



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I704049 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 11 日

(21) 申請案號：107147425

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 27 日

(51) Int. Cl. :

*B32B17/04 (2006.01)**C08L33/12 (2006.01)**C08G18/00 (2006.01)**C08F220/06 (2006.01)**C08L71/12 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)*

(30) 優先權：2018/02/27 日本

2018-032996

(71) 申請人：日商京瓷股份有限公司 (日本) KYOCERA CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：內田一路 UCHIDA, KAZUMICHI (JP)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

TW 201540140A

TW 201634581A

CN 104774476A

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 25 頁

(54) 名稱

預浸體及電路基板用積層板

(57) 摘要

本發明提供一種具有低介電常數及低介電損耗正切，且與玻璃布之接著性得到改善之預浸體及電路基板用積層板。

本發明係一種預浸體及將該預浸體與導體層積層而成之電路基板用積層板，該預浸體係包含作為基材之玻璃布、及含浸於上述玻璃布之熱硬化性樹脂組合物之半硬化物者，且上述玻璃布具有利用選自甲基丙烯酸系矽烷偶合劑、丙烯酸系矽烷偶合劑及異氰酸酯系矽烷偶合劑中之至少 1 種矽烷偶合劑進行處理之處理表面，上述熱硬化性樹脂組合物含有主鏈之末端羥基經乙烯性不飽和化合物改性之聚苯醚。



I704049

【發明摘要】

【中文發明名稱】

預浸體及電路基板用積層板

【中文】

本發明提供一種具有低介電常數及低介電損耗正切，且與玻璃布之接著性得到改善之預浸體及電路基板用積層板。

本發明係一種預浸體及將該預浸體與導體層積層而成之電路基板用積層板，該預浸體係包含作為基材之玻璃布、及含浸於上述玻璃布之熱硬化性樹脂組合物之半硬化物者，且上述玻璃布具有利用選自甲基丙烯酸系矽烷偶合劑、丙烯酸系矽烷偶合劑及異氰酸酯系矽烷偶合劑中之至少1種矽烷偶合劑進行處理之處理表面，上述熱硬化性樹脂組合物含有主鏈之末端羥基經乙烯性不飽和化合物改性之聚苯醚。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

預浸體及電路基板用積層板

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種預浸體及電路基板用積層板，尤其是關於一種可製成具有低介電常數及低介電損耗正切之電路基板之預浸體及使用其之電路基板用積層板。

【先前技術】

【0002】

近年來，LSI(Large Scale Integration，大型積體電路)之高速化或高積體化、記憶體之大容量化等發展，隨之各種電子零件之小型化、輕量化、薄型化等快速發展。因此，於材料方面亦要求更優異之耐熱性、尺寸穩定性、電氣特性等。

【0003】

先前，於印刷配線板用，使用酚樹脂、環氧樹脂、聚醯亞胺樹脂等熱硬化性樹脂。該等樹脂均衡地具有各種性能，但高頻區域內之介電特性不充分。

【0004】

作為解決該問題之新材料，聚苯醚受到關注，嘗試應用於覆銅積層板(例如參照專利文獻1)。又，近年來，亦已知有應對電路之微間距化，於玻璃布表面形成有矽烷偶合劑吸附層者(例如參照專利文獻2、3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2005-8829號公報

[專利文獻2]日本專利第4325337號公報

[專利文獻3]日本專利特開平7-142830號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

近年來，要求進一步之高頻區域內之介電常數及介電損耗正切之降低。因此，對於聚苯醚，亦要求此種高頻區域內之介電常數及介電損耗正切之進一步降低。然而，聚苯醚由於有助於接著之極性較高之官能基較少，故而有玻璃布與樹脂硬化層之接著特性降低之傾向，接著力更高之低介電基板之要求提高。

【0007】

本發明之目的在於提供一種具有低介電常數及低介電損耗正切，且與玻璃布之接著性得到改善之預浸體。又，本發明之目的在於提供一種使用此種預浸體之電路基板用積層板。

[解決問題之技術手段]

【0008】

本發明之預浸體之特徵在於：其係包含作為基材之玻璃布、及含浸於上述玻璃布之熱硬化性樹脂組合物之半硬化物者，且上述玻璃布具有由選自甲基丙烯酸系矽烷偶合劑、丙烯酸系矽烷偶合劑及異氰酸酯系矽烷偶合劑中之至少1種矽烷偶合劑所處理之處理表面，上述熱硬化性樹脂組合

物含有主鏈之末端羥基經乙烯性不飽和化合物改性之聚苯醚。

【0009】

本發明之電路基板用積層板之特徵在於：其係將本發明之預浸體與導體層積層而成。

[發明之效果]

【0010】

根據本發明之預浸體及電路基板用積層板，可獲得具有低介電常數及低介電損耗正切，且玻璃布與樹脂硬化物之接著性優異之材料，藉由使用該等，可容易地製造高頻用配線基板。

【實施方式】

【0011】

以下，一面參照一實施形態，一面對本發明之預浸體及電路基板用積層板進行說明。

[預浸體]

本實施形態之預浸體包含作為基材之玻璃布、及含浸於玻璃布之熱硬化性樹脂組合物之半硬化物，此處使用之玻璃布具有利用甲基丙烯酸系矽烷偶合劑、丙烯酸系矽烷偶合劑、異氰酸酯系矽烷偶合劑中之任一者進行處理之處理表面，熱硬化性樹脂組合物含有主鏈之末端羥基經乙烯性不飽和化合物改性之聚苯醚。

【0012】

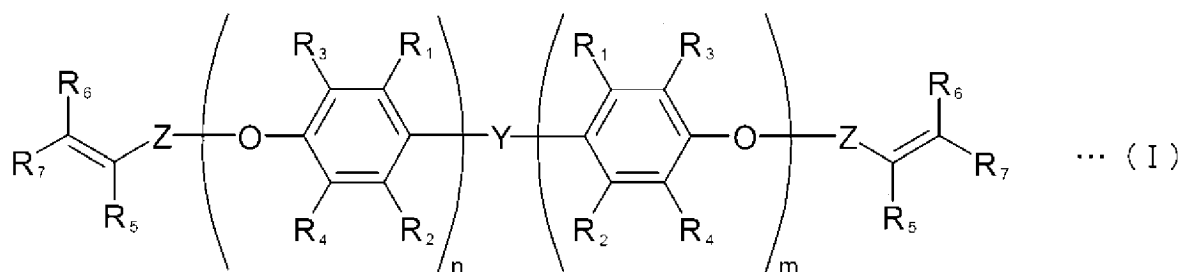
本實施形態中使用之熱硬化性樹脂組合物係含有主鏈之末端羥基經乙烯性不飽和化合物改性之聚苯醚者，亦可使用市售之低介電常數之樹脂組合物。作為此種熱硬化性樹脂組合物，例如可較佳地使用含有(A)存在

於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性之改性聚苯醚、(B)包含異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯中之至少1種之氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物之樹脂組合物。以下，對(A)~(C)之各成分詳細地進行說明。

【0013】

作為(A)主鏈之末端羥基經乙烯性不飽和化合物改性之聚苯醚，例如為下述通式(I)所表示之聚苯醚。

[化1]



(其中，通式(I)中， $R_1 \sim R_7$ 分別獨立地為氫原子、碳數為1~8個之直鏈或支鏈烷基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈烯基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈炔基、或碳數為6~10個之芳基，Y表示氧原子、亞甲基或二甲基亞甲基，Z表示羰基、硫羰基、亞甲基、伸乙基、三亞甲基或四亞甲基，n為1~100之整數，m為1~100之整數， $n + m$ 為2~200之整數)

【0014】

$R_1 \sim R_7$ 較佳為分別獨立地為氫原子、甲基、乙基或苯基。

再者，上述通式(I)中之 $R_1 \sim R_7$ 之含有碳原子之有機基、例如烷基、烯基、炔基、芳基亦可進而具有取代基，作為該取代基，例如可列舉羧基、醛基、羥基、胺基等。

【0015】

於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物之合

計量設為100質量%時，(A)改性聚苯醚之含量較佳為29.9~90質量%。藉由設為該含有範圍，可進一步降低介電常數及介電損耗正切。又，(A)改性聚苯醚之含量更佳為40~75質量%。

【0016】

本實施形態中使用之(B)氰尿酸酯化合物係包含選自異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯中之1種而成者，係作為與(A)改性聚苯醚交聯之交聯劑發揮作用者。(B)氰尿酸酯化合物可分別單獨使用異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯，亦可併用該等。藉由使用氰尿酸酯化合物，可獲得具有優異之介電特性及耐熱性之硬化物。其中，較佳為使用異氰尿酸三烯丙酯。

【0017】

作為該(B)氰尿酸酯化合物，可使用市售品。例如，作為異氰尿酸三烯丙酯之市售品，可列舉TAICROS(Evonik Degussa公司製造，商品名；異氰尿酸二烯丙酯含量：100~400 ppm)等。又，就抑制耐熱性之降低之觀點而言，異氰尿酸三烯丙酯中所含之作為雜質之異氰尿酸二烯丙酯較佳為500 ppm以下。其於氰尿酸三烯丙酯中亦相同。

【0018】

於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物之合計量設為100質量%時，(B)氰尿酸酯化合物之含量較佳為9.9~70質量%。藉由設為該含有範圍，可獲得高耐熱性之硬化物。又，(B)氰尿酸酯化合物之含量更佳為20~50質量%。

【0019】

本實施形態中使用之(C)有機過氧化物係作為自由基起始劑發揮作用

之化合物。該(C)有機過氧化物係為了使(A)改性聚苯醚與(B)氰尿酸酯化合物藉由自由基反應聚合而獲得該等之聚合物(交聯物)，而於溫和之條件下使自由基產生，促進聚合反應之化合物。

【0020】

該(C)有機過氧化物只要為公知之作為自由基起始劑發揮功能之有機過氧化物即可，並無特別限定。作為此種有機過氧化物，例如可列舉：過氧化二第三丁基、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(過氧化第三丁基)己炔-3、過氧化第三丁基異丙苯、 α,α' -二-(第三丁基過氧化)二異丙基苯、過氧化苯甲酸第三丁酯等。

【0021】

作為該(C)有機過氧化物，可使用市售品。作為此種者，例如可列舉「PERBUTYL D」、「PERHEXA 25B」、「PERHEXYNE 25B」、「PERBUTYL C」、「PERBUTYL P」、「PERBUTYL Z」(均為日油股份有限公司製造)等。

【0022】

再者，(C)有機過氧化物較佳為不具有苯環之結構。藉由不具有苯環，可更高效率地降低介電損耗正切。

【0023】

於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物之合計量設為100質量%時，(C)有機過氧化物之含量較佳為0.1~7質量%。藉由設為該含有範圍，可獲得高耐熱性之硬化物。又，(C)有機過氧化物之含量更佳為0.5~5質量%。

【0024】

作為本實施形態之樹脂組合物，較佳為調配有上述(A)~(C)之各成分，進而較佳為含有下述說明之(D)丁二烯-苯乙烯共聚物。

【0025】

本實施形態中使用之(D)丁二烯-苯乙烯共聚物係使丁二烯與苯乙烯聚合而獲得之共聚物，係與(A)改性聚苯醚及(B)氰尿酸酯化合物進行反應而形成聚合物(交聯物)之成分。具體而言，存在於(D)丁二烯-苯乙烯共聚物中之雙鍵、與存在於(A)改性聚苯醚及(B)氰尿酸酯化合物中之雙鍵進行反應而聚合。

【0026】

該(D)丁二烯-苯乙烯共聚物較佳為使丁二烯與苯乙烯以50/50~90/10之質量比(丁二烯/苯乙烯)聚合而得者。於質量比為50/50~90/10之情形時，可提高與銅箔之密接性。再者，就介電損耗正切等觀點而言，該質量比更佳為50/50~80/20，進而較佳為50/50~70/30。

【0027】

該(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之質量平均分子量或數量平均分子量並無特別限定，亦可使用聚合度相對較低(分子量較小)之低聚物。再者，作為該(D)丁二烯-苯乙烯共聚物，通常可使用具有1,000~100,000左右之質量平均分子量者。

【0028】

於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之合計量設為100質量%時，(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之含量較佳為0.5~20質量%。藉由設為該含有範圍，可降低介電常數、介電損耗正切，並且提高與金屬箔之密接性。(D)丁二烯-苯乙烯共

聚物之含量更佳為3~15質量%。

【0029】

本實施形態中使用之樹脂組合物亦可視需要且於不違背本發明之宗旨之限度內，進而含有溶劑。此處，溶劑作為用以使(A)~(D)之各成分溶解或分散之溶劑而使用，例如可列舉甲苯等。

【0030】

於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之合計量設為100質量份時，該溶劑較佳為70~140質量份，更佳為80~130質量份。

【0031】

本實施形態中使用之樹脂組合物亦可進而視需要且於不違背本發明之宗旨之限度內，含有填充材料、阻燃劑、應力緩和劑等。

【0032】

作為填充材料，例如可列舉粉碎二氧化矽、熔融二氧化矽等二氧化矽、碳黑、氧化鈦、鈦酸鋇、玻璃珠、玻璃中空球等，該等可單獨使用1種，亦可將2種以上混合使用。作為填充材料，可使用市售品，例如作為二氧化矽，可列舉甲基丙稀醯基矽烷處理熔融二氧化矽：SFP-130MHM(電氣化學工業股份有限公司製造，商品名)、FUSELEX E-2、Adma Fine SO-C5、PLV-3(均為龍森股份有限公司製造，商品名)等。

【0033】

填充材料之平均粒徑較佳為10 μm以下。於10 μm以下之情形時，可進一步提高與金屬箔之密接性。

【0034】

於調配填充材料之情形時，於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之合計量設為100質量份時，填充材料之含有比率較佳為5~40質量份。藉由設為該含有範圍，樹脂組合物之熔融流動性變得良好，並且與金屬箔之密接性變高，通孔導體之連接可靠性亦變高。填充材料更佳為10質量份以上，進而較佳為15質量份以上，尤佳為20質量份以上。又，填充材料更佳為35質量份以下。

【0035】

作為阻燃劑，可列舉：磷酸三聚氰胺、聚磷酸蜜白胺、聚磷酸蜜勒胺、焦磷酸三聚氰胺、聚磷酸銨、赤磷、芳香族磷酸酯、膦酸酯、次膦酸酯、氧化膦、磷腈、氰尿酸三聚氰胺等。該等阻燃劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。該等之中，就介電特性、耐燃性、耐熱性、密接性、耐濕性、耐化學品性、可靠性等觀點而言，較佳為焦磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺、聚磷酸蜜白胺、聚磷酸銨。

【0036】

於調配阻燃劑之情形時，於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之合計量設為100質量份時，阻燃劑之含有比率較佳為15~45質量份。藉由設為該含有範圍，可幾乎不對硬化物之介電特性、密接性、耐濕性產生影響，而進一步提高耐燃性、耐熱性。

【0037】

作為應力緩和劑，可列舉不具有核殼結構之聚矽氧樹脂粒子等。作為此種聚矽氧樹脂粒子，例如可列舉：X-52-875、X-52-854(信越化學工

業股份有限公司製造，商品名)、MSP-1500(NIKKO RICA股份有限公司製造，商品名)、MSP-3000(NIKKO RICA股份有限公司製造，商品名)等。該等應力緩和劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0038】

應力緩和劑之平均粒徑較佳為10 μm以下。於為10 μm以下之情形時，可進一步提高與金屬箔之密接性。再者，本說明書中之平均粒徑係使用雷射繞射-散射法測定體積基準之粒度分佈，根據所獲得之粒度分佈曲線求出之50%累計值(50%粒徑)。

【0039】

於調配應力緩和劑之情形時，於將(A)改性聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、及(D)丁二烯-苯乙烯共聚物之合計量設為100質量份時，應力緩和劑之含有比率較佳為1~10質量份。藉由設為該含有範圍，可進一步提高硬化物之與銅箔之密接性及耐吸濕性，亦可進一步提高通孔導體之連接可靠性。

【0040】

本實施形態中使用之樹脂組合物可進而含有添加劑等。作為該添加劑，例如可列舉抗氧化劑、熱穩定劑、抗靜電劑、塑化劑、顏料、染料、著色劑等。添加劑之具體者例如可列舉R-42(堺化學股份有限公司製造)、IRGANOX1010(BASF公司製造)等。填充劑或添加劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0041】

又，本實施形態中使用之樹脂組合物可進而含有其他熱塑性樹脂及熱硬化性樹脂中之至少1種。作為熱塑性樹脂，例如可列舉GPPS(通用聚

苯乙烯)、HIPS(耐衝擊性聚苯乙烯)等。作為熱硬化性樹脂，例如可列舉環氧樹脂等。該等樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0042】

本實施形態中使用之樹脂組合物例如係將作為必需成分之(A)~(C)之各成分、視需要添加之(D)成分或其他成分混合而獲得。作為混合方法，可列舉使全部成分均勻地溶解或分散於溶劑中之溶液混合法、藉由擠出機等進行加熱而進行之熔融摻合法等。

【0043】

[玻璃布]

本實施形態中使用之玻璃布係利用選自甲基丙烯酸系矽烷偶合劑、丙烯酸系矽烷偶合劑及異氰尿酸酯系矽烷偶合劑中之至少1種矽烷偶合劑對其表面進行處理之玻璃布基材。

【0044】

此處使用之玻璃布之材質只要為公知者，則可無特別限制地使用，除通常之E玻璃以外，可列舉D玻璃、S玻璃、石英玻璃等，其編織方法亦不受特別限制，例如可任意地選擇平織、斜織、穿孔平織等公知者。其中，就容易獲得表面平滑性之方面而言，較佳為平織之玻璃布。

【0045】

又，玻璃布之厚度或玻璃布之厚度相對於積層體整體之厚度之比率亦不受特別限制，可設為與公知之玻璃布相同。玻璃布之厚度例如較佳為10~200 μm 。

【0046】

又，玻璃布較佳為具備20~220 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 之範圍之透氣度。於本

實施形態之玻璃布中，於透氣度為 $220 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 以下時，於將該玻璃布設為預浸體時，可抑制針孔之產生。又，於本實施形態之玻璃布中，根據通常之技術，透氣度成為 $20 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 以上。

【0047】

本實施形態之玻璃布係如上所述般使用特定之偶合劑進行表面處理者，使用偶合劑之玻璃布之表面處理可利用公知之方法進行，並無特別限制。例如，可例示將溶解有上述偶合劑之有機溶劑溶液或者懸濁液作為所謂上漿劑塗佈於玻璃布的上漿處理等方法。

此處，於將玻璃布設為100質量%時，矽烷偶合劑之處理量較佳為相對於其為0.01～1.50質量%之範圍。藉由設為此種範圍，可確保良好之層間剝離強度、吸濕耐熱性、耐回焊性、絕緣可靠性。

此處，矽烷偶合劑之處理量之評價方法係於空氣氛圍下於 630°C 下焚燒表面處理後之玻璃布30分鐘，根據將焚燒前後之質量之差除以焚燒前之質量並乘以100而得之值算出。

【0048】

再者，此處，玻璃布之厚度係依據JIS R 3420，藉由測微計測定而得者，玻璃布之質量係藉由依據JIS R 3420之秤測定而得者，玻璃布之透氣度係依據JIS R 3420，藉由弗雷澤(Frazir)型透氣性試驗機測定而得者。

【0049】

作為用於玻璃布之表面處理之矽烷偶合劑，環氧系或胺基系之市售之矽烷偶合劑對環氧系基材有效果而被長年使用，但於近年來之對高頻化之應對中，無法滿足層間剝離強度及耐熱性等要求特性之情況增加。

【0050】

於本實施形態中，努力研究了可提高使用以聚苯醚為主成分之樹脂組合物時之特性之構成，結果發現：藉由使用包含甲基丙烯酸系矽烷偶合劑、丙烯酸系矽烷偶合劑及異氰尿酸酯系矽烷偶合劑中之至少任1種之矽烷偶合劑作為表面處理劑，可提高層間剝離強度及耐熱性，獲得優異之預浸體。作為矽烷偶合劑，其中，就吸濕耐熱性提高之方面而言，更佳為丙烯酸系矽烷偶合劑或異氰尿酸酯系矽烷偶合劑。

【0051】

作為甲基丙烯酸系矽烷偶合劑，例如可列舉：3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷(製品名：KBM-502，信越化學工業公司製造)、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(製品名：KBM-503，信越化學工業公司製造)、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(製品名：KBE-502，信越化學工業公司製造)、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷(製品名：KBE-503，信越化學工業公司製造)等。

【0052】

作為丙烯酸系矽烷偶合劑，例如可列舉3-丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷(製品名：KBM-5102，信越化學工業公司製造)、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(製品名：KBM-5103，信越化學工業公司製造)等。

【0053】

作為異氰酸酯系矽烷偶合劑，例如可列舉：異氰尿酸三(三甲氧基矽烷基丙基)酯(製品名：KBM-9659，信越化學工業公司製造)、3-三異氰酸基丙基三乙氧基矽烷(製品名：A-1310，Momentive Performance Materials公司製造)、3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷(製品名：Y-5187，Momentive Performance Materials公司製造)等。

【0054】

實施形態之預浸體係於具有利用上述之特定矽烷偶合劑進行處理之表面之玻璃布，將樹脂組合物藉由常規方法塗佈或含浸於基材後，進行乾燥，使該樹脂組合物成為半硬化狀態而獲得。

【0055】

製造本實施形態之預浸體之方法並無特別限定，可使用公知之方法，例如可列舉如下方法：使本實施形態之樹脂組合物視需要均勻地溶解或分散於溶劑(例如芳香族系溶劑、丙酮之類之酮系溶劑等)中，並塗佈或含浸於基材後，進行乾燥。又，亦可使樹脂組合物熔融而含浸於基材中。

【0056】

塗佈方法及含浸方法並無特別限定，例如可列舉使用噴霧器、毛刷、棒式塗佈機等塗佈樹脂組合物之溶解液或分散液之方法，於樹脂組合物之溶解液或分散液中浸漬基材之方法(浸漬)等。塗佈或含浸亦可視需要反覆進行複數次。或者，亦可使用樹脂濃度不同之複數種溶解液或分散液，反覆進行塗佈或含浸。

【0057】**[電路基板用積層板]**

本實施形態之電路基板用積層板係於本實施形態之預浸體之表面貼合金屬箔而獲得之覆金屬箔積層板。該覆金屬箔積層板可於上述預浸體重疊銅箔等金屬箔，並進行加熱加壓成形而製造。

覆金屬箔積層板例如藉由根據所需之厚度將本實施形態之預浸體與金屬箔重疊複數片，並進行加熱加壓成形而獲得。進而，可將所獲得之積層板與另一預浸體組合，獲得更厚之多層板。

【0058】

本實施形態之電路基板用積層板具有複數層絕緣層、及配置於該等絕緣層間之導體層，絕緣層由上述預浸體形成。即，除使用本實施形態之預浸體以外，與公知之電路基板用積層板相同。

本實施形態之電路基板可於上述預浸體重疊銅箔，並進行加熱加壓成形而製造。覆銅積層板例如藉由根據所需之厚度將本實施形態之預浸體與銅箔重疊複數片，並進行加熱加壓成形而獲得。進而，可將所獲得之積層板與另一預浸體組合，而獲得更厚之多層板。

【0059】

於加熱加壓成形中，例如使用熱壓機同時進行成形與硬化。加熱加壓成形較佳為於80～300℃、0.1～50 MPa之加壓下，進行1分鐘～10小時，更佳為於150～250℃、0.5～6 MPa之加壓下，進行60分鐘～5小時。再者，亦可分開進行成形與硬化。例如，亦可於成形半硬化狀態之積層板後，藉由熱處理機進行處理而使之完全硬化。

【0060】

本實施形態之電路基板具有複數層絕緣層、及配置於該等絕緣層間之導體層，絕緣層由上述預浸體形成。即，除使用本實施形態之預浸體以外，為與公知之電路基板相同之構成。

【0061】

此種電路基板例如可藉由下述方式製造。

首先，於上述覆金屬箔積層板形成電路及通孔導體而製造內層板。其後，於該內層板之表面依序積層預浸體及導電性金屬箔並進行加熱加壓成形。藉此，可獲得於複數層絕緣層之間配置有導體層之電路基板。進

而，亦可於設置於該電路基板之表面之導電性金屬箔形成電路及通孔，而製成多層印刷配線基板。

[實施例]

【0062】

以下，參照實施例具體地說明本發明之實施形態。再者，本發明之實施形態並不限定於該等實施例。

【0063】

以下，表示用於實施例及比較例之樹脂組合物之製備之成分。

<樹脂組合物>

[(A)聚苯醚]

(A1)：甲基丙烯酸改性聚苯醚 SA9000(SABIC公司製造，商品名，數量平均分子量Mn：2,000～3,000，於通式(I)中，R₃、R₄、R₅表示甲基，R₁、R₂、R₆、R₇表示氫原子，Y表示雙酚A殘基，Z表示羰基，m為1～80，n為1～80者)

(A2)：甲基丙烯酸改性聚苯醚 SA6000(SABIC公司製造，商品名，數量平均分子量Mn：3,000～5,000，於通式(I)中，R₃、R₄、R₅表示甲基，R₁、R₂、R₆、R₇表示氫原子，Y表示雙酚A殘基，Z表示羰基，m為1～90，n為1～90者)

(A3)：聚苯醚 SA90(SABIC公司製造，商品名，數量平均分子量Mn：2,000～3,000)

【0064】

[(B)氰尿酸酯化合物]

(B1)：異氰尿酸三烯丙酯 TAICROS(Evonik股份有限公司製造，商

品名，異氰尿酸二烯丙酯量300 ppm)

[(C)有機過氧化物]

(C1)： α,α' -二-(第三丁基過氧化)二異丙基苯 PERBUTYL P(日油股份有限公司製造，商品名)

[(D)丁二烯-苯乙烯共聚物]

(D1)：丁二烯-苯乙烯共聚物 RICON184(CRAY VALLEY製造，商品名，質量比(丁二烯/苯乙烯)=72/28)

[其他]

(二氧化矽)：SFP-130MC(電氣化學工業股份有限公司製造，商品名，平均粒徑0.5 μm)

【0065】

(實施例1~7、比較例1~4)

以成為表1及表2所示之比率之方式，將(A)聚苯醚、(B)氰尿酸酯化合物、(C)有機過氧化物、(D)丁二烯-苯乙烯共聚物、及二氧化矽混合，並於室溫(25°C)下攪拌該等，而獲得熱硬化性樹脂組合物。

【0066】

繼而，使下述矽烷偶合劑分別溶解於水中，而獲得濃度2.0 g/L之水溶液。利用浸漬方法，以變得均勻之方式將該水溶液塗佈於100 μm 之平織之玻璃布(日東紡製造之2116型)。將此處使用之矽烷偶合劑示於以下。再者，此處獲得之玻璃布之矽烷偶合劑之處理量係根據將表面處理結束之玻璃布於空氣氛圍下於630°C下焚燒30分鐘，將焚燒前後之質量之差除以焚燒前之質量並乘以100而得之值算出，並示於表1~2。

【0067】

[矽烷偶合劑]

(甲基丙烯酸系1)：3-甲基丙烯酸醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷(製品名：KBM-502，信越化學工業公司製造)

(甲基丙烯酸系2)：3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷(製品名：KBM-503，信越化學工業公司製造)

(甲基丙烯酸系3)：3-甲基丙烯酸醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷(製品名：KBE-502，信越化學工業公司製造)

(甲基丙烯酸系4)：3-甲基丙烯酸醯氧基丙基三乙氧基矽烷(製品名：KBE-503，信越化學工業公司製造)

(丙烯酸系)：3-丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷(製品名：KBM-5103，信越化學工業公司製造)

(異氰尿酸酯系)：異氰尿酸三(三甲氧基矽烷基丙基)酯(製品名：KBM-9659，信越化學工業公司製造)

(環氧系)：2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷(製品名：KBM-303，信越化學工業公司製造)

(胺系)：N-苯基-3-胺基丙基)異氰尿酸酯(製品名：KBM-573，信越化學工業公司製造)

(乙烯系)：乙烯基三甲氧基矽烷(製品名：KBM-1003，信越化學工業公司製造)

【0068】

繼而，使上述獲得之熱硬化性樹脂組合物溶解於甲苯中，而獲得樹脂清漆。於該樹脂清漆中浸漬具有100 μm之厚度之玻璃纖維布，而使樹脂清漆含浸於玻璃纖維布。其後，使該含浸有樹脂清漆之玻璃纖維布於130℃下

乾燥7分鐘，獲得具有135 μm 之厚度之預浸體。再者，預浸體中之基材之比率為60質量%。

【0069】

將該預浸體重疊6片，而製造積層體。進而，於該積層體之兩面積層具有18 μm 之厚度之銅箔。其後，於4 MPa之加壓下，進行195 $^{\circ}\text{C}$ 、75分鐘之加熱，而使預浸體中之樹脂硬化，獲得具有0.8mm之厚度之覆銅積層板。

【0070】

[試驗例]

繼而，針對實施例1~7及比較例1~4之覆銅積層板及使用其之配線板，對以下之特性進行評價。將其結果合併示於表1、2。

【0071】

(層間剝離強度)

針對覆銅積層板，利用切刀剝離最外層之硬化之預浸體，其後進行90度剝離試驗，藉此測定層間剝離強度(kN/m)。90度剝離試驗係將自約10 mm覆銅積層板剝離硬化之預浸體之一端之試樣安裝於支持金屬件，夾住上述中剝離之預浸體之前端，於垂直於試樣之表面之方向上，以50 mm/min之速度剝離25 mm以上而進行。

【0072】

(吸濕焊料耐熱性)

於將銅箔經蝕刻之積層板利用PCT(121 $^{\circ}\text{C}$ 、2 atm)進行8小時處理後，將覆銅積層板浸漬於300 $^{\circ}\text{C}$ 或320 $^{\circ}\text{C}$ 之焊料中3分鐘，並觀察分層，藉此評價耐熱性。評價係對4片之積層板進行觀察，將於320 $^{\circ}\text{C}$ 下4片均未產

生鼓出者設為「良」，將於300℃下4片均未產生鼓出者設為「合格」，將於300℃下即使1片產生鼓出者設為「不合格」。

【0073】

(介電常數、介電損耗正切)

於將銅箔經蝕刻之積層板於110℃下乾燥2小時後，使用圓盤型空腔共振機於10 GHz下進行測定。

【0074】

(耐回焊性)

於所獲得之覆銅積層板形成通孔後，形成電路(配線層)及通孔導體而獲得內層板。將該內層板與各例中獲得之預浸體重疊，並於190℃、4 MPa下進行加熱加壓而獲得3.0 mm配線板。針對耐回焊性，於預處理：85℃/85%/168 h、回焊條件：無Pb回焊(260℃)下進行試驗，利用掃描式電子顯微鏡確認分層之產生。

將回焊20次後未產生分層之情況設為「良」，將回焊10次後未產生分層之情況設為「合格」，將產生一部分分層之情況設為「不合格」。將結果示於表中。

【0075】

(絕緣可靠性)

於所獲得之覆銅積層板形成通孔後，形成電路(配線層)及通孔導體而獲得內層板。將該內層板與預浸體重疊，並於190℃、4 MPa下進行加熱加壓而獲得3.0 mm配線板。針對通孔間之絕緣性，於預處理：無Pb回焊10個循環、條件：65℃/85%/50VDC下進行試驗，測定絕緣電阻維持 10^8 Ω以上之時間(h)。

【0076】

(傳輸損耗)

於所獲得之覆銅積層板形成通孔後，形成電路(配線層)及通孔導體而獲得內層板。將該內層板與預浸體重疊，並於190℃、4 MPa下進行加熱加壓而獲得3.0 mm配線板。其後，使用向量網路分析儀，測定10 GHz之傳輸損耗(dB/m)。

【0077】

[表1]

			實施例						
			1	2	3	4	5	6	7
樹脂組合物 (質量份)	(A)	(A1)	50	50	50	50	50	50	-
		(A2)	-	-	-	-	-	-	50
		(A3)	-	-	-	-	-	-	-
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10	10
	(二氧化矽)		30	30	30	30	30	30	30
玻璃布			平織之E玻璃布						
表面處理劑			甲基丙 烯酸系1	甲基丙 烯酸系2	甲基丙 烯酸系3	甲基丙 烯酸系4	丙烯酸系	異氰酸酯 系	異氰酸酯 系
表面處理劑之處理量 (%)			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
特性	層間剝離強度 (kN/m)		0.51	0.52	0.53	0.54	0.67	0.79	0.71
	吸濕耐熱性		合格	合格	合格	合格	良	良	良
	耐回焊性		良	良	良	良	良	良	良
	絕緣可靠性(h)		500以上	500以上	500以上	500以上	500以上	500以上	500以上
	介電常數		3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7
	介電損耗正切		0.0035	0.0034	0.0033	0.0032	0.0028	0.0025	0.0026
	傳輸損耗 (dB/m)		-17.5	-17.4	-17.3	-17.2	-16.9	-16.6	-16.7

【0078】

[表2]

			比較例			
			1	2	3	4
樹脂組合物 (質量份)	(A)	(A1)	50	50	50	-
		(A2)	-	-	-	-
		(A3)	-	-	-	50
	(B)	(B1)	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10
	(二氧化矽)		30	30	30	30
玻璃布			平織之E玻璃布			
表面處理劑			環氧系	胺系	乙烯系	甲基丙烯酸系3
表面處理劑之處理量 (%)			0.7	0.7	0.7	0.7
特性	層間剝離強度(kN/m)		0.23	0.18	0.43	0.50
	吸濕耐熱性		不合格	合格	不合格	合格
	耐回焊性		不合格	合格	不合格	合格
	絕緣可靠性(h)		100	50	200	500以上
	介電常數		3.7	3.6	3.6	3.6
	介電損耗正切		0.0048	0.0053	0.0039	0.0089
	傳輸損耗 (dB/m)		-18.9	-19.2	-18.0	-20.1

【0079】

根據表1、表2明確可知，於使用含有特定之聚苯醚、氰尿酸酯化合物、及有機過氧化物，進而玻璃布表面利用甲基丙稀基矽烷、丙稀基矽烷、異氰尿酸酯矽烷中之任一者進行表面處理的預浸體之情形時，可降低積層板之介電常數、介電損耗正切，且提高層間剝離強度、吸濕耐熱性。進而，可提高電路基板之耐回焊性、絕緣可靠性、傳輸損耗。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種預浸體，其特徵在於：其係包含作為基材之玻璃布、及含浸於上述玻璃布之熱硬化性樹脂組合物之半硬化物者，且

上述玻璃布具有由選自甲基丙烯酸系矽烷偶合劑、丙烯酸系矽烷偶合劑及異氰酸酯系矽烷偶合劑中之至少1種矽烷偶合劑所處理之處理表面，

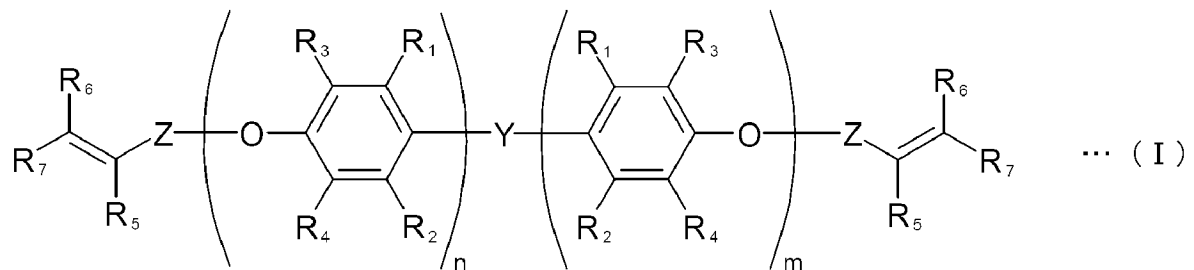
上述熱硬化性樹脂組合物含有主鏈之末端羥基經乙烯性不飽和化合物改性之聚苯醚。

【第2項】

如請求項1之預浸體，其中上述熱硬化性樹脂組合物含有(A)存在於主鏈之末端之羥基經乙烯性不飽和化合物改性之聚苯醚、(B)包含異氰尿酸三烯丙酯及氰尿酸三烯丙酯中之至少1種之氰尿酸酯化合物、及(C)有機過氧化物。

【第3項】

如請求項1或2之預浸體，其中上述(A)聚苯醚包含下述通式(I)所表示之聚苯醚20重量%以上，



(其中，通式(I)中， $R_1 \sim R_7$ 分別獨立地為氫原子、碳數為1~8個之直鏈或支鏈烷基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈烯基、碳數為2~8個之直鏈或支鏈炔基、或碳數為6~10個之芳基，Y表示氧原子、亞甲基或二甲基

亞甲基，Z表示羰基、硫羰基、亞甲基、伸乙基、三亞甲基或四亞甲基，n為1~100之整數，m為1~100之整數，n+m為2~200之整數)。

【第4項】

如請求項1或2之預浸體，其中上述(C)有機過氧化物為不含苯環之有機過氧化物，且於將上述(A)聚苯醚、上述(B)氰尿酸酯化合物及上述(C)有機過氧化物之調配量之合計設為100質量%時，包含0.1~7質量%。

【第5項】

如請求項2之預浸體，其中上述熱硬化性樹脂組合物進而含有(D)丁二烯-苯乙烯共聚物。

【第6項】

如請求項1或2之預浸體，其中上述玻璃布之厚度為10~200 μm，透氣度為20~200 cm³/cm²/s，且於將上述玻璃布設為100質量%時，上述矽烷偶合劑之處理量為0.01~1.50質量%。

【第7項】

一種電路基板用積層板，其特徵在於：其係將如請求項1至6中任一項之預浸體與導體層積層而成。