使用。

[化7]



(式中， R_2 係各自獨立為選自羥基、羧基及磺酸基之酸性取代基， R_3 各自獨立為氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， x 為 1~5 之整數， y 為 0~4 之整數，且 x 與 y 之和為 5)。

(b-2) 一般式 (2) 所示之胺化合物而言，可例舉：間胺基苯酚、對胺基苯酚、鄰胺基苯酚、對胺基安息香酸、間胺基安息香酸、鄰胺基安息香酸、鄰胺基苯磺酸、間胺基苯磺酸、對胺基苯磺酸、3,5-二羥基苯胺、3,5-二羧基苯胺等，此等之中，從溶解性或合成的收率來看，較佳為間胺基苯酚、對胺基苯酚、對胺基安息香酸、間胺基安息香酸以及 3,5-二羥基苯胺，從耐熱性來看，較佳為鄰胺基苯酚、間胺基苯酚以及對胺基苯酚，從介電特性來看，特佳為對胺基苯酚。

(b-1) 之馬來醯亞胺化合物與 (b-2) 之胺化合物之使用量比，較佳係 (b-1) 之馬來醯亞胺化合物之馬來醯亞胺基當量與 (b-2) 之胺化合物之 $-NH_2$ 基換算之當量之間的當量比在依次式所示之範圍：

$$1.0 \leq (\text{馬來醯亞胺基當量}) / (-NH_2 \text{ 基換算之當量}) \leq 10.0$$

，更佳為該當量比在 2.0~10.0 的範圍。如將該當量比作成上述範圍內，則不致於發生對溶劑的溶解性不足、或引起凝膠化、或熱硬化性樹脂的耐熱性降低。

於此反應中所使用之有機溶劑並不特別加以限定，惟可

例舉：乙醇、丙醇、丁醇、甲基溶纖素、丁基溶纖素、丙二醇一甲醚等醇系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑，四氫呋喃等醚系溶劑，甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族系溶劑，二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等含氮溶劑，二甲基亞砷等含硫溶劑，而可以 1 種或混合 2 種以上使用。

此等有機溶劑中，從溶解性來看，較佳為環己酮、丙二醇一甲醚以及甲基溶纖素，從低毒性來看，更佳為環己酮及丙二醇一甲醚，而特佳為揮發性高而於預浸體製造時難於作為殘留溶劑而殘留之丙二醇一甲醚。

有機溶劑之使用量，係對（b-1）的馬來醯亞胺化合物與（b-2）的胺化合物的總和 100 質量份，較佳為作成 10～1000 質量份、更佳為作成 100～500 質量份、特佳為作成 200～500 質量份。

如將有機溶劑之使用量作成 10 質量份以上，則溶解性將成為充分，而如作成 1000 質量份以下，則反應時間不致於過長。

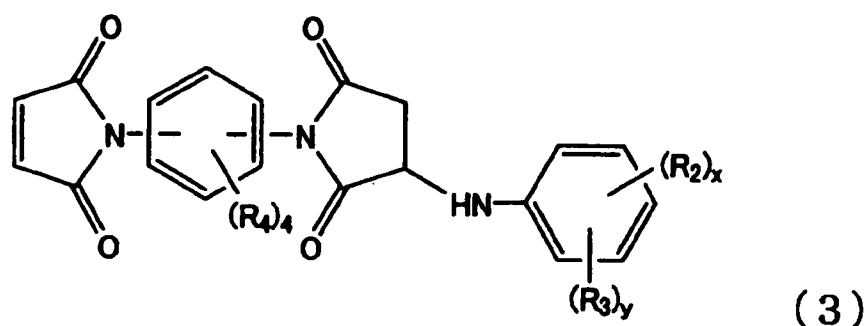
反應溫度較佳為 50～200℃、更佳為 100～160℃。反應時間較佳為 0.1～10 小時、更佳為 1～8 小時。

於此反應中，需要時可任意使用反應觸媒。反應觸媒並不特別加以限制，惟可例舉：三乙基胺、吡啶、三丁基胺等胺類，甲基咪唑、苯基咪唑等咪唑類，三苯基膦等磷系觸媒

等，可以 1 種或混合 2 種以上使用。

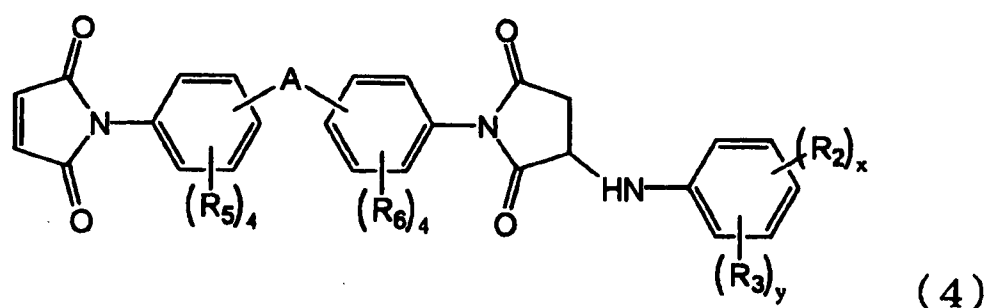
由此反應，例如，作為 (b-1) 的馬來醯亞胺化合物而使用 (4-馬來醯亞胺苯基) 化合物，而使其與 (b-2) 的胺化合物反應，即可合成下述一般式 (3) 或一般式 (4) 所示之具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之化合物。

[化8]



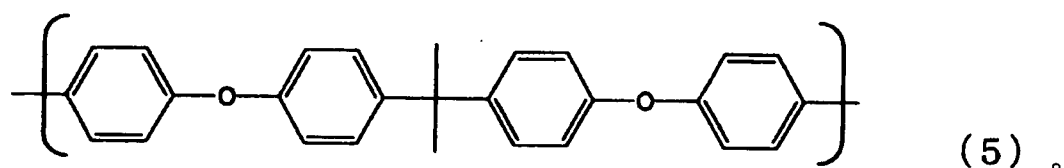
(式中， R_2 、 R_3 、 x 及 y 表示與一般式 (2) 中相同者， R_4 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子)

[化9]



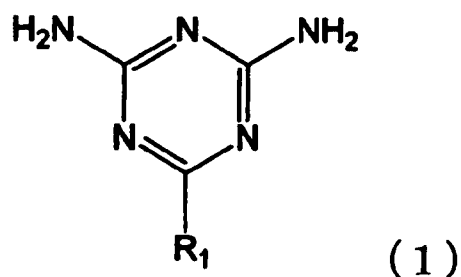
(式中， R_2 、 R_3 、 x 及 y 表示與一般式 (2) 中相同者， R_5 及 R_6 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， A 為伸烷基、亞烷基、醚基、磺醯基或下式 (5) 所示之基)

[化10]



(C) 成分，係下述一般式 (1) 所示之 6-取代胍胺化合物或雙氰胺。一般式 (1) 所示之 6-取代胍胺化合物而言，可例舉：簡稱為苯胍胺之 2,4-二胺基-6-苯基-s-三吡、簡稱為乙醯基胍胺之 2,4-二胺基-6-甲基-s-三吡、2,4-二胺基-6-乙炔基-s-三吡等，此等之中，更佳為反應率高、能使其高耐熱性化及低相對介電常數化之苯胍胺及 2,4-二胺基-6-乙炔基-s-三吡，從廉價及對溶劑的溶解性良好來看，特佳為苯胍胺。又，從清漆的保存安定性優異、能使其高耐熱性化及低相對介電常數化、且廉價來看，雙氰胺亦為特佳。亦可併用一般式 (1) 所示之 6-取代胍胺化合物及雙氰胺。

[化11]



(式中， R_1 表示苯基、甲基、烯丙基、乙炔基、丁基、甲氧基或苄氧基)。

(D) 成分，只要是 1 分子中具有 2 個以上之環氧基之環氧樹脂，則並不特別加以限定，可例舉：雙酚 A 系、雙酚 F

系、聯苯系、酚醛清漆系、多官能酚系、萘系、脂環式系以及醇系等的縮水甘油醚、縮水甘油胺系與縮水甘油酯系等，而可以 1 種或混合 2 種以上使用。

此等之中，從介電特性、耐熱性、耐濕性以及金屬箔黏著性來看，較佳為雙酚 F 型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、含萘環之環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、聯苯芳烷型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂以及甲苯酚酚醛清漆型環氧樹脂，從具有介電特性和高的玻璃轉移溫度來看，更佳為二環戊二烯型環氧樹脂、聯苯芳烷型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂以及苯酚酚醛清漆型環氧樹脂，從耐濕耐熱性來看，特佳為苯酚酚醛清漆型環氧樹脂及二環戊二烯型環氧樹脂。

本發明之熱硬化性樹脂組成物中的 (A) 成分之含量，係相對於固體成分換算之 (B) ~ (D) 成分的質量總和 100 質量份，較佳為作成 1~99 質量份、更佳為作成 5~70 質量份、特佳為作成 5~50 質量份。如將 (A) 成分之含量作成 1 質量份以上，則難燃性可獲改善，作成 98 質量份以下，則耐熱性和黏著性不致於降低。

本發明之熱硬化性樹脂組成物中的 (B) ~ (D) 成分之含量，係作為固體成分換算之 (B) ~ (D) 成分的質量總和 100 質量份中的質量，較佳為作成下述之方式。

(B) 成分較佳為作成 1~98.9 質量份、更佳為作成 20~98.9 質量份、特佳為作成 20~90 質量份。如將 (B) 成分

之含量作成 1 質量份以上，則難燃性和黏著性、介電特性將獲改善，又作成 98.9 質量份以下，則耐熱性不致於降低。

(C) 成分較佳為作成 0.1~50 質量份、更佳為作成 0.5~50 質量份、特佳為作成 0.5~30 質量份。如將 (C) 成分之含量作成 0.1 質量份以上，則溶解性和介電特性可獲改善，又作成 50 質量份以下，難燃性不致於降低。

(D) 成分較佳為作成 1~80 質量份、更佳為作成 10~70 質量份、特佳為作成 20~60 質量份。如將 (D) 成分之含量作成 1 質量份以上，則耐熱性和難燃性、或作為預浸體使用時成形性可獲改善，又作成 80 質量份以下，則介電特性不致於降低。

本發明之熱硬化性樹脂組成物中，可作為 (E) 成分而併用環氧樹脂的硬化劑或硬化促進劑。環氧樹脂的硬化劑之例而言，可舉：馬來酸酐、馬來酸酐共聚物等酸酐，二胺基二苯基甲烷等胺化合物，苯酚酚醛清漆、甲苯酚酚醛清漆等酚化合物等。又，環氧樹脂的硬化促進劑之例而言，可舉：咪唑類及其衍生物、三級胺類以及四級銨鹽等。此等之中，較佳為耐熱性可獲改善之馬來酸酐共聚物，由於能使其低相對介電常數化之故更佳為從苯乙烯或乙烯、丙烯、異丁烯等的碳原子及氫原子所構成之聚合性單體與馬來酸酐的共聚合樹脂，從對溶劑的溶解性和與所調配之樹脂的相溶性來看，特佳為苯乙烯與馬來酸酐、或異丁烯與馬來酸酐的共聚合樹脂

。

(E) 成分之含量，係相對於固體成分換算之 (B) ~ (D) 成分的質量總和 100 質量份、較佳為作成 0 至 50 質量份、更佳為作成 5 ~ 40 質量份、特佳為作成 5 ~ 30 質量份。如將 (E) 成分的含量作成 50 質量份以下，則成形性和黏著性、難燃性不致於降低。

本發明之熱硬化性樹脂中，可作為 (F) 成分而任意含有無機填充劑。無機填充劑之例而言，可舉：二氧化矽、雲母、滑石、玻璃的短纖維或微粉末及中空玻璃、三氧化錫、碳酸鈣、石英粉末、氫氧化鋁、氫氧化鎂等，此等之中，從介電特性、耐熱性、難燃性來看，較佳為二氧化矽、氫氧化鋁以及氫氧化鎂，從廉價來看，更佳為二氧化矽及氫氧化鋁。

(F) 成分之含量，係相對於固體成分換算之 (B) ~ (D) 成分的質量總和 100 質量份、較佳為作成 0 ~ 300 質量份、更佳為作成 20 ~ 200 質量份、特佳為作成 20 ~ 150 質量份。如將 (F) 成分之含量作成 300 質量份以下，則成形性和黏著性不致於降低。

再者，本發明之熱硬化性樹脂組成物中，可在不影響作為樹脂組成物之熱硬化性的性質之程度，任意含有周知之熱可塑性樹脂、彈性體 (elastomer)、難燃劑、有機填充劑等。

熱可塑性樹脂之例而言，可舉：聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚伸苯基醚樹脂、苯氧樹脂、聚碳酸酯

樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、二甲苯樹脂、石油樹脂、聚矽氧樹脂等。

彈性體之例而言，可舉：聚丁二烯、聚丙烯腈、環氧改性聚丁二烯、馬來酸酐改性聚丁二烯、苯酚改性聚丁二烯、羥基改性聚丙烯腈等。

難燃劑之例而言，可舉：含有溴或氯之含鹵素系難燃劑、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸參（二氯丙酯）、磷腈（phosphazene）、紅磷等磷系難燃劑，三氧化銻、氫氧化鋁、氫氧化鎂等無機物的難燃劑等。此等的難燃劑之中，從環境上來看，較佳為屬於非鹵素系難燃劑的磷系難燃劑、無機物的難燃劑等。又，從廉價且與難燃性、耐熱性等其他特性之兩立來看，特佳為併用磷系難燃劑與氫氧化鋁等無機物之難燃劑而使用。

有機填充劑之例而言，可舉：聚矽氧粉末、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚伸苯基醚等有機物粉末等。

又，本發明之熱硬化性樹脂組成物中，可作為稀釋溶劑而任意使用有機溶劑。該有機溶劑並不特別加以限制，惟可例舉：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑，甲基溶纖素等醇系溶劑，四氫呋喃等醚系溶劑，甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族系溶劑等，而可以 1 種或混合 2 種以上使用。

再者，亦能對該熱硬化性樹脂組成物而任意含有紫外線吸收劑、抗氧化劑、光聚合引發劑、螢光增白劑以及密著性改善劑等，並不特別加以限制，惟可例舉：苯并三唑系等紫外線吸收劑，受阻酚（*hindered phenol*）系或苯乙烯化酚等抗氧化劑，二苯基酮類、苄基縮酮類、噻噸酮系等光聚合引發劑，二苯乙烯（*stilbene*）衍生物等螢光增白劑，脲矽烷等脲化合物，矽烷偶合劑等密著性改善劑等。

本發明之預浸體，係經將本發明之熱硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材後，進行 B 階段（*B-stage*）化而得到者。亦即，將本發明之熱硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材後，藉由加熱而進行半硬化（B 階段化）以製造本發明之預浸體。以下，就本發明之預浸體加以詳述。

本發明之預浸體所用之基材，可使用各種電氣絕緣材料用層合板所用之周知者。其材質之例而言，可舉：E 玻璃、D 玻璃、S 玻璃以及 Q 玻璃等無機物的纖維，聚醯亞胺、聚酯以及聚四氟乙烯等有機物的纖維與此等混合物等。此等基材，具有例如，織布、不織布、粗紗（*roving*）、切股氈（*chopped strand mat*）以及表面氈（*surfacing mat*）等的形狀，但材質及形狀係依作為目的之成形物的用途和性能而加以選擇，需要時，可以單獨或組合 2 種以上的材質及形狀。

基材厚度並不特別加以限制，例如，可使用約 0.03 至 0.5mm 者，從耐熱性和耐濕性、加工性之方面來看，較佳為

經以矽烷偶合劑等表面處理者或按機械方式實施開纖處理者。如樹脂組成物對該基材之黏附量，以乾燥後的預浸體的樹脂含有率計，按能成為 20 至 90 質量%之方式含浸或塗佈於基材後，通常在 100～200℃ 的溫度下加熱乾燥 1～30 分鐘以使其半硬化（B 階段）化，即可製得本發明之預浸體。

本發明之層合板，係將本發明之預浸體加以層合成形後所得者。亦即，將本發明之預浸體，例如層合 1～20 片，並按經於其單面或雙面配置銅及鋁等的金屬箔而成之構成加以層合成形者。成形條件，可適用例如，電氣絕緣材料用層合板及多層板之手法，例如，使用多層加壓機、多層真空加壓機、連續成形機、高壓釜成形機等，在溫度 100～250℃、壓力 0.2～10MPa、加熱時間 0.1～5 小時之範圍進行成形。又，亦可組合本發明之預浸體與內層用線路板並層合成形，以製造多層板。

[實施例]

其次，依下述實施例而再詳細說明本發明內容，惟本發明並不因此等實施例而有所限制。

另外，由下述之實施例所得之覆銅箔層合板，係依下述方法將其性能加以測定、評價者。

（1）銅箔黏著性（銅箔剝離強度）之評價

將覆銅箔層合板浸漬於銅蝕刻（etching）液中，藉以製作經留下 1cm 寬幅之帶狀部份而去除銅箔之評價基板，並採用自動記錄儀（autograph）[島津製作所（股）製 AG-100C] 以進行帶狀部分的剝離強度之測定。

（2）玻璃轉移溫度（Tg）之測定

將覆銅箔層合板浸漬於銅蝕刻液中，藉以製作經去除銅箔之 5mm 見方的評價基板，並採用 TMA（熱機械分析）試驗裝置[杜邦（股）製 TMA2940]觀察評價基板之熱膨脹特性來進行評價。

（3）焊接耐熱性之評價

將覆銅箔層合板浸漬於銅蝕刻液中，藉以製作經去除銅箔之 5cm 見方的評價基板，並採用壓力鍋（pressure cooker）試驗裝置（平山製作所（股）製），在 121℃、0.2MPa 的條件下放置 4 小時，接著，在溫度 288℃ 的焊料浴中浸漬 20 秒鐘後觀察評價基板之外觀，藉以進行焊接耐熱性之評價。

（4）附有銅之耐熱性（T-288）之評價

從覆銅箔層合板製作 5mm 見方的評價基板，並採用 TMA 試驗裝置（杜邦（股）製 TMA2940）測定在 288℃ 下發生評價基板的凸起為止之時間來進行評價。

（5）吸濕性（吸水率）之評價

將覆銅箔層合板浸漬於銅蝕刻液中，藉以製作經去除銅箔之評價基板，並採用壓力鍋試驗裝置（平山製作所（股）製），在 121℃、0.2MPa 的條件下放置 4 小時後，進行評價基板之吸水率之測定。

（6）難燃性之評價

從將覆銅箔層合板浸漬於銅蝕刻液中藉以去除銅箔之評價基板，製作裁切為長度 127mm、寬幅 12.7mm 之評價基板，並準照 UL（Underwriters Laboratories，美國保險商實驗所）94 之試驗法（V 法）進行測定。

（7）相對介電常數及介電損耗角正切之測定

製作將所得之覆銅箔層合板浸漬於銅蝕刻液中藉以去除銅箔之評價基板，並採用相對介電常數測定裝置（Hewllet・Packerd 公司製、HP4291B）以進行在頻率 1GHz 下的相對介電常數及介電損耗角正切之測定。

[製造例 1]馬來醯亞胺化合物（B-1）之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入雙（

4-馬來醯亞胺苯基) 甲烷：358.0g、間胺基苯酚：54.5g 以及丙二醇一甲醚：412.5g[(馬來醯亞胺基當量)/(-NH₂ 基換算之當量)=4.0]，在回流之下進行反應 5 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-1) 之溶液。

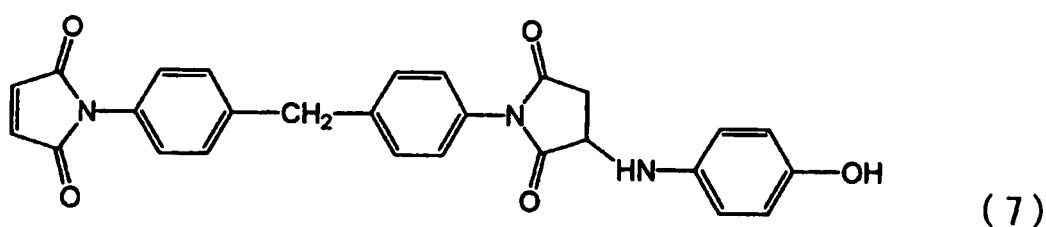
[製造例 2]馬來醯亞胺化合物 (B-2) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入雙 (4-馬來醯亞胺苯基) 甲烷：358.0g、對胺基苯酚：54.5g 以及丙二醇一甲醚：412.5g[(馬來醯亞胺基當量)/(-NH₂ 基換算的當量)=4.0]，在回流之下進行反應 5 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-2) 之溶液。

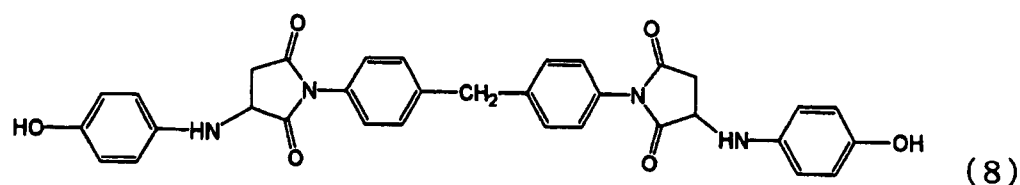
將藉由 GPC (凝膠滲透層析術、溶析液：四氫呋喃) 而分析該溶液之結果，表示於第 1 圖。

如依第 1 圖，並不存在溶析時間約 19 分鐘附近所出現之對胺基苯酚的峰值 (peak)，而經確認源自加成反應物之峰值 (B) 及 (C)。在此，峰值 (A) 係合成原料的雙 (4-馬來醯亞胺苯基) 甲烷，峰值 (B) 係下述化學式 (7) 中所示之反應生成物，而峰值 (C) 係下述化學式 (8) 中所示之副反應生成物。

[化12]



[化13]



[製造例 3]馬來醯亞胺化合物 (B-3) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入雙 (4-馬來醯亞胺苯基) 甲烷：358.0g、對氨基安息香酸：27.4g 以及 N,N-二甲基乙醯胺：385.4g[(馬來醯亞胺基當量)/(-NH₂基換算的當量)=10.0]，在 140℃ 下進行反應 5 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-3) 之溶液。

[製造例 4]馬來醯亞胺化合物 (B-4) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 1 公升的反應容器中，置入間伸苯基雙馬來醯亞胺：268.0g、間氨基苯酚：109.0g 以及 N,N-二甲基乙醯胺：377.0g[(馬來醯亞胺基當量)/(-NH₂基換算的當

量)=2.0]，在 140℃ 下進行反應 5 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-4) 之溶液。

[製造例 5]馬來醯亞胺化合物 (B-5) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入 3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺：442.0g、對胺基苯酚：54.5g 以及丙二醇一甲醚：496.5g[(馬來醯亞胺基當量) / (-NH₂ 基換算的當量) =4.0]，在回流之下進行反應 5 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-5) 之溶液。

[製造例 6]馬來醯亞胺化合物 (B-6) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入 3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺：442.0g、鄰胺基苯酚：54.5g 以及丙二醇一甲醚：496.5g[(馬來醯亞胺基當量) / (-NH₂ 基換算的當量) =4.0]，在回流之下進行反應 5 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-6) 之溶液。

[製造例 7]馬來醯亞胺化合物 (B-7) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入雙 (

4-馬來醯亞胺苯基) 碱：408.0g、對胺基苯酚：54.5g 以及 N,N-二甲基乙醯胺：462.5g[(馬來醯亞胺基當量)/(-NH₂ 基換算的當量)=4.0]，在 100℃ 下進行反應 2 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-7) 之溶液。

[製造例 8]馬來醯亞胺化合物 (B-8) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入雙(4-馬來醯亞胺苯基) 醚：360.0g、對胺基苯酚：54.5g 以及 N,N-二甲基乙醯胺：414.5g[(馬來醯亞胺基當量)/(-NH₂ 基換算的當量)=4.0]，在 100℃ 下進行反應 2 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-8) 之溶液。

[製造例 9]馬來醯亞胺化合物 (B-9) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入 2,2'-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧) 苯基]丙烷：570.0g、對胺基苯酚：54.5g 以及丙二醇一甲醚：624.5g[(馬來醯亞胺基當量)/(-NH₂ 基換算的當量)=4.0]，在 120℃ 下進行反應 2 小時後製得馬來醯亞胺化合物 (B-9) 之溶液。

[製造例 10]馬來醯亞胺化合物 (B-10) 之製造

於附有溫度計、攪拌裝置、附回流冷卻管之水分定量器之能進行加熱及冷卻之容積 2 公升的反應容器中，置入 4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺：282.0g、對胺基苯酚：54.5g 以及 N,N-二甲基乙醯胺：336.5g[（馬來醯亞胺基當量）/（-NH₂基換算的當量）=4.0]，在 120℃ 下進行反應 2 小時後製得馬來醯亞胺化合物（B-10）之溶液。

實施例 1～20、比較例 1～8

作為（A）成分的 2 取代次膦酸之金屬鹽，使用：甲基乙基次膦酸的鋁鹽[Clariant（股）製]或二乙基次膦酸的鋁鹽[Clariant（股）製]，作為（B）成分的馬來醯亞胺化合物，使用：雙（4-馬來醯亞胺苯基）甲烷[大和化成工業（股）製]、2,2'-雙[4-（4-馬來醯亞胺苯氧）苯基]丙烷[大和化成工業（股）製]或者於製造例 1～10 中所得之馬來醯亞胺化合物（B-1～10），作為（C）成分的 6-取代胍胺化合物，使用：苯胍胺[日本觸媒（股）製]、乙醯基胍胺、2,4-二胺基-6-乙烯-s-三吡或者雙氰胺[關東化學（股）製]，作為（D）成分的環氧樹脂，使用：苯酚酚醛清漆型環氧樹脂[D-1：大日本油墨化學工業（股）製、商品名：EPICLON N-770]或者二環戊二烯型環氧樹脂[D-2：大日本油墨化學工業（股）製、商品名：HP-7200H]，作為（E）成分的環氧樹脂硬化劑，使用苯乙烯與馬來酸酐的共聚合樹脂[E-1：SARTOMER（股）製、商品名：SMA-EF-40]

或者異丁烯與馬來酸酐的共聚合樹脂[E-2：kuraray（股）製、商品名：ISOBAM#600]，作為（F）成分的無機填充劑，使用：破碎二氧化矽[F-1：福島窯業（股）製、商品名：F05-30、平均粒徑 10 μ m]或者氫氧化鋁[F-2：昭和電工（股）製、商品名：HD-360、平均粒徑 3 μ m]，又，作為稀釋溶劑，使用：甲基乙基酮，按第 1 表～第 4 表中所示之調配比例（質量份）進行混合後，製得樹脂份 65 質量%之均勻的清漆。

另外，在比較例 4～6 中，則不用（A）成分的 2 取代次磷酸之金屬鹽，而使用：紅磷[日本化學工業公司製、商品名：Hishiguard TP-10F]、磷酸三苯酯[關東化學（股）製]或者磷酸酯[大八化學公司製、商品名：PX-200]。

接著，將上述清漆含浸塗佈於厚度 0.2mm 的 E 玻璃布上，在 160℃ 下進行加熱乾燥 10 分鐘後，製得樹脂含量 55 質量%的預浸體。

將此預浸體加以重疊 4 片，並將 18 μ m 的電解銅箔配置於其上下，按壓力 2.45MPa、溫度 185℃ 之條件實施加壓 90 分鐘，製得覆銅箔層合板。採用如此方式所得之覆銅箔層合板，依前述之方法，就銅箔黏著性（銅箔剝離強度）、玻璃轉移溫度、焊接耐熱性、吸濕性（吸水率）、難燃性、相對介電常數（1GHz）、介電損耗角正切（1GHz）加以測定、評價。將其結果表示於第 1 表～第 4 表中。

[表 1]

第 1 表

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
熱硬化性樹脂組成物(質量份)						
(A)成分						
甲基乙基次膦酸之鋁鹽(A-1)	10		10	20	20	20
二乙基次膦酸之鋁鹽(A-2)		10				
(B)成分						
雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷	30	30				
2,2'-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧)苯基]丙烷			30			
馬來醯亞胺化合物(B-1)				40		
馬來醯亞胺化合物(B-2)					40	
馬來醯亞胺化合物(B-3)						40
(C)成分						
苯胍胺	10	10		10	10	10
乙醯基胍胺			10			
2,4-二胺基-6-乙烯基-s-三吡						
雙氰胺						
(D)成分						
苯酚酚醛清漆型環氧樹脂(D-1)	60	60	60	50	50	50
二環戊二烯型環氧樹脂(D-2)						
(E)成分：環氧樹脂之硬化劑						
苯乙烯與馬來酸酐之共聚合樹脂(E-1)						
異丁烯與馬來酸酐之共聚合樹脂(E-2)						
(F)成分：無機填充劑						
破碎二氧化矽(F-1)	40	30	40	40	40	40
氫氧化鋁(F-2)	10	20	10			
測定、評價結果						
(1)銅箔黏著性(銅箔剝離強度：kN/m)	1.60	1.65	1.69	1.62	1.61	1.60
(2)玻璃轉移溫度(Tg °C)	200	205	198	230	230	235
(3)焊接耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
(4)附銅之耐熱性(T-288：min)	>60	>60	>60	>60	>60	>60
(5)吸濕性(吸水率：%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(6)難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
(7)相對介電常數(1GHz)	4.2	4.3	4.3	4.0	4.1	4.0
(8)介電損耗角正切(1GHz)	0.006	0.006	0.006	0.005	0.005	0.005

[表 2]

第 2 表

	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
熱硬化性樹脂組成物(質量份)						
(A)成分						
甲基乙基次膦酸之鋁鹽(A-1)	20	20	20	20	20	20
二乙基次膦酸之鋁鹽(A-2)						
(B)成分						
馬來醯亞胺化合物(B-1)						
馬來醯亞胺化合物(B-2)						
馬來醯亞胺化合物(B-3)						
馬來醯亞胺化合物(B-4)	40					
馬來醯亞胺化合物(B-5)		40				
馬來醯亞胺化合物(B-6)			40			
馬來醯亞胺化合物(B-7)				40		
馬來醯亞胺化合物(B-8)					40	
馬來醯亞胺化合物(B-9)						40
馬來醯亞胺化合物(B-10)						
(C)成分						
苯胍胺	10	10	10	10	10	10
乙醯基胍胺						
2,4-二胺基-6-乙烯基-s-三吡						
雙氰胺						
(D)成分						
苯酚酚醛清漆型環氧樹脂(D-1)	50	50	50	50	50	50
二環戊二烯型環氧樹脂(D-2)						
(E)成分：環氧樹脂之硬化劑						
苯乙烯與馬來酸酐之共聚合樹脂(E-1)						
異丁烯與馬來酸酐之共聚合樹脂(E-2)						
(F)成分：無機填充劑						
破碎二氧化矽(F-1)	40	40	40	40	40	40
氫氧化鋁(F-2)						
測定、評價結果						
(1)銅箔黏著性(銅箔剝離強度：kN/m)	1.60	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
(2)玻璃轉移溫度(Tg °C)	240	235	225	245	245	245
(3)焊接耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
(4)附銅之耐熱性(T-288：min)	>60	>60	>60	>60	>60	>60
(5)吸濕性(吸水率：%)	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(6)難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
(7)相對介電常數(1GHz)	4.1	3.8	3.7	4.1	4.1	4.1
(8)介電損耗角正切(1GHz)	0.004	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003

[表 3]

第 3 表

	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
熱硬化性樹脂組成物(質量份)								
(A)成分								
甲基乙基次膦酸之鋁鹽(A-1)	20		50		10	10	10	10
二乙基次膦酸之鋁鹽(A-2)		20		20				
(B)成分								
馬來醯亞胺化合物(B-1)		40	40		30	40	40	40
馬來醯亞胺化合物(B-2)								
馬來醯亞胺化合物(B-3)								
馬來醯亞胺化合物(B-4)				40				
馬來醯亞胺化合物(B-5)								
馬來醯亞胺化合物(B-6)								
馬來醯亞胺化合物(B-7)								
馬來醯亞胺化合物(B-8)								
馬來醯亞胺化合物(B-9)								
馬來醯亞胺化合物(B-10)	40							
(C)成分								
苯胍胺	10		10					
乙醯基胍胺								
2,4-二胺基-6-乙烯基-s-三吡		10		10				
雙氰胺					1	2	2	5
(D)成分								
苯酚酚醛清漆型環氧樹脂(D-1)	50	50	50		40	50		25
二環戊二烯型環氧樹脂(D-2)				50			50	
(E)成分：環氧樹脂之硬化劑								
苯乙烯與馬來酸酐之共聚合樹脂(E-1)					29	8		10
異丁烯與馬來酸酐之共聚合樹脂(E-2)							8	
(F)成分：無機填充劑								
破碎二氧化矽(F-1)	40	40		20	40	40	40	40
氫氧化鋁(F-2)				20	10	10	10	10
測定、評價結果								
(1)銅箔黏著性(銅箔剝離強度：kN/m)	1.60	1.65	1.65	1.65	1.60	1.60	1.60	1.60
(2)玻璃轉移溫度(Tg：℃)	240	235	225	245	200	200	200	250
(3)焊接耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
(4)附銅之耐熱性(T-288：min)	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60	>60
(5)吸濕性(吸水率：%)	0.5	0.5	0.6	0.5	0.2	0.5	0.5	0.3
(6)難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
(7)相對介電常數(1GHz)	4.1	3.8	3.7	4.1	3.9	4.0	3.9	3.9
(8)介電損耗角正切(1GHz)	0.004	0.003	0.002	0.003	0.002	0.005	0.003	0.002

[表 4]

第 4 表

	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	比較例 8
熱硬化性樹脂組成物(質量份)								
(A)成分								
甲基乙基次膦酸之鋁鹽(A-1)	20							
二乙基次膦酸之鋁鹽(A-2)								
(B)成分								
雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷		30	40		30		30	
2,2'-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧)苯基]丙烷				30		30		30
(C)成分								
苯胍胺	10			10				
乙醯基胍胺		10						
2,4-二胺基-6-乙烯基-s-三吡					10	10		
雙氰胺							10	5
(D)成分								
苯酚酚醛清漆型環氧樹脂(D-1)	90	60	60					60
二環戊二烯型環氧樹脂(D-2)				60	60	60	60	
(F)成分：無機填充劑								
破碎二氧化矽(F-1)			20					
氫氧化鋁(F-2)			20					
(磷系難燃劑)								
紅磷(F-1)				20				
磷酸三苯酯(F-2)					20			
磷酸酯(F-3)						20	20	20
測定、評價結果								
(1)銅箔黏著性(銅箔剝離強度：kN/m)	0.90	0.90	0.70	0.45	0.45	0.45	0.40	0.45
(2)玻璃轉移溫度(Tg °C)	140	150	130	120	120	120	120	120
(3)焊接耐熱性	凸起	凸起	凸起	凸起	凸起	凸起	凸起	凸起
(4)附銅之耐熱性(T-288：min)	1	1	1	0	0	0	0	0
(5)吸濕性(吸水率：%)	1.1	1.1	0.8	1.1	1.1	1.1	1.3	1.5
(6)難燃性	V-1	燃燒	燃燒	V-1	燃燒	燃燒	燃燒	燃燒
(7)相對介電常數(1GHz)	4.9	4.9	5.1	5.1	5.1	5.1	5.2	5.3
(8)介電損耗角正切(1GHz)	0.014	0.014	0.017	0.023	0.023	0.023	0.025	0.026

從第 1 表～第 3 表可知，在本發明之實施例中，銅箔黏著性（銅箔剝離強度）、玻璃轉移溫度（Tg）、焊接耐熱性（T-288）、吸濕性（吸水率）、難燃性、相對介電常數（1GHz）以及介電損耗角正切（1GHz）的全項目中取得均衡。

另一方面，從第 4 表可知，在本發明之比較例中，並無在銅箔黏著性、玻璃轉移溫度、焊接耐熱性、吸濕性、難燃性、相對介電常數以及介電損耗角正切的全項目取得均衡者，總是有任一特性較為劣差。

[產業上之可利用性]

藉由將本發明之熱硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材所得之預浸體、及將該預浸體加以層合成形而製造之層合板，係在銅箔黏著性、玻璃轉移溫度、焊接耐熱性、吸濕性、難燃性、相對介電常數以及介電損耗角正切的全項目中取得均衡，故作為電子設備用印刷線路板為有用者。

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

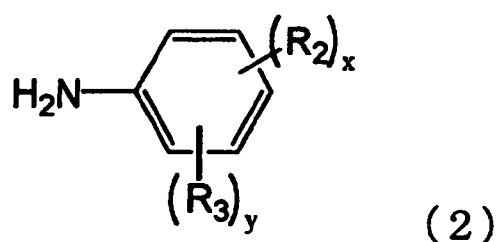
無

【序列表】 (請換頁單獨記載)

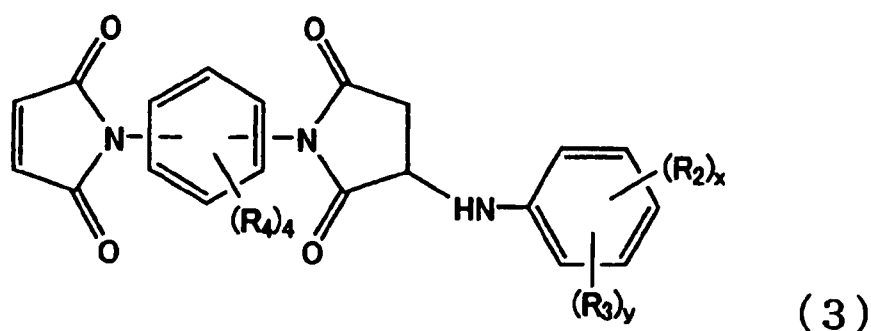
無

申請專利範圍

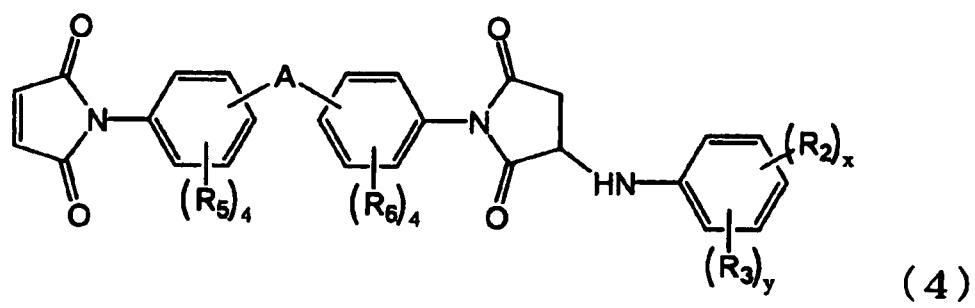
1. 一種熱硬化性樹脂組成物，其特徵係含有：(A) 2 取代次磷酸之金屬鹽、(B) 分子中具有 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物、(C) 雙氰胺及 (D) 一分子中具有至少 2 個環氧基之環氧樹脂。
2. 如申請專利範圍第 1 項之熱硬化性樹脂組成物，其中 (B) 分子中具有 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物係含有：(b-1) 1 分子中具有至少 2 個 N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物與 (b-2) 下述一般式 (2) 所示之具有酸性取代基之胺化合物在有機溶劑中之反應生成物之以下述一般式 (3) 或一般式 (4) 所示之具有酸性取代基與不飽和馬來醯亞胺基之化合物，



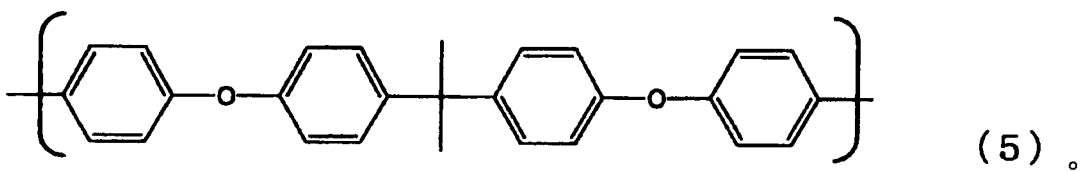
(式中， R_2 係各自獨立為選自羥基、羧基及磺酸基之酸性取代基， R_3 係各自獨立為氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， x 為 1~5 之整數， y 為 0~4 之整數，且 x 與 y 之和為 5)



(式中， R_2 、 R_3 、 x 及 y 表示與一般式 (2) 中相同者， R_4 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子)



(式中， R_2 、 R_3 、 x 及 y 表示與一般式 (2) 中相同者， R_5 及 R_6 係各自獨立表示氫原子、碳數 1~5 之脂肪族烴基或鹵原子， A 為伸烷基、亞烷基、醚基、磺醯基或下式 (5) 所示之基)



- 3. 一種預浸體，其係將申請專利範圍第 1 項或第 2 項之熱硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材後，進行 B 階段化而得到。
- 4. 一種層合板，其係使申請專利範圍第 3 項之預浸體層合成形而得到。
- 5. 如申請專利範圍第 4 項之層合板，其係於預浸體之至少一面重疊金屬箔後經加熱加壓成形所得之覆金屬箔層合板。

圖式

第1圖

