



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202323380 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 16 日

(21) 申請案號：111131841

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 24 日

(51) Int. Cl. :

*C08G73/10 (2006.01)**C08G59/50 (2006.01)**C08L63/00 (2006.01)**C08L75/04 (2006.01)**C08K3/36 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)**H05K3/46 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/09/02

日本

2021-143094

(71) 申請人：日商積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：增井良平 MASUI, RYOHEI (JP)；竹田幸平 TAKEDA, KOHEI (JP)；林達史 HAYASHI, TATSUSHI (JP)；大當悠太 OATARI, YUTA (JP)；釜我圭 KAMAGA, KEI (JP)；脇岡紗香 WAKIOKA, SAYAKA (JP)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 33 頁

(54) 名稱

硬化性樹脂組成物及層間絕緣材料

(57) 摘要

本發明提供一種硬化後之介電特性及接著性優異的硬化性樹脂組成物。又，目的為提供一種使用該硬化性樹脂組成物而成之層間絕緣材料。

本發明為一種硬化性樹脂組成物，其含有硬化性樹脂、硬化劑、無機填充劑及分散劑，且於 90°C、應變 5%、1rad/sec 之複數黏度為 8000Pa·s 以下。

無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物及層間絕緣材料

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種硬化後之介電特性及接著性優異的硬化性樹脂組成物。又，目的為提供一種使用該硬化性樹脂組成物而成之層間絕緣材料。

本發明為一種硬化性樹脂組成物，其含有硬化性樹脂、硬化劑、無機填充劑及分散劑，且於90°C、應變5%、1rad/sec之複數黏度為8000Pa·s以下。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物及層間絕緣材料

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種硬化後之介電特性及接著性優異的硬化性樹脂組成物。又，本發明係關於一種使用該硬化性樹脂組成物而成之層間絕緣材料。

【先前技術】

【0002】 為低收縮且接著性、絕緣性及耐化學品性優異之環氧樹脂等硬化性樹脂被使用於大部分之工業製品。尤其是被使用於印刷配線板之層間絕緣材料等的硬化性樹脂組成物，需要低介電係數、低介電損耗正切等介電特性。作為此種介電特性優異之硬化性樹脂組成物，例如，於專利文獻1、2揭示有一種硬化性樹脂組成物，其含有硬化性樹脂與作為硬化劑之具有特定結構的化合物。

【0003】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2017-186551號公報

[專利文獻2]國際公開第2016/114286號

【發明內容】

【0004】 對於硬化性樹脂組成物，為了降低硬化後之介電損耗正切，而考慮大量摻合二氧化矽等無機填充劑，但當大量摻合無機填充劑之情形時，有時會於由銅等金屬構成之被接著物發生剝落。本發明之目的在於：提供一種硬化後之

介電特性及接著性優異的硬化性樹脂組成物。又，本發明之目的在於：提供一種使用該硬化性樹脂組成物而成之層間絕緣材料。

【0005】 本發明1為一種硬化性樹脂組成物，其含有硬化性樹脂、硬化劑、無機填充劑及分散劑，且於90°C、應變5%、1rad/sec之複數黏度為8000Pa·s以下。

本發明2為如本發明1之硬化性樹脂組成物，其中，該無機填充劑為二氧化矽（silica）。

本發明3為如本發明1或2之硬化性樹脂組成物，其中，該硬化性樹脂組成物之固形物成分整體100重量份中之該無機填充劑的含量為65重量份以上。

本發明4為如本發明1、2或3之硬化性樹脂組成物，其中，該分散劑為聚胺酯（polyurethane）系分散劑。

本發明5為如本發明1、2、3或4之硬化性樹脂組成物，其進一步含有聚合物成分。

本發明6為一種層間絕緣材料，其係使用本發明1、2、3、4或5之硬化性樹脂組成物而成。

以下詳述本發明。

【0006】 本發明人等認為當大量摻合無機填充劑之情形時於被接著物發生剝落的原因在於：因硬化性樹脂組成物中之無機填充劑的分散狀態不均勻，而於硬化物之表面產生了些微凹凸。因此本發明人等研究了調整硬化性樹脂組成物之融化黏度，但即使降低融化黏度，亦無法充分抑制被接著物之剝落。因此本發明人等研究了使硬化性樹脂組成物於90°C、應變5%、1rad/sec之複數黏度為特定值以下。其結果，發現可使所得到之硬化性樹脂組成物中之無機填充劑的分散狀態均勻，能夠得到介電特性及接著性優異之硬化物，而完成本發明。

【0007】 本發明之硬化性樹脂組成物於90°C、應變5%、1rad/sec之複數

黏度的上限為 $8000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。藉由上述於 90°C 、應變 5% 、 $1\text{rad}/\text{sec}$ 之複數黏度為 $8000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，本發明之硬化性樹脂組成物成為無機填充劑之分散狀態均勻，硬化後之接著性優異者。上述於 90°C 、應變 5% 、 $1\text{rad}/\text{sec}$ 之複數黏度的較佳上限為 $7500\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更佳之上限為 $7000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

又，上述於 90°C 、應變 5% 、 $1\text{rad}/\text{sec}$ 之複數黏度並無特別較佳的下限，但實質之下限為 $500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

另，上述於 90°C 、應變 5% 、 $1\text{rad}/\text{sec}$ 之複數黏度，可對硬化性樹脂組成物膜使用旋轉式流變儀，以頻率 0.01Hz 至 1Hz 、 90°C 之條件進行測定。關於上述硬化性樹脂組成物膜，可將硬化性樹脂組成物塗覆於基材膜上，使之乾燥而得。作為上述旋轉式流變儀，例如可舉HAAKE MARS系列（thermo fisher scientific公司製）、VAR-100（Rheologica公司製）、ARES（TA Instruments公司製）等。

【0008】 本發明之硬化性樹脂組成物含有硬化性樹脂。

作為上述硬化性樹脂，可舉環氧樹脂、氰酸酯樹脂、酚樹脂、醯亞胺樹脂、馬來亞醯胺樹脂、聚矽氧樹脂、丙烯酸樹脂、氟樹脂等。其中，上述硬化性樹脂較佳包含選自由環氧樹脂、氰酸酯樹脂、酚樹脂、醯亞胺樹脂及馬來亞醯胺樹脂組成之群中的至少1種，更佳包含環氧樹脂。上述硬化性樹脂可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0009】 作為上述環氧樹脂，例如可舉雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚E型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、2,2'-二烯丙基雙酚A型環氧樹脂、氫化雙酚型環氧樹脂、氧化丙烯加成雙酚A型環氧樹脂、間苯二酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、硫化物型環氧樹脂、二苯醚型環氧樹脂、倍環戊二烯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、伸萘基醚型環氧樹脂、苯酚酚醛型環氧樹脂、鄰甲酚酚醛型環氧樹脂、倍環戊二烯酚醛型環氧樹脂、聯苯酚醛型環氧樹脂、萘苯酚酚醛型環氧樹脂、環氧丙胺型環氧樹脂、烷基多元醇型環氧樹脂、橡膠改質

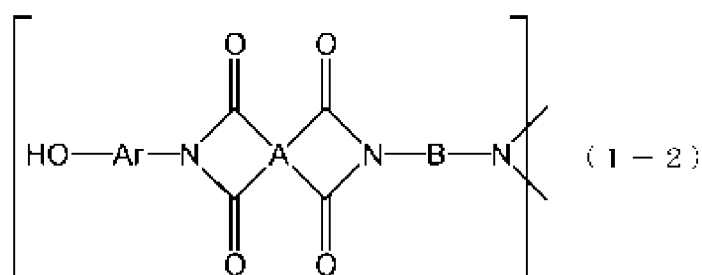
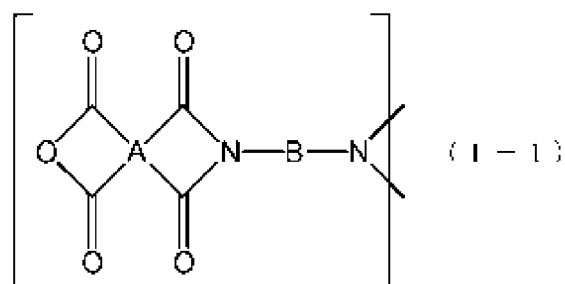
型環氧樹脂、環氧丙酯化合物等。

【0010】 本發明之硬化性樹脂組成物進一步含有硬化劑。

作為上述硬化劑，例如可舉於主鏈具有醯亞胺骨架，於末端具有交聯性官能基之醯亞胺寡聚物；酸酐系硬化劑；苯酚系硬化劑；硫醇系硬化劑；胺系硬化劑；氰酸酯系硬化劑；活性酯系硬化劑等。其中，從所得到之硬化性樹脂組成物的硬化物其接著性及長期耐熱性之觀點，上述硬化劑較佳包含上述醯亞胺寡聚物。

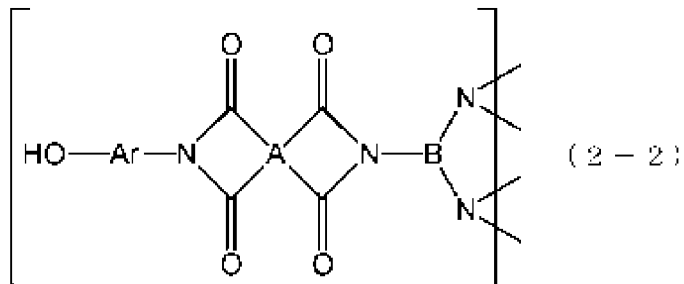
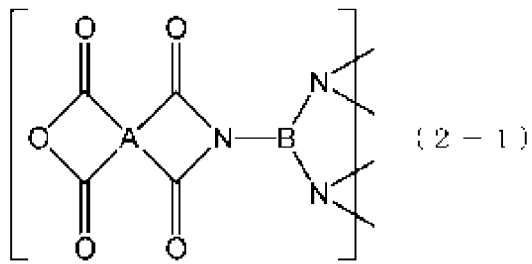
【0011】 上述醯亞胺寡聚物，較佳具有下述式(1-1)或者下述式(1-2)，或下述式(2-1)或者下述式(2-2)所表示之結構作為上述含有交聯性官能基之結構。藉由具有下述式(1-1)或者下述式(1-2)，或下述式(2-1)或者下述式(2-2)所表示之結構，上述醯亞胺寡聚物會成為與環氧樹脂等硬化性樹脂之反應性及相容性更加優異者。

【0012】



【0013】 式(1-1)及式(1-2)中，A為酸二酐殘基，B為脂肪族二胺殘基或芳香族二胺殘基，式(1-2)中，Ar為亦可經取代之2價芳香族基。

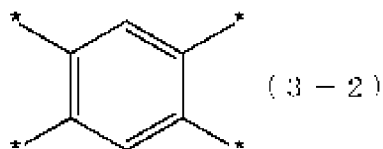
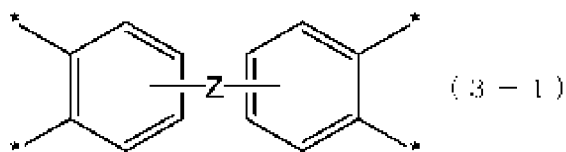
【0014】



【0015】 式(2-1)及式(2-2)中，A為酸二酐殘基，B為脂肪族三胺殘基或芳香族三胺殘基，式(2-2)中，Ar為亦可經取代之2價芳香族基。

【0016】 上述酸二酐殘基較佳為下述式(3-1)或下述式(3-2)所表示之4價基。

【0017】



【0018】 式(3-1)及式(3-2)中，*為鍵結位置，式(3-1)中，Z為鍵結鍵、氧原子、羰基、硫原子、磺醯基、直鏈狀或者支鏈狀之2價烴基，或具有芳香環之2價基。當Z為烴基之情形時，亦可於該烴基與式(3-1)中的各芳香環之間具有氧原子，當Z為具有芳香環之2價基之情形時，亦可於該具有芳香環之2價基與式(3-1)中的各芳香環之間具有氧原子。式(3-1)及式(3-2)中之芳香環的氫原子亦可被取代。

【0019】 當上述式(3-1)中之Z為直鏈狀或者支鏈狀之2價烴基，或具有

芳香環之2價基的情形時，此等之基亦可經取代。

作為上述直鏈狀或者支鏈狀之2價烴基或上述具有芳香環之2價基經取代的情形時之取代基，例如可舉鹵素原子、直鏈狀或支鏈狀之烷基、直鏈狀或支鏈狀之烯基、脂環式基、芳基、烷氧基、硝基、氰基等。

【0020】 作為成為上述酸二酐殘基之來源的酸二酐，例如可舉下述式(9)所表示之酸二酐等。

【0021】 當上述式(1-1)、上述式(1-2)、上述式(2-1)或上述式(2-2)中之B為上述脂肪族二胺殘基及/或上述脂肪族三胺殘基的情形時，該脂肪族二胺殘基及該脂肪族三胺殘基之碳數的較佳下限為4。藉由上述脂肪族二胺殘基及上述脂肪族三胺殘基之碳數為4以上，可使得所得到之硬化性樹脂組成物於硬化前之可撓性及加工性，以及硬化後之介電特性更加優異。上述脂肪族二胺殘基及上述脂肪族三胺殘基之碳數的更佳下限為5，再更佳之下限為6。

又，上述脂肪族二胺殘基及上述脂肪族三胺殘基之碳數並無特別較佳的上限，但實質之上限為60。

【0022】 作為成為上述脂肪族二胺殘基之來源的脂肪族二胺，例如可舉從二聚物酸衍生之脂肪族二胺、直鏈狀或者支鏈狀脂肪族二胺、脂肪族醚二胺或脂肪族脂環式二胺等。

作為上述從二聚物酸衍生之脂肪族二胺，例如可舉二聚體二胺、氫化型二聚體二胺等。

作為上述直鏈狀或者支鏈狀脂肪族二胺，例如可舉1,4-丁二胺(1,4-butanediamine)、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,11-十一烷二胺(1,11-undecanediamine)、1,12-十二烷二胺(1,12-dodecanediamine)、1,14-十四烷二胺(1,14-tetradecanediamine)、1,16-十六烷二胺(1,16-hexadecanediamine)、1,18-十八烷二胺(1,18-octadecanediamine)、

1,20-二十烷二胺、2-甲基-1,8-辛二胺、2-甲基-1,9-壬二胺、2,7-二甲基-1,8-辛二胺等。

作為上述脂肪族醚二胺，例如可舉2,2'-氧基雙（乙胺）、3,3'-氧基雙（丙胺）、1,2-雙（2-胺基乙氧基）乙烷等。

作為上述脂肪族脂環式二胺，例如可舉1,3-雙（胺甲基）環己烷、1,4-雙（胺甲基）環己烷、環己烷二胺、甲基環己烷二胺、異佛酮二胺等。

其中，上述脂肪族二胺殘基較佳為從上述二聚物酸衍生之脂肪族二胺殘基。

【0023】 作為成為上述脂肪族三胺殘基之來源的脂肪族三胺，例如可舉從三聚物酸（trimer acid）衍生之脂肪族三胺、直鏈狀或者支鏈狀脂肪族三胺、脂肪族醚三胺或脂肪族脂環式三胺等。

作為上述從三聚物酸衍生之脂肪族三胺，例如可舉三聚體三胺、氫化型三聚體三胺等。

作為上述直鏈狀或者支鏈狀脂肪族三胺，例如可舉3,3'-二胺基-N-甲基二丙胺、3,3'-二胺基二丙胺、二伸乙三胺、雙（六亞甲基）三胺（bis(hexamethylene)triamine）、2,2'-雙（甲胺基）-N-甲基二乙胺等。其中，上述脂肪族三胺殘基較佳為從上述三聚物酸衍生之脂肪族三胺殘基。

【0024】 又，亦可使用上述二聚體二胺及上述三聚體三胺之混合物作為上述脂肪族二胺及／或上述脂肪族三胺。

【0025】 作為上述從二聚物酸及／或上述三聚物酸衍生之脂肪族二胺及／或脂肪族三胺的市售品，例如可舉BASF公司製之脂肪族二胺及／或脂肪族三胺，或Croda公司製之脂肪族二胺及／或脂肪族三胺等。

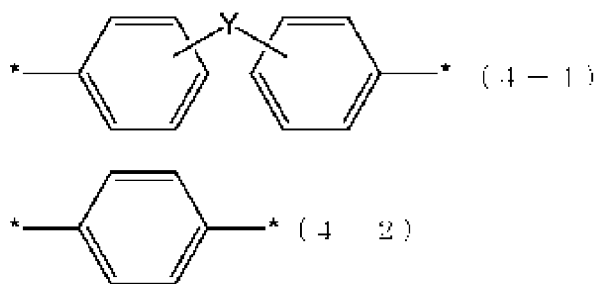
作為上述BASF公司製之脂肪族二胺及／或脂肪族三胺，例如可舉Versamine 551、Versamine 552等。

作為上述Croda公司製之脂肪族二胺及／或脂肪族三胺，例如可舉Priamine

1071、Priamine 1073、Priamine 1074、Priamine 1075等。

【0026】 當上述式(1-1)、上述式(1-2)、上述式(2-1)或上述式(2-2)中之B為上述芳香族二胺殘基的情形時，該芳香族二胺殘基較佳為下述式(4-1)或下述式(4-2)所表示之2價基。

【0027】



【0028】 式(4-1)及式(4-2)中，*為鍵結位置，式(4-1)中，Y為鍵結鍵、氧原子、羰基、硫原子、磺醯基、直鏈狀或者支鏈狀之2價烴基或具有芳香環之2價基。當Y為烴基之情形時，亦可於該烴基與式(4-1)中的各芳香環之間具有氧原子，當Y為具有芳香環之2價基之情形時，亦可於該具有芳香環之2價基與式(4-1)中的各芳香環之間具有氧原子。式(4-1)及式(4-2)中之芳香環的氫原子亦可被取代。

【0029】 當上述式(4-1)中之Y為直鏈狀或者支鏈狀之2價烴基或具有芳香環之2價基之情形時，此等之基亦可經取代。

作為上述直鏈狀或者支鏈狀之2價烴基或上述具有芳香環之2價基經取代之情形時之取代基，例如可舉鹵素原子、直鏈狀或支鏈狀之烷基、直鏈狀或支鏈狀之烯基、脂環式基、芳基、烷氧基、硝基、氰基等。

【0030】 作為成為上述芳香族二胺殘基之來源的芳香族二胺，例如可舉下述式(10)所表示之二胺為芳香族二胺之情形者等。

【0031】 又，上述醯亞胺寡聚物當於結構中具有矽氧烷骨架之情形時，由於會使硬化後之玻璃轉移溫度降低，污染被接著物導致接著不良，因此較佳為於

結構中不具有矽氧烷骨架之醯亞胺寡聚物。

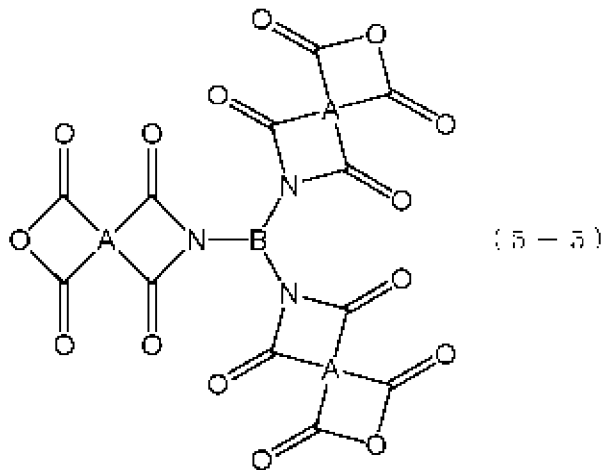
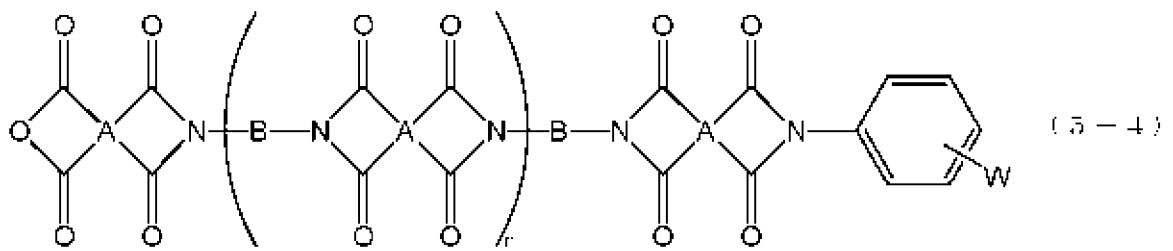
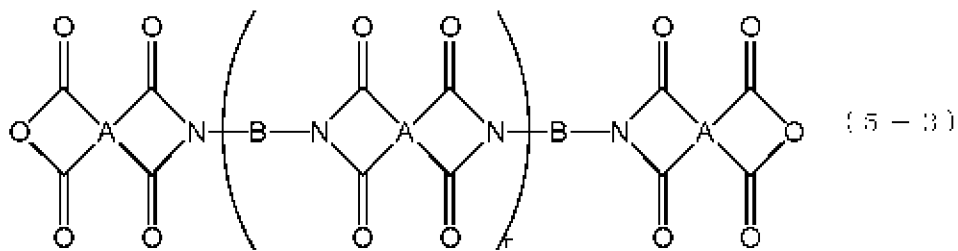
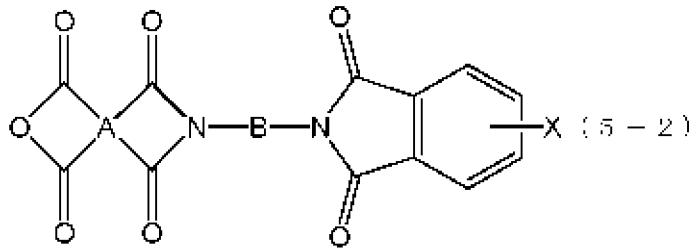
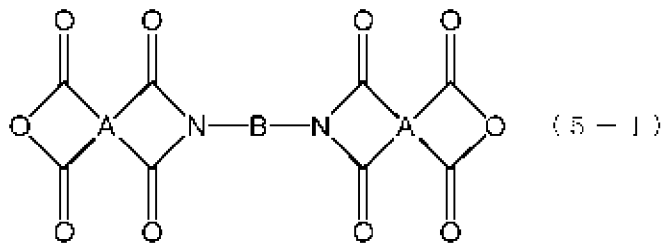
【0032】 上述醯亞胺寡聚物之數量平均分子量較佳為5000以下。藉由上述醯亞胺寡聚物之數量平均分子量為5000以下，所得到之硬化性樹脂組成物的硬化物其長期耐熱性會更加優異。上述醯亞胺寡聚物之數量平均分子量的更佳上限為4000，再更佳之上限為3000。

尤其是上述醯亞胺寡聚物之數量平均分子量，當具有上述式(1-1)、上述式(2-1)所表示之結構的情形時，較佳為900以上5000以下，當具有上述式(1-2)、上述式(2-2)所表示之結構的情形時，較佳為550以上4000以下。具有上述式(1-1)、上述式(2-1)所表示之結構的情形時之數量平均分子量的更佳下限為950，再更佳之下限為1000。具有上述式(1-2)、上述式(2-2)所表示之結構的情形時之數量平均分子量的更佳下限為580，再更佳之下限為600。

另，於本說明書中，上述「數量平均分子量」係以凝膠滲透層析法(GPC)使用四氫呋喃作為溶劑進行測定，藉由聚苯乙烯換算所求出之值。作為以GPC藉由聚苯乙烯換算測定數量平均分子量時所使用之管柱，例如可舉JAIGEL-2H-A(日本分析工業公司製)等。

【0033】 上述醯亞胺寡聚物，具體而言，較佳為下述式(5-1)、下述式(5-2)、下述式(5-3)、下述式(5-4)或者下述式(5-5)所表示之醯亞胺寡聚物，或下述式(6-1)、下述式(6-2)、下述式(6-3)、下述式(6-4)或者下述式(6-5)所表示之醯亞胺寡聚物。

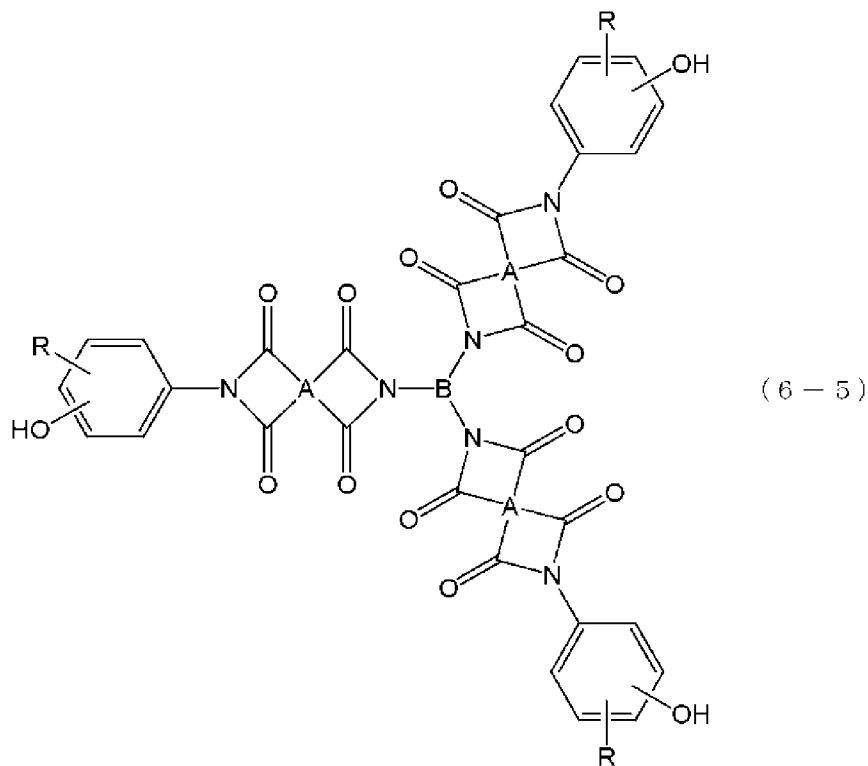
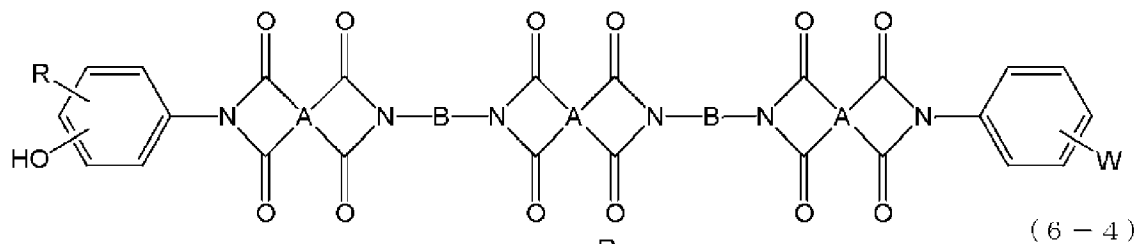
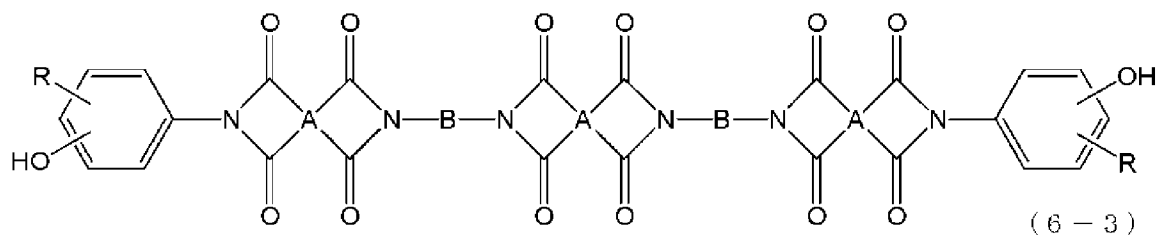
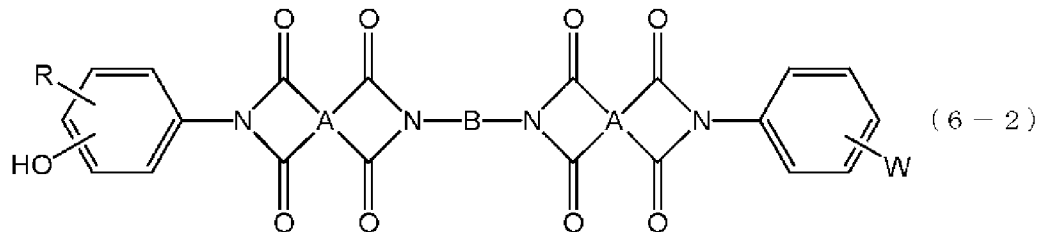
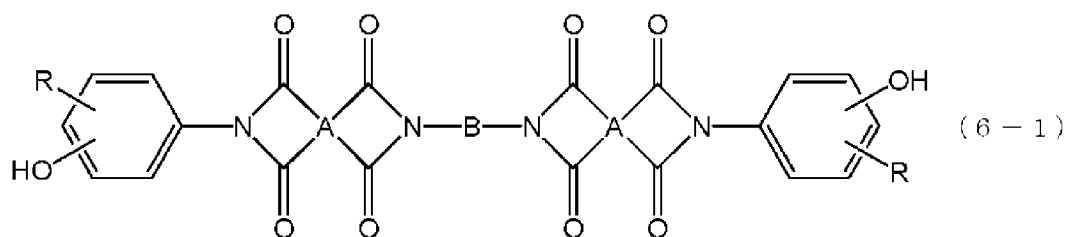
【0034】



【0035】 式(5-1)~(5-5)中，A為上述酸二酐殘基，式(5-1)~(5-5)中，A各別可相同，或亦可不同。式(5-1)~(5-5)中，B為上述脂肪族二胺殘基或者上述芳香族二胺殘基，或上述脂肪族三胺殘基或者上述芳香族三胺殘基，式(5-3)及式(5-4)中，B各別可相同，或亦可不同。式(5

—2) 中，X為氫原子、鹵素原子或亦可經取代之1價烴基，式(5-4)中，W為氫原子、鹵素原子或亦可經取代之1價烴基。式(5-3)及式(5-4)中，n為重複數。

【0036】

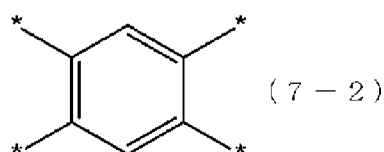
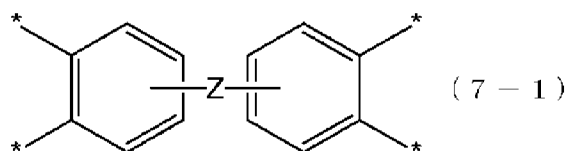


【0037】 式(6-1)~(6-5)中，A為上述酸二酐殘基，式(6-1)~

(6-5) 中，A各別可相同，或亦可不同。式(6-1) ~ (6-5) 中，R為氫原子、鹵素原子或亦可經取代之1價烴基，式(6-1)、式(6-3)及式(6-5) 中，R各別可相同，或亦可不同。式(6-2)及式(6-4) 中，W為氫原子、鹵素原子或亦可經取代之1價烴基。式(6-1) ~ (6-5) 中，B為上述脂肪族二胺殘基或者上述芳香族二胺殘基，或上述脂肪族三胺殘基或者上述芳香族三胺殘基，式(6-3)及式(6-4) 中，B各別可相同，或亦可不同。

【0038】 上述式(5-1) ~ (5-5) 及上述式(6-1) ~ (6-5) 中之A，較佳為下述式(7-1) 或下述式(7-2) 所表示之4價基。

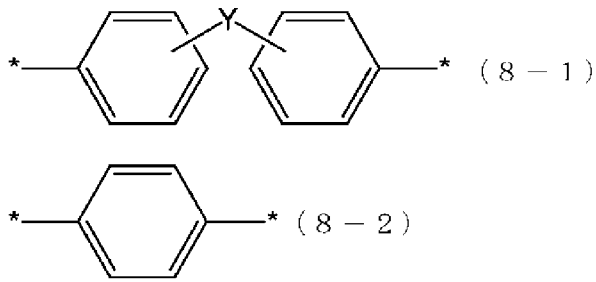
【0039】



【0040】 式(7-1) 及式(7-2) 中，* 為鍵結位置，式(7-1) 中，Z 為鍵結鍵、氧原子、羰基、硫原子、磺醯基、直鏈狀或者支鏈狀之2價烴基或具有芳香環之2價基。當Z為烴基之情形時，亦可於該烴基與式(7-1) 中的各芳香環之間具有氧原子，當Z為具有芳香環之2價基的情形時，亦可於該具有芳香環之2價基與式(7-1) 中的各芳香環之間具有氧原子。式(7-1) 及式(7-2) 中之芳香環的氫原子亦可被取代。

【0041】 上述式(5-1) ~ (5-5) 及上述式(6-1) ~ (6-5) 中之B，較佳為下述式(8-1) 或下述式(8-2) 所表示之2價基。

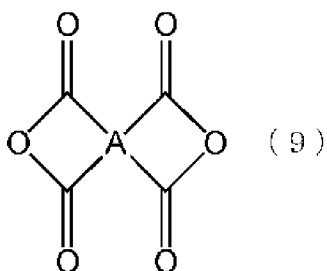
【0042】



【0043】 式(8-1)及式(8-2)中，*為鍵結位置，式(8-1)中，Y為鍵結鍵、氧原子、羰基、硫原子、磺醯基、直鏈狀或者支鏈狀之2價烴基或具有芳香環之2價基。當Y為烴基之情形時，亦可於該烴基與式(8-1)中的各芳香環之間具有氧原子，當Y為具有芳香環之2價基之情形時，亦可於該具有芳香環之2價基與式(8-1)中的各芳香環之間具有氧原子。式(8-1)及式(8-2)中之芳香環的氫原子亦可被取代。

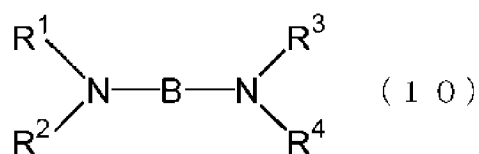
【0044】 作為製造具有上述式(1-1)所表示之結構的醯亞胺寡聚物之方法，例如可舉使下述式(9)所表示之酸二酐與下述式(10)所表示之二胺反應的方法等。又，可使用脂肪族三胺或芳香族三胺代替下述式(10)所表示之二胺，藉此來製造具有上述式(2-1)所表示之結構的醯亞胺寡聚物。

【0045】



【0046】 式(9)中，A為與上述式(1-1)中之A相同的4價基。

【0047】



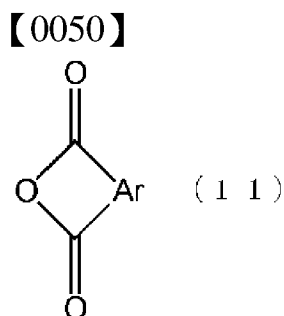
【0048】 式(10)中，B為與上述式(1-1)中之B相同的2價基， $R^1 \sim R^4$

各別獨立地為氫原子或1價烴基。

【0049】 以下揭示使上述式(9)所表示之酸二酐與上述式(10)所表示之二胺反應的方法之具體例。

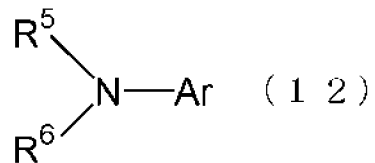
首先，預先將上述式(10)所表示之二胺溶解於可溶解藉由反應所得到之醯胺酸寡聚物的溶劑(例如，N-甲基吡咯啉酮等)，將上述式(9)所表示之酸二酐添加於所得到之溶液，使之反應而得到醯胺酸寡聚物溶液。接著，可舉藉由加熱或減壓等將溶劑去除，並且於約200°C以上加熱1小時以上使醯胺酸寡聚物反應之方法等。藉由調整上述式(9)所表示之酸二酐與上述式(10)所表示之二胺的莫耳比，及醯亞胺化條件，可得到具有期望之數量平均分子量，於兩末端具有上述式(1-1)所表示之結構的醯亞胺寡聚物。

又，藉由將上述式(9)所表示之酸二酐的一部分置換為下述式(11)所表示之酸酐，可得到醯亞胺寡聚物，該醯亞胺寡聚物具有期望之數量平均分子量，於一末端具有上述式(1-1)所表示之結構，於另一末端具有源自下述式(11)所表示之酸酐的結構。於此情形時，上述式(9)所表示之酸二酐與下述式(11)所表示之酸酐可同時添加，或亦可個別添加。並且，藉由將上述式(10)所表示之二胺的一部分置換為下述式(12)所表示之單胺，可得到醯亞胺寡聚物，該醯亞胺寡聚物具有期望之數量平均分子量，於一末端具有上述式(1-1)所表示之結構，於另一末端具有源自下述式(12)所表示之單胺的結構。於此情形時，上述式(10)所表示之二胺與下述式(12)所表示之單胺可同時添加，或亦可個別添加。



【0051】 式(11)中，Ar為亦可經取代之2價芳香族基。

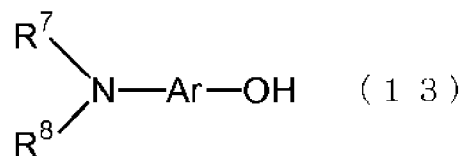
【0052】



【0053】 式(12)中，Ar為亦可經取代之1價芳香族基，R⁵及R⁶各別獨立地為氫原子或1價烴基。

【0054】 作為製造具有上述式(1-2)所表示之結構的醯亞胺寡聚物之方法，例如可舉使上述式(9)所表示之酸二酐、上述式(10)所表示之二胺及下述式(13)所表示之含有酚性羥基之單胺的方法等。又，可藉由使用脂肪族三胺或芳香族三胺代替上述式(10)所表示之二胺，來製造具有上述式(2-2)所表示之結構的醯亞胺寡聚物。

【0055】



【0056】 式(13)中，Ar為亦可經取代之2價芳香族基，R⁷及R⁸各別獨立地為氫原子或1價烴基。

【0057】 以下揭示使上述式(9)所表示之酸二酐、上述式(10)所表示之二胺及上述式(13)所表示之含有酚性羥基之單胺反應的方法之具體例。

首先，預先將上述式(13)所表示之含有酚性羥基之單胺及上述式(10)所表示之二胺溶解於可溶解藉由反應所得到之醯胺酸寡聚物的溶劑(例如，N-甲基吡咯啉酮等)，將上述式(9)所表示之酸二酐添加於所得到之溶液，使之反應而得到醯胺酸寡聚物溶液。接著，可舉藉由加熱或減壓等將溶劑去除，並且於約200°C以上加熱1小時以上使醯胺酸寡聚物反應之方法等。藉由調整上述式(9)

所表示之酸二酐、上述式(10)所表示之二胺及上述式(13)所表示之含有酚性羥基之單胺的莫耳比及醯亞胺化條件，可得到具有期望之數量平均分子量，於兩末端具有上述式(1-2)所表示之結構的醯亞胺寡聚物。

又，藉由將上述式(13)所表示之含有酚性羥基之單胺的一部分置換為上述式(12)所表示之單胺，可得到醯亞胺寡聚物，該醯亞胺寡聚物具有期望之數量平均分子量，於一末端具有上述式(1-2)所表示之結構，於另一末端具有源自上述式(12)所表示之單胺的結構。於此情形時，上述式(13)所表示之含有酚性羥基之單胺與上述式(12)所表示之單胺可同時添加，或亦可個別添加。

【0058】 作為上述式(9)所表示之酸二酐，例如可舉焦蜜石酸酐、3,3'-氧基二酐酸酐、3,4'-氧基二酐酸酐、4,4'-氧基二酐酸酐、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二酐酸酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯醚之酸二酐、對伸苯基雙(1,2,4-苯三甲酸酐)、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐等。

其中，由於會成為溶解性及耐熱性更加優異者，因此作為使用於上述醯亞胺寡聚物之原料的酸二酐，較佳為熔點為240°C以下之芳香族性酸二酐，更佳為熔點為220°C以下之芳香族性酸二酐，再更佳為熔點為200°C以下之芳香族性酸二酐，尤佳為3,4'-氧基二酐酸二酐(熔點180°C)、4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二酐酸酐(熔點190°C)。

另，於本說明書中，上述「熔點」意指使用示差掃描熱析儀，以10°C/分鐘升溫時作為吸熱峰之溫度所測定之值。作為上述示差掃描熱析儀，例如可舉EXTEAR DSC6100(SII NANOTECHNOLOGY公司製)等。

【0059】 上述式(10)所表示之二胺之中，作為芳香族二胺，例如可舉3,3'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、鄰苯二胺、間苯二胺、對苯二胺、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、1,3-雙(3-胺基苯氧

基) 苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基) 苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基) 苯、雙(4-(4-胺基苯氧基) 苯基) 甲烷、2,2-雙(4-(4-胺基苯氧基) 苯基) 丙烷、1,3-雙(2-(4-胺基苯基)-2-丙基) 苯、1,4-雙(2-(4-胺基苯基)-2-丙基) 苯、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基苯基甲烷、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基苯基甲烷、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基苯基醚、雙胺基苯基萸、雙甲苯胺萸、4,4'-雙(4-胺基苯氧基) 聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基苯基醚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-二羥基聯苯等。其中，由於取得性優異，因此較佳為4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、1,3-雙(2-(4-胺基苯基)-2-丙基) 苯、1,4-雙(2-(4-胺基苯基)-2-丙基) 苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基) 苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基) 苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基) 苯，並且由於溶解性及耐熱性優異，因此更佳為1,3-雙(2-(4-胺基苯基)-2-丙基) 苯、1,4-雙(2-(4-胺基苯基)-2-丙基) 苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基) 苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基) 苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基) 苯。

【0060】 作為上述式(11)所表示之酸酐，例如可舉酞酸酐、3-甲基酞酸酐、4-甲基酞酸酐、1,2-萘二甲酸酐、2,3-萘二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐、2,3-蒽二羧酸酐、4-三級丁基酞酸酐、4-乙炔基酞酸酐、4-苯基乙炔基酞酸酐、4-氟酞酸酐、4-氯酞酸酐、4-溴酞酸酐、3,4-二氯酞酸酐等。

【0061】 作為上述式(12)所表示之單胺，例如可舉苯胺、鄰甲苯胺、間甲苯胺、對甲苯胺、2,4-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2-三級丁基苯胺、3-三級丁基苯胺、4-三級丁基苯胺、1-萘胺、2-萘胺、1-胺基蒽、2-胺基蒽、9-胺基蒽、1-胺基芘、3-氯苯胺、鄰甲氧苯胺、間甲氧苯胺、對甲氧苯胺、1-胺基-2-甲基萘、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺、4-乙基苯胺、4-乙炔基苯胺、4-異丙基

苯胺、4-(甲硫基)苯胺、N,N-二甲基-1,4-苯二胺等。

【0062】 作為上述式(13)所表示之含有酚性羥基之單胺，例如可舉3-胺基苯酚、4-胺基苯酚、4-胺基鄰甲酚、5-胺基鄰甲酚、4-胺基-2,3-萘酚、4-胺基-2,5-萘酚、4-胺基-2,6-萘酚、4-胺基-1-萘酚、5-胺基-2-萘酚、6-胺基-1-萘酚、4-胺基-2,6-二苯基苯酚等。其中，由於取得性及保存穩定性優異，於硬化後可得到高玻璃轉移溫度，因此較佳為4-胺基鄰甲酚、5-胺基鄰甲酚。

【0063】 當經以上述製造方法製造上述醯亞胺寡聚物之情形時，上述醯亞胺寡聚物係以含於具有上述式(1-1)所表示之結構的複數種醯亞胺寡聚物或具有上述式(1-2)所表示之結構的複數種醯亞胺寡聚物與各原料之混合物(醯亞胺寡聚物組成物)者的形態而得。而當使用脂肪族三胺或芳香族三胺代替上述式(10)所表示之二胺的情形時，上述醯亞胺寡聚物則是以含於具有上述式(2-1)所表示之結構的複數種醯亞胺寡聚物或具有上述式(2-2)所表示之結構的複數種醯亞胺寡聚物與各原料之混合物(醯亞胺寡聚物組成物)者的形態而得。該醯亞胺寡聚物組成物藉由醯亞胺化率為70%以上，而當作為硬化劑使用之情形時，可得到於高溫之機械強度及長期耐熱性更加優異的硬化物。

上述醯亞胺寡聚物組成物之醯亞胺化率的較佳下限為75%，更佳下限為80%。又，上述醯亞胺寡聚物組成物之醯亞胺化率並無特別較佳之上限，但實質之上限為98%。

另，上述「醯亞胺化率」可使用傅立葉轉換紅外線分光光度計(FT-IR)，藉由全反射測定法(ATR法)進行測定，根據源自醯胺酸之羰基之 1660cm^{-1} 附近的峰值吸光度面積以下式導出。作為上述傅立葉轉換紅外線分光光度計，例如可舉UMA600(安捷倫科技公司製)等。另，下式中之「醯胺酸寡聚物之峰值吸光度面積」，係使酸二酐與二胺或含有酚性羥基之單胺反應後，於不進行醯亞胺化

步驟下，藉由蒸發等將溶劑去除，藉此而得之醯胺酸寡聚物的吸光度面積。

醯亞胺化率(%) = $100 \times (1 - (\text{醯亞胺化後之峰值吸光度面積}) / (\text{醯胺酸寡聚物之峰值吸光度面積}))$

【0064】 上述醯亞胺寡聚物組成物從硬化性樹脂組成物中之溶解性的觀點，較佳為在25°C相對於四氫呋喃10g而溶解3g以上。

【0065】 上述硬化性樹脂與上述硬化劑(當含有下述之硬化促進劑的情形時，進一步包含硬化促進劑)之合計100重量份中的上述硬化劑之含量的較佳下限為20重量份，較佳上限為80重量份。藉由上述硬化劑之含量為此範圍，所得到之硬化性樹脂組成物成為硬化性及保存穩定性更加優異者。上述硬化劑之含量的更佳下限為25重量份，更佳上限為75重量份。

【0066】 本發明之硬化性樹脂組成物含有無機填充劑。

藉由含有上述無機填充劑，本發明之硬化性樹脂組成物其硬化物成為介電特性優異者。

【0067】 作為上述無機填充劑，例如可舉二氧化矽、氧化鋁、氮化硼、氧化鎂、水鋁石等。其中，較佳為二氧化矽。

【0068】 上述無機填充劑之平均粒徑的較佳下限為0.2 μm ，較佳上限為5 μm 。藉由上述無機填充劑之平均粒徑為此範圍，不會使塗覆性等惡化，於硬化性樹脂組成物中之分散性會更優異，兼具硬化物之介電特性與接著性的效果會更加優異。上述無機填充劑之平均粒徑的更佳下限為0.5 μm ，更佳上限為2 μm 。

另，關於上述無機填充劑之平均粒徑，可使用粒度分布測定裝置，將上述無機填充劑分散於溶劑(水、有機溶劑等)加以測定。作為上述粒度分布測定裝置，例如可舉NICOMP 380ZLS (PARTICLE SIZING SYSTEMS公司製)等。

【0069】 上述硬化性樹脂組成物之固形物成分整體100重量份中之上述無機填充劑的含量之較佳下限為65重量份。藉由上述無機填充劑之含量為65重量

份以上，所得到之硬化性樹脂組成物會成為硬化後之介電特性更加優異者。上述無機填充劑之含量的更佳下限為70重量份。

又，從塗覆性及接著性之觀點，上述硬化性樹脂組成物之固形物成分整體100重量份中之上述無機填充劑的含量之較佳上限為73重量份，更佳上限為71重量份。

另，於本說明書中，所謂上述「硬化性樹脂組成物之固形物成分整體」，當硬化性樹脂組成物含有下述溶劑之情形時，意指該溶劑以外之成分整體。

【0070】 本發明之硬化性樹脂組成物含有分散劑。

藉由含有上述分散劑，本發明之硬化性樹脂組成物可使上述無機填充劑之分散狀態均勻，硬化物成為接著性優異者。

【0071】 作為上述分散劑，例如可舉聚胺酯系分散劑、脂肪酸系分散劑、聚胺基系分散劑、聚丙烯酸酯系分散劑等。其中，就特別容易使於90°C、應變5%、1rad/sec之複數黏度為上述範圍而言，較佳為聚胺酯系分散劑。

【0072】 上述硬化性樹脂組成物之固形物成分整體100重量份中之上述分散劑的含量之較佳下限為0.05重量份，較佳上限為1.0重量份。藉由上述分散劑之含量為此範圍，所得到之硬化性樹脂組成物會成為兼具硬化後之介電特性與接著性的效果更加優異者。上述分散劑之含量的更佳下限為0.1重量份，更佳上限為0.7重量份。

【0073】 本發明之硬化性樹脂組成物較佳為含有硬化促進劑。藉由含有上述硬化促進劑，可縮短硬化時間，提升生產性。

【0074】 作為上述硬化促進劑，例如可舉咪唑系硬化促進劑、三級胺系硬化促進劑、膦系硬化促進劑、磷系硬化促進劑、光鹼產生劑、銻鹽系硬化促進劑等。其中，由於保存穩定性優異，因此較佳為咪唑系硬化促進劑。上述硬化促進劑可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0075】 上述硬化促進劑之含量相對於上述硬化性樹脂、上述硬化劑及上述硬化促進劑之合計100重量份，較佳之下限為0.01重量份，較佳之上限為10重量份。藉由上述硬化促進劑之含量為此範圍，而會在維持優異之接著性等之狀態下，成為縮短硬化時間之效果更加優異者。上述硬化促進劑之含量的更佳下限為0.05重量份，更佳上限為5重量份。

【0076】 本發明之硬化性樹脂組成物，亦能夠以緩和應力、賦予韌性等為目的而含有有機填充劑。

作為上述有機填充劑，例如可舉聚矽氧橡膠粒子、丙烯酸橡膠粒子、胺酯橡膠粒子、聚醯胺粒子、聚醯胺醯亞胺粒子、聚醯亞胺粒子、苯胍吡啶粒子及此等之核殼（core-shell）粒子等。其中，較佳為聚醯胺粒子、聚醯胺醯亞胺粒子、聚醯亞胺粒子。

【0077】 上述有機填充劑之含量相對於上述硬化性樹脂與上述硬化劑（含有上述硬化促進劑之情形時，進一步包含上述硬化促進劑）之合計100重量份，較佳上限為300重量份。藉由上述有機填充劑之含量為此範圍，而會在維持優異之接著性等之狀態下，所得到之硬化物成為韌性等更加優異者。上述有機填充劑之含量的更佳上限為200重量份。

【0078】 本發明之硬化性樹脂組成物於不妨礙本發明之目的範圍，亦可含有聚合物成分。上述聚合物成分達到作為造膜成分之作用。

【0079】 上述聚合物成分之數量平均分子量的較佳下限為3000，較佳上限為10萬。藉由上述聚合物成分之數量平均分子量為此範圍，所得到之硬化性樹脂組成物會成為於硬化前之可撓性及加工性，以及硬化後之耐熱性更加優異者。上述聚合物成分之數量平均分子量的更佳下限為5000，更佳上限為8萬。

【0080】 作為上述聚合物成分，例如可舉聚醯亞胺、苯氧基樹脂（phenoxy resin）、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚馬來亞醯胺、氰酸酯樹脂、苯并噁吡啶樹脂、

丙烯酸樹脂、胺酯樹脂 (urethane resin)、聚酯等。其中，從耐熱性之觀點，較佳為聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚馬來亞醯胺，更佳為聚醯亞胺。

【0081】 上述聚合物成分之含量相對於上述硬化性樹脂與上述硬化劑(當含有上述硬化促進劑之情形時，進一步包含上述硬化促進劑)的合計100重量份，較佳下限為0.5重量份，較佳上限為20重量份。藉由上述聚合物成分之含量為此範圍，所得到之硬化性樹脂組成物的硬化物會成為耐熱性更加優異者。上述聚合物成分之含量的更佳下限為1重量份，更佳上限為10重量份。

【0082】 本發明之硬化性樹脂組成物於不妨礙本發明之目的範圍，亦可含有阻燃劑。

作為上述阻燃劑，例如可舉水鋁石型氫氧化鋁、氫氧化鋁、氫氧化鎂等金屬水合物、鹵素系化合物、磷系化合物、氮化合物等。其中，較佳為水鋁石型氫氧化鋁。

【0083】 上述阻燃劑之含量相對於上述硬化性樹脂與上述硬化劑(當含有上述硬化促進劑之情形時，進一步包含上述硬化促進劑)的合計100重量份，較佳上限為200重量份。藉由上述阻燃劑之含量為此範圍，所得到之硬化性樹脂組成物會在維持優異之接著性等之狀態下，成為阻燃性優異者。上述阻燃劑之含量的更佳上限為150重量份。

【0084】 從塗覆性等觀點，上述硬化性樹脂組成物亦可含有溶劑。

作為上述溶劑，從塗覆性或儲存穩定性等觀點，較佳為沸點未達200°C之溶劑。

作為上述沸點未達200°C之溶劑，例如可舉醇系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、烴系溶劑、鹵素系溶劑、醚系溶劑、含氮系溶劑等。

作為上述醇系溶劑，例如可舉甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、異丁醇、正丁醇、三級丁醇、2-乙基己醇等。

作為上述酮系溶劑，例如可舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲基丙基酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、二丙酮醇等。

作為上述酯系溶劑，例如可舉乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸甲氧基丁酯、乙酸戊酯、乙酸正丙酯、乙酸異丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等。

作為上述烴系溶劑，例如可舉苯、甲苯、二甲苯、正己烷、異己烷、環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、異辛烷、正癸烷、正庚烷等。

作為上述鹵素系溶劑，例如可舉二氯甲烷、氯仿、三氯乙烯等。

作為上述醚系溶劑，例如可舉二乙基醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二氧環戊烷(1,3-dioxolane)、二異丙基醚、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單三級丁基醚、丙二醇單甲基醚丙酸酯、3-甲氧丁醇、二伸乙甘醇二甲醚、甲氧苯、4-甲基甲氧苯等。

作為上述含氮系溶劑，例如可舉乙腈、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等。

其中，從處理性或醯亞胺寡聚物之溶解性等觀點，較佳為選自由沸點為60°C以上但未達200°C之酮系溶劑、沸點為60°C以上但未達200°C之酯系溶劑及沸點為60°C以上但未達200°C之醚系溶劑組成之群中的至少1種。作為此種溶劑，例如可舉甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙酸乙酯、乙酸異丁酯、1,4-二噁烷、1,3-二氧環戊烷、四氫呋喃、環己酮、甲基環己酮、二伸乙甘醇二甲醚、甲氧苯等。

另，上述「沸點」意指以101kPa之條件所測定之值，或經以沸點換算圖表等換算為101kPa之值。

【0085】 含有上述溶劑之硬化性樹脂組成物100重量份中之上述溶劑的含量之較佳下限為20重量份，較佳上限為90重量份。藉由上述溶劑之含量為此範

圍，所得到之硬化性樹脂組成物會成為塗覆性等更加優異者。上述溶劑之含量的更佳下限為30重量份，更佳上限為80重量份。

【0086】 本發明之硬化性樹脂組成物，亦可於不阻礙本發明之目的的範圍含有反應性稀釋劑。

作為上述反應性稀釋劑，從接著可靠性之觀點，較佳為於1分子中具有2個以上之反應性官能基的反應性稀釋劑。

【0087】 本發明之硬化性樹脂組成物，亦可進一步含有偶合劑、儲存穩定化劑、防滲劑、熔劑、調平劑等添加劑。

【0088】 作為製造本發明之硬化性樹脂組成物的方法，例如可舉使用混合機，將硬化性樹脂、硬化劑、無機填充劑、分散劑及聚合物成分等加以混合的方法等。作為上述混合機，例如可舉均質機、萬能混合機、斑布瑞混煉機、捏合機等。

【0089】 藉由將本發明之硬化性樹脂組成物塗覆於基材膜上，使之乾燥，而可得到由本發明之硬化性樹脂組成物構成的硬化性樹脂組成物膜，可將該硬化性樹脂組成物膜硬化而得到硬化物。

【0090】 本發明之硬化性樹脂組成物其硬化物於23°C之介電損耗正切的較佳上限為0.0045。藉由上述硬化物於23°C之介電損耗正切為此範圍，本發明之硬化性樹脂組成物可適用於多層印刷配線板等之層間絕緣材料。上述硬化物於23°C之介電損耗正切的更佳上限為0.0040，再更佳之上限為0.0035。

另，上述「介電損耗正切」，係使用介電係數測定裝置及網路分析儀，以1.0GHz之條件所測定之值。另，測定上述「介電損耗正切」之硬化物，可藉由將厚度為40~200 μm 之上述硬化性樹脂組成物膜於190°C加熱90分鐘而得。

【0091】 本發明之硬化性樹脂組成物可使用於廣泛用途。例如可使用於印刷配線基板用接著劑、可撓性印刷電路基板之覆蓋（coverlay）用接著劑、覆銅

積層板、半導體接合用接著劑、層間絕緣材料、預浸體、LED用封閉劑、結構材料用接著劑等。

尤其是由於本發明之硬化性樹脂組成物其硬化物為低介電係數，低介電損耗正切，介電特性優異，故可適用於多層印刷配線板等之層間絕緣材料。使用本發明之硬化性樹脂組成物而成的層間絕緣材料亦為本發明之一。

【0092】 若根據本發明，可提供一種硬化後之介電特性及接著性優異的硬化性樹脂組成物。又，若根據本發明，可提供一種使用該硬化性樹脂組成物而成的層間絕緣材料。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0093】 以下揭示實施例進一步詳細說明本發明，但本發明並不僅限定於此等實施例。

【0094】 (合成例1 (醯亞胺寡聚物組成物之製作))

將4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二酞酸酐(東京化成工業公司製)104重量份溶解於N-甲基吡咯啉酮(富士軟片和光純藥公司製,「NMP」)300重量份。於所得到之溶液,添加以N-甲基吡咯啉酮100重量份稀釋為二聚體二胺之Priamine 1074(Croda公司製)28重量份所得到的溶液,於25°C攪拌2小時使之反應而得到醯胺酸寡聚物溶液。從所得到之醯胺酸寡聚物溶液減壓去除N-甲基吡咯啉酮後,於300°C加熱2小時,藉此得到醯亞胺寡聚物組成物(醯亞胺化率93%)。

另,所得到之醯亞胺寡聚物組成物,經藉由¹H-NMR、GPC及FT-IR分析,

確認含有具有上述式(5-1)或(5-3)所表示之結構的含脂肪族二胺殘基之醯亞胺寡聚物(A為4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二酞酸酐殘基,B為二聚體二胺殘基)。又,該醯亞胺寡聚物組成物之重量平均分子量為2200。

【0095】 (合成例2(聚醯亞胺樹脂溶液之製作))

將4,4'-(4,4'-亞異丙基二苯氧基)二酞酸酐(東京化成工業公司製)54.6重量份及環己酮200重量份裝入具備有攪拌機、分水器及氮氣導入管之反應容器,使之溶解。於所得到之溶液滴入為二聚體二胺之Priamine 1074(Croda公司製)56.1重量份與環己酮55.0重量份之混合溶液後,於150°C歷時8小時進行醯亞胺化反應,而得到聚醯亞胺樹脂溶液。另,所得到之聚醯亞胺樹脂溶液的固形物成分濃度為30重量%,聚醯亞胺樹脂之數量平均分子量為25000。

【0096】 (實施例1~7,比較例1~4)

依照表1所記載之摻合比,將各材料加以攪拌混合,製作實施例1~7、比較例1~4之各硬化性樹脂組成物。

將所得到之各硬化性樹脂組成物以厚度成為約20 μm 之方式塗覆於基材PET膜上,使之乾燥,藉此將硬化性樹脂組成物膜製作於基材PET膜上。將PET膜從所得到之硬化性樹脂組成物膜剝離,以厚度成為500 μm 之方式藉由疊合機進行積層,而得到積層體。對所得到之積層體,使用旋轉式流變儀,於頻率0.01Hz至1.0Hz之條件下加熱至90°C,測定於90°C、應變5%、1rad/sec之複數黏度。又,對以同樣方式所得到之積層體,使用旋轉式流變儀,於頻率1.0Hz、應變21%,從40°C加熱至120°C,測定於90°C之熔化黏度。作為上述旋轉式流變儀,係使用ARES(TA Instruments公司製)。將複數黏度及熔化黏度之測定結果示於表1。

【0097】 <評價>

對實施例及比較例所得到之各硬化性樹脂組成物進行以下之評價。將結果示於表1。

【0098】（介電特性）

將實施例及比較例所得到之各硬化性樹脂組成物塗覆於基材PET膜上，使之乾燥，藉此得到未硬化積層膜，該未硬化積層膜具有基材PET膜與位於該基材PET膜上之厚度為40 μm 的硬化性樹脂組成物層。將所得到之未硬化積層膜裁切成寬度2mm、長度80mm的大小。將基材PET膜從裁切後之未硬化積層膜的硬化性樹脂組成物層剝離，使用疊合機重疊5層之硬化性樹脂組成物層，而得到厚度約200 μm 之積層體。將所得到之積層體於190 $^{\circ}\text{C}$ 加熱90分鐘，而得到硬化物。對所得到之硬化物，使用空腔共振微擾法介電係數測定裝置CP521（關東電子應用開發公司製）及網路分析儀N5224A PNA（是德科技公司製），以空腔共振法於23 $^{\circ}\text{C}$ ，以頻率1.0GHz測定介電損耗正切。使介電損耗正切為0.0035以下之情形為「◎」，介電損耗正切超過0.0035但在0.0040以下之情形為「○」，介電損耗正切超過0.0040但在0.0045以下之情形為「△」，介電損耗正切超過0.0045之情形為「×」，來評價介電特性。

【0099】（對銅箔之接著性）

將實施例及比較例所得到之各硬化性樹脂組成物以厚度成為約20 μm 之方式塗覆於聚醯亞胺基材（東麗杜邦公司製，「Kapton 100H」，厚度25 μm ）上，使之乾燥，藉此而得到於聚醯亞胺基材上具有硬化性樹脂組成物膜之積層體。將所得到之積層體切成1cm寬，將厚度35 μm 之銅箔（福田金屬箔粉工業公司製，電解銅箔之光澤面，「CF-T8G-UN-35」）積層於硬化性樹脂組成物面側，以190 $^{\circ}\text{C}$ 、3MPa、1小時之條件進行熱壓，使硬化性樹脂組成物層硬化，而得到試驗片。對製作後24小時以內之試驗片，藉由拉伸試驗機（ORIENTEC公司製，「UCT-500」），於25 $^{\circ}\text{C}$ 以剝離速度50mm／分鐘進行90 $^{\circ}$ 剝離試驗，測定剝離強度。使初始接著力為5N／cm以上之情形為「◎」，4N／cm以上但未達5N／cm之情形為「○」，3N／cm以上但未達4N／cm之情形為「△」，未達3N／cm之情形時「×」，

來評價對銅箔之接著性。

【0100】

[表1]

| | | | 實施例 | | | | | | | 比較例 | | | |
|---|-----------|--|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 組成 (重 量 份) | 硬化性 樹脂 | 雙酚F型環氧樹脂 (DIC公司製,「EPICLON EXA-830CRP」) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 硬化劑 | 醯亞胺寡聚物組成物 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 無機填 充劑 | 二氧化矽粒子漿料 (亞都瑪科技公司製,「SC4050HOA」,平均粒徑1 μ m,75重量%) | 727 | 573 | 840 | — | 727 | 727 | 727 | 727 | 727 | 960 | 727 |
| | | 二氧化矽粒子漿料 (亞都瑪科技公司製,「SC2050HNF」,平均粒徑0.5 μ m,75重 量%) | — | — | — | 727 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 分散劑 | 聚胺酯系分散劑 (BYK公司製,「BYK-9077」) | 0.8 | 0.7 | 0.9 | 0.8 | 0.4 | 7.9 | — | — | — | 1.0 | 9.0 |
| | | 聚胺基系分散劑 (BYK公司製,「DISPERBYK-140」) | — | — | — | — | — | — | 0.8 | — | — | — | — |
| | | 磷酸酯系分散劑 (BYK公司製,「DISPERBYK-111」) | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.8 | — | — |
| | 聚合物 成分 | 聚醯亞胺樹脂溶液 (固形物成分濃度30重量%,數量平均分子量25000) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 硬化促 進劑 | 2,4-二胺基-6-(2'-甲基咪唑基-(1'))-乙基對稱三吡 (四國化成工業公司製,「2MZ-A」) | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.1 |
| | 溶劑 | 環己酮 (富士軟片和光純藥公司製,「環己酮」) | 80 | 80 | 90 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 250 | 80 |
| 於硬化性樹脂組成物之固形物成分整體100重量份中的無機填充劑含量 (重量份) | | | 70 | 65 | 73 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 75 | 70 |
| 於硬化性樹脂組成物之固形物成分整體100重量份中的分散劑含量 (重量份) | | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.05 | 1.0 | 0.1 | — | 0.1 | 0.1 | 1.1 |
| 於90°C、應變5%、1rad/sec之複數黏度 (Pa·s) | | | 7200 | 6800 | 7900 | 7500 | 7400 | 7600 | 7600 | 12000 | 15000 | 17000 | 8500 |
| 於90°C之熔化黏度 (Pa·s) | | | 900 | 1000 | 900 | 800 | 900 | 1000 | 900 | 1000 | 1000 | 1100 | 1100 |
| 評價 | 介電特性 | | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | △ | ◎ | ○ |
| | 對銅箔之接著性 | | ◎ | ◎ | △ | ◎ | ○ | ○ | ○ | × | × | × | × |

[產業上之利用可能性]

【0101】 若根據本發明，可提供一種硬化後之介電特性及接著性優異的硬化性樹脂組成物。又，若根據本發明，可提供一種使用該硬化性樹脂組成物而成之層間絕緣材料。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種硬化性樹脂組成物，其含有硬化性樹脂、硬化劑、無機填充劑及分散劑，且於90°C、應變5%、1rad/sec之複數黏度為8000Pa·s以下。

【請求項2】如請求項1之硬化性樹脂組成物，其中，該無機填充劑為二氧化矽（silica）。

【請求項3】如請求項1或2之硬化性樹脂組成物，其中，該硬化性樹脂組成物之固形物成分整體100重量份中之該無機填充劑的含量為65重量份以上。

【請求項4】如請求項1、2或3之硬化性樹脂組成物，其中，該分散劑為聚胺酯（polyurethane）系分散劑。

【請求項5】如請求項1、2、3或4之硬化性樹脂組成物，其進一步含有聚合物成分。

【請求項6】一種層間絕緣材料，其係使用請求項1、2、3、4或5之硬化性樹脂組成物而成。