

申請日期	90 3 30
案 號	00107758
類 別	C08G11/00

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

567202

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	新的矽氧烷聚合物的製備方法，該方法製備的矽氧烷聚合物，熱固性樹脂組合物，樹脂膜，絕緣材料貼合的金屬箔，金屬箔兩面貼合的絕緣膜，金屬貼合層壓板，多層金屬貼合層壓板和多層印刷電路佈線板
	英 文	
二、發明人	姓 名	1. 馬場 日南 (BABA, Hideo) 2. 高野 希 (TAKANO, Nozomu) 3. 宮內 一浩 (MIYAUCHI, Kazuhiro)
	國 籍	1. ~3. 日 本
	住、居所	1. 日本國栃木縣小山市中久喜 5-9-18 2. 日本國茨城縣下館市女方 240 紫水寮 3. 日本國茨城縣下館市女方 240 紫水寮
三、申請人	姓 名 (名稱)	日立化成工業股份有限公司 (HITACHI CHEMICAL COMPANY LTD.)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都新宿區西新宿 2 丁目 1 番 1 號
	代 表 人 姓 名	內崎 功

裝

訂

線

(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

- | | | |
|-------|------------|-------------|
| 1. 日本 | 2000/03/31 | 2000-101228 |
| 2. 日本 | 2000/08/11 | 2000-244573 |
| 3. 日本 | 2000/12/28 | 2000-399796 |

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

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明關於新的矽氧烷聚合物的製備方法，該方法製備的矽氧烷聚合物，熱固性樹脂組合物，樹脂膜，絕緣材料貼合金屬箔，金屬箔兩面貼合的絕緣膜，金屬貼合層壓板，多層金屬貼合層壓板和多層印刷電路佈線板。

發明背景

隨著個人電腦和移動電話的普及，要求用於它們的印刷電路佈線板高密度化，在這種情況下，要求印刷電路佈線板和金屬貼合層壓板有比目前更優異的可靠性，特別是要求提高和耐熔流性直接有關的耐熱性，低吸濕性和低應力性，直接影響層間裝配時的連接可靠性的低熱膨脹性等。

目前使用無機材料實現了的優異的耐熱型，低吸濕性和低熱膨脹率，而且爲了實現價格低，同時具有耐熱型和低吸濕性，研究了有效地利用有機材料和無機材料兩者的優點，作爲這種方法，例如可以舉出使用矽烷偶合劑等表面處理劑的方法。矽烷偶合處理劑在能夠水解的烷氧基中具有結合有機官能基的結構，由於烷氧基和無機材料表面反應及有機官能基和有機聚合物反應，可以將無機材料和有機材料結合起來，因此具有提高無機材料和有機聚合物的緊密性的效果。

各領域對於提高無機材料和有機聚合物緊密性性質的利用和應用，特別是對於提高無機材料和有機聚合物介面粘接性進行了研究，例如作爲提高無機材料和有機聚合物介面粘接性的方法，通常是調整矽烷偶合劑中的有機官能基的種類和數量，提高和有機聚合物反應性的方法(特開昭 63-230729 公報，特公昭 62-40368 公報)，但是僅僅提高了有機聚合物的反應性，形成堅硬的層，很難降低在介面處產生的殘留應力，還不能期望顯著提高粘接性。

作爲降低介面殘留應力的改進方法，雖然有在表面處理劑中同時加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

入降低應力的長鏈聚矽氧烷的方法(特開平 3-62845 公報, 特開平 3 - 287869 公報), 但是在通常處理條件下, 表面處理劑和長鏈矽氧烷的反應性非常低, 而且一般的長鏈聚矽氧烷中沒有和無機材料反應的烷氧基, 由於長鏈聚矽氧烷中的甲基的疏水性的影響, 產生介面的高粘接性是非常困難的。

因此特開平 1-204953 公報的特徵是公開了兼有和無機材料反應的烷氧基及與有機聚合物反應的有機官能基的鏈狀聚矽氧烷, 但是這種鏈狀聚矽氧烷當鏈較長時, 由於甲基等疏水基團的排列方向, 因此, 聚矽氧烷鏈在無機材料的表面橫向排列的可能性高, 很難向樹脂中插入鏈, 而且因為在很多地方由於無機材料的物理吸附, 容易形成堅硬的層, 由於鏈的長度實現合適的介面低應力化是困難的。

另外長鏈聚矽氧烷由於物理吸附作用容易形成大環狀, 這種大環狀吸附物可能是引起有機聚合物固化物物性降低的原因, 作為解決上述問題的方法, 使用玻璃等基材預浸漬, 公開了利用有既能夠和無機材料表面的羥基反應的官能基, 又能夠和有機聚合物反應的有機官能基各一個以上的, 能夠預先進行三維縮合反應的矽氧烷聚合物作為分散劑及基材表面處理劑的效果(特開平 10-121363 公報, 特開平 11-60951 公報, 特開平 11-106530 公報)。

在這種狀況下, 為了適應半導體搭載用基板等佈線的高密度化要求, 期望出現可以形成膜, 不是基材而是樹脂本身兼有優異的低應力性和低熱膨脹率的樹脂組合物和由該樹脂組合物形成的膜等的新材料。

本發明以提供具有無機材料和有機材料各自的優點的新材料為目的, 為實現優異的耐熱性和低吸濕性, 以提供可能含有多量的無機成分的, 兼有優異的耐熱性和低吸濕性的新材料為課題。

根據目前僅使用矽烷偶合劑和長鏈聚矽氧烷化合物等發現的困難, 本發明提供和無機材料的反應性、無機材料的分散性、和有機聚合物的反應性優異的, 而且能夠形成膜的新的矽氧烷聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

另外本發明還提供兼有優異的低應力性和低熱膨脹率的新的樹脂組合物，使用該樹脂組合物實現高可靠性的樹脂膜，絕緣材料貼合的金屬箔及金屬箔貼合的層壓板。

本發明還提供對於全部樹脂無機填充劑含量高，而且伸長率大的新的樹脂組合物，使用該樹脂組合物實現高可靠性的樹脂膜，絕緣材料貼合的金屬箔及金屬箔貼合的層壓板。

本發明還提供兼有優異的低熱膨脹率和高斷裂應力的新的樹脂組合物，使用該樹脂組合物實現高可靠性的樹脂膜，絕緣材料貼合的金屬箔及金屬箔貼合的層壓板。

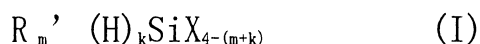
本發明還提供對於全部樹脂無機填充劑含量高，而且是高斷裂應力的新的樹脂組合物，使用該樹脂組合物實現高可靠性的樹脂膜，絕緣材料貼合的金屬箔及金屬箔貼合的層壓板。

本發明還提供兼有優異的低熱膨脹率和非常好粘接性的新的樹脂組合物，使用該樹脂組合物實現高可靠性的樹脂膜，絕緣材料貼合的金屬箔及金屬箔貼合的層壓板。

本發明還提供對於全部樹脂無機填充劑含量高，而且有非常好粘接性的新的樹脂組合物，使用該樹脂組合物實現高可靠性的樹脂膜，絕緣材料貼合的金屬箔及金屬箔貼合的層壓板。

本發明關於以下(1)-(59)各項。

(1)矽氧烷聚合物的製造方法，其特徵是將化學式(I)：



(式中 X 表示可以水解縮合的基團，例如氯，溴等鹵素或-OR，此處 R 表示碳原子數 1-4 的烷基，碳原子數 1-4 的烷基羰基；R' 表示非反應性基團，例如碳原子數 1-4 的烷基，苯基等的芳基，k 表示 1 或 2，m 表示 0 或 1，m+k 表示 1 或 2)表示的矽烷化合物 35-100 摩爾%，和化學式(II)：



(式中 X 表示可以水解縮合的基團，例如氯，溴等鹵素或-OR，此處 R 表

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (4)

示碳原子數 1-4 的烷基，碳原子數 1-4 的烷基羰基；R' 表示非反應性基團，例如碳原子數 1-4 的烷基，苯基等的芳基，n 表示 0-2 的整數) 表示的矽烷化合物 65-0 摩爾%進行水解縮合反應，然後和氫甲矽烷化試劑進行氫甲矽烷化反應。

(2) (1) 中記載的矽氧烷聚合物的製造方法，其特徵是(1)中化學式(I)的 $m+k$ 是 1 的矽烷化合物或化學式(2)的 n 是 1 以下矽烷化合物的總量為全部矽烷化合物的 3-100 摩爾%。

(3) (1) 或(2)任何一項中記載的矽氧烷聚合物的製造方法，其特徵是氫甲矽烷化試劑是有雙鍵及樹脂固化性官能基的化合物。

(4) (3) 中記載的矽氧烷聚合物的製造方法，其特徵是氫甲矽烷化試劑中雙鍵以外的官能基是環氧基或氨基。

(5) (1)-(4) 中任何一項記載的方法製造的矽氧烷聚合物。

(6) 含有(5)記載的矽氧烷聚合物的熱固性樹脂組合物，其中對於矽氧烷聚合物中的樹脂固化性官能基，含有 0.2-1.5 當量的固化劑，相對矽氧烷聚合物 100 重量份，含有無機填充劑 100-2000 重量份。

(7) (6) 記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是相對上述矽氧烷聚合物 100 重量份，還含有 0.1-30 重量份的兩末端用甲矽烷基改性的彈性體。

(8) (6) 或(7)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是相對上述矽氧烷聚合物 100 重量份，還含有 0.01-9 重量份的有多個反應性的胺化合物。

(9) 熱固性樹脂組合物，其中含有(5)記載的矽氧烷聚合物和環氧改性矽油的重量比(前者/後者)=100/0-0.1/99.9，相對矽氧烷聚合物和環氧改性矽油中的樹脂固化官能基含有 0.2-1.5 當量固化劑，而且相對(5)記載的矽氧烷聚合物和環氧改性的矽油總量 100 重量份，含有 100-2000 重量份無機填充劑。

(10) 熱固性樹脂組合物，其中含有非樹脂固化性矽氧烷聚合物和環氧改性的矽油的重量比(前者/後者)=100/0-0.1/99.9，相對環氧改性的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

矽油中的環氧基含有 0.2-1.5 當量固化劑，而且對於非樹脂固化性矽氧烷聚合物和環氧改性的矽油總量 100 重量份含有 100-2000 重量份無機填充劑。

(11) (9)或(10)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是對於(5)記載的矽氧烷聚合物和環氧改性矽油總量 100 重量份還含有 0.1-30 重量份的兩末端用甲矽烷基改性的彈性體。

(12) (9)-(11)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是對於(5)記載的矽氧烷聚合物和環氧改性矽油總量 100 重量份還含有 0.01-9 重量份的有多個反應性的胺化合物。

(13) (9)-(12)中任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化劑中含有胺化合物，對於樹脂固化官能基，固化劑是過量的。

(14) (9)-(13)中任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵固化劑中含有苯酚類固化劑。

(15) (9)-(14)中任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵固化劑中含有是苯酚類固化劑和胺化合物。

(16)熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

(17)熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

(18)熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且固化物的拉伸試驗的伸長率為 1.0%以上。

(19)熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且固化物的斷裂應力 2MPa 以上。

(20) (19)記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的拉伸試驗的伸長率為 1.0%以上。

(21)熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且在固化物上貼合導體層，固化後和導體層之間的剝離強度為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (b)

0.5kN/m 以上。

(22) (21) 記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的拉伸試驗的伸長率為 1.0% 以上。

(23) (21) 記載的熱固性樹脂組合物，其特徵固化後的斷裂應力 2MPa 以上。

(24) 含有無機填充劑的 (16) - (23) 任何一項記載的熱固性樹脂組合物。

(25) (24) 記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有 (5) 記載的熱固性樹脂，固化劑和無機填充劑作為必要成份，對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量為 100 重量份以上。

(26) (24) 或 (25) 任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是對於熱固性樹脂的樹脂固化官能基含有 0.2-1.5 當量的固化劑。

(27) (24) - (26) 任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是對於熱固性樹脂 100 重量份含有 100-2000 重量份無機填充劑。

(28) (24) - (27) 任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有作為熱固性樹脂的 (5) 記載的矽氧烷聚合物。

(29) 熱固性樹脂組合物，其特徵是以熱固性樹脂，固化劑和無機填充劑為必要成份的熱固性樹脂組合物，而且對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量為 100 重量份以上，固化物的伸長試驗的伸長率為 1.0% 以上。

(30) 熱固性樹脂組合物，其特徵是以熱固性樹脂，固化劑和無機填充劑為必要成份的熱固性樹脂組合物，而且對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量為 100 重量份以上，固化物的斷裂應力為 2MPa 以上。

(31) (30) 記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的伸長試驗的伸長率為 1.0% 以上。

(32) (30) - (31) 任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有兩末端矽烷基改性的彈性體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

(33) (30)-(32)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有作為熱固性樹脂的(5)記載矽氧烷聚合物和環氧改性的矽油。

(34) (30)-(33)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有作為熱固性樹脂的環氧改性矽油和非樹脂固化性矽氧烷聚合物的混合物。

(35) (30)-(34)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是環氧改性矽油和非樹脂固化性矽氧烷聚合物的混合物 100 重量份中，非樹脂固化性矽氧烷聚合物為 0.1-10 重量份。

(36) 熱固性樹脂組合物，其特徵是對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量為 100 重量份以上，固化物和導體層之間的剝離強度為 0.25kN/m 以上。

(37) 熱固性樹脂組合物，其特徵是對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量為 100 重量份以上，固化物和導體層之間的剝離強度為 0.5kN/m 以上。

(38) (36)或(37)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的伸長試驗的伸長率為 1.0%以上。

(39) (36)-(38)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的斷裂應力為 2MPa 以上。

(40) (36)-(39)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有多個反應性基的胺類化合物。

(41) (29)-(40)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量為 800 重量份以上。

(42) (41)記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是對於樹脂固化性官能基含有 0.2-1.5 當量的固化劑。

(43) (41)或(42)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有作為熱固性樹脂的(5)記載的矽氧烷聚合物。

(44) (41)-(43)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

(45) 熱固性樹脂組合物，其特徵是以熱固性樹脂，固化劑和無機填充劑作為必要成份的熱固性樹脂組合物，其中對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑以 F(重量)表示，該組合物的固化後的拉伸試驗的拉伸率以 X(%)表示，其 $F \times X > 800$ 。

(46) (45)記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

(47) (45)或(46)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的伸長試驗的伸長率為 1.0%以上。

(48) (45)-(47)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是對於熱固性樹脂的樹脂固化性官能基含有 0.2-1.5 當量的固化劑。

(49) (45)-(48)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是對於熱固性樹脂 100 重量份含有 100-2000 重量份的無機填充劑。

(50) (45)-(49)任何一項記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有作為熱固性樹脂的樹脂的(5)記載的矽氧烷聚合物。

(51) 使用(6)-(50)任何一項記載的熱固性樹脂組合物製備的樹脂膜。

(52) 由(6)-(50)任何一項記載的熱固性樹脂組合物構成的層貼合到金屬箔的一面為特徵的絕緣材料貼合金屬箔。

(53) 由(6)-(50)任何一項記載的熱固性樹脂組合物構成的層的兩面層壓金屬箔而成的兩面貼合金屬箔的絕緣膜。

(54) 將 2 片(52)記載的絕緣材料貼合金屬箔的熱固性樹脂組合物層層壓為一體為特徵的兩面金屬箔貼合絕緣膜。

(55) 金屬貼合層壓板，其特徵是在芯材一面或兩面貼合絕緣樹脂層，在絕緣樹脂層面層壓金屬層構成金屬貼合層壓板，作為絕緣樹脂層使用(6)-(50)任何一項記載的熱固性樹脂組合物構成的樹脂層。

(56) (55)記載的金屬箔貼合絕緣膜，其特徵是使用銅作為金屬層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (q)

(57) 多層金屬貼合層壓板，其中內層電路板的電路上貼合(6)-(50)任何一項記載的熱固性樹脂組合物構成的樹脂層，在該樹脂層上貼合金屬層。

(58) (57)記載的多層金屬貼合層壓板，其特徵是使用銅作為金屬層。

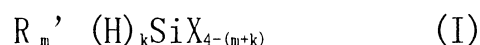
(59) 多層印刷電路佈線板，其中內層電路板的電路上貼合(6)-(50)任何一項記載的熱固性樹脂組合物構成的樹脂層，在該樹脂層上形成電路圖形。

本發明的新矽氧烷聚合物，無機填充劑的分散性好。另外，含這種新矽氧烷聚合物的樹脂組合物的無機填充劑的填充量可以提高，固化後的熱膨脹係數小，可以製成在拉伸試驗中伸長率大的樹脂膜或樹脂層。

用本發明的低應力低熱膨脹熱固性樹脂組合物可以製作低應力和低熱膨脹率都具有的現有技術中沒有的材料。而且，按照本發明，可以製作膜等樹脂固化物的優良拉伸性和低熱膨脹率相容的材料。而且，根據本發明，可以製作低熱膨脹率和高粘接性相容的材料。但是，本發明能夠提供高可靠性的樹脂膜、絕緣材料貼合的金屬箔和金屬箔貼合的層壓板。再者，用這種低熱膨脹熱固性樹脂組合物製造的樹脂膜和樹脂層作為絕緣材料諸特性優良，例如，具備晶片搭載基板等適宜使用的應力緩和機能，可作為絕緣層等使用。

本申請已由同一申請人在日本提出申請，即 2000-101228 號(申請日為 2000 年 3 月 31 日)、2000-244573 號(申請日為 2000 年 8 月 11 日)和 2000-399796 號(申請日為 2000 年 12 月 28 日)，根據優先權要求，這些申請說明書記載的技術內容引入本申請參考。

本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物是化學式(I)：



(式中 X 表示可以水解縮合的基團，例如氯，溴等鹵素或-OR，此處 R 表示碳原子數 1-4 的烷基，碳原子數 1-4 的烷基羰基；R' 表示非反應性基

五、發明說明 (10)

團，例如碳原子數 1-4 的烷基，苯基等的芳基，k 表示 1 或 2，m 表示 0 或 1，m+k 表示 1 或 2) 表示的矽烷化合物和氫甲矽烷化試劑反應得到的。化學式(I)的矽烷化合物水解縮合形成含有 Si-H 的矽氧烷縮合體，含有 Si-H 的矽氧烷縮合體的 Si-H 基和氫甲矽烷化試劑之間進行甲矽烷化反應，導入樹脂固化性官能基，得到矽氧烷聚合物。

在化學式(I)的含有 Si-H 基的矽烷化合物中可以同時使用化學式(II)表示的矽烷化合物：



(式中 R' 和 X 和化學式(I)中的定義相同，n 表示 0-2 的整數)

上述化學式(I)的含有 Si-H 基的矽烷化合物，具體是：

HCH₃Si(OCH₃)₂、HC₂H₅Si(OCH₃)₂、
H₃CH₇Si(OCH₃)₂、HC₄H₉Si(OCH₃)₂、
HCH₃Si(OC₂H₅)₂、HC₂H₅Si(OC₂H₅)₂、
HC₃H₇Si(OC₂H₅)₂、HC₄H₉Si(OC₂H₅)₂、
HCH₃Si(OC₃H₇)₂、HC₂H₅Si(OC₃H₇)₂、
HC₃H₇Si(OC₃H₇)₂、HC₄H₉Si(OC₃H₇)₂、
HCH₃Si(OC₄H₉)₂、HC₂H₅Si(OC₄H₉)₂、
HC₃H₇Si(OC₄H₉)₂、HC₄H₉Si(OC₄H₉)₂、等的烷基二烷氧基矽烷和：

H₂Si(OCH₃)₂、H₂Si(OC₂H₅)₂、
H₂Si(OC₃H₇)₂、H₂Si(OC₄H₉)₂、等的二烷氧基矽烷和：

HPhSi(OCH₃)₂、HPhSi(OC₂H₅)₂、HPhSi(OC₃H₇)₂、HPhSi(OC₄H₉)₂、

等的苯基二烷氧基矽烷(Ph 僅僅表示苯基，以下同)和：

H₂Si(OCH₃)₂、H₂Si(OC₂H₅)₂、H₂Si(OC₃H₇)₂、H₂Si(OC₄H₉)₂、

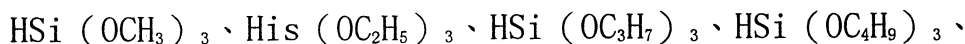
二烷氧基矽烷等的有 2 個官能度的矽烷化合物，(以下矽烷化合物中的官能度是有縮合反應性的官能基)及以下的三烷氧基矽烷等的有 3 個官能度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

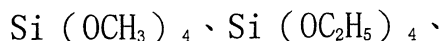
訂

五、發明說明 (11)

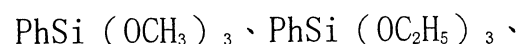
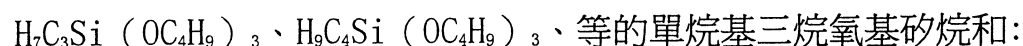
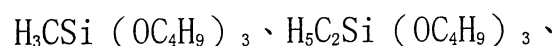
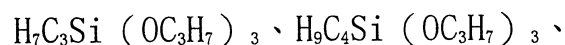
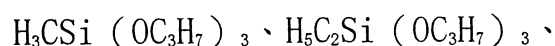
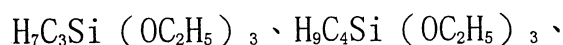
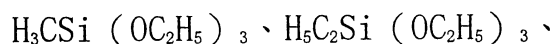
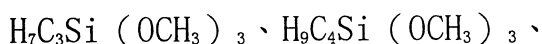
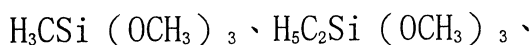
的矽烷化合物：



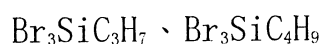
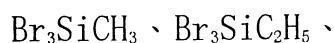
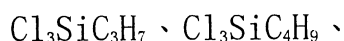
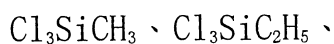
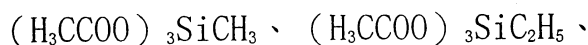
作為化學式(II)表示的矽烷化合物，具體是：



$\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4、\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、等的四烷氧基矽烷等的有 4 個官能度的矽烷和：



$\text{PhSi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3、\text{PhSi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 等的苯基三烷氧基矽烷(Ph 僅僅表示苯基，以下同)和：

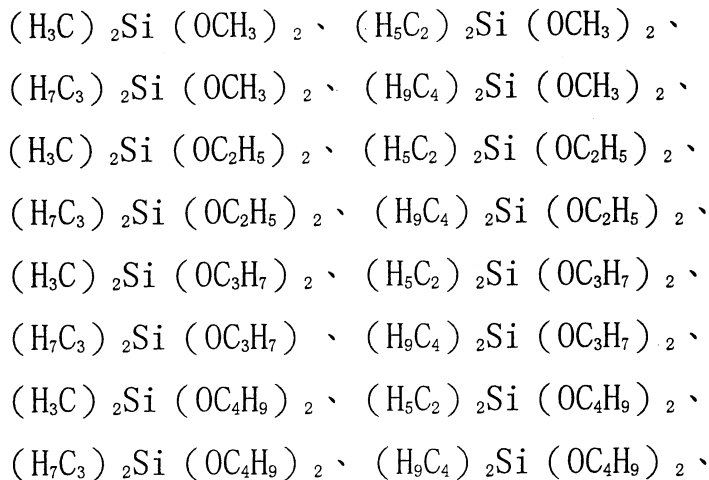


等的單烷基三鹵代矽烷等有 3 個官能度的矽烷化合物和：

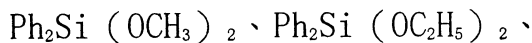
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

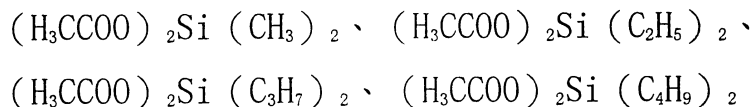
五、發明說明(、))



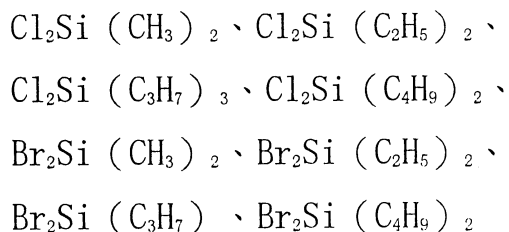
等的二烷基二烷氧基矽烷和：



等的二苯基二烷氧基矽烷和：



等的二烷基二乙酰氧基矽烷和：



等的烷基二鹵代矽烷等有 2 個官能度的矽烷化合物。

本發明使用上述化學式(I)表示的含有 Si-H 的矽烷化合物作為必要

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

成分，上述化學式(II)表示的矽烷化合物作為非必要成份，作為上述化學式(I)或(II)中的可以水解縮合的基團，從反應性考慮，優選烷氧基，作為上述化學式(I)表示的含有 Si-H 的矽烷化合物，特別優選三烷氧基矽烷或單烷基二烷氧基矽烷；作為上述化學式(II)表示的矽烷化合物，特別優選四烷氧基矽烷，單烷基三烷氧基矽烷或二烷基二烷氧基矽烷。當製造聚合度大的矽氧烷聚合物時，作為化學式(I)表示的矽烷化合物，優選含有 3 個官能度的矽烷化合物，使用化學式(II)表示的矽烷化合物時，優選含有 4 個官能度或 3 個官能度的化學式(II)表示的矽烷化合物。

在本發明矽氧烷聚合物的製造方法中，對於矽烷化合物的總量，配合含有 Si-H 的矽烷化合物 35 摩爾%以上；對於矽烷化合物的總量優選使用化學式(I)表示的含有 Si-H 的矽烷化合物 35-100 摩爾%(更優選 35-85 摩爾%)及化學式(II)表示的矽烷化合物 0-65 摩爾%(更優選 15-65 摩爾%)的比例。

本發明的矽氧烷聚合物優選三維交聯的矽氧烷聚合物，為此在全部矽烷化合物中優選含有 3-100 摩爾%3 官能度以上的矽烷化合物，特別優選全部矽烷化合物中含有 3-75 摩爾%3 官能度以上的矽烷化合物。而且優選矽烷化合物中有 15-100 摩爾%4 官能度矽烷化合物或 3 官能度矽烷化合物，更優選 20-85 摩爾%4 官能度矽烷化合物或 3 官能度矽烷化合物。即化學式(II)表示的矽烷化合物中優選使用 2 官能度矽烷化合物 0-85 摩爾%，更優選 0-80 摩爾%的比例。特別優選化學式(II)表示的矽烷化合物中 4 官能度矽烷化合物為 15-100 摩爾%，更優選 20-100 摩爾%，3 官能度矽烷化合物 0-85 摩爾%，更優選 0-80 摩爾%，以及 2 官能度矽烷化合物 0-85 摩爾%，更優選 0-80 摩爾%。

2 官能度矽烷化合物超過 85 摩爾%時，矽氧烷聚合物的鏈增長，甲基等疏水性基團在烷基材料表面橫向排列的可能性高，容易形成堅硬的層，低應力化是困難的。

本發明的矽氧烷聚合物是使用上述化學式(I)表示的含有 Si-H 的矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (14)

烷化合物和化學式(II)表示的矽烷化合物水解縮合，然後和氫甲矽烷化試劑反應製造的。此時作為水解縮合催化劑，優選使用鹽酸、硫酸、磷酸、硝酸、氫氟酸等無機酸；草酸，馬來酸，磺酸，甲酸等有機酸，也可以使用氨水，三甲基銨等鹼性催化劑。這種水解縮合催化劑的用量對於化學式(I)表示的含有 Si-H 的矽烷化合物和化學式(II)表示的矽烷化合物適量即可，但是對於化學式(I)表示的含有 Si-H 的矽烷化合物和化學式(II)表示的矽烷化合物總量 1 摩爾時，使用 0.001-10 摩爾的範圍是合適的。作為氫甲矽烷化催化劑，可以使用鉑、鈀、銻等過度金屬化合物，特別優選使用氯鉑酸等的鉑化合物，也可以使用過氧化鋅、過氧化鈣、過氧化氫、二叔丁基過氧化物、過氧化鋁、過氧化鈉、過氧化鉛、過氧化鋇等過氧化物，另外也可以使用叔胺、磷化氫。這種氫甲矽烷化催化劑，對於化學式(I)表示的含有 Si-H 的矽烷化合物的 Si-H 基 1 摩爾，優選使用 0.0000001-0.0001 範圍。

本發明的氫甲矽烷化試劑含有乙烯基等能夠進行氫甲矽烷化反應的雙鍵，環氧基和氨基等的樹脂固化官能基。樹脂固化性官能基是和有機化合物或無機化合物反應或互相反應的官能基。此處作為這種官能基，可以是和固化劑或交聯劑反應的反應性有機基團，自固化反應的反應性有機基團，和無機填充劑表面存在的官能基反應或互相反應的有機基團及和羟基反應的基團等等。具體地說，作為有環氧基的氫甲矽烷化試劑，可以使用烯丙基縮水甘油醚等，另外作為有氨基的氫甲矽烷化試劑，可以使用烯丙基胺、鹽酸烯丙基胺、氨基乙基丙烯酸酯等氨基烷基丙烯酸酯、氨基乙基甲基烯丙酸酯等的氨基烷基甲基丙烯酸酯。這種氫甲矽烷化試劑的用量，對於化學式(I)表示的含有 Si-H 的矽烷化合物的 Si-H 基優選為 0.1-2 當量範圍，更優選 0.5-1.5 當量，特別優選 0.9-1.1 當量。

上述水解縮合，氫甲矽烷化反應優選在甲醇、乙醇等醇類溶劑；乙二醇單甲醚，等醚類溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮等酮類溶劑；N,N-二甲基甲酰胺等為胺類溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族烴類溶劑；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

乙酸乙酯等酯類溶劑；丁腈等為腈類溶劑中進行，這些溶劑可以單獨使用，也可以數種一起以混合溶劑使用。另外上述水解縮合雖然可以不加水在大氣環境下進行，但是優選添加水，加水的量雖然可以適當決定，在很多情況下考慮塗布液的保存穩定性降低等問題，添加水的數量對於上述矽烷化合物總量 1 摩爾，優選 0-5 摩爾，特別是 0.5-4 摩爾範圍。

上述條件下製造矽氧烷聚合物，調整配合量可以避免凝膠化，優選使用矽氧烷聚合物溶解在和上述反應溶劑相同的溶劑中的操作方法。因此優選使用上述反應的生成溶液，從反應生成溶液中分離出矽氧烷聚合物，也可以重新溶解在上述溶劑中。

本發明的矽氧烷聚合物雖然是三維交聯的，但不是完全固化或凝膠化的產品，為了控制本發明矽氧烷聚合物的聚合，可控制其在反應溶劑中的溶解程度，因此樹脂固化性矽氧烷聚合物的製造，保存和使用時，其溫度優選在常溫以上，200℃以下，更優選在 150℃以下。

為了製造本發明的矽氧烷聚合物，可以將含有 Si-H 基的矽氧烷聚合物作為中間體製備，含有該 Si-H 基的矽氧烷聚合物的 Si-H 基，可以用含有 Si-H 基的 2 官能度矽氧烷單元(HR' SiO_{2/2})或(H₂SiO_{2/2}) (式中 R' 和上述相同，矽氧烷聚合物中的 R' 可以相同，也可以不同，以下同樣)或含有 Si-H 基的 3 官能度矽氧烷單元(HSiO_{3/2})導入。

本發明矽氧烷聚合物的聚合度優選 3 以上，7000 以下，考慮作為溶液使用時的效率，優選聚合度 2000 以下，特別優選聚合度 3-500 的範圍。在這種矽氧烷聚合物的側鏈和末端，存在由於 Si-H 基的氫甲矽烷化反應導入的樹脂固化性官能基。矽氧烷聚合物的聚合度根據聚合物的分子量(低聚合度的情況)計算，或根據凝膠滲透色譜法，以標準聚苯乙烯或聚乙二醇為內標，由測定的數均分子量計算出來。

另外在製造矽氧烷聚合物時，如上所述製備矽氧烷聚合物，再加入氫甲矽烷化試劑進行氫甲矽烷化反應，氫甲矽烷化試劑和上述矽烷化合物同時添加，和矽烷化合物水解縮合同時添加或在此期間添加，都可以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

進行氫甲矽烷化反應。

含有上述樹脂固化性官能基的矽氧烷聚合物(本發明中稱為樹脂固化性矽氧烷聚合物)的熱固性樹脂組合物中可以大量配合無機填充劑。作為無機填充劑的種類沒有特別的限制，例如可以使用碳酸鈣，氧化鋁，氧化鈦，雲母，碳酸鋁，氫氧化鋁，矽酸鎂，矽酸鋁，二氧化矽，玻璃短纖維，硼酸鋁纖維和碳化矽纖維等各種纖維，也可以數種一起使用。對於無機填充劑的性狀，粒徑沒有特別的限制，通常 $0.001-50\mu\text{m}$ 適用於本發明， $0.01-10\mu\text{m}$ 更合適。這些無機填充劑的配合量，對於樹脂固化性矽氧烷聚合物 100 重量份，優選 100-2000 重量份，特別優選 300-1500 重量份，無機填充劑過少，有熱膨脹係數大的傾向，無機填充劑過多，有成膜困難的傾向。

含有本發明矽氧烷聚合物的熱固性樹脂組合物的固化劑，可以是和矽氧烷聚合物的樹脂固化性官能基反應(固化)的化合物，沒有特別的限制，例如樹脂固化性官能基是環氧基時，可以適用胺類固化劑或苯酚類固化劑等通常在環氧樹脂中適用的固化劑。作為環氧樹脂適用的固化劑，優選多官能度的苯酚類化合物，作為多官能度的苯酚類化合物，有雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、間苯二酚、鄰苯二酚等多元酚。另外可以使用這種多元酚、苯酚、甲酚等一元酚化合物和甲醛反應得到的熱塑性酚醛樹脂等。多官能酚可以被溴等鹵素取代。固化劑的使用量，對於矽氧烷聚合物的固化官能基 1 當量，優選使用 0.2-1.5 當量，特別優選 0.5-1.2 當量。為了提高固化物和金屬的粘接性，優選使用環氧樹脂用固化劑中的胺類化合物，優選使用過量的固化劑。這種胺類化合物有粘合增強劑的作用，具體實例見以下記載。考慮耐熱性等其他特性和粘接性的平衡，對於矽氧烷聚合物中的樹脂固化性官能基 1 當量，優選使用含胺類固化劑 1.0-1.5 當量，特別優選 1.0-1.2 當量。

另外可以與固化劑一起加入固化促進劑，例如在樹脂固化性官能基是環氧基時，通常使用咪唑化合物等，本發明也可以使用這種化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

封

五、發明說明 (A)

作為固化促進劑使用的咪唑化合物的具體實例，可以舉出咪唑、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-苯基咪唑啉、2-十一烷基咪唑啉、2-十七烷基咪唑啉、2-異丙基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-異丙基咪唑啉、2,4-二甲基咪唑啉、2-苯基-4-甲基咪唑啉等。為了充分發揮固化促進劑的效果，對於矽氧烷聚合物 100 重量份，優選使用 0.01 重量份以上，從熱膨脹率和伸長率的觀點，優選 10 重量份以下。

含有本發明矽氧烷聚合物的熱固性樹脂組合物按照需要可以加入兩末端甲矽烷基改性的彈性體。在熱固化性樹脂組合物中加入了兩末端甲矽烷基改性的彈性體的樹脂固化物的斷裂應力大，可以提高操作性。本發明中作為兩末端甲矽烷基改性的彈性體是重均分子量 3000-10 萬的長鏈彈性體，其主鏈的兩末端有烷氧基甲矽烷基，對於彈性體的主鏈沒有特別的限制，可以使用有聚異丁烯和聚丙烯等聚烯烴，聚環氧丙烷等聚醚，丁二烯橡膠或丙烯酸橡膠等主鏈骨架的彈性體。烷氧基甲矽烷基在 Si 上可以結合 1-3 個烷氧基，結合 Si 的烷氧基中的碳原子數優選 1-4 個。作為兩末端甲矽烷基改性的彈性體，例如可以使用 SAT200 (兩末端甲矽烷基改性劑的醚，鍾淵化學工業株式會社製造，商品名)，EP103S、EP303S (兩末端甲矽烷基改性的聚異丁烯，鍾淵化學工業株式會社製造，商品名) 等。兩末端甲矽烷基改性的彈性體的用量，對於矽氧烷聚合物 100 重量份，優選 0.1-30 重量份，不足 0.1 重量份時很難發現效果，超過 30 重量份時，有熱膨脹率變大的傾向。

本發明的熱固性樹脂組合物可以在本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物中一起使用有環氧基的矽油 (本發明中稱為環氧改性矽油)，樹脂固化性矽氧烷聚合物和環氧改性矽油的配合比例，優選對於其合計 100 重量份使用樹脂固化性矽氧烷聚合物 0.1 重量份以上，從熱膨脹，率伸長率和斷裂應力的觀點考慮，優選樹脂固化性矽氧烷聚合物 5 重量份以上，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

特別優選 20 重量份以上。另外從伸長率和斷裂應力的觀點考慮，樹脂固化性矽氧烷聚合物和環氧改性矽油的配合比例，優選對於其合計 100 重量份使用環氧改性矽油 5 重量份以上，特別優選 40 重量份以上。樹脂固化性矽氧烷聚合物不足 0.1 重量份時，無機填充劑的分散性有降低的傾向。樹脂固化性矽氧烷聚合物和環氧改性矽油的配合比例，可以根據熱膨脹係數和伸長率的值，按照需要決定。即樹脂固化性矽氧烷聚合物的配合比大時，熱膨脹係數小；環氧改性矽油配合比增加，伸長率可能變大。此處環氧改性矽油是其側鏈含有環氧基官能基的鏈狀聚矽氧烷化合物，其 25℃ 時的黏度為 10^{-2} – 10^3 Pa·S 範圍，本發明的黏度是使用東京計器(株)製造的黏度計於 25℃ 測定的。環氧改性矽油的環氧當量優選 150–5000，特別優選 300–1000。

上述含有環氧改性矽油的熱固性樹脂組合物，可以使用不含有樹脂固化性官能基的矽氧烷聚合物(本發明中稱為非樹脂固化性矽氧烷聚合物)代替本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物的一部分或全部。使用非樹脂固化性矽氧烷聚合物時，非樹脂固化性矽氧烷聚合物的配合量，對於環氧改性矽油和矽氧烷聚合物合計 100 重量份，優選 30 重量份以下，非樹脂固化性矽氧烷聚合物超過 30 重量份時，樹脂固化物的伸長率有降低的傾向。

作為非樹脂固化性矽氧烷聚合物含有從 2 官能度矽氧烷單位($R_2SiO_{2/2}$)、3 官能度矽氧烷單元($RSiO_{3/2}$) (式中 R 是有機基團，矽氧烷聚合物中的 R 可以相同或不同) 及 4 官能度的矽氧烷單元($SiO_{4/2}$) 中選擇出的至少一種矽氧烷單位，並且末端有一個以上的和羟基反應的官能基，聚合度優選 2–7000，更優選 2–100，特別優選 2–70。作為上述 R 是碳原子數 1–4 的烷基、苯基等芳香基、作為和羟基反應的官能基是矽烷醇基、碳原子數 1–4 的烷氧基、碳原子數 1–4 的乙氧基、氯等溴以外的鹵素。

所述非樹脂固化性矽氧烷聚合物可以用上述化學式(II)表示的矽烷化合物水解縮合得到，作為合成上述非樹脂固化性矽氧烷聚合物使用的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

上述化學式(II)表示的矽烷化合物，使用 4 官能度矽烷化合物或 3 官能度矽烷化合物作為必要成份，根據需要適當使用 2 官能度矽烷化合物。特別是作為 4 官能度矽烷化合物優選使用四烷氧基矽烷，作為 3 官能度矽烷化合物優選使用單烷基三烷氧基矽烷，作為 2 官能度矽烷化合物優選使用二烷基二烷氧基矽烷。矽烷化合物使用的比例，優選 4 官能度矽烷化合物或 3 官能度矽烷化合物 15-100 摩爾%，2 官能度矽烷化合物 0-85 摩爾%，更優選 4 官能度矽烷化合物或 3 官能度矽烷化合物的一種以上 20-100 摩爾%，及 2 官能度矽烷化合物 0-80 摩爾%。特別是優選使用 4 官能度矽烷化合物 15-100 摩爾%，3 官能度矽烷化合物 0-85 摩爾%及 2 官能度矽烷化合物 0-85 摩爾%的比例，更優選使用 4 官能度矽烷化合物 20-100 摩爾%，3 官能度矽烷化合物 0-80 摩爾%及 2 官能度矽烷化合物 0-80 摩爾%的比例。水解縮合反應的催化劑和溶劑可以使用與製造樹脂固化性矽氧烷聚合物水解縮合反應相同的催化劑和溶劑。調整製造非樹脂固化性矽氧烷聚合物的條件和配比使不發生凝膠化。非樹脂固化性矽氧烷聚合物是三維交聯的不完全固化或凝膠化的，三維交聯例如控制在反應溶劑中溶解度達到，因此製造，保存及使用非樹脂固化性矽氧烷聚合物時，優選常溫以上，200℃以下，更優選 150℃以下。

樹脂固化性矽氧烷聚合物或非樹脂固化性矽氧烷聚合物與環氧改性矽油一起使用時，與僅僅使用非樹脂固化性矽氧烷聚合物作為矽氧烷聚合物成分比較，含有樹脂固化性矽氧烷聚合物時，從熱膨脹率，伸長率和斷裂應力觀點考慮是優選的，僅僅使用樹脂固化性矽氧烷聚合物作為矽氧烷聚合物成分是特別優選的。

本發明的熱固性樹脂組合物和金屬箔的粘接性高，為了提高樹脂固化物和金屬箔的剝離強度，根據需要可以添加粘接性增強劑。作為粘接性增強劑可以使用有多個氨基或羥基等反應性官能基的胺化合物，它們有環氧樹脂固化劑的作用。作為有多個反應性官能基的胺化合物，例如可以使用間苯二胺，4，4'-二氨基苯甲酰基苯胺、4，4'-二氨基-2，2'

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

二甲基聯苯等分子內有多個氨基的化合物，及二氰基二酰胺等分子內有多個活性 N-H 基的化合物，3-氨基-1-丙醇，4-氨基苯酚等分子內有氨基和羥基的化合物等。粘接性增強劑的配合量相對於上述矽氧烷聚合物 100 重量份，優選 0.01-9 重量份，特別優選 0.1-6 重量份，不足 0.01 重量份時，很難發現其效果，超過 9 重量份時，固化物的耐熱性有降低的傾向。

一般來說，熱固性樹脂中由於配合無機填充劑降低了熱膨脹率，雖然可以提高耐熱性等的佈線基板用材料所要求的各種特性，但是無機填充劑過多使固化物的拉伸強度降低，失去了低應力性是公知的。熱固性樹脂的低熱膨脹率和低應力性極難相容，為瞭解決這個問題，本發明提供兼有優異的低應力性和低熱膨脹率的熱固性樹脂。即，為了達到優異的低應力性和低熱膨脹率，提供固化物的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且拉伸試驗的伸長率在 1.0% 以上的樹脂。調整滿足熱固性樹脂組合物熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且拉伸試驗的伸長率在 1.0% 以上，可以使低熱膨脹率和低應力性極為相容，即特別優選熱膨脹係數為 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且拉伸試驗的伸長率在 2.0% 以上。熱膨脹係數沒有特別的下限，雖然越低越好，在 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上是足夠的，考慮和其他特性的平衡，優選 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上。作為如此低的熱膨脹率和低應力性兼有的熱固性樹脂組合物的具體實例，可以舉出在環氧改質矽油等分子內含有環氧基的鏈狀樹脂和上述本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物等的熱固性樹脂、固化劑和無機填充劑及必要應用的分散劑的熱固性樹脂組合物。分散劑可以使用上述的非樹脂固化性矽氧烷聚合物。而且，根據含有本發明樹脂固化性矽氧烷聚合物、固化劑和無機填充劑的熱固性樹脂組合物，可以提供 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，特別是 $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下非常小的熱膨脹係數的固化物。

而且發現對於熱固性樹脂 100 重量份無機填充劑 100 重量份以上，固化物的拉伸試驗的伸長率 1.0% 以上時，可以實現優異的低應力性和低

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (ㄗ)

熱膨脹率。調整滿足對於熱固性樹脂 100 重量份無機填充劑 100 重量份以上，固化物的拉伸試驗的伸長率 1.0%以上，可能使低熱膨脹率和低應力性相容。對於熱固性樹脂 100 重量份，優選無機填充劑 800 重量份以上，特別優選伸長率 2.0%以上，樹脂組合物的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下是優選的，作為這種兼有無機填充劑的高含量和低應力性的熱固性樹脂組合物的具體實例，可以舉出含有在環氧改質矽油等分子內含有環氧基的鏈狀樹脂和上述本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物等的熱固性樹脂，固化劑和無機填充劑及必要應用的分散劑的熱固性樹脂組合物。分散劑可以使用上述的非樹脂固化性矽氧烷聚合物。

另外對於熱固性樹脂 100 重量份無機填充劑的配合量計作為 F(重量份)，固化物的拉伸試驗的伸長率計作為 X(%)時，在 $F \times X > 800$ 範圍時，可以達到優異的低應力性和低熱膨脹率。調整滿足 $F \times X > 800$ ，可能使低熱膨脹率和高低應力性極相容。作為兼有這種低熱膨脹率和低應力性的熱固性樹脂組合物的具體實例，可以舉出含有在環氧改質矽油等分子內含有環氧基的鏈狀樹脂和上述本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物等的熱固性樹脂，固化劑和無機填充劑及必要應用的分散劑的熱固性樹脂組合物。分散劑可以使用上述的非樹脂固化性矽氧烷聚合物。樹脂組合物的固化物的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下是優選的，而且固化物的拉伸試驗的伸長率為 1.0%以上是優選的。

一般無機填充劑過多使固化物的斷裂應力變小，作為成形體保持形狀困難，操作性明顯下降是公知的。本發明為瞭解決這一問題，實現高可靠性和高生產效率，提供兼有低熱膨脹率和好的操作性的熱固性樹脂。即本發明為了達到良好的操作性和低熱膨脹率，提供固化後的熱膨脹係數 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，斷裂應力 2MPa 以上的熱固性樹脂組合物。調整滿足固化後的熱膨脹係數 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，斷裂應力 2MPa 以上，可能使低熱膨脹率和良好的操作性相容。熱膨脹係數 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下是優選的，斷裂應力 6MPa 以上是優選的。作為這種兼有低熱膨脹率和良好的操作性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (7)

的熱固性樹脂的具體實例，可以舉出含有上述本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物等的熱固性樹脂、固化劑和無機填充劑的熱固性樹脂組合物。而且這種低熱膨脹率和良好的操作性相容的熱固性樹脂組合物，從低應力性的觀點，優選固化物的伸長率 1.0% 以上，更優選 2.0% 以上。而且爲了提高斷裂應力，優選樹脂組合物中含有兩末端甲矽烷基改性的彈性體，另外爲了提高斷裂應力，樹脂組合物中優選含有環氧改性的矽油。

相對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量 100 重量份以上，而且固化物的斷裂應力 2MPa 以上，發現可以實現優異的操作性和低熱膨脹率。調整滿足相對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量 100 重量份以上，而且固化物的斷裂應力 2MPa 以上，可能使低熱膨脹率和良好的操作性相容。作爲這種兼有低熱膨脹率和良好的操作性的熱固性樹脂的具體實例，可以舉出含有在環氧改質矽油等分子內含有環氧基的鏈狀樹脂和上述本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物等的熱固性樹脂、固化劑和無機填充劑及必要應用的分散劑的熱固性樹脂組合物。分散劑可以使用上述的非樹脂固化性矽氧烷聚合物。對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量 800 重量份以上是優選的，斷裂應力 6MPa 以上是優選的，樹脂組合物的固化後的熱膨脹係數 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下是優選的，固化後的拉伸試驗的伸長率從低應力性觀點 1.0% 以上是優選的。而且爲了提高斷裂應力，優選樹脂組合物中含有兩末端甲矽烷基改性的彈性體，另外爲了提高斷裂應力，樹脂組合物中優選含有環氧改性的矽油。

一般來說，無機填充劑過多，和固化物的金屬箔的粘接性顯著降低是公知的，本發明爲瞭解決這一問題，抑制隨著低熱膨脹率化粘接性的降低，提供和金屬箔有充分粘接性的熱固性樹脂。即，本發明爲了實現電器部件高的可靠性，達到充分的粘接性和低熱膨脹率，提供固化後的熱膨脹係數 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，固化物和金屬箔的剝離強度 0.5kN/m 以上的熱固性樹脂組合物。熱膨脹係數 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下是特別優選的。調整滿足固化後的熱膨脹係數 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且與固化後的導體層的剝離強度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (77)

爲 0.5kN/m 以上，可能使低熱膨脹率和充分的粘接性相容。這種兼有充分粘接性和熱膨脹率的熱固性樹脂組合物，固化後的伸長率 1.0%以上，從低應力性的觀點是優選的。這種兼有充分粘接性和熱膨脹率熱固性樹脂組合物，將固化後的斷裂應力調整到 2MPa 以上，可以實現有優異的操作性的熱固性樹脂組合物。熱膨脹係數 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下是特別優選的。斷裂應力 6MPa 以上是特別優選的。伸長率 2.0%以上是特別優選的。作爲這種兼有充分粘接性和低熱膨脹率的熱固性樹脂的具體實例，可以舉出含有在環氧改質矽油等分子內含有環氧基的鏈狀樹脂和上述本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物等的熱固性樹脂、固化劑和無機填充劑及必要應用的分散劑的熱固性樹脂組合物。分散劑可以使用上述的非樹脂固化性矽氧烷聚合物。爲了提高粘接性，優選樹脂組合物中含有多個反應性官能基的胺化合物。

另外相對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量 100 重量份以上，而且固化物的剝離強度 0.5kN/m 以上，發現充分的粘接性和低熱膨脹性可以相容。調整滿足熱固化性樹脂 100 重量份，無機填充劑配合量 100 重量份以上，而且和固化後導體層的剝離強度 0.5kN/m 以上，可能使低熱膨脹率和充分的粘接性相容。作爲這種兼有充分粘接性和低熱膨脹率的熱固性樹脂的具體實例，可以舉出含有在環氧改質矽油等分子內含有環氧基的鏈狀樹脂和上述本發明的樹脂固化性矽氧烷聚合物等的熱固性樹脂、固化劑和無機填充劑及必要應用的分散劑的熱固性樹脂組合物。分散劑可以使用上述的非樹脂固化性矽氧烷聚合物。相對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑 800 重量份以上是特別優選的。樹脂組合物固化後的熱膨脹係數 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下是特別優選的。而且從低應力性觀點，固化後的拉伸試驗的伸長率 1.0%以上是優選的。從操作性的觀點，固化物的斷裂強度 2MPa 以上是優選的。爲了提高粘接性，優選樹脂組合物中含有多個反應性官能基的胺化合物。

本發明的熱固性樹脂組合物可以溶解或分散於上述成份的有機溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (74)

中，以樹脂清漆的方式使用，將這種樹脂清漆塗布於載體片上，乾燥後成為塗布於載體上的樹脂膜。塗布熱固性樹脂組合物時，可以按照需要調整厚度，固化後的厚度，優選調整到 10-150 μm 。塗布清漆時，優選採用和載體片平行面的方向負荷剪切力，而且和載體片垂直的方向負荷壓縮力的塗布方式。例如可以使用刮板塗布機、杆式塗布機、刮刀塗布機，擠壓塗布機，逆輥塗布機，傳料輥式塗布機等方式。乾燥溫度優選 80-200 $^{\circ}\text{C}$ ，調整乾燥時間，可以控制樹脂膜的固化狀態。例如製造半固化膜時的乾燥時間，最好不超過固化程度的時間，優選 1 分鐘以上。另外為了完全固化，乾燥時間優選 90 分鐘以上。可以使用塗布於載體的樹脂膜，也可以剝離載體片以後使用。而且由本發明樹脂組合物製備的樹脂膜及其它樹脂製備的樹脂膜是在基板或佈線板的芯材的一面或兩面塗布上述樹脂清漆，乾燥後形成的，可以在芯材上製成由本發明的熱固性樹脂組合物製備的樹脂層。

製造塗布載體的樹脂膜時使用的載體片，可以是銅或鋁等的金屬箔，聚苯乙烯，聚酰胺，聚對苯二甲酸乙二醇酯等樹脂膜，或使用在這些載體片表面塗敷脫模劑的載體片。使用從塗布於載體的樹脂膜剝離載體片後的，由本發明樹脂組合物製造的樹脂膜時，將塗布於載體的樹脂膜於基板上層壓後剝離載體片，使用剝離機處理載體片，容易操作。

將上述本發明的樹脂組合物製備的樹脂膜作為基材膜，在該基材的一面或兩面，使用其他的樹脂貼合的樹脂層，可以製成 2 層樹脂膜或 3 層樹脂膜的多層樹脂膜。其他的樹脂製成的樹脂層，是使用聚苯乙烯，聚酰胺，聚對苯二甲酸乙二醇酯等的樹脂膜層壓為一體，而且也可以將環氧樹脂，酚醛樹脂用上述同樣的方法塗布，乾燥。

在由上述樹脂膜和其他樹脂製造的樹脂膜等的膜基材的一面和兩面，將上述塗布於載體的樹脂膜或由上述本發明樹脂組合物製備的樹脂膜，層壓粘接成本發明的由樹脂組合物製備的樹脂面，可以製造形成一體的有本發明樹脂組合物製備的樹脂層的 2 層樹脂膜或 3 層樹脂膜的多

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (六)

層樹脂膜。對於由其他樹脂製造的樹脂膜沒有特別的限制，按照需要可以使用聚苯乙烯，聚酰胺，聚對苯二甲酸乙二醇酯等樹脂膜。

在芯材的一面或兩面貼合由本發明的樹脂組合物製備的樹脂層，可以賦予層壓材料的低應力性，低熱膨脹性等特性。選擇合適的操作性，重量，放熱性，價格等條件，芯材可以使用金屬板，樹脂板，板狀無機材料等。例如可以使用電子器件的母板和芯片搭載用基板等一般使用的基板，也可以使用酚醛樹脂，環氧樹脂及聚酰胺樹脂等樹脂，以及含有紙，聚酰胺(アウミド)纖維或玻璃纖維等纖維材料的基板。作為製備本發明樹脂組合物的樹脂層的方法，可以舉出將上述塗布於載體的樹脂膜或上述由本發明樹脂組合物製備的樹脂膜層壓為一體的方法，並且用和上述相同的方法塗布由本發明的樹脂組合物製備的樹脂清漆，乾燥，貼合樹脂層的方法。

絕緣材料貼合的金屬箔可以將本發明的熱固性樹脂組合物層貼合到金屬箔的一面製造。這種貼合絕緣材料的金屬箔，例如有將上述樹脂膜或塗布於載體的樹脂膜和金屬箔層壓，加熱加壓的加工方法，以及用上述同樣的方法將樹脂清漆塗布在金屬箔的表面，乾燥的製造方法。對於金屬箔沒有特別的限制，優選電器用的經濟的銅箔，例如可以使用有一面粗造化面的目前印刷電路佈線板使用的電解銅箔，壓延銅箔，塗布於載體片上的極薄的銅箔。

兩面貼合金屬箔的絕緣膜，可以在由本發明的樹脂組合物製備的樹脂層的兩面貼合金屬層製造。兩面貼合金屬箔的絕緣膜，例如可以將上述絕緣材料貼合金屬箔的絕緣樹脂面重疊層壓為一體製造。在加壓為一體時，優選在真空或常壓下加壓，溫度 80-200℃，壓力 0.1-15MPa，時間 0.1-120 分鐘條件下進行。

另外在用其他樹脂製造的絕緣材料貼合金屬箔的樹脂面上，可以層壓本發明樹脂組合物製備的樹脂層，壓成一體後在絕緣材料貼合的金屬箔上可以賦予本發明樹脂組合物具有的低應力性，低熱膨脹性等特性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (九)

作為絕緣材料貼合的金屬箔使用的樹脂，可以舉出酚醛樹脂，環氧樹脂，聚酰胺樹脂等。貼合本發明樹脂組合物製備的樹脂層的方法，可以舉出將上述塗布於載體的樹脂膜或上述由本發明樹脂組合物製備的樹脂膜層壓為一體的方法，並且使用和上述同樣的方法將本發明樹脂組合物製備的樹脂清漆塗布，乾燥貼合的方法等。

在上述芯材的一面或兩面貼合本發明的樹脂組合物，進一步在該樹脂層上貼合金屬層，製成金屬貼合層壓板，貼合本發明樹脂組合物製備的樹脂層的方法，可以舉出將上述塗布於載體的樹脂膜或上述由本發明樹脂組合物製備的樹脂膜層壓為一體的方法，並且使用和上述同樣的方法將本發明樹脂組合物製備的樹脂清漆塗布，乾燥貼合的方法等。作為將芯材和樹脂膜層壓為一體的方法，優選簡便的將上述樹脂膜和基板或佈線板重疊，進行熱軋壓等貼合的方法。作為形成金屬層的金屬，適合使用一般金屬層壓板用的金屬，例如優選使用銅、鋁等。作為貼合金屬層的方法，可以舉出電鍍和將金屬箔層壓為一體的方法。作為金屬箔例如可以使用一面粗造化面的目前印刷電路佈線板使用的電解銅箔，壓延銅箔，塗布於載體片上的極薄的銅箔。另外在芯材的一面或兩面層壓上述絕緣材料貼合的金屬箔，可以製造層壓為一體化的金屬層壓板。而且在芯材上層壓上述樹脂膜和金屬箔，也可以層壓為一體。優選層壓在真空或常壓下，於 80-200℃，壓力 0.1-15MPa 條件下進行 1-120 分鐘。

僅在一面有金屬層的金屬貼合層壓板的絕緣面上，層壓本發明的樹脂組合物製備的樹脂層，壓成一體後可以賦予本發明樹脂組合物具有的特性。作為金屬層壓板，一般可以使用一面金屬貼合的層壓板，例如絕緣層是用含有酚醛樹脂，環氧樹脂或聚酰胺樹脂等的樹脂，紙，聚酰胺纖維或玻璃纖維等纖維基材形成，另一面用銅箔等的金屬箔層壓的金屬貼合層壓板。貼合本發明樹脂組合物製備的樹脂層的方法，可以舉出將上述塗布於載體的樹脂膜或上述由本發明樹脂組合物製備的樹脂膜層壓為一體的方法，並且使用和上述同樣的方法將本發明樹脂組合物製備的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

樹脂清漆塗布，乾燥貼合的方法等。

多層金屬貼合層壓板的內層電路板，使用和上述同樣的方法將上述樹脂清漆塗布，在和上述同樣的加壓條件下將金屬箔加熱加壓進行層壓製造。而且在內層電路板上層壓上述本發明樹脂組合物製備的樹脂膜，進一步將金屬箔加熱加壓進行層壓，進入內層電路板可以製造多層金屬貼合層壓板。並且在內層電路板的電路層，層壓連接上述絕緣材料貼合的金屬箔的絕緣層，加熱加壓可以製造作為內層電路板的多層金屬貼合層壓板。

形成內層電路板的內層電路和外層電路連接的多層印刷電路佈線板，可以按照常規方法在上述多層金屬層壓板上，實施外層電路的形成工程，內層電路和外層電路的連接工程等製造。並且在內層電路板上，使用上述塗布於載體的樹脂膜或上述由本發明樹脂組合物製備的樹脂膜層壓為一體的方法，並且使用和上述同樣的方法，將本發明樹脂組合物製備的樹脂清漆塗布，乾燥貼合的方法等貼合絕緣層，使用添加法等，在需要的地方形成電路的方法加工電路，可以製造多層印刷電路佈線板。

由本發明的樹脂組合物製備的樹脂層，其固化物的伸長率大，而且可能降低熱膨脹係數，可以作為搭載半導體晶片等的電子部件的基板的最外絕緣層。

實施例

以下用具體實驗例說明本發明。

(實驗例 A)

在裝有冷凝器及溫度計的玻璃燒瓶中，於四甲氧基矽烷 20g(全部矽烷化合物的 10.4 摩爾%)，二甲氧基二甲基矽烷 60g(全部矽烷化合物的 39.6 摩爾%)，二甲氧基甲基矽烷 67 g(全部矽烷化合物的 50.0 摩爾%)及作為合成溶劑的甲醇 37g 組成的溶液中，加入作為合成催化劑的馬來酸 1.5g 及蒸餾水 50g，於 80℃ 攪拌 2 小時，加入烯丙基縮水甘油基醚 72g

五、發明說明 (78)

及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)0.2g，再攪拌 4 小時，合成環氧改性的矽氧烷聚合物(A)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 65(GPC，標準聚苯乙烯作為內標，由數均分子量換算，以下同)。

(實驗例 B)

除了用磷酸 1.2g 代替馬來酸作為合成催化劑，及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)的添加量變為 0.2g 以外，用和實驗例(A)同樣的方法合成環氧改性的矽氧烷聚合物(B)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 13。

(實驗例 C)

除了用烯丙基胺 36g 代替烯丙基縮水甘油基醚以外，用和實驗例(A)同樣的方法合成環氧改性的矽氧烷聚合物(C)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 18。

(實驗例 D)

除了用烯丙基胺鹽酸鹽 60g 代替烯丙基縮水甘油基醚以外，用和實驗例(A)同樣的方法合成環氧改性的矽氧烷聚合物(D)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 17。

(實驗例 E)

於四甲氧基矽烷 25g(全部矽烷化合物的 12.5 摩爾%)，二甲氧基二甲基矽烷 75g(全部矽烷化合物的 47.4 摩爾%)，二甲氧基甲基矽烷 56 g(全部矽烷化合物的 40.1 摩爾%)及作為合成溶劑的甲醇 37g 組成的溶液中，加入作為合成催化劑的馬來酸 1.5g 及蒸餾水 53g，於 80℃攪拌 2 小時，加入烯丙基縮水甘油基醚 60g 及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)0.2g，再攪拌 4 小時，合成環氧改性的矽氧烷聚合物(E)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 31。

(實驗例 F)

於四甲氧基矽烷 10g(全部矽烷化合物的 5.2 摩爾%)，二甲氧基二甲基矽烷 30g(全部矽烷化合物的 19.9 摩爾%)，二甲氧基甲基矽烷 100 g(全

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (A)

部矽烷化合物的 74.9 摩爾%)及作為合成溶劑的甲醇 37g 組成的溶液中，加入作為合成催化劑的馬來酸 1.5g 及蒸餾水 53g，於 80°C 攪拌 2 小時，加入烯丙基縮水甘油基醚 108g 及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)0.2g，再攪拌 4 小時，合成環氧改性的矽氧烷聚合物(F)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 19。

(實驗例 G)

於三甲氧基甲基矽烷 20g(全部矽烷化合物的 11.4 摩爾%)，二甲氧基二甲基矽烷 60g(全部矽烷化合物的 38.8 摩爾%)，二甲氧基甲基矽烷 68g(全部矽烷化合物的 49.8 摩爾%)及作為合成溶劑的甲醇 37g 組成的溶液中，加入作為合成催化劑的馬來酸 1.5g 及蒸餾水 49g，於 80°C 攪拌 2 小時，加入烯丙基縮水甘油基醚 74g 及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)0.2g，再攪拌 4 小時，合成環氧改性的矽氧烷聚合物(G)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 45。

(實驗例 H)

於三甲氧基甲基矽烷 80g(全部矽烷化合物的 50.1 摩爾%)，二甲氧基甲基矽烷 62g(全部矽烷化合物的 49.9 摩爾%)，及作為合成溶劑的甲醇 37g 組成的溶液中，加入作為合成催化劑的馬來酸 1.4g 及蒸餾水 53g，於 80°C 攪拌 2 小時，加入烯丙基縮水甘油基醚 67g 及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)0.2g，再攪拌 4 小時，合成環氧改性的矽氧烷聚合物(H)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 31。

(實驗例 J)

於四甲氧基矽烷 20g(全部矽烷化合物的 11.5 摩爾%)，三甲氧基甲基矽烷 60g(全部矽烷化合物的 38.4 摩爾%)，二甲氧基甲基矽烷 61g(全部矽烷化合物的 50.1 摩爾%)及作為合成溶劑的甲醇 37g 組成的溶液中，加入作為合成催化劑的馬來酸 1.3g 及蒸餾水 53g，於 80°C 攪拌 2 小時，加入烯丙基縮水甘油基醚 65g 及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)0.2g，再攪拌 4 小時，合成環氧改性的矽氧烷聚合物(J)，得到的矽氧烷聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (70)

的矽氧烷單元的聚合度是 120。

(實驗例 K)

於四甲氧基矽烷 25g(全部矽烷化合物的 14.3 摩爾%)，三甲氧基甲基矽烷 75g(全部矽烷化合物的 48.0 摩爾%)，二甲氧基甲基矽烷 51 g(全部矽烷化合物的 41.9 摩爾%)及作為合成溶劑的甲醇 37g 組成的溶液中，加入作為合成催化劑的馬來酸 1.4g 及蒸餾水 59g，於 80℃攪拌 2 小時，加入烯丙基縮水甘油基醚 55g 及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)0.2g，再攪拌 4 小時，合成環氧改性的矽氧烷聚合物(K)，得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單元的聚合度是 45。

(實驗例 I-1)

在裝置有攪拌裝置、冷凝器和溫度計的玻璃燒瓶中，加入實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 100 重量份，二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 0.5 μm ，株式會社アドマテックス製造)450 重量份和作為稀釋溶劑的甲醇 202 重量份，80℃攪拌 1 小時，冷卻到室溫，相對於硅氧烷聚合物固体 100 重量份，加入四溴雙酚 A 78 重量份及 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份，室溫攪拌 1 小時，製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-2)

相對於實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 100 重量份，除了添加二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 0.5 μm ，株式會社アドマテックス製造)900 重量份及甲醇的加入量變為 250 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-3)

相對於實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 100 重量份，除了添加二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 0.5 μm ，株式會社アドマテックス製造)1300 重量份及甲醇的加入量變為 490 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (ㄗ\)

(實驗例 I-4)

除了用實驗例 B 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物以外，和實驗例 (I-1) 同樣的方法製成無機填充劑溶液 (樹脂組合物)。

(實驗例 I-5)

相對於實驗例 B 合成的矽氧烷聚合物固体 100 重量份，除了添加二氧化硅粉末 (商品名 SO-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及甲醇的加入量變為 250 重量份以外，和實驗例 (I-4) 同樣的方法製成無機填充劑溶液 (樹脂組合物)。

(實驗例 I-6)

相對於實驗例 B 合成的矽氧烷聚合物固体 100 重量份，除了添加二氧化硅粉末 (商品名 SO-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 1300 重量份及甲醇的加入量變為 490 重量份以外，和實驗例 (I-4) 同樣的方法製成無機填充劑溶液 (樹脂組合物)。

(實驗例 I-7)

除了用實驗例 C 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物以外，和實驗例 (I-1) 同樣的方法製成無機填充劑溶液 (樹脂組合物)。

(實驗例 I-8)

除了用實驗例 D 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物以外，和實驗例 (I-1) 同樣的方法製成無機填充劑溶液 (樹脂組合物)。

(實驗例 I-9)

除了用實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固体 50 重量份和實驗例 B 合成的矽氧烷聚合物固体 50 重量份代替實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物 100 重量份以外，和實驗例 (I-1) 同樣的方法製成無機填充劑溶液 (樹脂組合物)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (77)

(實驗例 I-10)

除了用實驗例 E 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物，以及相對於矽氧烷聚合物固體 100 重量份，四溴雙酚 A 的加入量變為 66 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-11)

除了用實驗例 F 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物，以及相對於矽氧烷聚合物固體 100 重量份，四溴雙酚 A 的加入量變為 104 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-12)

除了用實驗例 G 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物，以及相對於矽氧烷聚合物固體 100 重量份，四溴雙酚 A 的加入量變為 79 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-13)

除了用實驗例 H 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物，以及相對於矽氧烷聚合物固體 100 重量份，四溴雙酚 A 的加入量變為 76 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-14)

除了用實驗例 J 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物，以及相對於矽氧烷聚合物固體 100 重量份，四溴雙酚 A 的加入量變為 76 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-15)

除了用實驗例 K 合成的矽氧烷聚合物替換實驗例 A 合成的矽氧烷聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (77)

合物，以及相對於矽氧烷聚合物固體 100 重量份，四溴雙酚 A 的加入量變為 63 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-16)

除了用雙酚 A 33 重量份代替作為固化劑的四溴雙酚 A 以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-17)

除了用環氧改性矽油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造) 100 重量份代替實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固體 100 重量份，及甲醇的加入量為 219 重量份以外，和實驗例(I-1)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-18)

相對於用環氧改性矽油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造) 100 重量份，除了用二氧化矽粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及甲醇的加入量變為 267 重量份以外，和實驗例(I-17)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-19)

除了用環氧改性矽油(商品名 KF105，信越化學株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)以外，和實驗例(I-17)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-20)

除了用 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(商品名 A-187，日本ユニカー株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)以外，和實驗例(I-17)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-21)

除了用 N- β -[N-(乙烯基苄基)氨基乙基]- γ -氨基丙基三甲氧基硅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (74)

烷盐酸盐(商品名 SZ-6032, 東レ・ダウユーニング・シリューン株式會社製造)代替環氧改性硅油(商品名 KF101, 信越化學株式會社製造)以外, 和實驗例(I-17)同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 I-22)

在裝備有攪拌裝置、冷凝器、溫度計的玻璃燒瓶中, 於四甲氧基矽烷 8g, 二甲氧基二甲基矽烷 32g, 二甲氧基甲基矽烷 17 g 及作為合成溶劑的甲醇 98g 組成的溶液中, 加入作為合成催化劑的乙酸 0.5g 及蒸餾水 16.2g, 於 80°C 攪拌 2 小時, 加入烯丙基縮水甘油基醚 18.2g 及氯鉑酸鹽(2%重量的異丙醇溶液)0.04g, 再攪拌 4 小時, 合成環氧改性的矽氧烷聚合物(L), 得到的矽氧烷聚合物的矽氧烷單位的聚合度是 18。

上述方法合成的矽氧烷聚合物固体 100 重量份, 二氧化硅粉末(商品名 S0-25R, 株式會社アドマテックス製造)450 重量份及作為稀釋的甲醇的 202 重量份, 於 80°C 攪拌 1 小時, 冷卻到室溫, 加入相對於矽氧烷聚合物固体 100 重量份的四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份, 室溫攪拌 1 小時, 製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(評價方法 1)

將實驗例 I-1 到實驗例 I-22 得到的無機填充劑溶液(樹脂組合物)塗布在脫模模具上, 於 170°C 固化 2 小時, 得到膜。得到的膜特性按下述記載的各種方法測定。

得到的試樣的熱膨脹率根據熱機械分析拉伸模型測定(TMA:MAC SCIENCE 社製造 TMA), 試樣的伸長率使用寬 10mm×長 80mm×厚 50-100 μ m 的膜, 用拉伸試驗機(島津製作所, オートクラフ AG-100C)測定, 在測定條件:卡盤距離:60mm, 拉伸速度 5mm/min 下進行拉伸試驗。評價“無機填充劑的分散性”時, 在無機填充劑為主劑混合的情況下, 將無機填充劑不黏附攪拌棒和燒瓶壁, 並且均勻混合的試樣計作“O”, 將無機填充劑黏附攪拌棒和燒瓶壁, 不均勻混合的試樣計作“x”。表 1 示出了各實驗例的配比, 各配比的樹脂特性的結果示於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

表 1 實驗例 I 的配比 (配合量的單位重量份)

實驗例	矽氧烷聚合物 (或代用物)		二氧化矽 粉末	固化劑	備註
1-1	A	100	450	78	
1-2	A	100	900	78	
1-3	A	100	1300	78	
1-4	B	100	450	78	
1-5	B	100	900	78	
1-6	B	100	1300	78	
1-7	C	100	450	78	
1-8	D	100	450	78	
1-9	A/B	50/50	450	78	
1-10	E	100	450	66	
1-11	F	100	450	104	
1-12	G	100	450	79	
1-13	H	100	450	76	
1-14	J	100	450	76	
1-15	K	100	450	63	
1-16	A	100	450	33	
1-17	KF101	100	450	78	比較例
1-18	KF101	100	900	78	比較例
1-19	KF105	100	450	78	比較例
1-20	A-187	100	450	78	比較例
1-21	SZ-6032	100	450	78	比較例
1-22	L	100	450	78	比較例

表 2 實驗例 I 的特性

實驗例	熱膨脹率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸長率 [X] (%)	無機充填 劑分散性	[FxX]	備註
I-1	22	3.1		1395	
I-2	15	2.2		1980	
I-3	10	1.2		1560	
I-4	20	2.5		1125	
I-5	13	1.6		1440	
I-6	8	1.0		1300	
I-7	30	2.2		990	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(26)

I-8	35	2.0		900	
I-9	19	3.2		1440	
I-10	25	2.8		1260	
I-11	30	2.5		1125	
I-12	35	3.5		1575	
I-13	25	2.5		1125	
I-14	21	2.2		990	
I-15	24	2.8		1260	
I-16	20	2.6		1170	
I-17	60	1.3		585	比較例
I-18	-	-	×	-	比較例
I-19	-	-	×	-	比較例
I-20	80	0.3		135	比較例
I-21	75	0.5		225	比較例
I-22	60	1.6		720	比較例

(實驗例 II-1)

在裝設各攪拌裝置、冷凝器和溫度計的玻璃燒瓶中，加入實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 100 重量份，二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造)450 重量份及作為稀釋的甲醇 202 重量份，於 80°C 攪拌 1 小時，冷卻到室溫，加入相對於硅氧烷聚合物 100 重量份的四溴双酚 A78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份和兩末端甲硅烷基改性的彈性體(商品名 SAT200 鍾淵化學工業株式會社製造)5 重量份，室溫攪拌 1 小時，製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 II-2)

除了相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物 100 固體重量份，兩末端

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

甲矽烷基改性的彈性體(商品名 SAT200 鍾淵化學工業株式會社製造)變為 10 重量份以外，和實驗例 II-1 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 II-3)

除了相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固體 100 重量份，兩末端甲矽烷基改性的彈性體(商品名 SAT200 鍾淵化學工業株式會社製造)變為 15 重量份以外，和實驗例 II-1 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 II-4)

除了相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固體 100 重量份，使用二氧化矽粉末(商品名 SO-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及甲醇的加入量變為 250 重量份以外，和實驗例 II-1 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 II-5)

除了相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固體 100 重量份，兩末端甲矽烷基改性的彈性體(商品名 SAT200 鍾淵化學工業株式會社製造)變為 10 重量份以外，和實驗例 II-4 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 II-6)

除了相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固體 100 重量份，兩末端甲矽烷基改性的彈性體(商品名 SAT200 鍾淵化學工業株式會社製造)變為 15 重量份以外，和實驗例 II-4 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 II-7)

除了相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固體 100 重量份，使用二氧化矽粉末(商品名 SO-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及甲醇的加入量變為 250 重量份以外，和實驗例 II-4 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (78)

クス製造)1300 重量份及甲醇的加入量變為 490 重量份以外，和實驗例 II-1 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 II-8)

除了相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固體 100 重量份，兩末端甲矽烷基改性的彈性體(商品名 SAT200 鍾淵化學工業株式會社製造)變為 10 重量份以外，和實驗例 II-7 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 II-9)

除了相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固體 100 重量份，兩末端甲矽烷基改性的彈性體(商品名 SAT200，鍾淵化學工業株式會社製造)變為 15 重量份以外，和實驗例 II-7 同樣方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(評價方法 2)

將實驗例 I-1 到實驗例 I-3 和實驗例 II-1 到實驗例 II-9 得到的得到的樹脂組合物每個用和評價方法 1 同樣的方法製成膜，和評價方法 1 同樣的方法評價其熱膨脹率，伸長率及無機填充劑的分散性。另外其斷裂應力用寬 10mm×長 80mm×厚 50-100 μm 的膜，用拉伸試驗機(島津制作所，オートグラフ AG-100C)測定，在測定條件:卡盤距離:60mm，拉伸速度 5mm/min 下進行拉伸試驗。結果見表 4。

表 3 實驗例 II 的配比 (配合量的單位重量份)

實驗例	矽氧烷聚合物		兩末端基改性的彈性體	二氧化矽粉末	固化劑
II-1	A	100	5	450	78
II-2	A	100	10	450	78
II-3	A	100	15	450	78
II-4	A	100	5	900	78

五、發明說明 (79)

II-5	A	100	10	900	78
II-6	A	100	15	900	78
II-7	A	100	5	1300	78
II-8	A	100	10	1300	78
II-9	A	100	15	1300	78

表 4 實驗例 II 的特性

專案	熱膨張率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸長率(%)	斷裂應力 [Y] (Mpa)	無機充填劑 分散性	[FxX]
I-1	22	3.1	18.6		1395
I-2	15	2.2	9.5		1980
I-3	10	1.2	2.5		1560
II-1	25	3.9	23.0		1755
II-2	28	4.2	26.0		1890
II-3	31	4.6	37.3		2070
II-4	17	2.8	12.3		2520
II-5	19	3.0	15.1		2700
II-6	21	3.3	20.0		2970
II-7	13	1.5	3.4		1950
II-8	15	1.6	4.1		2080
II-9	18	1.8	5.3		2340

(實驗例 III-1)

在裝備有攪拌裝置、冷凝器和溫度計的玻璃燒瓶中，加入實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 95 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)5 重量份，二氧化硅粉末(商品名 SO-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及作為稀釋的甲醇 250 重量份，於 80°C 攪拌 1 小時，冷卻到室溫，加入四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份，室溫攪拌 1 小時，製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

五、發明說明 (ⅴ)

(實驗例 III-2)

除了配合量為實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 75 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)25 重量份，二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造)900 重量份及甲醇 250 重量份，四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份以外，和實驗例 III-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-3)

除了配合量為實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 50 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)50 重量份，二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造)900 重量份及甲醇 250 重量份，四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份以外，和實驗例 III-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-4)

除了配合量為實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 25 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)75 重量份，二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造)900 重量份及甲醇 250 重量份，四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份以外，和實驗例 III-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-5)

除了配合量為實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 5 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)95 重量份，二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造)900 重量份及甲醇 250 重量份，四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份以外，和實驗例 III-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (α\)

合物)。

(實驗例 III-6)

除了配合量為實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固体 1 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)99 重量份，二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及甲醇 250 重量份，四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份以外，和實驗例 III-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-7)

在裝備有攪拌裝置、冷凝器、溫度計的玻璃燒瓶中，於二甲氧基二甲基矽烷 20g，四甲氧基矽烷 25g 和甲醇 105g 組成的溶液中，加入乙酸 0.60g 及蒸餾水 17.8g，於 50°C 攪拌 8 小時，合成非樹脂固化性矽氧烷聚合物。

除了用上述得到的非樹脂固化性矽氧烷聚合物代替實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物以外，和實驗例 III-6 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-8)

除了用 γ 縮水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(商品名 A-187，日本ユニカー株式會社製造)代替上述非樹脂固化性矽氧烷聚合物以外，和實驗例 III-7 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-9)

在裝備有攪拌裝置、冷凝器、溫度計的玻璃燒瓶中，加入環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)100 重量份，二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及作為稀釋劑的甲醇 250 重量份， 80°C 攪拌 1 小時，冷卻到室溫，加入四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份，室溫攪拌 1 小時，製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (ㄨ)

(實驗例 III-10)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和實驗例 III-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-11)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和實驗例 III-2 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-12)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和實驗例 III-3 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-13)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和實驗例 III-4 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-14)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和實驗例 III-5 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-15)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和實驗例 III-6 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-16)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (ㄨ)

實驗例 III-7 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-17)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和實驗例 III-8 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 III-18)

除了用環氧改性矽油(商品名 X22-2000, 信越化學工業株式會社製造)代替環氧改性矽油(商品名 KF101, 信越化學工業株式會社製造)以外, 和實驗例 III-9 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(評價方法 3)

實驗例 III-1 到實驗例 III-18 的樹脂組合物, 每個用和評價方法 1 同樣的方法製成膜, 用和評價方法 2 同樣的方法評價得到的膜的熱膨脹率, 伸長率和無機填充劑的分散性和斷應力, 與評價方法 2 同樣的評價。實驗例 III 的配比示於表 5, 得到的特性評價結果示於表 6。

表 5 實驗例 III 的配比 (配合量的單位重量份)

實驗例	矽氧烷聚合物		環氧改性的矽油		二氧化矽粉末[F]	固化劑	備註
III-1	A	95	KF101	5	900	78	
III-2	A	75	KF101	25	900	78	
III-3	A	50	KF101	50	900	78	
III-4	A	25	KF101	75	900	78	
III-5	A	5	KF101	95	900	78	
III-6	A	1	KF101	99	900	78	
III-7	M	1	KF101	99	900	78	
III-8	N	1	KF101	99	900	78	比較例
III-9	-	0	KF101	100	900	78	比較例
III-10	A	95	X22-2000	5	900	78	
III-11	A	75	X22-2000	25	900	78	
III-12	A	50	X22-2000	50	900	78	
III-13	A	25	X22-2000	75	900	78	
III-14	A	5	X22-2000	95	900	78	
III-15	A	1	X22-2000	99	900	78	
III-16	M	1	X22-2000	99	900	78	

五、發明說明 (ㄨㄨ)

III-17	N	1	X22-2000	99	900	78	比較例
III-18	-	0	X22-2000	100	900	78	比較例

M：非樹脂固化性矽氧烷聚合物

N： γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷

表 6 實驗例 III 的特性

實驗例	熱膨張率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸長率[X] (%)	斷裂應力 (Mpa)	無機充填 劑分散性	[FxX] (>800)	備註
I-2	15	2.2	9.5		1980	
III-1	18	2.5	9.6		2250	
III-2	25	2.8	9.8		2520	
III-3	30	3.2	11.8		2880	
III-4	38	3.7	12.7		3330	
III-5	43	4.2	14.7		3780	
III-6	45	3.5	14.4		3150	
III-7	49	2.0	9.0		1800	
III-8	-	-	-	×	-	比較例
III-9	-	-	-	×	-	比較例
III-10	17	2.3	9.6		2070	
III-11	20	2.6	10.8		2340	
III-12	24	2.8	11.3		2520	
III-13	27	3.0	11.9		2700	
III-14	29	3.5	12.3		3150	
III-15	30	3.0	11.8		2700	
III-16	35	1.7	8.5		1530	
III-17	-	-	-	×	-	比較例
III-18	-	-	-	×	-	比較例

(實驗例 IV-1)

在裝備有攪拌裝置、冷凝器、溫度計的玻璃燒瓶中，加入實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固体 100 重量份，二氧化矽粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 450 重量份及作為稀釋的甲醇 202 重量份， 80°C 攪拌 1 小時，冷卻到室溫，加入相對於矽氧烷聚合物固体 100 重量份的四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

重量份及間苯二胺 1 重量份，室溫攪拌 1 小時，製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-2)

相對於矽氧烷聚合物 100 重量份，除了用間苯二胺 2 重量份代替以外，和實驗例 IV-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-3)

除了用 4,4'-二氨基苯甲酰基苯胺 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-4)

除了用 3-氨基-1-丙醇 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-5)

除了用二氰基二酰胺 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-6)

除了用 4-氨基苯酚 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-7)

除了用 4,4'-二氨基-2,2'-二甲基聯苯 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-8)

相對於實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物固体 100 重量份，除了二氧化矽粉末(商品名 S0-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造)的配合量變為 900 重量份及甲醇 250 重量份以外，和實驗例 IV-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-9)

除了用 4,4'-二氨基苯甲酰基苯胺 1 重量份代替間苯二胺以外，和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (ㄨㄛ)

實驗例 IV-8 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-10)

除了用 3-氨基-1-丙醇 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-8 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-11)

除了用二氰基二酰胺 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-8 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-12)

除了用 4-氨基苯酚 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-8 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-13)

除了用 4, 4' -二氨基-2, 2' 二甲基聯苯 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-8 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-14)

相對於實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 100 重量份，除了二氧化硅粉末(商品名 SO-25R，平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造)配合量變為 1300 重量份及甲醇 250 重量份以外，和實驗例 IV-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-15)

除了用 4, 4' -二氨基苯甲酰基苯胺 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-14 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-16)

除了用 3-氨基-1-丙醇 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-14 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-17)

除了用二氰基二酰胺 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-14 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (ㄨ)

(實驗例 IV-18)

除了用 4-氨基苯酚 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-14 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 IV-19)

除了用 4, 4' -二氨基-2, 2' -二甲基聯苯 1 重量份代替間苯二胺以外，和實驗例 IV-14 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(評價方法 4)

將實驗例 I-1 到實驗例 I-3 和實驗例 IV-1 到實驗例 IV-18 得到的樹脂組合物，每個用和評價方法 1 同樣的方法製成膜，和評價方法 1 同樣的方法評價熱膨脹率，伸長率和無機填充劑的分散性。另外對於斷裂強度，將無機填充劑溶液(樹脂組合物)塗布在 18 μm 的銅箔上，於 170°C 及 2.45Mpa 熱壓製成層壓板，浸蝕形成 10mm 寬的條作為試樣，在 90 度方向用萬能精密材料試驗機(島津制作所，オートグラフ AG-100C)強力剝離，於實速度 50mm/min 測定。實驗例 IV 的配比示於表 7，特性的評價結果示於表 8。

表 7 實驗例IV的配比

(配合量的單位重量份)

實驗例	矽氧烷聚合物		胺類化合物		二氧化矽粉末[F]	固化劑
			化合物	配合量		
IV-1	A	100	a	1	450	78
IV-2	A	100	a	2	450	78
IV-3	A	100	b	1	450	78
IV-4	A	100	c	1	450	78
IV-5	A	100	d	1	450	78
IV-6	A	100	e	1	450	78
IV-7	A	100	f	1	450	78
IV-8	A	100	a	1	900	78
IV-9	A	100	b	1	900	78
IV-10	A	100	c	1	900	78
IV-11	A	100	d	1	900	78
IV-12	A	100	e	1	900	78
IV-13	A	100	f	1	900	78
IV-14	A	100	a	1	1300	78

五、發明說明 (8)

IV-15	A	100	b	1	1300	78
IV-16	A	100	c	1	1300	78
IV-17	A	100	d	1	1300	78
IV-18	A	100	e	1	1300	78
IV-19	A	100	f	1	1300	78

胺化合物：

a:間苯二胺；

b:4, 4' -二氨基苯甲酰基苯胺；

c:3-氨基-1-丙醇；

d:二氰基二酰胺；

e:4-氨基苯酚；

f:4, 4' -二氨基-2, 2' -二甲基聯苯

表 8 實驗例IV的特性

實驗例	熱膨脹率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸長率 [X] (%)	剝離強度 [Z] (Kn/m)	無機充填劑 分散性	[F _x X] (>800)
I-1	22	3.1	0.73		1395
I-2	15	2.2	0.50		1980
I-3	10	1.2	0.25		1560
IV-1	22	2.9	0.85		1305
IV-2	20	2.7	0.89		1170
IV-3	22	2.9	0.85		1305
IV-4	23	3.1	0.84		1395
IV-5	23	3.1	0.84		1395
IV-6	22	3.0	0.83		1350
IV-7	22	3.0	0.79		1350
IV-8	15	2.1	0.58		1890
IV-9	15	2.1	0.58		1890

五、發明說明 (A)

IV-10	16	2.2	0.57		1980
IV-11	16	2.2	0.57		1980
IV-12	15	2.1	0.56		1890
IV-13	15	2.1	0.54		1890
IV-14	10	1.1	0.30		1430
IV-15	10	1.1	0.30		1430
IV-16	11	1.2	0.29		1560
IV-17	11	1.2	0.29		1560
IV-18	10	1.1	0.28		1430
IV-19	10	1.1	0.28		1430

(實驗例 V-1)

在裝備有攪拌裝置、冷凝器和溫度計的玻璃燒瓶中，加入實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 100 重量份，二氧化硅粉末(商品名 SO-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及作為稀釋的甲醇 250 重量份，於 80°C 攪拌 1 小時，冷卻到室溫，加入相對於硅氧烷聚合物固体 100 重量份的四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份，兩末端甲硅烷基改性的彈性體(商品名 SAT200，鍾淵化學株式會社製造)5 重量份和間苯二胺 1 重量份，室溫攪拌 1 小時，製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-2)

在裝備有攪拌裝置、冷凝器和溫度計的玻璃燒瓶中，加入實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 95 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)5 重量份，二氧化硅粉末(商品名 SO-25R，平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及作為稀釋的甲醇 250 重量份，於 80°C 攪拌 1 小時，冷卻到室溫，加入四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份，兩末端甲硅烷基改性的彈性體(商

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

品名 SAT200，鍾淵化學株式會社製造)5 重量份和間苯二胺 1 重量份，室溫攪拌 1 小時，製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-3)

除了配合量為實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 5 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)95 重量份，二氧化硅粉末(商品名 SO-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及甲醇 250 重量份，四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份，兩末端甲硅烷基改性的彈性體(商品名 SAT200，鍾淵化學株式會社製造)5 重量份和間苯二胺 1 重量份以外，和實驗例 V-2 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-4)

除了配合量為實驗例 A 合成的硅氧烷聚合物固体 1 重量份，環氧改性硅油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造)99 重量份，二氧化硅粉末(商品名 SO-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份及甲醇 250 重量份，四溴雙酚 A 78 重量份和 2-乙基-4-甲基咪唑 3 重量份，兩末端甲硅烷基改性的彈性體(商品名 SAT200，鍾淵化學株式會社製造)5 重量份和間苯二胺 1 重量份以外，和實驗例 V-2 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-5)

裝備有攪拌裝置，冷卻器和溫度計的玻璃燒瓶中，於二甲氧基二甲基矽烷 20g，四甲氧基矽烷 25g 和甲醇 105g 組成的溶液中加入乙酸 0.60g 和蒸餾水 17.8g， 50°C 攪拌 8 小時，合成非樹脂固化性矽氧烷聚合物。

除了用上述得到的非樹脂固化性矽氧烷聚合物代替實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物以外，和實驗例 V-4 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-6)

除了用 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧硅烷(商品名 A-187，日本ユニカ

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (5)

—株式會社製造)代替非樹脂固化性硅氧烷聚合物以外，和實驗例 V-4 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-7)

除了用環氧改性矽油(商品名 KF101，信越化學株式會社製造) 100 重量份代替實驗例 A 合成的矽氧烷聚合物以外，和實驗例 V-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-8)

除了將二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社 アドマテックス製造) 900 重量份變為 1300 重量份以外，和實驗例 V-1 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-9)

除了將二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社 アドマテックス製造) 900 重量份變為 1300 重量份以外，和實驗例 V-2 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-10)

除了將二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社 アドマテックス製造) 900 重量份變為 1300 重量份以外，和實驗例 V-3 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-11)

除了將二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社 アドマテックス製造) 900 重量份變為 1300 重量份以外，和實驗例 V-4 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-12)

除了將二氧化硅粉末(商品名 S0-25R，平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ ，株式會社 アドマテックス製造) 900 重量份變為 1300 重量份以外，和實驗例 V-5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (57)

同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-13)

除了將二氧化矽粉末(商品名 SO-25R，平均粒徑 0.5 μm，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份變為 1300 重量份以外，和實驗例 V-6 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(實驗例 V-14)

除了將二氧化矽粉末(商品名 SO-25R，平均粒徑 0.5 μm，株式會社アドマテックス製造) 900 重量份變為 1300 重量份以外，和實驗例 V-7 同樣的方法製成無機填充劑溶液(樹脂組合物)。

(評價方法 5)

將實驗例 V-1 到實驗例 V-14 的樹脂組合物，每個用和評價方法 1 同樣的方法製成膜，和評價方法 2 同樣的方法評價得到的膜的熱膨脹率，伸長率和無機填充劑的分散性和斷裂應力，而且用和評價方法 4 同樣的方法評價剝離強度。實驗 V 的配比示於表 9，特性的評價結果示於表 10。

表 9 實驗例 V 的配比 (配合量的單位重量份)

實驗例	矽氧烷 聚合物		環氧改性 矽油		甲矽烷基 改性的彈 性體	間苯 二胺	二氧化 矽粉末 [F]	由溴聯 苯酚
V-1	A	100	-	0	5	1	900	78
V-2	A	95	KF101	5	5	1	900	78
V-3	A	5	KF101	95	5	1	900	78
V-4	A	1	KF101	99	5	1	900	78

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(57)

V-5	M	1	KF101	99	5	1	900	78
V-6	N	1	KF101	99	5	1	900	78
V-7	-	0	KF101	100	5	1	900	78
V-8	A	100	-	0	5	1	1300	78
V-9	A	95	KF101	5	5	1	1300	78
V-10	A	5	KF101	95	5	1	1300	78
V-11	A	1	KF101	99	5	1	1300	78
V-12	M	1	KF101	99	5	1	1300	78
V-13	N	1	KF101	99	5	1	1300	78
V-14	-	0	KF101	100	5	1	1300	78

M：非樹脂固化性矽氧烷聚合物

N： γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷兩末端甲矽烷基改性的彈性體：
SAT200（鍾淵化學工業株式會社制商品名）

二氧化矽粉末：S0-25R

表 10 實驗例V的特性

實驗例	熱膨張率 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	伸長率 (%) [X]	斷裂應力 (MPa)	剝離強度 (KN/m)	無機充填劑分散性	[FxX] (>800)	備註
V-1	22	3.1	18.6	0.60		2790	
V-2	25	3.4	18.7	0.62		3060	
V-3	48	5.1	23.7	0.65		4590	
V-4	49	4.4	23.4	0.67		3960	
V-5	49	2.9	18.0	0.65		2610	
V-6	-	-	-	-	×	-	比較例
V-7	-	-	-	-	×	-	比較例
V-8	13	1.5	3.4	0.32		1980	
V-9	14	1.6	3.6	0.34		2080	

五、發明說明 (54)

V-10	18	2.7	5.0	0.37		3510	
V-11	19	2.5	4.8	0.40		3250	
V-12	20	1.5	3.2	0.37		1950	
V-13	-	-	-	-	×	-	比較例
V-14	-	-	-	-	×	-	比較例

從以上結果看出，在本發明的不損害無機填充劑的分散性的組合物中，可以有多量的無機填充劑，使熱膨脹係數可能變小。而且儘管無機填充劑的高填充量，伸長率大，也可以實現低應力性。實驗例 II-1 到實驗例 II-9，實驗例 III-1 到實驗例 III-18，實驗例 V-1 到實驗例 V-14 表明，本發明的樹脂組合物，其固化物的熱膨脹係數小，具有好的斷裂應力和優異的操作性，由於和兩末端甲矽烷基改性的彈性體及環氧改性矽油一起使用，可以進一步使伸長率和斷裂應力增大。另外實驗例 IV-1 到實驗例 IV-19 和實驗例 V-1 到實驗例 V-14 表明，加入粘接性增強劑時，可以提高和金屬箔的粘接性。

將上述實驗例的樹脂組合物用刮刀塗布機塗布在 $18\mu\text{m}$ 厚的電解銅箔的粗造面上，使乾燥後絕緣樹脂的厚度為 $50\mu\text{m}$ ，於 140°C 乾燥 3 分鐘，得到半固化狀態的絕緣材料貼合金屬箔。將該絕緣材料貼合金屬箔的絕緣樹脂面用樹脂清漆重疊，於 170°C 和 2MPa 下加熱加壓 1 小時，得到兩面金屬箔貼合的絕緣膜。

另外將上述實驗例的樹脂組合物塗布在 $75\mu\text{m}$ 厚的有脫模劑的聚對苯二甲酸乙二醇酯上，於 140°C 加熱乾燥 3 分鐘得到 $80\mu\text{m}$ 厚的塗膜，製成半固化狀態的樹脂膜。將該樹脂膜層壓到玻璃交聯的環氧樹脂預成型材料（日立化成工業(株)製造，商品名 GE-67N，厚度 0.1mm ，面積 $500\text{mm}\times 600\text{mm}$ ）的兩面，再層壓電解銅箔，於 170°C 和 2MPa 壓力下加熱加壓成型 1 小時，得到金屬貼合層壓板。

在厚 0.2mm 銅箔的厚度 $18\mu\text{m}$ 的兩面銅貼合層壓板（商品名 MCL-E-67：日立化成工業(株)製造）上，用浸蝕法進行電路加工得到芯材，在該芯材

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

五、發明說明(65)

的兩面上將上述製造的絕緣材料貼合金屬箔，層壓為連接絕緣材料的內層電路板，於 170℃，2MPa 條件下加熱成型，製成多層金屬貼合層壓板。

在上述多層金屬貼合層壓板上進行浸蝕電路加工，得到多層印刷電路佈線板。

評價得到的兩面金屬箔貼合絕緣膜，金屬貼合層壓板，多層金屬貼合層壓板和多層印刷電路佈線板的阻燃性，耐熱性。用全浸蝕的樣品，根據 UL-94 規格的垂直試驗評價阻燃性；用 50mm×50mm 切斷的試驗片，在 260 和 288℃ 的熔融的軟焊中浸漬 20 秒，評價有無環狀物及氣泡以評價耐熱性。本發明的多層金屬貼合層壓板和金屬貼合層壓板的阻燃性和耐熱性優良。本發明的兩面金屬箔貼合絕緣膜、多層金屬貼合層壓板和金屬貼合層壓板的阻燃性和耐熱性都優良。

上面所述的本發明的優選實施方案，本領域內的技術人員在不背離本發明的精神和範圍內，可以進行許多變更和修改。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

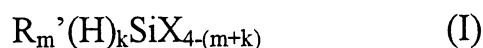
裝

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：

新的矽氧烷聚合物的製備方法，該方法製備的矽氧烷聚合物，熱固性樹脂組合物，樹脂膜，絕緣材料貼合的金屬箔，金屬箔兩面貼合的絕緣膜，金屬貼合層壓板，多層金屬貼合層壓板和多層印刷電路佈線板

本發明公開了含 35-100 摩爾%的式(I)表示的矽烷化合物水解縮合反應後，與氫甲矽烷化試劑進行氫甲矽烷化反應的矽氧烷聚合物的製備方法。



(通式(I)中，X 是可以進行水解縮合反應的基團，例如，氯、溴等的鹵素或-OR，其中，R 表示 C₁₋₄ 烷基、C₁₋₄ 烷基羰基。R'是非反應性的基團，例如，C₁₋₄ 烷基、苯基等的芳基。k 為 1 或 2，m 為 0 或 1，m+k 為 1 或 2)。

英文發明摘要（發明之名稱：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

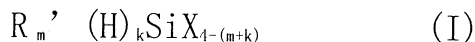
裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種矽氧烷聚合物的製造方法，其特徵是將化學式(I)：



式中 X 表示可以水解縮合的基團，例如氯，溴等鹵素或-OR，此處 R 表示碳原子數 1-4 的烷基，碳原子數 1-4 的烷基羰基；R' 表示非反應性基團，例如碳原子數 1-4 的烷基，苯基等的芳基，k 表示 1 或 2，m 表示 0 或 1，m+k 表示 1 或 2，表示的矽烷化合物 35-100 摩爾%，和化學式(II)：



式中 X 表示可以水解縮合的基團，例如氯，溴等鹵素或-OR，此處 R 表示碳原子數 1-4 的烷基，碳原子數 1-4 的烷基羰基；R' 表示非反應性基團，例如碳原子數 1-4 的烷基，苯基等的芳基，n 表示 0-2 的整數，表示的矽烷化合物 65-100 摩爾%進行水解縮合反應，然後和氫甲矽烷化試劑進行氫甲矽烷化反應。

2. 如申請專利範圍第 1 項中所所述的矽氧烷聚合物的製造方法，其特徵是化學式(I)的 m+k 是 1 的矽烷化合物或化學式(II)的 n 是 1 以下矽烷化合物的總量為全部矽烷化合物的 3-100 摩爾%。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中所述的矽氧烷聚合物的製造方法，其特徵是氫甲矽烷化試劑是有雙鍵及除雙鍵外的官能基的化合物。

4. 如申請專利範圍第 3 項中所述的矽氧烷聚合物的製造方法，其特徵是氫甲矽烷化試劑中雙鍵以外的官能基是環氧基或氨基。

5. 一種如申請專利範圍第 1-4 項中之任一項所述的方法製造的矽氧烷聚合物。

6. 一種含有如申請專利範圍第 5 項中所述的矽氧烷聚合物的熱固性樹脂組合物，其中相對於該矽氧烷聚合物中的樹脂固化性官能基，含有 0.2-1.5 當量的固化劑，相對於該矽氧烷聚合物 100 重量份含有無機填充劑 100-2000 重量份。

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第 6 項所記載的熱固性樹脂組合物，其特徵是相對於該矽氧烷聚合物 100 重量份還含有 0.1-30 重量份的兩末端用甲矽烷基改性的彈性體。

8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項中所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是相對於該矽氧烷聚合物 100 重量份，還含有 0.01-9 重量份的有多個反應性基的胺化合物。

9. 一種熱固性樹脂組合物，其中含有如申請專利範圍第 5 項所述的矽氧烷聚合物和環氧改性矽油的重量比（前者／後者）=100/0-0.1/99.9，對於該矽氧烷聚合物和環氧改性矽油中的樹脂固化官能基含有 0.2-1.5 當量固化劑，而且相對於如申請專利範圍第 5 項所述的矽氧烷聚合物和環氧改性的矽油總量 100 重量份，含有 100-2000 重量份無機填充劑。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是相對於申請專利範圍第 5 項所述的矽氧烷聚合物和環氧改性矽油總量 100 重量份，還含有 0.1-30 重量份的兩末端用甲矽烷基改性的彈性體。

11. 如申請專利範圍第 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是相對於申請專利範圍第 5 項所述的矽氧烷聚合物和環氧改性矽油總量 100 重量份，還含有 0.01-9 重量份的有多個反應性基的胺化合物。

12. 如申請專利範圍第 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化劑中含有胺化合物，相對於樹脂硬化官能基，固化劑是過量的。

13. 如申請專利範圍第 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化劑中含有苯酚類固化劑。

14. 如申請專利範圍第 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化劑中含有是苯酚類固化劑和胺化合物。

15. 如申請專利範圍第 6 或 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第 6 或 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

17. 如申請專利範圍第 6 或 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且固化後的拉伸試驗的伸長率為 1.0% 以上。

18. 如申請專利範圍第 6 或 9 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且固化後的斷裂應力 2MPa 以上。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的拉伸試驗的伸長率為 1.0% 以上。

20. 一種熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下，而且在固化後上貼合導體層，固化物和導體層之間的剝離強度為 0.5kN/m 以上。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的拉伸試驗的伸長率為 1.0% 以上。

22. 如申請專利範圍第 20 或 21 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的斷裂應力 2MPa 以上。

23. 一種熱固性樹脂組合物，其特徵是相對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量為 100 重量份以上，固化物和導體層之間的剝離強度為 0.25kN/m 以上。

24. 如申請專利範圍第 23 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的伸長試驗的伸長率為 1.0% 以上。

25. 如申請專利範圍第 23 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的斷裂應力為 2MPa 以上。

26. 如申請專利範圍第 23 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有多個反應性基的胺化合物。

六、申請專利範圍

27. 如申請專利範圍第 23 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是相對於熱固性樹脂 100 重量份，無機填充劑的配合量為 800 重量份以上。

28. 如申請專利範圍第 27 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是相對於樹脂固化性官能基含有 0.2-1.5 當量的固化劑。

29. 如申請專利範圍第 27 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是含有作熱固性樹脂的如申請專利範圍第 5 項所述的矽氧烷聚合物。

30. 如申請專利範圍第 27 項所述的熱固性樹脂組合物，其特徵是固化後的熱膨脹係數為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

31. 一種使用如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物製備的樹脂膜。

32. 一種由如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物構成的層貼合到金屬箔的一面為特徵的絕緣材料貼合金屬箔。

33. 一種由如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物構成的層的兩面層壓金屬箔而成的兩面貼合金屬箔的絕緣膜。

34. 一種兩面金屬箔貼合絕緣膜，其係將 2 片如申請專利範圍第 32 項所述的絕緣材料貼合金屬箔的熱固性樹脂組合物層層壓為一體為特徵的兩面金屬箔貼合絕緣膜。

35. 一種金屬貼合層壓板，其特徵是在芯材一面或兩面貼合絕緣樹脂層，在絕緣樹脂層面層壓金屬層構成金屬貼合層壓板，作為絕緣樹脂層使用如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物構成的樹脂層。

36. 如申請專利範圍第 35 項所述的金屬貼合層壓板，其特徵是使用銅作為金屬層。

37. 一種多層金屬貼合層壓板，其中內層电路板的電路上貼合如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物構成的樹脂層，在該樹脂層上貼合金屬層。

六、申請專利範圍

38. 如申請專利範圍第 37 項所述的多層金屬貼合層壓板，其特徵是使用銅作為金屬層。

39. 一種多層印刷電路佈線板，其係於內層電路板的電路上貼合如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物構成的樹脂層，在該樹脂層上形成電路圖形。

40. 一種如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物，作為樹脂膜的用途。

41. 一種如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物，作為設置在金屬箔的一面的該熱固性樹脂組合物層的絕緣材料貼合的金屬箔的用途。

42. 一種如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物，作為在該熱固性樹脂組合物層的兩面層壓銅箔而成的兩面貼合金屬箔的絕緣膜的用途。

43. 一種如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物，作為在芯材的一面或兩面設置該熱固性樹脂組合物的絕緣樹脂層，在該絕緣樹脂層層壓金屬層的金屬貼合層壓板的用途。

44. 一種如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物，作為在內層電路板的電路上設置該熱固性樹脂組合物的樹脂層，在該樹脂層上設置金屬層的多金屬貼合層壓板的用途。

45. 一種如申請專利範圍第 6 至 30 項中之任一項所述的熱固性樹脂組合物，作為在內層電路板的電路上設置該熱固性樹脂組合物的樹脂層，在該樹脂層上形成電路圖形的多層印刷電路佈線板的用途。