



發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93127161

C08L 57/04

※申請日期：93年09月08日

※IPC分類：H05K1/00

一、發明名稱：

(中) 樹脂組成物、使用其之預漬體、層合板及多層印刷電路板

(英) Resin composition, prepreg, laminate sheet and printed wiring board using the same and method for production thereof

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日立化成工業股份有限公司
(英) HITACHI CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 長瀨寧次
(英)

地址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 天羽悟
(英) AMOU, SATORU

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 海野盛道
(英) UMINO, MORIMICHI

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 永井晃
(英) NAGAI, AKIRA

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 中村吉宏

國 籍：(英) NAKAMURA, YOSHIHIRO
(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 南宣行
(英) MINAMI, NOBUYUKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/09/19 ; 2003-327970 有主張優先權

國 籍：(英) NAKAMURA, YOSHIHIRO
(中) 日本
(英) JAPAN

5. 姓 名：(中) 南宣行
(英) MINAMI, NOBUYUKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/09/19 ; 2003-327970 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關為能對應高頻信號之用的電介質損耗較少的多層印刷電路板，附有導體之層合板、預漬體（prepreg）、附有樹脂層之導體箔以及製造其等所用的具有低電介質損耗角正切特性的樹脂組成物，其硬化物、預漬體、層合板、多層印刷電路板等。

【先前技術】

近年來，PHS（個人手機系統）、行動電話等的資訊通訊設備之信號頻帶、電子計算機之CPU（中央處理單元）時鐘時間（clock time）已達到GHz（千兆赫）頻帶，而正進展高頻率化。電信號之傳輸損耗，可以電介質損耗與導體損耗與放射損耗之和表示，而其中之關係為電信號之頻率愈高，則電介質損耗、導體損耗、放射損耗會愈大。由於傳輸損耗會使電信號衰減而影響電信號之信賴性之故，在處理高頻信號的配線基板方面，需要設法控制電介質損耗、導體損耗、放射損耗之增大。電介質損耗，係與形成電路的絕緣體之比介電常數之平方根、電介質損耗角正切以及所使用的信號之頻率之乘積成比例者。因此，如作為絕緣體而選定介電常數及電介質損耗角正切小的絕緣材料，則可控制電介質損耗之增大。

將代表性的低介電常數、低電介質損耗角正切材料表示如下。以聚四氟乙烯（PTFE）所代表的含氟樹脂，由

(2)

於其介電常數及電介質損耗角正切均低之故，在來即作為處理高頻信號的基板材料使用。另一方面，對容易被有機溶劑所清漆化（varnish）化，而成型加工、硬化溫度低、容易處理的非含氟系之低介電常數、低電介質損耗角正切的種種絕緣材料亦加以研究。

又，日本專利特開 2002-249531 號公報、特開 2003-12710 號公報以及特開 2003-105036 號公報中，記載有將多官能苯乙烯化合物作為交聯成分使用的例。再者，前述之例中，多記載有關藉由無機填充劑之添加所獲得的介電常數之調整、難燃化、強度之改善。

就導體損耗、放射損耗而言，一般周知，如使用金、銀、銅等導體電阻低的金屬以形成表面粗糙度低的導體配線，即可使其降低的事實。

前述日本專利特開 2002-249531 號公報、特開 2003-12710 號公報以及特開 2003-105036 號公報所記載的樹脂組成物、預漬體之硬化物係屬於低介電常數材料，惟電介質損耗角正切為大至 0.002 以上之故，尚難符合近年來的高頻用途的絕緣材料之要求。然而，本案發明人研究能再降低此種樹脂組成物、預漬物等的硬化物之電介質損耗角正切 $\tan \delta$ 的方法的結果，發現如將特定之處理劑添加於樹脂組成物，或事先處理無機填充劑（filler）、玻璃布等的基材；或銅箔等，即可減少硬化物之電介質損耗角正切（電介質損耗）。

因而，本發明之目的在於減少具有複數個苯乙烯基的

(3)

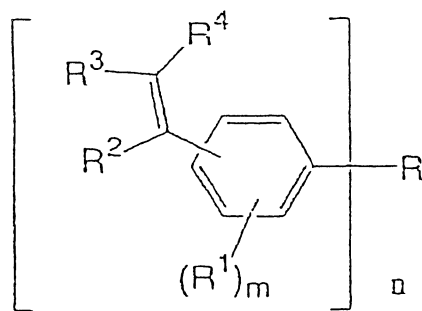
交聯成分，及含有高分子量體及無機填充劑的樹脂組成物之硬化物之電介質損耗角正切。

又，本發明之目的在於提供一種能使上述樹脂組成物之優異的難燃性與極低的電介質損耗角正切兩立的樹脂組成物之同時，提供使用該組成物的印刷電路板、層合板、預漬體、附有樹脂層之導體箔。

【發明內容】

本發明包含有至少以下之發明。

(1) 一種含有可以下述一般式：



(式中，R 表示烴類骨架，R¹ 表示相同或不相同之氫原子或碳數 1 至 20 之烴基，R²、R³ 以及 R⁴ 表示相同或不相同之氫原子或碳數 1 至 6 之烷基，m 表示 1 至 4 之整數，n 表示 2 以上之整數。)

所表示之具有複數個苯乙烯基的重量平均分子量 1000 以下之交聯成分，重量平均分子量 5000 以上之高分子量體及電介質損耗角正切在 0.002 以下之無機填充劑的樹脂組成物，再含有該無機填充劑之處理劑的樹脂組成物。

(2) 如(1)所記載之組成物，其中於無機填充劑表面載持有該處理劑。

(4)

(3) 如(1)或(2)之任一項所記載之組成物，其中作為該處理劑而至少含有1種具有能與多官能苯乙烯化合物進行化學性結合的官能基的反應型處理劑。

(4) 如(1)至(3)之任一項所記載之組成物，其中該無機填充劑之平均粒徑為0.5至60 μm 。

(5) 如(1)至(4)之任一項所記載之組成物，其中該高分子量體系選自：丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙烯基苯、丙烯酸酯、丙烯腈、N-苯基馬來醯亞胺以及N-乙基苯基馬來醯亞胺中之至少一種所成聚合物，可具有取代基的聚二苯醚以及具有脂環式構造的聚烯烴所成群中之至少一種樹脂。

(6) 如(1)至(5)之任一項所記載之組成物，其中再含有能使苯乙烯基聚合的硬化觸媒及能抑制苯乙烯之聚合的聚合抑制劑之至少一方。

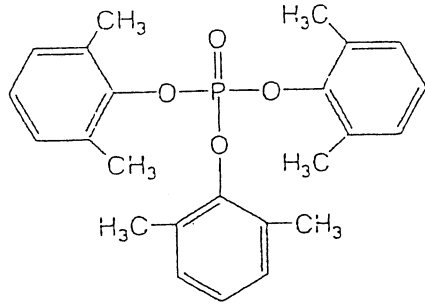
(7) 如(1)至(6)之任一項所記載之組成物，其中再含有難燃劑。

(8) 如(7)所記載之組成物，其中作為該難燃劑而含有電介質損耗角正切為0.002以下的難燃劑。

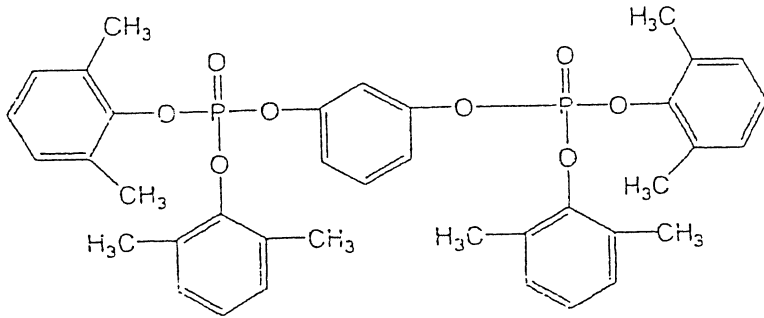
(9) 如(7)或(8)所記載之組成物，其中作為該難燃劑而含有至少可以下述一般式所表示的任一難燃劑

。

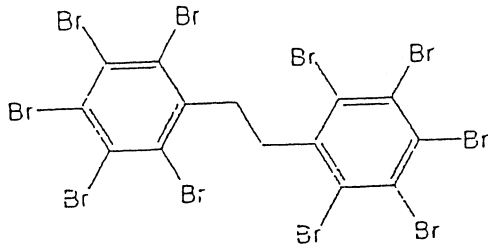
(5)



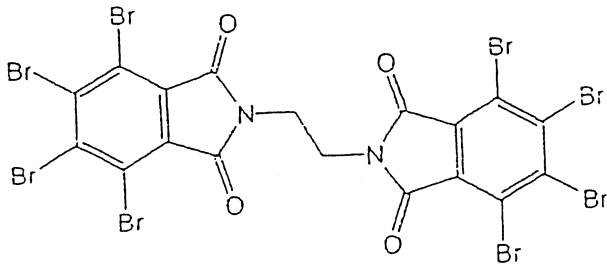
A



B



C



D

(10) 一種前述(1)至(9)之任一項所記載之組成物之硬化物。

(11) 一種預漬體，係使前述(1)至(9)之任一項所記載之組成物含浸並乾燥於玻璃布或玻璃不織布所成者。

(12) 如(11)所記載之預漬體，其中該玻璃布及玻璃不織布係經處理劑之表面處理者。

(6)

(13) 如(12)記載之預漬體，其中作為該處理劑而至少含有1種具有能與多官能苯乙烯化合物進行化學性結合的反應型處理劑。

(14) 如(11)至(13)之任一項所記載之預漬體，其中該玻璃布及玻璃不織布之電介質損耗角正切為0.002以下者。

(15) 一種前述(11)至(14)之任一項所記載之預漬體之硬化物。

(16) 一種層合板，係經於前述(15)所記載之預漬體之硬化物兩面或一個面設置導體層所成者。

(17) 如(16)所記載之層合板，其中與該導體層之預漬體相接觸的面之10點平均表面粗糙度為1至3 μm 。

(18) 如(17)所記載之層合板，其中與該導體層之預漬體相接觸的面係經由處理劑所表面處理者。

(19) 如(18)所記載之層合板，其中作為該處理劑而至少含有1種具有能與多官能苯乙烯化合物進行化學性結合的反應型處理劑。

(20) 一種多層印刷電路板，係對前述(16)至(19)之任一項所記載之層合板之導體層實施配線加工後，介由預漬物而將層合板進行層合黏接所成者。

(21) 一種附有樹脂層之導體箔，係將前述(1)至(9)之任一項所記載之樹脂組成物塗佈於導體箔之一方之面並乾燥所成者。

(7)

(22) 如(21)所記載之附有樹脂層之導體箔，其中與該導體箔之樹脂層相接觸的面之10點平均表面粗糙度為1至3 μm 。

(23) 如(22)所記載之附有樹脂層之導體箔，其中與該導體箔之樹脂層相接觸的面係經由處理劑所表面處理者。

(24) 如(23)所記載之附有樹脂層之導體箔，其中作為該處理劑而至少含有1種具有能與多官能苯乙烯化合物進行化學性結合的反應型處理劑。

(25) 一種層合板，介由前述(21)至(24)之任一項所記載之附有樹脂層之導體箔所相接觸的樹脂層而貼合第2導體箔，並進行層合黏接所成者。

(26) 一種多層印刷電路板，係對表面具有導體層的層合板實施配線加工後，進行(21)至(24)之任一項所記載之附有樹脂層之導體箔之層合黏接，然後，對外層之導體箔實施配線加工所成者。

(27) 一種多層印刷電路板，係對表面具有導體層的層合板實施配線加工後，於經實施配線加工之面進行前述(1)至(9)之任一項所記載之樹脂組成物之塗佈及乾燥，需要時加以硬化後於外層形成導體層，並對外層之導體層實施配線加工所成者。

本發明之其他目的、特徵以及優點，可從所添附圖面有關本發明之下述實施例之記載明瞭。

[發明之詳明說明]

如採用本發明，則可得電介質損耗角正切極低、玻璃化溫度高、難燃性優異的硬化物。

如前述，以多官能苯乙烯化合物作為交聯成分的絕緣體具有極低的電介質損耗角正切的事實。此種多官能苯乙烯化合物，如摻和種種高分子量體即可改善機械特性、黏接性、成膜性等特性，而如添加難燃劑即能賦與難燃性。然而，多數摻和聚合物、難燃劑有時較多官能苯乙烯化合物之硬化物之電介質損耗角正切為高的情形，而藉由難燃劑之添加而期望能改善機械特性、黏接性、成膜性、難燃性的樹脂組成物之硬化物，則往往會影響多官能苯乙烯化合物之低電介質損耗角正切性。

為抑制此種電介質損耗角正切之手法，研究電介質損耗角正切之值極低的無機填充劑之添加，難燃劑之構造與電介質損耗角正切之間的關係。結果發現，樹脂系中僅添加具有低電介質損耗角正切性的無機填充劑，則多半的情形下難於降低硬化物之電介質損耗角正切。其原因可能係樹脂與無機填充劑間的界面剝離，及隨而所發生之對剝離部分的微量不純物（例如水分）之吸附。

此種問題可由特定之處理劑以改性無機填充劑表面、並增加與樹脂間的密著性或許可解決。又發現，具有特定構造的難燃劑之電介質損耗角正切極低，且添加有此種難燃劑之電介質損耗角正切亦極低的情形。由此，即使作為摻和聚合物而不使用聚烯烴的情形仍可得極低的電介質損

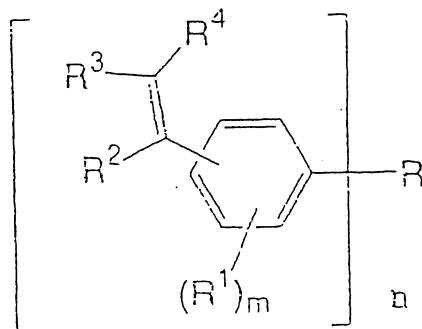
(9)

失角正切，並可具又具有難燃性的樹脂組成物。再者發現，如將此種組成物含浸於玻璃布、玻璃不織布並經乾燥、硬化的預漬體之硬化物中，如使用處理劑而將玻璃布、玻璃不織布加以表面處理時，亦能降低其硬化物之電介質損耗角正切的情形。

本說明書中的處理劑，係指能使含有作為交聯劑的多官能苯乙烯化合物，重量平均分子量在 5000 以上之高分子量體以及電介質損耗角正切在 0.002 以下的無機填充劑的樹脂組成物或預漬物等的硬化物之電介質損耗角正切降低的物質。並且，此種處理劑係具有能與上述多官能苯乙烯化合物反應的基，或具有能與無機填充劑吸附、結合的基者。

又發現，對高頻信號傳輸特性優異的表面粗糙度小的導體箔的電介質損耗角正接降低處理，會增加本發明之組成物之硬化物與導體箔間的黏接力之事實。由此，終於製得能對應高頻信號的印刷電路板及其構成構件的層合板、預漬體、附有樹脂之導體箔、樹脂組成物。

茲就本發明之樹脂組成物及其硬化物加以說明。本發明之樹脂組成物，係含有可以下述一般式：



(10)

(式中，R 表示烴類骨架， R^1 表示相同或不相同之氫原子或碳數 1 至 20 之烴基， R^2 、 R^3 以及 R^4 表示相同或不相同之氫原子或碳數 1 至 6 之烷基，m 表示 1 至 4 之整數，n 表示 2 以上之整數。)

所表示之具有複數個苯乙烯基的重量平均分子量 1000 以下之交聯成分，重量平均分子量 5000 以上之高分子量體電介質損耗角正切之值 0.002 以下之無機填充劑以及含有處理劑的樹脂組成物。在此，本發明中的重量平均分子量，係指依 GPC (Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透色譜法) 的苯乙烯換算重量平均分子量之意。

前述無機填充劑，係在進行清漆化時與處理劑反應，或於填充劑表面形成處理劑之層。經由處理劑所表面改性的無機填充劑，因與樹脂間的密著性優異之故，可防止樹脂與無機填充劑之界面剝離及隨而發生的對剝離部分的不純物之侵入，結果可在樹脂組成物硬化物之電介質損耗角正切之降低方面發揮高度效果。又，前述處理劑，即使在預先經載持於無機填充物的狀態下添加於樹脂組成物中，仍能獲得同樣效果。

所添加的無機填充劑而言，較佳為具有較不含無機填充劑的樹脂組成物之硬化物之電介質損耗角正切為低的電介質損耗角正切的無機填充物，而其值愈低愈佳。具體而言，在印刷電路板所使用的信號頻率下的電介質損耗角正切之值係較不含無機填充劑的樹脂組成物之硬化物為低，且其值在 0.002 以下，更佳 0.001 以下。

此種無機填充劑之例而言，可選自周知之鈦—鉬—釷（Nd）系、鈦—鉬—錫系、鋅—鈣系、二氧化鈦系、鈦酸鉬系、鈦酸鉛系、鈦酸鋇（Sr）系、鈦酸鉬、鈦酸鎂系、鈦酸鈳（Zr）、鈦酸鋅系、鈳酸鋇系、 CaWO_4 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系等的各種陶瓷、氧化矽、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系（E玻璃）、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系（T玻璃）、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系（D玻璃）、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-TiO}_2$ 系（NE玻璃）等之各種玻璃中。

此等無機填充劑可按照介電常數調整之目的而使其複合化使用，其形狀亦可使用氣球狀、多孔質狀、針狀、在中心具有樹脂相的殼（shell）狀者。

適合添加於本發明之樹脂組成物中的無機填充劑之粒子尺寸，從絕緣信賴性之觀點來看，需要較預漬體、層合板以及附有樹脂層之導體箔所具有的樹脂層為小，具體而言，無機填充劑之長軸為平均 0.5 至 100 μm ，較佳為平均 0.5 至 60 μm ，更佳為 0.5 至 30 μm 。

本發明中的無機填充劑之添加量，從成型性之觀點來看，較佳為對多官能苯乙烯化合物和高分子量體和無機填充劑之總量作成 10 至 65 vol（容積）%之範圍，如在 10 vol%以下時，有時不能降低足夠的電介質損耗角正切，而在 65 vol%以上時，則有時成型性、黏接性會大幅下降。從此看來，更佳無機填充劑之添加量，可舉：10 至

50 vol%之範圍。

可用於本發明的處理劑而言，可舉：矽烷系化合物、鈦酸系化合物、鋁系化合物等。此等化合物可分為（1）能與多官能苯乙烯化合物進行化學性結合的化合物群，及（2）不與上述苯乙烯化合物進行化學性反應，惟能被無機填充劑所吸附的化合物。

作為上述（1）群之化合物之例，有：二甲基乙烯基甲氧矽烷、甲基乙烯基二甲氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、對苯乙烯基三甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基二甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯丙基三甲氧矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷等。

又，作為上述（2）群之化合物之例，有：甲基二乙氧矽烷、三甲基甲氧矽烷、二甲基乙氧矽烷、三甲基乙氧矽烷、二甲基乙烯基乙氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷、甲基三甲氧矽烷、甲基乙烯基二甲氧矽烷、四甲氧矽烷、二苯基二甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、苯基三甲氧矽烷、四乙氧矽烷、苯基三乙氧矽烷、甲基二甲氧矽烷、 γ -胺丙基三氧矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧矽烷、 γ -縮水甘油氧基矽烷、 γ -巰氧丙基三甲氧矽烷等。

特別是，較佳為使用具有能與苯乙烯基反應的官能基的（1）群之處理劑。此等處理劑，亦可使用經2種以上複合化者。前述處理劑之添加量，由於其殘渣會招致電介

質損耗角正切之增大之故，較佳為能產生因無機填充劑之添加所引起的電介質損耗角正切之降低效果的範圍內儘量少用。具體而言，將多官能苯乙烯化合物、高分子量體、無機填充劑，下述所示難燃劑等其他添加劑之總量作為100重量份時，較佳為0.01至5重量份之範圍，而更佳為0.01至2重量份之範圍。

可用於本發明的多官能苯乙烯化合物，較佳為具有苯乙烯基或具有取代基的苯乙烯基之具有全烴類骨架的化合物。藉由全烴類骨架形成交聯成分，即可抑制樹脂組成物之硬化物之電介質損耗角正切為低。

以下，就可用於本發明之較佳多官能苯乙烯化合物加以說明。表示多官能苯乙烯化合物的前述一般式中，以R表示的烴類骨架，祇要是該交聯成分之重量平均分子量成為1000以下者，則並不特別限定。亦即，以R表示的烴類骨架，可按照苯乙烯基中的取代基， R^1 、 R^2 、 R^3 以及 R^4 之有無以及其大小，m及n之數而適當選擇，惟一般為碳數1至60，較佳為碳數2至30。以R表示的烴類骨架可為直鏈狀或分枝狀者均可，又，亦可含有脂環式構造、芳香環構造等之環構造1個以上，亦可再含有伸乙烯基、伸乙炔基等的不飽和鍵。

以R表示的烴類骨架而言，可例舉：乙烯基、三亞甲基、四亞甲基、甲基三亞甲基、甲基四亞甲基、五亞甲基、甲基五亞甲基、環亞戊基、環亞己基、伸苯基、伸苯基二乙烯基、伸二甲苯基、1-伸苯基-3-甲基伸丙烯基等。

前述式中，以 R^1 表示的烴基而言，可舉：碳數 1 至 20，較佳為碳數 1 至 10 之直鏈狀或分枝狀之烴基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、戊基、己基、癸基、二十烷基；碳數 2 至 20，較佳為碳數 2 至 10 之直鏈狀或分枝狀之烯基，例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、2-甲基烯丙基；芳基，例如苯基、萘基、苄基、苯乙基、苯乙烯基、肉桂基等。

前述式中，由於 n 為 2 以上之整數之故， R^1 存在有複數個，而 m 為 2 至 4 之整數時， R^1 亦存在複數個。如此存在有複數個的 R^1 可為相同亦可為不相同，其結合位置亦可為相同或不相同。

前述式中，以 R^2 、 R^3 或 R^4 表示的烴基而言，可舉：碳數 1 至 6 之直鏈狀或分枝狀之烴基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、己基。

前述式中，可被取代的乙烯基 [(R^3) (R^4) $C=C$ (R^2) -]，係在苯環上，對 R 較佳為存在於間位或對位。

可用於本發明的交聯成分而言，較佳為具有複數個（可被取代的）苯乙烯基的重量平均分子量 1000 以下之多官能性單體。苯乙烯基之反應性高，而介電常數及電介質損耗角正切非常低。從介電常數及電介質損耗角正切之觀來看，為交聯成分之骨架，較佳為採用烴類骨架。由此，不致於影響苯乙烯基之低介電常數及低電介質損耗角正切性之下，可對該交聯成分賦與不揮發性及柔軟性。

又，由於選擇重量平均分子量 1000 以下之交聯成分

，而能在較低溫度下顯示熔融流動性，且對有機溶劑中的溶解性亦可獲改善之故，容易進行成型加工及清漆化。如交聯成分之重量平均分子量過大時，則熔融流動性變差，而在成形加工時可能發生交聯而成爲成型不良。該交聯成分之重量平均分子量祇要是在 1000 以下則並無特別限制，惟較佳爲 200 至 500。

交聯成分之較佳具體例而言，可舉：1，2-雙（對乙烯基苯基）乙烷、1，2-雙（間乙烯基苯基）乙烷、1-（對乙烯基苯基）乙烷、1-（對乙烯基苯基）-2-（間乙烯基苯基）乙烷、1，4-雙（對乙烯基苯乙基）苯、1，4-雙（間乙烯基苯乙基）苯、1，3-雙（對乙烯基苯乙基）苯、1，3-雙（間乙烯基苯乙基）苯、1-（對乙烯基苯乙基）-4-（間乙烯基苯乙基）苯以及支鏈上具有乙烯基的二乙烯基苯聚合物（低聚合物）等。此等交聯成分亦可組合 2 種以上使用。

本發明之特徵之一係藉由前述之交聯成分與高分子量體之組合而達成指觸乾燥（tack free）性及硬化物之機械強度之改善者。可使用於本發明的高分子量體之例而言，可舉：丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙烯基苯、丙烯酸酯（例如，丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸苯酯等）、丙烯腈以及 N-苯基馬來醯亞胺、N-乙烯基苯基馬來醯亞胺之單獨或共聚合物，可具有取代基的聚二苯醚以及具有脂環式構造的聚烯烴等，惟並

不限定於此等。此等高分子量體可使其複合化使用。

前述高分子量體，從使樹脂組成物預漬體化時之指觸乾燥性、成膜性之觀點來看，作成較佳為 5000 以上，從機械強度之觀點來看，更佳為 10000 至 100000，從容易使其清漆化及容易製得適度的清漆黏度之觀點來看，最佳為 15000 至 6000 之高分子量體為宜。

再者，從作成層合板時之耐熱性之觀點來看，較佳為高分子量體之玻璃化溫度在 170°C 以上，或在 170°C 下的彈性係數在 500MPa 以上，更佳為玻璃化溫度在 170 至 300°C，或在 170°C 下的彈性係數在 500 至 3000MPa。如高分子量體具有硬化性時，較佳為硬化後之玻璃化溫度在 170°C 以上或在 170°C 下的彈性係數在 500MPa 以上，更佳為硬化後之玻璃化溫度在 170 至 300°C 或在 170°C 下的彈性係數在 500 至 3000MPa。

關於本發明之樹脂組成物中所含交聯成分及高分子量體之添加量而言，並不特別限制，惟較佳為在交聯成分為 5 至 95 重量份，高分子量體為 95 至 5 重量份之範圍添加。更佳的組成而言，交聯成分為 50 至 80 重量份，高分子量體為 50 至 20 重量份。在此組成範圍調整硬化物之耐溶劑性、強度、成膜性、黏接性為宜。

本發明之樹脂組成物即使不添加硬化觸媒而僅靠加熱仍能使其硬化，惟以硬化效率之提升為目的，而可添加能使苯乙烯基聚合的硬化觸媒。其添加量並無特別限制，惟由於硬化觸媒之殘基可能對介電特性有惡影響之故，對前

述交聯成分及高分子量體之合計 100 重量份，作成 0.0005 至 10 重量份為宜。如將硬化觸媒在前述範圍添加，即可促進苯乙烯基之聚合反應而在低溫下製得堅固的硬化物。

將藉由熱或光而生成能引發苯乙烯基之聚合的陽離子或自由基活性基的硬化觸媒之例表示如下。陽離子聚合引發劑而言，可例舉：將 BF_4 、 PF_6 、 AsF_6 、 SbF_6 作為抗衡陰離子 (counter anion) 的二烯丙基碘鎂鹽、三烯丙基銻鹽，而可使用旭電化工業製 SP-70、172、CP-66，日本曹達製 CI-2855、2833，三新化學工業製 SI-100L 以及 SI-150L 等之市售品。

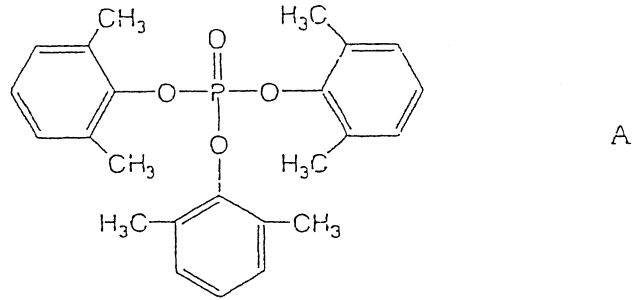
自由基聚合引發劑而言，可例舉：如苯偶因 (benzoin) 及苯偶因甲酯等的苯偶因系化合物，如苯乙酮 (acetophenone) 及 2,2-二甲氧-2-苯基苯乙酮等的苯乙酮系化合物，如硫雜蒽酮及 2,4-二甲基硫雜蒽酮等的硫雜蒽酮系化合物，如 4,4'-二疊氮基查酮 (chalcone)、2,6-雙(4'-疊氮基苯亞甲基)環己酮以及 4,4'-二疊氮基二苯甲酮等的雙疊氮基化合物，如偶氮異丁腈、2,2-偶氮丙烷、m,m'-氧化偶氮基苯乙烯以及胼等的偶氮基化合物，以及如 2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己烷及 2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧)己炔-3、二異丙苯過氧化物的有機過氧化物等。

特別是，添加能發生不會特別具有官能基的化合物之脫氫，並能引起交聯成分與高分子量體間之交聯的有機過氧化物或雙疊氮基化合物為宜。

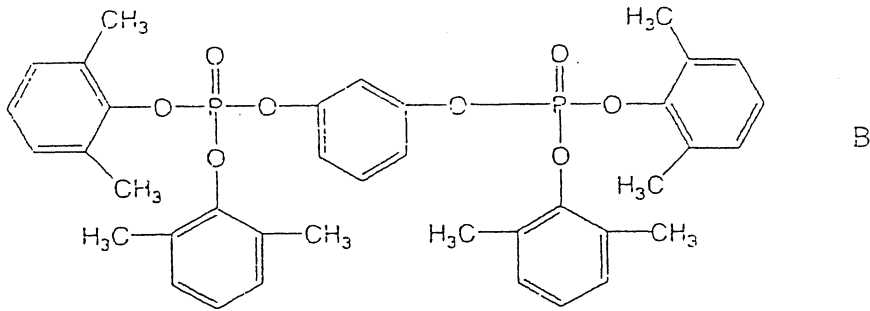
本發明之樹脂組成物中，為增進保存安定性起見，亦可添加聚合抑制劑。其添加量，較佳為不致於顯著阻礙介電特性、硬化時之反應性的範圍，而對前述交聯成分和高分子量體之合計 100 重量份，作成 0.0005 至 5 重量份為宜。如按前述範圍添加聚合抑制劑時，則可抑制保存時之不必要的交聯反應，又，不會在硬化時引起顯著的硬化障礙。聚合抑制劑而言，可例舉：如氫醌、對苯醌、氯醌、三甲基醌、4-第三丁基焦兒茶醌等的醌類及芳香族二醇類。

本發明之樹脂組成物中，以作成層合板、多層印刷電路板時的難燃化為目的，而可添加難燃劑。其添加量可視對層合板、多層印刷電路板所要求的難燃等級及難燃劑之性能而任意選定。適合於本發明所用的難燃劑而言，可舉：在採用本組成物的印刷電路板所使用的信號頻率下的電介質損耗角正切之值為 0.002 以下的難燃劑，而如信號頻率在 10GHz 時，可舉下述構造 A、B、C 及 D 之磷系難燃劑、含溴系難燃劑為例。

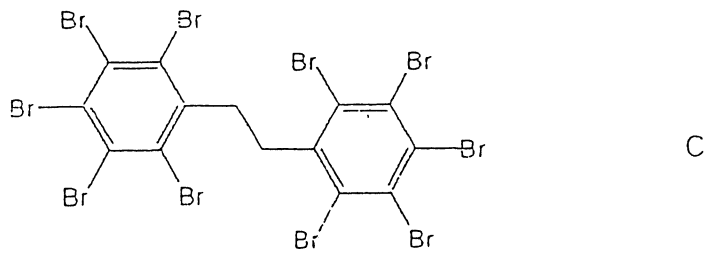
(19)



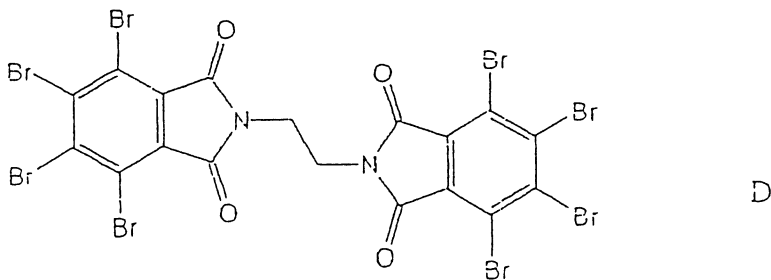
A



B



C



D

本發明之樹脂組成物，如使其含浸於玻璃布或玻璃不織布中並乾燥，即可作為預漬體使用。此時，如對玻璃布或玻璃不織布，按與無機填充劑同樣方式，實施藉由處理劑的表面處理，即可降低預漬體之硬化物之電介質損耗角正切。玻璃布或玻璃不織布之例而言，可舉：從氧化矽（Q 玻璃）、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系（E

玻璃)、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系(T玻璃)、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系(D玻璃)、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-TiO}_2$ 系(NE玻璃)等的各種玻璃所製造的玻璃布或玻璃不織布。

本發明中，如採用在所製作的多層印刷電路板中使用的信號頻率下的電介質損耗角正切之值為0.002以下的玻璃布或玻璃不織布以製作預漬體，即可更提升多層印刷電路板之絕緣層之電介質損失正切之降低效果。例如，在信號頻率在2GHz以下時，較佳為使用由Q玻璃、D玻璃、NE玻璃所成玻璃布或玻璃不織布，如在2GHz以上時則使用Q玻璃為宜。

預漬體，係對經使用樹脂組成物所製作的清漆中浸漬將成為基材的布或不織布，然後加以乾燥即可製作。

再者，本發明之樹脂組成物，可塗佈於導體箔上，並乾燥後作為附有樹脂層之導體箔（例如於銅箔上形成有樹脂層的經樹脂包層之銅(resin clad copper)使用。將由附有樹脂之銅箔形成的多層印刷電路板，因具有不含玻璃布或玻璃不織布的絕緣層之故，優於使用鑽孔機或雷射的鑽孔加工性。預漬體或附有樹脂之導體箔之乾燥條件係視樹脂組成物而異，惟例如作為溶劑而使用甲苯時，較佳為在80至130°C下乾燥30至90分鐘程度。

本發明之預漬體，如重疊電解銅箔、壓延銅箔等之導體箔並實施加熱加壓加工，即可製作表面具有導體層的層合板。本發明之附有樹脂之導體箔，如於其樹脂層面貼合

其他導體箔並實施加熱加壓加工，即可製作兩面具有導體層的層合板。

用爲此等層合板的導體箔之較佳形狀而言，從蝕刻等的加工精密度來看，導體箔之厚度較佳爲 9 至 36 μm ，而從降低導體損耗、放射損耗之觀點來看，預漬體、樹脂層間的黏接面之表面粗糙度較佳爲 1 至 3 μm 。如使用表面粗糙度小的導體層時，由於導體損耗、放射損耗會變小之故可降低電氣信號之損失，而不致於降低使用低電介質損耗角正切樹脂的多層印刷電路板之優異的傳輸特性之故很合適。

本發明中，如將表面粗糙度小的導體箔表面，按與前述無機填充劑的情形同樣方式藉由處理劑而加以改性，即可改善樹脂與導體箔間的黏接力。增加表面粗糙度小的導體層之黏接性，即可防止如後述的蝕刻加工、多層化等的多層印刷電路板之製造過程中的導體層之剝離，斷線等的問題。

以下，就本發明之多層印刷電路板加以說明。第一例係採用本發明之預漬體的多層印刷電路板之製作例。藉由通常之蝕刻法將本發明之層合板之導體層進行配線加工，將經介由前述預漬體而配線加工的層合板加以複數層合並實施加熱加壓加工後，整體加以多層化。然後，經過藉由鑽孔機加工或雷射加工的通孔或遮介層洞 (blind via hole) 之形成及藉由電鍍或使用導體性膏的層間電路之形成以製作多層印刷電路板。

第二例，係採用附有樹脂之銅箔之多層電路板之製作例。於實施有配線加工的層合板上藉由加熱加壓加工將本發明之附有樹脂之導體箔加以層合黏接，然後，對外層之導體層實施配線加工。接著，於內層電路與外層電路間的連接點，藉由鑽孔機或雷射加工以形成通孔或遮介層洞，並藉由電鍍或導體性膏而連接內層與外層之電路，即可製作多層印刷電路板。

第三例，係採用本發明之樹脂清漆的多層印刷電路板之製作例。經實施配線加工的層合板上塗佈本發明之樹脂組成物之清漆、乾燥、硬化之後，藉由濺鍍或電鍍而於外層形成導體層。然後，對外層之導體層實施配線加工，於內層電路與外層電路間的連接點，藉由鑽孔機或雷射加工以形成通孔或遮介層洞，並藉由電鍍或導體性膏而連接內層與外層之電路，即可製作多層印刷電路板。

另外，本發明，係在混在有高頻電路與低頻電路的多層印刷電路板中，包含僅將高頻電路部分使用本發明之組成物或預漬物加以絕緣的多層印刷電路板。將此種多層印刷電路板之例表示如下。於經由玻璃布與環氧樹脂所構造之具有絕緣層的貼銅之層合板（簡稱玻璃—環氧基板）實施配線加工，接著，藉由加壓加工而將本發明之附有樹脂層之銅箔加以層合黏接後，對外層之銅箔實施配線加工以製作多層印刷電路板者，而此時玻璃—環氧基板之正上面之內層電路可作為低頻信號之配線使用，而外層電路則可作為高頻信號用之配線使用。

如此方式所得多層印刷電路板，因使高頻電路絕緣的絕緣層之電介質損耗角正切低之故介電損耗小，且將表面粗糙度小的導體層作為配線之故，將成為導體損耗、放射損耗均小而高頻特性優異的多層印刷電路板。

(實施例)

以下，將列示實施例及比較例以具體方式說明本發明，惟本發明並不限定於此等例子。以下，表示試藥及評價方法。

(1) 1, 2-雙(乙烯基苯基)乙烷(BVPE)之合成

1, 2-雙(乙烯基苯基)乙烷(BVPE)，係依如下所示的周知方法合成者。500ml之三個燒瓶中採取格利雅反應(Grignard reaction)用粒狀鎂(關東化學製)5.36g(220毫莫耳)，並裝備滴下漏斗、氮氣導入管及隔牆帽(Septum Cap)。在氮氣流中，並在使用攪拌器攪拌鎂粒下，使用乾燥器將系全體加熱脫水。

採取乾燥四氫呋喃300ml於注入器(syringe)中，並透過隔牆帽注入。冷卻溶液為-5℃後，使用滴下漏斗耗費約4小時滴下乙烯基苄基氯(VBC，東京化成製)30.5g(200毫莫耳)。滴下終了後在0℃下繼續攪拌20小時。反應終了後，過濾反應溶液以去除殘在鎂，並使用蒸發器加以濃縮。

使用己烷稀釋濃縮溶液，使用3.6%鹽酸水溶液洗淨1

次，使用純水洗淨 3 次，接著，使用硫酸鎂使其脫水。將脫水溶液通過矽膠（和光純藥製和光膠 C300/己烷之短柱（short column）中以進行精製，真空乾燥後製得 BVPE。所得 BVPE 係間—間（m-m）體（液狀）、間—對（m-p）體（液狀）、對—對（p-p）體（結晶）之混合物，而收率為 90%。依據 $^1\text{H-NMR}$ 調查構造的結果其值即與文獻值一致（6H-乙烯基： α -2H、6.7、 β -4H、5.7、5.2、8H-芳烴：7.1 至 7.35；4H-伸甲基：2.9）。將該 BVPE 作為交聯成分使用。

（其他試藥）

作為其他高分子量體、交聯成分，使用以下所示者。

高分子量體；PPE：亞爾特別基製，聚-2，6-二甲基-1，4-二苯醚

SBD：亞爾特利基製，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚合物

無機填充劑：（1） SiO_2A ：氧化矽製球形填充劑（平均粒徑 7 μm ，在 10GHz 時的電介質損耗角正切為 0.001 以下）；（2） SiO_2B ：氧化矽製球形填充劑（平均粒徑 20 μm ，在 10GHz 時的電介質損耗角正切為 0.001 以下）

硬化觸媒；25B：日本油脂製，2，5-二甲基-2，5-雙（第三丁基過氧）乙炔-3（過乙炔 25B）

難燃劑；8010：阿爾瑪培爾製，SAYTEX8010（在 10GHz 時的電介質損耗角正切為 0.002 以下之含溴系難燃

劑)

玻璃布 ; (1) NE 布 : NE 玻璃之布 (在 10GHz 時的電介質損耗角正切為 0.0036 以下) 、 (2) SiO₂ 布 : 氧化矽之玻璃布 (在 10GHz 時的電介質損耗角正切為 0.001 以下)

銅箔 ; 厚度 18 μm , 10 點平均粗糙度 (Rz) 1.3 μm 之壓延銅箔

處理劑 ; KBM503 : γ - 甲基丙稀醯氧丙基三甲氧矽烷 (信越矽酮製)

(3) 無機填充劑之降低電介質損耗角正切處理

於 KBM503 之甲醇溶液中添加氧化矽 , 使用球磨 (ball mill) 攪拌 8 小時。然後 , 濾別填充劑 , 並在 120°C 下乾燥 4 小時。對無機填充劑的處理劑之含量 , 係作成 0.06wt (重量 %) 、 0.3wt% 、 3.0wt% 。

(4) 清漆之調製方法

將既定量之高分子量體、交聯成分、硬化觸媒、填充劑溶解於氯仿中以製作樹脂組成物之清漆。

(5) 樹脂板之製作

將前述清漆塗佈於 PET 薄膜並乾燥後將此剝離並置入既定量於聚四氫乙烯製之調距器中 , 介由聚醯亞胺薄膜及鏡板而在真空下進行加熱及加壓以製得作為硬化物的樹

(26)

脂板。加熱條件係作成在 180°C 下 100 分鐘，加壓壓力為 1.5MPa 。樹脂板之尺寸為 $70\text{mm}\times 70\text{mm}\times 1\text{mm}$ 。

(6) 玻璃布之降低電介質損耗角正切之處理

於 KBM503 之 1wt% 甲醇溶液中預漬玻璃布，並靜置 8 小時。從處理液取出玻璃布，在 120°C 下乾燥 4 小時，並對玻璃布實施降低電介質損耗角正切之處理。

(7) 銅箔之降低電介質損耗角正切之處理

於 KBM503 之 1wt% 甲醇溶液中預漬銅箔，並靜置 8 小時。從處理液取出銅箔，在室溫下乾燥 4 小時，於氮氣氛下在 1000°C 下乾燥 1 小時，並對銅箔實施降低電解質損耗角正切之處理。

(8) 預漬體製作

實施例中所製作的預漬體，均係使樹脂組成物之清漆含浸於既定之玻璃布中，在室溫下乾燥約 1 小時，在 90°C 下乾燥 60 分鐘所製作者。

(9) 預漬體硬化物之製作

為測知層合板、印刷電路板之介電特性起見，評價預漬體之硬化物之特性。將依前述方法所製作的預漬體，在真空下，實施加熱及加壓以製作預漬體硬化物。加熱條件作成在 180°C 下 100 分鐘，加壓壓力為 1.5MPa 。預漬體硬

化物之尺寸則作成 $70\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ 。

(10) 附有樹脂之銅箔 (RCC) 之製作

經實施降低電介質損耗角正切處理的銅箔上塗佈實施例 10 之清漆，在室溫下乾燥約 1 小時，在 90°C 下乾燥 60 分鐘以製作。樹脂層厚度則作成 $50\ \mu\text{m}$ 。

(11) 介電常數及電介質損耗角正切之測定

介電常數、電介質損耗角正切係使用孔隙共振 (cavity resonance) 法 (亞西聯特科技製 8722 ES 型網路分析器，關東電子應用開發社製孔隙共振器)，觀察在 10 GHz 時之值。

(12) 玻璃化溫度 (T_g)，彈性係數

T_g 係使用愛替測量控制社製 DVA-200 型黏彈性測定裝置 (DMA) 而求得。作成試樣形狀 $2\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ ，支點間距離為 20 mm ，升溫速度為 $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 。

(13) 難燃性

先前所製作的樹脂板，預漬體之硬化物裁切為 $10\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 之尺寸，而作成難燃性評價用之試樣。作成與 UL (美國保險商實驗所) -94 規格同樣方式並進行 10 次燃燒試驗，將平均燃燒時間在 5 秒鐘以下，且最大燃燒時間在 10 秒鐘以下的試樣作為 VO。

(14) 剝離 (peeling) 強度

剝離強度測定用試樣，係如下方式作成。於先前所製作的預漬體之兩面貼上銅箔之粗面，介由聚醯亞胺薄膜及鏡板，在真空下進行加熱及加壓，以製作層合板。加熱條件作成在 180°C 下 100 分鐘，加壓壓力為 4.5MPa 。層合板之尺寸則作成 $70\text{mm} \times 70\text{mm} \times 0.14\text{mm}$ 。將此層合板之銅箔裁斷為寬幅 10mm ，並測定其剝離強度。

(比較例 1)

比較例 1 係有關未含有無機填充物的樹脂組成物。將其組成，介電特性表示於表 3。10GHz 時的介電常數為 2.4，電介質損耗角正切為 0.002。

表 1

	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	實施例 9
BVPE(重量份)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
PPE(重量份)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
SBD(重量份)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SiO ₂ A(重量份/vol%)	50/18	100/30	200/45	50/18	100/30	200/45	50/18	100/30	200/45
25B(重量份)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
對填充劑之處理劑 濃度(wt%)	0.06	0.06	0.06	0.3	0.3	0.3	3	3	3
對樹脂組成物之處 理劑濃度(重量份)	0.02	0.03	0.04	0.01	0.15	0.19	0.96	1.46	1.96
介電常數	2.7	2.8	3	2.7	2.8	3	2.7	2.8	3
電介質損耗角正切	0.0011	0.0012	0.0014	0.0014	0.0015	0.0016	0.0015	0.0016	0.0017

(比較例 2 至 4)

比較例 2 至 4 係有關按種種之量添加有未實施降低電介質損耗角正切處理的樹脂組成物。將其組成，介電特性併記於表 3 中。雖然添加有電介質損耗角正切低的無機填充劑，惟電介質損耗角正切之值殆無改善。

實施例 1 至 9 係有關添加有經以種種電介質損耗角正切所處理的無機填充劑的例。將其組成，特性併記於表 1 中。未經實施降低電介質損耗角正切之處理的比較例 2 至 4 之電介質損耗角正切為 0.002，惟相對地，經添加實施有降低電介質損耗角正切處理的填充劑的實施例 1 至 9 之 $\tan \delta$ 已經改善為 0.0011 至 0.0017，而由此確認經添加實施有降低電介質損耗角正切處理的無機填充劑，即可降低電介質損耗角正切的事實。

表 2

	實施例 10	實施例 11	實施例 12
BVPE(重量份)	50	50	50
PPE(重量份)	50	50	50
SBD(重量份)	5	5	5
SiO ₂ B(重量份 / vol%)	50	100	200
25B(重量份)	0.5	0.5	0.5
8010	40	40	40
對填充劑處理劑濃度 (wt%)	0.06	0.06	0.06
對樹脂組成之處理劑濃 度(重量份)	0.02	0.02	0.03
介電常數	2.7	2.8	3
電介質損耗角正切	0.0011	0.0012	0.0013
難燃性	VO	VO	VO

(實施例 10 至 12)

實施例 10 至 12 係有關含有實施有降低電介質損耗角正切之處理的無機填充劑及低電介質損耗角正切的難燃劑 8010 的樹脂組成物。將其組成、特性表示於表 2 中。藉由實施有降低電介質損耗角正切之處理的無機填充劑之添加及低電介質損耗角正切的難燃劑之使用，而經確認能兩立高難燃性及極低的電介質損耗角正切的事實。

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
BVPE(重量份)	50	50	50	50
PPE(重量份)	50	50	50	50
SBD(重量份)	5	5	5	5
SiO ₂ A(重量份/vol%)	0	50/18	200/45	300/56
25B(重量份)	0.5	0.5	0.5	0.5
對填充劑之處理劑 濃度(wt%)	0	0	0	0
對樹脂組成物之處 理劑濃度(重量份)	0	0	0	0
介電常數	2.4	2.7	3	3.2
電介質損耗角正切	0.002	0.002	0.002	0.002

(實施例 13 至 16)

實施例 13 至 16 係有關使本發明之實施例 10 之樹脂組成物含浸於玻璃布的預漬體。使用未實施降低電介質損耗角正切之處理的 NE 布的實施例中，經確認預漬體硬化物之電介質損耗角正切成為 0.002，而因 NE 布之電介質損耗角正切之影響而增大電介質損耗角正切之值的事實。

相對於此，使用實施有降低電介質損耗角正切的 NE 布的實施例 14 中，則較實施例 13 其電介質損耗角正切之增大被抑制，而表示 0.0016 之值。從此可確認對玻璃布的降低電介質損耗角正切之處理係對電介質損耗角正切之

降低有效者。使用未實施降低電介質損耗角正切的 SiO_2 布的實施例 15 之電介質損耗角正切為 0.0011，而表示與實施例 10 之樹脂組成物之硬化物略同樣的電介質損耗角正切之值。

相對於此，使用實施有降低電介質損耗角正切之處理的 SiO_2 布的實施例 16 中，則與實施例 14 同樣，電介質損耗角正切之值經降低為 0.0009。又，實施例 13 至 16 之預漬體之硬化物均有良好的難燃性，而由於玻璃化溫度亦高至 220°C 之故，獲得可認為適合作為高頻用之多層印刷電路板之構成構件的結果。將上述結果表示於表 4 中。

表 4

	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16
樹脂組成物	與實施例 10 同樣			
玻璃布	NE 布		SiO_2 布	
降低電介質損耗角正切之處理	無	有	無	有
樹脂含有率 (wt%)	55	55	55	55
介電常數	3.1	3.1	3	3
電介質損耗角正切	0.002	0.0016	0.0011	0.0009
難燃性	VO	VO	VO	VO
玻璃化溫度 ($^\circ\text{C}$)	220	220	220	220

(實施例 17 至 20)

表 5 中表示使用本發明之實施例 14 及 16 之預漬體與 10 點平均表面粗糙度為 $1.3 \mu\text{m}$ 之壓延銅箔所製作的實施例 17 至 20 之層合板之剝離強度。實施例 17 及 19 則銅箔上未實施有降低電介質損耗角正切之處理，其剝離強度均為 0.4KN/m 。相對於此，實施有降低電介質損耗角正切之處理的實施例 18 及 20 係經改善剝離強度為 0.8KN/m ，經確認對銅箔的降低電介質損耗角正切之處理在剝離強度之改善上有效的事實。

表 5

	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
預漬體之構成	與實施例 14 同樣		與實施例 16 同樣	
銅箔之降低電介質損耗角正切之處理	無	有	無	有
剝離強度 (kN/m)	0.4	0.8	0.4	0.8

(實施例 21)

將本發明之第一多層印刷電路板之製作例表示於第 1 圖。

(A) 於實施例 20 所得兩面經銅包層之層合板之一面上層壓光阻 (photoresist) (日立化成社製 HS425) 並對全面曝光。接著，對其餘的銅表面上層壓光阻 (日立化成社製 HS425) 並曝光測試圖型 (test pattern)，使用

1%碳酸鈉液顯像未曝光部分之光阻。

(B) 使用硫酸 5%，過氧化氫 5%之蝕刻液將所曝光的銅箔蝕刻去除，並於兩面經銅包層之層合板之一面上形成導體配線。

(C) 使用 3%氫氧化鈉溶液去除所殘存的光阻，製得一面上具有配線的配線基板。同樣方式製作 2 片配線基板。

(D) 於 2 片配線基板之配線側之面夾住實施例 16 之預漬體，在真空下加熱、加壓以使其多層化。加熱條件作成在 180℃ 下 100 分鐘，加壓壓力為 4MPa。

(E) 於所製作的多層板之兩面之外裝銅上層壓光阻（日立化成社製 HS425）並曝光測試圖型，使用 1% 碳酸鈉液顯像未曝光部分之光阻。

(F) 使用硫酸 5%，過氧化氫 5%之蝕刻液將所曝光的銅箔蝕刻去除，並使用 3%氫氧化鈉溶液去除所殘存的光阻以形成外裝電路。

(G) 依鑽孔加工形成連接內層電路與外裝電路的通孔（through hole）。

(H) 將配線基板浸漬於電鍍觸媒之膠體溶液中，對通孔內，基板表面供給觸媒。

(I) 電鍍觸媒之活性化處理之後，藉由無電解電鍍（日立化成社製 CUST 2000），而設置約 1 μm 之種膜。

(J) 將光阻（日立化成社製 HN920）層壓於配線基板兩面。

(36)

(K) 將通孔部及配線基板之端部加以遮罩並曝光後，使用 3% 碳酸鈉進行顯像以設置開孔部。

(L) 於配線基板之端部設置電極，並藉由電解電鍍而於貫通部分形成約 18 μm 之電鍍銅。

(M) 裁斷去除電極部分，使用 5% 氫氧化鈉水溶液去除所殘存的光阻。

(N) 於硫酸 5%，過氧化氫 5% 之蝕刻液中漬漬配線基板並蝕刻約 1 μm 以去除種膜，製作多層電路板。

該多層電路板，並未發生多層化時之配線之斷線、配線之剝離。又，雖然於 200°C 之錫料軟熔 (solder reflow) 槽中保持 10 分鐘，於 288°C 之錫料槽中保持 2 分鐘，惟未曾發生樹脂界面、配線之剝離等。

(實施例 22)

將本發明之第二多層印刷電路板之製作例表示於第 2 圖。

(A) 於實施例 20 所得兩面經銅包層之層合板之一面上層壓光阻 (日立化成社製 HS425) 並曝光測試圖型，使用 1% 碳酸鈉液顯像未曝光部分之光阻。

(B) 使用硫酸 5%，過氧化氫 5% 之蝕刻液將所曝光的銅箔蝕刻去除，並於層合板兩面上形成導體配線。

(C) 使用 3% 氫氧化鈉溶液去除所殘存的光阻，製得兩面上具有配線的配線基板。

(D) 於表面具有由實施例 10 之組成物所成樹脂層

的 2 片 RCC 夾住配線板，在真空下加熱、加壓以使其多層化。加熱條件作成在 180℃ 下 100 分鐘，加壓壓力為 4 MPa。

(E) 於所製作的多層板之兩面之外裝銅上層壓光阻（日立化成社製 HS425）並曝光測試圖型，使用 1% 碳酸鈉液顯像未曝光部分之光阻。

(F) 使用硫酸 5%，過氧化氫 5% 之蝕刻液將所曝光的銅箔蝕刻去除，並使用 3% 氫氧化鈉溶液去除所殘存的光阻以形成外裝電路。

(G) 依鑽孔加工形成連接內層電路與外裝電路的通孔。

(H) 將配線基板浸漬於電鍍觸媒之膠體溶液中，對通孔內，基板表面供給觸媒。

(I) 電鍍觸媒之活性化處理之後，藉由無電解電鍍（日立化成社製 CUST 2000），而設置約 1 μm 之種膜。

(J) 將光阻（日立化成社製 HN920）層壓於配線基板兩面。

(K) 將通孔部及配線基板之端部加以遮罩並曝光後，使用 3% 碳酸鈉進行反轉顯像以設置開孔部。

(L) 於配線基板之端部設置電極，並藉由電解電鍍而於貫通部分形成約 18 μm 之電鍍銅。

(M) 裁斷去除電極部分，使用 5% 氫氧化鈉水溶液去除所殘存的光阻。

(N) 於硫酸 5%，過氧化氫 5% 之蝕刻液中漬漬配

線基板並蝕刻約 $1\ \mu\text{m}$ 以去除種膜，製作多層電路板。

該多層電路板，並未發生多層化時之配線之斷線、配線之剝離。又，雖然於 200°C 之錫料軟熔槽中保持 10 分鐘，於 288°C 之錫料槽中保持 2 分鐘，惟未曾發生樹脂界面及配線之剝離等。

(實施例 23)

本實施例係有關使用不會與多官能苯乙烯化合物反應的處理劑，亦即使用前述 (2) 群之化合物以處理無機填充劑的例。

預先使用 $0.3\ \text{wt}\%$ 之巰基三甲氧矽烷處理無機填充劑。將經實施該處理的無機填充劑添加 $50\ \text{wt}\%$ 於實施例 1 之樹脂組成物中，依既定方法成型樹脂板。所得樹脂板在 $10\ \text{GHz}$ 時的介電常數為 2.8% ，而電介質損耗角正切為 0.0015 。與比較例 1 比較時，由於電介質損耗角正切經已降低來看，經確認在不具有與苯乙烯基的反應性的處理劑，亦具有降低硬化物之電介質損耗角正切的效果之事實。

(實施例 24 至 27)

在本實施例中，係就添加有各種難燃劑的樹脂組成物之硬化物進行電介質損耗角正切之測定者。所添加的難燃劑 A、B、C、D 係與前述者同樣化合物。將樹脂組成物之組成、硬化物之介電常數以及電介質損耗角正切表示於表 6 中。

表 6

	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27
BVPE(重量份)	50	50	50	50
PPE(重量份)	50	50	50	50
SBD(重量份)	5	5	5	5
25B(重量份)	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃劑 A(重量份)	-	-	40	-
難燃劑 B(重量份)	-	-	-	40
難燃劑 C(重量份)	40	-	-	-
難燃劑 D(重量份)	-	40	-	-
介電常數	2.5	2.5	2.5	2.6
電介質損耗角正切	0.0016	0.0017	0.0017	0.0018

本樹脂組成物係很適合於高頻用電氣零件之絕緣材料者，而能在高頻信號用電路基板以及該基板所用的預漬體上的應用。再者，如採用本發明，則能使與玻璃布、玻璃不織布複合化的預漬體之電介質損耗角正切作成極低之同時，可增強預漬體與表面粗糙度小的導體箔間的剝離強度。由此可製得能使高頻特性及信賴性兩立的多層印刷電路板。

上述記載係就實施例所作者，惟同業者可瞭解本發明之含義與所添附之申請專利範圍內可進行種種變更及修正的作法。

【圖式簡單說明】

第 1 圖：表示一個實施例中的多層電路板製作時之過程的模式圖。

第 2 圖：表示其他實施例中的多層電路板製作時之過程的模式圖。

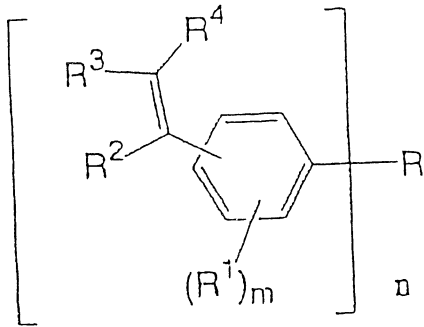
【主要元件符號說明】

- 1 經電介質損耗角正切降低處理之銅箔
- 2 樹脂基板
- 3 光阻
- 4 預漬體
- 5 內層電路
- 6 外層電路
- 7 通孔
- 8 電鍍觸媒
- 9 種膜
- 10 開孔部
- 11 電極
- 12 電鍍銅
- 13 樹脂層

五、中文發明摘要

發明之名稱：樹脂組成物、使用其之預漬體、層合板及多層印刷電路板

本發明提供含有下式：

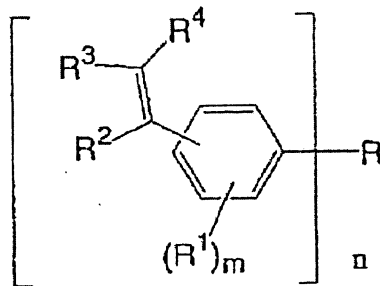


(式中，R 表示烴類骨架，R¹ 表示相同或不相同之氫原子或碳數 1 至 20 之烴基，R²、R³ 以及 R⁴ 表示相同或不相同之氫原子或碳數 1 至 6 之烴基，m 表示 1 至 4 之整數，n 表示 2 以上之整數。)

六、英文發明摘要

發明之名稱：Resin composition, prepreg, laminate sheet and printed wiring board using the same and method for production thereof

There are provided a resin composition comprising a crosslinking component with a weight average molecular weight of 1,000 or less having a plurality of styrene groups and represented by the following formula:



五、中文發明摘要

發明之名稱：

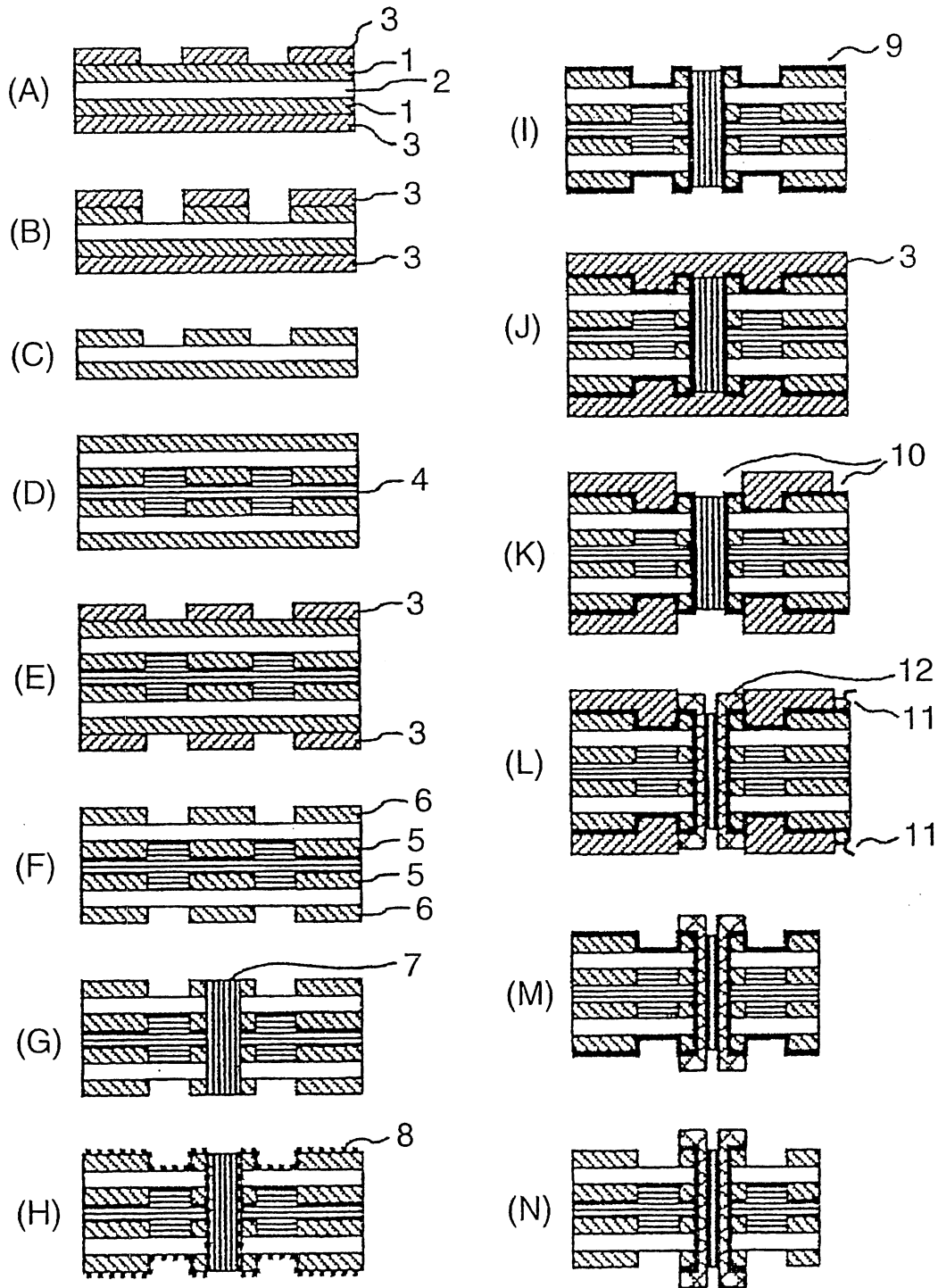
所表示之具有複數個苯乙炔基的重量平均分子量 1000 以下之交聯成分、及重量平均分子量 5000 以上之高分子量體、及電介質損耗角正切在 0.002 以下之無機填充劑以及該無機填充劑之處理劑的樹脂組成物，其硬化物以及使用該組成物之介電常數與電介質損耗角正切均低且兼備有難燃性的預漬體，具有黏接性優異而表面粗糙度小的導體層之層合板，以及將其作成電路板的多層印刷電路板。

六、英文發明摘要

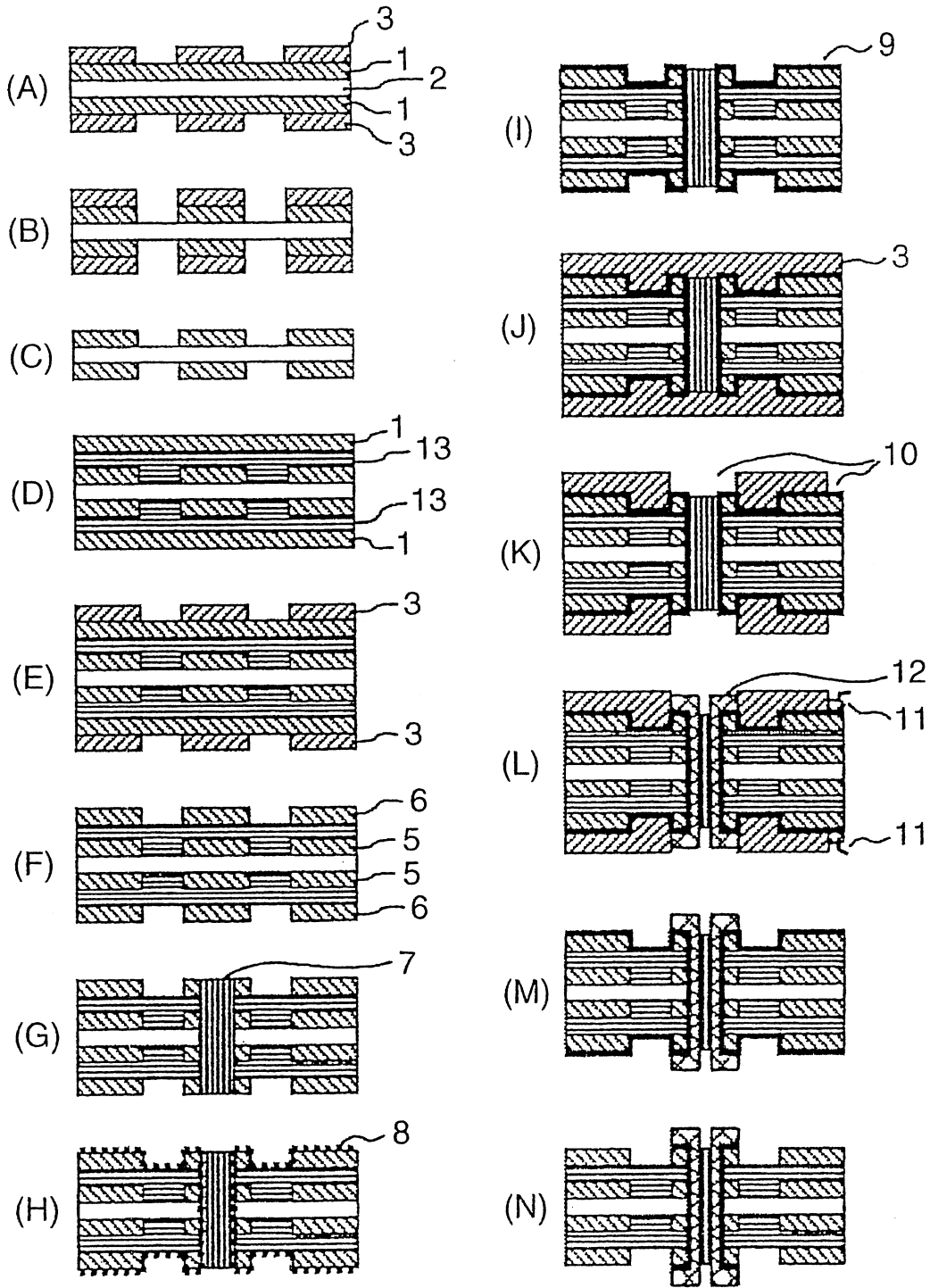
發明之名稱：

wherein R is a hydrocarbon skeleton, each of R¹s is a hydrogen atom or a hydrocarbon group, each of R², R³ and R⁴ is a hydrogen atom or an alkyl group, m is an integer of 1 to 4, and n is an integer of 2 or more, at least one high-molecular weight compound, an inorganic filler, and at least one treating agent for said inorganic filler; its cured product; and a prepreg, a laminate sheet having a conductor layer, and a multilayer printed wiring board obtained by processing the conductor layer of the laminate sheet into wiring.

第1圖



第2圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1	經電介質損耗角正切降低處理之銅箔		
2	樹脂基板	3	光阻
4	預漬體	5	內層電路
6	外層電路	7	通孔
8	電鍍觸媒	9	種膜
10	開孔部	11	電極
12	電鍍銅		

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(1)

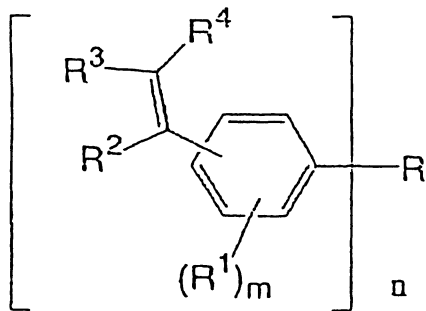
十、申請專利範圍

第 93127161 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 96 年 9 月 21 日修正

1. 一種樹脂組成物，係含有：可以下述一般式：



(式中，R 表示烴類骨架，R¹ 表示相同或不相同之氫原子或碳數 1 至 20 之烴基，R²、R³ 以及 R⁴ 表示相同或不相同之氫原子或碳數 1 至 6 之烴基，m 表示 1 至 4 之整數，n 表示 2 以上之整數)

所表示之具有複數個苯乙烯基的重量平均分子量 1000 以下之交聯成分、與

重量平均分子量 5000 以上之至少一種選自：丁二烯、異戊二烯、苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙烯基苯、丙烯酸酯、丙烯腈、N-苯基馬來醯亞胺以及 N-乙基馬來醯亞胺中之至少一種所成聚合物，可具有取代基的聚苯醚 (polyphenylene oxide) 以及具有脂環式構造的聚烯烴所成群中之至少一種高分子量體、與

電介質損耗角正切在 0.002 以下，且平均粒徑為 0.5 至 60 μm 之無機填充劑與

至少一種選自：二甲基乙基甲氧矽烷、甲基乙基二甲

(2)

氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、對苯乙烯基三甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯丙基三甲氧矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷、甲基二乙氧矽烷、三甲基甲氧矽烷、二甲基乙氧矽烷、三甲基乙氧矽烷、二甲基乙烯基乙氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷、二甲基二乙氧矽烷、甲基三甲氧矽烷、甲基乙烯基二甲氧矽烷、四甲氧矽烷、二苯基二甲氧矽烷、甲基三乙氧矽烷、苯基三甲氧矽烷、四乙氧矽烷、苯基三乙氧矽烷、甲基二甲氧矽烷、 γ -胺丙基三乙氧矽烷、N-(β -胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基矽烷、 γ -醯氧基三甲氧矽烷之處理劑，的樹脂組成物，

其為含有，交聯成份 5~95 重量份，

高分子量體 95~5 重量份，

使無機填充劑相對於交聯成份與高分子量體與無機填充劑之總量為 10vol%~65vol%，

交聯成份與高分子量體與無機填充劑之總量為 100 重量份，使處理劑為 0.01~5 重量份者。

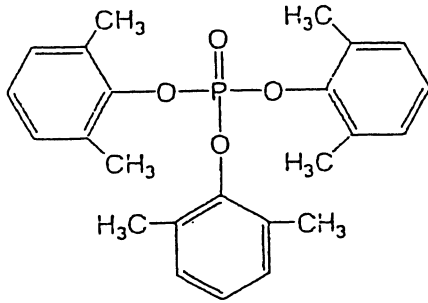
2. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中該處理劑係經載持在該無機填充劑之表面近旁。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之樹脂組成物，其中作為該處理劑至少含有 1 種具有可與多官能苯乙烯化合物進行化學性鍵結的官能基的反應型處理劑。

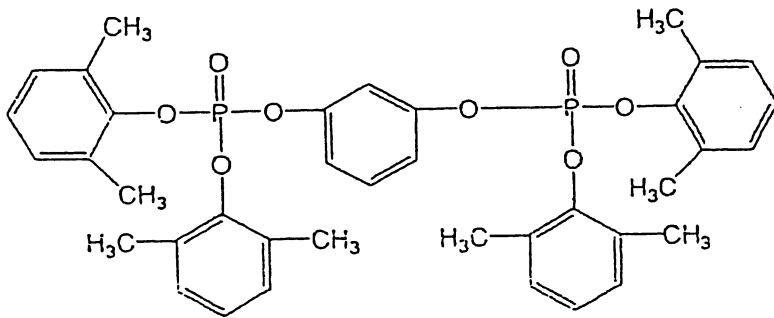
4. 如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物，其中作為

(3)

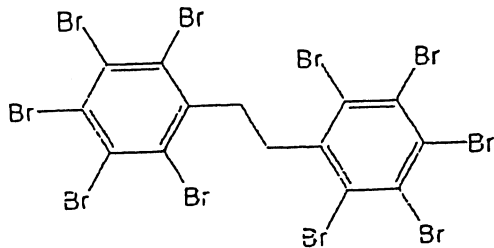
難燃劑進而含有至少可以下述一般式所表示的任一難燃劑



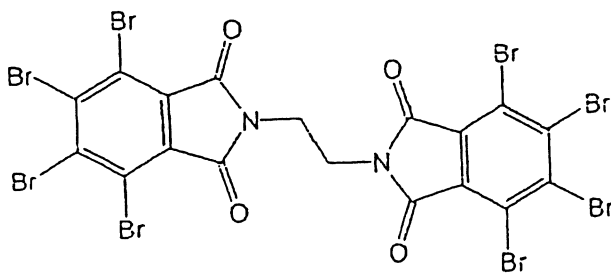
A



B



C



D

5. 一種具有如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物與玻璃布或玻璃不織布之預漬體。

6. 如申請專利範圍第 5 項之預漬體，其中該玻璃布及玻璃不織布係經該處理劑進行表面處理者。

7. 如申請專利範圍第 6 項之預漬體，其中該處理劑

(4)

係至少一種選自：二甲基乙烯基甲氧矽烷、甲基乙烯基二甲氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、對苯乙烯基三甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷之反應型處理劑。

8 如申請專利範圍第 5~7 項中任一項之預漬體，其中該玻璃布或玻璃不織布之電介質損耗正切為 0.002 以下。

9. 一種在如申請專利範圍第 5 項之預漬體之硬化物之兩面或單面具有導體層之層合板。

10. 如申請專利範圍第 9 項之層合板，其具有以該處理劑實施表面處理之導體層。

11. 如申請專利範圍第 10 項之層合板，其中該處理劑係至少一種選自：二甲基乙烯基甲氧矽烷、甲基乙烯基二甲氧矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧矽烷、乙烯基三乙氧矽烷、對苯乙烯基三甲氧矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧矽烷之反應型處理劑。

12. 一種將如申請專利範圍第 5 項之預漬體之硬化物作為絕緣層之多層印刷電路板

13. 一種單面具有如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物之層之附有樹脂層之導體箔。

14. 一種將如申請專利範圍第 1 項之樹脂組成物之硬化物作為絕緣層之多層印刷電路板。