(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 201213410 A1

(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100119153　(22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl.：　*C08J5/24* *(2006.01)*　*C08K3/22* *(2006.01)*

C08K3/40 *(2006.01)*　*B32B15/08* *(2006.01)*

H05K1/03 *(2006.01)*

(30)優先權：2010/05/31　日本　2010-124325

2010/05/31　日本　2010-124326

2010/05/31　日本　2010-124327

2010/05/31　日本　2010-124328

(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：合津周治 GOUZU, SHUUJI (JP) ；柳田真 YANAGIDA, MAKOTO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：7 項　圖式數：0　　共 40 頁

(54)名稱

預浸體、貼金屬層合板及印刷電路板

(57)摘要

本發明之預浸體，其係使樹脂組成物含浸於基材而成之預浸體，樹脂組成物含有平均粒徑 2.5~4.5μm 之氫氧化鋁與平均粒徑 1.0~3.0μm、比重 2.3~2.6g/cm^3 且 SiO_2 之含有量為 50~65 質量%之玻璃填料，樹脂組成物之固形分總量中，氫氧化鋁與玻璃填料之配合量之合計為 30~50 質量%。若依預浸體，本發明係可得到一種儘管併用二氧化矽等之無機填充材與氫氧化鋁，亦可得到無機填充材均一分散、加工性優異且低熱膨脹率之貼金屬層合板。

(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 201213410 A1

(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100119153　(22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 05 月 31 日

(51)Int. Cl.：　*C08J5/24* *(2006.01)*　*C08K3/22* *(2006.01)*

C08K3/40 *(2006.01)*　*B32B15/08* *(2006.01)*

H05K1/03 *(2006.01)*

(30)優先權：2010/05/31　日本　2010-124325

2010/05/31　日本　2010-124326

2010/05/31　日本　2010-124327

2010/05/31　日本　2010-124328

(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：合津周治 GOUZU, SHUUJI (JP) ；柳田真 YANAGIDA, MAKOTO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無　申請專利範圍項數：7 項　圖式數：0　　共 40 頁

(54)名稱

預浸體、貼金屬層合板及印刷電路板

(57)摘要

本發明之預浸體，其係使樹脂組成物含浸於基材而成之預浸體，樹脂組成物含有平均粒徑 2.5~4.5μm 之氫氧化鋁與平均粒徑 1.0~3.0μm、比重 2.3~2.6g/cm^3 且 SiO_2 之含有量為 50~65 質量%之玻璃填料，樹脂組成物之固形分總量中，氫氧化鋁與玻璃填料之配合量之合計為 30~50 質量%。若依預浸體，本發明係可得到一種儘管併用二氧化矽等之無機填充材與氫氧化鋁，亦可得到無機填充材均一分散、加工性優異且低熱膨脹率之貼金屬層合板。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種預浸體、與使用該預浸體之貼金屬層合板及印刷電路板。

【先前技術】

近年，在半導體等電子機器的領域中從高密度封裝技術的進步、習知的面封裝轉移至區域封裝之趨勢正進行，BGA（Ball Grid Allay）或CSP（Chip on Package）等新的封裝體正在登場、增加中。因此，以前亦增加而中介層用基板被受注目起來，高耐熱、低熱膨脹之玻璃環氧基板的要求正在高漲。

如此之狀況下，一般爲降低熱膨脹係數，常使用無機填充材，尤其球狀熔融二氧化矽。又，隨環境問題之昇高，尋求不含鹵化物之樹脂系，就耐燃劑而言常使用與以氫氧化鋁爲首之無機氫氧化物併用（例如，專利文獻 1~3）。

[先前專利文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開2010-31263號公報

[專利文獻 2]特開2009-74036號公報

[專利文獻 3]特開2009-155398號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

以熱膨脹係數降低爲目的而調配二氧化矽等之玻璃填料，進一步，以耐燃性之確保及加工性之提昇作爲目的而併用氫氧化鋁而成之預浸體，係使用此預浸體而製作基材時，起因於玻璃填料與氫氧化鋁之流動性的不均一性而於基材端部產生由樹脂之流動所構成之流紋、基材外觀惡化、基材端部特性較中央部更降低、基材之鑽孔加工性降低之問題仍存在。

是故，本發明係目的在於提供一種儘管以二氧化矽等之玻璃填料以及耐燃性之確保或加工性之提昇作爲目的而併用氫氧化鋁，亦可得到玻璃填料均一分散、樹脂之流動性被確保、電路成形性優異、鑽孔加工性優異、且低熱膨脹之貼金屬層合板之預浸體；與使用該預浸體之貼金屬層合板及印刷電路板。

[用以解決課題之手段]

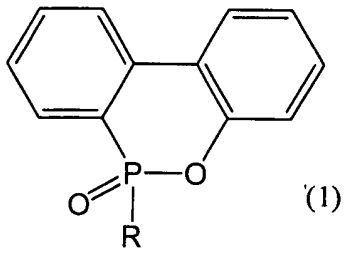
本發明係提供以下之[1]~[7]。

[1] 一種預浸體，其係使樹脂組成物含浸於基材而成之預浸體，前述樹脂組成物含有平均粒徑2.5~4.5μm之氫氧化鋁與平均粒徑1.0~3.0μm、比重2.3~2.6g/cm^{3}且SiO_2之含有量爲50~65質量%之玻璃填料，前述樹脂組成物之固形分總量中，前述氫氧化鋁與前述玻璃填料之配合量之合計爲30~50質量%。

[2]如[1]記載之預浸體，其中前述樹脂組成物爲具有於1分子中至少具有2個以上環氧基之非鹵化環氧化合物。

[3]如[1]或[2] 記載之預浸體，其中前述樹脂組成物含有下述化學式（1）所表示之含磷硬化劑，

[化1]



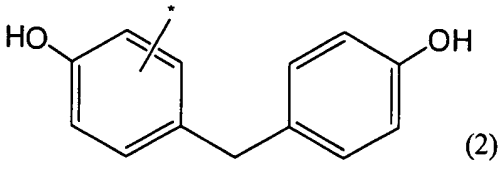
(1)

(其中，R爲具有2個以上之酚性羥基且分子量爲180以上之有機基。)

[4]如[3]記載之預浸體，其中前述化學式（1）中之R所表示之有機基係具有1種或2種以上選自下述化學式（2）、（3）、（4）、（5）、及（6）之構造，且具有2個以上之酚性羥基；

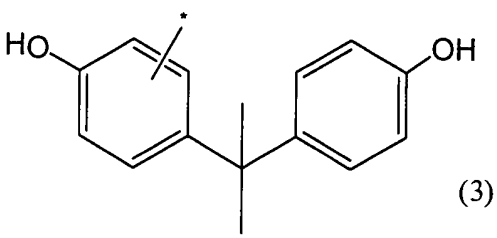
(化學式（2）~（6）中之*係表示直接鍵結於化學式（1）之磷原子的部位)

[化2]



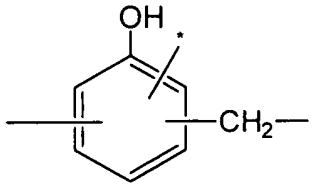
(2)

[化3]



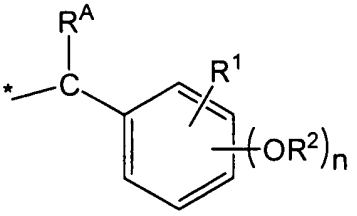
(3)

[化 4]



(4)

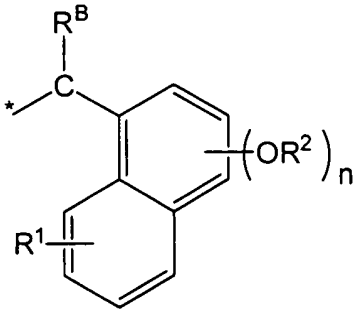
[化 5]



(5)

(化學式（5）中之R^1爲氫原子或碳數1~3之烷基，R^2爲碳數1~4之烷基；n爲芳香環中之OR^2基之數且表示1~3之任一個數；又，R^A爲具有2個以上酚性羥基之有機基)

[化 6]



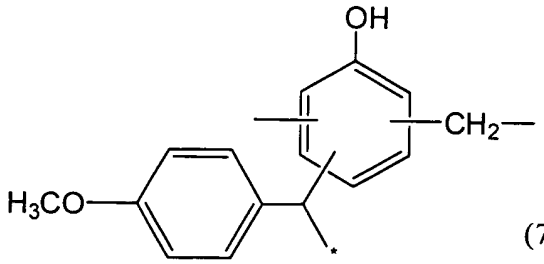
(6)

(化學式（6）中之R^1爲氫原子或碳數1~3之烷基，R^2爲碳數1~4之烷基；n爲芳香環中之OR^2基之數，n爲1~3之任一數；又，R^B爲具有2個以上酚性羥基之有機基。)

[5]如[4]記載之預浸體，其中化學式（1）中之R所表示之有機基具有1種或2種以上選自下述化學式（7）、（8）及（9）之構造，且具有2個以上酚性羥基；

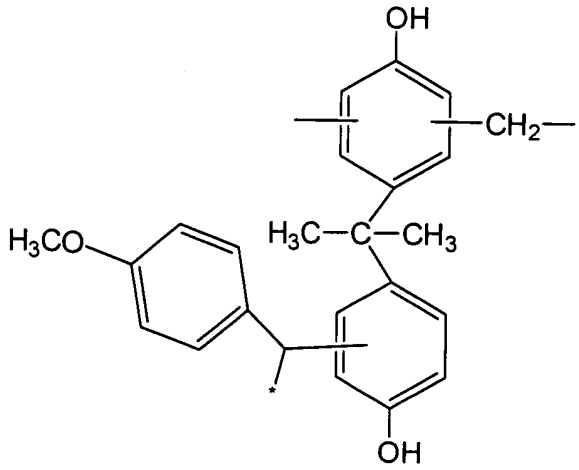
(化學式（7）~（9）中之*係表示直接鍵結於化學式（1）之磷原子的部位)

[化 7]



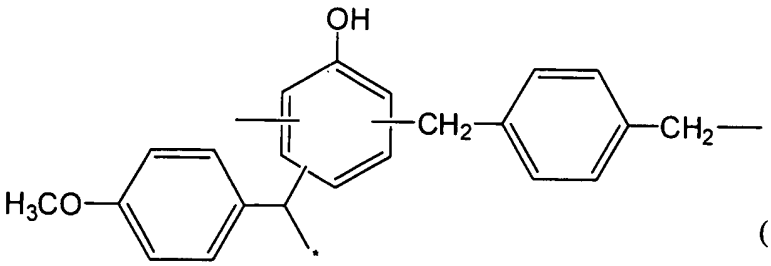
(7)

[化 8]



(8)

[化 9]



(9)

[6]一種貼金屬層合板，其係重疊一片或複數片之如[1]~[5]中任一項之預浸體，於其兩面或單面配置金屬箔，且加熱加壓而成。

[7]一種印刷電路板，其係使如[6]記載之貼金屬層合板之金屬層進行配線加工而成。

[發明之效果]

若依本發明，本發明係可提供一種儘管併用玻璃填料

與氫氧化鋁，亦可得到玻璃填料均一分散、鑽孔加工性優異、且低熱膨脹率之貼金屬層合板之預浸體；與使用該預浸體之貼金屬層合板及印刷電路板。

[用以實施發明之形態]

[預浸體]

本發明所使用之預浸體係於基材含浸特定之樹脂組成物而成者。

〈基材〉

基材係只要爲製造貼金屬箔層合板或多層印刷電路板時所使用者即可，無特別限制，但一般可使用織布或不織布等之纖維基材。纖維基材之材質係有玻璃、氧化鋁、硼、氧化矽氧化鋁玻璃、氧化矽玻璃、Chirano、碳化矽、氮化矽、氧化鋯等之無機纖維或芳醯胺、聚醚醚酮、聚醚醯亞胺、聚醚碸、碳、纖維素等之有機纖維等及此等之混抄系，尤宜使用玻璃填料之織布。可使用於預浸體之基材尤適宜使用10μm~200μm的玻璃織布。

〈樹脂組成物〉

上述樹脂組成物係含有平均粒徑2.5~4.5μm之氫氧化鋁與平均粒徑1.0~3.0μm，比重2.3~2.6g/cm^{3}且SiO_2比率50~65質量%之玻璃填料，固形分總量中之前述氫氧化鋁與前述玻璃填料之配合量之合計爲30~50質量%。

其次，說明有關樹脂組成物之各成分。

《氫氧化鋁》

上述樹脂組成物係含有氫氧化鋁。氫氧化鋁係水合水之數目多於氫氧化鎂或其他之無機水合物，耐燃性良好，對於酸、鹼亦比較安定，故適宜於層合板用途。又，若考量樹脂之流動，平均粒徑必須爲2.5~4.5μm。若低於2.5μm，隨比表面積的增大，耐藥品性降低。又，若高於4.5μm，清漆中之沉澱變快，故不佳。

又，平均粒徑係使用例如日機裝股份公司製雷射散射粒度分布計MT 3000等，以水作爲分散液而測定。

《玻璃填料》

又，玻璃填料係可使用SiO_2的含量爲50~65質量%者。若SiO_2之含量未達50%，熱膨脹降低效果變小，又，若高於65%，鑽孔等之加工性惡化，故不佳。

玻璃填料中之SiO_2以外的成分可考量Al_2O_3、K_2O、Na_2O、CaO、Fe_2O_3、B_2O_3、SrO、MgO、MnO、GeO_2、P_2O_3、P_2O_5、Y_2O_5、ZrO_2等，但不受此等限制。

又，玻璃填料係平均粒徑爲1.0μm~3.0μm，且比重爲2.3g/cm^2~2.5g/cm^3。具有此範圍外之玻璃填料的預浸體係樹脂之流動性降低變大，產生凝集而電路成形性差者。

熱膨脹特性係宜在Tg以下之熱膨脹係數爲40ppm/℃。又，玻璃填料之熔融溫度若爲1700℃以上，可均一攪拌而

品質安定，故佳。

《氫氧化鋁及玻璃填料》

在樹脂組成物之固形分總量中之前述氫氧化鋁與前述玻璃填料之調配量的合計爲30~50質量%。若此合計低於30質量%，無法得到用以確保連接信賴性之低熱膨脹特性，又，若高於50質量%，可看出外層剝離強度的降低、鑽孔磨耗量增加、及電路成形性的降低。

又，氫氧化鋁與玻璃填料之使用比率可任意地設定，但，宜爲4：6～6：4。若爲此範圍內，耐熱性高，鑽孔磨耗量小，流動性優異。

《樹脂》

樹脂組成物中之樹脂係無特別限定，但宜爲熱硬化性樹脂，亦可爲富耐熱性之熱塑性樹脂。樹脂係可使用例如環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂、三嗪樹脂、三聚氰胺樹脂、酚樹脂等。又，此等之樹脂係亦可併用2種類以上，依需要而於樹脂中調配後述之各種硬化劑、硬化促進劑，此等形成溶劑、溶液而調配亦無妨。

上述樹脂宜使用於1分子中至少具有2個以上環氧基之環氧樹脂。尤其宜含有於1分子中至少具有2個以上環氧基，且不含有鹵原子之非鹵化環氧化合物。藉此，因火災等引起之燃燒時，可防止起因於鹵元素之有毒氣體發生，又，亦可防止加熱時因鹵素元素分解造成耐熱性或信賴性降

低。此非鹵化環氧化合物可舉例如雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、聯苯基型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、酚酚醛清漆環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆環氧樹脂、甲酚酚醛清漆環氧樹脂、多官能酚之二縮水甘油基醚化物、多官能醇之二縮水甘油基醚化物、此等之氫添加物等，但不限定於此等。此等非鹵化環氧化合物係可單獨使用，亦可併用任何種類。此等之中，若考量耐熱性及高的玻璃轉移溫度，宜爲酚酚醛清漆環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆環氧樹脂、甲酚酚醛清漆環氧樹脂等之酚醛清漆型環氧樹脂。又，若考量電氣特性，宜使用四甲基聯苯基型環氧、酚芳烷基環氧、萘芳烷基環氧、二環戊二烯型環氧等之環氧樹脂。

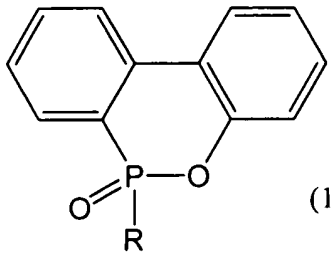
《硬化劑》

硬化劑係可使用以往公知之各種者，例如就樹脂而言，使用環氧樹脂時，係可舉例如二氰二醯胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基碸等之胺化合物、酞酸酐、均苯四甲酸酐等之酸酐化合物、酚酚醛清漆樹脂、或甲酚酚醛清漆樹脂等之多官能性酚化合物等。此等之硬化劑亦可併用任何種類。

（含磷之硬化劑）

又，亦可使用含磷之硬化劑。此含磷之硬化劑可適宜使用以下述化學式（1）所表示之含磷硬化劑。

[化10]



(1)

(其中，R爲具有2個以上之酚性羥基且分子量爲180以上之有機基。)

使用此含磷之硬化劑之預浸體、貼金屬層合板等之成形品係具有耐燃性，進一步，耐熱性、電氣特性、耐水性等之特性亦非常良好。

上述化學式（1）中，R宜爲具有2個以上之酚性羥基且分子量爲180以上之有機基，更宜爲190以上之有機基。若此分子量爲180以上，磷硬化劑之溶劑溶解性提高，處理性提昇。含磷之硬化劑係可舉例如 HCA-HQ（10-（2,5-二羥基苯基）-10H-9-氧-10-磷菲-10-氧化物）、HCA-NQ（10-（2,7-二羥基萘基）-10-二羥-9-氧-10-磷菲-10-氧化物）等。

此等係因於溶劑之溶解性低，故一般爲進行預反應後進行調配。進一步宜於有機基（R）之構造中具有以化學式（-（CH_2）-）所示之構造。以化學式（-（CH_2）-）所示之構造時，耐熱性提高，處理性提昇。

從耐燃性之觀點，樹脂組成物中之磷含量宜樹脂組成物之固形分全體的0.8~5.0質量%，更宜爲1.0~2.5質量%。磷含量爲未達樹脂組成物之固形分全體的0.8質量%時，很難得到安定之耐燃性，超過5.0質量%時，硬化物之特性惡

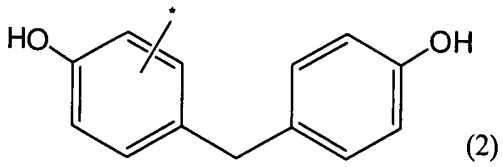
化。

此處，所謂磷含量係於樹脂組成物中之磷原子的含量，例如於分子量620之物質中具有1個磷原子，若爲含有此物質50質量%之調配，成爲2.5質量%之磷成分含量（磷原子的原子量約爲31，故31/620×0.5=0.0250）。

（在化學式（1）中之R所示的有機基）

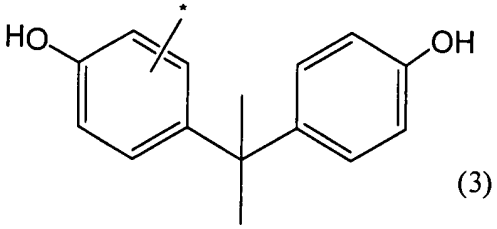
以化學式（1）中之R所表示之有機基係具有1種或2種以上選自下述化學式（2）、（3）、（4）、（5）、及（6）之構造，且具有2個以上之酚性羥基。化學式（2）~（6）中之*係表示直接鍵結於化學式（1）之磷原子的部位。

[化11]



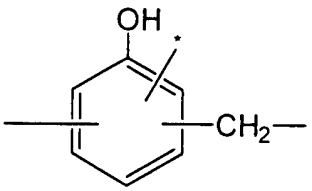
(2)

[化12]



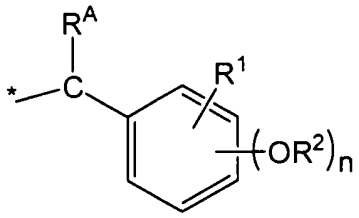
(3)

[化13]



(4)

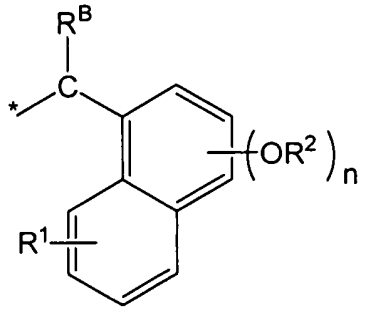
[化 14]



(5)

(化學式（5）中之R^1爲氫原子或碳數1~3之烷基，R^2爲碳數1~4之烷基。n爲芳香環中之OR^2基之數且表示1~3之任一個數。又，R^4爲具有2個以上酚性羥基之有機基。)

[化 15]

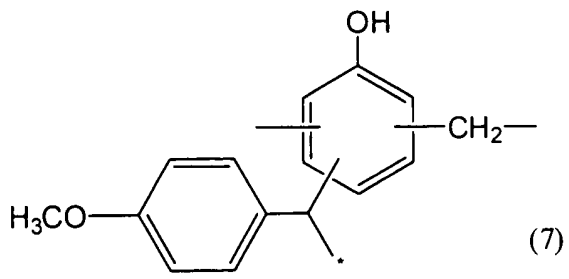


(6)

(化學式（6）中之R^1爲氫原子或碳數1~3之烷基，R^2爲碳數1~4之烷基。n爲芳香環中之OR^2基之數，n爲1~3之任一數。又，R^B爲具有2個以上酚性羥基之有機基。)

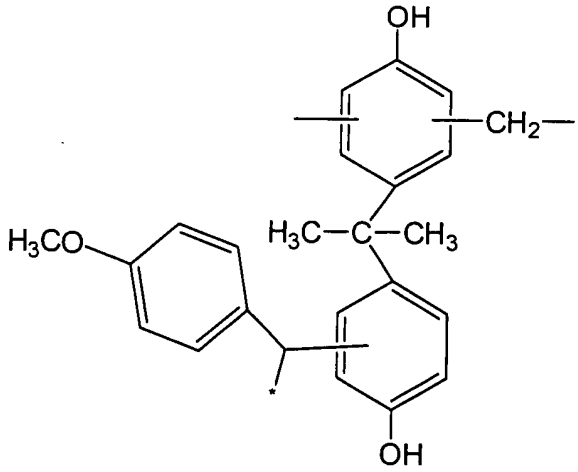
化學式（1）中之R所表示之有機基係具有1種或2種以上之選自下述化學式（7）、（8）及（9）之構造，且具有2個以上酚性羥基。化學式（7）~（9）中之*係表示直接鍵結於化學式（1）之磷原子的部位。

[化 16]



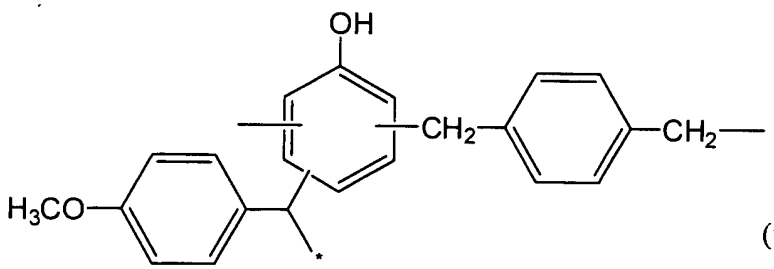
(7)

[化 17]



(8)

[化 18]



(9)

具有以上述化學式（2）所示之構造時，含有該含磷之硬化劑之環氧樹脂組成物的耐熱性提高。又，含磷之硬化劑於反應系之溶劑的溶解性提昇，故處理性提高。

具有以上述化學式（3）所示之構造時，與樹脂之反應性提高。

具有以上述化學式（4）所示之構造時，含有該含磷之硬化劑之環氧樹脂組成物的耐熱性提高。

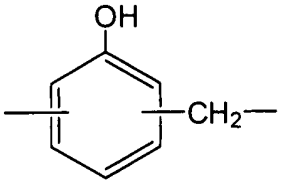
具有以上述化學式（5）~（9）所示之構造時，含有該含磷之硬化劑之環氧樹脂組成物的耐熱性提高。

尤其，具有以上述化學式（2）所示之構造的該含磷之硬化劑係因低黏度，故處理性優異，可提昇生產性。

（含磷之硬化劑 1）

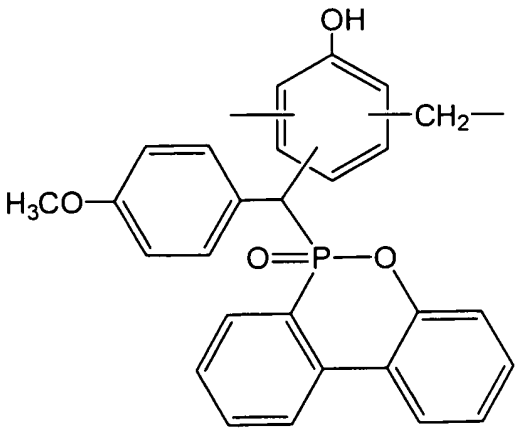
例如，含磷之硬化劑係可形成具有以下述化學式（10）所示之構造單元A與以下述化學式（11）所示之構造單元B之樹脂。

[化19]



(10)

[化20]



(11)

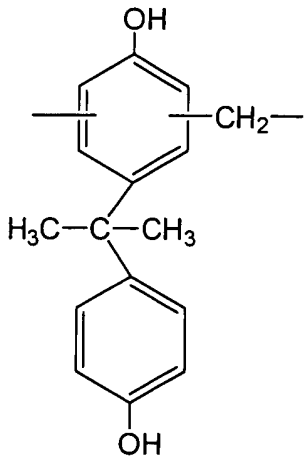
亦即，此樹脂係亦可具有複數個構造單元A連續而成之單元，亦可具有複數個構造單元B連續而成之單元，亦可具有構造單元A與構造單元B交互鍵結而成之單元，亦可具有前述三者單元混在一起之構造。

使用具有上述構造單元之酚樹脂作爲含磷之硬化劑時，環氧樹脂組成物的耐熱性提高。

（含磷之硬化劑　5）

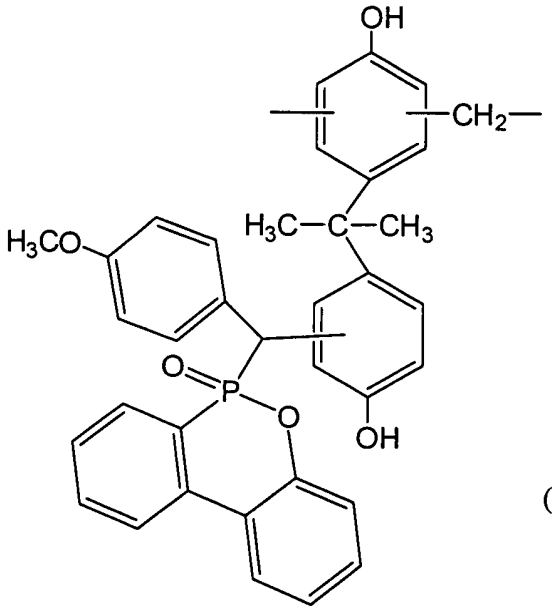
(A)含磷之硬化劑係可形成具有以下述化學式（12）所示之構造單元C與以下述化學式（13）所示之構造單元D之樹脂。

[化 21]



(12)

[化 22]



(13)

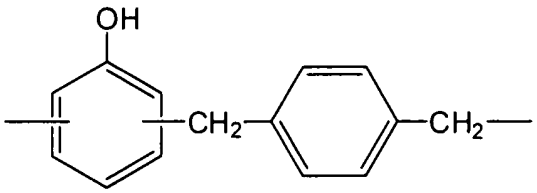
亦即，此樹脂係亦可具有複數個構造單元C連續而成之單元，亦可具有複數個構造單元D連續而成之單元，亦可具有構造單元C與構造單元D交互連結而成之單元，亦可具有前述三者單元混在一起之構造。

使用具有上述構造單元之酚樹脂作爲含磷之硬化劑時，環氧樹脂組成物的耐熱性提高。

（含磷之硬化劑 6）

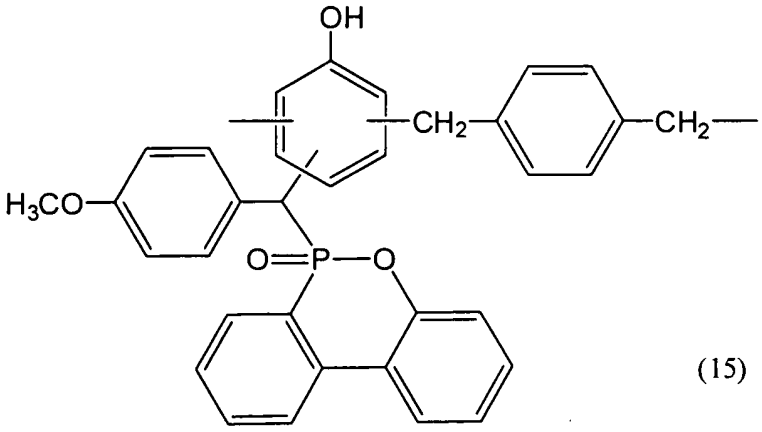
(A)含磷之硬化劑係可形成具有以下述化學式（14）所示之構造單元E與以下述化學式（15）所示之構造單元F之樹脂。

[化23]



(14)

[化24]



(15)

亦即，此樹脂係亦可具有複數個構造單元E連續而成之單元，亦可具有複數個構造單元F連續而成之單元，亦可具有構造單元E與構造單元F交互鍵結而成之單元，亦可具有前述三者單元混在一起之構造。

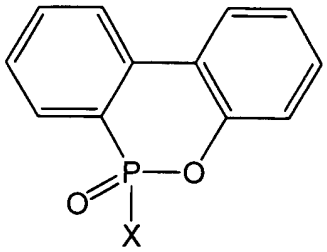
使用具有上述構造單元之酚樹脂作爲含磷之硬化劑時，環氧樹脂組成物的耐熱性提高。

（含磷之硬化劑之製造方法）

以化學式（1）所示之含磷之硬化劑係對以化學式（16）所示之磷化合物、與具有酚性羥基之化合物反應所得

到。又，依情形，亦可添加對-茴香醛。

[化25]



(16)

化學式（10）中之X係H原子或鹵原子。

有關含磷之硬化劑製造，具有可使用的酚性羥基之化合物係宜爲於1分子中具有2個以上之酚性羥基之化合物，有：酚、甲酚、二甲酚、間二甲酚、兒茶酚、雙酚A、雙酚F等之酚類或α-萘酚、β-萘酚、二羥基萘等之萘酚類與甲醛、乙醛、丙醛、苯甲醛、水楊基醛等之醛類在酸性觸媒下縮合或共縮合所得到之樹脂（酚醛清漆類）、聚對乙烯基酚樹脂、酚類與二甲氧基對二甲苯所合成之具有二甲苯基的酚/芳烷基樹脂等，亦可單獨或併用2種類以上。

《硬化促進劑》

硬化促進劑之種類或調配量係無特別限定，可使用例如咪唑系化合物、有機磷系化合物、第2級胺、第3級胺、第4級銨鹽等，亦可併用2種類以上。硬化促進劑之調配量亦無特別限定，但相對於主材之樹脂 100質量份宜爲0.01~10.0質量份。

《偶合劑》

樹脂組成物中係亦可添加偶合劑。藉由添加偶合劑，

可提昇無機填充材之分散性，可得到耐藥品性或剝離強度優異之材料。

偶合劑係一般於熱硬化性樹脂組成物所使用者，無特別限制，但可舉例如具1級及/或2級及/或3級胺之矽烷化合物、環氧基矽烷、氫硫基矽烷、烷基矽烷、脲基矽烷、乙烯基矽烷等之各種矽烷系化合物、鈦系化合物、鋁螯合劑類、鋁/鋯系化合物等。

〈預浸體之製造方法〉

於基材含浸樹脂組成物之方法無特別限制。可舉例如，濕式方法或乾式方法等，於樹脂組成物清漆含浸基材之方法；使樹脂組成物塗佈於基材之方法等。例如，於玻璃布或玻璃不織布塗佈含浸前述熱硬化性樹脂組成物，連續或非連續地加熱乾燥而進行B階段化，可得到預浸體。

[貼金屬層合板及印刷電路板]

於上述預浸體或使其複數片層合之層合體，依需要而於其單面或雙面重疊金屬箔，加熱加壓成形，成爲貼金屬箔層合板。此加熱溫度宜爲170℃~240℃，壓力宜爲1~8MPa。

又，可使此貼金屬層合板之金屬層進行配線加工（電路加工）而形成印刷配線板（電路板）。

此金屬箔一般爲8μm~80μm，此層合體之厚度一般爲20μm ~200μm。

進一步，於貼金屬箔層合板或電路圖型形成畢之內層用基板的雙面或單片，介由上述預浸體，使樹脂面對向而層合，進行加熱成形，進一步，實施外層之電路形成亦可得到多層印刷電路板。

【實施方式】

[實施例]

以下，藉實施例而更詳細說明本發明，但只要不超出本發明之技術思想，本發明係不限定於此等之實施例。

[製造例1（玻璃填料A）]

使含有SiO_2：53質量%、Al_2O_3：14質量%、CaO：20質量%、MgO：3質量%、B_2O_3：10質量%之無機物高溫熔解，冷卻後，以球磨機粉碎，迴旋分級機實施分級，製作平均粒徑2.0μm、比重2.5g/cm^{3}的玻璃填料（破碎無機填充物）A。

又，平均粒徑係使用日機裝股份公司製雷射散射粒度分布計MT 3000，以水作爲分散液而測定。

[製造例2（玻璃填料B）]

使含有SiO_2：62質量%、Al_2O_3：18質量%、CaO：8質量%、B_2O_3：12質量%之無機物高溫熔解，冷卻後，以球磨機粉碎，迴旋分級機實施分級，製作平均粒徑2.0μm、比重2.4g/cm^{3}的玻璃填料（破碎無機填充物）B。

[合成例1（磷系樹脂（硬化劑）1）]

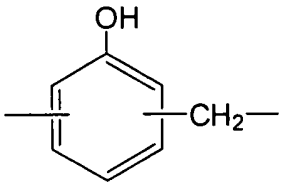
在以下，敘述磷系樹脂（硬化劑）1的合成方法。

又，在180℃之熔融黏度係依據ASTM D4287而測定，軟化點係依據JIS K7234而測定。

於安裝有溫度計、冷卻管、分餾管、氮氣導入管、攪拌機之燒瓶中饋入酚酚醛清漆樹脂 192.4g（1.85莫耳）與對茴香醛68.0g（0.50莫耳）與9,10-二氫-9-氧-10-磷菲-10-氧化物（以下省略爲HCA）108.0g（0.50莫耳），昇溫至180℃以下以180℃反應8小時。

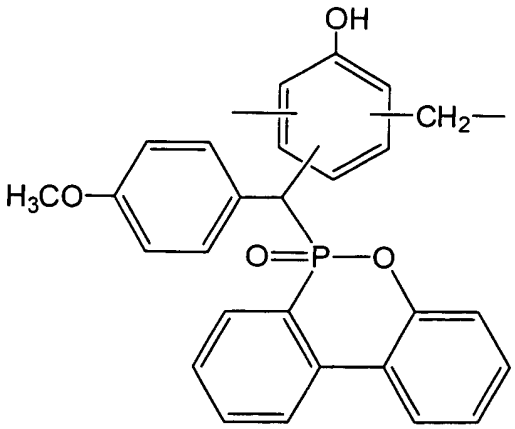
繼而，在加熱減壓下除去水，得到具有以下述化學式（10）所示之構造單元與以下述化學式（11）所示之構造單元之酚樹脂1（磷系樹脂（硬化劑）） 355g。所得到之酚樹脂（磷系樹脂（硬化劑））1的軟化點爲125℃（B&R法）、熔融黏度（測定法：ICI黏度計法，測定溫度：180℃）爲13dPa・s，羥基當量爲190g/eq、磷含量爲4.2質量%。

[化26]



(10)

[化27]

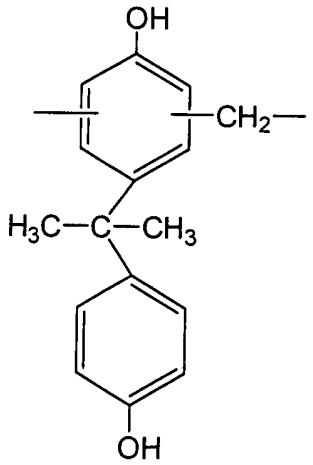


(11)

[合成例2（磷系樹脂（硬化劑）2）]

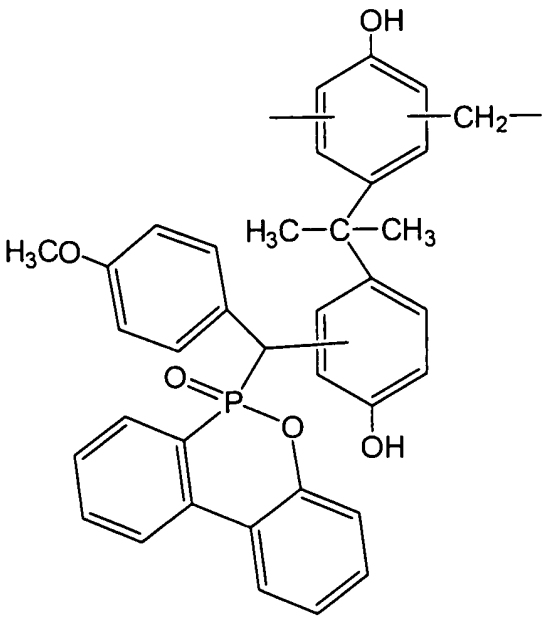
在合成例1中，使酚酚醛清漆樹脂改變成雙酚A酚醛清漆樹脂330.4g（2.80莫耳）以外，其餘係與合成例1同樣做法，而得到具有以下述化學式（12）所示之構造單元與以下述化學式（13）所示之構造單元之酚樹脂2（磷系樹脂（硬化劑））490g。此酚樹脂（磷系樹脂（硬化劑））2的軟化點爲139℃（B&R法）、熔融黏度（測定法：ICI黏度計法，測定溫度：180℃）爲65dPa・s，羥基當量爲232g/eq、磷含量爲3.1質量%。

[化28]



(12)

[化29]

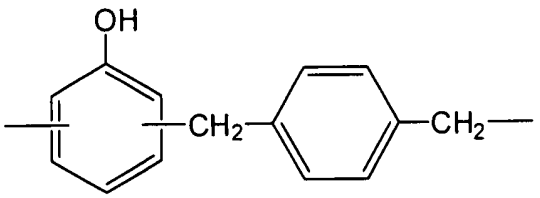


(13)

[合成例3（磷系樹脂（硬化劑）3）]

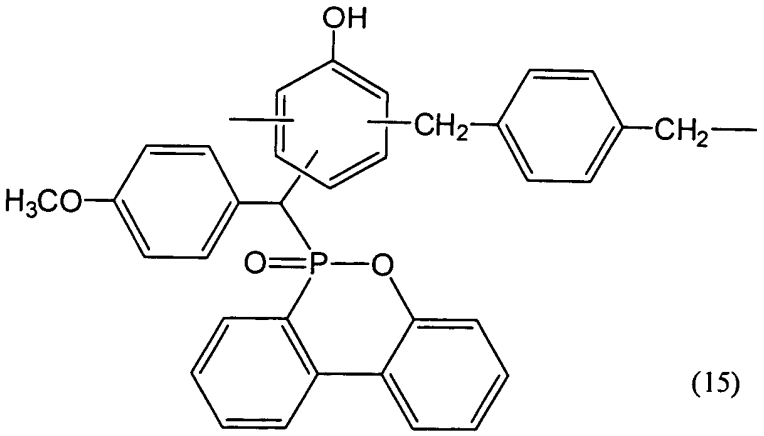
在合成例1中，使酚酚醛清漆樹脂改變成酚芳烷基樹脂392.9g（2.35莫耳）以外，其餘係與合成例1同樣做法，而得到具有以下述化學式（14）所示之構造單元與以下述化學式（15）所示之構造單元之酚樹脂3（磷系樹脂（硬化劑））550g。所得到之酚樹脂（磷系樹脂（硬化劑））3的軟化點爲102℃（B&R法）、熔融黏度（測定法：ICI黏度計法，測定溫度：150℃）爲2.5dPa・s，羥基當量爲232g/eq、磷含量爲2.7質量%。

[化30]



(14)

[化31]



(15)

[實施例 1]

於具備攪拌裝置、冷凝器、及溫度計之玻璃燒瓶中，就環氧樹脂而言，添加酚酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：178，三菱化學股份公司製、Epikote 154）25.0質量份、及溴化環氧樹脂（環氧基當量：475，三菱化學股份公司製、Epikote 5046）75.0質量份，就硬化劑（酚樹脂）而言，添加酚酚醛清漆樹脂（日立化成工業股份公司製、HP-1100）31.3質量份，就填充材（1）而言，添加氫氧化鋁（住友化學股份公司製、CL-303、平均粒徑4.1μm）30.0質量份，就填充材（2）而言，添加玻璃填料A 30.0質量份，就硬化促進劑而言，添加2E4MZ（四國化成股份公司製）0.1質量份之混合物，以清漆溫度40℃溶解、稀釋於MEK（甲乙酮），在室溫下攪拌1小時，以MEK調整成固形分60質量%之樹脂組成物清漆。

使此清漆含浸於厚約100μm之玻璃布（Style 2116、E玻璃）後，以150℃乾燥5分鐘而得到樹脂分50質量%之預浸體。重疊此預浸體16片，於其兩側重疊12μm之銅箔，以170℃、90分鐘、4.0MPa之沖壓條件加熱加壓，製作厚

約1.6mm之貼銅層合板。

[實施例 2]

就環氧樹脂而言，添加酚酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：178，三菱化學股份公司製、Epikote 154）15.0質量份、及四羥基苯基甲烷型環氧樹脂（環氧基當量：200，三菱化學股份公司製、Epikote 1031S）3.0質量份、及溴化環氧樹脂（環氧基當量：475，三菱化學股份公司製、Epikote 5046）82.0質量份，就硬化劑（酚樹脂）而言，使用酚酚醛清漆樹脂（日立化成工業股份公司製、HP-1100）28.6質量份，就填充材（1）而言，使用氫氧化鋁（住友化學股份公司製、CL-303）43.0質量份，就填充材（2）而言，使用玻璃填料A 43.0質量份以外，其餘係與實施例 1同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[實施例 3]

就環氧樹脂而言，添加酚酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：178，三菱化學股份公司製、Epikote 154）100.0質量份，就硬化劑（酚樹脂）而言，使用酚酚醛清漆樹脂（日立化成工業股份公司製、HP-1100）59.0質量份，就填充材（1）而言，使用氫氧化鋁（住友化學股份公司製、CL-303）79.0質量份，就填充材（2）而言，使用玻璃填料A 79.0質量份以外，其餘係與實施例 1同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[實施例 4]

就環氧樹脂而言，添加酚酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：178，三菱化學股份公司製、Epikote 154）80.0質量份、及四羥基苯基甲烷型環氧樹脂（環氧基當量：200，三菱化學股份公司製、Epikote 1031S）20.0質量份，就硬化劑（酚樹脂）而言，使用酚酚醛清漆樹脂（日立化成工業股份公司製、HP-1100）53.0質量份，就磷系樹脂（硬化劑）而言，使用磷酚樹脂（Dow Chemical Company、XZ-92741）33.5質量份，就填充材（1）而言，使用氫氧化鋁（住友化學股份公司製、CL-303）60.0質量份，就填充材（2）而言，使用玻璃填料B 60.0質量份以外，其餘係與實施例 1同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[實施例 5]

就填充材（2）而言，使用玻璃填料B 40.0質量份以外，其餘係與實施例 4同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[實施例 6]

就環氧樹脂而言，添加酚酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：178，三菱化學股份公司製、Epikote 154）80.0質量份、及雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：

210，三菱化學股份公司製、Epikote 157）20.0質量份，省略硬化劑（酚樹脂），就磷系樹脂（硬化劑）而言，使用上述合成例1所合成之樹脂103.5質量份，就填充材（1）而言，使用氫氧化鋁（住友化學股份公司製、CL-303）45.0質量份，就填充材（2）而言，使用玻璃填料A 45.0質量份以外，其餘係與實施例 1同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[實施例 7]

就環氧樹脂而言，添加酚酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：178，三菱化學股份公司製、Epikote 154）50.0質量份、及雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：210，三菱化學股份公司製、Epikote 157）50.0質量份，省略硬化劑（酚樹脂），就磷系樹脂（硬化劑）而言，使用上述合成例2所合成之樹脂119.0質量份，就填充材（1）而言，使用氫氧化鋁（住友化學股份公司製、CL-303）60.0質量份，就填充材（2）而言，使用玻璃填料A 90.0質量份以外，其餘係與實施例 1同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[實施例 8]

就環氧樹脂而言，添加酚酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：178，三菱化學股份公司製、Epikote 154）30.0質量份、及雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂（環氧基當量：

210，三菱化學股份公司製、Epikote 157）70.0質量份，省略硬化劑（酚樹脂），就磷系樹脂（硬化劑）而言，使用上述合成例3所合成之樹脂100.0質量份，就填充材（1）而言，使用氫氧化鋁（住友化學股份公司製、CL-303）120.0質量份，就填充材（2）而言，使用玻璃填料A 80.0質量份以外，其餘係與實施例 1同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[比較例1]

除使用作爲填充材（3）之二氧化矽（股份公司Admatex製、SO-25R、非晶形二氧化矽粉末、平均粒徑0.5μm）30質量份取代填充材（2）而以外，其餘係與實施例 1同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[比較例2]

除使用作爲填充材（3）之二氧化矽（股份公司Admatex製、SO-25R、非晶形二氧化矽粉末、平均粒徑0.5μm）43質量份取代填充材（1）而以外，其餘係與實施例2同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

[比較例3]

除未添加填充材（1）及填充材（2）以外，其餘係與實施例2同樣做法而得到預浸體與貼銅層合板。

表1及表2係歸納於實施例 1~8及比較例1~3所使用的

主要成分者。

[表1]

表1

項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
環氧樹脂	Epikote 154 25份	Epikote 154 15份	Epikote 154 100份	Epikote 154 80份	Epikote 154 80份	Epikote 154 80份	Epikote 154 50份	Epikote 154 30份
	Epikote 5046 75份	Epikote 5046 82份	—	—	—	—	—	—
	—	Epikote 1031S 3份	—	Epikote 1031S 20份	Epikote 1031S 20份	—	—	—
	—	Epikote 1031S 3份	—	Epikote 1031S 20份	Epikote 1031S 20份	Epikote 157 20份	Epikote 157 50份	Epikote 157 70份
硬化劑 (酚樹脂)	HP-1100 31.3份	HP-1100 28.6份	HP-1100 59.0份	HP-1100 53.0份	HP-1100 53.0份	—	—	—
磷系樹脂 (硬化劑)	—	—	—	XZ92741 33.5	XZ92741 33.5	合成例1 103.5	合成例2 119.0	合成例3 100.0
填充材(1) (氫氧化鋁)	CL-303 30份	CL-303 43份	CL-303 79份	CL-303 60份	CL-303 60份	CL-303 45份	CL-303 60份	CL-303 120份
填充材(2) (以 SiO_2 爲主的無機物)	玻璃填料 A 30份	玻璃填料 A 43份	玻璃填料 A 79份	玻璃填料 B 60份	玻璃填料 B 40份	玻璃填料 A 45份	玻璃填料 A 90份	玻璃填料 A 80份
填充材(3)	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化促進劑	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份
填充材比率 (全樹脂組成物中)	31.3%	40.1%	49.8%	39.1%	34.9%	30.7%	40.6%	50.0%

[表2]

表2

項目	比較例1	比較例2	比較例3
環氧樹脂	Epikote 154 25份	Epikote 154 15份	Epikote 154 15份
	Epikote 5046 75份	Epikote 5046 82份	Epikote 5046 82份
	—	Epikote 1031S 3份	Epikote 1031S 3份
硬化劑 (酚樹脂)	HP-1100 31.3份	HP-1100 28.6份	HP-1100 28.6份
磷系樹脂 (硬化劑)	—	—	—
填充材(1) (氫氧化鋁)	CL-303 30份	—	—
填充材(2) (以 SiO_2 爲主的無機物)	—	玻璃填料 A 43份	—
填充材(3)	SO25R 30份	SO25R 43份	—
硬化促進劑	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份	2E4MZ 0.1份
填充材比率 (全樹脂組成物中)	42.9%	40.1%	0.0%

[評估]

以全面蝕刻在實施例 1~8及比較例1~3所製作之貼銅層合板的外層銅箔者作爲試料，進行以下之評估。其結果表示於表3中。

（1）外觀評估

使於上述試料表面不產生由樹脂流動所構成之流紋者作爲「良好」。又，產生流紋者記爲「流紋」，特定產生處。

（2）熱膨脹係數

對於上述試料，使用TMA 2940（股份公司製TA Instruments製）而藉壓縮法在50~120℃之範圍測定面方向及厚度方向之熱膨脹率。

（3）鑽孔加工性

對於試料，以鑽孔徑0.2mm、旋轉數300krpm、輸送速度2.1m/分、重疊片數2片，Entry Board 150μm鋁板，實施20000孔之開孔加工，測定鑽孔之刀尖磨耗量。又，鑽孔係使用Union tool公司製之製品編號：MD E747S。

[表3]

表3

項目	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	比較例1	比較例2	比較例3
基材外觀	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	端部流紋	良好	良好
熱膨脹係數 ppm/℃	39	34	28	35	37	40	33	28	37	32	55
鑽孔加工性	20,000孔 OK	20,000孔 OK	20,000孔 OK	20,000孔 OK	20,000孔 OK	20,000孔 OK	20,000孔 OK	20,000孔 OK	20,000孔 OK	8,000孔 鑽孔破損	20,000孔 OK

[結果]

實施例之貼銅層合板係可知基材外觀優異，熱膨脹係數小，鑽孔加工性（壽命）優異。

然而，使用平均粒徑小之二氧化矽（平均粒徑0.5μm）取代填充材（2）之比較例1中，係由二氧化矽與氫氧化鋁之流動性的不均一性而於基材表面端部產生由樹脂之流動所構成之流紋、基材外觀惡化。

又，使用填充材（2）以及平均粒徑小之二氧化矽（平均粒徑0.5μm）之比較例2係鑽孔加工性差。

不含有填充材之比較例3係熱膨脹係數高。

201213410

781791

發明專利說明書

（本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：100119153

※申請日：100 年 05 月 31 日　　※IPC 分類：C08J 5/24 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/40 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

一、發明名稱：（中文／英文）

預浸體、貼金屬層合板及印刷電路板

二、中文發明摘要：

本發明之預浸體，其係使樹脂組成物含浸於基材而成之預浸體，樹脂組成物含有平均粒徑 2.5~4.5μm 之氫氧化鋁與平均粒徑 1.0~3.0μm、比重 2.3~2.6g/cm^3 且 SiO_2 之含有量爲 50~65 質量%之玻璃填料，樹脂組成物之固形分總量中，氫氧化鋁與玻璃填料之配合量之合計爲 30~50 質量%。若依預浸體，本發明係可得到一種儘管併用二氧化矽等之無機填充材與氫氧化鋁，亦可得到無機填充材均一分散、加工性優異且低熱膨脹率之貼金屬層合板。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

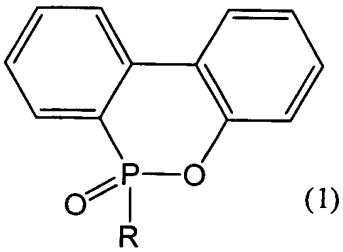
1. 一種預浸體，其係使樹脂組成物含浸於基材而成之預浸體，前述樹脂組成物含有平均粒徑2.5~4.5μm之氫氧化鋁與平均粒徑1.0~3.0μm、比重2.3~2.6g/cm^{3}且SiO_2之含有量爲50~65質量%之玻璃填料，

前述樹脂組成物之固形分總量中，前述氫氧化鋁與前述玻璃填料之配合量之合計爲30~50質量%。

2. 如請求項1之預浸體，其中前述樹脂組成物爲具有於1分子中至少具有2個以上環氧基之非鹵化環氧化合物。

3. 如請求項1或2之預浸體，其中前述樹脂組成物含有下述化學式(1)所表示之含磷硬化劑，

[化1]



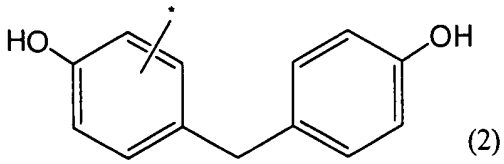
(1)

惟，R爲具有2個以上之酚性羥基且分子量爲180以上之有機基。

4. 如請求項3之預浸體，其中前述化學式(1)中之R所表示之有機基係具有1種或2種以上選自下述化學式(2)、(3)、(4)、(5)、及(6)之構造，且具有2個以上之酚性羥基；

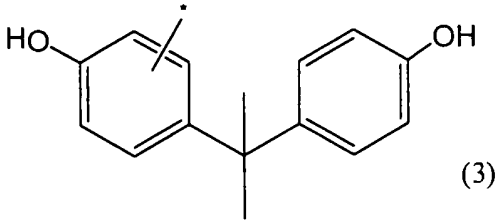
化學式(2)~(6)中之*係表示直接鍵結於化學式(1)之磷原子的部位；

[化 2]



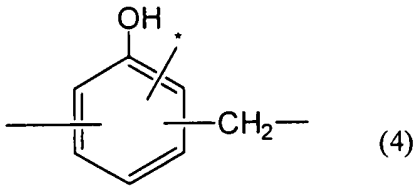
(2)

[化 3]



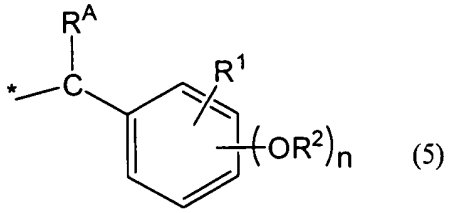
(3)

[化 4]



(4)

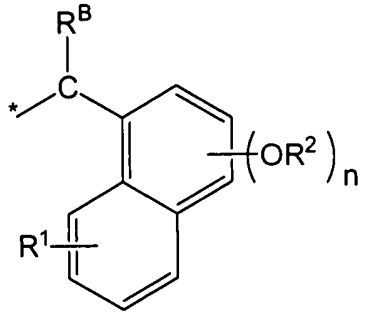
[化 5]



(5)

化學式(5)中之R^1爲氫原子或碳數1~3之烷基，R^2爲碳數1~4之烷基；n爲芳香環中之OR^2基之數且表示1~3之任一個數；又，R^A爲具有2個以上酚性羥基之有機基；

[化 6]



(6)

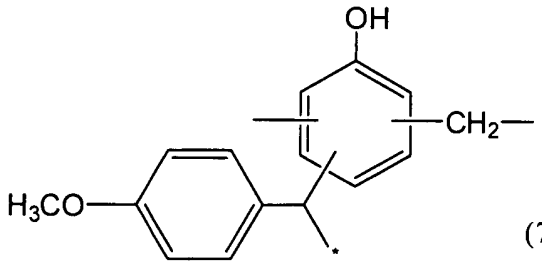
化學式(6)中之R^1爲氫原子或碳數1~3之烷基，R^2爲碳

數1~4之烷基；n爲芳香環中之OR^2基之數，n爲1~3之任一數；又，R^B爲具有2個以上酚性羥基之有機基。

5. 如請求項4之預浸體，其中化學式(1)中之R所表示之有機基具有1種或2種以上之選自下述化學式(7)、(8)及(9)之構造，且具有2個以上酚性羥基；

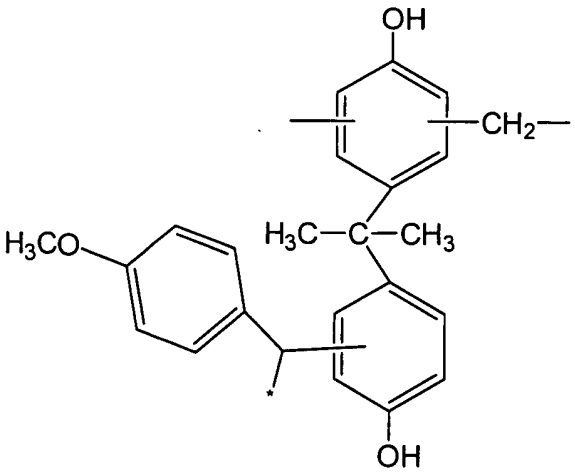
化學式(7)~(9)中之*係表示直接鍵結於化學式(1)之磷原子的部位；

[化7]



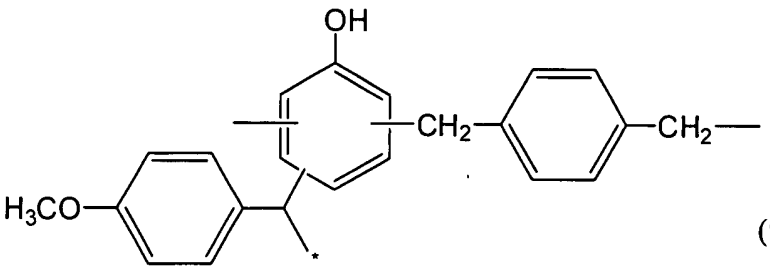
(7)

[化8]



(8)

[化9]



(9)

6. 一種貼金屬層合板，其係重疊一枚或複數枚之如

請求項1~5中任一項之預浸體，於其兩面或單面配置金屬箔，且加熱加壓而成。

7. 一種印刷電路板，其係對如請求項6之貼金屬層合板之金屬層進行配線加工而成。

四、指定代表圖：

（一）本案指定代表圖為：無

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無