

公告本

A4
C4

申請日期	88 年 1 月 18 日
案 號	88100720
類 別	

513465

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物及使用彼之預浸漬體和有金屬箔護面的積層板
	英 文	Flame retardant epoxy resin composition for printed board, and prepreg and metal foil clad laminate using the same
二、發明 人	姓 名	(1) 高野希 (2) 荒田道俊 (3) 村井曜
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 (1) 日本國茨城縣結城市大字結城九二一—一〇
	住、居所	(2) 日本國茨城縣下館市大字女方二三九—一—二〇四 (3) 日本國茨城縣下館市女方二二一番地川島花壇一〇二號室
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日立化成工業股份有限公司 日立化成工業株式會社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 內崎功

裝

訂

線

申請日期	88 年 1 月 18 日
案 號	88100720
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 人	姓 名	(1) 武田良幸
	國 籍	(1) 日本
		(1) 日本國茨城縣下館市小川一四四四-八一
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權

日本 1998 年 1 月 29 日 10-16839 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： 寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明領域

本發明有關一種印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物，及使用彼之預浸漬體和有金屬箔護面的積層板或多層互連式板。

相關技術說明

隨著電子設備之更精密性及改良的特性之需求的增加，對於印刷電路板用的基層板之發展傾向於將基層板的層數變得更多及變得更薄，並藉由降低通孔的直徑及交互絕緣距離（即減少線的寬度）之方式使孔隙最小化；另一方面，包裝用途上的包裝技術裝置亦極需使用非常薄且具有低的熱膨脹性質之元件裝置，其包含可直接包裝位於積層板上之固定脫落性晶片的擋焊晶片，及薄巧的線外包裝（TSOP）。因此，有關包裝的改良方面，極需具有更優異的包裝可靠度，並需進一步改良與金屬箔及玻璃等間的黏合性質、絕緣可靠度以確信可實質上地降低交互絕緣距離，且更需致力於改良日漸重要的耐熱特性。

已知環氧樹脂常被廣泛地作為印刷電路板的絕緣材料，而一般較常使用的固化劑為雙氰胺，其對金屬箔具有優異的黏合性及適用期穩定性。

然而，雙氰胺通常具有無法與環氧樹脂相容的缺點，在用於製作預浸漬體時可能會產生沈澱，除此之外，於製造印刷電路板時若使用此類具有低軟化點的固化劑，鑽孔期間的互連式電路銅板將受到塗佈或樹脂的污染，造成長

五、發明說明(2)

時間的耐熱性變差，另外由於所得到的固化物具有較高的吸水率，亦不適合用於必須避免吸濕的包裝材料上，又除此之外，高的吸水率易發生金屬轉移，其明顯地會使細小的圖形佈線之絕緣可靠性變差。

上述有關金屬轉移係指組成的絕緣材料、互連式或電路圖形與絕緣材料內外之轉移現象，由於在高濕度環境下會產生位能差異，在絕緣材料或其內部將發生轉移及沈澱現象。

熟知具有較佳的抗轉移樹脂有二馬來醯亞胺－三嗪樹脂及聚醯亞胺樹脂，但這些樹脂有高的固化收縮性、低黏合性及過於硬脆等缺點。已知技術中於 J P No. 63-54300 揭示添加三嗪化合物作為環氧樹脂之轉移抑制劑的方法，但該方法很難使三嗪均勻地分散其中，因此於最後的性質上會產生較大的差異。

另一方面，已知結合先前技術以解決這些問題的手段曾於 J P No. 63-36621 中揭示一種具有苯酚固化基團的組成物，尤其是一種使用該具有苯酚固化基團的固化化合物，其為選自具有優異的脫色性質及高玻璃轉移溫度（以下稱為 T_g）之高對位性苯酚－甲醛樹脂。一般具有高 T_g 的固化樹脂較硬脆，易使對金屬箔的黏合性降低，及在鑽孔與模塑時易造成玻璃纖維與樹脂界面發生裂化（剝離），此種裂化或剝離的情形會使鍍敷物質及被吸收的水滲透，此結果通常為造成絕緣性質降低之最大因素。

五、發明說明(3)

而本發明意欲結合先前技術以解決前述問題，並提供一種阻燃性環氧樹脂組成物，其具有改良的耐熱性、黏合性及絕緣可靠性，適用於印刷電路板及多層互連式板方面；又本發明亦提供一種使用該組成物所製得的預浸漬體及金屬護面積層板。

亦即，本發明揭示一種適用於印刷電路板的阻燃性環氧樹脂組成物，其主要包含：

(a) 含有縮水甘油醚化合物的環氧樹脂，其中該縮水甘油醚化合物為雙酚 A 或雙酚 F 與甲醛的縮合聚合物（另稱為縮合物）；

(b) 雙酚 A 與甲醛的縮合聚合物（另稱為縮合物）；

(c) 鹵化雙酚 A；及

(d) 硬化加速劑；

其中，該組成物中的鹵化雙酚 A 的含量為相對於固體樹脂總重量的 45 重量% 或以下。

本發明揭示另一種適用於印刷電路板之阻燃性環氧樹脂組成物，其中鹵化雙酚 A 較佳為四溴 - 2, 2 - 雙 (4 - 羥基苯基) 丙烷。

又，本發明揭示另一種適用於印刷電路板之阻燃性環氧樹脂組成物，其中該環氧樹脂的環氧基當量重 (A) 與鹵化雙酚 A 的羥基當量重 (B) 之當量重比例 A : B 較佳為 $A : B = 1 : 0.20$ 至 0.75 。

又，本發明揭示另一種適用於印刷電路板之阻燃性環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

氧樹脂組成物，其中該硬化加速劑較佳為獲自具有遮蔽性亞氨基的咪唑類的化合物。

又，本發明之阻燃性環氧樹脂組成物可作為清漆材料，其可預浸至一基材並經乾燥後以提供一種預浸漬體。又依本發明內容，可使用一片或一片以上的前述預浸漬體藉由護面金屬箔之一表面或二表面及積層該金屬箔後，於壓力下加熱以製得金屬箔護面積層板，其後該金屬箔積層板可藉由將電路圖形加工至金屬箔上而製得印刷電路板。又，前述預浸漬體亦可作為各個內積層板間或內積層與金屬箔間的中間層絕緣體。

本發明的詳細說明

上述本發明組成物中的(a)環氧樹脂成分主要包含縮水甘油醚化合物，其係獲自雙酚A或雙酚F與甲醛的縮合物，其含量為1至100重量份，但環氧樹脂的分子量並不受限制。除了前述的環氧樹脂外，其他可作為環氧樹脂成分的環氧樹脂型式亦不需受限制。依據本發明，所使用的環氧樹脂可為製自雙酚A或雙酚F與甲醛的縮合物之縮水甘油醚化合物。而與單獨使用苯酚酚醛清漆型式環氧樹脂或甲酚酚醛清漆型式環氧樹脂比較，本發明之組成物具有高的固化速率、改良的交連密度及較高的T_g之特性。

另一種可與本發明之環氧樹脂併用的環氧樹脂型態包括雙酚A形式的環氧樹脂、雙酚F形式的環氧樹脂、雙酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

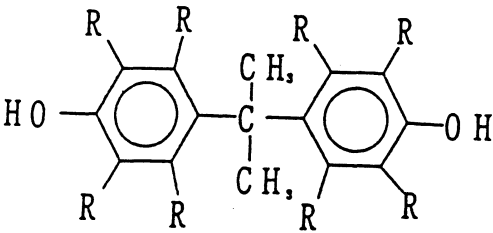
五、發明說明(5)

S 形式的環氧樹脂、苯酚酚醛清漆形式的環氧樹脂、甲酚酚醛清漆形式的環氧樹脂、水楊醛酚醛清漆形式的環氧樹脂、脂環族的環氧樹脂、縮水甘油醚形式環氧樹脂、縮水甘油胺形式環氧樹脂、乙內醯脲形式環氧樹脂、異氰酸酯形式環氧樹脂、脂鏈形式環氧樹脂、及其鹵化鹽類與氫化物，使用方式可為數種形式之組合，但所使用的環氧樹脂之混合方法及其混合溫度並無特別的限制。

(b) 雙酚 A 與甲醛的聚合物縮合物的分子量並無特別限制，其亦可包含雙酚 A 單體，但當使用傳統的苯酚樹脂作為環氧樹脂的固化劑時，該固化物質會產生加熱脫色問題，而依本發明之技術內容，因為使用雙酚 A 與甲醛的聚合物縮合物，不會發生加熱脫色問題，又上述縮合物的混合量並無特別限制，但以相對於 1 0 0 重量份環氧樹脂之 1 至 1 0 0 重量份的混合比例為較佳，又，在不偏離本發明所產生的效果及優點之情形下，亦可添加一定範圍含量的如苯酚酚醛清漆樹脂或其類似物的苯酚樹脂。

(c) 鹵化雙酚 A 可以下列化學式 1 表示，其中 R 為氫或鹵素，且至少一個 R 為含鹵素化合物，例如，四溴雙酚 A，四氯雙酚 A 及其類似物，而為了提供改良的阻燃性質，以使用四溴雙酚 A 為較佳。

化學式 1



經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(6)

本發明的鹵化雙酚 A 不僅可提供改良的阻燃性質，亦可提供固化產物之改良的黏合性質，在維持原有的耐熱性下爲了改良這些性質，所使用的鹵化雙酚 A 的混合重量以在 45 重量 % 或以下之範圍爲較佳（相對於總固體樹脂重量），另，於（a）之環氧樹脂及其它可使用的環氧樹脂的環氧基當量重（A）與鹵化雙酚 A 的羥基當量重（B）之當量重比例（A : B）以 $A : B = 1 : 0.25$ 至 0.70 爲較佳。其中當混合重量百分比超過上述鹵化雙酚 A 之混合重量百分比之範圍時，與金屬箔的黏合性及耐熱性會下降，以致無法改善本發明所欲的絕緣性質。

一般藉由單獨地添加鹵化雙酚 A 並無法達到足夠的阻燃性，因此可摻混一種如四苯基磷或三氧化銻等阻燃劑併用。

作爲本發明組成物中（d）之硬化加速劑可爲咪唑化合物、有機磷化合物、第三級胺、或其類似物之第四級氫鹽，而當使用咪唑化合物時，可以丙烯酸腈、異氰酸酯、三聚氰胺、丙烯酸酯、環氧化合物或其類似物遮蔽它的亞氨基而製得該化合物，可用於優異的適用期安定性的清漆及預浸漬體之製作。在此所使用的咪唑化合物包括：咪唑，2-乙基咪唑，2-乙基-4-甲基咪唑，2-苯基咪唑，2-十一烷基咪唑，1-苄基-2-甲基咪唑，2-十七烷基咪唑，4,5-二苯基咪唑，2-甲基咪唑啉，2-乙基-4-甲基咪唑啉，2-苯基咪唑啉，2-十一烷基咪唑啉，2-十七烷基咪唑，2-異丙基咪唑，2,4

訂

五、發明說明(7)

—二甲基咪唑，2-苯基-4-甲基咪唑，2-乙基咪唑啉，2-異丙基咪唑啉，2，4-二甲基咪唑啉，2-苯基-4-甲基咪唑啉，及其類似物。所使用的遮蔽劑包括：丙烯腈，苯撐二異氰酸酯，甲苯二異氰酸酯，萘二異氰酸酯，六甲撐二異氰酸酯，甲撐雙苯基異氰酸酯，三聚氰胺丙烯酸酯，各種型態的環氧化物，及其類似物。

上述硬化加速劑可以混合數種型態的方式使用，其混合量以0.01至5重量份為較佳（相對於100重量份的環氧樹脂）。當其混合量低於0.01重量份時可忽略該硬化加速劑的影響，但若超過5重量份時，會使其適用期安定性顯著地下降。

上述所述印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物可以溶劑稀釋及作為清漆用途，該溶劑並不需特別限制種類，其可包括例如：丙酮、甲基-乙基酮、甲苯、二甲苯、甲基-異丁基酮、醋酸乙烯酯、乙基乙二醇-單甲基-醚、N，N-二甲基甲醯胺、甲醇、乙醇及其類似物，這些溶劑可以數種型態之混合物形式使用。

上述之(a)、(b)、(c)及(d)組成印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物的主要成分，其亦可混合其它物質併用。

另，用於特殊用途目的之印刷電路板的阻燃性環氧樹脂組成物亦可添加一種無機填料，該無機填料的種類並無限制，其包括例如：由碳酸鈣、鋁、氧化鈦、雲母、碳酸鋁、氫氧化鋁、矽酸鎂、矽酸鋁、矽石、玻璃纖維、硼酸

五、發明說明(8)

鋁、碳化矽、及其類似物所做成的不同型態的鬚狀物，又，其可以個別不同的比例混合數種形式的填料使用。由摻混上述各組成所得到的清漆可預浸至一基材，於80℃至200℃的烘箱中乾燥以製得預浸漬體，該基材未特別指定使用何種材料，通常可選用如織布或不織布之纖維材料作為基材，其中該纖維基材亦包括由玻璃、鋁、硼、矽—鋁玻璃、Tyranno (®) (宇部礦產股份公司)、碳酸矽、氮化矽、氧化鋯及其類似物所做成的無機纖維，或由醛—醯胺、聚醚—醚酮、聚醚醯亞胺、聚醚—砵、纖維素及其類似物所做成的有機纖維，或混紡紗形式，其中以使用玻璃的織布或不織布形式為較佳。

可層積至少一片或一片以上的上述預浸漬體，然後在該預浸漬體的一或二表面上護面一層如銅箔或鋁箔等金屬箔，並於150℃至200℃溫度及0.5 Mpa至10 Mpa壓力下加熱，以製得一金屬箔護面積層體，又，該預浸漬體可與內部電路板及／或金屬箔結合而作為內層絕緣體，以製得一種多層印刷內接式板。

較佳實施狀況說明

以下較佳實例及比較例將更詳細地說明本發明之特性及優點。

實例 1：

於裝配有冷卻管及攪拌器的四頸瓶中置入1000克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(9)

雙酚 A 、 2 0 0 克的 3 7 重量 % 甲 醛 水 溶 液 及 1 0 克 的 草 酸 ， 迴 流 二 小 時 以 進 行 化 學 反 應 ， 然 後 脫 水 及 縮 合 以 製 得 雙 酚 A 酚 醛 清 漆 樹 脂 [A] (其 為 雙 酚 A 與 甲 醛 的 聚 縮 合 反 應 物) ， 使 用 該 縮 合 物 並 與 下 列 特 定 組 成 摻 合 ， 以 製 得 用 於 印 刷 電 路 板 之 阻 燃 性 環 氧 樹 脂 組 成 物 清 漆 ，

Epicolon N - 8 6 5 (雙 酚 A 酚 醛 清 漆 形 式 環 氧 樹 脂 ， 環 氧 基 當 量 重 為 2 0 5 g / e q . ； 製 自 大 日 本 油 墨 化 學 工 業 股 份 有 限 公 司)

1 0 0 重 量 份 ；

雙 酚 A 酚 醛 清 漆 樹 脂 (羥 基 當 量 重 1 1 4 g / e q .) [A]

3 6 重 量 份 ；

四 溴 雙 酚 A (羥 基 當 量 重 2 7 2 g / e q .)

4 7 重 量 份 ；

硬 化 加 速 劑 (2 - 乙 基 4 - 甲 基 咪 唑 ； 2 E 4 M Z)

0 . 5 重 量 份 ； 及

甲 基 乙 基 酮 1 0 0 重 量 份 。

實 例 2 ：

使 用 實 例 1 的 雙 酚 A 酚 醛 清 漆 樹 脂 [A] 並 與 下 列 特 定 組 成 摻 合 ， 以 製 得 用 於 印 刷 電 路 板 之 阻 燃 性 環 氧 樹 脂 組 成 物 清 漆 ，

Epicolon N - 8 6 5 (雙 酚 A 酚 醛 清 漆 形 式 環 氧 樹 脂 ， 製 自 大 日 本 油 墨 化 學 工 業 股 份 有 限 公 司) . 1 0 0 重 量 份 ；

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (10)

雙酚 A 酚醛清漆樹脂 [A]	2 0 重量份；
四溴雙酚 A	9 8 重量份；
硬化加速劑 (2 - 乙基 4 - 甲基咪唑； 2 E 4 M Z)	0 . 3 重量份；及
甲基乙基酮	1 0 0 重量份。

實例 3：

使用實例 1 的雙酚 A 酚醛清漆樹脂 [A] 並與下列特定組成摻合，以製得用於印刷電路板之阻燃性環氧樹脂組成物清漆，

Epicolon N - 8 6 5 (雙酚 A 酚醛清漆形式環氧樹脂，製自大日本油墨化學工業股份有限公司)

	1 0 0 重量份；
雙酚 A 酚醛清漆樹脂 [A]	3 9 重量份；
四溴雙酚 A	2 7 重量份；
硬化加速劑 (2 - 乙基 4 - 甲基咪唑； 2 E 4 M Z)	0 . 8 重量份；及
甲基乙基酮	1 0 0 重量份。

實例 4：

使用實例 1 的雙酚 A 酚醛清漆樹脂 [A] 並與下列特定組成摻合，以製得用於印刷電路板之阻燃性環氧樹脂組成物清漆，

Epicolon N - 8 6 5 (雙酚 A 酚醛清漆形式環氧樹脂)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (11)

脂，製自大日本油墨化學工業股份有限公司)

	1 0 0 重量份；
雙酚 A 環氧樹脂溴化物	1 8 重量份；
雙酚 A 酚醛清漆樹脂〔A〕	4 6 重量份；
四溴雙酚 A	3 6 重量份；
硬化加速劑 (2 - 乙基 4 - 甲基咪唑； 2 E 4 M Z)	0 . 6 重量份；及
甲基乙基酮	1 0 0 重量份。

實例 5：

摻混 0 . 5 重量份之 L X - 1 0 0 6 (異氰酸酯遮蔽的咪唑；第一工業製藥股份有限公司，商品)，其為替代實例 1 中所使用 2 E 4 M Z 作為硬化加速劑，以製得用於印刷電路板之阻燃性環氧樹脂組成物清漆。

實例 6：

摻混 0 . 5 重量份之 L X - 1 0 0 6 (異氰酸酯遮蔽的咪唑；第一工業製藥股份有限公司，商品)，其為替代實例 4 中所使用 2 E 4 M Z 作為硬化加速劑，以製得用於印刷電路板之阻燃性環氧樹脂組成物清漆。

比較例 1：

使用實例 1 的雙酚 A 酚醛清漆樹脂〔A〕並與下列特定組成摻合，以製得用於印刷電路板之阻燃性環氧樹脂組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

成物清漆，其為比較例 1，

Epicolon N - 8 6 5 (雙酚 A 酚醛清漆形式環氧樹脂；大日本油墨化學工業股份有限公司，商品)

	1 0 0 重量份；
雙酚 A 酚醛清漆樹脂 [A]	2 2 重量份；
四溴雙酚 A	1 0 7 重量份；
硬化加速劑 (2 - 乙基 4 - 甲基咪唑；2 E 4 M Z)	0 . 5 重量份；及
甲基乙基酮	1 0 0 重量份。

比較例 2：

使用實例 1 的雙酚 A 酚醛清漆樹脂 [A] 並與下列特定組成摻合，以製得用於印刷電路板之阻燃性環氧樹脂組成物清漆，其為比較例 1，

Epicolon N - 8 6 5 (雙酚 A 酚醛清漆形式環氧樹脂；大日本油墨化學工業股份有限公司，商品)

	1 0 0 重量份；
雙酚 A 酚醛清漆樹脂 [A]	3 0 重量份；
四溴雙酚 A	2 1 重量份；
硬化加速劑 (2 - 乙基 4 - 甲基咪唑；2 E 4 M Z)	0 . 5 重量份；及
甲基乙基酮	1 0 0 重量份。

比較例 3：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

使用雙氰胺作為硬化加速劑並與下列組成摻合，可製得一清漆，其為比較例 2，

Araldite 8011LA (雙酚 A 基的溴化環氧樹脂；
溴含量為 20 重量%，環氧基當量重為 475 g / eq .
；日本汽巴嘉基公司的商品)

80 重量份；

ESCN 195 (甲酚酚醛清漆形式環氧樹脂，環
氧基當量重為 197 g / eq . ；住友化學工業股份有限
公司，商品)

20 重量份；

雙氰胺 4 重量份；

苪基二甲基胺 0.5 重量份；

甲基乙基酮 30 重量份；及

乙二醇單甲基醚 40 重量份。

比較例 4：

使用 100 重量份 ESCN 195 替代實例 1 的
epiclon N-865，以製得組成物清漆，其為比較例 4
。

比較例 5：

使用 30 重量份苯酚酚醛清漆樹脂 H-1 (軟化溫度
為 84℃；昭和化成股份有限公司，商品) 替代實例 1 中
所使用的雙酚 A 酚醛清漆樹脂 [A]，以製得組成物清漆
，其為比較例 5。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

將上述用於印刷電路板的阻燃性環氧樹脂組成物清漆預浸漬入 0.2 mm (210 g/cm^2) 厚的玻璃布，然後加熱及在 130°C 下乾燥 $5-10$ 分鐘，以製得含有樹脂成分為 41 重量%的預浸漬體，積層四片該預浸漬體，再於其二表面上覆蓋 $18\text{ }\mu\text{m}$ 厚的銅箔，在 4.0 Mpa 壓力、 170°C 下壓合 90 分鐘，以製得有雙面銅箔的護面積層體。

檢測上述所製得的預浸漬體的適用期安定性，及該雙面的銅箔護面積層體之 T_g 、耐熱焊性、耐電偶腐蝕性，與該銅箔的剝離強度（黏合性），其測得結果與摻合的比例如表 1 及 2 所示。

各項性質之測試的方法如下所述。

預浸漬體的適用期安定性，比較在 160°C 下適用期初始階段的凝膠化時間（適用期一日後）與在 25°C 之適用期 60 日後的凝膠化時間，其以計算適用期 60 日後凝膠化時間與阻滯該初始凝膠化的時間之滯留比例以 % 表示。

藉蝕刻銅箔製得用以測試銅箔護面積層體性質之樣品，但耐電偶腐蝕及銅箔剝離強度的測試除外。

T_g （玻璃轉移溫度）以 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 大小的測試片進行檢測，利用熱機械分析儀（ TMA ）測得在 5°C/min 的上升溫度速率所得到的板厚度方向之熱膨脹曲線之曲點位置的溫度。

吸水率以整個表面被蝕刻的積層體之重量變化而測得

五、發明說明 (15)

，並在壓力鍋的測試儀中留置 3 小時。

至於耐熱焊性的測試，將整個表面被蝕刻的積層體在壓力鍋的測試儀中留置 3 小時，然後在進行觀察表面檢驗情形前於 260℃ 下浸漬焊劑 20 秒，結果於表中的 “OK” 表示未觀察到麻點或膨潤現象，“NG” 表示觀察到麻點或膨潤現象。

至於耐電偶腐蝕的測試，在各洞間具有 300 μ m 壁溝的通洞中使用 0.4 mm 直徑的鑽孔器在 80,000 rpm 及 3,200 mm/m 之速度下鑽孔，然後在 85℃ / 85% RH 的大氣壓下施以 100 V 電壓，確認通洞間的導電陽極絲極 (CAF) 全部破壞，計算直至導電破壞的時間。

銅箔護面的剝離強度之測試，蝕刻該銅箔以形成 10 mm 寬的線，然後在相對於表面 90° 方向以 50 mm/m 速度拉引而測得其黏合強度。

五、發明說明 (16)

表 1

	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6
Epiclon N-865	100	100	100	100	100	100
雙酚 A 環氧溴化物	—	—	—	18	—	18
雙酚 A 酚醛清漆樹脂[A]	36	20	39	46	36	46
四溴雙酚 A	47	98	27	36	47	36
2E4MZ	0.5	0.3	0.8	0.6	—	—
LX-1006	—	—	—	—	0.5	0.6
MEK	100	100	100	100	100	100
鹵化雙酚 A 的羥基 eq.wt 對環氧基 eq.wt 之比	0.35	0.74	0.20	0.27	0.35	0.27
四溴雙酚 A 對總固體樹脂 wt.的重量%	26	45	16	18	26	18
預浸漬體的凝膠時間(s)						
[初始]	130	128	132	125	127	123
[60 日後]滯留率(%)	106	98	110	103	121	117
[60 日/初始]	82	77	83	82	95	95
Tg(TMA,°C)	178	173	181	182	180	183
吸水率(wt%)	0.24	0.26	0.19	0.23	0.23	0.22
抗熱焊性	OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐電隅腐蝕性(hr.)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000
箔剝離強度(KN/m)	1.4	1.6	1.3	1.3	1.5	1.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

表 2

	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5
Epicon N-865	100	100	—	—	100
Araldite 8001	—	—	80	—	—
ESCN195	—	—	20	100	—
雙酚 A	22	30	—	36	—
酚醛清漆樹脂[A]					
四溴雙酚 A	107	21	—	47	47
苯酚酚醛清漆樹脂	—	—	—	—	30
苄基二甲基胺	—	—	0.5	—	—
雙氰胺	—	—	4	—	—
2E4MZ	0.5	0.5	—	0.5	0.5
MEK	100	100	30	100	100
乙二醇單甲基醚	—	—	40	—	—
鹵化雙酚 A 的羟基 eq.wt(wt%)對環氧基 eq.wt 的比率	0.81	0.16	—	0.34	0.35
四溴雙酚 A 對總固體樹脂 wt.的比率 (wt%)	47	14	—	26	26
預浸漬體的凝膠時間(s)					
[初始]	138	124	95	88	120
[60 日後]	105	95	62	63	95
滯留率(%) [60 日/初始]	76	77	65	72	79
Tg(TMA, °C)	168	170	130	160	158
吸水率(wt%)	0.33	0.18	0.62	0.30	0.31
抗熱焊性	ng	OK	OK	OK	OK
耐電隅腐蝕性(小時)	>1000	>1000	250	880	950
箔剝離強度(KN/m)	1.7	1.0	1.8	1.2	1.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

含有與本發明實例相同成分的比較例 1，由於作為 (d) 雙酚 A 鹵化物成分的四溴雙酚 A 的混合重量 % 為總固體樹脂重量的 47 重量 %，大於實例的 45 重量 %，又由於環氧樹脂的環氧基當量重 (A) 相對於雙酚鹵化鹽的羥基當量重 (B) 的當量比 (A/B) 為 $A/B = 1/0.81$ ，已超出 $A/B = 1/(0.20 \text{ 至 } 0.75)$ 之較佳的比例範圍，因此它的 T_g 變低，且耐熱焊性與吸水率亦變差。比較例 2，雖然類似比較例 1 亦含有與本發明實例相同成分，由於環氧樹脂的環氧基當量重 (A) 相對於雙酚鹵化鹽的羥基當量重 (B) 的當量比 (A/B) 為 $A/B = 1/0.16$ ，亦已超出 $A/B = 1/(0.20 \text{ 至 } 0.75)$ 之較佳的比例範圍，因此它的 T_g 變低，而其四溴雙酚 A 相對於總固體樹脂重量之摻混量為 20 重量 %，低於實例的 45 重量 %，其吸水率及耐熱焊性大致與實例的結果相同。

比較例 3 係使用未包含本發明環氧樹脂之具有雙酚 A 基團的溴化環氧樹脂與甲酚酚醛清漆形式的環氧樹脂混合物，並以雙氰胺作為固化劑，其 T_g 、吸水率及耐電偶腐蝕性質會變差。

比較例 4 以未包含本發明之環氧樹脂的甲酚酚醛清漆形式的環氧樹脂製備，並摻混與本發明相同的 (b) 雙酚 A 的聚縮合物、(c) 鹵化雙酚 A 及 (d) 硬化加速劑，其 T_g 、吸水率及耐電偶腐蝕性質會變差。

比較例 5 以摻合苯酚酚醛清漆形式的環氧樹脂替代本

五、發明說明 (19)

發明中的 (b) 雙酚 A 及甲醛的聚縮合物，其 T_g 、吸水率、耐電偶腐蝕性質及銅箔剝離強度會變差。

相對於這些比較例，本發明之較佳實施包含：(a) 含有縮水甘油醚化合物的環氧樹脂，其中該縮水甘油醚化合物為雙酚 A 與甲醛的縮合物；(b) 雙酚 A 與甲醛的縮合物；(c) 鹵化雙酚 A；及(d) 硬化加速劑；其中，該組成物中的 (c) 摻含量為相對於固體樹脂總重量的 45 重量% 或以下，因此它的 T_g 可高至 173℃ 至 183℃，它的吸水率可低至 0.19 至 0.24 重量%，及它的耐熱焊性、耐電偶腐蝕性及銅箔剝離強度皆可獲得改良，又，實例 4 及 5 使用具有遮蔽性或嵌段的亞氨基的咪唑化合物作為硬化加速劑，在 90 日儲存後其預浸漬體約有 95% 的凝膠化時間（適用期安定性），此結果較使用未遮蔽的亞氨基的預浸漬體之適用期安定性為 77 至 82% 之結果好。

由上述結果及相關的較佳實例 1 - 6 顯示，確知該金屬箔護面積層體使用本發明使用低於 45 重量% 混合量的 (c) 鹵化雙酚 A 之用於印刷電路板的阻燃性環氧樹脂組成物製作時， T_g 及耐熱性不會降低，吸水率亦不會增加，由此結果證明亦具有優異的黏合性及耐電偶腐蝕性。

又，本發明用於印刷電路板的阻燃性環氧樹脂組成物、使用該組成物的預浸漬體及金屬箔護面積層體，其具有預浸漬體所必須的優異適用期安定性，且其作為積層體亦具有優異的黏合性、耐電偶腐蝕性，及不會影響高 T_g 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

高耐熱性等及其類似性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物及使用彼之預浸漬體和有金屬箔護面的積層板

本發明有關一種阻燃性環氧樹脂組成物，其具有改良的耐熱性及優異的黏合強度性質，且在印刷電路板或多層的互連式積層板用途上，亦可提供優異的絕緣可靠性等性質；又，此種組成物可用以製造預浸漬體及有金屬護面的積層板。有關上述阻燃性環氧樹脂組成物，其包括：(a) 含有縮水甘油醚化合物的環氧樹脂，其中該縮水甘油醚化合物為雙酚 A 或雙酚 F 與甲醛的縮合物；(b) 雙酚 A 與甲醛的縮合物；(c) 作為阻燃劑的鹵化雙酚 A；及(d) 硬化加速劑；其中，該組成物中的鹵化雙酚 A 含量為固體樹脂總重量的 45 重量% 或以下。又，該組成物可作為清漆及預浸漬至一基材以製得預浸漬體，然後積層該預浸漬體，再將其沉積於金屬箔之一或二表面上，並於壓力下加熱以製得金屬箔護面積層板。

英文發明摘要(發明之名稱： Flame retardant epoxy resin composition for printed board, and prepreg and metal foil clad laminate using the same

A flame retardant epoxy resin composition which can improve heat resistance and exhibit an excellent adhesion strength and insulation reliability when applied to a printed circuit board or to a multilayered interconnection laminate is provided, and a prepreg and a metal foil clad laminate using the same composition are manufactured. This flame retardant epoxy resin composition consists of: (a) an epoxy resin containing a glycidylether compound which is a condensate of bisphenol A or bisphenol F with formaldehyde; (b) a condensate of bisphenol A with formaldehyde; (c) halogenated bisphenol A as a flame retardant agent; and (d) a hardening accelerator, wherein the halogenated bisphenol A is contained in 45 weight % or less of a total solid resin weight. A metal foil clad laminate is provided using this composition as a varnish, impregnating the same into a base material to obtain the prepreg, laminating the prepreg, depositing a metal foil on one or both surfaces thereof, and heating under pressure.

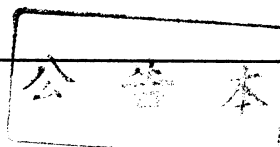
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

89.10.13

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

附件：1 (A) 第 8 8 1 0 0 7 2 0 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 9 年 1 1 月修正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

1 . 一種印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物，其包含（以 1 0 0 重量份環氧樹脂計）：

（a）含有 1 至 1 0 0 重量份的縮水甘油醚化合物之環氧樹脂，其中該縮水甘油醚化合物為雙酚 A 或雙酚 F 與甲醛的縮合物；

（b）1 至 1 0 0 重量份的雙酚 A 與甲醛之縮合物；

（c）鹵化雙酚 A；及

（d）0 . 0 1 至 5 重量份的硬化加速劑；

其中，該組成物中的鹵化雙酚 A 之摻含量為相對於固體樹脂總重量的 4 5 重量 % 或以下。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物，其中，該鹵化雙酚 A 為四溴 - 2 , 2 - 雙（4 - 羥基苯基）丙烷。

3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物，其中，該環氧樹脂的環氧基當量重（A）與鹵化雙酚 A 的羥基當量重（B）之當量重比例 A : B 定義如下：

$A : B = 1 : 0 . 2 \text{ 至 } 0 . 7 5$ 。

4 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物，其中，該硬化加速劑為具有遮蔽性

六、申請專利範圍

亞氨基的咪唑化合物。

5 . 一種預浸漬體，其係使用申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物作為清漆成分，及將該清漆浸漬至基材中，然後經乾燥而製得該預浸漬體。

6 . 一種金屬箔護面的積層板，其係使用一片或一片以上之申請專利範圍第 5 項的預浸漬體，在一面或雙面的金屬箔表面上沉積，並於壓力條件下加熱而製得該積層板。

7 . 一種印刷電路板用之阻燃性環氧樹脂組成物，其包含（以 100 重量份環氧樹脂計）：

（a）含有 1 至 100 重量份的縮水甘油醚化合物之環氧樹脂，其中該縮水甘油醚化合物為雙酚 A 或雙酚 F 與甲醛的縮合物；

（b）1 至 100 重量份的雙酚 A 與甲醛之縮合物；

（c）鹵化雙酚 A；及

（d）0.01 至 5 重量份的硬化加速劑；

其中，該組成物中的鹵化雙酚 A 之摻含量為相對於固體樹脂總重量的 45 重量% 或以下，及

該環氧樹脂的環氧基當量重（A）與鹵化雙酚 A 的羥基當量重（B）之當量重比例 A：B 定義如下：

$$A : B = 1 : 0.2 \text{ 至 } 0.75。$$