

214626

公告本

申請日期	80.6.8
案 號	80104481
類 別	H05K1/03, 3/00

(以上各欄由本局填註)

修正

補充

A4
本81年3月13日

修正

頁 21.3

發明專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明名稱	中 文	「印刷電路及其低 Z - 軸熱膨脹基材」
	英 文	"PRINTER CIRCUITS AND BASE MATERIALS HAVING LOW Z - AXIS THERMAL EXPANSION"
二、發明人	姓 名	湯瑪斯·斯·柯姆 THOMAS S. KOHM
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所	美國紐約州亨丁頓市石標路 5 路
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商安譜 - 阿克蘇公司 AMP - AKZO CORPORATION
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國德魯懷州紐華克市戴森大道 710 號
	代表人 姓 名	伊·傑·葛諾蘇二世 E. J. GROSSO, JR

五、發明說明 (1)

本申請案為美國專利申請案 1990 年 6 月 8 日提出之 07/534,959 號的部份追加。

發明之領域

本發明係關印刷電路板，能抗熱應力與熱循環所致之衰退，其改良製法及適用於製造此項印刷電路板的改良纖維強化的塑膠基材。

發明之背景

纖維強化的塑膠基材廣泛作印刷電路板之銅導電圖型絕緣支座用。印刷電路板係由減退法及由添加法製造。減退法中導電圖型係經選擇性脫除導電箔之不須要部份獲得。完全添加法中藉無電金屬澱積組成電析導體之全部厚度。製造基材供完全添加法用者含支承於黏土填料上供無電金屬澱積作用的觸媒。FR-4 型添加型基材含每百份環氧樹脂 12 份之鈹催化黏土填料。

作印刷電路基材用之熱固聚合物中有酚醛，環氧，聚醯亞胺，氰酸酯與二馬來醯亞胺三吡樹脂。鐸接作業中印刷線路板遭遇自 20 °C 至 300 °C 之溫度衝程，嚴重壓迫金屬導電圖型。織造纖維強化物各向異性地限制經緯方向的熱膨脹，以致多數膨脹係沿 Z 一軸。玻璃布為印刷電路板內通用纖維強化物，而織造的芳醯胺纖維與織造的石英纖維加強物曾用以更降低經緯方向的熱膨脹。此一降低的 X 一軸與 Y 一軸膨脹提高 Z 一軸方向之熱膨脹。

玻璃布強化的環氧疊積物自室溫至鐸接溫度沿 Z 一軸之熱膨脹典型比銅沿 Z 一軸的熱膨脹大 10 至 20 倍。在 30 ° 與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (2)

270 °C 之間傳統玻璃布強化的環氧積層物沿 Z 一軸膨脹約 5 % 而鍍過孔的壁上之銅僅膨脹 0.4 %。如此在鍍過的孔中之銅上施予嚴重應變。薄基材 (厚 0.8 mm 以下) 中鍍過孔的壁上之銅常經得起此應變。較厚材料 (例如 1.6 - 3.2 mm 厚) 內應力在鍍過孔的銅導體中引起裂痕或甚至完全破裂。

須要高延性的銅澱積以減少或防止鍍過孔內裂痕與破裂。製鍍過孔的減退印刷電路板時建議能產生 15 - 20 % 伸長度的銅澱積之銅電鍍液。若保持產生 15 - 20 % 伸長度澱積之能力，印刷電路板之衰退率僅約 0.2 %。但在製造環境中此等銅電鍍液遭遇經常破壞以致鍍過孔之衰退率升至 25 - 100 %。供完全添加法帶鍍過孔的印刷電路板用時曾建議產生能伸長 6 - 10 % 銅澱積的無電銅鍍液。亦曾證明在添加電路板之日常製法中難以保持澱積如此高伸長度銅之能力。

印刷電路板基材中所用聚合物系統大多遭受玻璃態化溫度 T_g 時熱膨脹率之變化。標準環氧基材之 T_g 為 110 - 130 °C；高 T_g 環氧為 140 - 175 °C；雙馬來醯胺三吡為 160 °C；氰酸酯為 220 - 250 °C，及聚醯亞胺為 240 - 290 °C。低於 T_g 時熱膨脹之 Z 一軸係數 CTE 在 $50 - 100 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 範圍內。在 T_g 以上時 Z 一軸 CTE 在 $200 - 300 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 範圍內。利用在 30 - 270 °C 溫度範圍間提供較低平均 CTE 的較高 T_g 之聚合物系統可能降低熱應力。在高 T_g 的玻璃布強化聚醯亞胺疊積物中之鍍過的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線 · · · · ·

五、發明說明 (3)

孔經證明能抗熱應力裂痕，而同樣條件下在玻璃強化環氧疊積物中產生的鍍過之孔則在熱應力中不及格。此等較高 T_g 材料更昂貴，更難處理，特別在鑽孔及金屬化鍍過的孔內，又除聚醯亞胺外並未確實證明鍍過的孔在熱應力下減少衰退。

以往技術上未曾嚴密控制沿 FR - 4 環氧玻璃基材 Z - 軸之 CTE。FR - 4 環氧玻璃疊層物自 30 °C 至 270 °C 之典型 CTE 平均約 260 ppm，曾變化自 210 至 320 ppm。同樣鍍積銅的伸長百分比亦難精密控制。由於 T_g 以上的 CTE 比 T_g 下的 CTE 約大 400 %，此等平均 CTE 於 T_g 升高時略為降低。賦予沿 Z - 軸可變 CTE 的其他因素為玻璃布之型式，玻璃布上之樹脂吸收，及加壓固化循環中變動與壓機或薄本內基材個別片之位置。經驗證明一批基材生產內沿 Z - 軸的 CTE 變化雖較小，而每批假定全同材料中曾達 60 ppm。

複合環氧材料 (CEM) 為用二型以上的加強物質之纖維強化疊積物。CEM 疊層未經廣用。1990 年消耗的雙面銅護層 CEM 疊層總面積僅係 FR - 4 玻璃布強化環氧疊積物之 5 %。最廣用的複合環氧材料為 CEM - 3。CEM - 3 係以二織造^{玻璃面片，一非織造}玻璃芯與一難燃環氧樹脂製作。典型 CEM - 3 結構為 4 - 8 片環氧浸漬的玻璃墊或玻璃紙其每邊有織造的玻璃含浸物作面片者。FR - 4 疊層物中穿孔必須鑽通，但 CEM 疊層物經設計能衝孔故能用較低費用的衝孔技術製孔。不過 CEM - 3 疊層之衝孔困難，因模具間隙必須保持

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (4)

25 — 50 微米而非印刷電路板加工通用的 50 — 75 微米。而且衝頭必須更頻重磨銳。CEM — 3 疊層彎曲及扭轉性質、衝擊強度與抗撓強度遜於 FR — 4 疊層者。由於 CEM — 3 內所用玻璃紙層之形穩性比 FR — 4 中所用織造玻璃布者低，CEM — 3 在 X — 及 Y — 軸之穩定性較差，且在 Z — 軸內膨脹應比 FR — 4 中低。CEM — 3 因其缺點而不適合在織造布疊層物如 FR — 4 供應之高品質市場用。

日本 1989 公開專利案 222,950 目標在改善 CEM — 3 疊層物之模塑藉減少已知缺點中 (1) 邊緣外較薄而中間較厚之疊層物，與 (2) 織造玻璃的表面含浸層與非織造玻璃的中間含浸層之間黏附力不良。其中說明銅包的 CEM — 3 疊層物係以含 10 — 250 % 重量比針狀無機填料如鈣矽石的環氧漆製作。添加填料以減少靠邊緣的樹脂“擠出”而得以在非織造的含浸物內用較多流體樹脂供層對層間較佳黏著。填料隨意以矽烷偶聯劑處理。

日本公開專利申請案 1982 之 199,643 及 1984 之 7,044 提議改善 CEM — 3 疊層物可衝性及 X — 與 Y — 軸形穩性之方法。說明銅包的 CEM — 3 疊層物含 5 — 50 % 鈣矽石或 5 — 50 % 氧化鉀鈦加 1 — 30 % 其他填料。即使形穩性改良，此等疊層物在 Z — 軸之 CTE 為 $180 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

為克服 CEM — 3 疊層物之不良衝孔性質與可模製性、日本公開專利申請案 1989 年 97,633 號中所述包銅 CEM — 3 疊層物在與二水鋁礦及／或三水鋁礦、氫氧化鋁填料一起的非織造纖維強化物中心內第三片織造玻璃，80 —

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (5)

200 % 重量比樹脂含量基及高溫聯酚 A 酚醛環氧樹脂。此等 CEM - 3 疊層物據報告與傳統 CEM - 3 疊層物對照有改善的形穩性、耐銲性及渡過孔可靠性。

日本公開專利申請案 1990 年 120,330 號亦說明包銅的非織造玻璃纖維疊層物其中加 50 - 75 % 重量比氫氧化鋁填料於一混合的環氧與酚醛樹脂漆以克服某些有關銜孔及 Y - 軸中形穩性的 CEM - 3 缺陷。

雖有此等 CEM - 3 疊層物之建議性質改良，仍不容其取代 FR - 4 疊層物作用之市場。

習用的環氧疊層物有含四溴苯基的環氧樹脂供應難燃性。當暴露疊層物於火焰或高溫時放出溴以遲緩燃燒。溴化的樹脂疊層物比以無溴環氧樹脂所製非難燃的疊層物更難處理。日本專利申請案 1990 年 117,912 號建議添加氫氧化鋁填料於織造玻璃布強化的疊層物中之未溴化環氧樹脂以製作難燃疊層物。因與溴化樹脂相似、氫氧化鋁亦於高溫分解 (200 °C 以上放出水) 而產生難燃性。加 50 % 重量之填料於漆中；織造的玻璃布以漆浸透，八片疊積一起作成難燃疊層物。據報告此疊層物有良好銲接耐熱及抗泡性。疊層內氫氧化鋁的缺點為填料在升溫時分解能影響 Z - 軸膨脹。

矽烷偶聯劑與有機矽化物係用以改善礦物及玻璃填充的熱塑性樹脂系統之物理與電學性質至接近或有時超越無填料的樹脂值。熱固樹脂內矽烷偶聯劑經塗敷於 FR - 4 疊層物內織造玻璃布上以改進環氧樹脂與織造玻璃布間之結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 . . . 訂 . . . 線 . . .

五、發明說明 (6)

合。矽烷偶聯劑亦曾在環氧模塑化合物內三水合鋁氧上用以改良模製零件之電學性質。但矽烷偶聯劑易受水解，不適作在有些印刷電路板加工程序中接受長期暴露鹼性溶液之基材用。

鈦酸鹽與鋁酸鹽偶聯劑與無機填料反應使其疏水、親有機並有機官能性。熱塑系統中含鈦酸鹽及鋁酸鹽處理的填料之填充的聚合物有較低熔融黏度且比無偶聯劑的填充聚合物更易處理。在填充碾製芳醯胺的熱固型環氧模塑物中經鈦酸鹽偶聯劑處理的模塑物與無偶聯劑的模塑物比較有三倍的撓曲與衝擊強度。同樣填充鈦酸鉀單晶的環氧系統於用鈦酸鹽偶聯劑時有改進的衝擊強度。不過使用有機鈦酸鹽與有機鋁酸鹽偶聯劑對印刷電路板基材並無增益。

發明之概要發明之目的

本發明之目的在提供一種印刷電路板基材，具有沿 Z 一軸自室溫至鐸接溫度之熱膨脹等於或低於銅的熱膨脹加銅澱積彈性極限之應變。本發明之目的在提供一種方法製造印刷電路板用基材，其沿 Z 一軸的熱膨脹係數低於 $140 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

本發明之目的亦在提供製造印刷電路板之方法其對熱應力及熱循環之抗力比能得的以往技術之相同印刷電路板者為大。

本發明之目的亦在提供有低熱膨脹的印刷電路板用之環氧玻璃布基材，於鐸接期間不致在鍍過的孔壁上之銅內導

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 . . . 訂 . . . 線 . . .

五、發明說明 (7)

生破碎或裂斷。

本發明之又一目的在生產基材供製造完全添加式印刷電路板，其基材有促進催化活性作無電金屬澱積。

本發明又一目的在生產基材供製造減除式印刷電路板經預催化供無電金屬澱積，且與以往技術上基材比較有提高的催化活性。

本發明另一目的在生產印刷電路板用基材，其吸水性低，能耐鹼性溶液例如鹼性無電銅澱積液之侵襲。

本發明之附加目的在提供印刷電路板，其中鍍過的孔壁於遭受熱應力時不會斷裂。

定義

所謂伸長度係指按得自 Institute For Interconnecting And Packaging Circuits 的 IPC 試驗法 2.4.18 “銅箔之抗張強度與伸長度”測量時銅澱積物之延伸。測試手續包括製作一厚度 0.038 ± 0.008 mm 之銅箔試樣；用試樣製備寬 12.70 ± 0.25 mm 與長 150 mm 之測試標本；在測試標本上標示 50 ± 1 mm 之計量長度；置測試標本於張力試驗機內，以每分鐘 5 mm 之速率施加張力以迄測試標本斷裂。破裂時伸長百分率測定可將破碎標本之兩端裝配一起，量度計量標誌間距離而除以原來計量長度。

所謂… ppm 之 CTE 係謂 $\dots \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 之熱膨脹係數。

所謂沿 Z 軸 30°C 與 270°C 間之平均 CTE 係指基材厚度自 30°C 至 270°C 之變動除以基材在 30°C 時之厚度。由於多數基材通過一中點 150°C 以下的玻璃態化點， 30°C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (8)

與 270 °C 間的平均 CTE 比玻璃態化點以下的 CTE 及其上 CTE 之算術平均略大。

所謂銲接溫度係指個別組份大量銲接於印刷電路板時之溫度。銲接溫度普通範圍自 220 至 300 °C。

所謂熱應力係指一印刷電路板暴露於 288 °C 熔化銲劑歷 10 秒鐘所施於鍍過的孔之應力。

所謂熱應力試驗係指 ANSI/IPC - SD - 320B , " 硬質單面與雙面印刷板之績效規格 " , 4 . 6 . 5 . 1 節表 27 第 3 類中所述之試驗。此試驗內印刷電路板經乾燥除濕調節, 然後施加熱應力, 鍍過的孔經顯微切片並檢查裂痕。通過熱應力試驗意謂孔內無裂痕。

所謂熱循環係指自 - 65 °C 至 + 125 °C 循環一有鍍過孔的印刷電路板並在每一溫度保持 30 分鐘。通過熱循環試驗係謂在一系列鍍過的孔之抵抗力於 300 循環期間無實質變動。

所謂每百樹脂中份數 (Pnr) 係指基材內組份之濃度, 其中組份重量係根據基材內聚合物固體之總重量。

就一有平坦形狀及長度與寬度遠超過其厚度之印刷電路板基材言, X - 及 Y - 軸係指平面維度即長度及寬度與諸維度連帶的性質。Z - 軸指對平坦面垂直的基材之維度及性質及與基材厚度相聯的維度與性質。

沿基材 Z - 軸的膨脹及沿 Z - 軸之 CTE 係指基材之厚度及對基材平坦面維度垂直方向內線型熱膨脹係數之增加。

發明之簡述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

本發明係關印刷電路板之改良基材。基材係用織造布浸以熱固型聚合物樹脂漆之含浸物層疊積一起作成。經發現基材沿 Z 一軸之熱膨脹可由控制其中無機填料存在量調節。因此根據本發明漆內無機填料之存在量足夠供應基材於 30 °C 與 270 °C 間沿其 Z 一軸有一平均熱膨脹係數等於或低於銅自 30 °C 至 270 °C 之熱膨脹係數加銅在 270 °C 之最大伸長度適合在印刷電路板的孔壁上形成導電圖型。無機填料無毒性，有 7 以下之 Mon 硬度，基本上不收濕，且在 300 °C 以下不分解或放出水。

本發明亦關印刷電路板用基材其中含有機聚合物與無機填料。基材在室溫與銲接溫度間沿其 Z 一軸之熱膨脹比在鍍過的孔內澱積的銅之熱膨脹與破碎伸長度之和，較佳 Z 一軸膨脹的略等於或小於印刷電路板鍍過的孔內澱積銅彈性極限時之張力。基材之熱膨脹係由聚合型基材內加入預定量的無機填料以調節。

本發明之一特色中無機填料之存在量足夠保持室溫與銲接溫度間基材厚度之熱膨脹小於銅之熱膨脹加鍍銅箔在彈性極限時張力的和。

另一特色中本發明敘述一種降低織造纖維強化聚合型基材的各向異性熱膨脹，其中聚合型樹脂藉聚合物內添加自 30 % 以上至 100 % 重量比之加強填料而具高各向同性的熱膨脹，填料之熱膨脹比聚合物之各向同性膨脹低 75 % 至 95 % 。

另一特色中本發明敘述一印刷電路板用基材在 30 °C 與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (10)

270 °C 間之平均熱膨脹係數低於 $140 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，熱膨脹係數在對基材平坦維度之垂直方向。基材包含 (a) 一熱固性聚合型樹脂，(b) 一織造布強化材料與 (c) 一顆粒填料物質。填料物質在 30 °C 與 300 °C 間溫度時有 $20 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下之熱膨脹係數，且在基材中存在量足夠保持 30 % 與 270 °C 間基材沿其 Z 一軸的熱膨脹係數在 $140 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下。

本發明另一特色係關印刷電路板用改良基材。基材為含眾多浸過的玻璃布疊層。浸漬漆含環氧樹脂、填料、有機鈦酸鹽及／或有機鋁酸鹽偶聯劑與環氧樹脂用熱化劑。熱化劑能製造固化的基材能接受無電金屬澱積物而不含因熱化劑與無電澱積用鈀觸媒交互反應所起的空隙。熱化劑係自包括酸、酸酐、酚醛樹脂及芳環上至少有 1 羥基的芳屬化合物等及此等熱化劑混合物之群中選出。

另一特色中本發明包括印刷電路板用基材具無電金屬澱積用改良催化活性。基材含一有酚型羥基與至少 30 % 重量比無機矽酸鹽填料之聚合型樹脂組合物。

在又一特色中本發明包括在以上基材上製有鍍過孔的印刷電路板。鍍過孔的壁係以銅澱積物鍍過，其中熱膨脹與彈性極限時張力之和約與基材厚度之熱膨脹相同。

本發明之另一特色係關有鍍過孔能通過重複熱應力試驗的印刷電路板之製造法。此法中產生基材，其沿 Z 一軸的熱膨脹係數不大於鍍在孔壁上的銅之熱膨脹與彈性極限時的張力。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (II)

本發明之又一特色係關有鍍過孔能通過重複熱應力試驗的印刷電路板之製造法。此法中產生基材，其沿 Z 一軸的熱膨脹係數不大於鍍在孔壁上的銅之熱膨脹與伸長百分率之和。

本發明另一特色為有鍍過孔能通過重複熱應力試驗的印刷電路板之製造法。此法包括產生基材並在其中作成鍍過的孔，基材含聚合型樹脂、織造的纖維質強化物與填料，填料量與鍍過孔的壁上鍍層之伸長百分率成反比。

發明之詳細說明

本發明係關一種織造纖維強化的塑膠基材及其在製造印刷電路板中之用法。塑膠基材特徵在附加無機填料足夠供應基材在 Z 一軸中於 30 °C 及 270 °C 間溫度以熱膨脹係數 CTE 低於 140 ppm，較佳低於 130 ppm，更佳在 100 ppm 以下。本發明基材上製成有鍍過的孔之印刷電路板時鍍過的孔能抗拒熱應力及熱循環中失效。

根據本發明塑膠基材之平均 CTE 經添加有 20 ppm 以下，較佳 10 ppm 以下的 CTE 之強化無機填料而降低。加進塑膠基材之強化填料量係基材內每 100 份聚合物自 30 至 100 份填料，較佳每百份聚合物自 40 至 80 份填料。填料應係熱穩定與化學穩定，非導電及較佳不收濕並無毒。無毒填料為有 8 小時加權平均限度供人類暴露大於 1 mg /m³ 者。較佳填料有 7 以下的 Moh 硬度。填料之 Moh 硬度大於 7 者不能在本發明作業中使用因其對印刷電路板製造用鑽頭及其他工具發生過度磨耗。較佳填料宜有低於 5 之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (12)

Mon 硬度。

適當填料包括矽酸鹽如矽酸鈣（鈣矽石）、矽酸鋁、矽酸鋁、黏土（長石、高嶺土、雲石、霞石 $\text{Na}_3\text{KAlSi}_4\text{O}_{16}$ 、滑石、沸石）、氧化物如二氧化鈦、氧化矽、玻璃如玻璃粉與玻璃球，及其他填料如鈦酸鋁礦物纖維、重晶石與硬石膏。業界技術人士能顯知許多其他適當填料。

綠柱石及石綿填料因其毒性而不宜。綠柱石有 0.008 mg/m^3 之人類暴露的 8 小時加權平均限度，應予避免。石英及礬石極硬，分別有 Mon 硬度 7—8 間及 8—9 間，因為含此等填料的基材難以鑽通鍍過的洞孔故不宜。水合的氧化鋁如三水鋁礦（亦稱氫氧化鋁或三水合氧化鋁）與二水鋁礦（二水合氧化鋁）不佳，因其熱與化學性不穩定，在 300°C 以下部份分解並釋出水。水矽石（二水合氧化鋁）對鐸接溫度熱穩定故可用。氧化鋁一水及二水合物因易收濕故亦不宜。收濕性填料釋出之水及填料部份分解易提升基材之熱膨脹。

意外地發現矽酸鹽填料特別高嶺土及鈣矽石在銅鍍積用孔壁上提供優越表面。

填料可分散入用聚合型樹脂浸透織造強化物之浸漬漆內。浸漬漆係熱固聚合物先質在溶劑中的溶液。浸漬玻璃布之典型漆為環氧樹脂在丙酮、甲基乙基甲酮或甲基乙基甲酮／丙酮摻合物內之溶液。

填料之粒子大小及粒子大小分佈經選擇使填料粒子易於分散入織造玻璃強化物之間隙內。填料之平均粒子大小應

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (13)

係 0.1 微米至 25 微米，較佳自 0.3 微米至 15 微米，更佳自 1 至 7 微米。

沿 Z 一軸之 CTE 控制及由填料得到的強化視加強填料之表面積定奪。填料表面積應為每 100 公克固體樹脂組合物（包括填料）至少 150 方公尺，較佳每 100 公克在 300 與 500 方公尺間。

製造印刷電路板基材通用的玻璃布、織造芳醯胺與織造石英加強物適用於本發明基材。如習用印刷電路板基材內玻璃布為完成的基材重量比之 45 % 至 65 %。

製備浸漬用漆時填料先以溶劑打濕，然後加樹脂溶液於已濕的填料。混合漆期間可加偶聯劑。根據本發明較佳具體例填料先以溶於溶劑中的偶聯劑潤濕。偶聯劑之溶劑可係溶劑浸漬樹脂用之同一溶劑並調節浸漬用漆黏度。丙酮、甲基乙基甲酮或丙酮與甲基乙基甲酮之混合物均適用。

選擇偶聯劑以改進組份零件間之結合與穩定性。經發現在含鈦酸鹽或鋁酸鹽偶聯劑的基材上之印刷電路板比用矽烷偶聯劑者更能耐熱循環衰退。亦經發現矽烷偶聯劑比有機鈦酸鹽及有機鋁酸鹽偶聯劑更快受鹼液如無電銅澱積溶液之侵襲。由於完全添加處理必須在無電銅澱積溶液內加長沉浸，供完全添加印刷電路板用基材內以鈦酸鹽及鋁酸鹽偶聯劑為佳。

倘若孔壁上銅鍍因沿玻璃纖維鍍過而侵入基材，鍍過的孔間基材之絕緣值將減低。今已發現銅澱積自孔壁沿玻璃纖維侵入基材於用適當鈦酸鹽或鋁酸鹽偶聯劑時大為減少。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂
線

五、發明說明 (14)

偶聯劑應不發生樹脂液之部份聚合作用。環氧樹脂漆用較佳偶聯劑須不含反應性胺基。

偶聯劑將視所用填料選擇。適當偶聯劑可獲自杜邦、味之素及甘履石化等公司。美國 Kenrich Petrochemicals Inc. of Bayonne, New Jersey 製造多種通用偶聯劑。當用鈣矽石作填料時適用甘履偶聯劑為 KZ55™ (四 [2, 2 - 雙 [(2 - 內烯氧) 甲基] - 1 - 丁醇酯基 - 0'] 雙 (二 [十三烷] 亞磷酸酯基 - 0'') 鉛酸二氫酯) , KR55™ (四 [2, 2 - 雙 [(2 - 內烯氧) 甲基] - 1 - 丁醇酯基 - 0'] 雙 (二 [十三烷] 亞磷酸鹽基 - 0'') 鈦酸二氫酯) , LICA97™ (三 (3 - 胺基苯酚酯基 - [(2, 2 - 雙 [(2 - 內烯氧) 甲基] - 1 - 丁醇酯 - 0, 0', 0'')] 鈦) , KR41B™ (四異丙基 - 二 (二辛亞磷酸酯基) 鈦酸酯) , 或 KR46B™ (二 (二 [十三烷] 亞磷酸酯基) 鈦酸酯) 。

矽酸鋁填料用適當偶聯劑包括 KZ55™ 與 KZ TPP™ (環 [二新戊 (二烯丙)] 焦磷酸酯基二新戊 (二烯丙) 基鉛酸酯) 。

高嶺土填料通用的偶聯劑為 KZ55™ 或 LICA12™ (三 [雙 (2 - 乙基己) 磷酸酯基 - 0''] [2, 2 - 雙 - [(2 - 內烯氧) 甲] - 1 - 丁醇酯基 - 0, 0', 0''] 鈦) 。

二氧化鈦填料用適當偶聯劑為 KZ55™ 或 KR134S™ (雙 ([4 - (2 - 苯基) 丙 - 2] 苯酚酯基氧乙二醇酯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 . . . 訂 . . . 線 . . .

五、發明說明 (15)

鈦 IV) 。

鈦酸鋁填料用適當偶聯劑為 KZ TPP[™]、LICA 12[™] 及 LICA 38[™] (三氫 [P , P - 雙 (2 - 乙基己) 基二磷酸酯基 (2 -) - O] 雙 [P , P - 雙 (2 - 乙基己) 基二磷酸酯基 (2 -) - O' , O''] - [2 , 2 - 雙 [(2 - 丙烯氧) 甲] - 1 - 丁醇酯基 - O] 鈦酸酯) 。

低石英矽石填料及霞石長石填料用 KZ 55[™] 或 LICA 38[™] 作偶聯劑。熱解矽石用適當偶聯劑為 KZ TPP[™] 。

可與燒滑石使用之偶聯劑為 KR 38S[™] (異丙基三 (二辛基) 焦磷酸酯基鈦酸酯) 。粉狀玻璃填料用適當偶聯劑包括 KZ TPP[™] 與 KZ 55[™] ; Suzorite 雲母則用 KZ TPP[™] , KZ 55[™] 與 LICA 12[™] 。KZ 55[™] 亦可與礦物纖維填料作偶聯劑用。

不收濕加強填料與適當偶聯劑之組合意外地改進絕緣抵抗並降低所得基材之吸水性。吸水性以外的熱應力於 6 小時烘乾後暴露基材於 288 °C 之熔化銲劑而進行。多數生產設備中須要低吸水性，因為過久的乾燥循環不合實用，印刷電路^基材吸水可於印刷電路銲接期間引致應力失效。

形成鍍過孔壁之銅必須有某些最低物理性質、彈性模數、抗張強度、彈性極限或降服點及伸長度以便製成可靠的鍍過孔不致通不過 IPC (互聯與包裝電子線路協會) 或 MIL - P - 55110D 熱應力試驗。要求銅之物理性質係關基材之 CTE 。澱積在孔壁上的銅應有最低 220 MPa 之抗張強度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (16)

鍍過的孔內銅之張力與基材之 CTE 相關。銅有 16.2 ppm 之 CTE，在 30 °C 與 270 °C 間能膨脹 0.39 %。因此、構成鍍過孔的壁之銅在熱應力試驗中須膨脹至少 0.4 %。含孔壁的基材之熱膨脹應力引起銅張力。銅張力超過銅之熱膨脹將視基材 Z 一軸中之 CTE 如下：

表 1

Z 一軸中 CTE	基材膨脹 %	基材與 Cu 之差別
30 - 270 °C		熱膨脹
ppm		
60	1.4	1
100	2.4	2
140	3.4	3
185	4.4	4
225	5.4	5
265	6.4	6
310	7.4	7
350	8.4	8

根據上表發現鍍過的孔能抵抗熱應力與熱循環失效者將須要破碎前銅伸長度等於或大於銅的熱膨脹與基材 Z 一軸熱膨脹之差。

茲發現 Z 一軸中 CTE 較佳應控制使基材 Z 一軸中熱膨脹等於或小於銅的熱膨脹加孔壁上所澱積銅之彈性極限的張力。若銅澱積物在自 30 °C 至 270 °C 溫度之熱膨脹為 0.4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝·····訂·····線·····

五、發明說明 (17)

%及彈性極限為2%則如表1所示供應的基材必須有100 ppm之Z-軸CTE。基材藉摻混足量填料於聚合型樹脂漆內製得有沿Z-軸必要的CTE。

亦經發現如能根據下表控制於30℃至270℃溫度時銅澱積物之伸長百分率與沿Z-軸之平均CTE，則能製得能抗熱應力與熱循環失效的可靠鍍過之孔。

表 2

銅澱積物伸長度 %	基材平均 Z-軸 CTE 30 - 270 °C
2 ± 1	95
3 ± 1	100
4 ± 1	105
5 ± 1	110
6 ± 1	115
7 ± 1	120
8 ± 1	125
9 ± 1	130
10 ± 1	135
11 ± 1	140
12 ± 1	150
13 ± 1	160
14 ± 1	170
15 ± 1	180
16 ± 1	190

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (18)

17 ± 1	200
18 ± 1	210
19 ± 1	220
20 ± 1	230

今發現基材沿 Z 一軸的 CTE 可藉浸漬玻璃布前加填料於樹脂漆以調節。為製備根據本發明指示的抗熱應力鍍過之孔添加填料量及沿 Z 一軸之必要 CTE 須視孔壁上將澱積的銅及銅於 30 °C 至 270 °C 溫度之伸長度而定。伸長百分率應在一銅試樣上測定，其厚度為 0.038 mm 或至少與澱積在孔壁上的銅同厚。雖然在室溫測量的大多數銅澱積物伸長度已夠，供更精確工作計實際應於 270 °C 測量伸長度。填料添加量亦視填料之表面積定奪。當填料有每公克約 10 萬公尺之表面積及用標準疊層與鍍復作業時、澱積銅伸長百分率與一 Tg 125 ± 15 °C 的織造玻璃布強化的基材之填料含量間的關係在下表內說明：

表 3

銅之最低 伸長度 %	填料載量 Phr	最大 Z 一軸 CTE , ppm	平均 Z 一軸 CTE , ppm
2	105	110	100
3	100	118	105
4	85	128	110
5	80	134	115
6	75	142	120

五、發明說明 (19)

7

75

150

125

根據此表若銅澱積物量得的伸長百分比在 3 % 與 5 % 間變動，基材應以每百份聚合物固體 85 份之填料製備。如此可製得基材在每 100 g 樹脂 / 填料組合物中有 460 方公尺之填料表面積。基材將有 100 ppm 沿 Z 一軸之平均 CTE 而無一批超出 128 ppm。

今經意外發現用小粒子大小、高表面積填料時可能用填料載量甚至較表 3 內所示諸水準更低，祇要填料表面積在每 100 公克樹脂 / 填料組合物 150 至 500 方公尺。

表 3 內 CTE 係用熱機械分析技術測定者；伸長百分率係根據 IPC 試驗法 2 . 4 . 18，"銅箔之抗張強度及伸長度" 測定。銅澱積物之伸長百分率及彈性極限與澱積厚度成正比變化，應在與鍍過的孔壁上澱積的銅相同厚度之試驗箔上測定。

由於大多基材製造者未用此等標準有規律地測量或控制沿 Z 一軸的 CTE，顯然設置此項標準時製造技術上之改善能減少目前觀察的 CTE 變化。此等改進將容許降低填料含量而仍產生根據表 2 的沿 Z 一軸之 CTE。

環氧玻璃疊層物內硬化劑或熟化劑之選擇將視樹脂系統及究竟基材將在添加式或減除式印刷電路板製造程序中使用而定。咸知酸酐類較宜供熟化環脂屬環氧樹脂。較傳統的雙酚 A 環氧樹脂於製備包銅基材供以減除法製造印刷電路板時較佳熟化劑為雙氰胺，因雙氰胺熟化的雙酚 A 環氧樹脂與以別種熟化劑熟化的樹脂比較對銅箔有加強的黏附

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 . . . 訂 . . . 線 . . .

五、發明說明 (20)

力。

實例 1

自無電銅鍍液無電鍍積 35 — 40 微米厚之銅箔。無電鍍液之能力係由銅箔的伸長百分率測定，範圍自 3.5 至 7.8 %，平均 6.1 %。

參考表 2 可見用無電銅液製造完全添加式印刷電路板須要 100 至 120 ppm 沿 Z — 軸的 CTE。為降低沿 Z — 軸膨脹計加每百份樹脂 40 份填料於基材。其配方為：

DER 531[™] (道氏化學公司) * 90 kg (112 kg 液體)

DER 331[™] (雙酚 A 二縮水甘油

醚樹脂，得自道氏) 10 kg

雙氰胺 (溶於 DMF 內) 3 phr

2 — 甲基咪唑 0.07 phr

填料，鈣矽石 (平均粒子大小 10 微米，表面積 10 方公尺 / 公克) 40 phr

填料，催化的 (0.1 % 鉍在高嶺土支座上) ** 12.5 phr

KZ 55[™] 偶聯劑 (得自甘肅石化) *** 1 phr

KR 134S[™] 偶聯劑 (自甘肅) ***** 0.2 phr

* DER 531[™] 係一環氧樹脂液，含 80 % 樹脂固體與 19 — 20 % 溴。

** US 專利 3,600,330 號。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (22)

*** KZ 55tm 係鋁酸二氫四〔2, 2-雙〔(2-丙烯
氧)甲基〕-1-丁醇酯基-0'〕雙〔二〔十三碳
烷基亞磷酸酯基-0''〕酯。

**** KR 134Stm 為雙〔4-(2-苯)丙-2〕酚酯
基, 氧乙二醇酯基鈦 IV。

製造基材時先溶解偶聯劑於甲基乙基甲酮與丙酮之混合
物內。分散填料於偶聯劑液中, 混合過夜使填料以偶聯劑
徹底潤濕。然後將填料與偶聯劑液加進樹脂在甲基乙基甲
酮與丙酮混合物中之溶液內作成浸漬漆。填料之表面積為
每 100 公克樹脂/填料組合物 330 方公尺。

傳統方式中織造玻璃布以漆浸透製成含浸物, 9 片含浸
物疊積一起作成基材 1.5 mm 厚。

基材之玻璃態化溫度為 123 °C, 30 與 270 °C 間沿 Z-
軸之 CTE 為 146 ppm。完全添加法之傳統基材僅含 12.5
phr 催化的填料, 其沿 Z-軸之 CTE 平均 220 ppm。

完全添加式印刷電路板係用標準程序在基材上製成。〃
經時〃能在孔壁上察見起始銅澱積前經過的時間為傳統基
材〃經時〃之四份之一。

印刷電路板在 288 °C 時於熔化鐸接劑上測試熱應力。實
驗用板通過一次熱應力試驗在孔壁內無裂痕, 但於 4 次熱
應力循環後 20 % 孔中有部份裂痕。對照在傳統完全添加式
基材有 220 ppm 的 Z-軸 CTE 者印刷電路板則於 4 次熱應
力循環後有 80 % 孔內裂痕而熱應力試驗不合格。此點證明當
銅澱積有最低 3.5 % 伸長度時 142 ppm 之 Z-軸 CTE 稍微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝.....訂.....線.....

五、發明說明 (22)

過高，220 之 Z 一軸 CTE 則太高。

實例 2

照實例 1 製備漆惟鈣矽石填料加多至每 100 份樹脂 60 份填料。以漆浸透 7628 型織造玻璃布製備含浸物。疊積 4 層含浸物加銅箔外層於一起。印刷外層銅箔並蝕刻形成相當於基面與電壓面的導電層。在基面與電壓面二者之外另疊積含浸層加銅箔層。完成的疊層沿 Z 一軸之 CTE 自 30° 至 270 °C 低於 $140 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。自帶抗熱應力及熱循環失效的鍍過孔之疊層作成多層印刷電路板。

實例 3

重複實例 1 惟用至少有 3 芳屬經基的酚醛樹脂作熟化劑代替雙氰胺，並增加填料載量。配方為：

DER 531™	90 份
DER 331™	10 份
HRJ 2901™ (得自 Schenectady Chemicals Inc. 之酚醛樹脂)	28 份
填料，鈣矽石	70 phr
填料，高嶺土含 0.1 % pd *	8 phr
KZ 55™ 偶聯劑	1 phr
KR 134S™ 偶聯劑	0.2 phr

*US 專利 4,287,253 號

所得基材之 Tg 為 115 °C，自 30 - 270 °C 沿 Z 一軸之 CTE 為 82 ppm。填料之表面積為每 100 公克固體樹脂 / 填料組合物 435 方公尺。在基材上製備完全添加式印刷電路

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

五、發明說明 (23)

板。銅澱積物引發之“經時”比實例 1 少 50 %。

印刷電路板經熱應力試驗，鍍在孔壁上的銅中通過五次連續熱應力試驗而無裂痕。

實例 4

用含高表面積填料的樹脂組合物浸透之含浸物疊積基材。填料表面積為每 100 公克樹脂 / 填料組合物 150 方公尺。

以實例 1 程序用以下配方製備含浸物：

DER 531 tm	90 份
DER 331 tm	10 份
雙氰胺	3 phr
2-甲基咪唑	0.07 phr
填料，經 0.1 % pd 催化 *	12.5 phr
KZ 55 tm 偶聯劑	1 phr
KR 134S tm 偶聯劑	0.2 phr

* 催化的填料係根據 US 專利 4,287,253 號製備，高嶺土 支座之平均粒子大小 0.6 微米，表面積 15 - 20 方公尺 / 公克。

含浸物用標準程序疊層製成 1.5 mm 厚的基材。基材自 30 - 270 °C 之 Z-軸 CTE 為 120 - 125 ppm。基材上製作的完全添加式印刷電路板通過 4 次熱應力試驗循環在鍍過的銅壁中無裂痕顯示。

實例 5

按實例 1 程序用下列配方製基材：

DER 531 tm	92 kg (73.6 kg 固體)
-----------------------	----------------------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (24)

環氧樹脂 XB 4383 tm (Ciba -	25 kg (18.75 kg
Geigy Corp.) *	固體)
甲酚 - 醛清漆環氧樹脂	8 kg
雙氰胺	3 phr
2 - 甲基咪唑	0.08phr
填料，鈣矽石	70 phr
填料，高嶺土帶 1 % pd. **	12.5 phr
KZ 55 tm 偶聯劑	1 phr
KR 134S tm 偶聯劑	0.2 phr

* XB 4383tm 為一含 75 % 溴化雙酚 A 環氧樹脂的溶液。

** US 專利 3,600,330 號。

所得基材展現 Tg 137 °C 及 自 30 - 270 °C 沿 Z - 軸之 CTE 120 ppm。在此基材上製得的完全添加式印刷電路板通過 5 次熱應力試驗循環而無裂痕。

另一批基材用同一配方製備。此批基材之 Tg 為 129 °C 而自 30 - 270 °C 沿 Z - 軸的 CTE 僅 92 ppm。

用標準完全添加法程序在基材上製作印刷電路板，印刷電路板有銅鍍層 36 至 40 微米厚的鍍過孔。無電銅鍍液澱積的銅於 36 至 40 微米厚度時有 1.8 % 之彈性極限。

印刷電路板在 288 °C 時熔化銲接劑上經 4 循環熱應力測試。各板全通過而孔內無裂痕。

一基材試樣於 140 °C 乾燥，秤重，沉浸於 82 °C 水內歷 17 小時並再秤重以測定 82 °C 時吸收的水。用一傳統的添加式基材作對照。水吸收為 0.20 %，對照之水吸收為 0.36

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (25)

%。對照的添加式基材內填料為 12 phr 催化的黏土，其中不含促進基材抗水性之鈦酸酯及鋁酸酯偶聯劑。

實例 6

用以下配方製備厚 1.5 mm 的印刷電路基材，其中有含芳屬羥基之酚醛樹脂作熟化劑：

DOW 531™ 環氧樹脂	100 份
HRJ 1152™ 酚醛樹脂 (可得自 Schenectady Chemicals Inc.)	28 份
2-甲基咪唑	0.02 phr
填料，鈣矽石	70 phr
填料，高嶺土帶 0.1 % Pd *	12.5 phr
KZ 55™ 偶聯劑	1 phr
KR 134S™ 偶聯劑	0.2 phr

* US 專利 3,600,330 號

基材上所製完全添加式印刷電路板在無電銅液內鍍成澱積物於 36-40 微米厚時有 4-7 % 伸長度。此基材在無電鍍液內之“經時”為傳統完全添加式基材以雙胺熟化及僅 12.5% 高嶺土帶 0.1 % 鈰者之 1/8 時間。此點證明含矽酸酯填料及化學計算的過量酚型羥基之基材的無電鍍改善催化活性。

實例 7

用下列配方製備含浸物：

Quatrex 5010™ (樹脂固體) *	100 份
填料，鈣矽石	40 phr

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(26)

填料，高嶺土帶 0.1 pd **	10 phr
KZ 55 tm 偶聯劑	1 phr
KR 134S tm 偶聯劑	0.2 phr

* Quatrex 5010tm 係單一組份環氧樹脂系統含非雙氰胺硬化劑指定作高 Tg 系統供印刷電路板基材用。相信係三(羥苯基甲烷三縮水甘油醚樹脂，及一硬化劑為六(甲氧甲)基蜜胺與雙酚 A 之溶液一起於 145 °C 及一草酸觸媒存在中反應之產物。

** US 專利 3,600,330 號。

九片含浸物疊積一起製成厚 1.5 mm 之基材，Tg 150 °C，自 30 至 270 °C 沿 Z 軸之 CTE 132 ppm。

在基材上製作完全添加式印刷電路板，經熱應力試驗循環 4 次。所有板均通過試驗，孔壁上金屬中未見裂痕。

實例 8

用九片浸過如下漆的含浸物製備疊層物：

Dow 41 - 1 tm 環氧樹脂液 *	125 kg (1 kg 固體)
高嶺土 **	64 kg
催化填料帶 0.1 % pd ***	6 kg
偶聯劑 (KZ - 55 tm)	1 kg
偶聯劑 (KR - 134S tm)	70 g
2 - 甲基咪唑	0.45 kg
丙酮	80 kg

* 200 g 酚醛型硬化劑 XU 71817tm 與 800 g 環氧樹脂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(27)

DER 383tm，特自道氏化學廠之 80 % 固體的丙酮液。

** 平均粒子大小 1.5 微米。

*** 根據 US 專利 4,287,253 製備催化填料，高嶺大支
座有平均粒子 0.6 微米及表面積每公克 15 - 20 方公
尺。

疊層物之玻璃態化溫度為 125 °C，自 30 °C 至 270 °C 之平
均熱膨脹係數為 $74 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：印刷電路及具低 Z 一軸熱膨脹基材)

一種印刷電路用基材由織造布浸以熱固性聚合型樹脂漆的含浸物層一起疊積作成。漆內有無機填料其含量足夠提供基材以沿其 Z 一軸在 30 °C 及 270 °C 間之平均熱膨脹係數，等於或小於銅自 30 °C 至 270 °C 的熱膨脹係數加銅在 270 °C 時的最大伸長度，適供印刷電路板之孔壁上製作導電圖型用。基材上用加減法製造之印刷電路對熱應力或熱循環之衰退具抗性。

英文發明摘要(發明之名稱：PRINTER CIRCUITS AND BASE MATERIALS HAVING LOW Z-AXIS THERMAL EXPANSION)

A base material for printed wiring boards is formed by laminating together layers of prepregs of woven cloth impregnated with a thermosetting polymeric resin varnish. The varnish has an inorganic filler which is present in an amount sufficient to provide the base material with an average coefficient of thermal expansion along its Z-axis between 30°C and 270°C which is equal to or less than the coefficient of thermal expansion of copper from 30°C to 270°C plus the maximum elongation at 270°C of copper suitable for forming a conductive pattern on hole walls of printed wiring boards. Printed wiring boards manufactured on the base material by additive or subtractive processes are resistant to failure from thermal stress or thermal cycling.

附註：本案已向 美國(地區) 申請專利，申請日期：1990,6,8 案號：07/534,959

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種改良的印刷電路板用基材，其改進包括：

(a) 基材主要包括衆多浸透熱固性聚合型樹脂漆的織造布層並隨意含一或數內在導電圖型層；

(b) 漆內無機填料

(i) 有人類暴露八小時時間加權平均限度大於 1
 mg/m^3 ；

(ii) 有 7 以下的 Moh 硬度；

(iii) 300 °C 以下不分解或放出水；

(iv) 基本上不收濕；及

(v) 含量足夠提供基材 30 °C 與 270 °C 間沿其 Z 一軸之
平均熱膨脹係數等於或低於銅自 30 °C 至 270 °C
的熱膨脹係數加銅於 270 °C 通供印刷電路板孔壁
上形成導電圖型之最大伸長度；

(iv) 係選自由矽酸鈣、矽酸鋁、矽酸鋁、白土、長
石、高嶺土、雲母、霞石、滑石、沸石、二氧化
矽、玻璃珠、玻璃粉、二氧化鈦、鈦酸鋇、
加工礦物纖維及其混合物所組成之群；以及

(c) 漆包含熱固性樹脂，熱固性樹脂係選自環氧樹脂或具
苯氧羰基之熱固性樹脂。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之基材，其中填料含量在每 100 份
聚合型樹脂 30 與 100 份間填料足夠提供基材自 30 °C 至
270 °C 沿其 Z 一軸以平均熱膨脹係數低於 140×10^{-6}
/ °C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

3. 根據申請專利範圍第2項之基材，其中填料含量足夠提供
基材沿其Z-軸之平均熱膨脹係數低於 $100 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 。
4. 根據申請專利範圍第1項之基材，其中填料有 Moh 硬度低於 5。
5. 根據申請專利範圍第1項之基材，其中漆另外包含一偶聯劑，係自
包括有機鋁酸酯及有機鈦酸酯之一群中選出，偶聯劑能
減低基材之吸水性並改進基材受鹼性溶液侵襲之抵抗。
6. 一種印刷電路板用改良基材，其改進包括：
 - (a) 基材主要包括衆多浸透熱固性聚合型樹脂漆的織造布
層並隨意含一或數內在導電圖型層；
 - (b) 漆內無機填料
 - (i) 有人類暴露八小時時間加權平均限度大於 1 mg/m^3 ；
 - (ii) 有 7 以下的 Moh 硬度；
 - (iii) 300°C 以下不分解或放出水；
 - (iv) 基本上不收濕；
 - (v) 含量足夠提供基材 30°C 與 270°C 間沿其 Z-
軸之平均熱膨脹係數等於或低於銅自 30°C 至
 270°C 的熱膨脹係數加（通供印刷電路板孔壁上
製作導電圖型的銅於 270°C 彈性極限時之張力；
(iv) 係選自由矽酸鈣、矽酸鋁、矽酸鋁、白土、長
石、高嶺土、雲母、霞石、滑石、沸石、二氧化
矽、玻璃珠、玻璃粉、二氧化鈦、鈦酸鋁、
加工礦物纖維及其混合物所組成之群；以及
 - (c) 漆包含熱固性樹脂，熱固性樹脂係選自環氧樹脂或具
苯氧經基之熱固性樹脂。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第 6 項之基材，其中漆另外包含一偶聯劑係自包括有機鋁酸酯及有機鈦酸酯之一群中選出，偶聯劑能減低基材之吸水性並改進基材受鹼性溶液侵襲之抵抗。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之基材，其中浸透熱固性樹脂漆的織造布層係浸透環氧樹脂漆的織造纖維玻璃。
9. 一種製造主要包括浸透熱固性聚合型樹脂漆的衆多織造布層並隨意含一或多個內在導電圖型層之印刷電路板基材之方法，其用於提供適用於銅澱積溶液之基材以製造印刷電路板之改良處包括：
- (a) 自澱積中澱積一銅試樣，試樣有實質均一厚度且與印刷電路板製造用銅澱積物厚度至少相同；
 - (b) 由試樣製備試驗標本，在試驗標本上標記計量長度，置試驗標本於張力測試機內，以均勻速率施加張力以迄試驗標本斷裂並測定標本破裂時伸長百分率；
 - (c) 測定破碎時伸長百分比與銅自 30°C 至 270°C 的熱膨脹係數之和；
 - (d) 供應熱固性樹脂漆以無機填料其量足夠供應基材在 30° 與 270°C 間沿其 Z 一軸之平均熱膨脹係數等於或低於伸長百分比與銅的熱膨脹之和；
 - (e) 以漆浸透織造布製作含浸物；及
 - (f) 疊積許多含浸物於一起作成該基材。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中填料含量在每百份聚合型樹脂 30 與 100 份之間。
11. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中填料含量足夠提供

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

基材內填料之表面積在每 100 公克聚合型樹脂與填料
150 與 500 萬公尺間。

12. 一種製造基材的方法，該基材適合供印刷電路板製造用，方法包含步驟：

製備銅澱積溶液並由此液作一厚 35—50 微米之試樣銅澱積；測定試樣銅澱積之伸長百分率及自 30 °C 至 270 °C 之銅的平均熱膨脹係數；

製備以熱固性樹脂漆浸透的織造布，漆內含無機填料，其量足夠提供基材以該平均熱膨脹係數加該銅澱積物 270 °C 時最大伸長度；及

疊積許多層浸透的布一起作成該基材。

13. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中填料含量在每百份聚合型樹脂之 30 與 100 份間。

14. 根據申請專利範圍第 12 項之方法，其中填料含量足夠供應基質內填料表面積在每百公克聚合型樹脂及填料之 150 與 500 萬公尺間。

15. 根據申請專利範圍第 13 項之方法，其中填料係自包括矽酸鈣、矽酸鋁及高嶺土等一群選出。

16. 一種製造含至少一種鍍過的孔之印刷電路板的方法，方法包括：

(a) 測定在鍍過的孔內欲澱積的銅之張力至彈性極限；

(b) 置備供印刷電路板之基材，此基材含一聚合型樹脂、一纖維質加強物及一聚合型樹脂用填料，聚合型樹脂有自 20 °C 至 300 °C 之熱膨脹大於銅之熱膨脹，填料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

214626

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

有自 20 °C 至 300 °C 之熱膨脹低於銅之熱膨脹，填料含量足夠使在鍍過的孔之圓柱軸方向中基材的熱膨脹降低至低於銅在 20 °C 與 300 °C 間的熱膨脹與銅澱積物到彈性極限的張力之和；

印刷電路板能抗熱應力與熱循環失效。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中填料含量在每百份聚合型樹脂 25 與 100 份之間。
18. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中填料含量足夠供應基材內填料表面積在每百公克聚合型樹脂與填料 150 與 500 方公尺之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線