

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 5/24

C08G 77/04 C08L 83/04

D06M 15/643 B32B 15/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195165.6

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1100816C

[22] 申请日 1996.6.20 [21] 申请号 96195165.6

[30] 优先权

[32] 1995.6.27 [33] JP [31] 160674/1995

[32] 1995.10.3 [33] JP [31] 255871/1995

[32] 1995.10.3 [33] JP [31] 255872/1995

[32] 1995.10.3 [33] JP [31] 255873/1995

[86] 国际申请 PCT/JP96/01708 1996.6.20

[87] 国际公布 WO97/01595 日 1997.1.16

[85] 进入国家阶段日期 1997.12.29

[71] 专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 高野希 佐濑茂雄 福田富男

荒田道俊

[56] 参考文献

US4694040 1987.09.15

US5002637 1991.03.26

审查员 王良荣

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

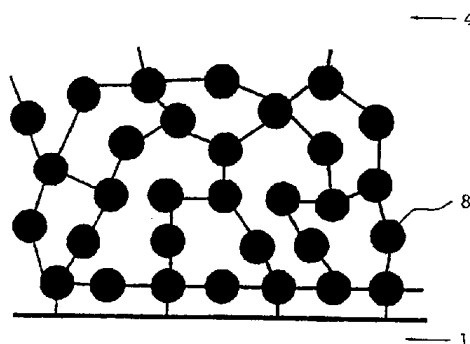
代理人 章鸣玉

权利要求书 2 页 说明书 37 页 附图 2 页

[54] 发明名称 印刷线路板用预浸坯料、树脂漆以及树脂组合物，及用其制成的印刷线路用层压板

[57] 摘要

制造印刷线路板时，利用基材和无机填充剂经过特定结构的聚硅氧烷低聚物，特别是经三维交联的聚硅氧烷低聚物的表面处理，或利用在基材含浸用树脂漆中掺和这种聚硅氧烷低聚物，并将无机填充剂浸渗到此聚硅氧烷低聚物溶液中进行表面处理，然后在此处理液中直接掺和树脂材料制得树脂漆，由此制成钻孔加工性、绝缘特性均有所提高的印刷线路板。



ISSN 1008-4274

1. 一种制备印刷线路板用预浸坯料的方法，其特征在于，用聚硅氧烷低聚物对玻璃纤维基材进行处理后，将树脂漆浸渗到经过处理的基材中，最后干燥经过浸渗的基材就制成了印刷线路板用预浸坯料；所述聚硅氧烷低聚物的末端至少含有1个可与羟基发生反应的官能团，且至少包含1种选自三官能性硅氧烷单位 $\text{RSiO}_{3/2}$ 和四官能性硅氧烷单位 $\text{SiO}_{4/2}$ 的硅氧烷单位，其中的R是选自碳原子数为1~2的烷基、碳原子数为6~12的芳基和乙烯基的有机基团，聚硅氧烷低聚物中的R基可以相同，也可以不相同；在水和酸催化剂存在下，使对应于所述硅氧烷单位的1种以上的氯硅烷或烷氧基硅烷发生缩合反应合成所述聚硅氧烷低聚物。
2. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，所述聚硅氧烷低聚物的聚合度为2~70。
3. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，所述树脂漆包含树脂以及这种树脂的硬化剂，所述树脂选自环氧树脂、聚酰亚胺树脂、三嗪树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、聚酯树脂以及这些树脂的改性树脂。
4. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，所述聚硅氧烷低聚物包含二官能性硅氧烷单位 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 和四官能性硅氧烷单位 $\text{SiO}_{4/2}$ ，其聚合度为6-70。
5. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，所述聚硅氧烷低聚物包含三官能性硅氧烷单位 $\text{RSiO}_{3/2}$ 和四官能性硅氧烷单位 $\text{SiO}_{4/2}$ ，其聚合度为6-70。
6. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，所述聚硅氧烷低聚物包含二官能性硅氧烷单位 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 和三官能性硅氧烷单位 $\text{RSiO}_{3/2}$ ，其聚合度为6-70。
7. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，所述聚硅氧烷低聚物包含二官能性硅氧烷单位 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 、三官能性硅氧烷单位 $\text{RSiO}_{3/2}$ 和四官能性硅氧烷单位 $\text{SiO}_{4/2}$ ，其聚合度为6-70。
8. 如权利要求4、5或7所述的方法，其特征还在于，所述聚硅氧烷低聚物的全部硅氧烷单位中四官能性硅氧烷单位 $\text{SiO}_{4/2}$ 的比例在15mol%以上。
9. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，所述聚硅氧烷低聚物包含四官能性硅氧烷单位 $\text{SiO}_{4/2}$ ，其聚合度为6-70。
10. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，所述聚硅氧烷低聚物包含三官能性硅氧烷单位 $\text{RSiO}_{3/2}$ ，其聚合度为6-70。
11. 如权利要求1所述的方法，其特征还在于，同时用聚硅氧烷低聚物和硅烷系偶合剂对基材进行处理。

12. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于，利用聚硅氧烷低聚物对基材进行处理后，再用硅烷系偶合剂作进一步处理。

13. 一种印刷线路板用层压板，所述层压板是通过如下方法制成的：将用权利要求 1~12 任一项所述方法制得的预浸坯料两层或多层重叠在一起，然后在重叠的预浸坯料的至少一面上叠上金属箔，形成重叠复合材料，最后加热加压使重叠复合材料粘合在一起。

印刷电路板用预浸坯料、树脂漆以及树脂组合物，
及其制成的印刷电路板用层压板

技术领域

本发明涉及用于制造包括多层印刷电路板的印刷电路板的预浸坯料以及树脂漆的制造方法。本发明还涉及用于制造印刷电路板的树脂组合物。本发明更涉及利用上述方法制得的预浸坯料、树脂漆及使用上述树脂组合物制造的印刷电路板用层压板。

技术背景

随着电器产品的小型化、高性能化，用于印刷电路板的层压板也通过高度多层化、薄型化、透孔小径化以及减小孔间距等向高密度的方向发展。为此，对层压板的耐热性、钻孔加工性、绝缘特性等的要求也越来越高。

通常，使树脂漆浸入基材中，干燥后按照规定数目将制得的预浸坯料数层层压，然后在一侧或两侧配上金属箔，再利用平行加热板加热加压就制得了层压板。多层印刷电路板一般是在两侧为金属箔的层压板上进行了电路加工的内层用印刷电路板的两侧再层叠压上预浸坯料，然后在其外侧配上金属箔，用平行加热板加热加压制成的。

作为提高耐热性和绝缘特性的方法，历来都是通过层压板用树脂的高玻璃化温度 T_g (玻璃化转移温度) 来改良树脂硬化物的物性的。但是，要充分满足上述特性，仅仅依靠树脂的改良是不够的。

以前，还进行过与树脂改良并用，以提高基材/树脂界面的粘合性为目的的探讨。特别是因为层压板的耐湿耐热性、钻孔加工性、绝缘特性以及耐电蚀性直接影响界面的粘合性，所以控制界面是非常重要的技术。

其他的方法还有并用无机填充剂的方法。无机填充剂不仅有增量剂的效果，还具有提高尺寸稳定性、耐湿耐热性等的效果，近年来通过选择特殊的填充剂，探讨了赋予其高电容率化、高散热化、高强度化等优良性能的问题。但是，一般在树脂漆中配合使用了填充剂后，由于填充剂开始慢慢沉降，所以在涂布加工时还需再次搅拌，使填充剂分散。沉降现象显著时，填充剂会滞留在容器的底部，凝集后固化，仅靠搅拌来充分分散是相当困难的。而且，制造预浸坯料时，填充

剂沉降在漆槽、含浸槽等漆滞留的部分，然后进一步慢慢地附着在滚筒等上面。所以，预浸坯料的外观显著劣化。此外，因为填充剂的分散性不均一，作为层压板使用时基材和树脂的界面、以及填充剂和树脂的界面的粘合性下降，钻孔加工性和绝缘特性也会降低。

为了提高基材/树脂界面的粘合性，一般的方法是利用偶合剂等表面处理剂预先处理玻璃织物等基材。将树脂漆浸渗到作为表面处理剂的基材中后，干燥使树脂达到半硬化的状态，就制得了预浸坯料。在干燥过程中，使基材表面的表面处理剂和树脂的反应进行到一定程度，在层压板和多层印刷线路板成型时的加热时也进行上述的反应，这样就提高了基材/树脂界面的粘合性。为了进一步提高粘合性，还可以使用调整硅烷系偶合剂等一般的表面处理剂所具有的有机官能团的种类和数量来提高与树脂的反应性的方法(日本专利公开公报昭 63-230729 号、日本专利公报昭 62-40368 号)，但是，仅仅提高与树脂的反应性，只能在界面形成坚硬的薄层，很难降低在界面生成的残余应力，不能使粘合性显著上升。

作为包含降低界面残余应力的改良方法，可以在添加表面处理剂的同时，并用能够降低应力的长链聚硅氧烷(日本专利公开公报平 3-62845 号、日本专利公开公报平 3-287869 号)，在通常的处理条件下，表面处理剂和长链聚硅氧烷的反应性非常低，而且，因为一般的长链聚硅氧烷不具有与基材反应的烷氧基，受长链聚硅氧烷所具有的甲基等疏水性基团的影响，对预浸坯料的含浸性降低，所以很难显示出界面的高粘合性。

另外，为了提高填充剂的分散性，可以使用利用偶合剂等表面处理剂预先处理过表面的填充剂的方法。但是，因为经过处理的填充剂成本较高，而且市售的经过处理的填充剂种类也非常有限，所以选择适合各种树脂配合使用的经过处理的填充剂很困难。另一方面，以进一步提高其性能为目的，倾向于增加在树脂材料中配合使用的填充剂的量。随着填充剂的添加量的增加，上述的沉降现象、对滚筒的附着情况都会更为严重，至此，需要具有上述优良分散性和触变性。要满足这些特性，仅仅利用历来的用偶合剂进行处理的方法是很难达到的。

处理填充剂时，通常是将填充剂浸渍在表面处理剂的稀释溶液中，或用喷雾器喷雾稀释溶液后再使其加热干燥。此干燥过程有以下 2 个问题。第 1，偶合剂低聚物化，在经处理的填充剂的表面形成物理吸附层。第 2，因为填充剂会发生凝集，所以在和树脂漆配合使用时有略微粉碎的必要，因此在填充剂的表面会残留不均一的处理层。物理吸附层和不均一的处理层在作为层压板使用时会使界面粘合性降低。

配合使用树脂漆时，有直接添加偶合剂的方法(日本专利公开公报昭 61-272243 号)。但是，市售的一般偶合剂也会留下形成坚硬的薄层，不能充分提高基板/树脂界面的粘合性的问题。另一方面，此方法中由于预先混合了树脂，所以树脂漆的粘度较高，可以从一定程度上避免填充剂的凝集。但是，从填充剂/树脂界面的粘合性的角度看，由于偶合剂不能选择性地填充剂表面均一地定向，所以有不能显示出充分的填充剂/树脂界面粘合性的缺点。

图 1 表示的是用一般的硅烷系偶合剂表面处理过的基材或无机填充剂表面的理想模型状态。化学吸附在基材或无机填充剂 1 表面的聚硅氧烷链 2(通过与基材或无机填充剂的化学键吸附的聚硅氧烷链)形成一定程度的层，使其与树脂层 4 的粘合性提高。3 是被物理吸附在化学吸附的聚硅氧烷链 2 的层的外侧的聚硅氧烷链(与基材或无机填充剂没有化学键的聚硅氧烷链)。但是，因为工业上对基材或无机填充剂进行表面处理都是在极短时间内进行的，所以可以说图 2 表示的是包含许多缺陷的处理状态。即化学吸附的聚硅氧烷链 2 不能均匀地覆盖在基材或无机填充剂 1 的表面，还大量存在易溶出到树脂层 4 上的物理吸附的聚硅氧烷链 3。这种缺陷较多的化学吸附层不能达到原来期望的粘合性。相反的，由于物理吸附层使界面附近的树脂硬化物不均一化、低强度化，所以，引起粘合性降低的可能性就大。

为了解决以上的问题，日本专利公开公报平 1-204953 号记载了利用同时兼有与无机填充剂反应的三烷氧基以及与树脂反应的有机官能团的链状聚硅氧烷进行表面处理的方法。但是，如图 3 所示，链状聚硅氧烷的链较长时，由于甲基等疏水性基团的取向等，使化学吸附的长链聚硅氧烷链 6 在无机填充剂表面横向排列的可能性增大，造成聚硅氧烷链难以进入树脂层 4。而且，由于在 1 分子中有数个地方吸附了无机填充剂，所以容易形成坚硬的层。即使进入了树脂内，因为树脂包围链的周围，难以实现与链的长度相称的界面的低应力化。此外，物理吸附的长链聚硅氧烷链 7 容易形成大的环状联 5，易引起树脂硬化物的物理性质降低。

发明的揭示

本发明的目的是通过提供使基材、无机填充剂与树脂界面的粘合性提高的新颖的方法，解决上述历来技术中存在的问题，使制造钻孔加工性及绝缘特性良好的层压板以及多层印刷线路板成为可能。

本发明者们通过利用作为基材和无机填充剂的表面处理剂的具有能与基材

和无机填充剂结构中或吸湿表面的羟基反应的官能团的聚硅氧烷低聚物；或通过利用新颖的方法制得包含经上述聚硅氧烷低聚物处理过的无机填充剂的树脂漆，解决了上述历来技术中存在的问题，并以此为基础完成了本发明。

即本发明提供了基材经至少含有一种选自三官能性硅氧烷单位($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中，R为有机基团、聚硅氧烷低聚物中的R基可以相同，也可以不相同。)以及四官能性硅氧烷单位($\text{SiO}_{4/2}$)的硅氧烷单位、聚合度为2-70、末端具有1个以上能与羟基发生反应的官能团的聚硅氧烷低聚物处理后，将树脂漆浸润到所得的经处理的基材中，然后干燥就制得了印刷线路板用预浸坯料的方法。

此外，本发明还提供了将利用上述方法得到的预浸坯料数层层叠，而且至少在一侧的外面镀上金属箔，再加热加压制得的印刷线路板用层压板(以下，称为层压板(a))。

本发明进一步提供了将至少含有一种选自三官能性硅氧烷单位($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中，R为有机基团、聚硅氧烷低聚物中的R基可以相同，也可以不相同。)以及四官能性硅氧烷单位($\text{SiO}_{4/2}$)的硅氧烷单位、聚合度为2-70、末端有1个以上能与羟基发生反应的官能团的聚硅氧烷低聚物溶解于溶剂中制成处理液，用这种溶液对无机填充剂进行表面处理，然后将这种添加了经表面处理的无机填充剂的处理液和树脂材料直接掺和，制得印刷线路板用树脂漆的方法。

本发明还进一步提供了将用上述方法制得的印刷线路板用树脂漆浸润到基材中，然后使之干燥，制成预浸坯料，将所得的预浸坯料数层层叠，然后至少在其一侧的外面镀上金属箔，通过加热加压的方法制得的印刷线路板用层压板(以下，称为层压板(b))。

本发明更进一步提供了由树脂材料、以及前述聚硅氧烷低聚物组成的印刷线路板用树脂组合物(以下，称为印刷线路板用树脂组合物(A)或树脂组合物(A))。

本发明还进一步提供了将上述印刷线路板用树脂组合物(A)浸润到基材中，然后使之干燥，制成预浸坯料，将所得的预浸坯料数层层叠，然后至少在其一侧的外面镀上金属箔，通过加热加压制得的印刷线路板用层压板(以下，称为层压板(c))。

本发明更进一步提供了由树脂材料、以及经聚硅氧烷低聚物处理的无机填充剂组成的印刷线路板用树脂组合物(以下，称为印刷线路板用树脂组合物(B)或树脂组合物(B))。该聚硅氧烷低聚物为至少含有一种选自三官能性硅氧烷单位($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中，R为有机基团、聚硅氧烷低聚物中的R基可以相同，也可以不相同。)以及四官能性硅氧烷单位($\text{SiO}_{4/2}$)的硅氧烷单位、聚合度为2-70、末端有1

个以上能与羟基发生反应的官能团的聚硅氧烷低聚物。

本发明还提供了将上述印刷线路板用树脂组合物(B)浸润到基材中,然后使之干燥,制成预浸坯料,将所得的预浸坯料数层层叠,然后至少在其一侧的外面镀上金属箔,通过加热加压的方法制得的印刷线路板用层压板(以下,称为层压板(d))。

对图的简单说明

图1-图4表示的是各种经表面处理剂处理的基材或无机填充剂与树脂的界面的状态的模拟图。

实施发明的最佳状态

印刷线路板用预浸坯料的制造方法

本发明的印刷线路板用预浸坯料的制造方法,首先是利用末端有1个以上能与羟基发生反应的官能团的聚硅氧烷低聚物处理基材。

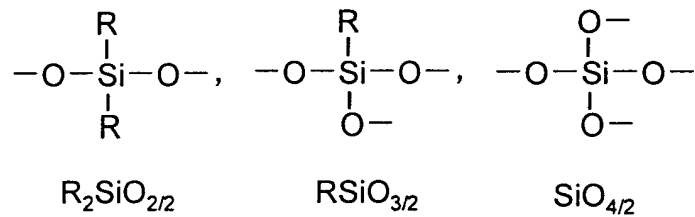
本发明所用的基材为制造镀过金属的层压板和多层印刷线路板时所用的基材,对其没有特别的限定,通常使用的是织物或非织造布等纤维基材。纤维基材包括玻璃、氧化铝、石棉、硼、硅铝玻璃、石英玻璃、*チラノ*、碳化硅、氮化硅、氧化锆、石墨等无机纤维;芳族聚酰胺、聚醚酮醚、聚醚亚胺、聚醚砜、纤维素等有机纤维等,以及它们的混合物,特别好的是使用玻璃纤维的织物。

对这些经聚硅氧烷低聚物处理的基材的表面状态没有特别的限定,可以利用含有一般的硅烷系偶合剂等的表面处理剂进行处理,一般不用其他的表面处理剂进行处理,较好的是基材表面存在能与聚硅氧烷低聚物反应的羟基。

如果用于基材表面处理的聚硅氧烷低聚物末端有1个以上能与基材表面的羟基发生反应的官能团,则对其分子量和结构没有特别的限定。位于聚硅氧烷低聚物末端的能与基材表面的羟基发生反应的官能团一般较好的是碳原子数为1或2的烷氧基和硅烷醇基。

聚硅氧烷低聚物较好的是至少含有一种选自三官能性硅氧烷单位($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中,R为有机基团,聚硅氧烷低聚物中的R基可以相同,也可以不相同。)以及四官能性硅氧烷单位($\text{SiO}_{4/2}$)的硅氧烷单位,如有必要,较好的聚硅氧烷低聚物还可以是含有二官能性硅氧烷单位($\text{RSiO}_{2/2}$)且聚合度为2-70(按照GPC从重均分子量换算)的聚硅氧烷低聚物。如果使用聚合度超过70的聚硅烷低聚物,则在表面处理时会引起处理不均匀,使耐热性下降。

以二官能性、三官能性、四官能性硅氧烷单位表示的 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 、 $SiO_{4/2}$ 分别具有以下结构。



本发明所用的聚硅氧烷低聚物较好的是预先经三维交联，所以，在至少含有一种选自二官能性、三官能性、四官能性硅氧烷单位的硅氧烷单位的同时，较好的是再至少从三官能性或四官能性硅氧烷单位中选出一种硅氧烷单位。例如，较好的是只含有三官能性硅氧烷单位；只含有四官能性硅氧烷单位；含有二官能性硅氧烷单位和三官能性硅氧烷单位；含有二官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位；含有三官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位；以及二官能性硅氧烷单位、三官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位。全部硅氧烷单位中，应该含有 15mol% 以上的四官能性硅氧烷单位，较好的是含量为 20-60mol%。为了充分地以三维交联结构覆盖基材表面，含有三官能性硅氧烷单位以及/或者四官能性硅氧烷单位的聚硅氧烷低聚物的聚合度较好的是 6-70，更好的是 10-50。这种聚硅氧烷低聚物可以通过以下方法合成，例如，在水存在下，使用催化剂，使对应于所希望的硅氧烷单位的 1 种以上的氯或烷氧基硅烷发生缩合反应，就合成了聚硅氧烷低聚物。缩合反应进行到表面处理前不产生凝胶状态为止。为此，可以改变反应温度、反应时间、低聚物的组成比、催化剂的种类以及量来加以调整。所用的催化剂较好的有乙酸、盐酸、马来酸、磷酸等。

对聚硅氧烷低聚物的处理液、表面处理条件等对基材的处理方法没有特别的限定，聚硅氧烷低聚物对于基材的附着量的范围较好的是 0.01-5 重量%，更好的是 0.05-2.00 重量%的范围。本说明书中表面处理剂的附着量是指对应于基材或无机填充剂的重量，附着于其上的表面处理剂的重量比例。附着量不足 0.01 重量%时，难以达到提高界面粘合性的效果；超过 5 重量%，则可能造成耐热性降低等。

处理基材时所用的处理液除了聚硅氧烷低聚物之外，还可以配合使用各种溶剂和包含硅烷系偶合剂、钛酸酯系偶合剂等偶合剂的添加剂。硅烷系偶合剂一般是指 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷系、N- β -(N-乙基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐等氨基硅烷系、阳离子硅烷系、乙烯基硅烷系、丙烯基硅烷系、巯基硅烷系以及它们的复合系等。钛酸酯系偶合剂是指钛

酸异丙基三(二辛基焦磷酸酯)等。这些偶合剂以任意的附着量使用。对用聚硅氧烷低聚物处理前或后的基材表面还可以通过硅烷系偶合剂、钛酸酯系偶合剂进行表面处理, 对此时所用的硅烷系偶合剂等偶合剂的种类和处理条件也没有特别的限定, 但偶合剂的附着量一般在 5 重量% 以下, 较好的是在 0.1-5 重量% 的范围内。又, 为使这些组分稳定化, 处理液中还可以添加乙酸、磷酸、马来酸、盐酸、硫酸等酸类。对酸的添加量也没有特别的限定, 一般以其量能够将处理液的 pH 控制在 3-6 为好。

对使用聚硅氧烷低聚物处理基材时的聚硅氧烷低聚物的处理液和处理条件没有特别的限定, 一般较好的方法是先将聚硅氧烷低聚物溶解在溶剂中形成处理液, 然后将基材浸渍到处理液中, 于 50-200℃, 较好的是 80-160℃, 用 5-60 分钟, 较好的是 10-30 分钟的时间使其干燥。对所用溶剂的量没有特别的限定, 一般合适的用量是使聚硅氧烷低聚物等固形组分的浓度达到 0.01-50 重量%, 较好的是使浓度达到 0.05-10 重量%。对所用的溶剂也没有特别的限定, 较好的包括水; 甲醇、乙醇等醇类溶剂; 甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮等酮类溶剂。

如上所述, 用聚硅氧烷低聚物对基材进行表面处理后, 使树脂漆浸润到经处理的基材中, 然后干燥, 就制得了预浸坯料。

树脂漆一般包含作为必须组分的树脂或树脂和其硬化剂。如有必要, 还可以包含能够促进溶剂、树脂和硬化剂进行反应的硬化促进剂、无机填充剂等。

对本发明所用的预浸坯料用树脂没有特别的限定, 例如, 可以用环氧树脂、聚酰亚胺树脂、三嗪树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、以及这些树脂的变性树脂等。所用树脂的重均分子量一般为 200-100,000, 较好的是 200-10,000。所用的环氧树脂, 环氧当量一般为 100-5,000, 较好的是 150-600。此外, 这些树脂还可以 2 种以上并用。

就硬化剂而言, 可以使用历来公知的各种硬化剂, 例如, 使用的树脂为环氧树脂时, 所用的硬化剂包括二氰基二酰胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砒、无水邻苯二甲酸、无水均苯四甲酸、苯酚漆用酚醛、甲酚漆用酚醛等多官能性苯酚。对硬化促进剂的种类也没有特别的限定, 例如, 可以使用咪唑系化合物、有机磷系化合物、叔胺、季铵盐等, 也可以 2 种以上并用。

硬化剂以及硬化促进剂的配合用量应该根据树脂、硬化剂的种类以及它们的组合方式等适当地选择。一般对应于 100 重量份的树脂, 硬化剂的量为 0.1-200 重量份, 较好的是 3.0-100 重量份; 对应于 100 重量份的树脂, 硬化促进剂的量为 0.01-10.0 重量份, 较好的是 0.1-5.0 重量份。

对溶剂也没有特别的限定，所用的溶剂有甲醇、乙醇等醇类溶剂；乙二醇一甲基醚等醚类溶剂；丙酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮等酮类溶剂；N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类溶剂；甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂；乙酸乙酯等酯类溶剂；腈类溶剂等，这些溶剂可以2种以上并用，也可以使用它们的混合溶剂。

对无机填充剂也没有特别的限定，例如，可以使用碳酸钙、氧化铝、氧化钛、云母、碳酸铝、氢氧化铝、硅酸镁、硅酸铝、煅烧粘土等陶土；滑石粉、二氧化硅、玻璃短纤维、硼酸铝、碳化硅等各种须晶等。这些无机填充剂可以单独使用，也可以数种并用，对其配合用量也没有特别的限定。一般对应与100重量份树脂，无机填充剂的用量为1.0-500重量份，较好的是10-100重量份。对所用无机填充剂的形状、粒径也没有特别的限定，一般粒径为0.01-50 μm ，较好的是0.1-15.0 μm 。

利用浸渍、涂布、喷雾等方法将配合使用前述各种组分制得的树脂漆浸润到上述经处理的基材中，然后使之干燥，就制成了印刷线路板用预浸坯料。干燥温度、干燥时间根据树脂漆组分的不同而不同，一般，在使用溶剂的情况下，在使用溶剂可能挥发的温度以上进行干燥，如80-200 $^{\circ}\text{C}$ ，较好的是在100-180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，一般加热3-30分钟，较好的是加热5-15分钟使其干燥。

利用本发明的方法制得预浸坯料的方法中使用了经末端具有1个以上能与基材表面的羟基发生反应的官能团的聚硅氧烷低聚物预先进行过表面处理的基材。所以，利用制得的预浸坯料制造的层压板以及多层印刷线路板，对应于历来由硅烷系偶合剂等形成的薄而硬的处理剂层，聚硅氧烷低聚物在基材/树脂的界面起到缓冲的作用，能够缓解界面的倾斜，发挥树脂本身具有的良好的粘合性。

印刷线路板用层压板(a)

本发明的印刷线路板用层压板(a)是将利用上述方法制得的预浸坯料数层层叠在一起，然后至少在其一侧的外面再镀上金属箔，最后进行加热加压制成的。

在层叠的预浸坯料一侧再镀上金属箔，然后加热加压，一侧镀金属的层压板通过在两面都镀上金属箔，就制得了两面镀过金属的层压板。对用于印刷线路板的金属箔没有特别的限定，一般以铜箔为好。加热温度一般为150-200 $^{\circ}\text{C}$ ，压力一般为1-10MPa，加热加压时间一般为30-150分钟。

图4表示的是利用本发明的方法制得的预浸坯料，特别是使用含有三官能性以及/或者四官能性硅氧烷单位、经三维交联得到的聚硅氧烷低聚物制得的预浸坯料制成的层压板中，基材1和树脂层4的界面状态的模拟图。经三维交联得到的聚硅氧烷低聚物8在基材1的表面均一地化学吸附，充分覆盖基材表面，在基

材/树脂层的界面起到了缓冲的作用，还能够缓解界面的倾斜，发挥树脂本身具有的良好的粘合性。

印刷线路板用树脂漆的制造方法

本发明的树脂漆的制造方法的特征是在上述聚硅氧烷低聚物中，特别是至少含有一种选自三官能性硅氧烷单位($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中，R为有机基团、聚硅氧烷低聚物中的R基可以相同，也可以不相同。)以及四官能性硅氧烷单位($\text{SiO}_{4/2}$)的硅氧烷单位、聚合度为2-70、末端有1个以上能与羟基发生反应的官能团的聚硅氧烷低聚物，将其溶解于溶剂中形成处理液，用这种处理液对无机填充剂进行表面处理，然后将这种添加了经表面处理的无机填充剂的处理液和树脂材料直接配合使用。

这种方法中所用的聚硅氧烷低聚物一般要经过三维交联。例如，较好的是只含有三官能性硅氧烷单位；只含有四官能性硅氧烷单位；含有二官能性硅氧烷单位和三官能性硅氧烷单位；含有二官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位；含有三官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位；以及含有二官能性硅氧烷单位、三官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位。全部硅氧烷单位中，较好的是含有15mol%以上的四官能性硅氧烷单位，更好的是含量为20-60mol%。为了通过充分的三维交联结构将聚硅氧烷低聚物覆盖在基材表面，含有三官能性硅氧烷单位以及/或者四官能性硅氧烷单位的聚硅氧烷低聚物的聚合度较好的是6-70，更好的是10-50。

本发明所用的表面处理剂为上述的聚硅氧烷低聚物，同时还可以与历来的偶合剂并用。这些偶合剂是指硅烷系偶合剂、钛酸酯系偶合剂等，所用的硅烷系偶合剂一般是指 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷系、N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐等氨基硅烷系、阳离子硅烷系、乙烯基硅烷系、丙烯基硅烷系、巯基硅烷系以及它们的复合系等。钛酸酯系偶合剂是指钛酸异丙基三(二辛基焦磷酸酯)等。它们可以1种单独使用，也可以2种以上按照所希望的配比量组合在一起使用。

上述的偶合剂与聚硅氧烷低聚物并用时，对配合用量的比例没有特别的限定，为了发挥双方的特性，一般偶合剂：聚硅氧烷低聚物的重量比为0.001：1-1：0.001，较好的是0.001：1-1：1。

此外，利用本发明的直接配合使用的方法，仅用历来的偶合剂作为表面处理剂时，也能使分散性在一定程度上得到提高。

对用于调制处理液的溶剂没有特别的限定，例如，可以用甲醇、乙醇等醇类

溶剂；乙二醇一甲基醚等醚类溶剂；丙酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮等酮类溶剂、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类溶剂；甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂；乙酸乙酯等酯类溶剂；腈类溶剂；水等，这些溶剂可以2种以上并用，也可以使用它们的混合溶剂。而且，对处理液中固形组分的浓度也没有特别的限定，可根据表面处理剂的种类和所希望的对于无机填充剂的附着量等进行适当的调整。一般为0.1-50重量%，较好的是0.1-20重量%。不足0.1重量%时，表面处理的效果难以显现；超过50重量%时，则易造成耐热性等降低。

对本发明所用的无机填充剂也没有特别的限定，较好的例子如前所述。

本发明的方法的特征是无机填充剂在上述处理液中处理后，不经过干燥过程就直接以原样与树脂材料掺和制成树脂漆。对此时的处理温度和处理时间没有特别的限定，可根据无机填充剂和表面处理剂的种类以及所希望的附着量作适当的调整，一般的处理温度为室温-80℃，时间在30分钟以上，较好的是用30-120分钟进行处理。

对本发明所用的树脂材料也没有特别的限定，一般使用的是前述的树脂，或树脂和其硬化剂组成的材料。树脂可以1种单独使用，也可以2种以上并用，如有必要，还可以并用硬化促进剂。将这种树脂直接掺和入含有经处理的无机填充剂的处理液中，并使其溶解。

所用的硬化促进剂为历来公知的各种硬化促进剂，较好的例子如前所述。而且，树脂漆中树脂、无机填充剂、硬化剂、硬化促进剂的较好的配比量也如前所述。

在上述处理剂中配合使用树脂材料，制造树脂漆时，还可以添加溶剂以调整不挥发组分的浓度。对所用的溶剂没有特别的限定，例如，可以用丙酮、甲基乙基甲酮、甲苯、二甲苯、甲基异丁基甲酮、乙酸乙酯、乙二醇一甲基醚、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇等，这些溶剂可以2种以上混合使用。对溶剂的使用量也没有特别的限定，一般其用量应该使不挥发组分的浓度达到20-90重量%，较好的是达到50-80重量%。

本发明的印刷线路板用树脂漆的制造方法，因为添加了经表面处理的无机填充剂的处理液直接与树脂材料掺和，没有处理无机填充剂后的干燥步骤，所以，无机填充剂不会发生凝集，能够在树脂漆中均一分散，在无机填充剂表面形成均一的表面处理剂层，而且与树脂的相容性也提高。因此，能够使填充剂更加高填充化，还不会引起因为历来偶合剂的低聚物化而形成的物理吸附层对界面粘合性的影响，不会存在不均一的表面处理层。制造预浸坯料时也没有无机填充剂在漆

槽中沉降以及被卷入滚筒的现象发生，所以能够得到外观良好的预浸坯料。此外，形成层压板时界面粘合性得到提高，能够得到钻孔加工性和耐电蚀性等绝缘特性良好的层压板。使用根据本发明得到的树脂漆制得的层压板中的无机填充剂/树脂界面的状态如前所述，也就是图4所示的状态。

印刷电路板用层压板(b)

本发明的印刷电路板用层压板(b)是将用上述方法制得的印刷电路板用树脂漆浸渗到基材中，然后使之干燥，制成预浸坯料，将所得的预浸坯料数层层叠，然后至少在其一侧的外面镀上金属箔，最后进行加热加压制得的。

对树脂漆浸渗到基材中的方法没有特别的限定，可以利用浸渍、涂布、喷雾等方法。对制造镀过金属的层压板和多层印刷电路板时所用的基材没有特别的限定，较好的例子如前所述。特别好的是使用玻璃纤维的织物和非织造布。

将树脂浸渗到基材中后，在干燥炉中一般以80-200℃，较好的是100-180℃的温度干燥3-30分钟，较好的是5-15分钟，就制得了预浸坯料。

将所得的预浸坯料数层层叠在一起，在其一侧或两侧镀上金属箔，通过加热加压就得到了本发明的印刷电路板用一侧镀过金属的层压板或两侧镀过金属的层压板(b)。加热温度一般以150-200℃，压力一般以1-10MPa，时间一般以30-150℃为宜。

印刷电路板用树脂组合物(A)

本发明的树脂组合物(A)由树脂材料和至少含有一种选自三官能性硅氧烷单位($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中，R为有机基团、聚硅氧烷低聚物中的R基可以相同，也可以不相同。)以及四官能性硅氧烷单位($\text{SiO}_{4/2}$)的硅氧烷单位、聚合度为2-70、末端有1个以上能与羟基发生反应的官能团的聚硅氧烷低聚物组成。

所用的树脂材料一般由树脂、或树脂和其硬化剂组成。对树脂没有特别的限定，具体的例子如前所述，硬化剂的例子也如前所述。如有必要，可以并用硬化促进剂。硬化促进剂的例子也如前所述。硬化剂以及硬化促进剂的配比量可以根据它们与树脂的组成情况作适当的选择，较好的配比量也如前所述。

本发明的树脂组合物(A)中所用的上述聚硅氧烷低聚物一般经过三维交联。

例如，较好的是只含有三官能性硅氧烷单位；只含有四官能性硅氧烷单位；含有二官能性硅氧烷单位和三官能性硅氧烷单位；含有二官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位；含有三官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位；以及含有二官能性硅氧烷单位、三官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位。全部硅氧烷单位中，较好的是含有15mol%以上的四官能性硅氧烷单位，更好的是含量为

20-60mol%。为了通过充分的三维交联结构将聚硅氧烷低聚物覆盖在基材表面，含有三官能性硅氧烷单位以及/或者四官能性硅氧烷单位的聚硅氧烷低聚物的聚合度较好的是6-70，更好的是10-50。聚硅氧烷低聚物的聚合度超过70时，在基材表面形成的表面处理剂层会不均匀。

对聚硅氧烷低聚物的配比量也没有特别的限定，对应于100重量份的树脂固形组分，聚硅氧烷低聚物的配比量较好的是0.1-50重量份，更好的是0.1-20重量份。不足0.1重量份时，界面粘合性提高的效果不佳；超过50重量份时，耐热性会降低。

除了聚硅氧烷低聚物，还可以配合使用包含各种偶合剂的添加剂。偶合剂较好的是前述的硅烷系偶合剂、钛酸酯系偶合剂等。配合使用这些偶合剂时，对其用量没有特别的限定，一般，对应于100重量份的树脂固形组分，其用量为0.001-50重量份，较好的是0.001-20重量份。

本发明中，还可以配合使用无机填充剂。对所用的无机填充剂没有特别的限定，其具体例子如前所述，对其配比量也没有特别的限定，较好的用量范围也如前所述。

本发明的树脂组合物(A)可以各种不同的形态使用，作为树脂漆涂布、含浸在基材中时也可以溶解在溶剂中稀释后再使用。对所用的溶剂没有特别的限定，例如，可以用丙酮、甲基乙基甲酮、甲苯、二甲苯、甲基异丁基甲酮、乙酸乙酯、乙二醇一甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇、水等，这些溶剂可以2种以上混合使用。对溶剂的使用量也没有特别的限定，一般合适的用量是使不挥发组分的浓度达到20-90重量%，较好的是达到50-80重量%。

印刷线路板用层压板(c)

本发明的印刷线路板用层压板(c)是将上述印刷线路板用树脂组合物(A)浸渗到基材中，然后使之干燥，制成预浸坯料，将所得的预浸坯料数层层叠，然后至少在其一侧的外面镀上金属箔，最后进行加热加压制得的。

对树脂组合物(A)浸渗到基材中的方法没有特别的限定，一般将溶剂和必要时配合使用的其他添加剂掺和在一起来调制树脂漆，树脂漆可以通过浸渍、涂布、喷雾等方法浸渗到基材中。对制造镀过金属的层压板和多层印刷线路板时所用的基材也没有特别的限定，较好的例子如前所述。特别好的是使用玻璃纤维的织物和非织造布。

将树脂漆浸渗到基材中后，在干燥炉中的温度一般为80-200℃(使用溶剂时在溶剂能够挥发的温度以上)，较好的是100-180℃，干燥3-30分钟，较好的是

5-15 分钟，就制得了预浸坯料。

将所得的预浸坯料数层层叠在一起，在其一侧或两侧镀上金属箔，通过加热加压就得到了本发明的一侧或两侧镀过金属的层压板(c)。加热温度一般为 150-200℃，压力一般为 1-10MPa，加热加压时间一般为 30-150℃。

由于本发明的树脂组合物(A)中配合使用了末端具有能与基材和无机填充剂表面的羟基发生反应的官能团、且三维交联的聚硅氧烷低聚物，所以，用其制得的层压板和多层印刷线路板中的基材/树脂界面以及无机填充剂/树脂界面没有历来硅烷系偶合剂所形成的薄而硬的表面处理剂层，而是形成了能够发挥交联聚硅氧烷低聚物的缓冲作用的表面处理剂层。所以，这种表面处理剂层能够缓解界面发生的倾斜、发挥树脂本来就有的良好的粘合性。因此，利用本发明的树脂组合物(A)制得的层压板和多层印刷线路板显示出良好的钻孔加工性以及绝缘特性等。

利用本发明的树脂组合物(A)制得的层压板中的基材/树脂界面、无机填充剂/树脂界面的状态如前所述，也就是图 4 所示的状态。

印刷线路板用树脂组合物(B)

本发明的印刷线路板用树脂组合物(B)的特征是以树脂材料和无机填充剂为必须组分，所用的无机填充剂是用至少含有一种选自三官能性硅氧烷单位($\text{RSiO}_{3/2}$) (式中，R 为有机基团、聚硅氧烷低聚物中的 R 基可以相同，也可以不相同。)以及四官能性硅氧烷单位($\text{SiO}_{4/2}$)的硅氧烷单位、聚合度为 2-70、末端有 1 个以上能与羟基发生反应的官能团的聚硅氧烷低聚物进行表面处理过的无机填充剂。

上述的聚硅氧烷低聚物一般是经过三维交联的。例如，较好的是只含有三官能性硅氧烷单位；只含有四官能性硅氧烷单位；含有二官能性硅氧烷单位和三官能性硅氧烷单位；含有二官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位；含有三官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位；以及含有二官能性硅氧烷单位、三官能性硅氧烷单位和四官能性硅氧烷单位。全部硅氧烷单位中，较好的是含有 15mol% 以上的四官能性硅氧烷单位，更好的是含量为 20-60mol%。为了通过充分的三维交联结构将聚硅氧烷低聚物覆盖在基材表面，含有三官能性硅氧烷单位以及/或者四官能性硅氧烷单位的聚硅氧烷低聚物的聚合度较好的是 6-70，更好的是 10-50。如果聚硅氧烷低聚物的聚合度超过 70，则用其进行无机填充剂的表面处理时就会引起处理不均匀。

对本发明所用的无机填充剂没有特别的限定，较好的例子如前所述。这些无

机填充剂可以数种并用，对并用时的配比量也没有特别的限定。

对于利用聚硅氧烷低聚物对无机填充剂进行处理的方法没有特别的限定，较好的方法有直接添加聚硅氧烷低聚物的干法，使用稀释处理液的湿法等。对于聚硅氧烷低聚物对无机填充剂的附着量也没有特别的限定，一般的附着量为无机填充剂重量的 0.01-5 重量%，较好的是 0.01-2.00 重量%。不足 0.01 重量%时，界面粘合性提高的效果不佳；超过 5 重量%时，耐热性会降低。

除了聚硅氧烷低聚物，还可以并用包含各种偶合剂的添加剂来进行表面处理。偶合剂较好的是前述的硅烷系偶合剂、钛酸酯系偶合剂等。这些添加剂可以数种并用，对其用量没有特别的限定，并用偶合剂时的重量比一般是偶合剂：聚硅氧烷低聚物=0.001：1-1：0.001，较好的是 0.001：1-1：1。

使用稀释处理液的湿法进行表面处理时，所用的溶剂包括甲醇、乙醇等醇类溶剂；乙二醇一甲基醚等醚类溶剂；丙酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮等酮类溶剂、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类溶剂；甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂；乙酸乙酯等酯类溶剂；腈类溶剂；水等。使用溶剂时对其用量没有特别的限定，一般合适的用量是使聚硅氧烷低聚物等不挥发组分的浓度达到 0.01-50 重量%，较好的是达到 0.05-10 重量%。利用干法和湿法在无机填充剂表面附着聚硅氧烷低聚物和必要的偶合剂后，一般于 50-200℃，较好的是在 80-150℃温度下，用 5-60 分钟，较好的是用 10-30 分钟进行加热，使其干燥。

对本发明所用的树脂材料没有特别的限定，如有必要，一般如前所述的树脂可以与硬化剂、硬化促进剂等并用。

较好的硬化剂和硬化促进剂的例子如前所述。如果合适可以将 2 种以上并用。硬化剂和硬化促进剂的配比量可以根据它们与树脂的组成情况进行适当地选择。较好的配比量如前所述。

本发明的树脂组合物(B)中的经处理的无机填充剂和树脂材料的比例，一般对应于 100 重量份的树脂，经处理的无机填充剂的量较好的为 1.0-500 重量份，更好的是 10-100 重量份。

本发明的树脂组合物(B)可以各种不同的形态使用，作为树脂漆涂布、含浸在基材中时也可以溶解在溶剂中稀释成溶液再使用。

对所用的溶剂没有特别的限定，例如，可以用甲醇、乙醇等醇类溶剂；乙二醇一甲基醚等醚类溶剂；丙酮、甲基乙基甲酮、甲基异丁基甲酮等酮类溶剂、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类溶剂；甲苯、二甲苯等芳香族烃类溶剂；乙酸乙酯等酯类溶剂；腈类溶剂等，这些溶剂可以 2 种以上并用，也可以使用它们的混合溶剂。

对所用溶剂的量没有特别的限定，一般合适的用量是使不挥发组分的浓度达到20-90重量%，较好的是达到50-80重量%。

印刷线路板用层压板(d)

本发明的印刷线路板用层压板(d)是将上述印刷线路板用树脂组合物(B)浸渗到基材中，然后使之干燥，制成预浸坯料，将所得的预浸坯料数层层叠，然后至少在其一侧的外面镀上金属箔，最后进行加热加压制得的。

对树脂组合物(B)浸渗到基材中的方法没有特别的限定，一般将溶剂和必要时配合使用的其他添加剂掺和在一起来调制树脂漆，树脂漆可以利用浸渍、涂布、喷雾等方法浸渗到基材中。对制造镀过金属的层压板和多层印刷线路板时所用的基材也没有特别的限定，较好的例子如前所述。特别好的是使用玻璃纤维的织物和非织造布。

将树脂漆浸渗到基材中后，在干燥炉中一般以80-200℃(使用溶剂时在溶剂能够挥发的温度以上)，较好的是100-180℃的温度干燥3-30分钟，较好的是5-15分钟，就制得了预浸坯料。

将所得的预浸坯料数层层叠在一起，在其一侧或两侧镀上金属箔，通过加热加压就得到了本发明的层压板(d)。在一侧镀上金属箔就得到了一侧镀过金属的层压板，在两侧镀上金属箔就得到了两侧镀过金属的层压板。加热温度一般为150-200℃，压力一般为1-10MPa，加热加压时间一般为30-150℃。

由于本发明的树脂组合物(B)中配合使用了末端具有能与无机填充剂表面的羟基发生反应的官能团、且三维交联的聚硅氧烷低聚物，所以用其制得的层压板和多层印刷线路板中的无机填充剂/树脂界面上没有历来硅烷系偶合剂所形成的薄而硬的表面处理剂层，而是形成了能够发挥交联聚硅氧烷低聚物所具有的缓冲作用的表面处理剂层。所以，这种表面处理剂层能够缓解界面发生的倾斜、发挥树脂本来就有的良好的粘合性。因此，利用本发明的树脂组合物(B)制得的层压板和多层印刷线路板显示出良好的钻孔加工性以及绝缘特性等。

利用本发明的树脂组合物(B)制得的层压板中的无机填充剂/树脂界面的状态如前所述，也就是图4所示的状态。

以下，通过实施例对本发明进行更为详细的说明，但本发明的范围并不仅限于这些实施例。

(I)印刷线路板用预浸坯料的制造方法以及使用了这种预浸坯料制成的层压板的实施例和比较例

实施例 I-1

在装有搅拌装置、冷凝器以及温度计的玻璃烧瓶中加入 40g 四甲氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液，然后再添加 0.47g 乙酸以及 18.9g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 20 (根据 GPC 从重均分子量换算得到，以下相同) 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量% 的处理液。

实施例 I-2

利用与实施例 I-1 相同的装置，在 40g 三甲氧基甲基硅烷和 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.53g 乙酸以及 15.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 15 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量% 的处理液。

实施例 I-3

利用与实施例 I-1 相同的装置，在 34g 二甲氧基二甲基硅烷、8g 四甲氧基硅烷以及 98g 甲醇混合后的溶液中添加 0.60g 乙酸以及 14.0g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 28 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量% 的处理液。

实施例 I-4

利用与实施例 I-1 相同的装置，在 20g 二甲氧基二甲基硅烷、25g 四甲氧基硅烷以及 105g 甲醇混合后的溶液中添加 0.60g 乙酸以及 17.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 30 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量% 的处理液。

实施例 I-5

利用与实施例 I-1 相同的装置，在 20g 三甲氧基甲基硅烷、22g 四甲氧基硅烷以及 98g 甲醇混合后的溶液中添加 0.52g 乙酸以及 18.3g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌

8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 25 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量%的处理液。

实施例 I-6

利用与实施例 I-1 相同的装置，在 10g 二甲氧基二甲基硅烷、10g 三甲氧基甲基硅烷、20g 四甲氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.52g 乙酸以及 16.5g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 23 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量%的处理液。

实施例 I-7

在实施例 I-4 得到的聚硅氧烷低聚物溶液中添加作为硅烷系偶合剂的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名：A-187，日本 Unicar 株式会社制造)和甲醇，制成固形组分为 1 重量%(聚硅氧烷低聚物：A-187=1：0.5(重量比))的处理液。

实施例 I-8

在实施例 I-4 得到的聚硅氧烷低聚物溶液中添加作为硅烷系偶合剂的 N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐(商品名：SZ-6032，Toray·Dow Corning·Silicone 株式会社制造)和甲醇，制成固形组分为 1 重量%(聚硅氧烷低聚物：SZ-6032=1：0.5(重量比))的处理液。

然后，将作为玻璃纤维基材的、在 400℃ 经 24 小时热处理脱脂的厚度为 0.2mm 的玻璃纤维织物浸到实施例 I-1~8 制得的处理液中，浸渍后于 120℃ 加热干燥 30 分钟，就制得表面附着了聚硅氧烷低聚物、或聚硅氧烷低聚物和偶合剂的玻璃纤维织物。聚硅氧烷低聚物的附着量为 0.08-0.11 重量%。

实施例 I-9

将用实施例 I-4 的处理液处理过的玻璃纤维织物(聚硅氧烷低聚物的附着量为 0.08)浸到含有 0.5 重量%的作为固形组分的硅烷系偶合剂 — γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名：A-187，日本 Unicar 株式会社制造)、0.5 重量%乙酸的水溶液中，再次进行处理，于 120℃ 加热干燥 30 分钟，就制得用聚硅氧烷低聚物以及硅烷系偶合剂进行过表面处理的玻璃纤维织物。硅烷系偶合剂的附着量为 0.05 重量%。

实施例 I-10

与以上的操作相同，将用实施例 I-4 的处理液处理过的玻璃纤维织物(聚硅氧烷低聚物的附着量为 0.08)浸到含有 0.5 重量%作为固形组分的硅烷系偶合剂 N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐(商品名：SZ-6032, Toray·Dow Corning·Silicone 株式会社制造)、0.5 重量%乙酸的水溶液中，再次进行处理，于 120℃加热干燥 30 分钟，就制得用聚硅氧烷低聚物以及硅烷系偶合剂进行过表面处理的玻璃纤维织物。硅烷系偶合剂的附着量为 0.04 重量%。

实施例 I-11

所用的玻璃纤维基材是在 400℃经过 24 小时热处理脱脂的厚度为 0.2mm 的玻璃纤维织物，将其浸到与实施例 I-9 所用相同的含有作为硅烷系偶合剂的γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名：A-187, 日本 Unicar 株式会社制造)的水溶液中进行处理，于 120℃加热干燥 30 分钟，就制得附着了 0.1 重量%偶合剂用偶合剂处理过的玻璃纤维织物。将此玻璃纤维织物浸到实施例 I-4 制得的处理液中，然后于 120℃加热干燥 30 分钟，就制得表面又附着了聚硅氧烷低聚物的玻璃纤维织物。聚硅氧烷低聚物的附着量为 0.04 重量%。

实施例 I-12

所用的玻璃纤维基材是在 400℃经过 24 小时热处理脱脂的厚度为 0.2mm 的玻璃纤维织物，将其浸到与实施例 I-10 所用相同的含有作为硅烷系偶合剂的 N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐(商品名：SZ-6032, Toray·Dow Corning·Silicone 株式会社制造)的水溶液中进行处理，于 120℃加热干燥 30 分钟，就制得附着了 0.1 重量%偶合剂用偶合剂处理过的玻璃纤维织物。将这种玻璃纤维织物浸到实施例 I-4 制得的处理液中，于 120℃加热干燥 30 分钟，就制得表面又附着了聚硅氧烷低聚物的玻璃纤维织物。聚硅氧烷低聚物的附着量为 0.03 重量%。

比较例 I-1

所用的玻璃纤维基材是实施例 I-11 使用的附着了 0.1 重量%γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名：A-187, 日本 Unicar 株式会社制造)的厚度为 0.2mm 的玻璃纤维织物。

比较例 I-2

所用的玻璃纤维基材是实施例 I-12 使用的附着了 0.1 重量%N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐(商品名：SZ-6032,

Toray • Dow Corning • Silicone 株式会社制造)的厚度为 0.2mm 的玻璃纤维织物。

比较例 I-3

用制得的含有 1.0 重量%的作为固形组分的环氧变性硅油(商品名: KF101, 信越化学株式会社制造)的甲醇溶液来代替聚硅氧烷低聚物处理液, 将作为玻璃纤维基材的在 400°C 经过 24 小时热处理脱脂的厚度为 0.2mm 的玻璃织物浸到这种处理液中, 于 120°C 加热干燥 30 分钟, 就制得表面附着了硅油的玻璃纤维织物。硅油的附着量为 0.12 重量%。

使以下所示的环氧树脂漆含浸到实施例 I-1~12、比较例 I-1~3 所得的玻璃纤维织物中, 于 140°C 加热干燥 5-10 分钟, 就制得树脂组分为 41 重量%的预浸坯料。将 4 层这样的预浸坯料重叠在一起, 并在其两侧镀上厚度为 35 μ m 的铜箔, 在 170°C、90 分钟、4.0MPa 的压制条件下进行加热加压, 制得两面镀铜的层压板。

溴化双酚 A 型环氧树脂(环氧当量: 530): 100 重量份

二氰基二酰胺: 4 重量份

2-乙基-4-甲基咪唑: 0.5 重量份

将上述化合物溶解在甲基乙基甲酮/乙二醇一甲醚(重量比 1/1)的混合溶剂中, 制成不挥发组分为 70 重量%的树脂漆作为上述环氧树脂漆使用。

对所得的两面镀铜层压板进行钻孔加工性、吸水率、焊接耐热性以及绝缘电阻的评估, 其结果如表 I-1 所示。

表 I-1 层压板的特性

项目	钻孔加工性 (裂化率)	吸水率 (重量%)	焊接 耐热性	绝缘电阻(Ω)	
				常态	PCT 5h 后
实施例 I-1	20	0.72	OK	6.1×10^{15}	6.7×10^{13}
实施例 I-2	25	0.70	OK	6.4×10^{15}	6.9×10^{13}
实施例 I-3	27	0.70	OK	7.3×10^{15}	7.2×10^{13}
实施例 I-4	23	0.68	OK	7.0×10^{15}	6.9×10^{13}
实施例 I-5	22	0.71	OK	6.2×10^{15}	7.0×10^{13}
实施例 I-6	19	0.69	OK	6.9×10^{15}	7.3×10^{13}
实施例 I-7	28	0.61	OK	7.1×10^{15}	7.1×10^{13}
实施例 I-8	26	0.62	OK	7.2×10^{15}	7.2×10^{13}
实施例 I-9	22	0.65	OK	7.5×10^{15}	7.4×10^{13}
实施例 I-10	21	0.66	OK	8.0×10^{15}	7.5×10^{13}
实施例 I-11	30	0.70	OK	6.8×10^{15}	7.0×10^{13}
实施例 I-12	29	0.72	OK	7.0×10^{15}	7.1×10^{13}
比较例 I-1	48	0.69	OK	7.6×10^{15}	8.5×10^{12}
比较例 I-2	45	0.71	OK	8.1×10^{15}	1.5×10^{13}
比较例 I-3	63	1.05	NG	5.5×10^{14}	5.5×10^{11}

试验方法如下所示，除了耐电蚀性试验之外，其他的试验片都利用浸蚀的方法除去全部铜箔后再用。

钻孔加工性：使用 $\varnothing 0.4\text{mm}$ 的钻头，以转数：80,000rpm，传送速度：3,200mm/min进行钻孔，将基材/树脂界面剥离后评估孔壁的裂化。将钻了孔的试验片放置在红色检液中，煮沸1小时后用显微镜观察其表面，再用图象处理装置测定对应于孔面积，检液渗透入孔周面积的比例(20个孔的平均值)。单位：%

吸水率：计算在常态以及加压煮沸试验器(条件：121 $^{\circ}\text{C}$ 、2atm)中保持2小时后的重量差。单位：重量%

焊接耐热性：在加压煮沸试验器(条件：121 $^{\circ}\text{C}$ 、2atm)中保持2小时，然后在260 $^{\circ}\text{C}$ 的金属熔化浴中浸20秒钟，目视观察其外观。表中OK表示没有生出白斑，也没有起泡。

绝缘电阻：在常态以及加压煮沸试验器(条件：121 $^{\circ}\text{C}$ 、2atm)中保持5小时，然后外加电压500V/1分，测定绝缘电阻。单位： Ω

以下，对实施例 I-1 以及比较例 I-2 的层压板进行耐电蚀性试验。

耐电蚀性试验：用直径为 0.4mm 的钻头在基板上横向打上成 1 列的 50 个孔（孔间距 1.0mm），纵向打上孔间距为 0.7mm 的 6 排孔，共计 300 个穿透孔（穿透层压板的孔），按照常规，通过无电解电镀和电气电镀对穿透孔进行铜箔厚度为 35 μ m 的孔内镀敷。然后，利用影映法布线，使其线路间距为 .6mm，线宽为 0.1mm，横向的 50 个透孔间呈曲轴状连接，每列也都用线连接在一起，一组作为正电极，另一组作为负电极，在 85 $^{\circ}$ C/85%RH 的条件下外加 100V 电压。

比较例 I-2 的层压板在 1200 小时后 CAF (CONDUCTIVE ANODIC FILAMENT) 的电路被破坏，而实施例 I-1 的层压板即使在 1500 小时后仍有 $10^{10}\Omega$ 以上的绝缘电阻。

从以上结果看，由实施例 I-1~12 得到的镀铜层压板的焊接耐热性等不会降低、钻孔加工时内壁不发生裂化、吸湿后绝缘电阻下降较少、耐电蚀性提高。

利用本发明的方法制得的印刷线路板用预浸坯料用于制造层压板时，不会使以往层压板具有的特性下降，还能够使钻孔加工性和耐电蚀性等绝缘特性有所提高。

(II) 印刷线路板用树脂漆的制造方法以及使用此树脂漆制成的层压板的实施例、参考例以及比较例

参考例 II-1

在装有搅拌装置、冷凝器以及温度计的玻璃烧瓶中加入作为硅烷系偶合剂的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（商品名：A-187，日本 Unicar 株式会社制造）和甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液，在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土（平均粒径：1.2 μ m），于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

参考例 II-2

在装有搅拌装置、冷凝器以及温度计的玻璃烧瓶中加入作为硅烷系偶合剂的 N- β -(N-乙基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐（商品名：SZ-6032，Toray·Dow Corning·Silicone 株式会社制造）和甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液，在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

参考例 II-3

在装有搅拌装置、冷凝器以及温度计的玻璃烧瓶中加入作为钛酸酯系偶合剂的钛酸异丙基三(二辛基焦磷酸酯)（商品名：KR46B，味之素株式会社制造）和甲

基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液，在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-1

在装有搅拌装置、冷凝器以及温度计的玻璃烧瓶中加入 40g 四甲氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液，然后再添加 0.47g 乙酸以及 18.9g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 20(根据 GPC 从重均分子量换算得到，以下相同)的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-2

使用与实施例 II-1 同样的装置，在 40g 三甲氧基甲基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.53g 乙酸以及 15.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 15 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-3

使用与实施例 II-1 同样的装置，在 34g 二甲氧基二甲基硅烷、8g 四甲氧基硅烷以及 98g 甲醇混合后的溶液中添加 0.60g 乙酸以及 14.0g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 28 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-4

使用与实施例 II-1 同样的装置，在 20g 二甲氧基二甲基硅烷、25g 四甲氧基硅烷以及 105g 甲醇混合后的溶液中添加 0.60g 乙酸以及 17.8g 蒸馏水，于 50℃

搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 30 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-5

使用与实施例 II-1 同样的装置，在 20g 三甲氧基甲基硅烷、22g 四甲氧基硅烷以及 98g 甲醇混合后的溶液中添加 0.52g 乙酸以及 18.3g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 25 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-6

使用与实施例 II-1 同样的装置，在 10g 二甲氧基二甲基硅烷、10g 三甲氧基甲基硅烷、20g 四甲氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.52g 乙酸以及 16.5g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 23 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-7

使用与实施例 II-1 同样的装置，在 40g 四乙氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.34g 乙酸以及 13.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 19 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即乙氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲基乙基甲酮，制成固形组分为 10 重量%的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土，于室温搅拌 1 小时，制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

参考例 II-4

除了使用滑石粉(平均粒径: 12 μ m)作为无机填充剂之外, 其他都与参考例 II-1 相同, 制得添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

参考例 II-5

除了使用二氧化硅(平均粒径: 1.0 μ m)作为无机填充剂之外, 其他都与参考例 II-1 相同, 制得添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-8

在实施例 II-1 得到的聚硅氧烷低聚物溶液中添加作为硅烷系偶合剂的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名: A-187, 日本 Unicar 株式会社制造)和甲基乙基甲酮, 制成固形组分为 10 重量%(聚硅氧烷低聚物: A-187=1: 1(重量比))的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土, 于室温搅拌 1 小时, 制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

实施例 II-9

在实施例 II-1 得到的聚硅氧烷低聚物溶液中添加作为钛酸酯系偶合剂的钛酸异丙基三(二辛基焦磷酸酯)(商品名: KR46B, 味之素株式会社制造)和甲基乙基甲酮, 制成固形组分为 10 重量%(聚硅氧烷低聚物: KR46B=1: 1(重量比))的处理液。在此处理液中添加对应于树脂固形组分 50 重量%量的煅烧粘土, 于室温搅拌 1 小时, 制成添加了经表面处理的无机填充剂的处理液。

于 50 $^{\circ}$ C, 加热实施例 II-1~9 以及参考例 III~5 的添加了经表面处理的无机填充剂的处理液, 在此处理液中添加以下所示的树脂材料以及甲基乙基甲酮/乙二醇一甲醚(重量比 1: 1)混合溶剂, 制得固形组分为 70 重量%的树脂漆。

溴化双酚 A 型环氧树脂(环氧当量: 530): 100 重量份

二氰基二酰胺: 4 重量份

2-乙基-4-甲基咪唑: 0.5 重量份

比较例 II-1

在甲基乙基甲酮/乙二醇一甲醚(重量比 1: 1)混合溶剂中掺和未经处理的煅烧粘土 50 重量%, 再添加上述的树脂材料, 制得固形组分为 70 重量%的树脂漆。

比较例 II-2

在 100 重量份比较例 II-1 的树脂漆中掺和 2 重量份作为硅烷系偶合剂的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。

比较例 II-3

除了用环氧变性硅油(商品名: KF101, 信越化学株式会社制造)代替硅烷系

的偶合剂来处理煅烧粘土之外，其他都与参考例 II-1 相同，制得树脂漆。

比较例 II-4

将参考例 II-1 中使用的硅烷系偶合剂，即 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷溶解于甲醇中，制得固形组分为 1 重量%的处理液，将未经处理的煅烧粘土浸渍到此处理液中，并搅拌，时间为 1 小时，然后于 120℃，干燥 1 小时，进行表面处理。除了使用这种经处理的煅烧粘土之外，其他都与比较例 II-1 相同，制得树脂漆。

将实施例 II-1~9、参考例 II-1~5 以及比较例 II-1~4 制得的树脂漆浸渍到厚度约为 0.2mm 的玻璃纤维织物中，然后于 140℃加热干燥 5-10 分钟，制得树脂组分为 41 重量%的预浸坯料。将 4 层这种预浸坯料重叠，并在其两侧镀上厚度为 35 μ m 的铜箔，在 170℃、90 分钟、4.0MPa 的压制条件下加热加压，制得两面镀铜的层压板。

对所得的两面镀铜层压板进行钻孔加工性、吸水率、焊接耐热性以及耐电蚀性的评估，其结果如表 II-1 以及表 II-2 所示。

表 II-1

项目	参考例			实施例					
	II-1	II-2	II-3	II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6
涂布性	×	×	×	○	○	○	○	○	○
预浸坯料外观	○	○	○	○	○	○	○	○	○
钻孔加工性(裂化%)	24	22	25	18	22	21	17	18	16
吸水率(重量%)	0.71	0.70	0.75	0.74	0.71	0.70	0.73	0.73	0.71
焊接耐热性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐电蚀性(时间)	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500

表 II-2

项目	实施例	参考例		实施例		比较例			
	II-7	II-4	II-5	II-8	II-9	II-1	II-2	II-3	II-4
涂布性	○	○	○	○	○	×	×	×	×
预浸坯料外观	○	○	○	○	○	×	×	×	×
钻孔加工性(裂化%)	19	23	24	23	23	38	37	40	36
吸水率(重量%)	0.70	0.74	0.73	0.69	0.68	0.88	0.88	0.95	0.80
焊接耐热性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐电蚀性(时间)	>500	>500	>500	>500	>500	288	288	216	360

试验方法如下所示，涂布性以及预浸坯料外观预先通过目测来评估，评价涂布性的标准是涂布时填充剂不附着在滚筒上记为○，多少有些附着的记为×。评价预浸坯料外观的标准是与不掺和填充剂的层压板具有同样表面平滑性的记为○，否则记为×。

对层压板进行评估时，耐电蚀性之外的试验用的都是利用浸蚀的方法除去全部铜箔后的层压板。

钻孔加工性：使用 $\varnothing 0.4\text{mm}$ 的钻头，以转数：80,000rpm，传送速度：3,200mm/min进行钻孔，将基材/树脂界面剥离后评估孔壁的裂化。将钻了孔的试验片放置在红色检液中，煮沸1小时后用显微镜观察其表面，再用图象处理装置测定对应于孔面积，检液渗透入孔中的面积的比例(20个孔的平均值)。单位：%。

吸水率：计算在常态以及加压煮沸试验器(条件：121℃、2atm)中保持2小时后的重量差。单位：重量%

焊接耐热性：在加压煮沸试验器状态(条件：121℃、2atm)中保持2小时，然后在260℃的金属熔化浴中浸20秒钟，目视观察其外观。表中OK表示没有生出白斑，也没有起泡。

耐电蚀性：用前面所述的方法进行耐电蚀性试验，测定在85℃/85%RH、外加100V电压的条件下，层压板的电路被破坏所需的时间。电路破坏是以全部透孔间的CAF(CONDUCTIVE ANODIC FILAMENT)为标准的。

可以从以上结果得到以下结论。

由实施例II-1~9以及参考例II-1~5得到的预浸坯料的外观良好、焊接耐热性等没有降低、吸水率小，而且，钻孔加工时内壁裂化较小、耐电蚀性有所提高。而且，使用了聚硅氧烷低聚物的实施例II-1~9的填充剂对滚筒没有附着，涂布性也有所提高。

利用通过本发明的方法制得的树脂漆制得的预浸坯料的外观良好，而且，利用其制成层压板时，不会使以往层压板具有的特性下降，还能够使钻孔加工性和耐电蚀性等绝缘特性有所提高。

(III)印刷线路板用树脂组合物(A)以及用其制成的层压板的实施例以及比较例

实施例 III-1

在装有搅拌装置、冷凝器以及温度计的玻璃烧瓶中加入 40g 四甲氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液，然后再添加 0.47g 乙酸以及 18.9g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 20(根据 GPC 从重均分子量换算得到，以下相同)的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

实施例 III-2

使用与实施例 III-1 相同的装置，在 40g 三甲氧基甲基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.53g 乙酸以及 15.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 15 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

实施例 III-3

使用与实施例 III-1 相同的装置，在 34g 二甲氧基二甲基硅烷、8g 四甲氧基硅烷以及 98g 甲醇混合后的溶液中添加 0.60g 乙酸以及 14.0g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 28 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

实施例 III-4

使用与实施例 III-1 相同的装置，在 20g 二甲氧基二甲基硅烷、25g 四甲氧基硅烷以及 105g 甲醇混合后的溶液中添加 0.60g 乙酸以及 17.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 30 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

实施例 III-5

使用与实施例 III-1 相同的装置，在 20g 三甲氧基甲基硅烷、22g 四甲氧基硅烷以及 98g 甲醇混合后的溶液中添加 0.52g 乙酸以及 18.3g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 25 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅

氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

实施例 III-6

使用与实施例 III-1 相同的装置，在 10g 二甲氧基二甲基硅烷、10g 三甲氧基甲基硅烷、20g 四甲氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.52g 乙酸以及 16.5g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 23 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

实施例 III-7

使用与实施例 III-1 相同的装置，在 40g 四乙氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.34g 乙酸以及 13.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 19 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即乙氧基以及/或者硅烷醇基。

然后，将实施例 III-1~7 制成的聚硅氧烷低聚物与以下所示成分组成的环氧树脂漆掺和在一起。

溴化双酚 A 型环氧树脂(环氧当量：530)：100 重量份

二氰基二酰胺：4 重量份

聚硅氧烷低聚物：2 重量份

2-乙基-4-甲基咪唑：0.5 重量份

将上述化合物溶解于甲基乙基甲酮/乙二醇一甲醚(重量比 1：1)混合溶剂中，制得不挥发组分为 70 重量%的树脂漆。

实施例 III-8

除了将实施例 III-1 制得的聚硅氧烷低聚物的配比量改为 1 重量份，其他的组分以及配比量都与上述相同，制得树脂漆，然后在此树脂漆中添加 1 重量份作为硅烷系偶合剂的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名：A-187，日本 Unicar 株式会社制造)，制得不挥发组分为 70 重量%的树脂漆。

实施例 III-9

除了将实施例 III-1 制得的聚硅氧烷低聚物的配比量改为 1 重量份，其他的组分以及配比量都与上述相同，制得树脂漆，然后在此树脂漆中添加 1 重量份作为硅烷系偶合剂的 N- β -(N-乙基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐(商品名：SZ-6032，Toray·Dow Corning·Silicone 株式会社制造)，制得不挥发组分为 70 重量%的树脂漆。

实施例 III-10

在掺和了 2 重量份实施例 III-1 的聚硅氧烷低聚物的上述树脂漆中，对应于 100 重量份环氧树脂，再掺和 50 重量份作为无机填充剂的煅烧粘土（平均粒径：1.2 μm ），制得不挥发组分为 70 重量%的树脂漆。

比较例 III-1

除了不掺和聚硅氧烷低聚物之外，其他不变，制得与实施例 III-1~7 相同的树脂漆。

比较例 III-2

除了不掺和聚硅氧烷低聚物、添加 2 重量份作为硅烷系偶合剂的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷之外，其他不变，制得与实施例 III-1~7 相同的树脂漆。

比较例 III-3

除了掺和 2 重量份环氧变性硅油（商品名：KF101，信越化学工业株式会社制造）来代替聚硅氧烷低聚物之外，其他不变，制得与实施例 III-1~7 相同的树脂漆。

比较例 III-4

除了不掺和聚硅氧烷低聚物之外，其他不变，制得与实施例 III-9 相同的树脂漆。

比较例 III-5

在比较例 III-2 的树脂漆中，对应于 100 重量份环氧树脂，掺和 50 重量份作为无机填充剂的煅烧粘土，制得不挥发组分为 70 重量%的树脂漆。

将实施例 III-1~10 以及比较例 III-1~5 制得的树脂漆浸渗到厚度约为 0.2mm 的玻璃纤维织物中，然后于 140 $^{\circ}\text{C}$ 加热干燥 5-10 分钟，制得树脂组分为 41 重量%的预浸坯料。将 4 层这种预浸坯料重叠，并在其两侧镀上厚度为 35 μm 的铜箔，在 170 $^{\circ}\text{C}$ 、90 分钟、4.0MPa 的压制条件下加热加压，制得两面镀铜的层压板。

对所得的两面镀铜层压板进行钻孔加工性、吸水率、焊接耐热性以及耐电蚀性的评估，其结果如表 III-1 以及表 III-2 所示。

表 III-1

项目	实施例						
	III-1	III-2	III-3	III-4	III-5	III-6	III-7
二甲氧基二甲基硅烷	-	-	34	20	-	10	-
三甲氧基甲基硅烷	-	40	-	-	20	10	-
四甲氧基硅烷	40	-	8	25	22	20	-
四乙氧基硅烷	-	-	-	-	-	-	40
甲醇	93	93	98	105	98	93	93
乙酸	0.47	0.53	0.60	0.60	0.52	0.52	0.34
蒸馏水	18.9	15.8	14.0	17.8	18.3	16.5	13.8
合成条件	50°C、8 小时						
硅氧烷重复单位	20	15	28	30	25	23	19
环氧树脂	100	100	100	100	100	100	100
上述聚硅氧烷低聚物	2	2	2	2	2	2	2
A-187	-	-	-	-	-	-	-
SZ-6032	-	-	-	-	-	-	-
环氧变性硅油	-	-	-	-	-	-	-
煅烧粘土	-	-	-	-	-	-	-
钻孔加工性(裂化%)	22	26	25	21	22	20	23
吸水率(重量%)	0.71	0.68	0.67	0.70	0.71	0.68	0.73
焊接耐热性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐电蚀性(时间)	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500

表 III-2

项目	实施例			比较例				
	III-8	III-9	III-	III-1	III-2	III-3	III-4	III-5
环氧树脂(重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100
聚硅氧烷低聚物(实施例 III-1)(重量份)	1	1	2	-	-	-	-	-
A-187(重量份)	1	-	-	-	2	-	-	2
SZ-6032(重量份)	-	1	-	-	-	-	1	-
环氧变性硅油(重量)	-	-	-	-	-	2	-	-
煅烧粘土(重量份)	-	-	50	-	-	-	-	50
钻孔加工性(裂化%)	28	25	19	43	41	48	38	37
吸水率(重量%)	0.63	0.62	0.75	0.70	0.69	0.75	1.05	0.88
焊接耐热性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐电蚀性(时间)	>500	>500	>500	360	336	315	192	288

A-187: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

SZ-6032: N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐

KF101: 环氧变性硅油

采用与实施例 II-1~9、参考例 II-1~5 以及比较例 II-1~4 相同的试验方法。耐电蚀性试验之外的试验片都是利用浸蚀除去铜箔后再使用的。

从以上结果可以得出以下结论。

实施例 III-1~10 的层压板的焊接耐热性等没有降低、钻孔加工时的内壁裂化较小、耐电蚀性有所提高。

本发明的印刷线路板用树脂组合物(A)用于制造层压板时,不会降低以往层压板具有的特性,还能够使钻孔加工性和耐电蚀性等有所提高。

(IV) 印刷线路板用树脂组合物(B)以及用其制成的层压板的实施例以及比较例

实施例 IV-1

在装有搅拌装置、冷凝器以及温度计的玻璃烧瓶中加入 40g 四甲氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液,然后再添加 0.47g 乙酸以及 18.9g 蒸馏水,于 50℃ 搅拌 8 小时,就合成了硅氧烷单位的聚合度为 20(根据 GPC 从重均分子量换算得到,以下相同)的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的

末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量%的处理液。

实施例 IV-2

使用与实施例 IV-1 相同的装置，在 40g 三甲氧基甲基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.53g 乙酸以及 15.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 15 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量%的处理液。

实施例 IV-3

使用与实施例 IV-1 相同的装置，在 34g 二甲氧基二甲基硅烷、8g 四甲氧基硅烷以及 98g 甲醇混合后的溶液中添加 0.60g 乙酸以及 14.0g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 28 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量%的处理液。

实施例 IV-4

使用与实施例 IV-1 相同的装置，在 20g 二甲氧基二甲基硅烷、25g 四甲氧基硅烷以及 105g 甲醇混合后的溶液中添加 0.60g 乙酸以及 17.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 30 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量%的处理液。

实施例 IV-5

使用与实施例 IV-1 相同的装置，在 20g 三甲氧基甲基硅烷、22g 四甲氧基硅烷以及 98g 甲醇混合后的溶液中添加 0.52g 乙酸以及 18.3g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 25 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量%的处理液。

液。

实施例 IV-6

使用与实施例 IV-1 相同的装置，在 10g 二甲氧基二甲基硅烷、10g 三甲氧基甲基硅烷、20g 四甲氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.52g 乙酸以及 16.5g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 23 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即甲氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量% 的处理液。

实施例 IV-7

使用与实施例 IV-1 相同的装置，在 40g 四乙氧基硅烷以及 93g 甲醇混合后的溶液中添加 0.34g 乙酸以及 13.8g 蒸馏水，于 50℃ 搅拌 8 小时，就合成了硅氧烷单位的聚合度为 19 的聚硅氧烷低聚物。所得的聚硅氧烷低聚物具有能与羟基发生反应的末端官能团，即乙氧基以及/或者硅烷醇基。

在所得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加甲醇，制成固形组分为 1 重量% 的处理液。

实施例 IV-8

在实施例 IV-4 制得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加作为硅烷系偶合剂的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名: A-187, 日本 Unicar 株式会社制造)和甲醇, 制得固形组分为 1 重量% (聚硅氧烷低聚物: A-187=1: 1(重量比)) 的处理液。

实施例 IV-9

在实施例 IV-4 制得的聚硅氧烷低聚物溶液中添加作为硅烷系偶合剂的 N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐(商品名: SZ-6032, Toray·Dow Corning·Silicone 株式会社制造)和甲醇, 制得固形组分为 1 重量% (聚硅氧烷低聚物: SZ-6032=1: 1(重量比)) 的处理液。

然后, 将作为无机填充剂的煅烧粘土(平均粒径: 1.2 μ m) 浸渍到实施例 IV-1~9 制得的处理液中, 浸渍搅拌 1 小时后过滤, 于 120℃ 加热干燥 1 小时, 制得经聚硅氧烷低聚物处理的无机填充剂。聚硅氧烷低聚物的附着量为 0.08-0.11 重量%。

实施例 IV-10

除了使用滑石粉(平均粒径: 12 μ m) 作为无机填充剂之外, 其他不变, 与实施例 IV-1 相同地制得经聚硅氧烷低聚物处理的无机填充剂。聚硅氧烷低聚物的附

着量为 0.10 重量%。

实施例 IV-11

除了使用二氧化硅(平均粒径: 1.0 μm)作为无机填充剂之外, 其他不变, 与实施例 IV-1 相同地制得经聚硅氧烷低聚物处理的无机填充剂。聚硅氧烷低聚物的附着量为 0.09 重量%。

实施例 IV-12

将实施例 IV-1 制得的聚硅氧烷低聚物溶液不用甲醇稀释就直接滴加到煅烧粘土(聚硅氧烷低聚物: 煅烧粘土=1.0: 100(重量比))中, 充分搅拌, 于 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 小时, 制得经聚硅氧烷低聚物处理的无机填充剂。聚硅氧烷低聚物的附着量为 0.05 重量%。

然后, 根据以下的配比量将实施例 IV-1~12 制得的经聚硅氧烷低聚物处理的无机填充剂和以下的树脂组分掺和, 调制成环氧树脂漆。

溴化双酚 A 型环氧树脂(环氧当量: 530): 100 重量份

二氰基二酰胺: 4 重量份

经聚硅氧烷低聚物处理的无机填充剂: 50 重量份

2-乙基-4-甲基咪唑: 0.5 重量份

将上述化合物溶解于甲基乙基甲酮/乙二醇一甲醚(1: 1 重量比)混合溶剂中, 并使其分散, 制得不挥发组分为 70 重量%的树脂漆。

比较例 IV-1

除了使用未经处理的煅烧粘土作为无机填充剂之外, 其他不变, 制得与上述相同的树脂漆。

比较例 IV-2

使用作为硅烷系偶合剂的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名: A-187, 日本 Unicar 株式会社制造)来代替含有聚硅氧烷低聚物的处理液, 调制硅烷系偶合剂附着量为 0.07 重量%的煅烧粘土, 除了使用这种煅烧粘土之外, 其他不变, 与上述相同地制得树脂漆。

比较例 IV-3

使用环氧变性硅油(商品名: KF101, 信越化学工业株式会社制造)来代替含有聚硅氧烷低聚物的处理液, 调制硅油的附着量为 0.06 重量%的煅烧粘土, 除了使用这种煅烧粘土之外, 其他不变, 与上述相同地制得树脂漆。

将实施例 IV-1~12 以及比较例 IV-1~3 制得的树脂漆浸渍到厚度约为 0.2mm 的玻璃纤维织物中, 然后于 140 $^{\circ}\text{C}$ 加热干燥 5-10 分钟, 制得树脂组分为 41 重量

%的预浸坯料。将4层这种预浸坯料重叠，并在其两侧镀上厚度为35 μm 的铜箔，在170 $^{\circ}\text{C}$ 、90分钟、4.0MPa的压制条件下加热加压，制得两面镀铜的层压板。

对所得的两面镀铜层压板进行钻孔加工性、吸水率、焊接耐热性以及耐电蚀性的评估，其结果如表IV-1以及表IV-2所示。

表IV-1

项目	实施例						
	IV-1	IV-2	IV-3	IV-4	IV-5	IV-6	IV-7
二甲氧基二甲基硅烷	-	-	34	20	-	10	-
三甲氧基甲基硅烷	-	40	-	-	20	10	-
四甲氧基硅烷	40	-	8	25	22	20	-
四乙氧基硅烷	-	-	-	-	-	-	40
甲醇	93	93	98	105	98	93	93
乙酸	0.47	0.53	0.60	0.60	0.52	0.52	0.34
蒸馏水	18.9	15.8	14.0	17.8	18.3	16.5	13.8
合成条件	50 $^{\circ}\text{C}$ 、8小时						
硅氧烷重复单位	20	15	28	30	25	23	19
煅烧粘土	○	○	○	○	○	○	○
钻孔加工性(裂化%)	19	23	22	18	19	17	20
吸水率(重量%)	0.75	0.72	0.71	0.74	0.74	0.72	0.70
焊接耐热性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐电蚀性(时间)	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500

表 IV-2

项目	实施例					比较例		
	IV-8	IV-9	IV-10	IV-11	IV-12	IV-1	IV-2	IV-3
聚硅氧烷低聚物	○ (IV-4)	○ (IV-4)	○ (IV-1)	○ (IV-1)	○ (IV-1)	-	-	-
A-187	○	-	-	-	-	-	○	-
SZ-6032	-	○	-	-	-	-	-	-
KF101	-	-	-	-	-	-	-	○
煅烧粘土	○	○	-	-	○	○	○	○
滑石粉	-	-	○	-	-	-	-	-
二氧化硅	-	-	-	○	-	-	-	-
钻孔加工性(裂化)	24	24	18	19	24	38	36	44
吸水率(重量%)	0.68	0.67	0.74	0.73	0.77	0.88	0.80	0.92
焊接耐热性	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐电蚀性(时间)	>500	>500	>500	>500	>500	288	360	240

A-187: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

SZ-6032: N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷·盐酸盐

KF101: 环氧变性硅油

○: 表示使用了标识的材料。

采用与实施例 II-1~9、参考例 II-1~5 以及比较例 II-1~4 相同的试验方法。耐电蚀性试验之外的试验片都是利用浸蚀除去铜箔后再使用的。

从以上结果可以得出以下结论。

实施例 IV-1~12 的层压板的焊接耐热性没有降低、吸水率较小、而且钻孔加工时的内壁裂化较小、耐电蚀性有所提高。

本发明的印刷线路板用树脂组合物(B)用于制造层压板时, 不会降低以往层压板具有的特性, 还能够使钻孔加工性和耐电蚀性等绝缘特性有所提高。

产业上利用的可能性

利用本发明制得的印刷线路板用层压板的基材/树脂界面的粘合性良好。

又, 利用本发明制得的印刷线路板用树脂漆中的无机填充剂的分散性以及无机填充剂/树脂界面的粘合性良好。又, 利用本发明制得的印刷线路板用树脂组合物中的无机填充剂的分散性、无机填充剂/树脂界面的粘合性以及基材/树脂界面的

粘合性良好。所以，利用本发明制得的预浸坯料、树脂漆以及树脂组合物适用于制造印刷电路板用层压板、多层印刷电路板。利用这些预浸坯料、树脂漆以及树脂组合物制成的印刷电路板用层压板和多层印刷电路板具有良好的耐热性、耐湿性；还具有良好的钻孔加工性、耐电蚀性等绝缘特性，适合作为各种电器、电子仪器的部件使用。

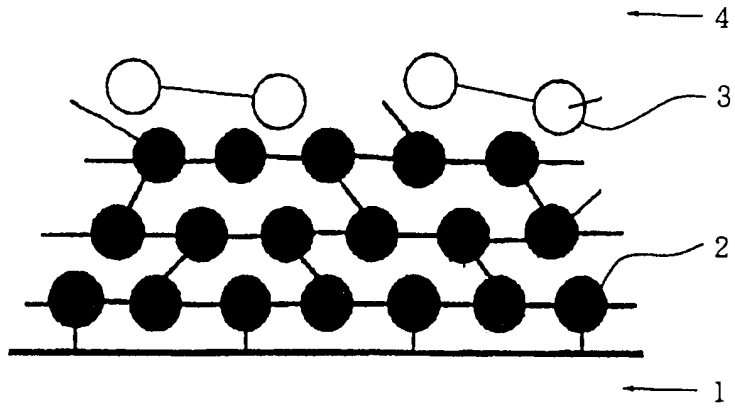


图 1

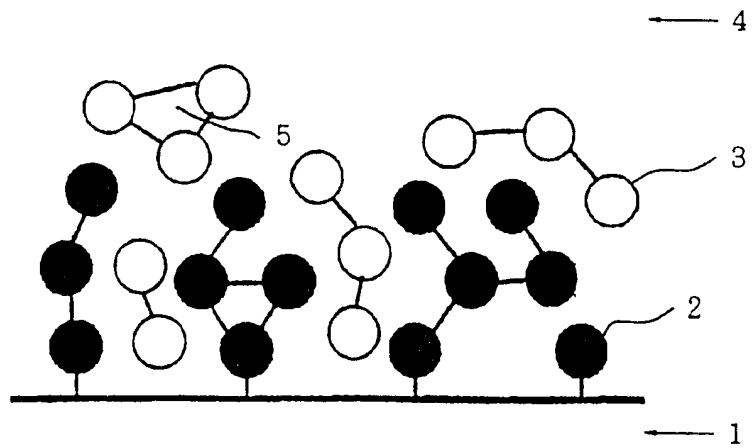


图 2

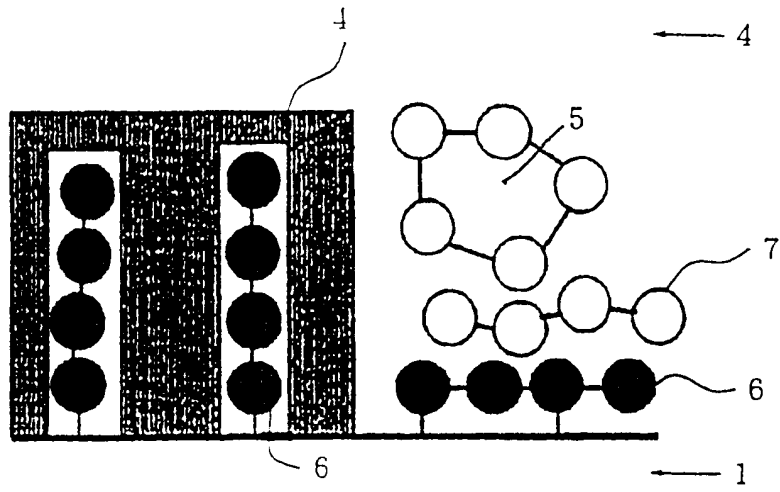


图 3

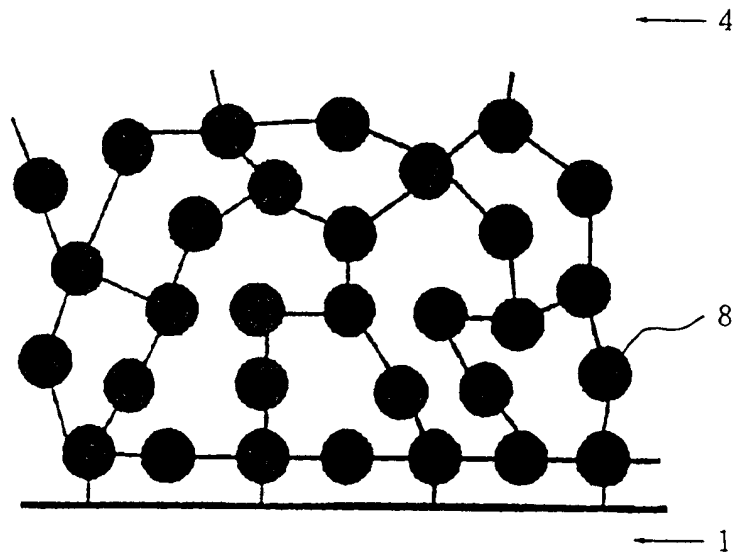


图 4