



(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 202519510 A

(43) 公開日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 16 日

(21) 申請案號：113133820

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 06 日

(51) Int. Cl. : C07D207/448(2006.01)

C07D401/02 (2006.01)

C07D401/04 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

H01B3/44 (2006.01)

H01R13/6599(2011.01)

(30) 優先權：2023/09/07 日本

2023-145544

(71) 申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：板谷義人 ITAYA, YOSHITO (JP)

(74) 代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 48 頁

(54) 名稱

熱硬化性樹脂組成物、預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體

(57) 摘要

本發明提供一種熱硬化性樹脂組成物，其能夠顯現低介電係數、低熱膨脹性及與導體的高接著性。進一步，本發明提供一種使用該熱硬化性樹脂組成物所獲得的預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體。具體而言，前述熱硬化性樹脂組成物是一種熱硬化性樹脂組成物，其含有(A)包含節烷骨架之馬來醯亞胺樹脂、(B)多官能馬來醯亞胺樹脂、及(C)不含節烷骨架之馬來醯亞胺樹脂。

【發明摘要】

【中文發明名稱】熱硬化性樹脂組成物、預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體

【中文】

本發明提供一種熱硬化性樹脂組成物，其能夠顯現低介電係數、低熱膨脹性及與導體的高接著性。進一步，本發明提供一種使用該熱硬化性樹脂組成物所獲得的預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體。具體而言，前述熱硬化性樹脂組成物是一種熱硬化性樹脂組成物，其含有(A)包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂、(B)多官能馬來醯亞胺樹脂、及(C)不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂。

【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】熱硬化性樹脂組成物、預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體

【技術領域】

【0001】 本揭示有關一種熱硬化性樹脂組成物、預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體。

【先前技術】

【0002】 針對行動電話所代表的移動體通訊機器、其基地台裝置、伺服器及路由器等網路基礎機器、大型電腦等各種電子機器，正逐年進展所用的訊號的高速化及大容量化。伴隨這樣的情況，該等電子機器中所裝配的印刷線路板變得需要對應高頻化，而謀求一種基板材料，其在能夠降低傳輸損耗的高頻段(例如，10GHz頻段以上的高頻段)中的介電特性(介電係數及介電損耗正切)優異。近年來，除了前述電子機器之外，在智慧型運輸系統(Intelligent transportation system, ITS)領域及室內的近距離通訊領域中，亦正在發展處理高頻無線訊號的新興系統的應用化或應用計畫，因而針對被裝配於該等機器的印刷線路板，謀求低傳輸損耗的基板材料。

【0003】 作為被用於要求有低傳輸損耗的印刷線路板的材料，已提出使用一種具有茛烷環之馬來醯亞胺化合物(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0004】

專利文獻 1：國際公開第 2023/281692 號第 [0027] 段摘錄

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0005】 為了穩定地構裝電子零件，抑制構裝時所產生的翹曲很重要，為了抑制翹曲，需要基板材料的低熱膨脹化。本發明人針對含有具有茛烷環之馬來醯亞胺化合物之基板材料進行了研究，結果發現其缺乏低熱膨脹性。

因此，本發明人藉由進一步進行研究，嘗試藉由使用具有茛烷環之馬來醯亞胺化合物、以及低熱膨脹性優異的馬來醯亞胺樹脂來提高低熱膨脹性，但是發現與導體的接著性下降，內層電路與絕緣層之間變得容易發生剝離。

【0006】 有鑑於這樣的現況，本發明的目的在於提供一種熱硬化性樹脂組成物，其能夠顯現低介電係數、低熱膨脹性及與導體的高接著性，並且本發明的目的在於提供一種使用該熱硬化性樹脂組成物所獲得的預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體。

[解決問題的技術手段]

【0007】 本發明人反覆專心研究，結果發現只要本發明的熱硬化性樹脂組成物，即能夠達成前述目的。

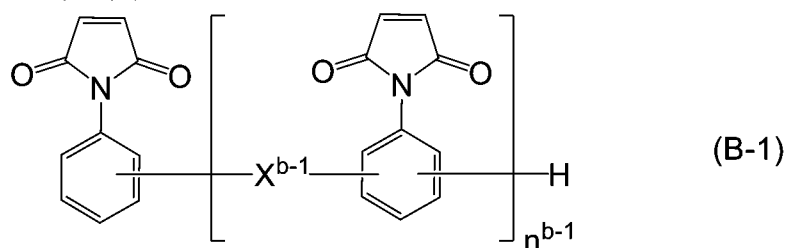
【0008】 本揭示包含下述[1]～[15]的實施形態。

[1]一種熱硬化性樹脂組成物，其含有(A)包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂、(B)多官能馬來醯亞胺樹脂、及(C)不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂。

[2]如上述[1]所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述(A)成分是包含茛烷骨架之雙馬來醯亞胺樹脂。

[3]如上述[1]或[2]所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述(B)成分是具有3個以上的N-取代馬來醯亞胺基之芳香族馬來醯亞胺樹脂。

[4]如上述[1]～[3]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述(B)成分是由下述通式(B-1)表示的馬來醯亞胺樹脂：

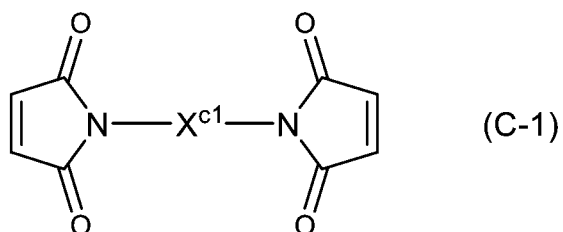


式(B-1)中， X^{b-1} 是碳數1～20的二價烴基，並且不含茛烷骨架， n^{b-1} 為2～5的整數。

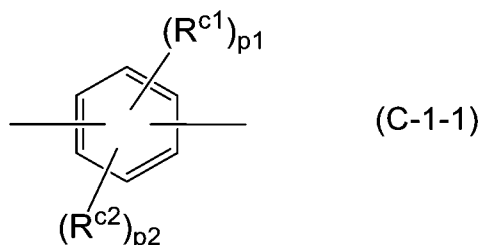
[5]如上述[1]～[4]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述(C)成分具有脂肪族烴基。

[6]如上述[1]～[5]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述(C)成分具有直接鍵結於經脂肪族烴基取代的芳香環上的N-取代馬來醯亞胺基。

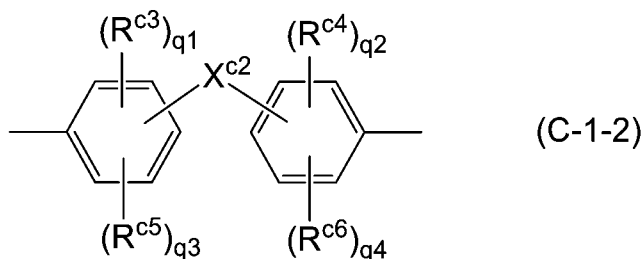
[7]如上述[1]~[6]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述(C)成分是由下述通式(C-1)表示的馬來醯亞胺樹脂：



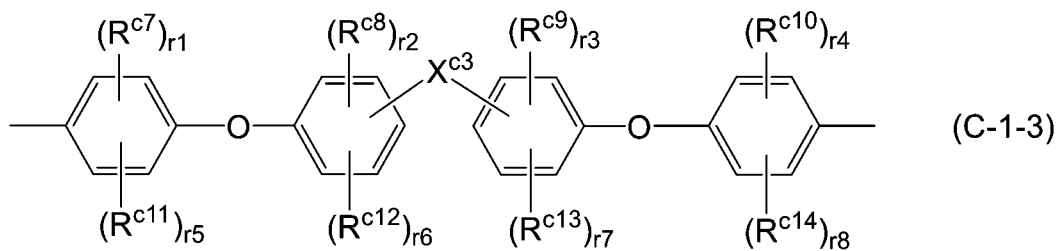
式(C-1)中， X^{c1} 是由下述通式(C-1-1)、(C-1-2)或(C-1-3)表示的基團，



式(C-1-1)中， R^{c1} 各自獨立地為碳數1~5的脂肪族烴基， R^{c2} 各自獨立地為鹵素原子， $p1$ 為1~4的整數， $p2$ 為0~3的整數，並且 $p1 + p2 \leq 4$ ；



式(C-1-2)中， R^{c3} 及 R^{c4} 各自獨立地為碳數1~5的脂肪族烴基， R^{c5} 及 R^{c6} 各自獨立地為鹵素原子， $q1$ 及 $q2$ 的至少一者為1~4的整數，另一者為0~4的整數， $q3$ 及 $q4$ 各自獨立地為0~3的整數，並且 $q1 + q3 \leq 4$ ， $q2 + q4 \leq 4$ ， X^{c2} 是碳數1~5的伸烷基、碳數2~5的亞烷基、醚基、硫醚基、磺醯基、羰氧基、酮基或單鍵；



(式(C-1-3)中， $R^{c7} \sim R^{c10}$ 各自獨立地為碳數1~5的脂肪族烴基， $R^{c11} \sim R^{c14}$ 各自獨立地為鹵素原子， $r1 \sim r4$ 各自獨立地為0~4的整數， $r1 \sim r4$ 之中的至少1個為1~4的整數， $r5 \sim r8$ 各自獨立地為0~4的整數，並且 $r1 + r5 \leq 4$ ， $r2 + r6 \leq 4$ ， $r3 + r7 \leq 4$ ， $r4 + r8 \leq 4$ ，

X^{c3} 是碳數1~5的伸烷基、碳數2~5的亞烷基、醚基、硫醚基、磺醯基、羧基、酮基或單鍵。

[8]如上述[1]~[7]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，進一步含有(D)交聯劑。

[9]如上述[1]~[8]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，進一步含有(E)無機填充材料。

[10]如上述[1]~[9]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，進一步含有(F)硬化促進劑。

[11]一種預浸體，其含有上述[1]~[10]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物、或前述熱硬化性樹脂組成物的半硬化物。

[12]一種樹脂膜，其含有上述[1]~[10]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物、或前述熱硬化性樹脂組成物的半硬化物。

[13]一種積層板，其具有上述[1]~[10]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物的硬化物、及金屬箔。

[14] 一種印刷線路板，其具有上述[1]～[10]中任一項所述之熱硬化性樹脂組成物的硬化物。

[15] 一種半導體封裝體，其具有上述[14]所述之印刷線路板、及半導體元件。

[發明的功效]

【0009】 根據本揭示，能夠提供一種熱硬化性樹脂組成物，其能夠顯現低介電係數、低熱膨脹性及與導體的高接著性，並且能夠提供一種使用該熱硬化性樹脂組成物所獲得的預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 針對本揭示中所述之數值範圍，其數值範圍的上限值或下限值，可置換為實施例中所示的數值。此外，數值範圍的下限值及上限值，分別可任意地與其他數值範圍的下限值或上限值組合。針對數值範圍「**A A**～**B B**」這樣的標示，是將兩端的數值**A A**及**B B**分別作為下限值及上限值地包含在數值範圍內。

本揭示中，例如「10以上」這樣的記載意指10及超過10的數值，當數值不同時亦以此為準。此外，例如「10以

下」這樣的記載意指10及小於10的數值，當數值不同時亦以此為準。

此外，本揭示中例示的各成分及材料，若無特別說明，可以單獨使用1種，亦可以併用2種以上。本揭示中，樹脂組成物中的各成分的含量，當在樹脂組成物中存在有複數種相當於各成分的物质時，若無特別說明，意指存在於樹脂組成物中的該複數種物質的合計含量。

【0011】 本揭示中，所謂「樹脂成分」意指：在構成樹脂組成物的固形成分之中，不含後述的無機填充材料等的無機化合物之全部成分。

本揭示中，所謂「固形成分」意指後述的有機溶劑以外的樹脂組成物中的成分。亦即，在25℃時呈液體狀的成分亦視為固形成分。

本揭示中所記載之「含有XX」這樣的用語，意指可以是以下任一態樣：當XX可進行反應的情況下在已進行反應的狀態下含有XX；或，單純地含有XX。

本揭示中，介電係數意指相對介電係數。

任意地組合本揭示中的記載事項而成之態樣亦包含於本發明及本實施形態中。

【0012】 [熱硬化性樹脂組成物]

本實施形態的熱硬化性樹脂組成物如以下所述。

一種熱硬化性樹脂組成物，其含有(A)包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂(以下有時稱為(A)成分)、(B)多官能馬來

醯亞胺樹脂(以下有時稱為(B)成分)、及(C)不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂(以下有時稱為(C)成分)。

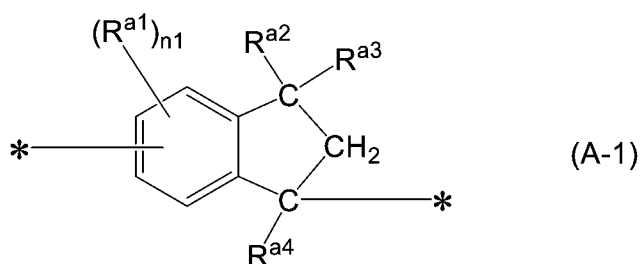
以下，依序詳細敘述本實施形態的熱硬化性樹脂組成物所含有的成分。

【0013】 ((A)包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂)

藉由本實施形態的熱硬化性樹脂組成物含有(A)成分，從而熱硬化性樹脂組成物的硬化物的介電係數優異。

(A)成分所具有的茛烷骨架較佳是具有由下述通式(A-1)表示的二價基團。

【0014】



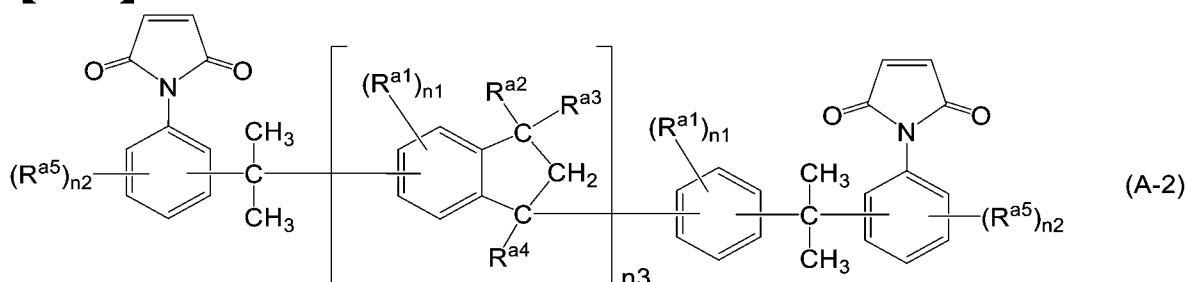
(式(A-1)中， R^{a1} 是碳數1~10的烷基、碳數1~10的烷氧基、碳數1~10的烷硫基、碳數6~10的芳基、碳數6~10的芳氧基、碳數6~10的芳硫基、碳數3~10的環烷基、鹵素原子、羥基或巰基。 $n1$ 為0~3的整數。 R^{a2} ~ R^{a4} 各自獨立地為碳數1~10的烷基。*表示鍵結部位。)

【0015】 此外，從介電係數(Dk)的觀點來看，(A)成分較佳是包含茛烷骨架之雙馬來醯亞胺樹脂，更佳是包含茛烷骨架之芳香族雙馬來醯亞胺樹脂。再者，前述包含茛烷骨架之芳香族雙馬來醯亞胺樹脂較佳是具有N-取代馬來醯亞胺基，更佳是具有直接鍵結於芳香環上的N-取代馬來醯亞

胺基，進一步更佳是具有N-取代馬來醯亞胺基的氮原子直接鍵結於芳香環上的N-取代馬來醯亞胺基。

【0016】 從介電係數(Dk)、與導體的接著性、耐熱性及製造容易性的觀點來看，作為具有由前述通式(A-1)表示的二價基團之(A)成分較佳是由下述通式(A-2)表示的芳香族雙馬來醯亞胺樹脂。

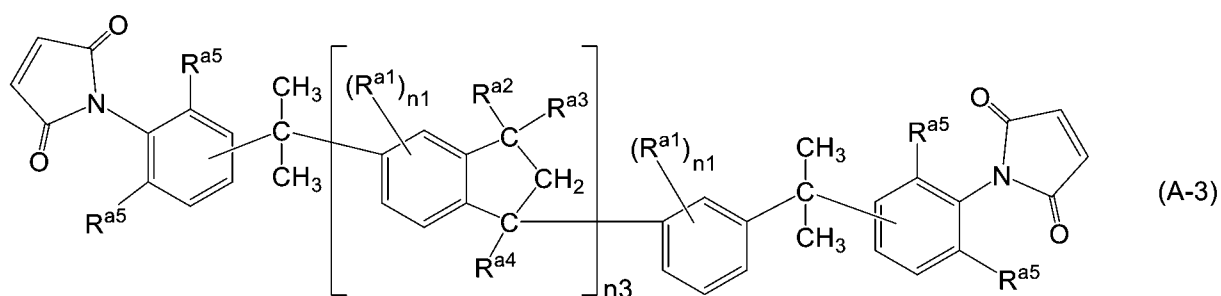
【0017】



(式(A-2)中， $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及 $n1$ 與前述通式(A-1)中的 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及 $n1$ 相同。 R^{a5} 各自獨立地為碳數1~10的烷基、碳數1~10的烷氧基、碳數1~10的烷硫基、碳數6~10的芳基、碳數6~10的芳氧基、碳數6~10的芳硫基、碳數3~10的環烷基、鹵素原子、硝基、羥基或巰基。 $n2$ 各自獨立地為0~4的整數， $n3$ 為0.95~10.0的數。)

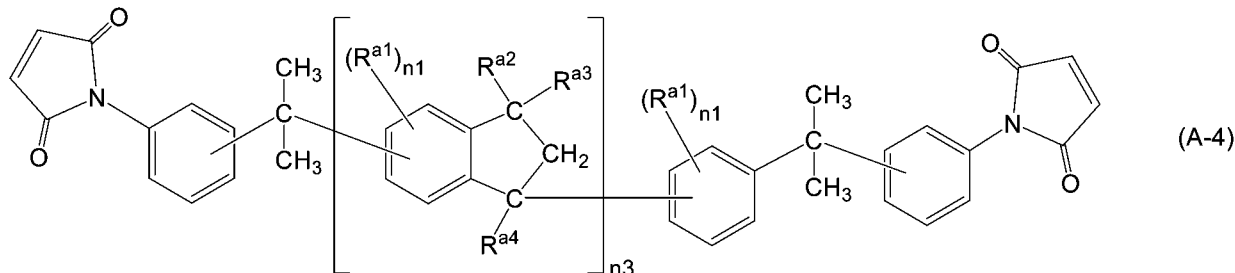
【0018】 從介電係數(Dk)、與導體的接著性、溶劑溶解性及製造容易性的觀點來看，由前述通式(A-2)表示的芳香族雙馬來醯亞胺樹脂更佳是由下述通式(A-3)表示的芳香族雙馬來醯亞胺樹脂、或由下述通式(A-4)表示的芳香族雙馬來醯亞胺樹脂。

【0019】



(式(A-3)中， $R^{a1} \sim R^{a5}$ 及 $n1$ 和 $n3$ 與前述通式(A-2)中的 $R^{a1} \sim R^{a5}$ 及 $n1$ 和 $n3$ 相同。)

【0020】



(式(A-4)中， $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及 $n1$ 和 $n3$ 與前述通式(A-2)中的 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 及 $n1$ 和 $n3$ 相同。)

【0021】 (A)成分的製造方法並無特別限制，能夠參照或應用公知的方法。

【0022】 (A)成分可以是與單胺化合物、二胺化合物等胺化合物的加成反應物，亦可以不是加成反應物。前述加成反應物可以是包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂與單胺化合物的加成反應物，亦可以是包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂與二胺化合物的加成反應物，亦可以是包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂與單胺化合物及二胺化合物的加成反應物。

作為前述單胺化合物，可列舉：鄰胺苯酚、間胺苯酚、對胺苯酚、鄰胺苯甲酸、間胺苯甲酸、對胺苯甲酸、鄰胺

苯磺酸、間胺苯磺酸、對胺苯磺酸、3,5-二羥基苯胺、3,5-二羧基苯胺等的具有酸性取代基之單胺化合物。

作為前述二胺化合物，可列舉：4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯基乙烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、2,2'-雙(4,4'-二胺基二苯基)丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯乙烷、3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二苯乙烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二羥基-4,4'-二胺基二苯甲烷、2,2',6,6'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二氯-4,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二溴-4,4'-二胺基二苯甲烷、2,2',6,6'-四氯-4,4'-二胺基二苯甲烷、2,2',6,6'-四溴-4,4'-二胺基二苯甲烷等胺基鍵結於芳香族烴基上之芳香族二胺化合物；矽氧烷二胺等。

【0023】 ((A)成分的含量)

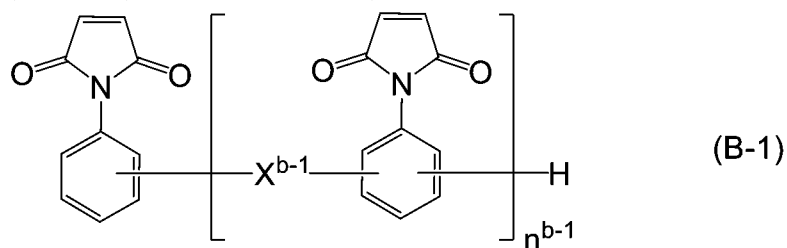
本實施形態的熱硬化性樹脂組成物中的(A)成分的含量並無特別限制，從介電係數、耐熱性及成形性的觀點來看，相對於本實施形態的樹脂組成物中的樹脂成分100質量份，較佳是10~90質量份，更佳是15~85質量份，進一步更佳是20~80質量份，特佳是30~70質量份。藉由(A)成分的含量為前述下限值以上，會有介電係數、耐熱性及成形性提升的傾向；藉由(A)成分的含量為前述上限值以下，會有能夠抑制低熱膨脹性下降的傾向。

【0024】 ((B)多官能馬來醯亞胺樹脂)

(B)成分為多官能馬來醯亞胺樹脂。但是(B)成分不含蒎烷骨架。藉由本實施形態的熱硬化性樹脂組成物含有(B)成分，從而使因前述(A)成分而有下降的傾向之低熱膨脹性提升。

此處所稱「多官能」，意指存在有3個以上的馬來醯亞胺基。(B)成分較佳是具有3個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺樹脂，更佳是具有3個以上的N-取代馬來醯亞胺基之芳香族馬來醯亞胺樹脂。

前述具有3個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺樹脂較佳是具有直接鍵結於芳香環上的N-取代馬來醯亞胺基，更佳是具有馬來醯亞胺基的氮原子直接鍵結於芳香環上的N-取代馬來醯亞胺基，進一步更佳是由下述通式(B-1)表示的馬來醯亞胺樹脂。



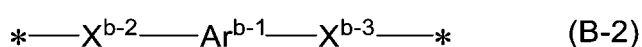
(式(B-1)中， X^{b-1} 是碳數1~20的二價烴基，並且不含蒎烷骨架， n^{b-1} 為2~5的整數。)

【0025】 作為前述通式(B-1)中的 X^{b-1} 所表示的碳數1~20的二價烴基，可列舉：碳數1~5的伸烷基、碳數2~5的亞烷基等二價脂肪族烴基；由下述通式(B-2)表示的包含芳香族烴基之二價烴基等。但是，在本實施形態中，前述碳數1~20的二價烴基不含蒎烷骨架。

作為碳數 1 ~ 5 的伸烷基，可列舉：亞甲基、1,2-二亞甲基、1,3-三亞甲基、1,4-四亞甲基、1,5-五亞甲基等。作為碳數 1 ~ 5 的伸烷基，較佳是碳數 1 ~ 3 的伸烷基，更佳是碳數 1 或 2 的伸烷基，進一步更佳是亞甲基。

作為碳數 2 ~ 5 的亞烷基，較佳是碳數 2 ~ 4 的亞烷基，更佳是碳數 2 或 3 的亞烷基，進一步更佳是亞異丙基。

【0026】



(式 (B - 2) 中， Ar^{b-1} 是二價芳香族烴基， X^{b-2} 及 X^{b-3} 各自獨立地為碳數 1 ~ 5 的二價脂肪族烴基。* 表示鍵結部位。)

【0027】 作為前述通式 (B - 2) 中的 Ar^{b-1} 所表示的二價芳香族烴基，可列舉例如：伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、伸蔥基等。其中，較佳是伸聯苯基。作為伸聯苯基，可列舉：4,2'-伸聯苯基、4,3'-伸聯苯基、4,4'-伸聯苯基、3,3'-伸聯苯基等；其中，較佳是 4,4'-伸聯苯基。

作為前述通式 (B - 2) 中的 X^{b-2} 及 X^{b-3} 所表示的碳數 1 ~ 5 的二價脂肪族烴基，可列舉與作為前述通式 (B - 1) 中的 X^{b-1} 列舉的碳數 1 ~ 5 的伸烷基、碳數 2 ~ 5 的亞烷基等相同的基團。其中，較佳是亞甲基。

【0028】 以上選項之中，從低熱膨脹性的觀點來看，作為前述通式 (B - 1) 中的 X^{b-1} ，較佳是脂肪族烴基，更佳是碳數 1 ~ 5 的伸烷基，進一步更佳是亞甲基。

【0029】 上述通式 (B - 1) 中的 n^{b-1} 為 2 ~ 5 的整數，較佳是 2 ~ 4 的整數，更佳是 2 或 3。

【0030】 ((B) 成分的含量)

本實施形態的熱硬化性樹脂組成物中的(B)成分的含量並無特別限制，相對於本實施形態的樹脂組成物中的樹脂成分100質量份，較佳是5~60質量份，更佳是10~55質量份，進一步更佳是10~50質量份，特佳是15~40質量份。藉由(B)成分的含量為前述下限值以上，會有低熱膨脹性提升的傾向；藉由(B)成分的含量為前述上限值以下，會有能夠抑制與導體的接著性下降的傾向。

【0031】 ((C) 不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂)

本實施形態的熱硬化性樹脂組成物含有作為(C)成分的不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂。藉由含有(C)成分，從而使因前述(B)成分而有下降的傾向之「與導體的接著性」提升。尤其，提升與表面粗糙度Rz較小的導體(例如Rz=0.1 μm)的接著性之效果較大。

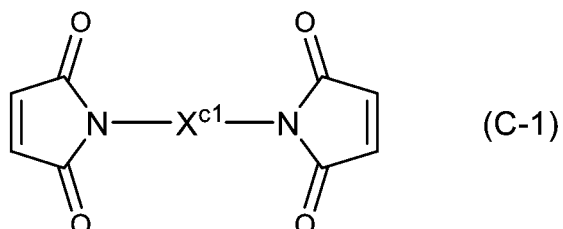
(C)成分只要是不含茛烷骨架且與前述(B)成分不同的馬來醯亞胺樹脂即可，較佳是芳香族雙馬來醯亞胺樹脂，也就是，較佳是不含茛烷骨架之芳香族雙馬來醯亞胺樹脂。

此外，從與導體的接著性的觀點來看，(C)成分較佳是具有脂肪族烴基，更佳是具有直接鍵結於經脂肪族烴基取代的芳香環上的N-取代馬來醯亞胺基。

進一步，(C)成分更佳是具有2個N-取代馬來醯亞胺基，更佳是具有2個直接鍵結於經脂肪族烴基取代的芳香環上的N-取代馬來醯亞胺基。

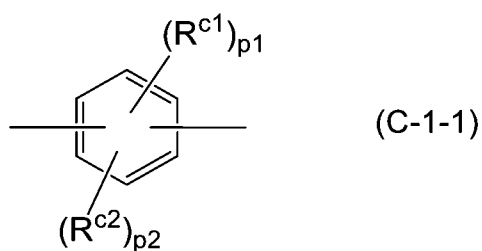
【0032】 此外，從與導體的接著性的觀點來看，(C)成分為由下述通式(C-1)表示的馬來醯亞胺樹脂亦是一較佳態樣。

【0033】



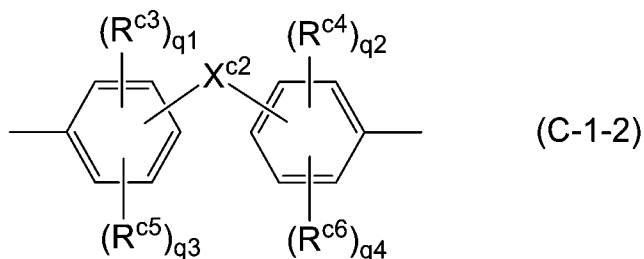
(式(C-1)中， X^{c1} 是由下述通式(C-1-1)、(C-1-2)或(C-1-3)表示的基團。)

【0034】



(式(C-1-1)中， R^{c1} 各自獨立地為碳數1~5的脂肪族烴基。 R^{c2} 各自獨立地為鹵素原子。 $p1$ 為1~4的整數。 $p2$ 為0~3的整數。並且 $p1 + p2 \leq 4$ 。)

【0035】

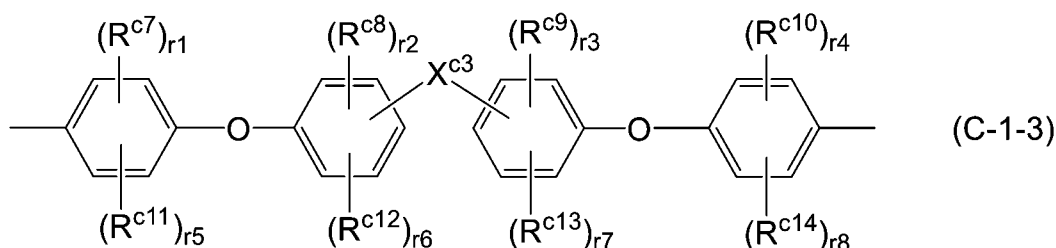


(式(C-1-2)中， R^{c3} 及 R^{c4} 各自獨立地為碳數1~5的脂肪族烴基。 R^{c5} 及 R^{c6} 各自獨立地為鹵素原子。 $q1$ 及 $q2$ 的至

少一者為 1 ~ 4 的整數，另一者為 0 ~ 4 的整數。q₃ 及 q₄ 各自獨立地為 0 ~ 3 的整數。並且 q₁ + q₃ ≤ 4，q₂ + q₄ ≤ 4。

X^{c2} 是碳數 1 ~ 5 的伸烷基、碳數 2 ~ 5 的亞烷基、醚基、硫醚基、磺醯基、羰氧基、酮基或單鍵。)

【0036】



(式 (C-1-3) 中，R^{c7} ~ R^{c10} 各自獨立地為碳數 1 ~ 5 的脂肪族烴基。R^{c11} ~ R^{c14} 各自獨立地為鹵素原子。r₁ ~ r₄ 各自獨立地為 0 ~ 4 的整數，r₁ ~ r₄ 之中的至少 1 個為 1 ~ 4 的整數。r₅ ~ r₈ 各自獨立地為 0 ~ 4 的整數。並且 r₁ + r₅ ≤ 4、r₂ + r₆ ≤ 4、r₃ + r₇ ≤ 4、r₄ + r₈ ≤ 4。

X^{c3} 是碳數 1 ~ 5 的伸烷基、碳數 2 ~ 5 的亞烷基、醚基、硫醚基、磺醯基、羰氧基、酮基或單鍵。)

【0037】 前述通式 (C-1-1) 中，作為 R^{c1} 所表示的碳數 1 ~ 5 的脂肪族烴基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基等。從與導體的接著性的觀點來看，作為 R^{c1}，較佳是碳數 1 ~ 3 的脂肪族烴基，更佳是甲基、乙基。

此外，作為 R^{c2} 所表示的鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

p_1 為 1 ~ 4 的整數，從入手容易性的觀點來看，較佳是 1 ~ 2 的整數，更佳是 1。當 p_1 為 2 以上的整數時，複數個 R^{c_1} 彼此可相同亦可不同。

p_2 為 0 ~ 3 的整數，較佳是 0 或 1，更佳是 0。當 p_2 為 2 以上的整數時，複數個 R^{c_2} 彼此可相同亦可不同。

並且 $p_1 + p_2 \leq 4$ ，較佳是 $p_1 + p_2 \leq 2$ 。

【0038】 前述通式 (C-1-2) 中，作為 R^{c_3} 及 R^{c_4} 所表示的碳數 1 ~ 5 的脂肪族烴基，可列舉與前述 R^{c_1} 所表示的碳數 1 ~ 5 的脂肪族烴基相同的基團。從與導體的接著性的觀點來看，作為該脂肪族烴基，較佳是碳數 1 ~ 3 的脂肪族烴基，更佳是甲基、乙基。

作為 R^{c_5} 及 R^{c_6} 所表示的鹵素原子，可列舉與前述 R^{c_2} 所表示的鹵素原子相同者。

q_1 及 q_2 的至少一者為 1 ~ 4 的整數，另一者為 0 ~ 4 的整數。 q_1 較佳是 1 ~ 2 的整數，更佳是 1。當 q_1 為 2 以上的整數時，複數個 R^{c_3} 彼此可相同亦可不同。 q_2 較佳是 1 ~ 4 的整數，更佳是 1 ~ 2 的整數，進一步更佳是 1。當 q_2 為 2 以上的整數時，複數個 R^{c_4} 彼此可相同亦可不同。

q_3 及 q_4 各自獨立地為 0 ~ 3 的整數，較佳是 0 或 1，更佳是 1。當 q_3 為 2 以上的整數時，複數個 R^{c_5} 彼此可相同亦可不同。當 q_4 為 2 以上的整數時，複數個 R^{c_6} 彼此可相同亦可不同。

並且 $q_1 + q_3 \leq 4$ ，較佳是 $q_1 + q_3 \leq 2$ 。此外， $q_2 + q_4 \leq 4$ ，較佳是 $q_2 + q_4 \leq 2$ 。

【0039】 前述通式(c-1-2)中，作為 X^{c2} 所表示的碳數1～5的伸烷基，可列舉：亞甲基、1,2-二亞甲基、1,3-三亞甲基、1,4-四亞甲基、1,5-五亞甲基等。作為該伸烷基，較佳是碳數1～3的伸烷基，更佳是亞甲基。

作為 X^{c2} 所表示的碳數2～5的亞烷基，可列舉：亞乙基、亞丙基、亞異丙基、亞丁基、亞異丁基、亞戊基、亞異戊基等。其中，較佳是亞異丙基。

作為 X^{c2} ，從與導體的接著性的觀點、尤其是提升與表面粗糙度 Rz 較小的導體(例如 $Rz = 0.1 \mu m$)的接著性之效果的观点來看，前述選項之中，較佳是碳數1～5的伸烷基，更佳是碳數1～3的伸烷基，進一步更佳是亞甲基。

【0040】 前述通式(c-1-3)中，作為 $R^{c7} \sim R^{c10}$ 所表示的碳數1～5的脂肪族烴基，可列舉與前述 R^{c1} 所表示的碳數1～5的脂肪族烴基相同的基團。作為該脂肪族烴基，較佳是碳數1～3的脂肪族烴基，更佳是甲基、乙基。

作為 $R^{c11} \sim R^{c14}$ 所表示的鹵素原子，可列舉與前述 R^{c2} 所表示的鹵素原子相同者。

$r1 \sim r4$ 各自獨立地為0～4的整數。並且 $r1 \sim r4$ 之中的至少1個為1～4的整數，較佳是1或2，更佳是1。

$r5 \sim r8$ 各自獨立地為0～4的整數，較佳是0或1。

並且 $r1 + r5 \leq 4$ ，較佳是 $r1 + r5 \leq 2$ 。

$r2 + r6 \leq 4$ ，較佳是 $r2 + r6 \leq 2$ 。

$r3 + r7 \leq 4$ ，較佳是 $r3 + r7 \leq 2$ 。

$r4 + r8 \leq 4$ ，較佳是 $r4 + r8 \leq 2$ 。

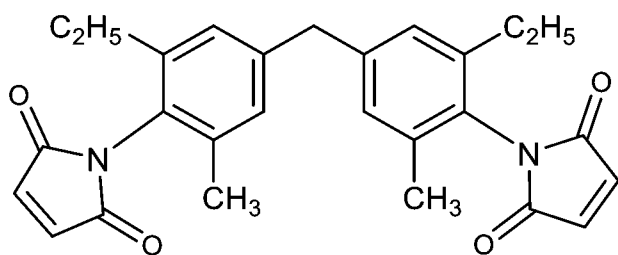
【0041】 前述通式(c-1-3)中，作為 X^{c^3} 所表示的碳數1~5的伸烷基，可列舉與 X^{c^2} 所表示的碳數1~5的伸烷基相同的基團，較佳的基團亦相同。

作為 X^{c^3} 所表示的碳數2~5的亞烷基，可列舉與 X^{c^2} 所表示的碳數2~5的亞烷基相同的基團，較佳的基團亦相同。

作為 X^{c^3} ，前述選項之中，較佳是碳數2~5的亞烷基，更佳是亞異丙基。

【0042】 尤其從提升與表面粗糙度 Rz 較小之導體(例如 $Rz = 0.1 \mu m$)的接著性之效果的觀點來看， X^{c^1} 較佳是由前述通式(C-1-2)表示的基團。

【0043】 從提升與表面粗糙度 Rz 較小之導體(例如 $Rz = 0.1 \mu m$)的接著性之效果的觀點來看，作為(C)成分，特佳是由下述結構式表示的馬來醯亞胺樹脂。



【0044】 ((C)成分的含量)

本實施形態的熱硬化性樹脂組成物中的(C)成分的含量並無特別限制，相對於本實施形態的樹脂組成物中的樹脂成分100質量份，較佳是1~40質量份，更佳是2~35質量份，進一步更佳是3~30質量份，特佳是5~25質量份，亦可以是10~25質量份，亦可以是15~25質量份，並且，亦可以是5~20質量份。藉由(C)成分的含量為前述

下限值以上，會有與導體的接著性及介電係數(Dk)優異的傾向；藉由(C)成分的含量為前述上限值以下，會有抑制介電係數(Dk)上升的傾向。

【0045】 ((D)交聯劑)

本實施形態的熱硬化性樹脂組成物可進一步含有(D)交聯劑(以下有時稱為(D)成分)。藉由前述熱硬化性樹脂組成物含有(D)成分，會有以下傾向：與各成分的相容性變高，並且介電係數(Dk)更進一步減少。

作為(D)成分，可列舉：聚苯醚、改質聚苯醚、共軛二烯聚合物、改質共軛二烯聚合物等；其中，較佳是改質共軛二烯聚合物。

作為改質聚苯醚，可列舉在聚苯醚中導入官能基而得的化合物。作為前述官能基，可列舉：胺基、環氧基、羧基、苯乙烯基、丙烯醜基、甲基丙烯醜基等；其中，從介電係數(Dk)及相容性的觀點來看，較佳是丙烯醜基、甲基丙烯醜基，更佳是甲基丙烯醜基。也就是，作為改質聚苯醚，較佳是甲基丙烯醜基改質聚苯醚。改質聚苯醚可在聚合物鏈的末端具有前述官能基，亦可在聚合物鏈的內部具有前述官能基，較佳是在聚合物鏈的末端具有前述官能基，更佳是在聚合物鏈的兩末端具有前述官能基。

【0046】 此外，作為前述共軛二烯聚合物的單體成分即共軛二烯化合物，可列舉例如：1,3-丁二烯、異戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯。

共軛二烯聚合物可以是1種共軛二烯化合物的聚合物，亦可以是2種以上的共軛二烯化合物的共聚物。

【0047】 從與其他樹脂的相容性及介電係數(Dk)的觀點來看，作為共軛二烯聚合物，較佳是側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物。

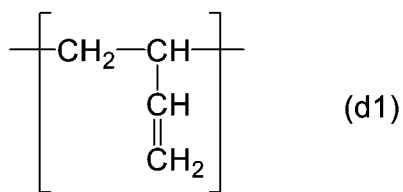
共軛二烯聚合物在一分子中所具有的側鏈乙烯基的數量並無特別限定，從與其他樹脂的相容性及介電係數(Dk)的觀點來看，較佳是2個以上，更佳是5個以上，進一步更佳是10個以上。

共軛二烯聚合物在一分子中所具有的側鏈乙烯基的數量的上限並無特別限定，例如可以是100個以下，亦可以是80個以下，亦可以是60個以下。

【0048】 作為共軛二烯聚合物，可列舉例如：具有乙烯基之聚丁二烯、具有乙烯基之聚異戊二烯等。其中，從介電係數(Dk)及耐熱性的觀點來看，較佳是具有乙烯基之聚丁二烯，更佳是具有源自1,3-丁二烯的1,2-乙烯基之聚丁二烯。此外，作為具有源自1,3-丁二烯的1,2-乙烯基之聚丁二烯，較佳是具有源自1,3-丁二烯的1,2-乙烯基之聚丁二烯均聚物。

所謂共軛二烯聚合物所具有的源自1,3-丁二烯的1,2-乙烯基，是由下述式(d1)表示的結構單元中包含的乙烯基。

【0049】



【0050】 當共軛二烯聚合物為具有1,2-乙烯基之聚丁二烯時，相對於構成聚丁二烯的源自丁二烯的全部結構單元，具有1,2-乙烯基之結構單元的含量(以下有時稱為「乙烯基含率」)並無特別限定，從與其他樹脂的相容性、介電係數(Dk)及耐熱性的觀點來看，較佳是50莫耳%以上，更佳是70莫耳%以上，進一步更佳是85莫耳%以上。此外，乙烯基含率的上限並無特別限制，可以是100莫耳%以下，亦可以是95莫耳%以下，亦可以是90莫耳%以下。作為具有1,2-乙烯基之結構單元，較佳是由上述式(d1)表示的結構單元。

從相同的觀點來看，具有1,2-乙烯基之聚丁二烯較佳是1,2-聚丁二烯均聚物。

【0051】 共軛二烯聚合物的數目平均分子量(Mn)並無特別限定，從與其他樹脂的相容性、介電係數(Dk)及耐熱性的觀點來看，較佳是400~3000，更佳是600~2000，進一步更佳是800~1500。

【0052】 改質共軛二烯聚合物是對前述共軛二烯聚合物進行改質而成的聚合物。

本實施形態的熱硬化性樹脂組成物藉由含有改質共軛二烯聚合物，會有以下傾向：具有良好的耐熱性及低熱膨脹性，並且容易獲得優異的介電係數(Dk)。

【0053】 從與其他樹脂的相容性、介電係數(Dk)及導體接著性的觀點來看，作為改質共軛二烯聚合物，較佳是以具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物對側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物進行改質而成的改質共軛二烯聚合物。

【0054】 作為側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物，例如能夠使用前述共軛二烯聚合物的說明中的側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物，較佳態樣亦相同。

側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0055】 作為具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物，例如能夠使用前述(A)成分中的馬來醯亞胺化合物的說明中的具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物，較佳態樣亦相同。

作為具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物，可列舉：N,N'-伸乙基雙馬來醯亞胺、N,N'-六亞甲基雙馬來醯亞胺、雙(4-馬來醯亞胺環己基)甲烷、1,4-雙(馬來醯亞胺甲基)環己烷等含脂肪族烴基之馬來醯亞胺；N,N'-(1,3-伸苯基)雙馬來醯亞胺、N,N'-[1,3-(2-甲基伸苯基)]雙馬來醯亞胺、N,N'-[1,3-(4-甲基伸苯基)]雙馬來醯亞胺、N,N'-(1,4-伸苯基)雙馬來醯亞胺、雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、雙

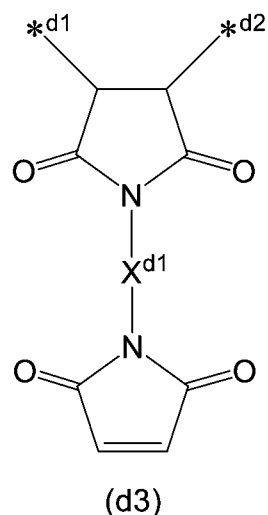
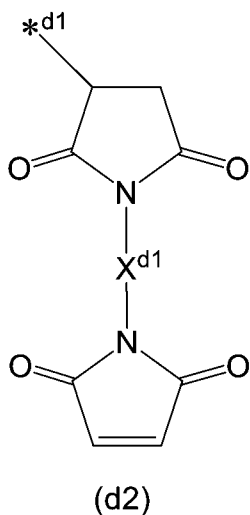
(4-馬來醯亞胺苯基)醚、雙(4-馬來醯亞胺苯基)砒、雙(4-馬來醯亞胺苯基)硫醚、雙(4-馬來醯亞胺苯基)酮、1,3-雙(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯、雙[4-(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]甲烷、2,2-雙[4-(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)- α , α -二甲基苯甲基]苯、聚苯基甲烷馬來醯亞胺等含芳香族烴基之馬來醯亞胺。其中，更佳是3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺。

具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物可使用單獨1種，亦可將2種以上組合使用。

【0056】 改質共軛二烯聚合物較佳是在側鏈具有由側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物所具有的側鏈乙烯基與具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物所具有的N-取代馬來醯亞胺基進行反應而成的取代基(以下有時稱為「源自馬來醯亞胺化合物的取代基」)。

從與其他樹脂的相容性、介電係數(Dk)、低熱膨脹性及耐熱性的觀點來看，源自馬來醯亞胺化合物的取代基較佳是包含作為源自具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物的結構的由下述通式(d2)或(d3)表示的結構之基團。

【0057】



(式(d2)、(d3)中， X^{d1} 是從具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物去除2個N-取代馬來醯亞胺基而成的二價基團， $*^{d1}$ 是與源自側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物的側鏈乙烯基的碳原子鍵結的部位。 $*^{d2}$ 是與其他原子鍵結的部位。)

【0058】 改質共軛二烯聚合物較佳是在側鏈具有源自馬來醯亞胺化合物的取代基和乙烯基。

改質共軛二烯聚合物所具有的乙烯基較佳是源自1,3-丁二烯的1,2-乙烯基。

【0059】 改質共軛二烯聚合物的數目平均分子量(Mn)並無特別限定，從與其他樹脂的相容性、介電係數(Dk)、低熱膨脹性及耐熱性的觀點來看，較佳是700~6000，更佳是800~5000，進一步更佳是1000~2500。

【0060】 能夠藉由使側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物與具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物進行反應來製造改質共軛二烯聚合物。

使側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物與具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物進行反應之方法並無特別限定。例如能夠藉由以下方式獲得改質共軛二烯聚合物：將側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物、具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物、反應觸媒及有機溶劑饋入反應容器中，依據需要來一邊加熱、保溫及攪拌等一邊使其進行反應。

【0061】 實行上述反應時的具有2個以上的N-取代馬來醯亞胺基之馬來醯亞胺化合物所具有的N-取代馬來醯亞胺基的莫耳數(M_m)相對於側鏈具有乙烯基之共軛二烯聚合物所具有的側鏈乙烯基的莫耳數(M_v)的比率(M_m/M_v)，並無特別限定，從所獲得的改質共軛二烯聚合物的與其他樹脂的相容性及反應過程中的產物的凝膠化的抑制的觀點來看，較佳是0.001~0.5，更佳是0.005~0.1，進一步更佳是0.008~0.05。

【0062】 ((D)成分的含量)

當本實施形態的熱硬化性樹脂組成物含有(D)成分時，熱硬化性樹脂組成物中的(D)成分的含量並無特別限定，從介電係數(Dk)及相容性的觀點來看，相對於熱硬化性樹脂組成物的樹脂成分總量，較佳是1~40質量%，更佳是3~30質量%，進一步更佳是5~25質量%，特佳是5~20質量%，最佳是8~15質量%。如果(D)成分的含量為前述下限值以上，則會有介電係數(Dk)及相容性變良好的傾

向。如果(D)成分的含量為前述上限值以下，則會有耐熱性、成形性及加工性變良好的傾向。

【0063】 ((E)無機填充材料)

藉由使本實施形態的熱硬化性樹脂組成物中含有(E)無機填充材料(以下有時稱為(E)成分)，會有能使低熱膨脹係數、耐熱性及難燃性提升的傾向。

作為(E)成分並無特別限定，可列舉：二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、雲母、氧化鈹、鈦酸鋇、鈦酸鉀、鈦酸鋇、鈦酸鈣、碳酸鋁、氫氧化鎂、氫氧化鋁、矽酸鋁、碳酸鈣、矽酸鈣、矽酸鎂、氮化矽、氮化硼、黏土(煅燒黏土等)、鋁酸化合物(鋁酸鋅等)、滑石、硼酸鋁、碳化矽等。(E)成分可單獨使用1種，亦可以併用2種以上。該等之中，從熱膨脹係數、耐熱性及難燃性的觀點來看，較佳是二氧化矽、氧化鋁、雲母、滑石，更佳是二氧化矽、氧化鋁，進一步更佳是二氧化矽。作為二氧化矽，可列舉：破碎二氧化矽、發煙二氧化矽、熔融二氧化矽(熔融球狀二氧化矽)等。

【0064】 (E)成分的形狀及粒徑並無特別限定，粒徑較佳是 $0.01 \sim 20 \mu\text{m}$ ，更佳是 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ ，進一步更佳是 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ ，特佳是 $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 。在此處，所謂粒徑意指平均粒徑，並且是當將粒子的總體積設為100%來求得基於粒徑的累積度數分佈曲線時，對應於體積50%的點的粒徑。能夠以使用雷射繞射散射法的粒度分佈裝置等來測定(E)成分的粒徑。

【0065】 ((E) 成分的含量)

當本實施形態的熱硬化性樹脂組成物含有(E)成分時，熱硬化性樹脂組成物中的(E)成分的含量並無特別限定，從熱膨脹係數、耐熱性及難燃性的觀點來看，相對於熱硬化性樹脂組成物的固形成分總量，較佳是1～50體積%，更佳是3～30體積%，進一步更佳是5～20體積%，特佳是5～15體積%。

【0066】 此外，當使用(E)成分時，以使(E)成分的分散性及(E)成分與熱硬化性樹脂組成物中的有機成分的密合性提升為目的，可依據需要併用偶合劑。作為該偶合劑，並無特別限定，例如能夠適當地選用矽烷偶合劑或鈦酸酯偶合劑。偶合劑可單獨使用1種，亦可以併用2種以上。此外，偶合劑的使用量亦無特別限定。

再者，當使用偶合劑時，可以是在對熱硬化性樹脂組成物中調配(E)成分後添加偶合劑，即整體摻混(integral blending)處理方式，但是較佳是使用經表面處理的無機填充材料的方式，該經表面處理的無機填充材料，是預先對無機填充材料以偶合劑進行乾式或濕式的表面處理而成。藉由採用該方法，能夠更有效地顯現(E)成分的特性。

【0067】 當在本實施形態中使用(E)成分時，以使(E)成分對熱硬化性樹脂組成物的分散性提升為目的，可依據需要將(E)成分作成預先分散於有機溶劑中而成的漿料來使用。作為有機溶劑，可列舉與後述的有機溶劑相同者。

【0068】 ((F) 硬化促進劑)

作為前述(F)硬化促進劑(以下有時稱為(F)成分)，可列舉：胺系硬化促進劑、咪唑系硬化促進劑、磷系硬化促進劑、有機金屬鹽、酸性觸媒、有機過氧化物等。再者，在本揭示中，咪唑系硬化促進劑設為無法分類為胺系硬化促進劑者。硬化促進劑可單獨使用1種，亦可以併用2種以上。作為硬化促進劑，較佳是包含選自由咪唑系硬化促進劑及有機過氧化物所組成之群組中的至少1種。

作為前述咪唑系硬化促進劑，可列舉：甲基咪唑、苯基咪唑、2-十一烷基咪唑等的咪唑化合物；六亞甲基二異氰酸酯樹脂與2-乙基-4-甲基咪唑之加成反應產物等的異氰酸酯遮蔽咪唑等。

作為前述有機過氧化物，可列舉：過氧化二異丙苯、2,5-二甲基-2,5-雙(過氧化三級丁基)己-3-炔、2,5-二甲基-2,5-雙(過氧化三級丁基)己烷、過氧化三級丁基異丙基單碳酸酯、 α, α' -雙(過氧化三級丁基)二異丙基苯等。

【0069】 ((F)硬化促進劑的含量)

當本實施形態的熱硬化性樹脂組成物含有(F)成分時，(F)成分的含量並無特別限定，但是在任一者中，相對於熱硬化性樹脂組成物中的樹脂成分100質量份，較佳是0.01~3質量份，更佳是0.05~2.5質量份，進一步更佳是0.1~2.5質量份，特佳是0.5~2.5質量份。若(F)硬化促進劑的含量在上述範圍內，會有可獲得更良好的耐熱性、保存穩定性及成形性的傾向。

【0070】 (其他成分)

本實施形態的熱硬化性樹脂組成物，作為其他成分，較佳是進一步包含選自由難燃劑、難燃助劑、抗氧化劑、密合性提升劑、熱穩定劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、顏料、著色劑及潤滑劑所組成之群組中的1種以上。此外，亦可以含有前述以外的成分。

當本實施形態的熱硬化性樹脂組成物含有該等其他成分(難燃劑、難燃助劑、抗氧化劑、密合性提升劑、熱穩定劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、顏料、著色劑、潤滑劑及該等以外的成分)時，該等其他成分的分別的含量並無特別限定，但是相對於熱硬化性樹脂組成物中的樹脂成分100質量份，例如可以是0.01質量份以上，此外可以是10質量份以下，可以是5質量份以下，可以是1質量份以下，亦可以不含有該等其他成分。

【0071】 (有機溶劑)

本實施形態的熱硬化性樹脂組成物，從容易處理這樣的觀點及變得容易製造後述的預浸體或樹脂膜的觀點來看，亦可以含有有機溶劑，即「清漆」。

作為有機溶劑，並無特別限制，可列舉：乙醇、丙醇、丁醇、甲基賽璐蘇、丁基賽璐蘇、丙二醇單甲基醚等的醇系溶劑；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等的酮系溶劑；四氫呋喃等的醚系溶劑；甲苯、二甲苯、均三甲苯等的芳香族系溶劑；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等的含氮原子溶劑；二甲亞砷等的含硫原子溶劑； γ -丁內酯等的酯系溶劑等。從溶解性的觀點來看，

較佳是酮系溶劑，更佳是甲基乙基酮。有機溶劑可以單獨使用1種，亦可以併用2種以上。

【0072】 當本實施形態的熱硬化性樹脂組成物作成清漆來使用時，較佳是將固形成分濃度設為30～90質量%，更佳是設為40～80質量%，進一步更佳是設為45～60質量%。若熱硬化性樹脂組成物的固形成分濃度在前述範圍內，熱硬化性樹脂組成物的處理性會變得容易，對基材的含浸性及所製造出的預浸體的外觀會變得更良好，此外，作成樹脂膜時的塗佈性亦會變得良好。

【0073】 本實施形態的熱硬化性樹脂組成物，能夠藉由下述方式來製造：利用習知方法將(A)成分～(C)成分以及依據需要能使用的前述成分混合。此時，各成分可以一邊在前述有機溶劑中進行攪拌，一邊使其溶解或分散。混合順序、溫度、時間等的條件並無特別限定，能夠任意地設定。

【0074】 [預浸體]

本實施形態的預浸體是含有本實施形態的熱硬化性樹脂組成物或前述熱硬化性樹脂組成物的半硬化物之預浸體。

本實施形態的預浸體，例如是含有本實施形態的熱硬化性樹脂組成物或前述熱硬化性樹脂組成物的半硬化物及薄片狀纖維基材者。該預浸體可使用本實施形態的熱硬化性樹脂組成物或後述的樹脂膜及薄片狀纖維基材來形成。例如能夠藉由下述方式獲得：將本實施形態的熱硬化性樹脂組成物或後述的樹脂膜含浸於薄片狀纖維基材後，使其

加熱乾燥並依據需要進行半硬化(B階段化)。更具體而言，例如能夠藉由在乾燥爐中，通常以80~200℃且1~30分鐘的條件進行加熱乾燥而使其半硬化(B階段化)，來製造本實施形態的預浸體。在此處，在本揭示中，所謂B階段化，是作成日本工業規格JIS K6900(1994年)所定義的B階段的狀態。

熱硬化性樹脂組成物的使用量，能夠以將乾燥後的預浸體中的源自熱硬化性樹脂組成物的固形成分濃度作成30~90質量%這樣的目的來適當地決定。藉由將固形成分濃度設在上述範圍，作成積層板時會有可獲得更良好的成形性的傾向。

【0075】 作為預浸體的薄片狀纖維基材，可使用被用於各種電絕緣材料用積層板中的習知的薄片狀纖維基材。作為薄片狀纖維基材的材質，可列舉：E玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等的無機物纖維；聚醯亞胺、聚酯、四氟乙烯等的有機纖維；該等纖維之混合物等。該等薄片狀纖維基材，具有織布、不織布、粗紗(roving)、切股纖維氈(chopped strand mat)或表面氈(surfacing mat)等的形狀。

薄片狀纖維基材的厚度並無特別限定，可以是1~100μm，可以是3~70μm，亦可以是5~35μm。

【0076】 [樹脂膜]

本實施形態的樹脂膜是含有本實施形態的熱硬化性樹脂組成物或前述熱硬化性樹脂組成物的半硬化物之樹脂膜。

本實施形態的樹脂膜，例如能夠藉由對支撐體塗佈含有有機溶劑之熱硬化性樹脂組成物即清漆，進行加熱乾燥並依據需要進行半硬化(B階段化)來製造。樹脂膜的厚度並無特別限定，較佳是 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ ，更佳是 $3 \sim 70 \mu\text{m}$ ，進一步更佳是 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ 。

作為支撐體，可列舉：塑膠膜、金屬箔、脫膜紙等。

乾燥溫度及乾燥時間，只要依據有機溶劑的使用量及所用的有機溶劑的沸點等適當地決定即可，藉由使其在 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 且 $1 \sim 10$ 分鐘左右的條件進行乾燥，即能適當地形成樹脂膜。

【0077】 [積層板]

本實施形態的積層板是具有本實施形態的熱硬化性樹脂組成物的硬化物或預浸體的硬化物及金屬箔之積層板。

本實施形態的積層板，例如能夠藉由下述方式製造：將金屬箔配置於1片的本實施形態的預浸體的其中一面或雙面、或者將金屬箔配置於積層物的其中一面或雙面，然後進行加熱加壓而成形，該積層物是將2片以上的本實施形態的預浸體重疊所獲得者。在藉由該製造方法所獲得的積層板中，本實施形態的預浸體經C階段化。本揭示中，所謂C階段化，是作成日本工業規格JIS K 6900(1994年)所定義的C階段化的狀態。再者，具有金屬箔之積層板有時亦被稱為覆金屬積層板。

作為金屬箔的金屬，並無特別限定，但是從導電性的觀點來看，可以是銅、金、銀、鎳、鉑、鈾、鈿、鋁、鎢、

鐵、鈦、鉻或含有1種以上的該等金屬元素之合金，較佳是銅、鋁，更佳是銅。

作為加熱加壓而成形的實施方法，並無特別限定，例如能夠以溫度為100～300℃、壓力為0.2～10 MPa、時間為0.1～5小時的條件來實施。此外，加熱加壓而成形能夠採用使用真空加壓等然後在真空狀態保持0.5～5小時的方法。

【0078】 [印刷線路板]

本實施形態的印刷線路板，是具有選自由本實施形態的熱硬化性樹脂組成物的硬化物、本實施形態的預浸體的硬化物及本實施形態的積層板所組成之群組中的1種以上者。本實施形態的印刷線路板，能夠藉由下述方式來製造：使用選自由本實施形態的預浸體、本實施形態的樹脂膜及本實施形態的積層板所組成之群組中的1種以上，藉由習知的方法施行開孔加工、金屬鍍覆加工、藉由金屬箔的蝕刻等進行的電路形成加工。此外，亦可依據需要進一步實行多層化黏合加工，藉此製造多層印刷線路板。在本實施形態的印刷線路板中，本實施形態的預浸體及本實施形態的樹脂膜經C階段化。

【0079】 [半導體封裝體]

本實施形態的半導體封裝體，是包含本實施形態的印刷線路板及半導體元件之半導體封裝體。能夠藉由在本實施形態的印刷線路板的特定位置上裝配半導體晶片、記憶

體等的半導體元件，並利用密封樹脂等對半導體元件進行密封，來製造本實施形態的半導體封裝體。

【0080】 本實施形態的樹脂組成物、預浸體、樹脂膜、積層板、印刷線路板及半導體封裝體能夠適用於處理10 GHz以上的高頻訊號的電子機器。特別是，印刷線路板有助於作成毫米波雷達用印刷線路板。

【0081】 以上，說明了適合的實施形態，但是該等實施形態是用以說明本發明的例示，而無將本發明的範圍限定於該等實施形態的意圖。本發明在不脫離本發明的主旨的範圍內，亦包含與前述實施形態不同的各種態樣。

[實施例]

【0082】 以下，列舉實施例具體地說明本實施形態。但是，本實施形態不限於以下實施例。

【0083】 再者，在各例中，依據以下的方法測定數目平均分子量(M_n)。

(1.數目平均分子量(M_n)的測定方法)

重量平均分子量利用膠透層析儀(GPC)並且由使用了標準聚苯乙烯的校準曲線所換算而得。校準曲線，使用標準聚苯乙烯TSK standard POLYSTYRENE(Type : A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40)[東曹(TOSOH)股份有限公司製造，商品名]並利用三次方程式來進行近似。GPC的測定條件顯示於以下。
裝置：

泵：L-6200型[日立高端科技股份有限公司製造]

檢測器：L-3300型RI[日立高端科技股份有限公司製造]

管柱烘箱：L-655A-52[日立高端科技股份有限公司製造]

保護管柱及管柱：「TSK Guardcolumn HHR-L」+管柱「TSK gel G4000HHR」+「TSK gel G2000HHR」
[均為東曹股份有限公司製造，商品名]

管柱尺寸：6.0×40 mm(保護管柱)，7.8×300 mm(管柱)

溶析液：四氫呋喃

試樣濃度：30 mg / 5 mL

注入量：20 μL

流量：1.00 mL / 分鐘

測定溫度：40 °C。

【0084】 < 製造例 1 >

(改質共軛二烯聚合物D-1的製造)

在具備溫度計、回流冷卻管及攪拌裝置且能夠進行加熱及冷卻之容積2L的玻璃製燒瓶容器中投入表1所示的量的(d1)成分及(d2)成分、有機過氧化物及作為有機溶劑的甲苯，在氮氣氣氛下於90～100 °C一邊進行5小時攪拌一邊使其進行反應，而獲得包含改質共軛二烯聚合物D-1之液體(甲苯稀釋液，固形成分濃度：35質量%)。

將所獲得的改質共軛二烯聚合物D-1的乙烯基的改質率及數目平均分子量示於表1。

[表 1]

			製造例1
改質共軛二烯聚合物的種類			D-1
(d1)	聚丁二烯1	質量份	33.5
(d2)	雙馬來醯亞胺化合物1	質量份	1.48
反應觸媒	有機過氧化物	質量份	0.034
物性	乙烯基的改質率	%	40
	數目平均分子量(Mn)	—	1,900

【0085】 再者，表1所記載的各成分的詳細內容如以下所述。

[(d1)成分]

· 聚丁二烯1：1,2-聚丁二烯均聚物，數目平均分子量 = 1200，乙烯基含率 = 85%以上

[(d2)成分]

· 雙馬來醯亞胺化合物1：4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺

[反應觸媒]

· 有機過氧化物： α, α' -雙(過氧化三級丁基)二異丙基苯

【0086】 [實施例1~4、比較例1~2]

將表2記載的各成分按照表2所記載的調配量，與甲基乙基酮一起在室溫中混合並攪拌，藉此調製成固形成分濃度55質量%的熱硬化性樹脂組成物(清漆)。

將由上述獲得的清漆塗佈於厚度15 μ m的玻璃織布(NE玻璃，旭化成股份有限公司製造)後，藉由以130 $^{\circ}$ C且3分鐘的條件進行加熱乾燥，製成源自熱硬化性樹脂組成物的固形成分含量為約75質量%的預浸體。在該預浸體的上下配置厚度12 μ m的低輪廓(low profile)銅箔

(3M-VLP12，三井金屬礦業股份有限公司製造，前述「VLP」為註冊商標)，並將其以M面(無光面， $Rz = 3.0 \mu m$)或S面(光澤面，經藉由使用「MECetchBOND CZ-8101」(MEC股份有限公司製造)進行粗糙化處理來製成 $Rz = 0.1 \mu m$)設為與預浸體相接的狀態來配置後，在溫度 $230^\circ C$ 、壓力 $3.0 MPa$ 、時間90分鐘的條件下進行加熱加壓而成形，藉此分別製成雙面覆銅積層板1(厚度： $0.30 mm$)及雙面覆銅積層板2(厚度： $0.30 mm$)。再者，前述表面粗糙度(Rz)是用以下方式求得之值。首先，使用形狀分析雷射顯微鏡「VK-X250」(基恩斯股份有限公司製造)來進行測定，而獲得粗糙度曲線。從所獲得的粗糙度曲線沿其平均線的方向提取基準長度，在此提取部分中，以平均線作為基準，求得從最高的山頂至第五高的山頂的標高的絕對值的平均值與從最低的谷底至第五低的谷底的標高的絕對值的平均值之和。將以這樣的方式獲得之值加上微米(μm)後作為 Rz 。

使用由各例所獲得的雙面覆銅積層板1或雙面覆銅積層板2，依照下述方法實行各評估。將結果示於表2。

【0087】 [雙面覆銅積層板的評估]

(1. 介電係數(Dk))

藉由浸漬於銅蝕刻液(過硫酸銨的10質量%溶液，三菱氣體化學股份有限公司製造)，去除由各例獲得的雙面覆銅積層板1的外層銅箔，切割出長度 $60 mm$ 且寬度 $2 mm$ 來設

為試驗片，然後藉由空腔共振器攝動法測定介電係數(Dk)。

再者，分別使用下述機器：針對測定器使用安捷倫科技股份有限公司製造的向量型網路分析儀「N5222B」，針對空腔共振器使用關東電子應用開發股份有限公司製造的「CP129」(10 GHz頻帶共振器)，針對測定程式使用「CPMA-V2」。此外，測定是在頻率10 GHz且測定溫度25°C的條件下實行。

【0088】 (2.熱膨脹係數)

藉由蝕刻將由各例獲得的雙面覆銅積層板1的雙面的銅箔去除後，製作5mm見方的試驗片。繼而，使用熱機械測定裝置(TMA)(日本TA Instruments股份有限公司製造，商品名：Q400)，依據IPC(電子電路互連與封裝協會，The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits)規格，來測定上述試驗片的熱膨脹係數，並依照下述評估基準進行評估。更詳細而言，在溫度範圍為50~280°C的範圍且荷重為0.05N、升溫速度為10°C/分鐘的條件下進行測定2次，熱膨脹率設為第2次的測定時的平均熱膨脹率。再者，熱膨脹率為試驗片的厚度方向的熱膨脹率。

A：熱膨脹係數為80ppm/°C以下。

B：熱膨脹係數超過80ppm/°C但為95ppm/°C以下。

C：熱膨脹係數超過95ppm/°C。

【0089】 (3.與導體的接著性)

使用島津製作所股份有限公司製造的「EZ-Test/CE」，依照下述方法來測定剝離強度。

藉由蝕刻將由各例獲得的雙面覆銅積層板1或2的銅箔加工成3mm寬度的直線狀後，在105℃/時的條件下加以乾燥後，將其作為試驗片。使用該試驗片，依據JIS C6481(1996年)而將銅箔向90°方向剝除，藉此測定剝離強度，並設為與導體的接著性的指標。再者，拉伸速度設為50mm/分鐘。

再者，若剝離強度為4.5kN/m以上、甚至5.0kN/m以上，則可以說與導體的接著性優異。

【0090】 [表2]

			單位	實施例				比較例	
				1	2	3	4	1	2
樹脂組成物的調配組成	(A)	包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂	質量份	48.0	43.5	43.5	43.5	87.0	43.5
	(B)	多官能馬來醯亞胺樹脂	質量份	23.3	26.0	33.5	21.8		43.5
	(C)	不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂C-1	質量份	15.7	17.5				
		不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂C-2							
	(D)	交聯劑	質量份	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	(E)	無機填充材料	體積%*1	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
(F)	硬化促進劑F-1	質量份*2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	硬化促進劑F-2								2.0
評估結果	1. 介電係數(Dk)_10GHz		—	2.98	3.00	3.00	3.00	2.91	3.02
	2. 熱膨脹係數		ppm/°C	A	A	A	A	C	A
	3. 與導體的接著性	導體的表面粗糙度(Rz)=0.1μm		kN/m	0.51	0.51	0.50	0.50	0.65
導體的表面粗糙度(Rz)=3.0μm		kN/m	0.68	0.69	0.57	0.53	0.65	0.61	

*1：固形成分總量基準。 *2：以(A)～(C)成分的總量100質量份作為基準之含量。

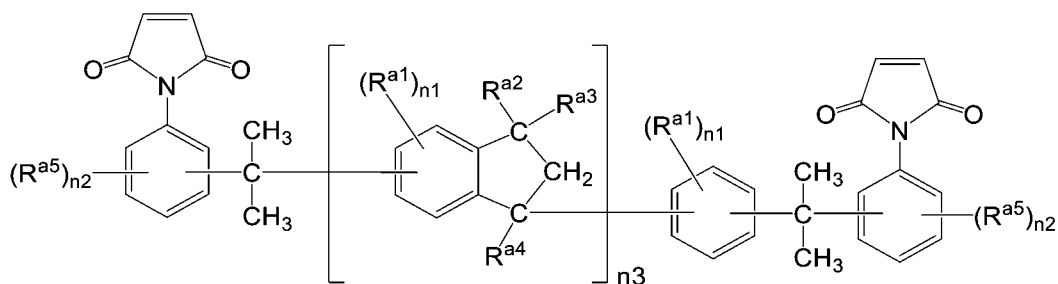
*2：以樹脂成分的總量100質量份作為基準之含量。

・在溶液或分散液的情況下，上述含量為固形成分換算量。

【0091】 表2中所記載的各成分的詳細內容如以下所述。

[(A)成分]

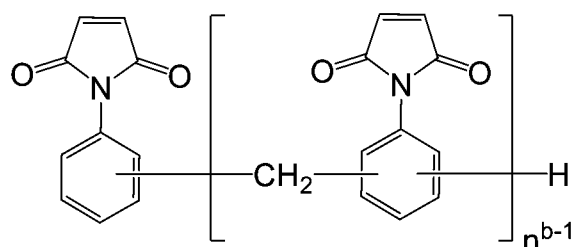
・包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂：由下述通式表示的包含茛烷骨架之芳香族雙馬來醯亞胺樹脂



(上述式中，各基團的定義如前所述。)

【0092】 [(B)成分]

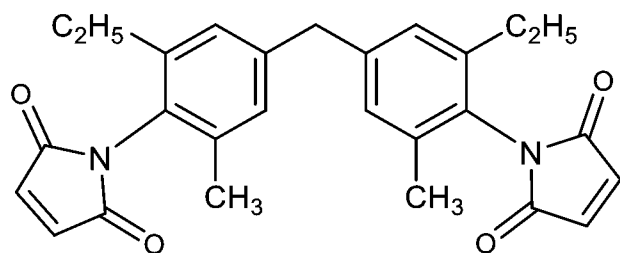
· 多官能馬來醯亞胺樹脂：由下述結構式表示的多官能馬來醯亞胺樹脂



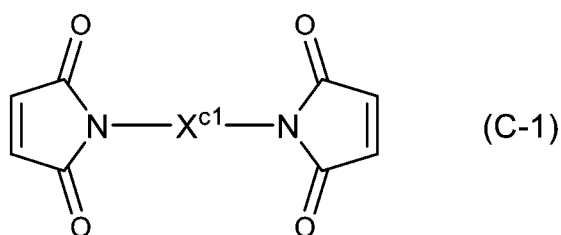
(式中， n^{b-1} 為 2 ~ 5 的整數。)

【0093】 [(C)成分]

· 不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂 C-1：由下述結構式表示的雙馬來醯亞胺樹脂



【0094】 · 不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂 C-2：由下述結構式表示的雙馬來醯亞胺樹脂



(式(C-1)中， X^{e1} 是由前述通式(C-1-2)或(C-1-3)表示的基團。)

[(D)成分]

·交聯劑：由製造例1獲得的改質共軛二烯聚合物D-1

【0095】 [(E)無機填充材料]

·無機填充材料：球狀熔融二氧化矽，平均粒徑 = $0.5 \mu\text{m}$

【0096】 [(F)硬化促進劑]

·咪唑系硬化促進劑E-1：異氰酸酯遮蔽咪唑「G8009L」
(第一工業製藥股份有限公司製造，商品名)

·有機過氧化物E-2： α, α' -雙(過氧化三級丁基)二異丙基苯

【0097】 由表2的結果可知，含有(A)~(C)成分全部之熱硬化性樹脂組成物(實施例1~4)的硬化物能夠達成低介電係數、低熱膨脹性及與導體的高接著性。尤其，與比較例2相比，導體的表面粗糙度 R_z 為 $0.1 \mu\text{m}$ 時的與導體的接著性得到大幅改善，因而可以說大幅改善了內層電路與絕緣層的接著性。

另一方面，不含有(B)成分及(C)成分之熱硬化性樹脂組成物(比較例1)的硬化物無法達成低熱膨脹性。此外，含有(A)成分及(B)成分但不含有(C)成分之熱硬化性樹脂組成物(比較例2)的硬化物雖然能夠達成低熱膨脹性，但是相較於馬來醯亞胺樹脂總量相同的實施例2，其與導體的接著性下降。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

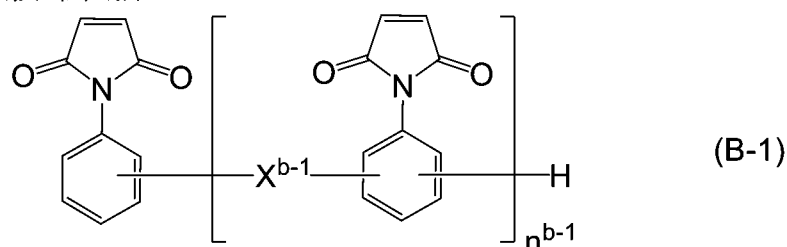
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】 一種熱硬化性樹脂組成物，其含有 (A) 包含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂、(B) 多官能馬來醯亞胺樹脂、及 (C) 不含茛烷骨架之馬來醯亞胺樹脂。

【請求項 2】 如請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述 (A) 成分是包含茛烷骨架之雙馬來醯亞胺樹脂。

【請求項 3】 如請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述 (B) 成分是具有 3 個以上的 N-取代馬來醯亞胺基之芳香族馬來醯亞胺樹脂。

【請求項 4】 如請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述 (B) 成分是由下述通式 (B-1) 表示的馬來醯亞胺樹脂：

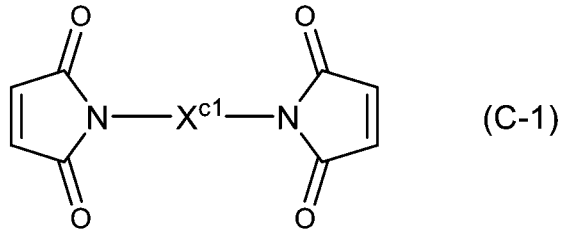


式 (B-1) 中， X^{b-1} 是碳數 1 ~ 20 的二價烴基，並且不含茛烷骨架， n^{b-1} 為 2 ~ 5 的整數。

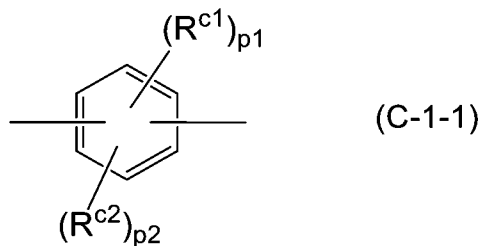
【請求項 5】 如請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述 (C) 成分具有脂肪族烴基。

【請求項 6】 如請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述 (C) 成分具有直接鍵結於經脂肪族烴基取代的芳香環上的 N-取代馬來醯亞胺基。

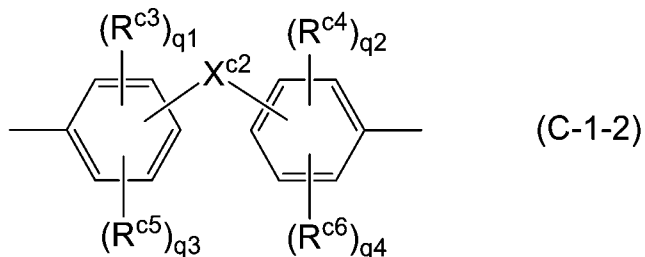
【請求項7】 如請求項1所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，前述(C)成分是由下述通式(C-1)表示的馬來醯亞胺樹脂：



式(C-1)中， X^{c1} 是由下述通式(C-1-1)、(C-1-2)或(C-1-3)表示的基團，



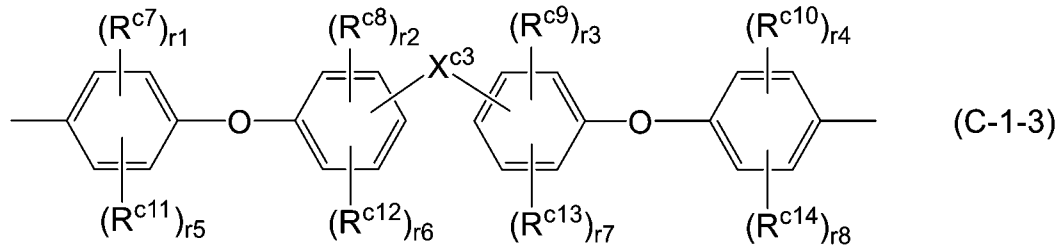
式(C-1-1)中， R^{c1} 各自獨立地為碳數 1~5 的脂肪族烴基， R^{c2} 各自獨立地為鹵素原子， $p1$ 為 1~4 的整數， $p2$ 為 0~3 的整數，並且 $p1 + p2 \leq 4$ ；



式(C-1-2)中， R^{c3} 及 R^{c4} 各自獨立地為碳數 1~5 的脂肪族烴基， R^{c5} 及 R^{c6} 各自獨立地為鹵素原子， $q1$ 及 $q2$ 的至少一者為 1~4 的整數，另一者為 0~4 的整數， $q3$ 及 $q4$ 各自獨立地為 0~3 的整數，並且 $q1 + q3 \leq 4$ ， $q2 + q4 \leq 4$ ，

X^{c2} 是碳數 1~5 的伸烷基、碳數 2~5 的亞烷基、醚基、

硫醚基、磺醯基、羰氧基、酮基或單鍵；



式 (C-1-3) 中， $R^{c7} \sim R^{c10}$ 各自獨立地為碳數 1 ~ 5 的脂肪族烴基， $R^{c11} \sim R^{c14}$ 各自獨立地為鹵素原子， $r1 \sim r4$ 各自獨立地為 0 ~ 4 的整數， $r1 \sim r4$ 之中的至少 1 個為 1 ~ 4 的整數， $r5 \sim r8$ 各自獨立地為 0 ~ 4 的整數，並且 $r1 + r5 \leq 4$ ， $r2 + r6 \leq 4$ ， $r3 + r7 \leq 4$ ， $r4 + r8 \leq 4$ ，

X^{c3} 是碳數 1 ~ 5 的伸烷基、碳數 2 ~ 5 的亞烷基、醚基、硫醚基、磺醯基、羰氧基、酮基或單鍵。

【請求項 8】 如請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，進一步含有 (D) 交聯劑。

【請求項 9】 如請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，進一步含有 (E) 無機填充材料。

【請求項 10】 如請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物，其中，進一步含有 (F) 硬化促進劑。

【請求項 11】 一種預浸體，其含有請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物、或前述熱硬化性樹脂組成物的半硬化物。

【請求項 12】 一種樹脂膜，其含有請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物、或前述熱硬化性樹脂組成物的半硬化

物。

【請求項 13】一種積層板，其具有請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物的硬化物、及金屬箔。

【請求項 14】一種印刷線路板，其具有請求項 1 所述之熱硬化性樹脂組成物的硬化物。

【請求項 15】一種半導體封裝體，其具有請求項 14 所述之印刷線路板、及半導體元件。