



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104448700 B

(45)授权公告日 2019.01.22

(21)申请号 201410467165.X

C08K 13/06(2006.01)

(22)申请日 2014.09.15

C08K 9/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 7/18(2006.01)

申请公布号 CN 104448700 A

C08K 3/36(2006.01)

(43)申请公布日 2015.03.25

C08K 5/3432(2006.01)

(30)优先权数据

C08K 5/3445(2006.01)

2013-193389 2013.09.18 JP

C08K 5/43(2006.01)

(73)专利权人 味之素株式会社

C09J 163/00(2006.01)

地址 日本东京都中央区京桥一丁目15-1

C09J 7/10(2018.01)

(72)发明人 渡边真俊 西村嘉生

C08G 59/40(2006.01)

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

H05K 1/02(2006.01)

代理人 卢曼 李炳爱

(56)对比文件

CN 102112544A ,2011.06.29,
JP 特开2011-68779A ,2011.04.07,

审查员 甘丽

(51)Int.Cl.

C08L 63/00(2006.01) 权利要求书2页 说明书29页

(54)发明名称

树脂组合物

(57)摘要

本发明提供一种固化潜在性优异的树脂组合物，其在保存时能抑制固化的进行，在热固化时能迅速固化而得到绝缘层。本发明的树脂组合物是含有(A)环氧树脂、(B)活性酯固化剂、和(C)固化促进剂的树脂组合物，其中，(C)成分含有选自在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物和在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物中的1种以上的化合物。

1. 树脂组合物, 其是含有(A)环氧树脂、(B)活性酯固化剂和(C)固化促进剂的树脂组合物,

其中,(C)成分含有选自在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物和在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物中的1种以上的化合物,

在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物是在1位上具有氰基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的羧基亚甲基、羰基或磺酰基的咪唑化合物。

2. 权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 吸电子基团是哈米特的取代基常数 σ_m 值大于0的基团。

3. 权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物是在4位上具有卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、羰基、硫代羰基、磺酰基或磷酰基的吡啶化合物。

4. 权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物是在4位上具有氰基或羰基的吡啶化合物。

5. 权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物是在1位上具有任选具有取代基的苯基、羰基或磺酰基的咪唑化合物。

6. 权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (C)成分含有选自4-苯甲酰基吡啶、4-氰基吡啶、异烟酸乙基酯、1,1'-羰基二咪唑、1,1'-磺酰基二咪唑、1-(4-氰基苯基)咪唑和1-(4-硝基苯基)-1H-咪唑中的一种以上的化合物。

7. 权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (A)成分的环氧基的总数与(B)成分的反应基的总数之比, 即, [(A)成分的环氧基的总数]:[(B)成分的反应基的总数]为1:0.2~1:2。

8. 权利要求1所述的树脂组合物, 其进一步含有(D)无机填充材料。

9. 权利要求8所述的树脂组合物, 其中, 将树脂组合物中的非挥发成分设为100质量%时, (D)成分的含量为30质量%~90质量%。

10. 权利要求8所述的树脂组合物, 其中, 将树脂组合物中的非挥发成分设为100质量%时, (D)成分的含量为50质量%~90质量%。

11. 权利要求8所述的树脂组合物, 其中, (D)成分的平均粒径为0.01μm~5μm。

12. 权利要求1所述的树脂组合物, 其中, (A)成分含有选自双酚A型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、联苯型环氧树脂和二环戊二烯型环氧树脂中的一种以上的环氧树脂。

13. 权利要求1所述的树脂组合物, 其进一步含有(E)热塑性树脂。

14. 权利要求1所述的树脂组合物, 其是多层印刷线路板的绝缘层用树脂组合物。

15. 权利要求1所述的树脂组合物, 其是多层印刷线路板的堆叠绝缘层用树脂组合物。

16. 片状叠层材料, 其含有权利要求1~15中任一项所述的树脂组合物的层。

17. 固化物, 其是将权利要求1~15中任一项所述的树脂组合物热固化而得到的固化物。

18. 权利要求17所述的固化物, 其玻璃化转变温度(Tg)为100℃~250℃。

19. 权利要求17所述的固化物, 其中, 利用镀敷在粗糙化处理后的固化物表面上形成了导体层时, 该固化物表面与该导体层的剥离强度为0.25kgf/cm~0.8kgf/cm。

20. 多层印刷线路板, 其含有利用权利要求17所述的固化物而形成的绝缘层。

21. 半导体装置，其含有权利要求20所述的多层印刷线路板。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物。

背景技术

[0002] 作为多层印刷线路板的制造技术,已知采用将绝缘层和导体层交替重叠的堆叠方式的制造方法。在采用堆叠方式的制造方法中,通常使树脂组合物热固化来形成绝缘层。

[0003] 例如,在专利文献1中公开了使树脂组合物热固化来形成绝缘层的技术,所述树脂组合物含有环氧树脂、活性酯化合物、以及含4-二甲基氨基吡啶的固化促进剂。在专利文献2中公开了使树脂组合物热固化来形成绝缘层的技术,所述树脂组合物含有环氧树脂和活性酯化合物,具体公开了含有1-苄基-2-苯基咪唑作为固化促进剂的树脂组合物(实施例)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-178857号公报

[0007] 专利文献2:国际公开第2013/027732号。

发明内容

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 在制造多层印刷线路板时,用来形成绝缘层的树脂组合物,期望其在热固化时迅速地固化,优选使用固化促进剂。但是,本发明人发现,关于含有固化促进剂的以往的树脂组合物,有时树脂组合物在保存时缓慢地进行固化而使粘度增加,有时难以实现制造多层印刷线路板时所需的电路封入性(埋め込み性)、部件封入性等。

[0010] 本发明要解决的技术问题是提供一种固化潜在性优异的树脂组合物,在保存时可抑制固化的进行,在热固化时能迅速固化而得到绝缘层。

[0011] 解决技术问题用的手段

[0012] 本发明人对于上述技术问题进行了深入的研究,结果发现,通过使用含特定化合物的固化促进剂,可以解决上述技术问题,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明包含以下的内容。

[0014] [1] 树脂组合物,其是含有(A)环氧树脂、(B)活性酯固化剂和(C)固化促进剂的树脂组合物,其中,(C)成分含有选自在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物和在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物中的1种以上的化合物;

[0015] [2] [1]所述的树脂组合物,其中,吸电子基团是哈米特的取代基常数 σ_m 值大于0的基团;

[0016] [3] [1]或[2]所述的树脂组合物,其中,在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物是在4位上具有卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、羧基、硫代羧基、磺酰基或磷酰基的吡啶化合物;

[0017] [4] [1]~[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,在1位上具有吸电子基团的咪唑

化合物是在1位上具有氰基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的羧基亚甲基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、羰基或磺酰基的咪唑化合物；

[0018] [5] [1]～[4]中任一项所述的树脂组合物，其中，在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物是在4位上具有氰基或羰基的吡啶化合物；

[0019] [6] [1]～[5]中任一项所述的树脂组合物，其中，在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物是在1位上具有任选具有取代基的苯基、羰基或磺酰基的咪唑化合物；

[0020] [7] [1]～[6]中任一项所述的树脂组合物，其中，(C)成分含有选自4-苯甲酰基吡啶、4-氰基吡啶、异烟酸乙基酯、1,1'-羰基二咪唑、1,1'-磺酰基二咪唑、1-(4-氰基苯基)咪唑和1-(4-硝基苯基)-1H-咪唑中的一种以上的化合物；

[0021] [8] [1]～[7]中任一项所述的树脂组合物，其中，(A)成分的环氧基的总数与(B)成分的反应基的总数之比，即，[(A)成分的环氧基的总数]：[(B)成分的反应基的总数]为1：0.2～1：2；

[0022] [9] [1]～[8]中任一项所述的树脂组合物，其进一步含有(D)无机填充材料；

[0023] [10] [9]所述的树脂组合物，其中，将树脂组合物中的非挥发成分设为100质量%时，(D)成分的含量为30质量%～90质量%；

[0024] [11] [9]所述的树脂组合物，其中，将树脂组合物中的非挥发成分设为100质量%时，(D)成分的含量为50质量%～90质量%；

[0025] [12] [9]～[11]中任一项所述的树脂组合物，其中，(D)成分的平均粒径为0.01μm～5μm；

[0026] [13] [1]～[12]中任一项所述的树脂组合物，其中，(A)成分含有选自双酚A型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、联苯型环氧树脂和二环戊二烯型环氧树脂中的一种以上的环氧树脂；

[0027] [14] [1]～[13]中任一项所述的树脂组合物，其进一步含有(E)热塑性树脂；

[0028] [15] [1]～[14]中任一项所述的树脂组合物，其是多层印刷线路板的绝缘层用树脂组合物；

[0029] [16] [1]～[15]中任一项所述的树脂组合物，其是多层印刷线路板的堆叠绝缘层用树脂组合物；

[0030] [17] 片状叠层材料，其含有[1]～[16]中任一项所述的树脂组合物的层；

[0031] [18] 固化物，其是将[1]～[16]中任一项所述的树脂组合物热固化而得到的固化物；

[0032] [19] [18]所述的固化物，其玻璃化转变温度(Tg)为100℃～250℃；

[0033] [20] [18]或[19]所述的固化物，其中，利用镀敷在粗糙化处理后的固化物表面上形成了导体层时，该固化物表面与该导体层的剥离强度为0.25kgf/cm～0.8kgf/cm；

[0034] [21] 多层印刷线路板，其含有利用[18]～[20]中任一项所述的固化物而形成的绝缘层；

[0035] [22] 半导体装置，其含有[21]所述的多层印刷线路板。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明，可提供固化潜在性优异的树脂组合物，其中，在保存时可抑制固化的

进行，在热固化时能迅速固化而得到绝缘层。

[0038] 将本发明的树脂组合物热固化而得的固化物显示出高玻璃化转变温度(Tg)和低线热膨胀系数。即，本发明的树脂组合物在热固化时可带来优异的固化特性。

具体实施方式

[0039] <术语的说明>

[0040] 本说明书中，术语“在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物”是指下述两种含义的吡啶：4位被吸电子基团取代，2位、3位、5位和6位未取代的吡啶；以及，4位被吸电子基团取代，2位、3位、5位和6位中的1个以上的位置被取代基取代的吡啶。

[0041] 本说明书中，术语“在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物”是指下述两种含义的咪唑：1位被吸电子基团取代，2位、4位和5位未取代的咪唑；以及，1位被吸电子基团取代，2位、4位和5位中的1个以上的位置被取代基取代的咪唑。

[0042] 本说明书中，对于化合物或基团描述的术语“任选具有取代基”是指以下两种情形：该化合物或基团的氢原子未被取代基取代的情形；以及该化合物或基团的氢原子的一部分或全部被取代基取代的情形。

[0043] 本说明书中，术语“取代基”在没有特别说明的情况下是指，卤素原子、烷基、环烷基、烷氧基、环烷基氧基、芳基、芳氧基、芳烷基、芳烷氧基、1价的杂环基、氨基、甲硅烷基、酰基、酰氧基、羧基、醛基、磺基、氰基、硝基、羟基、巯基和氧代基。

[0044] 作为取代基使用的卤素原子，例如可列举：氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0045] 作为取代基使用的烷基可以是直链状或支链状的任一种。该烷基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~14、进一步优选为1~12、进一步更优选为1~6、特别优选为1~3。作为该烷基，例如可列举：甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和十一烷基。如后述，作为取代基使用的烷基可以进一步具有取代基（“二次取代基”）。作为具有该二次取代基的烷基，例如可列举：被卤素原子取代的烷基，具体可列举：三氟甲基、三氯甲基、四氟乙基、四氯乙基等。

[0046] 作为取代基使用的环烷基的碳原子数优选为3~20、更优选为3~12、进一步优选为3~6。作为该环烷基，例如可列举：环丙基、环丁基、环戊基和环己基等。

[0047] 作为取代基使用的烷氧基可以是直链状或支链状的任一种。该烷氧基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~12、进一步优选为1~6。作为该烷氧基，例如可列举：甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基和癸氧基。

[0048] 作为取代基使用的环烷基氧基的碳原子数优选为3~20、更优选为3~12、进一步优选为3~6。作为该环烷基氧基，例如可列举：环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基和环己氧基。

[0049] 作为取代基使用的芳基是从芳族烃除去了芳香环上的1个氢原子后的基团。作为取代基使用的芳基的碳原子数优选为6~24、更优选为6~18、进一步优选为6~14、进一步更优选为6~10。作为该芳基，例如可列举：苯基、萘基和蒽基。

[0050] 作为取代基使用的芳氧基的碳原子数优选为6~24、更优选为6~18、进一步优选为6~14、进一步更优选为6~10。作为取代基使用的芳氧基，例如可列举：苯氧基、1-萘基氧基和2-萘基氧基。

[0051] 作为取代基使用的芳烷基的碳原子数优选为7~25、更优选为7~19、进一步优选为7~15、进一步更优选为7~11。作为该芳烷基,例如可列举:苯基-C₁~C₁₂烷基、萘基-C₁~C₁₂烷基和蒽基-C₁~C₁₂烷基。

[0052] 作为取代基使用的芳基烷氧基的碳原子数优选为7~25、更优选为7~19、进一步优选为7~15、进一步更优选为7~11。作为该芳基烷氧基,例如可列举:苯基-C₁~C₁₂烷氧基和萘基-C₁~C₁₂烷氧基。

[0053] 作为取代基使用的1价的杂环基是指从杂环式化合物的杂环除去了1个氢原子后的基团。该1价的杂环基的碳原子数优选为3~21、更优选为3~15、进一步优选为3~9。该1价的杂环基中包含1价的芳香族杂环基(杂芳基)。作为该1价的杂环,例如可列举:噻吩基、吡咯基、呋喃基(フランイル)、呋喃基(フリル)、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基和异喹啉基。

[0054] 作为取代基使用的酰基是指由式:-C(=O)-R表示的基团(式中,R为烷基或芳基)。由R表示的烷基可以是直链状或支链状的任一种。由R表示的芳基,例如可列举:苯基、萘基和蒽基。该酰基的碳原子数优选为2~20、更优选为2~13、进一步优选为2~7。该酰基,例如可列举:乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基和苯甲酰基。

[0055] 作为取代基使用的酰氧基是指由式:-O-C(=O)-R表示的基团(式中,R为烷基或芳基)。由R表示的烷基可以是直链状或支链状的任一种。由R表示的芳基,例如可列举:苯基、萘基和蒽基。该酰氧基的碳原子数优选为2~20、更优选为2~13、进一步优选为2~7。该酰氧基,例如可列举:乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、异丁酰氧基、新戊酰氧基和苯甲酰氧基。

[0056] 上述的取代基可以进一步具有取代基(以下有时称为“二次取代基”)。作为二次取代基,在没有特别记载的情况下,可以使用与上述取代基相同的取代基。

[0057] 以下基于其优选的实施方式详细地说明本发明。

[0058] [树脂组合物]

[0059] 本发明的树脂组合物,其特征在于,含有(A)环氧树脂、(B)活性酯固化剂和(C)固化促进剂,其中(C)成分含有选自在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物和在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物中的1种以上的化合物。

[0060] 如上所述,含有固化促进剂的以往的树脂组合物,有时在保存时缓慢地进行固化而使粘度增加。以往的树脂组合物的体系中,混合存在以下部分:即使在保存时也进行固化这种程度的极其容易反应的部分;以及,由于伴随热固化处理的加热而开始进行固化那样的呈现适当的反应性的部分,在混合存在上述两部分的以往的树脂组合物的体系中,固化潜在性不良,除此之外由热固化得到的固化物的特性也存在改善的余地。即,在混合存在上述的反应性大不相同的部分的树脂组合物中,存在容易产生相分离的相分离结构易于粗大化的倾向,例如,在获得高玻璃化转变温度(Tg)等所需的物性方面,有时会不利。相对而言,本发明的树脂组合物,通过组合使用上述特定的(A)至(C)成分,从而在保存时可以抑制固化的进行,在热固化时能迅速固化而得到固化物。这样,在反应性没有不均的本发明的树脂组合物中,能使树脂组合物整体几乎同时固化,即使引起相分离的情况下也能在相分离结构粗大化之前结束固化反应。详细地如后述,本发明的树脂组合物可以制得在玻璃化转变温度(Tg)或线热膨胀系数等特性方面更加优异的固化物。本发明人确认在使用活性酯固化剂作为固化剂时可以特别显著地发挥该效果,藉由组合活性酯固化剂和上述特定的固化促

进剂可以协同地呈现该效果。

[0061] 以下说明(A)至(C)成分。

[0062] <(A)成分>

[0063] 本发明的树脂组合物中所含的(A)成分是环氧树脂。

[0064] 作为环氧树脂,没有特别的限制,例如可列举:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、蒽型环氧树脂、芴型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、三苯酚(trisphenol)环氧树脂、含磷的环氧树脂、脂环式环氧树脂、线状脂肪族环氧树脂、线型酚醛型环氧树脂、甲酚甲醛型环氧树脂、双酚A酚醛(ノボラック)型环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、杂环式环氧树脂、含螺环的环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、双酚类的二缩水甘油醚化物、萘二醇的二缩水甘油醚化物、酚类的缩水甘油醚化物、和醇类的二缩水甘油醚化物、以及这些环氧树脂的烷基取代体、卤化物和氯化物等。其中,优选选自双酚A型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、和二环戊二烯型环氧树脂中的环氧树脂。这些环氧树脂可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0065] 环氧树脂优选包含在1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂。将环氧树脂的非挥发成分设为100质量%时,优选至少50质量%以上是在1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂。其中,优选包含在1分子中具有2个以上环氧基且在温度20℃下为液态的环氧树脂(以下,称为“液态环氧树脂”)和在1分子中具有2个以上(优选为3个以上)环氧基且在温度20℃下为固态的环氧树脂(以下,称为“固态环氧树脂”)。作为环氧树脂,通过并用液态环氧树脂和固态环氧树脂,可得到具有优异挠性的树脂组合物。此外,将树脂组合物固化而形成的绝缘层的断裂强度也提高。

[0066] 作为液态环氧树脂,优选双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、线型酚醛型环氧树脂、萘型环氧树脂、或缩水甘油酯型环氧树脂,更优选双酚A型环氧树脂、萘型环氧树脂、或缩水甘油酯型环氧树脂。作为液态环氧树脂的具体例,可列举:DIC(株)制的“HP4032”、“HP4032D”、“HP4032SS”(萘型环氧树脂)、三菱化学(株)制的“828US”(双酚A型环氧树脂)、“jER828EL”(双酚A型环氧树脂)、“jER807”(双酚F型环氧树脂)、“jER152”(线型酚醛型环氧树脂)、新日铁住金化学(株)制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂的混合品)、ナガセケムテックス(株)制的“EX-721”(缩水甘油酯型环氧树脂)等。它们可以1种单独使用,也可以2种以上并用。

[0067] 作为固态环氧树脂,优选4官能萘型环氧树脂、萘酚酚醛环氧树脂、甲酚甲醛型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、三苯酚环氧树脂、联苯型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂或二环戊二烯型环氧树脂,更优选4官能萘型环氧树脂、萘酚酚醛型环氧树脂、联苯型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂或二环戊二烯型环氧树脂,进一步优选萘酚酚醛型环氧树脂、联苯型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂或二环戊二烯型环氧树脂。作为固态环氧树脂的具体例,可列举:DIC(株)制的“HP-4700”、“HP-4710”(4官能萘型环氧树脂)、“N-690”(甲酚甲醛型环氧树脂)、“N-695”(甲酚甲醛型环氧树脂)、“HP-7200”(二环戊二烯型环氧树脂)、“EXA7311”、“EXA7311-G3”、“HP6000”、“EXA7311-G4”、“EXA7311-G4S”(亚萘基醚型环氧树脂)、日本化药(株)制的“EPPN-502H”(三苯酚环氧树脂)、“NC7000L”(萘酚酚醛环氧树脂)、

“NC3000H”、“NC3000”、“NC3000L”、“NC3100”(联苯型环氧树脂)、新日铁住金化学(株)制的“ESN475V”(萘酚酚醛型环氧树脂)、“ESN485”(萘酚酚醛型环氧树脂)、三菱化学(株)制的“YL6121”(联苯型环氧树脂)、“YX4000H”、“YX4000HK”(联二甲苯酚型环氧树脂)、大阪ガスケミカル(株)制的“PG-100”、“CG-500”、三菱化学(株)制的“YL7800”(芴型环氧树脂)等。

[0068] 作为环氧树脂,在并用液态环氧树脂和固态环氧树脂时,它们的量比(液态环氧树脂:固态环氧树脂)以质量比计优选为1:0.1~1:6的范围。通过使液态环氧树脂和固态环氧树脂的量比在上述范围,可获得以下的效果:i)以粘接薄膜的形态使用时可获得适当的粘接性;ii)以粘接薄膜的形态使用时得到充分的挠性、操作性提高;以及iii)能得到具有足够的断裂强度的绝缘层等。从上述i)~iii)的效果的观点考虑,液态环氧树脂和固态环氧树脂的量比(液态环氧树脂:固态环氧树脂)以质量比计更优选为1:0.3~1:5的范围,进一步优选为1:0.6~1:4.5的范围,特别优选为1:0.8~1:4的范围。

[0069] 树脂组合物中的(A)成分的含量优选为3质量%~50质量%,更优选为5质量%~45质量%,进一步优选为5质量%~40质量%,特别优选为7质量%~35质量%。

[0070] 应予说明,本发明中,树脂组合物中的各成分的含量,在没有特别说明的情况下是将树脂组合物中的非挥发成分的总量设为100质量%时的值。

[0071] 环氧树脂的环氧当量优选为50~3000、更优选为80~2000、进一步优选为110~1000。通过使其在该范围内,从而固化物的交联密度变得充分而得到表面粗糙度低的绝缘层。应予说明,环氧当量可根据JIS K7236进行测定,是指含有1当量的环氧基的树脂的质量。

[0072] 环氧树脂的重均分子量优选为100~5000、更优选为250~3000、进一步优选为400~1500。这里,环氧树脂的重均分子量是利用凝胶渗透色谱(GPC)法测定的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0073] <(B)成分>

[0074] 本发明的树脂组合物中所含的(B)成分是活性酯固化剂。

[0075] 作为活性酯固化剂,没有特别的限制,通常优选使用苯酚酯类(フェノールエステル類)、苯硫酚酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等、在1分子中具有2个以上反应活性高的酯基的化合物。活性酯固化剂优选通过羧酸化合物和/或硫代羧酸化合物与羟基化合物和/或硫醇化合物的缩合反应而得到。其中,优选的是由羧酸化合物与羟基化合物得到的活性酯固化剂,更优选的是由羧酸化合物与苯酚化合物和/或萘酚化合物得到的活性酯固化剂。

[0076] 作为羧酸化合物,例如可列举:碳原子数1~20(优选为2~10、更优选为2~8)的脂肪族羧酸、碳原子数7~20(优选为7~10)的芳香族羧酸。作为优选的脂肪族羧酸,例如可列举:乙酸、丙二酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸等。作为优选的芳香族羧酸,例如可列举:苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯均四酸等。

[0077] 作为苯酚化合物,例如可列举:碳原子数6~40(优选为6~30、更优选为6~23、进一步优选为6~22)的苯酚化合物,作为优选的具体例,可列举:氢醌、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚酞啉、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、儿茶酚、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯型联苯酚等。作为苯酚化合物还可以使用线型酚醛树脂。

[0078] 作为萘酚化合物,例如可列举:碳原子数10~40(优选为10~30、更优选为10~20)的萘酚化合物,作为优选的具体例,可列举 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘等。作为萘酚化合物还可以使用萘酚酚醛树脂。

[0079] 作为活性酯固化剂的优选的具体例,可列举:含有二环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物、含有萘结构的活性酯化合物、含有线型酚醛树脂的乙酰化物的活性酯化合物、含有线型酚醛树脂的苯甲酰化物的活性酯化合物,其中更优选含有萘结构的活性酯化合物、含有二环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物。应予说明,本发明中,“二环戊二烯型二苯酚结构”表示由亚苯基-二环戊二烯-亚苯基形成的2价的结构单元。

[0080] 活性酯固化剂的市售品的例子,作为含有二环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物,可列举“EXB9451”、“EXB9460”、“EXB9460S”、“HPC-8000-65T”(DIC(株)制);作为含有萘结构的活性酯化合物,可列举“EXB9416-70BK”(DIC(株)制);作为含有线型酚醛树脂的乙酰化物的活性酯化合物,可列举“DC808”(三菱化学(株)制);作为含有线型酚醛树脂的苯甲酰化物的活性酯化合物,可列举“YLH1026”(三菱化学(株)制)等。

[0081] 活性酯固化剂可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0082] 树脂组合物中的(A)成分和(B)成分的量比,以(A)成分的环氧基的总数与(B)成分的反应基的总数之比([(A)成分的环氧基的总数]:[(B)成分的反应基的总数])计算,优选为1:0.2~1:2的范围,更优选为1:0.3~1:1.5,进一步优选为1:0.4~1:1。这里,(A)成分的环氧基的总数是指对于全部的环氧树脂将各环氧树脂的固体成分质量除以环氧当量的值进行总计而得的值,(B)成分的反应基的总数是指对于全部的活性酯固化剂将各活性酯固化剂的固体成分质量除以反应基当量的值进行总计而得的值。

[0083] <(C)成分>

[0084] 本发明的树脂组合物中所含的(C)成分是含有选自在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物和在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物中的1种以上的固化促进剂。

[0085] 本发明中,通过将该特定的固化促进剂与(A)成分和(B)成分组合使用,从而实现固化潜在性优异的树脂组合物。

[0086] 在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物和在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物中,作为吸电子基团,只要对于吡啶环和咪唑环显示出吸电子性就没有特别的限制,优选哈米特的取代基常数 σ_m 值大于0的基团。

[0087] 这里,对于哈米特的取代基常数进行说明。哈米特规则是为了定量地讨论取代基对苯衍生物的反应或平衡产生的影响,由哈米特提出的经验规则(1935年)。哈米特规则中求出的取代基常数中有 σ_p 值和 σ_m 值,这些值对于各种基团是明确的。例如,在岩波理化学辞典第5版(1999年)、Chem. Rev., vol. 91, pp. 165-195(1991)等文献中,可确认各基团的 σ_p 值和 σ_m 值。 σ_p 值和 σ_m 值都具有其值越大则显示出越强的吸电子性的倾向。本发明中关注 σ_m 值,在与(A)成分和(B)成分的组合中,从获得固化潜在性优异的树脂组合物的观点考虑,对于吸电子基团而言,哈米特的取代基常数 σ_m 值更优选为0.05以上、进一步优选为0.1以上、进一步更优选为0.15以上、特别优选为0.2以上、0.25以上、0.3以上、或0.35以上。该 σ_m 值的上限没有特别的限制,通常为2以下、优选为1.8以下、更优选为1.6以下、进一步优选为1.4以下、进一步更优选为1.2以下、特别优选为1.1以下或1.0以下。

[0088] 应予说明,关于现有技术中作为固化促进剂使用的4-二甲基氨基吡啶,其是在4位

上具有二甲基氨基的吡啶化合物。二甲基氨基是给电子基团，其 σ_m 值为-0.16。同样地，关于现有技术中作为固化促进剂使用的1-苄基-2-苯基咪唑，其是在1位上具有苄基的咪唑化合物。苄基是给电子基团，其 σ_m 值为-0.08。

[0089] 作为哈米特的取代基常数 σ_m 值大于0的基团，例如可列举：卤素原子（按照种类大约为0.34~0.39的范围）、氰基（0.56）、硝基（0.71）、任选具有取代基的苯基（按照种类大约为0.06~0.30的范围）、任选具有取代基的乙烯基（按照种类大约为0.02~0.77的范围）、任选具有取代基的羧基亚甲基（按照种类为0.07以上）、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基（按照种类大约为0.05~0.97的范围）、羰基（按照键合于另一方的化学键的基团的种类大约为0.23~0.63的范围）、硫代羰基（按照键合于另一方的化学键的基团的种类大约为0.25~0.30的范围）、磺酰基（按照键合于另一方的化学键的基团的种类大约为0.51~1.10的范围）、以及磷酰基（按照键合于另一方的化学键的基团的种类大约为0.13~0.81）。括号内的值表示哈米特的取代基常数 σ_m 值。

[0090] 从与(A)成分和(B)成分的组合中得到具有优异的固化潜在性的树脂组合物的观点考虑，在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物，

[0091] 优选在4位上具有卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的羧基亚甲基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、羰基、硫代羰基、磺酰基、或磷酰基的吡啶化合物；

[0092] 更优选在4位上具有卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、羰基、硫代羰基、磺酰基、或磷酰基的吡啶化合物；

[0093] 进一步优选在4位上具有卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、羰基、磺酰基、或磷酰基的吡啶化合物；

[0094] 进一步更优选在4位上具有氰基或羰基的吡啶化合物；

[0095] 特别优选在4位上具有羰基的吡啶化合物。

[0096] 从与(A)成分和(B)成分的组合中获得具有优异的固化潜在性的树脂组合物的观点考虑，在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物，

[0097] 优选在1位上具有卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的羧基亚甲基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、羰基、硫代羰基、磺酰基、或磷酰基的咪唑化合物；

[0098] 更优选在1位上具有氰基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的羧基亚甲基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、羰基、或磺酰基的咪唑化合物；

[0099] 进一步优选在1位上具有氰基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、羰基、或磺酰基的咪唑化合物；

[0100] 进一步更优选在1位上具有任选具有取代基的苯基、羰基、或磺酰基的咪唑化合物；

[0101] 特别优选在1位上具有羰基的咪唑化合物。

[0102] (C)成分包含在4位上具有“任选具有取代基的苯基”的吡啶化合物或在1位上具有“任选具有取代基的苯基”的咪唑化合物的情况下，苯基所任选具有的取代基的例子如前述。苯基具有多个取代基时，它们可以相同或不同。其中，作为苯基所任选具有的取代基，优

选为选自卤素原子、烷基、氰基、硝基和醛基中的1种以上的基团,更优选为选自卤素原子、氰基、硝基和醛基中的1种以上的基团。这些取代基任选具有二次取代基。因此,三氟甲基等氟代烷基自然也包含在本申请的取代基中。

[0103] (C)成分包含在4位上具有“任选具有取代基的乙烯基”的吡啶化合物或在1位具有“任选具有取代基的乙烯基”的吡啶化合物的情况下,乙烯基所任选具有的取代基的例子如前述。乙烯基具有多个取代基时,它们可以相同或不同。其中,作为乙烯基所任选具有的取代基,优选为选自卤素原子、烷基、氰基、硝基和醛基中的1种以上的基团,更优选为选自卤素原子、氰基、硝基和醛基中的1种以上的基团。这些取代基任选具有二次取代基。因此,三氟甲基等氟代烷基自然也包含在本申请的取代基中。

[0104] (C)成分包含在4位上具有“任选具有取代基的羧基亚甲基”的吡啶化合物或在1位上具有“任选具有取代基的羧基亚甲基”的咪唑化合物的情况下,羧基亚甲基所任选具有的取代基的例子如前述。羧基亚甲基具有多个取代基时,它们可以相同或不同。其中,作为羧基亚甲基所任选具有的取代基,优选为选自卤素原子、氰基和硝基中的1种以上的基团。

[0105] (C)成分包含在4位上具有“任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基”的吡啶化合物或在1位上具有“任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基”的咪唑化合物的情况下,碳原子数2或3的氰基亚烷基所任选具有的取代基的例子如前述。碳原子数2或3的氰基亚烷基具有多个取代基时,它们可以相同或不同。应予说明,碳原子数2或3的氰基亚烷基是指氰基亚甲基、氰基亚乙基,其碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为碳原子数2或3的氰基亚烷基所任选具有的取代基,优选为选自卤素原子、氰基和硝基中的1种以上的基团。

[0106] (C)成分包含在4位上具有羰基的吡啶化合物或在1位上具有羰基的咪唑化合物的情况下,键合于羰基的另一方的化学键(即,与吡啶4位或咪唑1位相反侧的化学键)的基团(以下也称为“键合于羰基的1价基团”)没有特别的限制,优选为氢原子、羟基、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烷氧基、任选具有取代基的芳基、任选具有取代基的芳氧基、任选具有取代基的1价的杂环基、任选具有取代基的杂环氧基、任选具有取代基的氨基、任选具有取代基的烷基羰基、任选具有取代基的芳基羰基、任选具有取代基的杂环羰基、任选具有取代基的烷基二硫基(ジチオ基)、任选具有取代基的芳基二硫基、或任选具有取代基的杂环二硫基。

[0107] 键合于羰基的1价基团中,烷基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~15、进一步优选为1~12、进一步更优选为1~9、特别优选为1~6、1~4、或1~3。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为该烷基,例如可列举:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基和二十烷基。

[0108] 键合于羰基的1价基团中,烷氧基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~15、进一步优选为1~12、进一步更优选为1~9、特别优选为1~6、1~4、或1~3。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为该烷氧基,例如可列举:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基、十八烷氧基、十九烷氧基和二十烷氧基。

[0109] 键合于羰基的1价基团中,芳基的碳原子数优选为6~18、更优选为6~14、进一步

优选为6~12、进一步更优选为6~10。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为该芳基，例如可列举：苯基、萘基、蒽基，其中优选苯基。

[0110] 键合于羰基的1价基团中，芳氧基的碳原子数优选为6~18、更优选为6~14、进一步优选为6~12、进一步更优选为6~10。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为该芳氧基，例如可列举：苯氧基、萘基氧基、蒽基氧基，其中优选苯氧基。

[0111] 键合于羰基的1价基团中，1价的杂环基的碳原子数优选为3~21、更优选为3~15、进一步优选为3~9、进一步更优选为3~5。该1价的杂环基中也包含1价的芳香族杂环基(杂芳基)。作为该1价的杂环基，例如可列举：噻吩基、吡咯基、呋喃基、咪唑基、呋喃基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基、和异喹啉基，其中优选咪唑基、吡啶基。

[0112] 键合于羰基的1价基团中，杂环氧基的碳原子数优选为3~21、更优选为3~15、进一步优选为3~9、进一步更优选为3~5。该杂环氧基中也包含芳香族杂环氧基(杂芳氧基)。作为该杂环氧基，例如可列举：噻吩基氧基、吡咯基氧基、呋喃基氧基、咪唑基氧基、呋喃基氧基、吡啶基氧基、哒嗪基氧基、嘧啶基氧基、吡嗪基氧基、三嗪基氧基、吡咯烷基氧基、哌啶基氧基、喹啉基氧基、和异喹啉基氧基，其中优选咪唑基氧基、吡啶基氧基。

[0113] 键合于羰基的1价基团中，烷基羰基的碳原子数优选为2~21、更优选为2~16、进一步优选为2~13、进一步更优选为2~10、特别优选为2~7、2~5、或2~4。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为该烷基羰基，例如可列举：甲基羰基、乙基羰基、丙基羰基、丁基羰基、戊基羰基、己基羰基、庚基羰基、辛基羰基、壬基羰基、和癸基羰基。

[0114] 键合于羰基的1价基团中，芳基羰基的碳原子数优选为7~19、更优选为7~15、进一步优选为7~13、进一步更优选为7~11。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为该芳基羰基，例如可列举：苯基羰基、萘基羰基、蒽基羰基。

[0115] 键合于羰基的1价基团中，杂环羰基的碳原子数优选为4~22、更优选为4~16、进一步优选为4~10、进一步更优选为4~6。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。该杂环羰基中也包含芳香族杂环羰基(杂芳基羰基)。作为该杂环羰基，例如可列举：噻吩基羰基、吡咯基羰基、呋喃基羰基、咪唑基羰基、呋喃基羰基、吡啶基羰基、哒嗪基羰基、嘧啶基羰基、吡嗪基羰基、三嗪基羰基、吡咯烷基羰基、哌啶基羰基、喹啉基羰基、和异喹啉基羰基，其中优选咪唑基羰基、吡啶基羰基。

[0116] 键合于羰基的1价基团中，烷基二硫基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~15、进一步优选为1~12、进一步更优选为1~9、特别优选为1~6、1~4、或1~3。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为该烷基二硫基，例如可列举：甲基二硫基、乙基二硫基、丙基二硫基、丁基二硫基、戊基二硫基、己基二硫基、庚基二硫基、辛基二硫基、壬基二硫基、和癸基二硫基。

[0117] 键合于羰基的1价基团中，芳基二硫基的碳原子数优选为6~18、更优选为6~14、进一步优选为6~12、进一步更优选为6~10。上述碳原子数不包括取代基的碳原子数。作为该芳基二硫基，例如可列举：苯基二硫基、萘基二硫基、蒽基二硫基。

[0118] 键合于羰基的1价基团中，杂环二硫基的碳原子数优选为3~21、更优选为3~15、进一步优选为3~9、进一步更优选为3~5。该杂环二硫基中也包含芳香族杂环二硫基(杂芳基二硫基)。作为该杂环二硫基，例如可列举：噻吩基二硫基、吡咯基二硫基、呋喃基二硫基、

咪唑基二硫基、呋喃基二硫基、吡啶基二硫基、哒嗪基二硫基、嘧啶基二硫基、吡嗪基二硫基、三嗪基二硫基、吡咯烷基二硫基、哌啶基二硫基、喹啉基二硫基、和异喹啉基二硫基。

[0119] 键合于羰基的1价基团所任选具有的取代基的例子如前述。键合于羰基的1价基团具有多个取代基时,它们可以相同或不同。其中,作为键合于羰基的1价基团所任选具有的取代基,优选为选自卤素原子、氨基和芳基中的1种以上的基团。其中,为芳基的情况下,优选碳原子数6~14的芳基,更优选苯基、萘基、蒽基,进一步优选蒽基。这些取代基任选具有二次取代基。因此,蒽喹啉基等氧基芳基也自然包含在本申请的取代基中。

[0120] (C)成分包含在4位上具有硫代羰基的吡啶化合物或在1位上具有硫代羰基的咪唑化合物的情况下,键合于硫代羰基的另一方的化学键(即,与吡啶4位或咪唑1位相反侧的化学键)的基团(以下也称为“键合于硫代羰基的1价基团”)没有特别的限定,优选为氢原子、巯基、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基、任选具有取代基的1价的杂环基、或任选具有取代基的氨基。

[0121] 键合于硫代羰基的1价基团中,烷基、芳基、杂环基如针对“键合于羰基的1价基团”中所说明的。

[0122] 键合于硫代羰基的1价基团所任选具有的取代基的例子如针对“键合于羰基的1价基团”中所说明的。

[0123] (C)成分包含在4位上具有磺酰基的吡啶化合物或在1位上具有磺酰基的咪唑化合物的情况下,键合于磺酰基的另一方的化学键(即,与吡啶4位或咪唑1位相反侧的化学键)的基团(以下也称为“键合于磺酰基的1价基团”)没有特别的限定,优选为任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基、任选具有取代基的1价的杂环基、或任选具有取代基的氨基。

[0124] 键合于磺酰基的1价基团中,烷基、芳基、杂环基如针对“键合于羰基的1价基团”中所说明的。

[0125] 键合于磺酰基的1价基团所任选具有的取代基的例子如针对“键合于羰基的1价基团”中所说明的。

[0126] (C)成分包含在4位上具有磷酰基的吡啶化合物或在1位上具有磷酰基的咪唑化合物的情况下,键合于磷酰基的另一方的2个化学键(即,没有与吡啶4位或咪唑1位键合的2个化学键)的基团(以下也称为“键合于磷酰基的1价基团”)没有特别的限定,各自独立地优选为氢原子、羟基、任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的芳基、任选具有取代基的1价的杂环基、任选具有取代基的烷氧基、任选具有取代基的芳氧基、或任选具有取代基的杂环氧基。

[0127] 键合于磷酰基的1价基团中,烷基、芳基、1价的杂环基、烷氧基、芳氧基、杂环氧基如针对“键合于羰基的1价基团”中所说明的。

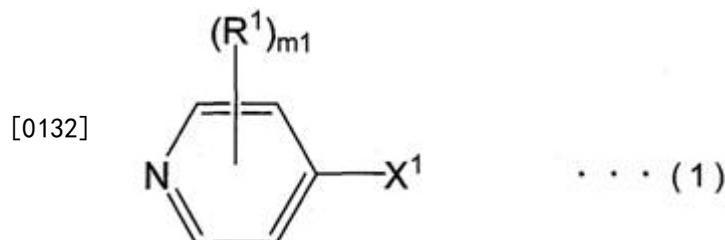
[0128] 键合于磷酰基的1价基团所任选具有的取代基的例子如针对“键合于羰基的1价基团”中所说明的。

[0129] (C)成分中使用的在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物可以是酸盐的形态。酸盐的形成中所用的酸可列举有机酸。作为优选的有机酸,例如可列举:碳原子数1~10的1元或多元的羧酸(例如,乙醇酸(グルコール酸)、柠檬酸、偏苯三酸等)、甲基硫酸、乙基硫酸、对甲苯磺酸。在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物为酸盐形态的情况下,优选为碳原子数1

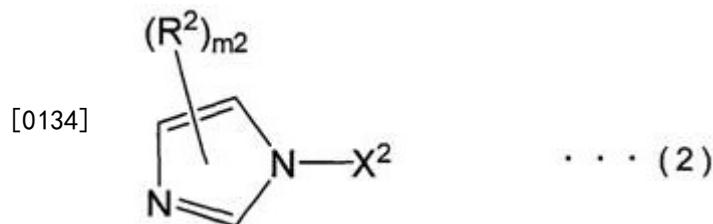
~10的1元或多元的羧酸的盐，其中优选偏苯三酸盐。

[0130] 如上所述，(C)成分中使用的在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物，在4位以外的位置（即，2位、3位、5位、6位）上任选具有取代基。此外，(C)成分中使用的在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物，在1位以外的位置（即，2位、4位、5位）上任选具有取代基。这些取代基如前述，其中优选为选自烷基和芳基中的1种以上的基团。其中，为烷基的情况下，优选碳原子数1~12的烷基。为芳基的情况下，优选碳原子数6~12的芳基，优选苯基、萘基、蒽基，更优选苯基。这些取代基任选具有二次取代基，例如三氟甲基等氟代烷基、全氟苯基等氟代芳基也自然包含在本申请的取代基中。

[0131] 在一个实施方式中，(C)成分中使用的在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物和在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物分别由下述式(1)和式(2)表示：



[0133] 式(1)中，X¹表示吸电子基团，R¹表示取代基，m1表示0~4的整数。



[0135] 式(2)中，X²表示吸电子基团，R²表示取代基，m2表示0~3的整数。

[0136] 式(1)和式(2)中，X¹和X²表示吸电子基团，优选哈米特的取代基常数σ_m值大于0的基团。从与(A)成分和(B)成分的组合中得到具有优异的固化潜在性的树脂组合物的观点考虑，X¹和X²的哈米特的取代基常数σ_m值更优选为0.05以上、进一步优选为0.1以上、进一步更优选为0.15以上、特别优选为0.2以上、0.25以上、0.3以上、或0.35以上。该σ_m值的上限没有特别的限制，通常为2以下、优选为1.8以下、更优选为1.6以下、进一步优选为1.4以下、进一步更优选为1.2以下、特别优选为1.1以下或1.0以下。

[0137] 式(1)中，作为X¹，

[0138] 优选为卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的羧基亚甲基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、式：-C(=O)-R³表示的基团、式：-C(=S)-R⁴表示的基团、式：-S(=O)₂-R⁵表示的基团、或式：-P(=O)(-R⁶)₂表示的基团；

[0139] 更优选为卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、式：-C(=O)-R³表示的基团、式：-C(=S)-R⁴表示的基团、式：-S(=O)₂-R⁵表示的基团、或式：-P(=O)(-R⁶)₂表示的基团；

[0140] 进一步优选为卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、式：-C(=O)-R³表示的基团、式：-S(=O)₂-R⁵表示的基团、或式：-P(=O)(-R⁶)₂表示的基团；

- [0141] 进一步更优选氰基或式: $-C(=O)-R^3$ 表示的基团;
- [0142] 特别优选为式: $-C(=O)-R^3$ 表示的基团。
- [0143] 这里, R^3 如针对上述“键合于羰基的1价基团”中所说明的, R^4 如针对上述“键合于硫代羰基的1价基团”中所说明的, R^5 如针对上述“键合于磺酰基的1价基团”中所说明的, R^6 如针对上述“键合于磷酰基的1价基团”中所说明的。
- [0144] 式(2)中,作为 X^2 ,
- [0145] 优选为卤素原子、氰基、硝基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的羧基亚甲基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、式: $-C(=O)-R^3$ 表示的基团、式: $-C(=S)-R^4$ 表示的基团、式: $-S(=O)_2-R^5$ 表示的基团、或式: $-P(=O)(-R^6)_2$ 表示的基团;
- [0146] 更优选为氰基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的羧基亚甲基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、式: $-C(=O)-R^3$ 表示的基团、或式: $-S(=O)_2-R^5$ 表示的基团;
- [0147] 进一步优选为氰基、任选具有取代基的苯基、任选具有取代基的乙烯基、任选具有取代基的碳原子数2或3的氰基亚烷基、式: $-C(=O)-R^3$ 表示的基团、或式: $-S(=O)_2-R^5$ 表示的基团;
- [0148] 进一步更优选为任选具有取代基的苯基、式: $-C(=O)-R^3$ 表示的基团、或式: $-S(=O)_2-R^5$ 表示的基团;
- [0149] 特别优选为式: $-C(=O)-R^3$ 表示的基团。
- [0150] 这里, R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 如上述。
- [0151] 式(1)和式(2)中, R^1 和 R^2 表示取代基,优选为选自烷基和芳基的基团。其中,为烷基的情况下,优选碳原子数1~12的烷基。为芳基的情况下,优选碳原子数6~12的芳基,优选苯基、萘基、蒽基,更优选苯基。
- [0152] 式(1)中, m_1 表示0~4的整数,优选为0~3的整数、更优选为0~2的整数、进一步优选为0或1。
- [0153] 式(2)中, m_2 表示0~3的整数,优选为0~2的整数、更优选为0或1。
- [0154] (C)成分中,在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。
- [0155] (C)成分中,在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。
- [0156] (C)成分中可优选使用的在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物的具体例,例如可列举:4-硝基吡啶、4-氰基吡啶、4-氟吡啶、异烟肼、异烟酸、4-吡啶甲醛(4-ピリジンカルボキシアルデヒド)、硫代异烟酰胺、4-乙酰基吡啶、乙基-4-吡啶基酮、二(4-吡啶基)酮、异烟酸甲基酯、异烟酸十二烷基酯、异烟酸苯基酯、异烟酰胺、N-乙基异烟酰胺、4-甲基磺酰基吡啶、4-苯基磺酰基吡啶、4-甲苯磺酰基吡啶、4-甲磺酰基吡啶、4-吡啶磺酰胺、4-苯基吡啶、4-(对甲苯基)-吡啶、和二苯基(4-吡啶基)氧化膦。
- [0157] 作为(C)成分中可优选使用的在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物的具体例,可列举:1-乙酰基咪唑、1-乙烯基咪唑、1-咪唑乙酸、N-叔丁氧基羰基咪唑、1-(4-甲酰基苯基)咪唑、1,1'-草酰二咪唑、1-(4-氰基苯基)咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十

一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基咪唑、1,1'-硫代羰基双-1H-咪唑、1-(甲基二硫代羰基)咪唑、1,1'-磺酰基二咪唑、N-甲烷磺酰基咪唑、1-(对甲苯磺酰基)咪唑、1-(2,4,6-三甲基苯磺酰基)咪唑、1-(2,4,6-三异丙基苯磺酰基)咪唑、1-(三氟甲烷磺酰基)咪唑、1-(三氟乙酰基)咪唑、1-(七氟丁酰基)咪唑、1-(2-三氟甲基苯基)咪唑、1-(3-三氟甲基苯基)咪唑、1-(4-三氟甲基苯基)咪唑、N-五氟苯甲酰基咪唑、1-(4-硝基苯基)-1H-咪唑、咪唑-1-羧酸-1-(蒽喹啉-2-基)乙基、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸盐(トリメリテイト)、和1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐。

[0158] 其中,从与(A)成分和(B)成分的组合中得到具有特别优异的固化潜在性的树脂组合物的观点考虑,(C)成分优选含有选自4-苯甲酰基吡啶、4-氰基吡啶、异烟酸乙基酯、1,1'-羰基二咪唑、1,1'-磺酰基二咪唑、1-(4-氰基苯基)咪唑、和1-(4-硝基苯基)-1H-咪唑中的1种以上,更优选含有选自4-苯甲酰基吡啶、异烟酸乙基酯、和1,1'-羰基二咪唑中的1种以上。

[0159] 优选的是,将(A)成分和(B)成分的非挥发成分总量设为100质量%时,树脂组合物中的(C)成分的含量优选在0.05质量%~3质量%的范围内使用、更优选在0.1质量%~2质量%的范围内使用。

[0160] <(D)成分>

[0161] 本发明的树脂组合物根据需要可以进一步含有(D)无机填充材料。

[0162] 作为无机填充材料,例如可列举:二氧化硅、氧化铝、玻璃、堇青石、硅氧化物、硫酸钡、滑石、粘土、云母粉、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、氮化铝、氮化锰、硼酸铝、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、锆酸钡、锆酸钙、磷酸锆、和磷酸钨酸锆等。其中,特别优选无定形二氧化硅、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、合成二氧化硅、中空二氧化硅等二氧化硅。此外,作为二氧化硅优选球状二氧化硅。无机填充材料可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。作为市售的球状熔融二氧化硅,可列举:(株)アドマテックス制“SOC2”、“SOC1”。

[0163] 从提高树脂组合物的流动性而实现充分的电路封入性、部件封入性的观点考虑,无机填充材料的平均粒径优选为0.01μm~5μm的范围、更优选为0.05μm~2μm的范围、进一步优选为0.1μm~1μm的范围、进一步更优选为0.3μm~0.8μm。无机填充材料的平均粒径可通过基于米氏(Mie)散射理论的激光衍射-散射法来测定。具体而言,可使用激光衍射散射式粒度分布测定装置以体积基准作成无机填充材料的粒度分布,将其中值粒径作为平均粒径来测定。测定样品可优选使用利用超声波使无机填充材料分散在水中而成的样品。作为激光衍射式粒度分布测定装置,可使用株式会社堀场制作所制LA-500等。

[0164] 从提高耐湿性和分散性的观点考虑,无机填充材料优选用氨基硅烷系偶联剂、环氧基硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、有机硅氮烷化合物、钛酸酯系偶联剂等1种以上的表面处理剂进行处理。作为表面处理剂的市售品,例如可列举:信越化学工业(株)制“KBM403”(3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业(株)制“KBM803”(3-巯基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业(株)制“KBE903”(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业(株)制“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业(株)制“SZ-31”(六甲基二硅氮烷)等。

[0165] 采用表面处理剂进行的表面处理的程度可以利用无机填充材料的每单位表面积

的碳量进行评价。从无机填充材料的分散性提高的观点考虑,无机填充材料的每单位表面积的碳量优选为0.02mg/m²以上、更优选为0.1mg/m²以上、进一步优选为0.2mg/m²以上。另一方面,从防止树脂清漆的熔融粘度、以片状形态的熔融粘度的上升的观点考虑,优选为1mg/m²以下、更优选为0.8mg/m²以下、进一步优选为0.5mg/m²以下。

[0166] 无机填充材料的每单位表面积的碳量,可以将表面处理后的无机填充材料用溶剂(例如,甲基乙基酮(MEK))进行洗净处理后进行测定。具体而言,作为溶剂将充足量的MEK加入经表面处理剂进行了表面处理的无机填充材料中,在25℃进行5分钟的超声波清洗。除去上清液,使固体成分干燥后,可使用碳分析计来测定无机填充材料的每单位表面积的碳量。作为碳分析计,可使用堀场制作所制“EMIA-320V”等。

[0167] 从得到线热膨胀系数低的绝缘层的观点考虑,树脂组合物中的(D)成分的含量优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为50质量%以上、进一步更优选为60质量%以上、特别优选为70质量%以上。从获得的绝缘层的机械强度的观点考虑,(D)成分的含量的上限优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下。因此,在一个实施方式中,树脂组合物中的(D)成分的含量优选为30质量%~90质量%、更优选为40质量%~90质量%、进一步优选为50质量%~90质量%。

[0168] 在一个实施方式中,本发明的树脂组合物含有上述的(A)成分、(B)成分、(C)成分和(D)成分。树脂组合物中,优选的是,作为(A)成分含有选自双酚A型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、和二环戊二烯型环氧树脂中的1种以上;作为(D)成分含有二氧化硅。从实现特别优异的固化潜在性的观点考虑,本发明的树脂组合物中,优选的是,作为(A)成分含有选自双酚A型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、和二环戊二烯型环氧树脂中的1种以上;作为(B)成分含有由羧酸化合物与苯酚化合物和/或萘酚化合物而得到的活性酯固化剂;作为(C)成分含有固化促进剂,该固化促进剂包含在4位上具有氰基或羰基的吡啶和/或在1位上具有任选具有取代基的苯基、羰基或磺酰基的咪唑;作为(D)成分含有二氧化硅。

[0169] <(E)成分>

[0170] 本发明的树脂组合物根据需要可进一步含有(E)热塑性树脂。

[0171] 作为热塑性树脂,例如可列举:苯氧树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚烯烃树脂、聚丁二烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、和聚砜树脂等。热塑性树脂可1种单独使用,或2种以上并用。

[0172] 热塑性树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为8,000~70,000的范围、更优选为10,000~60,000的范围、进一步优选为20,000~60,000的范围。热塑性树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量可由凝胶渗透色谱(GPC)法测定。具体而言,热塑性树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量可如下算出:作为测定装置使用(株)岛津制作所制LC-9A/RID-6A、作为柱使用昭和电工(株)制Shodex K-800P/K-804L/K-804L、作为流动相使用氯仿等,在柱温40℃进行测定,采用标准聚苯乙烯的标准曲线进行计算。

[0173] 作为苯氧树脂,例如可列举具有选自双酚A骨架、双酚F骨架、双酚S骨架、双酚乙酰苯骨架、酚醛清漆骨架、联苯骨架、芴骨架、二环戊二烯骨架、降冰片烯骨架、萘骨架、蒽骨架、金刚烷骨架、萜烯骨架、和三甲基环己烷骨架中的1种以上的骨架的苯氧树脂。苯氧树脂

的末端可以是酚羟基、环氧基等的任意官能团。苯氧树脂可以单独使用1种或将2种以上并用。作为苯氧树脂的具体例,可列举:三菱化学(株)制的“1256”和“4250”(均为含有双酚A骨架的苯氧树脂)、“YX8100”(含有双酚S骨架的苯氧树脂)、和“YX6954”(含有双酚乙酰苯骨架的苯氧树脂),其他的也可列举:东都化成(株)制的“FX280”和“FX293”、三菱化学(株)制的“YL7553”、“YL6794”、“YL7213”、“YL7290”和“YL7482”等。

[0174] 作为聚乙烯醇缩醛树脂的具体例,可列举:电气化学工业(株)制的电化ブチラール4000-2、5000-A、6000-C、6000-EP、积水化学工业(株)制的エスレックBH系列、BX系列、KS系列、BL系列、BM系列等。

[0175] 作为聚酰亚胺树脂的具体例,可列举:新日本理化(株)制的“リカコートSN20”和“リカコートPN20”。作为聚酰亚胺树脂的具体例,另外可以列举2官能性羟基末端聚丁二烯、使二异氰酸酯化合物和四元酸酐反应而得的线状聚酰亚胺(日本特开2006-37083号公报记载的物质)、含有聚硅氧烷骨架的聚酰亚胺(日本特开2002-12667号公报和日本特开2000-319386号公报等中记载的物质)等改性聚酰亚胺。

[0176] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例,可以列举东洋纺织(株)制的“バイロマックスHR11NN”和“バイロマックスHR16NN”。作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例,另外可以列举日立化成工业(株)制的含有聚硅氧烷骨架的聚酰胺酰亚胺“KS9100”、“KS9300”等改性聚酰胺酰亚胺。

[0177] 作为聚醚砜树脂的具体例,可以列举住友化学(株)制的“PES5003P”等。

[0178] 作为聚砜树脂的具体例,可以列举ソルベイアドバンストポリマーズ(株)制的聚砜“P1700”、“P3500”等。

[0179] 树脂组合物中的(E)成分的含量优选为0.1质量%~20质量%、更优选为0.5质量%~10质量%。

[0180] <其他成分>

[0181] 本发明的树脂组合物根据需要可以进一步含有(F)除活性酯固化剂以外的固化剂、(G)阻燃剂和(H)橡胶粒子等添加剂。

[0182] -(F) 除活性酯固化剂以外的固化剂-

[0183] 作为除活性酯固化剂以外的固化剂,只要具有使环氧树脂固化的功能则没有特别的限定,例如可列举:苯酚系固化剂、萘酚系固化剂、苯并噁嗪系固化剂、和氰酸酯系固化剂。该固化剂可以1种单独使用,或也可以2种以上组合使用。

[0184] 从耐热性和耐水性的观点考虑,作为苯酚系固化剂和萘酚系固化剂,优选具有酚醛清漆结构的苯酚系固化剂、或具有酚醛清漆结构的萘酚系固化剂。此外,从与导体层(电路配线)的密合性的观点考虑,优选含氮苯酚系固化剂,更优选含有三嗪骨架的苯酚系固化剂。其中,从高度满足耐热性、耐水性、以及与导体层的密合性(剥离强度)的观点考虑,优选含有三嗪骨架的线型酚醛树脂。

[0185] 作为苯酚系固化剂和萘酚系固化剂的具体例,例如可列举:明和化成(株)制的“MEH-7700”、“MEH-7810”、“MEH-7851”、日本化药(株)制的“NHN”、“CBN”、“GPH”、东都化成(株)制的“SN170”、“SN180”、“SN190”、“SN475”、“SN485”、“SN495”、“SN375”、“SN395”、DIC(株)制的“LA7052”、“LA7054”、“LA3018”等。

[0186] 作为苯并噁嗪系固化剂的具体例,可列举:昭和高分子(株)制的“HFB2006M”、四国

化成工业(株)制的“P-d”、“F-a”。

[0187] 作为氰酸酯系固化剂,例如可列举:双酚A二氰酸酯、多酚氰酸酯(低聚(3-亚甲基-1,5-亚苯基氰酸酯))、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯基氰酸酯)、4,4'-亚乙基二苯基二氰酸酯、六氟双酚A二氰酸酯、2,2-双(4-氰酸酯)苯基丙烷、1,1-双(4-氰酸酯苯基甲烷)、双(4-氰酸酯-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰酸酯苯基-1-(甲基亚乙基))苯、双(4-氰酸酯苯基)硫醚、和双(4-氰酸酯苯基)醚等2官能氰酸酯树脂、由线型酚醛和甲酚甲醛等衍生的多官能氰酸酯树脂、这些氰酸酯树脂的一部分被三嗪化的预聚物等。作为氰酸酯系固化剂的具体例,可列举ロンザジヤパン(株)制的“PT30”和“PT60”(均为线型酚醛型多官能氰酸酯树脂)、“BA230”(双酚A二氰酸酯的一部分或全部被三嗪化而成为三聚体的预聚物)等。

[0188] 本发明的树脂组合物含有(F)成分时,从得到良好的固化潜在性的观点考虑,(F)成分的反应基的总数相对于(B)成分的反应基的总数的比率([(F)成分的反应基的总数]/[(B)成分的反应基的总数])优选为1以下、更优选为0.8以下、进一步优选为0.6以下、进一步更优选为0.5以下、特别优选为0.4以下。

[0189] -(G) 阻燃剂-

[0190] 作为阻燃剂,例如可列举有机磷系阻燃剂、有机系含氮的磷化合物、氮化合物、有机硅系阻燃剂、金属氢氧化物等。阻燃剂可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。树脂组合物层中的(G)成分的含量没有特别的限定,优选为0.5质量%~10质量%、更优选为1质量%~9质量%。

[0191] -(H) 橡胶粒子-

[0192] 作为橡胶粒子,例如可使用不溶于后述的有机溶剂,与上述的(A)成分和(B)成分(在含有(E)成分和(F)成分的情况下,也与(E)成分和(F)成分)等均不相容的橡胶粒子。上述橡胶粒子通常如下制备:使橡胶成分的分子量增大至不溶于有机溶剂或树脂的水平,将其制成粒状。

[0193] 作为橡胶粒子,例如可列举芯鞘型橡胶粒子、交联丙烯腈丁二烯橡胶粒子、交联苯乙烯丁二烯橡胶粒子、丙烯酸橡胶粒子等。芯鞘型橡胶粒子是具有芯层和鞘层的橡胶粒子,例如,外层的鞘层由玻璃状聚合物构成、内层的芯层由橡胶状聚合物构成的2层结构;或者,外层的鞘层由玻璃状聚合物构成、中间层由橡胶状聚合物构成、芯层由玻璃状聚合物构成的3层结构的橡胶粒子等。玻璃状聚合物层例如由甲基丙烯酸甲酯聚合物等构成,橡胶状聚合物层例如由丙烯酸丁酯聚合物(丁基橡胶)等构成。橡胶粒子可以1种单独使用、或2种以上并用。

[0194] 橡胶粒子的平均粒径优选为 $0.005\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ 的范围、更优选为 $0.2\mu\text{m}$ ~ $0.6\mu\text{m}$ 的范围。橡胶粒子的平均粒径可采用动态光散射法进行测定。例如可如下测定:通过超声波等将橡胶粒子均匀地分散于适当的有机溶剂中,使用浓厚系粒径分析器(FPAR-1000;大塚电子(株)制),以质量基准制作橡胶粒子的粒度分布,将其中值粒径作为平均粒径。

[0195] 树脂组合物中的(H)成分的含量优选为1质量%~10质量%、更优选为2质量%~5质量%。

[0196] 本发明的树脂组合物根据需要还可以含有其它的添加剂,作为该其它的添加剂,例如可列举:有机铜化合物、有机锌化合物和有机钴化合物等有机金属化合物、以及有机填料、增稠剂、消泡剂、流平剂、密合性赋予剂、着色剂等树脂添加剂等。

[0197] 本发明的树脂组合物可以适合作为用于形成多层印刷线路板的绝缘层的树脂组合物(多层印刷线路板的绝缘层用树脂组合物)来使用。本发明的树脂组合物由于固化潜性优异,因此在制造多层印刷线路板时能实现所需的电路封入性。其中,在利用了堆叠方式的多层印刷线路板的制造中,可以适合作为用于形成绝缘层的树脂组合物(多层印刷线路板的堆叠绝缘层用树脂组合物)来使用。可以进而适合作为用于形成绝缘层的树脂组合物(利用镀敷形成导体层的多层印刷线路板的堆叠绝缘层用树脂组合物)来使用,所述绝缘层是在其上利用镀敷形成导体层的层。另外,本发明的树脂组合物由于可实现所需的流动性和部件封入性,因此在多层印刷线路板为部件内装电路板的情况下也可以优选使用。即,本发明的树脂组合物可以优选作为用于封装部件内装电路板的部件的树脂组合物(部件封装用树脂组合物)使用。

[0198] [片状叠层材料]

[0199] 本发明的树脂组合物还能以清漆状态涂布而用于各种用途,在工业上通常优选以含有该树脂组合物的层的片状叠层材料的形态使用。

[0200] 作为片状叠层材料优选以下所示的粘接薄膜、预浸料。

[0201] 在一个实施方式中,粘接薄膜含有支撑体和与该支撑体接合的树脂组合物层(粘接层)而成,树脂组合物层(粘接层)由本发明的树脂组合物形成。

[0202] 树脂组合物层的厚度根据用途而不同,作为多层印刷线路板的绝缘层使用时,优选为100μm以下、更优选为80μm以下、进一步优选为60μm以下、进一步更优选为50μm以下。树脂组合物层的厚度的下限根据用途而不同,作为多层印刷线路板的绝缘层使用时,通常为10μm以上。

[0203] 作为支撑体优选使用由塑料材料构成的膜。作为塑料材料,例如可列举:聚对苯二甲酸乙二酯(以下有时简称为“PET”)、聚萘二甲酸乙二酯(以下有时简称为“PEN”)等聚酯、聚碳酸酯(以下有时简称为“PC”)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸系、环状聚烯烃、三乙酰基纤维素(TAC)、聚醚硫化物(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等。其中,优选聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯,特别优选价格便宜的聚对苯二甲酸乙二酯。在优选的一个实施方式中,支撑体为聚对苯二甲酸乙二酯膜。作为支撑体还可以使用金属箔、脱模纸。作为金属箔,例如可列举铜箔、铝箔等,优选铜箔。作为铜箔,可以使用由铜的单金属形成的箔,也可使用由铜与其它金属(例如,锡、铬、银、镁、镍、锆、硅、钛等)的合金形成的箔。

[0204] 对于支撑体,可以对与树脂组合物层接合一侧的表面实施消光处理、电晕处理。此外,作为支撑体,可以使用在与树脂组合物层接合一侧的表面上具有脱模层的带有脱模层的支撑体。

[0205] 支撑体的厚度没有特别的限定,优选5μm~75μm的范围、更优选10μm~60μm的范围。应予说明,支撑体是带有脱模层的支撑体的情况下,带有脱模层的支撑体整体的厚度优选为上述范围。

[0206] 粘接薄膜可如下制造:例如制备将树脂组合物溶解于有机溶剂的树脂清漆,使用金属型涂布机等,将该树脂清漆涂布在支撑体上,进而通过干燥有机溶剂而形成树脂组合物层。

[0207] 作为有机溶剂,例如可列举:丙酮、甲基乙基酮(MEK)、环己酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇单甲基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯类、溶纤剂、丁基卡必

醇等卡必醇类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮等酰胺系溶剂等。有机溶剂可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0208] 干燥可以利用加热、吹热风等公知的方法来实施。干燥条件没有特别的限定,进行干燥以使树脂组合物层中的有机溶剂的含量达到10质量%以下、优选达到5质量%以下。根据树脂清漆中的有机溶剂的沸点而有所不同,例如使用含有30质量%~60质量%的有机溶剂的树脂清漆时,通过在50℃~150℃干燥3分钟~10分钟,可以形成树脂组合物层。

[0209] 粘接薄膜中,在树脂组合物层的不与支撑体接合的面(即,与支撑体相反侧的面上),可以进而叠层与支撑体相符的保护膜。保护膜的厚度没有特别限定,例如为1μm~40μm。通过叠层保护膜,可以防止灰尘等向树脂组合物层的表面的附着或防止伤痕。粘接薄膜可以卷成卷状来保存,在粘接薄膜具有保护膜时,通过剥离保护膜而可以使用。

[0210] 在一个实施方式中,预浸料是使本发明的树脂组合物浸渗在片状纤维基材中而成的。

[0211] 预浸料中使用的片状纤维基材没有特别限定,可以使用作为玻璃布、芳族聚酰胺无纺布、液晶聚合物无纺布等预浸料用基材常用的物质。在用于形成多层印刷线路板的绝缘层时,可以适合使用厚度为50μm以下的薄型的片状纤维基材,特别地,优选厚度为10μm~40μm的片状纤维基材,更优选厚度为10μm~30μm的片状纤维基材,进而优选厚度为10μm~20μm的片状纤维基材。

[0212] 预浸料可以利用热熔法、溶剂法等公知的方法制造。

[0213] 预浸料的厚度可以与上述的粘接薄膜中的树脂组合物层为同样的范围。

[0214] 片状叠层材料中,对于树脂组合物层的最低熔融粘度,根据多层印刷线路板的具体设计(内层电路基板的电路厚度、线宽/间距比(ライン/スペース比)、制造部件内装电路板时部件收容用的内腔尺寸等),用来达成良好的电路封入性、部件封入性的最佳值不同。因此,在制造片状叠层材料时,进行设计以使树脂组合物层显示出所需的最低熔融粘度。但是,关于使用含固化促进剂的以往的树脂组合物的片状叠层材料,有时在保存时缓慢进行树脂组合物的固化而使粘度增加,在用于多层印刷线路板的制造时,有时显示出比所需的值明显更高的最低熔融粘度。

[0215] 对此,含有本发明的树脂组合物层的片状叠层材料,能够抑制保存时的树脂组合物的固化的进行,有利地保持所需的最低熔融粘度。在一个实施方式中,本发明的片状叠层材料,将其刚制造后的树脂组合物层的最低熔融粘度设为V₁(泊),将在室温(25℃)下保存7天后的树脂组合物层的最低熔融粘度设为V₂(泊)时,V₂/V₁的比值(以下也称为“增粘倍率”。)优选为2以下、更优选为1.8以下、进一步优选为1.6以下、进一步更优选为1.5以下、特别优选为1.4以下、1.3以下或1.2以下。增粘倍率的下限优选为1。

[0216] 这里,树脂组合物层的“最低熔融粘度”是指树脂组合物层的树脂在熔融时,树脂组合物层所呈现的最低的粘度。详细而言,以一定的升温速度对树脂组合物层进行加热而使树脂熔融时,初期阶段中在温度上升的同时熔融粘度降低,之后如果超过某个温度则在温度上升的同时熔融粘度上升。“最低熔融粘度”是指该极小点的熔融粘度。树脂组合物层的最低熔融粘度可采用动态粘弹性法进行测定。具体而言,树脂组合物层的最低熔融粘度可以通过在测定起始温度60℃、升温速度5℃/分钟、振动数1Hz、偏斜度(ひずみ)1deg的条件下进行动态粘弹性测定而获得。作为动态粘弹性测定装置,例如可列举(株)ユービー-

エム社制的“Rheosol-G3000”。

[0217] [固化物]

[0218] 本发明的固化物可通过将本发明的树脂组合物热固化而得到。

[0219] 树脂组合物的热固化条件没有特别的限定,例如可以使用在形成多层印刷线路板的绝缘层时通常采用的条件。

[0220] 例如,树脂组合物的热固化条件根据树脂组合物的组成等而不同,固化温度可以为120℃~240℃的范围(优选为150℃~210℃的范围、更优选为170℃~190℃的范围)、固化时间可以为5分钟~90分钟的范围(优选为10分钟~75分钟、更优选为15分钟~60分钟)。

[0221] 可以在使树脂组合物热固化之前,对树脂组合物在比固化温度更低的温度下进行预加热。例如,可以在使树脂组合物热固化之前,在50℃以上且不足120℃(优选为60℃以上110℃以下、更优选为70℃以上100℃以下)的温度下,将树脂组合物预加热5分钟以上(优选为5分钟~150分钟、更优选为15分钟~120分钟)。

[0222] 如上所述,本发明的树脂组合物可以抑制保存时的固化的进行,在热固化时迅速固化而获得具有所需特性的固化物。详细而言,本发明的固化物能显示出高玻璃化转变温度(T_g)。例如,本发明的固化物可以显示出优选为100℃以上、更优选为120℃以上、进一步优选为140℃以上、进一步更优选为160℃以上、特别优选为165℃以上、170℃以上、175℃以上、180℃以上或185℃以上的 T_g 。本发明的固化物的 T_g 的上限没有特别的限制,通常为250℃以下。因此,在一个实施方式中,本发明的固化物的 T_g 为100℃~250℃。

[0223] 固化物的 T_g 例如可以利用热机械分析等公知的方法测定。热机械分析装置例如可列举(株)リガク制的“Thermo Plus TMA8310”。

[0224] 本发明的固化物还能显示出低线热膨胀系数。例如,本发明的固化物可显示出优选为25ppm/℃以下、更优选为20ppm/℃以下、进一步优选为低于20ppm/℃、进一步更优选为18ppm/℃以下、特别优选为17ppm/℃以下、16ppm/℃以下、15ppm/℃以下、14ppm/℃以下或13ppm/℃以下的线热膨胀系数。固化物的线热膨胀系数的下限没有特别的限制,通常为1ppm/℃以上。

[0225] 固化物的线热膨胀系数例如可通过热机械分析等公知的方法测定。热机械分析装置例如可列举(株)リガク制的“Thermo Plus TMA8310”。本发明中,固化物的线热膨胀系数是在以拉伸载荷法进行热机械分析时的、平面方向的25~150℃的线热膨胀系数。

[0226] 本发明的固化物,可以在对其表面进行粗糙化处理之后,通过镀敷来形成导体层。关于本发明的固化物,在粗糙化处理后的固化物表面上通过镀敷来形成导体层时,该固化物表面与该导体层的剥离强度优选为0.25kgf/cm以上、更优选为0.3kgf/cm以上、进一步优选为0.35kgf/cm以上、进一步更优选为0.4kgf/cm以上、特别优选为0.45kgf/cm以上、0.5kgf/cm以上、0.55kgf/cm以上或0.6kgf/cm以上。该剥离强度的上限没有特别的限定,通常为1.0kgf/cm以下、0.8kgf/cm以下等。因此,在一个实施方式中,在粗糙化处理后的固化物表面上通过镀敷来形成导体层时,该固化物表面与该导体层的剥离强度为0.25kgf/cm~0.8kgf/cm。应予说明,固化物表面与导体层的剥离强度是指,将导体层以相对于固化物表面为垂直的方向(90度方向)进行扯离时的剥离强度(90度剥离强度),将导体层以相对于固化物表面为垂直的方向(90度方向)进行扯离时的剥离强度可以通过用拉伸试验机测定来求出。作为拉伸试验机,例如可列举(株)TSE制的“AC-50C-SL”等。

- [0227] 粗糙化处理的步骤和导体层的具体内容如后述。
- [0228] [多层印刷线路板]
- [0229] 本发明的多层印刷线路板含有利用本发明的固化物形成的绝缘层。
- [0230] 在一个实施方式中,本发明的多层印刷线路板可以使用上述的粘接薄膜,通过含有下述(I)至(IV)的步骤的方法来制造:
- [0231] (I) 在内层电路基板上以粘接薄膜的树脂组合物层与基板接合的方式叠层该粘接薄膜的步骤
- [0232] (II) 将粘接薄膜的树脂组合物层热固化而形成固化物的步骤
- [0233] (III) 对固化物的表面进行粗糙化处理的步骤
- [0234] (IV) 在固化物的粗糙化面上形成导体层的步骤。
- [0235] 步骤(I)中使用的“内层电路基板”是指,在玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固化型聚苯醚基板、玻璃基板等基板的单面或两面上具有经图案加工的导体层(电路),在制造多层印刷线路板时,欲进一步形成绝缘层和导体层的中间制造物。
- [0236] 步骤(I)中的粘接薄膜和内层电路基板的叠层优选采用辊压接或加压压接等以粘接薄膜的树脂组合物层与内层电路基板接合的方式进行层压处理。其中,更优选在减压下进行层压的真空层压法。层压的方法可以是分批式或连续式。
- [0237] 层压处理通常优选在压接压力为 $1\text{kgf/cm}^2 \sim 11\text{kgf/cm}^2$ ($0.098\text{MPa} \sim 1.078\text{MPa}$)的范围、压接温度在 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 的范围、压接时间在 $5 \sim 180$ 秒的范围、空气压力在 20mmHg (26.7hPa)以下的减压下实施。
- [0238] 层压处理可以使用市售的真空层压机实施例。市售的真空层压机例如可列举(株)名机制作所制的真空加压式层压机、ニチゴー・モートン(株)制的真空敷料器等。
- [0239] 步骤(II)中,将粘接薄膜的树脂组合物层热固化而形成固化物(绝缘层)。
- [0240] 该步骤(II)的条件如上述[固化物]项中所说明的。应予说明,支撑体可以在该步骤(II)之前(即,使树脂组合物层热固化之前)从树脂组合物层剥离,也可以在该步骤(II)之后(即,使树脂组合物层热固化而形成固化物之后)从固化物剥离。
- [0241] 步骤(III)中,对固化物的表面进行粗糙化处理。
- [0242] 粗糙化处理的步骤、条件没有特别的限定,可以采用形成多层印刷线路板的绝缘层时通常使用的公知的步骤、条件。例如可列举:可以依次实施利用膨润液的膨润处理、利用氧化剂的粗糙化处理、利用中和液的中和处理来对固化物表面进行粗糙化处理。膨润液没有特别的限定,可列举碱溶液、表面活性剂溶液等,优选碱溶液,该碱溶液更优选氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液。市售的膨润液,例如可列举アトックジャパン(株)制的スウェーリング-デイップ-セキュリガソスP、スウェーリング-デイップ-セキュリガソスSBU等。利用膨润液的膨润处理没有特别的限定,例如可如下进行:在 $30^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 的膨润液中将固化物浸渍1分钟~20分钟。从将固化物的树脂的膨润控制在适当水平的观点考虑,优选在 $40^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 的膨润液中将固化物浸渍5秒~15分钟。氧化剂没有特别的限定,例如可列举在氢氧化钠的水溶液中溶解了高锰酸钾或高锰酸钠的碱性高锰酸溶液。利用碱性高锰酸溶液等氧化剂的粗糙化处理优选如下进行:在经加热至 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 的氧化剂溶液中将固化物浸渍10分钟~30分钟。此外,碱性高锰酸溶液中的高锰酸盐的浓度优选为5质量%~10质量%。市售的氧化剂例

如可列举アトテックジャパン(株)制的コンセントレートコンパクトP、ドージングソリューション セキュリガンスP等碱性高锰酸溶液。此外,作为中和液优选酸性的水溶液,市售品例如可列举アトテックジャパン(株)制的リダクションソリューション-セキュリガントP。利用中和液的处理可如下进行:将用氧化剂溶液进行了粗糙化处理的处理面在30~80℃的中和液中浸渍5分钟~30分钟。从操作性等方面考虑,优选的方法是,将用氧化剂溶液进行了粗糙化处理的对象物在40~70℃的中和液中浸渍5分钟~20分钟。

[0243] 步骤(IV)中,在固化物的粗糙化面上形成导体层。

[0244] 导体层中使用的导体材料没有特别的限定。在优选的实施方式中,导体层含有选自金、铂、銀、铜、铝、钴、铬、锌、镍、钛、钨、铁、锡和铟中的1种以上的金属。导体层可以是单金属层也可以是合金层,作为合金层,例如可列举,由从上述中选择的2种以上的金属的合金(例如,镍-铬合金、铜-镍合金和铜-钛合金)形成的层。其中,从导体层形成的通用性、成本、图案形成的容易性等观点考虑,优选铬、镍、钛、铝、锌、金、銀或铜的单金属层;或镍-铬合金、铜-镍合金、铜-钛合金的合金层。更优选铬、镍、钛、铝、锌、金、銀或铜的单金属层;或镍-铬合金的合金层。进一步优选铜的单金属层。

[0245] 导体层可以是单层结构,也可以是由不同种类的金属或合金形成的单金属层或合金层叠层2层以上而成的多层结构。导体层为多层结构时,与固化物的粗糙化面相接的层优选是铬、锌或钛的单金属层、或镍-铬合金的合金层。

[0246] 导体层的厚度取决于所需的多层印刷线路板的设计,通常为3μm~35μm、优选为5μm~30μm。

[0247] 导体层具有所需的配线图案。例如,可以利用半添加法等以往公知的技术,在固化物的粗糙化面上形成具有所需配线图案的导体层。以下示出利用半添加法来形成的例子。

[0248] 首先,在固化物的粗糙化面上利用非电解镀敷形成镀种层(めっきシード層)。接着,在所形成的镀种层上,对应于所需的配线图案,形成使镀种层的一部分露出的掩模图案。在露出的镀种层上,利用电镀形成金属层后,除去掩模图案。然后,利用蚀刻等除去不需要的镀种层,可以形成具有所需的配线图案的导体层。

[0249] 在其它的实施方式中,本发明的多层印刷线路板可以使用上述的预浸料来制造。制造方法基本上与使用粘接薄膜的情形相同。

[0250] [半导体装置]

[0251] 可以使用本发明的多层印刷线路板来制造半导体装置。

[0252] 该半导体装置可列举供于电制品(例如,计算机、手机、数码相机和电视等)和交通工具(例如,摩托车、汽车、电车、船舶和飞机等)等中的各种半导体装置。

[0253] [实施例]

[0254] 以下通过实施例具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的限定。应予说明,在以下的记载中,在没有另外说明的情况下,“份”和“%”分别指“质量份”和“质量%”。

[0255] <测定方法-评价方法>

[0256] 首先对于各种测定方法-评价方法进行说明。

[0257] [测定-评价用样品的制备]

[0258] (1) 内层电路基板的底材处理

[0259] 将形成了内层电路的玻璃布基材环氧树脂两面覆铜箔叠层板(铜箔的厚度18μm、

基板厚度0.4mm、パナソニック(株)制“R1515A”の両面浸漬于 メック(株)制“CZ8101”中进行1μm蚀刻来进行铜表面的粗糙化处理。

[0260] (2) 粘接薄膜的层压处理

[0261] 使用分批式真空加压层压机(名机(株)制“MVP-500”)将实施例和比较例中制作的粘接薄膜以树脂组合物层与内层电路基板接合的方式于内层电路基板的两面进行层压处理。层压处理如下进行:进行30秒减压使气压为13hPa以下之后,在100℃、压力0.74MPa的条件下压接30秒。

[0262] (3) 树脂组合物层的固化

[0263] 从经层压处理的粘接薄膜剥离支撑体PET膜。接着,在80℃下预加热30分钟后,在180℃使树脂组合物层热固化30分钟,在内层电路基板的两面上形成固化物(绝缘层)。

[0264] (4) 固化物的粗糙化处理

[0265] 将在两面上形成有固化物的内层电路基板在膨润液(アトックジャパン(株)“スエリングディップ-セキュリガントP”、含二甘醇单丁基醚的氢氧化钠水溶液)中于60℃下浸渍10分钟,接着在粗糙化液(アトックジャパン(株)“コンセントレートコンパクトP”、高锰酸钾浓度约6质量%、氢氧化钠浓度约4质量%的水溶液)中于80℃下浸渍20分钟,最后在中和液(アトックジャパン(株)“リダクションソリューション-セキュリガントP”、硫酸羟基胺水溶液)中于40℃下浸渍5分钟。接着使其在80℃下干燥30分钟。

[0266] (5) 导体层的形成

[0267] 根据半添加法,在固化物的粗糙化面上形成导体层。

[0268] 即,将粗糙化处理后的基板在含PdCl₂的非电解镀敷液中于40℃下浸渍5分钟后,在非电解镀铜液中于25℃下浸渍20分钟。接着,在150℃下加热30分钟进行退火处理后,形成抗蚀刻层,利用蚀刻形成图案。然后,进行硫酸铜电镀,形成厚度30μm的导体层。在190℃下进行60分钟退火处理,得到评价基板。

[0269] [固化物表面与导体层的剥离强度的测定]

[0270] 在评价基板的导体层上切开宽10mm、长100mm的部分的切口,将其一端剥下,用夹具夹住,测定在室温下以50mm/分钟的速度沿垂直方向剥离35mm时的荷重(kgf/cm),求出剥离强度。测定中使用拉伸试验机((株)TSE制的オートコム型试验机“AC-50C-SL”)。

[0271] [固化物的玻璃化转变温度(Tg)和线热膨胀系数的测定]

[0272] 将实施例和比较例中制作的粘接薄膜在200℃下加热90分钟使树脂组合物层热固化。将所得的固化物切断为宽约5mm、长约15mm的试验片,使用热机械分析装置((株)リガク制“Thermo Plus TMA8310”),用拉伸载荷法进行热机械分析。详细而言,将试验片安装于上述热机械分析装置之后,在荷重1g、升温速度5℃/分钟的测定条件下连续进行2次测定。于是,在第2次的测定中,算出玻璃化转变温度(Tg)、以及从25℃至150℃的范围内的平均线热膨胀系数(ppm/℃)。

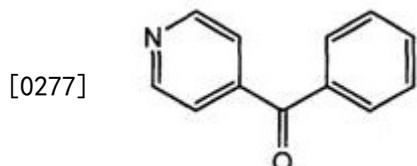
[0273] [树脂组合物层的熔融粘度的测定]

[0274] 对于在实施例和比较例中制作的粘接薄膜的树脂组合物层,使用动态粘弹性测定装置((株)ユービー-エム社制“Rheosol-G3000”)测定熔融粘度。对于试料树脂组合物1g,使用直径18mm的平行板,从起始温度60℃至200℃以升温速度5℃/分钟升温,在测定间隔温度2.5℃、振动数1Hz、偏斜度1deg的测定条件下测定动态粘弹性率,算出最低熔融粘度

(泊)。对于各树脂组合物层,求出粘接薄膜刚制作后的初期的最低熔融粘度V₁(泊)和在25℃下保存7天后的最低熔融粘度V₂(泊),算出增粘倍率(V₂/V₁)。

[0275] <实施例1>

[0276] 将双酚A型环氧树脂(三菱化学(株)制“828US”、环氧当量约180、重均分子量370)10份、联苯型环氧树脂(日本化药(株)制“NC3000L”、环氧当量约269)20份、联二甲苯酚型环氧树脂(三菱化学(株)制“YX4000HK”、环氧当量约185)10份、萘酚型环氧树脂(新日铁住金化学(株)制“ESN475V”、环氧当量约330)5份、和苯氧树脂(三菱化学(株)制“YL7553BH30”、固体成分30质量%的MEK和环己酮的1:1溶液)10份在搅拌的同时加热溶解在溶剂油25份中。冷却至室温后,向其中混合含三嗪骨架的线型酚醛系固化剂(DIC(株)制“LA3018-50P”、羟基当量约151、固体成分50%的2-甲氧基丙醇溶液)10份、活性酯固化剂(DIC(株)制“HPC8000-65T”、活性基当量约223、非挥发成分65质量%的甲苯溶液)40份、固化促进剂(具有下述结构的4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份、用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业(株)制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(平均粒径0.5μm、(株)アドマテックス制“SOC2”)225份,用高速旋转混合机均匀分散,制备树脂清漆,



[0278] [键合于吡啶4位的苯甲酰基的σ_m值为0.34]。

[0279] 接着,在带有脱模层的PET膜(リソテック(株)制“AL5”、厚度38μm)的脱模层上,均匀地涂布树脂清漆,以使干燥后的树脂组合物层的厚度达到30μm,使其在80℃~120℃(平均100℃)下干燥4分钟,制作粘接薄膜。

[0280] 使用所得的粘接薄膜,按照上述[测定-评价用样品的制备]的步骤制造评价基板。各评价结果示于表1。

[0281] <实施例2>

[0282] 除了将双酚A型环氧树脂(三菱化学(株)制“828US”、环氧当量约180、重均分子量370)10份变更为缩水甘油酯型环氧树脂(ナガセケムテックス(株)制“EX-721”、环氧当量约154)10份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1。

[0283] <实施例3>

[0284] 除了将联苯型环氧树脂(日本化药(株)制“NC3000L”、环氧当量约269)的配份数从20份变更为10份、以及将联二甲苯酚型环氧树脂(三菱化学(株)制“YX4000HK”、环氧当量约185)10份和萘酚型环氧树脂(新日铁住金化学(株)制“ESN475V”、环氧当量约330)5份变更为亚萘基醚型环氧树脂(DIC(株)制“HP6000”、环氧当量约250)20份和二环戊二烯型环氧树脂(DIC(株)制“HP7200HH”、环氧当量约283)5份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1。

[0285] <实施例4>

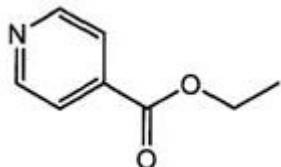
[0286] 除了将活性酯固化剂(DIC(株)制“HPC8000-65T”、活性基当量约223、非挥发成分65质量%的甲苯溶液)40份变更为活性酯固化剂(DIC(株)制“EXB9416-70BK”、活性基当量约330、非挥发成分70质量%的甲基异丁基酮溶液)40份、以及将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、

固体成分10质量%的MEK溶液)的配份数量从5份变更为8份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1。

[0287] <实施例5>

[0288] 除了将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份变更为固化促进剂(具有下述结构的异烟酸乙基酯、固体成分10质量%的MEK溶液)5份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1,

[0289]



[0290] [键合于吡啶4位的乙氧基羰基的 σ_m 值为0.37]。

[0291] <实施例6>

[0292] 除了将用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业(株)制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(平均粒径0.5μm、(株)アドマテックス制“SOC2”)的配份数量从225份变更为300份之外,其它与实施例5同样地制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1。

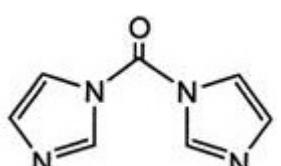
[0293] <实施例7>

[0294] 除了将用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业(株)制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(平均粒径0.5μm、(株)アドマテックス制“SOC2”)225份变更为用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业(株)制、“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(平均粒径0.3μm、(株)アドマテックス制“SOC1”)225份、以及将固化促进剂(异烟酸乙基酯、固体成分10质量%的MEK溶液)的配份数量从5份变更为8份之外,其它与实施例5同样地制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1。

[0295] <实施例8>

[0296] 除了将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份变更为固化促进剂(具有下述结构的1,1'-羰基二咪唑、固体成分5质量%的MEK溶液)15份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1,

[0297]



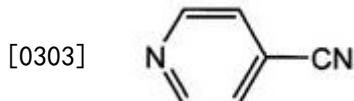
[0298] [键合于咪唑1位的咪唑基羰基的 σ_m 值为0.34左右]。

[0299] <实施例9>

[0300] 除了将固化促进剂(异烟酸乙基酯、固体成分10质量%的MEK溶液)8份变更为固化促进剂(1,1'-羰基二咪唑、固体成分5质量%的MEK溶液)20份之外,其它与实施例7同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1。

[0301] <实施例10>

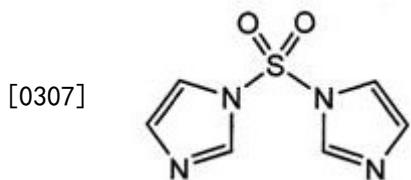
[0302] 除了将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份变更为固化促进剂(具有下述结构的4-氰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1,



[0304] [键合于吡啶4位的氰基的 σ_m 值为0.56]。

[0305] <实施例11>

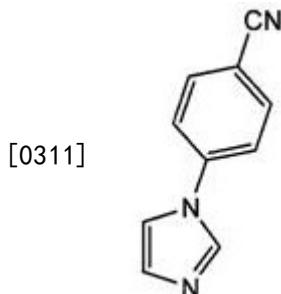
[0306] 除了将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份变更为固化促进剂(具有下述结构的1,1'-磺酰基二咪唑、固体成分5质量%的DMAc溶液)15份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1,



[0308] [键合于咪唑1位的咪唑基磺酰基的 σ_m 值为0.62左右]。

[0309] <实施例12>

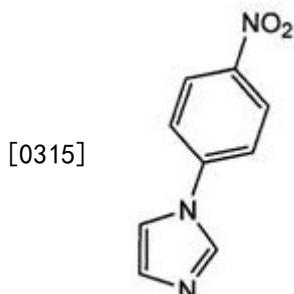
[0310] 除了将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份变更为固化促进剂(具有下述结构的1-(4-氰基苯基)咪唑、固体成分5质量%的MEK溶液)15份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1,



[0312] [键合于咪唑1位的4-氰基苯基的 σ_m 值为0.20左右]。

[0313] <实施例13>

[0314] 除了将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份变更为固化促进剂(具有下述结构的1-(4-硝基苯基)-1H-咪唑、固体成分5质量%的MEK溶液)15份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1,

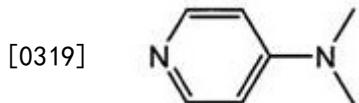


[0316] [键合于咪唑1位的4-硝基苯基的 σ_m 值为0.25]。

[0317] <比较例1>

[0318] 除了将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份变更为固

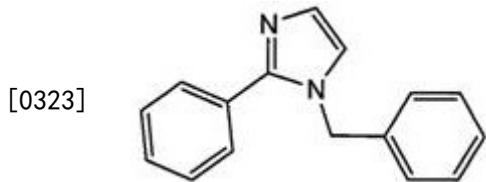
化促进剂(具有下述结构的N,N-二甲基-4-氨基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1,



[0320] [键合于吡啶4位的二甲基氨基的 σ_m 值为-0.16]。

[0321] <比较例2>

[0322] 除了将固化促进剂(4-苯甲酰基吡啶、固体成分10质量%的MEK溶液)5份变更为固化促进剂(具有下述结构的1-苄基-2-苯基咪唑、固体成分5质量%的MEK溶液)15份之外,其它与实施例1同样制作粘接薄膜,制造评价基板。各评价结果示于表1,



[0324] [键合于咪唑1位的苄基的 σ_m 值为-0.08]。

[0325] [表1]

(表1)

| 配合成分(*质量份) | 树脂组合物层 | 实施例 | | | | | | | | | | | | 比较例 | |
|-------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|-------|--------|--------|-------|--------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | |
| (A) | 828US | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | EX-721 | 10 | | | | | | | | | | | | | |
| | NC3000L | 20 | 20 | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | YX400H-K | 10 | 10 | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | ESN475V | 5 | 5 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | HP6000 | | 20 | | | | | | | | | | | | |
| (B) | HP7200-HH | | 5 | | | | | | | | | | | | |
| | HPC8000-65T | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 | 26 |
| | EXB9416-70BK | | | 28 | | | | | | | | | | | |
| | 4-苯甲酰基吡啶 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.8 | | | | | | | | | | |
| | 异烟酸乙酰酯 | | | | | 0.5 | 0.5 | 0.8 | | | | | | | |
| | 4-氯基吡啶 | | | | | | | | | | | | | | |
| (C) | 1,1'- ^a -联基二咪唑 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1,1'- ^a -联基二咪唑 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1-(4-氯基苯基)-1H-咪唑 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1-(4-硝基苯基)-1H-咪唑 | | | | | | | | | | | | | | |
| | N,N-二甲基-4-氨基吡啶 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 1-苯基-2-氨基咪唑 | | | | | | | | | | | | | | |
| (C') ^b | SO02 | 225 | 225 | 225 | 225 | 300 | | | | | | | | | |
| | SOC1 | | | | | | 225 | | | | | | | | |
| | YL7553BH30 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | LA3018-50P | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 合计 | 304.5 | 304.5 | 304.5 | 306.8 | 304.5 | 379.5 | 304.8 | 304.75 | 305 | 304.5 | 304.75 | 304.75 | 304.5 | 304.75 |
| | (D)成分含量(质量%) | 74 | 74 | 74 | 73 | 74 | 79 | 74 | 74 | 74 | 74 | 74 | 74 | 74 | 74 |
| 评价结果 | 剥离强度(kgf/cm) | 0.55 | 0.5 | 0.55 | 0.5 | 0.6 | 0.5 | 0.55 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.55 | 0.5 | 0.5 |
| | 玻璃化转变温度 Tg (°C) | 180 | 180 | 185 | 175 | 165 | 165 | 165 | 165 | 165 | 165 | 165 | 165 | 155 | 150 |
| | 线热膨胀系数(μm/m°C) | 17 | 17 | 16 | 17 | 18 | 13 | 18 | 17 | 17 | 18 | 18 | 17 | 20 | 20 |
| | 最低熔融粘度 V ₁ (泊) ^c | 800 | 1000 | 500 | 700 | 1100 | 2500 | 3800 | 600 | 2000 | 700 | 1000 | 900 | 1200 | 1000 |
| | 最低熔融粘度 V ₂ (泊) ^c | 1200 | 1300 | 800 | 1000 | 1600 | 3000 | 4500 | 900 | 2500 | 1000 | 1500 | 1300 | 3500 | 2500 |
| | 增粘倍率 V ₂ /V ₁ | 1.5 | 1.3 | 1.6 | 1.4 | 1.5 | 1.2 | 1.2 | 1.5 | 1.3 | 1.4 | 1.4 | 1.5 | 1.4 | 2.9 |

^a非挥发成分换算^b(C)成分的比较成分^c初期的最低熔融粘度^c室温(25°C)下保存7天后的最低熔融粘度

[0326]

[0327] 由表1可知,作为固化促进剂使用在4位上具有给电子基团的吡啶化合物或在1位上具有给电子基团的咪唑化合物的比较例1和2中,在保存时树脂组合物层的固化进行而使树脂组合物层的粘度大幅上升。

[0328] 相对而言,作为固化促进剂使用在4位上具有吸电子基团的吡啶化合物或在1位上具有吸电子基团的咪唑化合物的实施例1~13中,确认到能抑制保存时的树脂组合物层的

粘度的上升。进一步，在实施例1～13中，与比较例1和2相比，确认到可形成具有更高的玻璃化转变温度(T_g)和更低的线热膨胀系数的固化物(绝缘层)，热固化时的固化特性也极其优异。