(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119490727 A
(43)申请公布日 2025.02.21

(21)申请号 202411121191.7

(22)申请日 2024.08.15

(30)优先权数据
2023-133632 2023.08.18 JP

(71)申请人 味之素株式会社
地址 日本东京都中央区京桥一丁目15-1

(72)发明人 川合贤司

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 马倩 蔡晓菡

(51)Int.Cl.
*C08L 63/00*(2006.01)
*C08L 63/02*(2006.01)
*C08K 5/107*(2006.01)
*C09D 163/00*(2006.01)
*C09D 7/63*(2018.01)
*C08J 7/04*(2020.01)
*C08L 67/02*(2006.01)
*H05K 1/03*(2006.01)

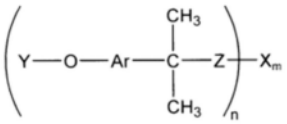
权利要求书2页 说明书35页

(54)发明名称

树脂组合物

(57)摘要

本发明课题在于提供树脂组合物等,所述树脂组合物可获得介电特性低、导体层之间的密合性高、能够抑制去沾污处理后产生裂纹的固化物。本发明解决手段在于树脂组合物,其含有(A)环氧树脂、(B)活性酯化合物和(C)式(C-1)所示的化合物。[化1]



(C-1)

CN 119490727 A

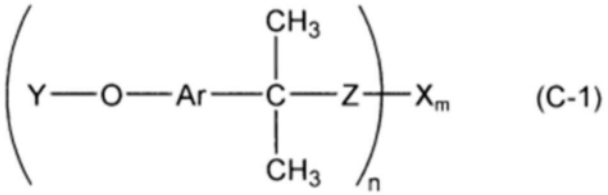
1.树脂组合物,其含有:

(A)环氧树脂;

(B)活性酯化合物;以及

(C)式(C-1)所示的化合物,

[化1]



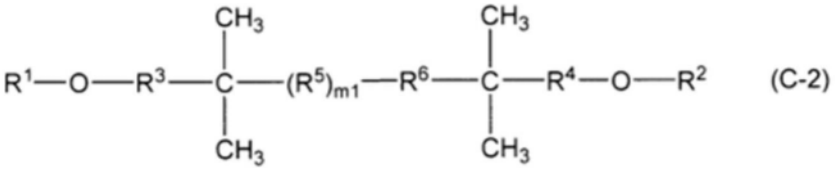
(C-1)

式(C-1)中,X各自独立地表示任选具有取代基的n价烃基;Y各自独立地表示任选具有取代基且包含双键的一价基团;Ar各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;Z各自独立地表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基;n表示1～3的整数;m表示1～100的整数。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,Y表示丙烯酰基、甲基丙烯酰基和乙烯基苄基中的任一者。

3.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(C)成分含有式(C-2)所示的化合物,

[化2]

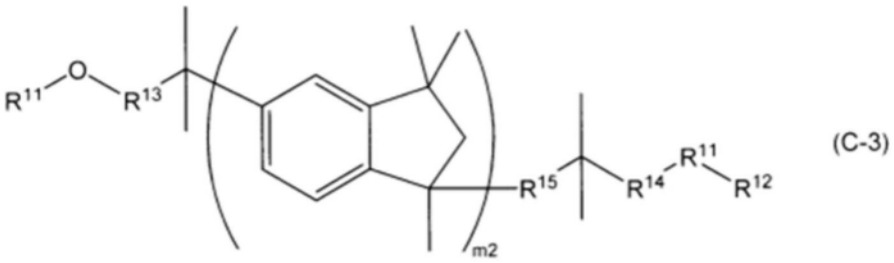


(C-2)

式(C-2)中,$R^1$和$R^2$各自独立地表示包含双键的一价基团;$R^3$和$R^4$各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;$R^5$各自独立地表示二价芳香族烃基;$R^6$表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基;m1表示1～100的整数。

4.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(C)成分含有式(C-3)所示的化合物,

[化3]



(C-3)

式(C-3)中,$R^{11}$和$R^{12}$各自独立地表示包含双键的一价基团;$R^{13}$和$R^{14}$各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;$R^{15}$表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基;m2表示1～100的整数。

5.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(C)成分的含量为1质量%以上且25质量%以下。

6.根据权利要求1所述的树脂组合物,其还含有(D)无机填充材料。

7.根据权利要求1所述的树脂组合物,其还含有(E)具有双键的化合物。

8.根据权利要求7所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(E)成分的含量为1质量%以上且25质量%以下。

9.根据权利要求1所述的树脂组合物,其还含有(F)固化剂。

10.树脂片材,其包含支承体和树脂组合物层,所述树脂组合物层设置在该支承体上,且包含权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物。

11.印刷布线板,其包含由权利要求1~9中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

12.半导体装置,其包含权利要求11所述的印刷布线板。

# 树脂组合物

## 技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物。进而,涉及使用该树脂组合物而得到的树脂片材、印刷布线板和半导体装置。

## 背景技术

[0002] 作为印刷布线板的制造技术,已知采用交替重叠绝缘层和导体层的堆叠方式的制造方法。

[0003] 作为这种绝缘层中使用的印刷布线板的绝缘材料,例如专利文献1公开了树脂组合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2023/008079号

## 发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 近年来,随着印刷布线板的高功能化,寻求进一步提高绝缘层的介电损耗角正切等介电特性,进一步提高镀层之间的密合性。另外,随着印刷布线板的高功能化,为了用树脂组合物填埋微细布线,也寻求降低树脂组合物的熔融粘度。

[0009] 另外,若使用有助于良好介电特性的现有树脂组合物来形成绝缘层,则所得绝缘层存在容易在去沾污处理后产生裂纹的倾向。

[0010] 本发明的课题是鉴于前述课题而做出的,提供熔融粘度低的树脂组合物,所述树脂组合物可获得介电特性低、导体层之间的密合性(剥离强度)高、能够抑制去沾污处理后产生裂纹的固化物;包含该树脂组合物的树脂片材;具备使用该树脂组合物而形成的绝缘层的印刷布线板;以及半导体装置。

[0011] 用于解决问题的手段

[0012] 本发明人等针对上述课题进行深入研究,结果发现:通过组合含有(A)环氧树脂、(B)活性酯化合物和(C)式(C-1)所示的化合物,从而能够解决上述课题,由此完成了本发明。

[0013] 即,本发明包括以下的内容。

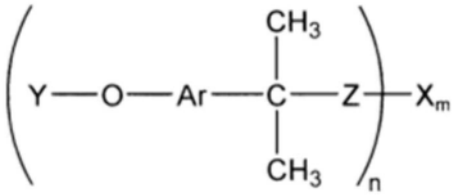
[0014] [1]树脂组合物,其含有:

[0015] (A)环氧树脂;

[0016] (B)活性酯化合物;以及

[0017] (C)式(C-1)所示的化合物。

[0018] [化1]

[0019] 

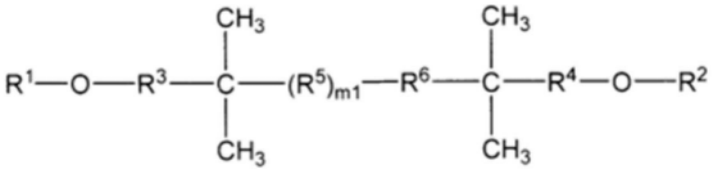
(C-1)

[0020] 式中,X各自独立地表示任选具有取代基的n价烃基;Y各自独立地表示任选具有取代基且包含双键的一价基团;Ar各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;Z各自独立地表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基。n表示1～3的整数;m表示1～100的整数。

[0021] [2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,Y表示丙烯酰基、甲基丙烯酰基和乙烯基苄基中的任一者。

[0022] [3]根据[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,(C)成分含有式(C-2)所示的化合物。

[0023] [化2]

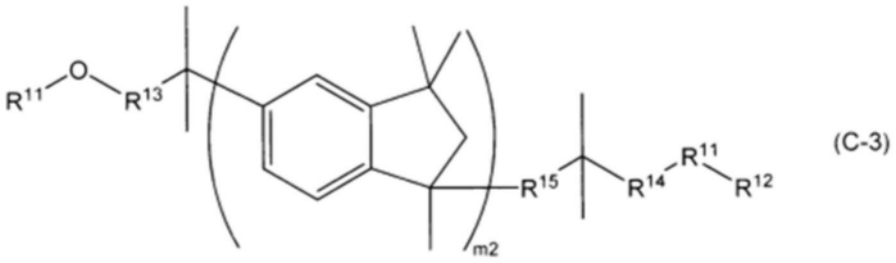
[0024] 

(C-2)

[0025] 式中,$R^1$和$R^2$各自独立地表示包含双键的一价基团;$R^3$和$R^4$各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;$R^5$各自独立地表示二价芳香族烃基;$R^6$表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基。m1表示1～100的整数。

[0026] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,(C)成分含有式(C-3)所示的化合物。

[0027] [化3]

[0028] 

(C-3)

[0029] 式中,$R^{11}$和$R^{12}$各自独立地表示包含双键的一价基团;$R^{13}$和$R^{14}$各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;$R^{15}$表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基。m2表示1～100的整数。

[0030] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(C)成分的含量为1质量%以上且25质量%以下。

[0031] [6][1]～[5]中任一项所述的树脂组合物,其还含有(D)无机填充材料。

[0032] [7]根据[1]～[6]中任一项所述的树脂组合物,其还含有(E)具有双键的化合物。

[0033] [8]根据[7]所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(E)成分的含量为1质量%以上且25质量%以下。

[0034] [9]根据[1]～[8]中任一项所述的树脂组合物,其还含有(F)固化剂。

[0035] [10]树脂片材,其包含支承体和树脂组合物层,所述树脂组合物层设置在该支承

体上,且包含[1]~[9]中任一项所述的树脂组合物。

[0036] [11]印刷布线板,其包含由[1]~[9]中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

[0037] [12]半导体装置,其包含[11]所述的印刷布线板。

[0038] 发明效果

[0039] 根据本发明,可提供熔融粘度低的树脂组合物,所述树脂组合物可获得介电特性低、导体层之间的密合性高、能够抑制去沾污处理后产生裂纹的固化物;包含该树脂组合物的树脂片材;具备使用该树脂组合物而形成的绝缘层的印刷布线板;以及半导体装置。

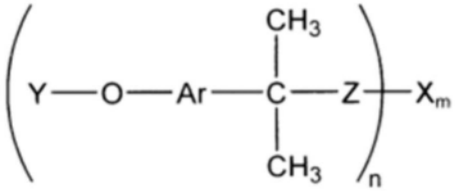
## 具体实施方式

[0040] 以下,针对本发明,根据其适合实施方式进行详细说明。其中,本发明不限定于下述实施方式和例示物,可以在不超出本发明的权利要求书及其均等范围的范围内任意变更来实施。

[0041] [树脂组合物]

[0042] 本发明的树脂组合物含有(A)环氧树脂、(B)活性酯化合物和(C)式(C-1)所示的化合物。本发明中,通过组合含有(A)成分、(B)成分和(C)成分,从而可获得熔融粘度低的树脂组合物,所述树脂组合物可获得介电特性低、导体层之间的密合性高、能够抑制去沾污处理后产生裂纹的固化物。另外,通常也可获得玻璃化转变温度高的固化物。

[0043] [化4]

[0044] 

(C-1)

[0045] 式中,X各自独立地表示任选具有取代基的n价烃基;Y各自独立地表示任选具有取代基且包含双键的一价基团;Ar各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;Z各自独立地表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基。n表示1~3的整数;m表示1~100的整数。

[0046] 树脂组合物中,可以与(A)~(C)成分组合,进一步包含任选成分。作为任选成分,可列举出例如(D)无机填充材料、(E)具有双键的化合物、(F)固化剂、(G)有机填充材料、(H)固化促进剂、(I)其它添加剂和(J)溶剂等。以下,针对树脂组合物中包含的各成分进行详细说明。

[0047] <(A)环氧树脂>

[0048] 树脂组合物含有(A)环氧树脂作为(A)成分。通过使树脂组合物含有(A)环氧树脂,从而可获得显示出良好的机械强度、绝缘可靠性的固化物。(A)环氧树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0049] 作为(A)环氧树脂,可列举出例如联二甲酚型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、叔丁基-邻苯二酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧

树脂、缩水甘油基环己烷型环氧树脂、烷基二缩水甘油醚型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、线型脂肪族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环式环氧树脂、杂环式环氧树脂、含有螺环的环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、苯酚苯并吡咯酮型环氧树脂等。环氧树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0050] 树脂组合物优选包含1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂作为(A)成分。从显著获得本发明的期望效果的观点出发,相对于(A)环氧树脂100质量%,1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂的比例优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、特别优选为70质量%以上。

[0051] 环氧树脂存在在20℃的温度下为液态的环氧树脂(以下有时称为“液态环氧树脂”)和在20℃的温度下为固态的环氧树脂(以下有时称为“固态环氧树脂”)。树脂组合物中,作为(A)成分,可以仅包含液态环氧树脂,也可以仅包含固态环氧树脂,还可以组合包含液态环氧树脂和固态环氧树脂。其中,从显著获得本发明效果的观点出发,优选组合包含液态环氧树脂和固态环氧树脂。

[0052] 作为液态环氧树脂,优选为1分子中具有2个以上环氧基的液态环氧树脂。

[0053] 作为液态环氧树脂,优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、萘型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、具有酯骨架的脂环式环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂和具有丁二烯结构的环氧树脂、缩水甘油基环己烷型环氧树脂、苯酚苯并吡咯酮型环氧树脂、烷基二缩水甘油醚型环氧树脂,更优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、萘型环氧树脂。

[0054] 作为液态环氧树脂的具体例,可列举出DIC公司制的“HP4032”、“HP4032D”、“HP4032SS”(萘型环氧树脂);三菱化学公司制的“828US”、“jER828EL”、“825”、“エピコート828EL”(双酚A型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER807”、“1750”(双酚F型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER152”(苯酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学公司制的“630”、“630LSD”(缩水甘油胺型环氧树脂);日铁化学&マテリアル公司制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合物);ナガセケムテックス公司制的“EX-721”(缩水甘油酯型环氧树脂);ダイセル公司制的“セロキサイド2021P”(具有酯骨架的脂环式环氧树脂);ダイセル公司制的“PB-3600”(具有丁二烯结构的环氧树脂);日铁化学&マテリアル公司制的“ZX1658”、“ZX1658GS”(液态1,4-缩水甘油基环己烷型环氧树脂);三菱化学公司制的“YED216D”(烷基二缩水甘油醚型环氧树脂)等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0055] 作为固态环氧树脂,优选为1分子中具有2个以上环氧基的固态环氧树脂,更优选为1分子中具有3个以上环氧基的固态环氧树脂,更优选为1分子中具有3个以上环氧基的芳香族系固态环氧树脂。

[0056] 作为固态环氧树脂,优选为联二甲酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘型四官能环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂,更优选为联苯型环氧树脂。

[0057] 作为固态环氧树脂的具体例,可列举出DIC公司制的“HP4032H”(萘型环氧树脂)、“HP-4700”、“HP-4710”(萘型四官能环氧树脂)、“N-690”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂)、“N-695”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂)、“HP-7200”、“HP-7200HH”、“HP-7200H”(二环戊二烯型环氧树脂)、“EXA-7311”、“EXA-7311-G3”、“EXA-7311-G4”、“EXA-7311-G4S”、“HP6000”、“HP6000L”(萘醚型环氧树脂);日本化药公司制的“EPPN-502H”(三酚型环氧树脂)、“NC7000L”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂)、“NC3000H”、“NC3000”、“NC3000L”、“NC3100”(联苯型环氧树脂);日铁化学&マテリアル公司制的“ESN475V”(萘型环氧树脂)、“ESN485”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX4000H”、“YL6121”(联苯型环氧树脂)、“YX4000HK”(联二甲酚型环氧树脂)、“YX8800”(蒽型环氧树脂);大阪气相化学公司制的“PG-100”、“CG-500”、三菱化学公司制的“YL7760”(双酚AF型环氧树脂)、“YL7800”(芴型环氧树脂)、“jER1010”(固态双酚A型环氧树脂)、“jER1031S”(四苯基乙烷型环氧树脂);日本化药公司制的“WHR-991S”(苯酚苯并吡咯酮型环氧树脂)等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0058] 作为(A)成分,在组合使用液态环氧树脂和固态环氧树脂的情况下,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1:0.1～1:20、更优选为1:0.15～1:10、特别优选为1:0.2～1:5。通过使液态环氧树脂与固态环氧树脂的量比处于该范围,从而能够显著获得本发明的期望效果。

[0059] (A)成分的环氧当量优选为50g/eq.～5000g/eq.、更优选为50g/eq.～3000g/eq.、进一步优选为80g/eq.～2000g/eq.、更进一步优选为110g/eq.～1000g/eq.。通过成为该范围,从而能够实现树脂组合物的固化物的交联密度充分的固化体。环氧当量是包含1当量环氧基的环氧树脂的质量。该环氧当量可按照JIS K7236进行测定。

[0060] 从显著获得本发明的期望效果的观点出发,(A)成分的重均分子量(Mw)优选为100～5000、更优选为150～3000、进一步优选为200～1500。环氧树脂的重均分子量是通过凝胶渗透色谱(GPC)法而测得的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0061] 从获得显示出良好的机械强度、绝缘可靠性的固化物的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(A)成分的含量优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上。上限优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下、特别优选为10质量%以下。

[0062] 需要说明的是,本发明中,树脂组合物中的各成分的含量只要没有另行明示就是将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时的值,不挥发成分是指树脂组合物中的除溶剂之外的不挥发成分整体。

[0063] 从获得显示出良好的机械强度、绝缘可靠性的固化物的观点出发,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(A)成分的含量优选为15质量%以上、更优选为20质量%以上、进一步优选为25质量%以上,且优选为45质量%以下、更优选为40质量%以下、进一步优选为35质量%以下。

[0064] 需要说明的是,本发明中,树脂组合物中的树脂成分表示树脂组合物的不挥发成分之中除(D)无机填充材料之外的成分。

[0065] <(B)活性酯系固化剂>

[0066] 树脂组合物含有(B)活性酯系固化剂作为(B)成分。作为该(B)成分的(B)活性酯系

固化剂不含符合上述(A)成分的物质。(B)活性酯系固化剂通常通过与(A)环氧树脂反应而形成键,能够使树脂组合物发生固化。通过在树脂组合物中组合含有(A)成分和(B)活性酯系固化剂,从而可获得剥离强度优异的固化物。(B)成分可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0067] 作为(B)活性酯系固化剂,通常优选使用苯酚酯类、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。该活性酯系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来获得。尤其是从提高耐热性的观点出发,优选为由羧酸化合物和羟基化合物得到的活性酯系固化剂,更优选为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系固化剂。作为羧酸化合物,可列举出例如苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四甲酸等。作为苯酚化合物或萘酚化合物,可列举出例如对苯二酚、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、邻苯二酚、α-萘酚、β-萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、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化合物、苯酚酚醛清漆等。此处,“二环戊二烯型联苯酚化合物”是指1分子二环戊二烯与2分子苯酚缩合而得到的联苯酚化合物。

[0068] 具体而言,作为(B)成分,可列举出二环戊二烯型活性酯系固化剂、包含萘结构的萘型活性酯系固化剂、包含苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯系固化剂、包含苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯系固化剂、作为苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯系固化剂、含磷活性酯系、包含苯乙烯基和萘结构的活性酯系固化剂等,优选为二环戊二烯型活性酯系固化剂、包含萘结构的萘型活性酯系固化剂。作为二环戊二烯型活性酯系固化剂,优选为包含二环戊二烯型联苯酚结构的活性酯系固化剂。“二环戊二烯型联苯酚结构”表示包含亚苯基-亚二环戊基-亚苯基的二价结构单元。

[0069] 作为(B)成分的市售品,作为包含二环戊二烯型联苯酚结构的活性酯系固化剂,可列举出“EXB9451”、“EXB9460”、“EXB9460S”、“EXB-8000L”、“EXB-8000L-65M”、“EXB-8000L-65TM”、“HPC-8000L-65TM”、“HPC-8000”、“HPC-8000-65T”、“HPC-8000H”、“HPC-8000H-65TM”(DIC公司制);作为包含萘结构的萘型活性酯系固化剂,可列举出“HP-B-8151-62T”、“EXB-8100L-65T”、“EXB-8150-60T”、“EXB-8150-62T”、“EXB-9416-70BK”、“HPC-8150-60T”、“HPC-8150-62T”、“EXB-8”(DIC公司制);作为含磷活性酯系固化剂,可列举出“EXB9401”(DIC公司制);作为包含苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯系固化剂,可列举出“DC808”(三菱化学公司制);作为包含苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯系固化剂,可列举出“YLH1026”(三菱化学公司制);关于作为苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯系固化剂,可列举出“DC808”(三菱化学公司制);关于作为苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯系固化剂,可列举出“YLH1026”(三菱化学公司制)、“YLH1030”(三菱化学公司制)、“YLH1048”(三菱化学公司制)、“EXB-8500-65T”(DIC公司制);作为包含苯乙烯基和萘结构的活性酯系固化剂,可列举出“PC1300-02-65MA”(エア・ウォーター公司制)等。

[0070] 从获得能够降低介电损耗角正切且剥离强度优异的固化物的观点出发,(B)成分的活性酯基当量优选为50g/eq.～500g/eq.、更优选为50g/eq.～400g/eq.、进一步优选为100g/eq.～300g/eq.。活性酯基当量是包含1当量活性酯基的活性酯系固化剂的质量。

[0071] (A)环氧树脂与(B)活性酯系固化剂的量比以[活性酯系固化剂的活性基的总数]/[环氧树脂的环氧基的总数]的比率计,优选为0.01以上、更优选为0.3以上、进一步优选为0.5以上,且优选为5以下、更优选为4以下、进一步优选为3以下。此处,“环氧树脂的环氧基数”是指将树脂组合物中存在的环氧树脂的不挥发成分的质量除以环氧当量而得到的值全部合计而得到的值。另外,“活性酯系固化剂的活性基数”是指将树脂组合物中存在的活性酯系固化剂的不挥发成分的质量除以活性酯基当量而得到的值全部合计而得到的值。通过将环氧树脂与活性酯系固化剂的量比设为该范围内,从而能够显著地获得本发明的效果。

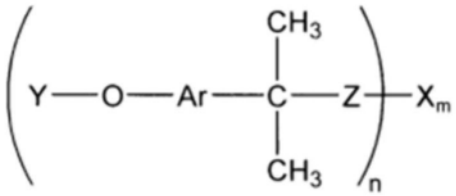
[0072] 从获得剥离强度优异的固化物的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(B)成分的含量优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上。另外,上限优选为25质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下。

[0073] 从获得剥离强度优异的固化物的观点出发,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(B)成分的含量优选为20质量%以上、更优选为30质量%以上、进一步优选为35质量%以上,且优选为55质量%以下、更优选为50质量%以下、进一步优选为45质量%以下。

[0074] <(C)式(C-1)所示的化合物>

[0075] 树脂组合物含有式(C-1)所示的化合物作为(C)成分。作为该(C)成分的(C)式(C-1)所示的化合物不包括符合上述(A)~(B)成分的物质。通过使树脂组合物含有(C)成分,从而可获得介电特性低、导体层之间的密合性高、能够抑制去沾污处理后产生裂纹的固化物。(C)成分可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0076] [化5]

[0077] 

(C-1)

[0078] 式中,X各自独立地表示任选具有取代基的n价烃基;Y各自独立地表示任选具有取代基且包含双键的一价基团;Ar各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;Z各自独立地表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基。n表示1~3的整数;m表示1~100的整数。

[0079] n表示1~3的整数,优选表示2或3,更优选表示2。

[0080] X各自独立地表示任选具有取代基的n价烃基,n价烃基是指从烃化合物中去除n个氢原子而得到的基团。具体而言,表示一价烃基、二价烃基或三价烃基。详细而言,一价烃基是指从烃化合物中去除1个氢原子而得到的基团,二价烃基是指从烃化合物中去除2个氢原子而得到的基团,三价烃基是指从烃化合物中去除3个氢原子而得到的基团。作为烃基,可列举出例如后述脂肪族基和芳香族基团之中仅包含碳原子和氢原子的基团。本说明书中,有时将仅包含碳原子和氢原子的脂肪族基团称为“脂肪族烃基”,将仅包含碳原子和氢原子的芳香族基团称为“芳香族烃基”。

[0081] n价烃基的碳原子数优选为2以上、更优选为5以上、进一步优选为10以上,且优选为50以下、更优选为40以下、进一步优选为30以下或20以下。该碳原子数不包括取代基的碳

原子数。

[0082] 作为脂肪族烃基,可以为直链状、支链状或环状中的任一者。作为脂肪族烃基,可列举出例如任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的烯基等一价脂肪族烃基;任选具有取代基的亚烷基、任选具有取代基的亚烯基等二价脂肪族烃基等。脂肪族烃基的碳原子数与n价烃基相同,该碳原子数不包括取代基的碳原子数。

[0083] 作为烷基,可列举出例如甲基、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、环己基。

[0084] 作为烯基,可列举出例如乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、丁烯基、仲丁烯基、异丁烯基、叔丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基。

[0085] 作为亚烷基,可列举出例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基等。

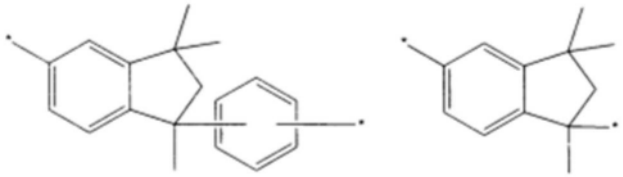
[0086] 作为亚烯基,可列举出例如亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基、亚戊烯基、亚己烯基等。

[0087] 作为芳香族烃基,可列举出任选具有取代基的芳基等一价芳香族烃基;任选具有取代基的亚芳基等二价芳香族烃基等。芳香族烃基的碳原子数优选为5以上、更优选为10以上,且优选为50以下、更优选为40以下、进一步优选为30以下或20以下。该碳原子数不包括取代基的碳原子数。

[0088] 作为芳基,可列举出苯基、萘基、蒽基等。

[0089] 作为亚芳基,可列举出例如亚苯基、亚萘基、茚满二基、包含茚满二基-亚苯基的基、式(c1)所示的基团、式(c2)所示的基团等,优选为茚满二基、包含茚满二基-亚苯基的基团、式(c1)所示的基团、式(c2)所示的基团,更优选为包含茚满二基-亚苯基的基团、式(c1)所示的基团、式(c2)所示的基团,进一步优选为式(c2)所示的基团。式中,“*”表示连接键。

[0090] [化6]

[0091] 

(c1) (c2)

[0092] n价烃基任选具有取代基。作为取代基,可列举出例如卤素原子、-OH、-O-$C_{1-6}$烷基、-N($C_{1-10}$烷基)$_2$、$C_{1-20}$烷基、$C_{2-30}$烯基、$C_{2-30}$炔基、$C_{6-10}$芳基、-$NH_2$、-CN、-C(O)O-$C_{1-10}$烷基、-COOH、-C(O)H、-$NO_2$等。其中,作为取代基,优选为$C_{1-20}$烷基,更优选为$C_{1-10}$烷基,进一步优选为$C_{1-3}$烷基,特别优选为甲基。此处,“$C_{p-q}$”(p和q为正整数,满足p<q。)这一术语表示紧接着该术语后记载的有机基团的碳原子数为p~q。例如,“$C_{1-10}$烷基”这一表述表示碳原子数1~10的烷基。这些取代基任选相互键合而形成环,环结构也包括螺环、稠环。

[0093] 作为式(C-1)中的X,优选表示任选具有取代基的二价芳香族烃基,更优选表示亚芳基,进一步优选为茚满二基、包含茚满二基-亚苯基的基团、式(c1)所示的基团或式(c2)所示的基团,更进一步优选为茚满二基、式(c1)所示的基团或式(c2)所示的基团,特别优选为式(c2)所示的基团。

[0094] Y各自独立地表示任选具有取代基且包含双键的一价基团。包含双键的一价基团可以使用具有碳-碳双键、碳-氧双键和2个以上这些双键的基团。碳-碳双键和碳-氧双键可

以具有多个。

[0095] 作为包含双键的一价基团,可列举出例如乙烯基、烯丙基、乙烯基苄基、苯乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、富马酰基、马来酰基、羰基等。乙烯基苄基优选为邻乙烯基苄基、间乙烯基苄基和对乙烯基苄基中的任一者,优选为对乙烯基苄基。包含双键的一价基团任选具有取代基。作为取代基,与X表示的n价烃基任选具有的取代基相同。

[0096] 其中,作为Y,优选表示丙烯酰基、甲基丙烯酰基和乙烯基苄基中的任一者,更优选表示甲基丙烯酰基。

[0097] Ar各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基。二价芳香族烃基优选为碳原子数6～20,更优选为碳原子数6～15,进一步优选为碳原子数6～10。该碳原子数不包括作为取代基的烷基的碳原子数。

[0098] 作为二价芳香族烃基,可列举出例如亚芳基等。作为亚芳基,可列举出例如亚苯基、亚萘基、茚满二基、包含茚满二基-亚苯基的基团等,优选为亚苯基。

[0099] 关于作为取代基的任选相同或不同的两个烷基,优选为碳原子数1～12的烷基,更优选为碳原子数1～10的烷基,进一步优选为碳原子数1～6的烷基,更进一步优选为碳原子数1～3的烷基,特别优选为甲基。作为取代基,任选相同或不同,从显著获得本发明效果的观点出发,优选相同。

[0100] 关于Ar作为取代基而具有的两个烷基的键合位置,以与式(C-1)中的氧原子键合的部位作为基准,可以为邻位、间位和对位中的任一者,从显著获得本发明效果的观点出发,两个烷基优选均在邻位键合。

[0101] Z各自独立地表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基。二价芳香族烃基优选为碳原子数6～20,更优选为碳原子数6～15,进一步优选为碳原子数6～10。该碳原子数不包括作为取代基的碳原子数。

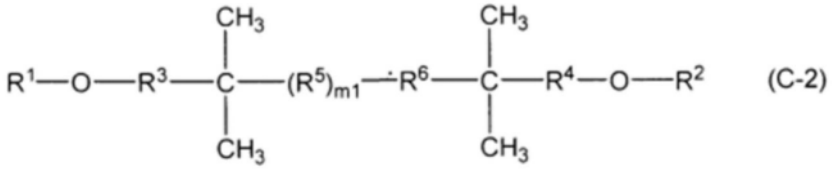
[0102] 作为二价芳香族烃基,可列举出例如亚芳基等。作为亚芳基,可列举出例如亚苯基、亚萘基等,优选为亚苯基。二价芳香族烃基任选具有取代基。作为取代基,与X表示的n价烃基任选具有的取代基相同。

[0103] 作为Z,n表示2或3时,多个Z之中的至少1个优选表示任选具有取代基的二价芳香族烃基。

[0104] m表示1～100的整数,优选表示1～50的整数,更优选表示1～30的整数,进一步优选表示1～20的整数。

[0105] 式(C-1)所示的化合物优选为式(C-2)所示的化合物。

[0106] [化7]

[0107] 

(C-2)

[0108] 式中,$R^1$和$R^2$各自独立地表示包含双键的一价基团;$R^3$和$R^4$各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;$R^5$各自独立地表示二价芳香族烃基;$R^6$表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基。m1表示1～100的整数。

[0109] $R^1$和$R^2$各自独立地表示包含双键的一价基团,与式(C-1)中的Y相同。

[0110] $R^3$和$R^4$各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基,与式(C-1)中的Ar相同。

[0111] $R^5$各自独立地表示二价芳香族烃基。二价芳香族烃基任选具有取代基。作为取代基,与式(C-1)中的X任选具有的取代基相同。二价芳香族烃基的碳原子数优选为5以上、更优选为10以上,且优选为50以下、更优选为40以下、进一步优选为30以下或20以下。该碳原子数不包括取代基的碳原子数。

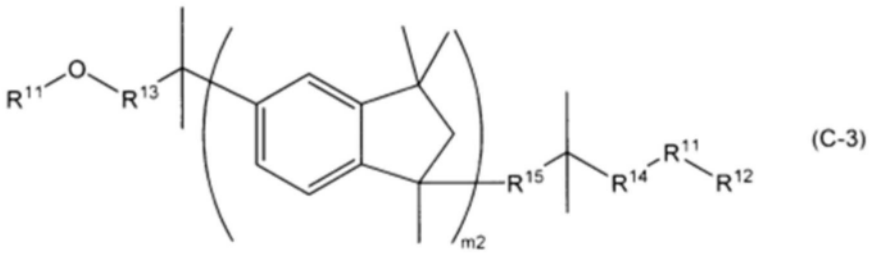
[0112] 作为二价芳香族烃基,可列举出亚芳基等。作为亚芳基,可列举出例如亚苯基、亚萘基、茚满二基、包含茚满二基-亚苯基的基团、式(c1)所示的基团、式(c2)所示的基团等,优选为茚满二基、包含茚满二基-亚苯基的基团、式(c1)所示的基团、式(c2)所示的基团,更优选为茚满二基、式(c2)所示的基团,进一步优选为式(c2)所示的基团。

[0113] $R^6$表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基,与式(C-1)中的Z相同。

[0114] m1表示1～100的整数,与式(C-1)中的m相同。

[0115] 式(C-1)所示的化合物优选为式(C-3)所示的化合物。

[0116] [化8]

[0117] 

(C-3)

[0118] 式中,$R^{11}$和$R^{12}$各自独立地表示包含双键的一价基团;$R^{13}$和$R^{14}$各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基;$R^{15}$表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基。m2表示1～100的整数。

[0119] $R^{11}$和$R^{12}$各自独立地表示包含双键的一价基团,与式(C-1)中的Y相同。

[0120] $R^{13}$和$R^{14}$各自独立地表示具有任选相同或不同的两个烷基作为取代基的二价芳香族烃基,与式(C-1)中的Ar相同。

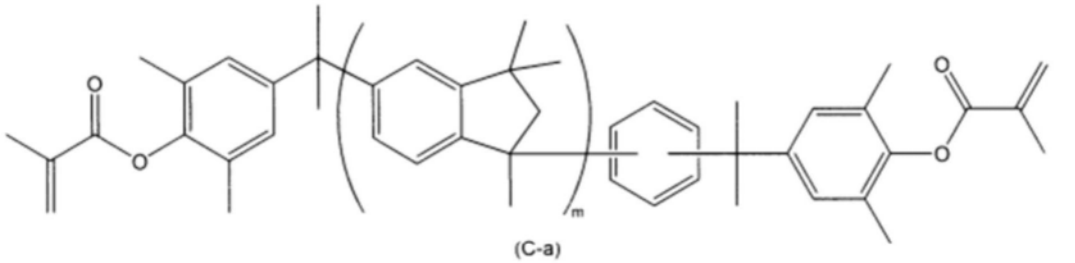
[0121] $R^{15}$表示单键或任选具有取代基的二价芳香族烃基,与式(C-1)中的Z所表示的二价芳香族烃基相同。

[0122] m2表示1～100的整数,与式(C-1)中的m相同。

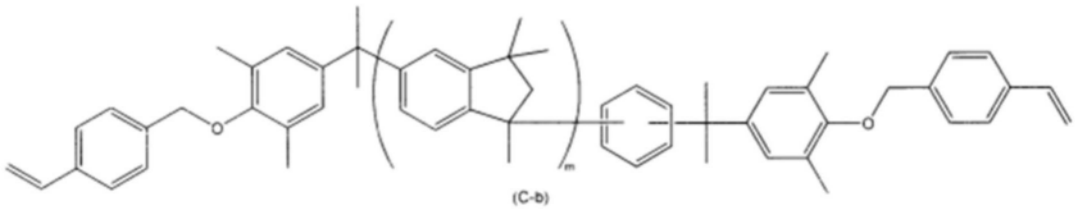
[0123] 作为(C)成分的具体例,可列举出以下的(C-a)～(C-b)的化合物。其中,(C)成分不限定于这些具体例。式中,m各自独立地表示1～100的整数。

[0124] [化9]

[0125]



(C-a)



(C-b)

[0126] (C)成分可以使用通过公知方法而合成的物质。(C)成分的合成可通过例如国际公开第2023/008079号记载的方法来进行。

[0127] 从显著获得本发明效果的观点出发,(C)成分的重均分子量优选为500以上、更优选为1000以上、进一步优选为1500以上,且优选为50000以下、更优选为10000以下、进一步优选为5000以下。

[0128] 从显著获得本发明效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(C)成分的含量优选为1质量%以上、更优选为2质量%以上、进一步优选为2.5质量%以上。上限优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、特别优选为5质量%以下。

[0129] 从获得显示出良好的机械强度、绝缘可靠性的固化物的观点出发,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(C)成分的含量优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上,且优选为25质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下。

[0130] 将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时的(C)成分的含量设为c1,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时的(B)成分的含量设为b1时,b1/c1优选为0.5以上、更优选为1以上、进一步优选为1.5以上,且优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为5以下。通过调整(B)成分和(C)成分的含量以使得b1/c1成为该范围内,从而能够显著获得本发明的效果。

[0131] <(D)无机填充材料>

[0132] 树脂组合物中,作为任选成分,可以还含有(D)无机填充材料。通过使树脂组合物含有(D)无机填充材料,从而能够得到介电特性低的固化物。(D)无机填充材料通常以颗粒状态包含在树脂组合物内。(D)成分可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0133] 作为(D)无机填充材料的材料,使用无机化合物。作为(D)无机填充材料的材料,可列举出例如二氧化硅、氧化铝、玻璃、堇青石、硅氧化物、硫酸钡、碳酸钡、滑石、粘土、云母粉、氧化锌、水滑石、勃姆石、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、碳酸锶、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、氧化锆、钛酸钡、钛酸锆酸钡、锆酸钡、锆酸钙、磷酸锆和磷酸钨酸锆等。这些之中,特别适合为二氧化硅。作为二氧化硅,可列举出例如无定形二氧化硅、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。另外,作为二氧化硅,优选为球形二氧化硅。

[0134] 作为(D)无机填充材料的市售品,可列举出例如日铁化学&マテリアル公司制的

“SP60-05”、“SP507-05”;アドマテックス公司制的“YC100C”、“YA050C”、“YA050C-MJE”、“YA010C”、“SC2500SQ”、“SO-C4”、“SO-C2”、“SO-C1”;デンカ公司制的“UFP-30”、“DAW-03”、“FB-105FD”;トクヤマ公司制的“シルフィルNSS-3N”、“シルフィルNSS-4N”、“シルフィルNSS-5N”;太平洋水泥公司制的“セルスフィアーズ”、“MGH-005”等。

[0135] (D)无机填充材料的平均粒径优选为0.01μm以上、更优选为0.1μm以上、进一步优选为0.3μm以上,且优选为10μm以下、更优选为5μm以下、进一步优选为3μm以下。

[0136] (D)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,可通过利用激光衍射散射式粒径分布测定装置,按照体积基准来制作无机填充材料的粒径分布,并将其中值粒径作为平均粒径来测定。测定样品可以使用将无机填充材料100mg、甲乙酮10g称量至管瓶中并利用超声波使其分散10分钟而得到的样品。针对测定样品,可以使用激光衍射式粒径分布测定装置,将使用光源波长设为蓝色和红色,利用流动池方式来测定无机填充材料的体积基准的粒径分布,根据所得粒径分布以中值粒径的形式来计算平均粒径。作为激光衍射式粒径分布测定装置,可列举出例如堀场制作所公司制的“LA-960”等。

[0137] (D)无机填充材料的BET比表面积优选为0.1$m^2$/g以上、更优选为0.5$m^2$/g以上、进一步优选为1$m^2$/g以上,且优选为100$m^2$/g以下、更优选为70$m^2$/g以下、进一步优选为40$m^2$/g以下。

[0138] (D)无机填充材料的比表面积可如下测定:按照BET法,使用比表面积测定装置(マウンテック公司制的Macsorb HM-1210),使氮气吸附至试样表面,使用BET多点法来计算比表面积,由此测定。

[0139] 从提高耐湿性和分散性的观点出发,(D)无机填充材料优选利用表面处理剂进行了处理。作为表面处理剂,可列举出例如含氟的硅烷偶联剂、氨基硅烷系偶联剂、环氧硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、烷氧基硅烷、有机硅氮烷化合物、钛酸酯系偶联剂等。表面处理剂可以单独使用1种,也可以任意组合使用2种以上。

[0140] 作为表面处理剂的市售品,可列举出例如信越化学工业公司制的“KBM403”(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制的“KBM803”(3-巯基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制的“KBE903”(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业公司制的“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制的“SZ-31”(六甲基二硅氮烷)、信越化学工业公司制的“KBM103”(苯基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制的“KBM-4803”(长链环氧型硅烷偶联剂)、信越化学工业公司制的“KBM-7103”(3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷)等。

[0141] 从提高无机填充材料的分散性的观点出发,利用表面处理剂进行表面处理的程度优选落入特定范围内。具体而言,无机填充材料100质量%优选利用0.2质量%～5质量%的表面处理剂进行了表面处理,更优选利用0.2质量%～3质量%的表面处理剂进行了表面处理,进一步优选利用0.3质量%～2质量%的表面处理剂进行了表面处理。

[0142] 利用表面处理剂进行表面处理的程度可根据无机填充材料的每单位表面积的碳量进行评价。从提高无机填充材料的分散性的观点出发,无机填充材料的每单位表面积的碳量优选为0.02mg/$m^2$以上,更优选为0.1mg/$m^2$以上,进一步优选为0.2mg/$m^2$以上。另一方面,从防止树脂组合物的熔融粘度上升的观点出发,优选为1.0mg/$m^2$以下,更优选为0.8mg/

$m^2$以下,进一步优选为0.5mg/$m^2$以下。

[0143] (D)无机填充材料的每单位表面积的碳量可通过将表面处理后的无机填充材料利用溶剂(例如甲乙酮(MEK))进行清洗处理后再测定。具体而言,将作为溶剂而言充分量的MEK添加至利用表面处理剂进行了表面处理的无机填充材料中,在25℃下超声波清洗5分钟。可以去除上清液并使固体成分干燥后,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,可以使用堀场制作所公司制的“EMIA-320V”等。

[0144] 另外,利用表面处理剂进行表面处理的程度可根据无机填充材料的每单位质量的碳量来评价。无机填充材料的每单位质量的碳量优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,另外,优选为1.0质量%以下,更优选为0.8质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下。(D)无机填充材料的每单位质量的碳量可以与(D)无机填充材料的每单位表面积的碳量同样地使用碳分析计进行测定。

[0145] 将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(D)无机填充材料的含量优选为60质量%以上、更优选为65质量%以上、特别优选为70质量%以上,且优选为90质量%以下、更优选为85质量%以下、特别优选为80质量%以下。

[0146] <(E)具有双键的化合物>

[0147] 树脂组合物中,作为任选成分,可以含有(E)具有双键的化合物。作为该(E)成分的(E)具有双键的化合物不包括符合上述(A)~(D)成分的物质。(E)成分可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0148] (E)成分可以使用具有碳-碳双键的化合物,(E)成分中可以具有多个碳-碳双键。碳-碳双键优选以自由基聚合性不饱和基团的形式来存在。因而,(E)成分优选为具有自由基聚合性不饱和基团的自由基聚合性化合物。作为该自由基聚合性不饱和基团,可列举出例如包含烯属双键的基团。

[0149] 作为自由基聚合性不饱和基团,可列举出例如乙烯基、烯丙基、乙烯基苯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、富马酰基、马来酰基。(E)成分所包含的自由基聚合性不饱和基团的数量通常为1个以上、优选为2个以上。(E)成分包含2个以上的自由基聚合性不饱和基团时,这些2个以上的自由基聚合性不饱和基团可以相同也可以不同。

[0150] 作为(E)成分,可列举出例如烯丙基系自由基聚合性化合物、(甲基)丙烯酸系自由基聚合性化合物、苯乙烯系自由基聚合性化合物、马来酰亚胺系自由基聚合性化合物等。其中,优选为苯乙烯系自由基聚合性化合物、马来酰亚胺系自由基聚合性化合物。

[0151] 烯丙基系自由基聚合性化合物例如为具有1个以上、优选为具有2个以上烯丙基的化合物。作为烯丙基系自由基聚合性化合物,可列举出例如联苯酸二烯丙酯、偏苯三甲酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、2,6-萘二羧酸二烯丙酯、2,3-萘羧酸二烯丙酯等芳香族羧酸烯丙酯化合物;1,3,5-三烯丙基异氰脲酸酯、1,3-二烯丙基-5-缩水甘油基异氰脲酸酯等异氰脲酸烯丙酯化合物;2,2-双[3-烯丙基-4-(缩水甘油氧基)苯基]丙烷等含有环氧基的芳香族烯丙基化合物;双[3-烯丙基-4-(3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪-3-基)苯基]甲烷等含有苯并噁嗪的芳香族烯丙基化合物;1,3,5-三烯丙基醚苯等含醚的芳香族烯丙基化合物;二烯丙基二苯基硅烷等烯丙基硅烷化合物;分别包含多个苯环和烯丙基的树脂等。作为烯丙基系自由基聚合性化合物的市售品,可列举出例如日本化成公司制的“TAIC”(1,3,5-三烯丙基异氰脲酸酯)、日触テクノファイン化学

公司制的“DAD”(联苯酸二烯丙酯)、富士胶片和光纯药公司制的“TRIAM-705”(偏苯三甲酸三烯丙酯)、日触テクノファイン化学公司制的“DAND”(2,3-萘羧酸二烯丙酯)、四国化成工业公司制的“ALP-d”(双[3-烯丙基-4-(3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪-3-基)苯基]甲烷)、日本化药公司制的“RE-810NM”(2,2-双[3-烯丙基-4-(缩水甘油氧基)苯基]丙烷)、四国化成工业公司制的“DA-MGIC”(1,3-二烯丙基-5-缩水甘油基异氰脲酸酯)、DIC公司制的“NE-V-1100-70T”(分别包含多个苯环和烯丙基的树脂)等。

[0152] (甲基)丙烯酸系自由基聚合性化合物例如为具有1个以上、优选为具有2个以上的丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基的化合物。作为(甲基)丙烯酸系自由基聚合性化合物,可列举出例如环己烷-1,4-二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷-1,3-二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等低分子量(分子量小于1000)的脂肪族(甲基)丙烯酸酯化合物;二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、3,6-二氧杂-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、9,9-双[4-(2-丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯等低分子量(分子量小于1000)的含醚的(甲基)丙烯酸酯化合物;三(3-羟基丙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯等低分子量(分子量小于1000)的含有异氰脲酸酯的(甲基)丙烯酸酯化合物;(甲基)丙烯酸类改性聚苯醚树脂等高分子量(分子量为1000以上)的丙烯酸酯化合物等。作为(甲基)丙烯酸系自由基聚合性化合物的市售品,可列举出例如新中村化学工业公司制的“A-DOG”(二噁烷二醇二丙烯酸酯)、共荣社化学公司制的“DCP-A”(三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯)、“DCP”(三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯)、日本化药公司的“KAYARAD R-684”(三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯)、“KAYARAD R-604”(二噁烷二醇二丙烯酸酯)、SABIC公司制的“SA9000”、“SA9000-111”(甲基丙烯酸类改性聚苯醚)等。

[0153] 苯乙烯系自由基聚合性化合物例如为具有与芳香族碳原子直接键合的1个以上、优选2个以上的乙烯基的化合物。作为苯乙烯系自由基聚合性化合物,可列举出例如二乙烯基苯、2,4-二乙烯基甲苯、2,6-二乙烯基萘、1,4-二乙烯基萘、4,4’-二乙烯基联苯、1,2-双(4-乙烯基苯基)乙烷、2,2-双(4-乙烯基苯基)丙烷、双(4-乙烯基苯基)醚等低分子量(分子量小于1000)的苯乙烯系化合物;乙烯基苄基改性聚苯醚树脂、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物等高分子量(分子量为1000以上)的苯乙烯系化合物等。作为苯乙烯系自由基聚合性化合物的市售品,可列举出例如日铁化学&マテリアル公司制的“ODV-XET(X03)”、“ODV-XET(X04)”、“ODV-XET(X05)”(苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)、三菱瓦斯化学公司制的“OPE-2St 1200”、“OPE-2St 2200”(乙烯基苄基改性聚苯醚树脂)。

[0154] 马来酰亚胺系自由基聚合性化合物例如为具有1个以上、优选为具有2个以上的马来酰亚胺基(2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-基)的化合物。马来酰亚胺系自由基聚合性化合物可以为包含脂肪族胺骨架的脂肪族马来酰亚胺化合物,也可以为包含芳香族胺骨架的芳香族马来酰亚胺化合物。作为马来酰亚胺系自由基聚合性化合物的市售品,可列举出

例如“BMI-3000J”、“BMI-5000”、“BMI-1400”、“BMI-1500”、“BMI-1700”、“BMI-689”(均为Designer Molecules Inc.公司制)、“SLK6895-T90”、“SLK-6895”、“SLK-1500”(均为信越化学工业公司制)、“MIR-3000-70MT”(日本化药公司制)、“BMI-4000”(大和化成公司制)、“BMI-80”(ケイアイ化成公司制)等。另外,作为马来酰亚胺系自由基聚合性化合物,可以使用发明协会公开技报公技编号2020-500211号中公开的马来酰亚胺树脂(含有茚满环骨架的马来酰亚胺化合物)。

[0155] (E)成分的烯属不饱和键当量优选为20g/eq.～3,000g/eq.、更优选为50g/eq.～2,500g/eq.、进一步优选为70g/eq.～2,000g/eq.、特别优选为90g/eq.～1,500g/eq.。烯属不饱和键当量表示每1当量烯属不饱和键的自由基聚合性化合物的质量。

[0156] (E)成分的重均分子量优选为40,000以下、更优选为10,000以下、进一步优选为5,000以下、特别优选为3,000以下。下限没有特别限定,例如可以设为150以上等。重均分子量可利用凝胶渗透色谱(GPC)法,以聚苯乙烯换算值的形式进行测定。

[0157] 从显著获得本发明的期望效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(E)成分的含量优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为1.5质量%以上,其上限优选为8质量%以下、更优选为5质量%以下、进一步优选为3质量%以下。

[0158] 从显著获得本发明的期望效果的观点、例如获得玻璃化转变温度高的固化物的观点出发,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(E)成分的含量优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上,且优选为25质量%以下、更优选为20质量%以下、进一步优选为15质量%以下或10质量%以下。

[0159] <(F)固化剂>

[0160] 树脂组合物中,作为任选成分,可以还含有(F)固化剂。作为该(F)成分的(F)固化剂不包括符合上述(A)～(E)成分的物质。作为(F)固化剂,可以使用能够与(A)成分反应而使树脂组合物发生固化这一功能的化合物,可列举出例如苯酚系固化剂、萘酚系固化剂、碳二亚胺系固化剂、苯并噁嗪系固化剂、氰酸酯系固化剂等。其中,从显著获得本发明效果的观点出发,(F)固化剂优选包含苯酚系固化剂。(F)固化剂可以单独使用1种,或者,也可以组合使用2种以上。

[0161] 作为苯酚系固化剂和萘酚系固化剂,从耐热性和耐水性的观点出发,优选为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。另外,从与导体层的密合性的观点出发,优选为含氮苯酚系固化剂,更优选为含有三嗪骨架的苯酚系固化剂。

[0162] 作为苯酚系固化剂和萘酚系固化剂的具体例,可列举出例如明和化成公司制的“MEH-7700”、“MEH-7810”、“MEH-7851”、日本化药公司制的“NHN”、“CBN”、“GPH”、新日铁住金化学公司制的“SN170”、“SN180”、“SN190”、“SN475”、“SN485”、“SN495”、“SN-495V”、“SN375”、“SN395”、DIC公司制的“TD-2090”、“LA-7052”、“LA-7054”、“LA-1356”、“LA3018-50P”、“EXB-9500”、“KA-1163”等。

[0163] 碳二亚胺系固化剂为在1分子中具有1个以上碳二亚胺基(-N＝C＝N-)的化合物,碳二亚胺系固化剂优选为在1分子中具有2个以上碳二亚胺基的化合物。

[0164] 作为碳二亚胺系固化剂的具体例,作为市售的碳二亚胺系固化剂,可列举出例如日清纺化学公司制的カルボジライトV-03(碳二亚胺基当量:216g/eq.、V-05(碳二亚胺基当

量:262g/eq.)、V-07(碳二亚胺基当量:200g/eq.);V-09(碳二亚胺基当量:200g/eq.);ランクセス公司制的スタバクゾールP(碳二亚胺基当量:302g/eq.)。

[0165] 作为苯并噁嗪系固化剂的具体例,可列举出昭和高分子公司制的“HFB2006M”、四国化成工业公司制的“P-d”、“F-a”。

[0166] 作为氰酸酯系固化剂,可列举出例如双酚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-氰酸酯基)苯基丙烷、1,1-双(4-氰酸酯基苯基甲烷)、双(4-氰酸酯基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰酸酯基苯基-1-(甲基乙叉基))苯、双(4-氰酸酯基苯基)硫醚和双(4-氰酸酯基苯基)醚等二官能氰酸酯树脂;由苯酚酚醛清漆和甲酚酚醛清漆等衍生的多官能氰酸酯树脂、这些氰酸酯树脂进行部分三嗪化而得到的预聚物等。作为氰酸酯系固化剂的具体例,可列举出arxada公司制的“PT30”和“PT60”(苯酚酚醛清漆型多官能氰酸酯树脂)、“ULL-950S”(多官能氰酸酯树脂)、“BA230”、“BA230S75”(双酚A二氰酸酯的一部分或全部经三嗪化而形成了三聚物的预聚物)等。

[0167] (A)成分与(F)成分的量比以[(A)成分的环氧基的总数]:[(F)成分的活性基团的总数]的比率计优选为1:0.01~1:10的范围,更优选为1:0.05~1:8,进一步优选为1:0.08~1:5。此处,“环氧树脂的环氧基的总数”是指将树脂组合物中存在的(A)成分的不挥发成分的质量除以环氧当量而得到的值全部合计而得到的值。另外,“(F)成分的活性基团的总数”是指将树脂组合物中存在的(F)成分的不挥发成分的质量除以活性基团当量而得到的值全部合计而得到的值。作为(F)成分,通过将其与(A)成分的量比设为该范围内,从而能够显著获得本发明的效果。

[0168] (A)成分与(B)成分和(F)成分的量比以[(A)成分的环氧基的总数]:[(B)成分和(F)成分的活性基团的总数]的比率计优选为1:0.01~1:10的范围,更优选为1:0.3~1:5,进一步优选为1:0.4~1:4。此处,“(B)成分和(F)成分的活性基团的总数”是指将树脂组合物中存在的(B)成分和(F)成分的不挥发成分的质量除以活性基团当量而得到的值全部合计而得到的值。通过将(A)成分与(B)成分和(F)成分的量比设为该范围内,从而能够显著获得本发明的效果。

[0169] 从显著获得本发明的期望效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(F)成分的含量优选为0.5质量%以上、进一步优选为1质量%以上、更优选为1.5质量%以上。上限优选为5质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。

[0170] 从显著获得本发明的期望效果的观点出发,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(F)成分的含量优选为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上,且优选为20质量%以下、更优选为15质量%以下、进一步优选为10质量%以下。

[0171] <(G)有机填充材料>

[0172] 树脂组合物中,作为任选成分,可以还含有作为(G)成分的有机填充材料。作为该(G)成分的(G)有机填充材料不包括符合上述(A)~(F)成分的物质。(G)成分可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0173] (G)成分在树脂组合物中以颗粒状形态来存在。作为(G)成分,可列举出例如橡胶颗粒、聚酰胺微粒、有机硅颗粒、核-壳型颗粒等,在本发明中,从显著获得本发明的期望效

果的观点出发,优选使用橡胶颗粒和核-壳型颗粒中的任一者,更优选使用橡胶颗粒。

[0174] 作为橡胶颗粒中包含的橡胶成分,可列举出例如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、异戊二烯-异丁烯共聚物、异丁烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物等烯烃系热塑性弹性体;聚(甲基)丙烯酸丙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、聚(甲基)丙烯酸环己酯、聚(甲基)丙烯酸辛酯等丙烯酸系热塑性弹性体等热塑性弹性体,优选为烯烃系热塑性弹性体,更优选为苯乙烯-丁二烯共聚物。进而,橡胶成分可以混合有聚有机硅氧烷橡胶等有机硅系橡胶。橡胶颗粒中包含的橡胶成分的玻璃化转变温度例如为0℃以下,优选为-10℃以下,更优选为-20℃以下,进一步优选为-30℃以下。

[0175] 作为橡胶颗粒,可以使用市售品,可列举出例如ダウ・ケミカル日本公司制的“EXL2655”、アイカ工业公司制的“AC3401N”、“AC3816N”等。

[0176] 核-壳型颗粒是由包含上述列举那样的橡胶成分的核颗粒和覆盖该核颗粒的1层以上的壳部构成的颗粒状有机填充材料。进而,核-壳型颗粒优选为由包含上述列举那样的橡胶成分的核颗粒和使能够与核颗粒中包含的橡胶成分共聚的单体成分发生接枝共聚而得到的壳部构成的核-壳型接枝共聚物颗粒。此处提及的核-壳型未必仅是指核颗粒与壳部能够明确区分的物质,也包括核颗粒与壳部的边界不明显的物质,核颗粒可以未被壳部完全覆盖。

[0177] 橡胶成分在核-壳型接枝共聚物颗粒中优选含有40质量%以上,更优选含有50质量%以上,进一步优选含有60质量%以上。核-壳型接枝共聚物颗粒中的橡胶成分的含量上限没有特别限定,从利用壳部充分覆盖核颗粒的观点出发,例如优选为95质量%以下、90质量%。

[0178] 作为形成核-壳型接枝共聚物颗粒的壳部的单体成分,可列举出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸;N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺等N-取代马来酰亚胺;马来酰亚胺;马来酸、衣康酸等α,β-不饱和羧酸;苯乙烯、4-乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯等芳香族乙烯基化合物;(甲基)丙烯腈等,优选为(甲基)丙烯酸酯,更优选为(甲基)丙烯酸甲酯。

[0179] 作为核-壳型接枝共聚物颗粒的市售品,可列举出例如チェイルインダストリーズ公司制的“CHT”;テクノUMG公司制的“B602”;ダウ・ケミカル日本公司制的“パラロイドEXL2602”、“パラロイドEXL2603”、“パラロイドEXL2655”、“パラロイドEXL2311”、“パラロイドEXL2313”、“パラロイドEXL2315”、“パラロイドKM330”、“パラロイドKM336P”、“パラロイドKCZ201”、三菱丽阳公司制的“メタブレンC-223A”、“メタブレンE-901”、“メタブレンS-2001”、“メタブレンW-450A”” メタブレンSRK-200”、カネカ公司制的“カネエースM-511”、“カネエースM-600”、“カネエースM-400”、“カネエースM-580”、“カネエースMR-01”等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0180] 核-壳型接枝共聚物颗粒的平均粒径(平均一次粒径)没有特别限定,优选为20nm以上、更优选为50nm以上、进一步优选为80nm以上、特别优选为100nm以上,且优选为5,000nm以下、更优选为2,000nm以下、进一步优选为1,000nm以下、特别优选为500nm以下。核-

壳型接枝共聚物颗粒的平均粒径(平均一次粒径)可使用泽塔电位粒度分布测定装置等来测定。

[0181] 从显著获得本发明效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(G)成分的含量优选为0.1质量%以上、更优选为0.2质量%以上、进一步优选为0.3质量%以上,且优选为3质量%以下、更优选为1.5质量%以下、进一步优选为1质量%以下。

[0182] 从显著获得本发明效果的观点出发,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(G)成分的含量优选为1质量%以上、更优选为2质量%以上、进一步优选为3质量%以上,且优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0183] <(H)固化促进剂>

[0184] 树脂组合物中,作为任选成分,可以还含有作为(H)成分的固化促进剂。作为该(H)成分的(H)固化促进剂不包括符合上述(A)~(G)成分的物质。通过含有(H)成分,从而能够进一步促进(A)成分的固化。(H)成分可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0185] 作为(H)成分,可列举出例如磷系固化促进剂、脲系固化促进剂、胍系固化促进剂、咪唑系固化促进剂、金属系固化促进剂、胺系固化促进剂等。其中,优选为选自胺系固化促进剂和金属系固化促进剂中的固化促进剂,特别优选为胺系固化促进剂。

[0186] 作为磷系固化促进剂,可列举出例如四丁基磷鎓溴化物、四丁基磷鎓氯化物、四丁基磷鎓乙酸盐、四丁基磷鎓癸酸盐、四丁基磷鎓月桂酸盐、双(四丁基磷鎓)苯均四酸盐、四丁基磷鎓氢化六氢邻苯二甲酸盐、四丁基磷鎓2,6-双[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基酚盐、二叔丁基二甲基磷鎓四苯基硼酸盐等脂肪族磷鎓盐;甲基三苯基磷鎓溴化物、乙基三苯基磷鎓溴化物、丙基三苯基磷鎓溴化物、丁基三苯基磷鎓溴化物、苄基三苯基磷鎓氯化物、四苯基磷鎓溴化物、对甲苯基三苯基磷鎓四对甲苯基硼酸盐、四苯基磷鎓四苯基硼酸盐、四苯基磷鎓四对甲苯基硼酸盐、三苯基乙基磷鎓四苯基硼酸盐、三(3-甲基苯基)乙基磷鎓四苯基硼酸盐、三(2-甲氧基苯基)乙基磷鎓四苯基硼酸盐、(4-甲基苯基)三苯基磷鎓硫代氰酸盐、四苯基磷鎓硫代氰酸盐、丁基三苯基磷鎓硫代氰酸盐等芳香族磷鎓盐;三苯基膦-三苯基硼烷等芳香族膦-硼烷复合体;三苯基膦-对苯醌加成反应物等芳香族膦-醌加成反应物;三丁基膦、三叔丁基膦、三辛基膦、二叔丁基(2-丁烯基)膦、二叔丁基(3-甲基-2-丁烯基)膦、三环己基膦等脂肪族膦;二丁基苯基膦、二叔丁基苯基膦、甲基二苯基膦、乙基二苯基膦、丁基二苯基膦、二苯基环己基膦、三苯基膦、三邻甲苯基膦、三间甲苯基膦、三对甲苯基膦、三(4-乙基苯基)膦、三(4-丙基苯基)膦、三(4-异丙基苯基)膦、三(4-丁基苯基)膦、三(4-叔丁基苯基)膦、三(2,4-二甲基苯基)膦、三(2,5-二甲基苯基)膦、三(2,6-二甲基苯基)膦、三(3,5-二甲基苯基)膦、三(2,4,6-三甲基苯基)膦、三(2,6-二甲基-4-乙氧基苯基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、三(4-乙氧基苯基)膦、三(4-叔丁氧基苯基)膦、二苯基-2-吡啶基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,3-双(二苯基膦基)丙烷、1,4-双(二苯基膦基)丁烷、1,2-双(二苯基膦基)乙炔、2,2'-双(二苯基膦基)二苯基醚等芳香族膦等。

[0187] 作为脲系固化促进剂,可列举出例如1,1-二甲基脲;1,1,3-三甲基脲、3-乙基-1,1-二甲基脲、3-环己基-1,1-二甲基脲、3-环辛基-1,1-二甲基脲等脂肪族二甲基脲;3-苯基-1,1-二甲基脲、3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(2-甲基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-甲基苯基)-1,1-二

甲基脲、3-(3,4-二甲基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-异丙基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-甲氧基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-硝基苯基)-1,1-二甲基脲、3-[4-(4-甲氧基苯氧基)苯基]-1,1-二甲基脲、3-[4-(4-氯苯氧基)苯基]-1,1-二甲基脲、3-[3-(三氟甲基)苯基]-1,1-二甲基脲、N,N-(1,4-亚苯基)双(N',N'-二甲基脲)、N,N-(4-甲基-1,3-亚苯基)双(N',N'-二甲基脲)〔甲苯双二甲基脲〕等芳香族二甲基脲等。

[0188] 作为胍系固化促进剂,可列举出例如双氰胺、1-甲基胍、1-乙基胍、1-环己基胍、1-苯基胍、1-(邻甲苯基)胍、二甲基胍、二苯基胍、三甲基胍、四甲基胍、五甲基胍、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、1-甲基双胍、1-乙基双胍、1-正丁基双胍、1-正十八烷基双胍、1,1-二甲基双胍、1,1-二乙基双胍、1-环己基双胍、1-烯丙基双胍、1-苯基双胍、1-(邻甲苯基)双胍等。

[0189] 作为咪唑系固化促进剂,可列举出例如2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-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-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎓苯偏三酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓苯偏三酸盐、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2,3-二氢-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑、1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎓氯化物、2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等咪唑化合物、以及咪唑化合物与环氧树脂的加合物。

[0190] 作为咪唑系固化促进剂,可以使用市售品,可列举出例如四国化成工业公司制的"1B2PZ"、"2MZA-PW"、"2PHZ-PW"、"C11Z-A";三菱化学公司制的"P200-H50"等。

[0191] 作为金属系固化促进剂,可列举出例如钴、铜、锌、铁、镍、锰、锡等金属的有机金属络合物或有机金属盐。作为有机金属络合物的具体例,可列举出乙酰丙酮钴(II)、乙酰丙酮钴(III)等有机钴络合物;乙酰丙酮铜(II)等有机铜络合物;乙酰丙酮锌(II)等有机锌络合物;乙酰丙酮铁(III)等有机铁络合物;乙酰丙酮镍(II)等有机镍络合物;乙酰丙酮锰(II)等有机锰络合物等。作为有机金属盐,可列举出例如辛酸锌、辛酸锡、环烷酸锌、环烷酸钴、硬脂酸锡、硬脂酸锌等。

[0192] 作为胺系固化促进剂,可列举出例如三乙基胺、三丁基胺等三烷基胺;4-二甲基氨基吡啶、苄基二甲基胺、2,4,6,-三(二甲基氨基甲基)苯酚、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一碳烯等。

[0193] 作为胺系固化促进剂,可以使用市售品,可列举出例如味之素ファインテクノ公司制的"MY-25"等。

[0194] 从显著获得本发明效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(H)成分的含量优选为0.1质量%以上、更优选为0.5质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上,且优选为1.5质量%以下、更优选为1质量%以下、进一步优选为0.8质量%以下。

[0195] 从显著获得本发明效果的观点出发,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%

时,(H)成分的含量优选为0.5质量%以上、更优选为1质量%以上、进一步优选为1.5质量%以上,且优选为5质量%以下、更优选为4质量%以下、进一步优选为3质量%以下。

[0196] <(I)其它添加剂>

[0197] 树脂组合物中,除包含上述成分之外,作为任选成分,可以还包含其它添加剂。作为(I)其它添加剂,可列举出例如热塑性树脂;弹性体;聚合引发剂;有机铜化合物、有机锌化合物、有机钴化合物等有机金属化合物;酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑等着色剂;对苯二酚、邻苯二酚、联苯三酚、吩噻嗪等阻聚剂;有机硅系流平剂、丙烯酸类聚合物系流平剂等流平剂;膨润土(Bentone)、蒙脱石等增稠剂;有机硅系消泡剂、丙烯酸系消泡剂、氟系消泡剂、乙烯基树脂系消泡剂等消泡剂;苯并三唑系紫外线吸收剂等紫外线吸收剂;脲硅烷等粘接性改进剂;三唑系密合性赋予剂、四唑系密合性赋予剂、三嗪系密合性赋予剂等密合性赋予剂;受阻酚系抗氧化剂等抗氧化剂;均二苯代乙烯衍生物等荧光增白剂;氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂等表面活性剂;磷系阻燃剂(例如磷酸酯化合物、磷腈化合物、次膦酸化合物、红磷)、氮系阻燃剂(例如硫酸三聚氰胺)、卤素系阻燃剂、无机系阻燃剂(例如三氧化锑)等阻燃剂;磷酸酯系分散剂、聚氧亚烷基系分散剂、乙炔系分散剂、有机硅系分散剂、阴离子性分散剂、阳离子性分散剂等分散剂;硼酸盐系稳定剂、钛酸盐系稳定剂、铝酸盐系稳定剂、锆酸盐系稳定剂、异氰酸盐系稳定剂、羧酸系稳定剂、羧酸酐系稳定剂等稳定剂;叔胺类等光聚合引发助剂;PYRALIZONE类、蒽类、香豆素类、氧杂蒽酮类、噻吨酮类等光敏剂。(I)其它的添加剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0198] <(J)溶剂>

[0199] 树脂组合物中,除含有上述不挥发成分之外,作为挥发性成分,可以还含有任选溶剂。作为(J)溶剂,可以适当使用公知溶剂,其种类没有特别限定,优选为有机溶剂。作为(J)溶剂,可列举出例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸异戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ-丁内酯等酯系溶剂;四氢吡喃、四氢呋喃、1,4-二噁烷、二乙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二苯基醚、茴香醚等醚系溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇等醇系溶剂;乙酸2-乙氧基乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙基二甘醇乙酸酯、γ-丁内酯、甲氧基丙酸甲酯等醚酯系溶剂;乳酸甲酯、乳酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯等酯醇系溶剂;2-甲氧基丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、丙二醇单甲基醚、二乙二醇单丁基醚(丁基卡必醇)等醚醇系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺系溶剂;二甲基亚砜等亚砜系溶剂;乙腈、丙腈等腈系溶剂;己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂肪族烃系溶剂;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯等芳香族烃系溶剂等。(J)溶剂可以单独使用1种,也可以以任意比率组合使用2种以上。

[0200] 树脂组合物中,从显著获得本发明效果的观点出发,相对于树脂组合物的全部成分100质量%,优选包含0.5质量%以上且3质量%以下的(J)溶剂。具体而言,相对于树脂组合物的全部成分100质量%,(J)溶剂优选包含3质量%以下、更优选包含2质量%以下、进一步优选包含1.5质量%以下,且优选包含0.5质量%以上、更优选包含0.8质量%以上、进一步优选包含1质量%以上。

[0201] 本发明的树脂组合物的制备方法没有特别限定,可列举出例如根据需要添加溶剂等,并使用旋转搅拌器等对配混成分进行混合/分散的方法等。

[0202] <树脂组合物的物性、用途>

[0203] 树脂组合物中组合包含(A)成分、(B)成分和(C)成分,因此,可获得介电特性低、导体层之间的密合性高、能够抑制去沾污处理后产生裂纹的固化物。另外,树脂组合物显示出熔融粘度低的特性。另外,通常也可获得玻璃化转变温度高的固化物。

[0204] 使树脂组合物在190℃下热固化90分钟而得到的固化物显示出介电损耗角正切低的特性。因而,前述固化物会实现介电损耗角正切低的绝缘层。介电损耗角正切优选为0.005以下、更优选为0.004以下、进一步优选为0.003以下。介电损耗角正切的下限值可以设为0.0001以上等。介电损耗角正切的测定可按照后述实施例中记载的方法来测定。

[0205] 使树脂组合物在190℃下热固化90分钟而得到的固化物显示出相对介电常数低的特性。因而,前述固化物会实现相对介电常数低的绝缘层。相对介电常数优选为4.0以下、更优选为3.8以下、进一步优选为3.6以下。相对介电常数的下限值可以设为2.0以上等。相对介电常数的测定可按照后述实施例中记载的方法来测定。

[0206] 使树脂组合物在130℃下热固化30分钟,接着使其在170℃下热固化30分钟而得到的固化物显示出镀敷导体层之间的剥离强度高的特性。因而,前述固化物会实现镀敷导体层之间的剥离强度优异的绝缘层。剥离强度优选为0.1kgf/cm以上、更优选为0.2kgf/cm以上、进一步优选为0.3kgf/cm以上。剥离强度的上限可以设为10kgf/cm以下等。剥离强度的测定可按照后述实施例中记载的方法来测定。

[0207] 使树脂组合物在130℃下热固化30分钟,接着使其在175℃下热固化40分钟而得到的固化物显示出去沾污处理后的耐裂纹性优异的特性。因而,前述固化物会实现耐裂纹性优异的绝缘层。具体而言,以残铜率成为60%的方式,在将直径350μm的圆形铜垫以400μm的间隔形成为格子状而得到的芯材的两面上,形成由树脂组合物的固化物形成的层。对前述由固化物形成的层进行粗糙化处理。观察100个粗糙化处理后的铜垫部,裂纹优选为10个以下。耐裂纹性可利用后述实施例中记载的方法来测定。

[0208] 树脂组合物中组合包含(A)成分、(B)成分和(C)成分,因此,通常显示出熔融粘度(最低熔融粘度)低的特性。因而,例如在表面具备布线的基材上形成树脂组合物层时,能够将基材表面的布线良好地埋入至树脂组合物层中。树脂组合物的熔融粘度优选为2000poise以下、更优选为1900poise以下、进一步优选为1800poise以下、特别优选为1700poise以下。下限例如可以设为1000poise以上等。熔融粘度的测定可按照后述实施例中记载的方法来测定。

[0209] 树脂组合物中组合包含(A)成分、(B)成分和(C)成分,因此,通常显示出玻璃化转变温度(Tg)高的特性。因而,前述固化物会实现玻璃化转变温度高的绝缘层。玻璃化转变温度优选为130℃以上、更优选为140℃以上、进一步优选为150℃以上。上限没有特别限定,可以设为500℃以下等。玻璃化转变温度的测定可按照后述实施例中记载的方法来测定。

[0210] 本发明的树脂组合物可获得介电特性低、导体层之间的密合性高、能够抑制去沾污处理后产生裂纹的固化物。进而,本发明的树脂组合物显示出熔融粘度低的特性,通常也可获得玻璃化转变温度高的固化物。因此,本发明的树脂组合物可适合地用作绝缘用途的树脂组合物。具体而言,可适合地用作用于形成绝缘层的树脂组合物(用于形成导体层的绝缘层形成用树脂组合物),该绝缘层用于形成在绝缘层上形成的导体层(包括再布线层)。

[0211] 另外,在后述多层印刷布线板中,可适合地用作用于形成多层印刷布线板的绝缘

层的树脂组合物(多层印刷布线板的绝缘层形成用树脂组合物)、用于形成印刷布线板的层间绝缘层的树脂组合物(印刷布线板的层间绝缘层形成用树脂组合物)。

[0212] 另外,例如历经以下的工序(1)～(6)来制造半导体芯片封装的情况下,本发明的树脂组合物也可适合地用作用于形成再布线层的绝缘层的再布线形成层用树脂组合物(再布线形成层形成用树脂组合物)、以及用于密封半导体芯片的树脂组合物(半导体芯片密封用树脂组合物)。在制造半导体芯片封装时,可以在密封层上进一步形成再布线层。

[0213] (1)在基材上层叠临时固定膜的工序;

[0214] (2)将半导体芯片临时固定在临时固定膜上的工序;

[0215] (3)在半导体芯片上形成密封层的工序;

[0216] (4)将基材和临时固定膜自半导体芯片上剥离的工序;

[0217] (5)在半导体芯片的剥离基材和临时固定膜后的面上形成作为绝缘层的再布线形成层的工序;以及

[0218] (6)在再布线形成层上形成作为导体层的再布线层的工序。

[0219] [树脂片材]

[0220] 本发明的树脂片材包含支承体和树脂组合物层,所述树脂组合物层设置在该支承体上,且由本发明的树脂组合物形成。

[0221] 从印刷布线板的薄型化、以及即便该树脂组合物的固化物为薄膜也能够提供绝缘性优异的固化物的观点出发,树脂组合物层的厚度优选为100μm以下、更优选为80μm以下、进一步优选为50μm以下。树脂组合物层的厚度下限没有特别限定,通常可以设为5μm以上等。

[0222] 作为支承体,可列举出例如由塑料材料形成的膜、金属箔、脱模纸,优选为由塑料材料形成的膜、金属箔。

[0223] 在使用由塑料材料形成的膜作为支承体的情况下,作为塑料材料,可列举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PET”)、聚萘二甲酸乙二醇酯(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)等丙烯酸类;环状聚烯烃、三乙酸纤维素(TAC)、聚醚硫醚(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等。其中,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯,特别优选为廉价的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0224] 在使用金属箔作为支承体的情况下,作为金属箔,可列举出例如铜箔、铝箔等,优选为铜箔。作为铜箔,可以使用由铜的单金属形成的箔,也可以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。

[0225] 可以对支承体的与树脂组合物层接合的面实施粗糙处理、电晕处理、抗静电处理。

[0226] 另外,作为支承体,可以使用在与树脂组合物层接合的面上具有脱模层的带脱模层的支承体。作为带脱模层的支承体的脱模层中使用的脱模剂,可列举出例如选自醇酸树脂、聚烯烃树脂、氨基甲酸酯树脂和有机硅树脂中的1种以上的脱模剂。带脱模层的支承体可以使用市售品,可列举出例如具有以醇酸树脂系脱模剂作为主成分的脱模层的PET膜、即リンテック公司制的“SK-1”、“AL-5”、“AL-7”;东レ公司制的“ルミラーT60”;帝人公司制的“ピューレックス”;ユニチカ公司制的“ユニピール”等。

[0227] 作为支承体的厚度,没有特别限定,优选为5μm～75μm的范围,更优选为10μm～60μm的范围。需要说明的是,使用带脱模层的支承体时,优选带脱模层的支承体整体的厚度为

上述范围。

[0228] 一个实施方式中,树脂片材可进一步根据需要而包含其它层。作为该其它层,可列举出例如在树脂组合物层的不与支承体接合的面(即与支承体相反一侧的面)上设置的基于支承体的保护膜等。保护膜的厚度没有特别限定,例如为1μm～40μm。通过层叠保护膜,从而能够抑制树脂组合物层表面上的污物等的附着、伤痕。

[0229] 树脂片材可通过如下操作来制造:例如制备将树脂组合物溶解于溶剂而得到的树脂清漆,使用模涂机等将该树脂清漆涂布在支承体上,进而使其干燥来形成树脂组合物层,由此制造。关于溶剂如上所述。

[0230] 干燥可通过加热、吹附热风等公知方法来实施。干燥条件没有特别限定,以树脂组合物层中的溶剂含量成为10质量%以下、优选成为5质量%以下的方式来使其干燥。也因树脂清漆中的溶剂沸点而异,例如使用包含30质量%～60质量%的溶剂的树脂清漆时,通过在50℃～150℃下使其干燥3分钟～10分钟,从而能够形成树脂组合物层。

[0231] 树脂片材可以卷成卷状来保存。在树脂片材具有保护膜的情况下,可通过剥离保护膜来使用。

[0232] [印刷布线板]

[0233] 本发明的印刷布线板包含由本发明的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

[0234] 印刷布线板例如可使用上述树脂片材并通过包括下述工序(I)和(II)的方法来制造。

[0235] (I)在内层基板上以树脂片材的树脂组合物层与内层基板接合的方式进行层叠的工序;

[0236] (II)将树脂组合物层热固化而形成绝缘层的工序。

[0237] 工序(I)中使用的“内层基板”是指成为印刷布线板的基板的构件,可列举出例如玻璃环氧基板、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等。另外,该基板可以在其单面或两面具有导体层,该导体层可以经图案加工。在基板的单面或两面形成有导体层(布线)的内层基板有时称为“内层布线基板”。另外,在制造印刷布线板时,应该进一步形成绝缘层和/或导体层的中间制造物也包括在本发明提及的“内层基板”中。在印刷布线板为部件内置布线板的情况下,可以使用内置有部件的内层基板。

[0238] 内层基板与树脂片材的层叠可通过例如从支承体侧将树脂片材加热压接于内层基板来进行。作为将树脂片材加热压接于内层基板的构件(以下也称为“加热压接构件”),可列举出例如经加热的金属板(SUS镜板等)或金属辊(SUS辊)等。需要说明的是,优选的是:不将加热压接构件直接加压于树脂片材,而是隔着耐热橡胶等弹性材料进行加压,以使得树脂片材充分追随于内层基板的表面凹凸。

[0239] 内层基板与树脂片材的层叠可通过真空层压法来实施。在真空层压法中,加热压接温度优选为60℃～160℃、更优选为80℃～140℃的范围,加热压接压力优选为0.098MPa～1.77MPa、更优选为0.29MPa～1.47MPa的范围,加热压接时间优选为20秒钟～400秒钟、更优选为30秒钟～300秒钟的范围。层叠优选在压力为26.7hPa以下的减压条件下实施。

[0240] 层叠可利用市售的真空层压机来进行。作为市售的真空层压机,可列举出例如名机制作所公司制的真空加压式层压机、ニッコー・マテリアルズ公司制的真空涂抹器、间歇式真空加压层压机等。

[0241] 在层叠后,通过在常压下(大气压下)例如从支承体侧对加热压接构件进行加压,从而可以进行经层叠的树脂片材的平滑化处理。平滑化处理的加压条件可以设为与上述层叠的加热压接条件相同的条件。平滑化处理可利用市售的层压机来进行。需要说明的是,层叠和平滑化处理可使用上述市售的真空层压机来连续进行。

[0242] 支承体可以在工序(I)与工序(II)之间进行去除,也可以在工序(II)后进行去除。

[0243] 在工序(II)中,将树脂组合物层热固化而形成绝缘层。树脂组合物层的热固化条件没有特别限定,可以使用在形成印刷布线板的绝缘层时通常采用的条件。

[0244] 例如,树脂组合物层的热固化条件也因树脂组合物的种类等而异,固化温度优选为120℃～240℃、更优选为150℃～220℃、进一步优选为170℃～210℃。固化时间优选为5分钟～120分钟、更优选为10分钟～100分钟、进一步优选为15分钟～100分钟。

[0245] 在使树脂组合物层进行热固化之前,可以将树脂组合物层在比固化温度低的温度下进行预加热。例如,在使树脂组合物层进行热固化之前,可以在50℃以上且低于120℃(优选为60℃以上且115℃以下、更优选为70℃以上且110℃以下)的温度下,将树脂组合物层预加热5分钟以上(优选为5分钟～150分钟、更优选为15分钟～120分钟、进一步优选为15分钟～100分钟)。

[0246] 在制造印刷布线板时,可以进一步实施(III)对绝缘层进行开孔的工序、(IV)对绝缘层进行粗糙化处理的工序、(V)形成导体层的工序。这些工序(III)～工序(V)可按照用于制造印刷布线板的本领域技术人员公知的各种方法来实施。需要说明的是,在工序(II)后去除支承体时,该支承体的去除可以在工序(II)与工序(III)之间、工序(III)与工序(IV)之间、或者工序(IV)与工序(V)之间实施。另外,根据需要可以反复实施工序(II)～工序(V)的绝缘层和导体层的形成,形成多层布线板。

[0247] 工序(III)是对绝缘层进行开孔的工序,由此,能够对绝缘层形成通孔、通路孔等孔。工序(III)可根据用于形成绝缘层的树脂组合物的组成等,使用例如钻头、激光、等离子体等来实施。孔的尺寸、形状可根据印刷布线板的设计来适当决定。

[0248] 工序(IV)是对绝缘层进行粗糙化处理的工序。通常,在该工序(IV)中,也进行沾污的去除。粗糙化处理的步骤、条件没有特别限定,可以采用在形成印刷布线板的绝缘层时通常使用的公知步骤、条件。例如,可以依次实施基于溶胀液的溶胀处理、基于氧化剂的粗糙化处理、基于中和液的中和处理,对绝缘层进行粗糙化处理。作为粗糙化处理中使用的溶胀液,没有特别限定,可列举出碱溶液、表面活性剂溶液等,优选为碱溶液,作为该碱溶液,更优选为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液。作为市售的溶胀液,可列举出例如アトテックジャパン公司制的“スウェリング・ディップ・セキュリガンスP”、“スウェリング・ディップ・セキュリガンスSBU”、“スウェリングディップ・セキュリガントP”等。基于溶胀液的溶胀处理没有特别限定,可通过例如将绝缘层在30℃～90℃的溶胀液中浸渍1分钟～20分钟来进行。从将绝缘层的树脂溶胀抑制至适度水平的观点出发,优选使绝缘层在40℃～80℃的溶胀液中浸渍5分钟～15分钟。作为粗糙化处理中使用的氧化剂,没有特别限定,可列举出例如在氢氧化钠的水溶液中溶解有高锰酸钾、高锰酸钠的碱性高锰酸溶液。基于碱性高锰酸溶液等氧化剂的粗糙化处理优选使绝缘层在加热至60℃～100℃的氧化剂溶液中浸渍10分钟～30分钟来进行。另外,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%。作为市售的氧化剂,可列举出例如アトテックジャパン公司制的“コンセントレート・コンパクトCP”、“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。另外,作为粗糙化处理中使用的中和液,优选为酸性水溶液,作为市售品,可列举出例如アトテックジャパン公司制的“リダクションソリューション・セキュリガントP”。基于中和液的处理可通过使利用氧化剂进行了粗糙化处理的处理面在30℃～80℃的中和液中浸渍1分钟～30分钟来进行。从作业性等观点出发,优选为将利用氧化剂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分钟的方法。

[0249] 一个实施方式中,粗糙化处理后的绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)优选为300nm以下、更优选为250nm以下、进一步优选为200nm以下。关于下限没有特别限定,优选为30nm以上、更优选为40nm以上、进一步优选为50nm以上。绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)可使用非接触型表面粗糙度计进行测定。

[0250] 工序(V)为形成导体层的工序,在绝缘层上形成导体层。导体层中使用的导体材料没有特别限定。在适合的实施方式中,导体层包含选自金、铂、钯、银、铜、铝、钴、铬、锌、镍、钛、钨、铁、锡和铟中的1种以上金属。导体层可以为单金属层,也可以为合金层,作为合金层,可列举出例如由选自上述组中的2种以上金属的合金(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、图案化容易性等观点出发,优选为铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或者镍-铬合金、铜-镍合金、铜-钛合金的合金层,更优选为铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或者镍-铬合金的合金层,进一步优选为铜的单金属层。

[0251] 导体层可以为单层结构,也可以为由不同种类的金属或合金形成的单金属层或合金层层叠2层以上而得到的多层结构。在导体层为多层结构的情况下,与绝缘层接触的层优选为铬、锌或钛的单金属层、或者镍-铬合金的合金层。

[0252] 导体层的厚度基于期望的印刷布线板的设计,通常为3μm～35μm、优选为5μm～30μm。

[0253] 一个实施方式中,导体层可通过镀敷来形成。例如,通过半加成法、全加成法等现有公知的技术对绝缘层的表面进行镀敷,能够形成具有期望布线图案的导体层,从制造简便性的观点出发,优选通过半加成法来形成。以下,示出通过半加成法来形成导体层的例子。

[0254] 首先,通过无电解镀敷在绝缘层的表面上形成镀敷种子层。接着,在所形成的镀敷种子层上对应期望布线图案地形成使镀敷种子层的一部分露出的掩模图案。通过电解镀敷而在所露出的镀敷种子层上形成金属层后,去除掩模图案。其后,通过蚀刻等而去除无用的镀敷种子层,能够形成具有期望布线图案的导体层。

[0255] [半导体装置]

[0256] 本发明的半导体装置包含本发明的印刷布线板。本发明的半导体装置可使用本发明的印刷布线板来制造。

[0257] 作为半导体装置,可列举出供于电气制品(例如计算机、便携电话、数码相机和电视机等)和交通工具(例如自动二轮车、汽车、电车、船舶和飞机等)等的各种半导体装置。

[0258] 本发明的半导体装置可通过在印刷布线板的导通部位安装部件(半导体芯片)来制造。“导通部位”是指“印刷布线板中的传播电信号的部位”,其部位可以为表面,也可以为填埋部位,均可。另外,半导体芯片只要是以半导体作为材料的电气布线元件就没有特别限

定。

[0259] 制造半导体装置时的半导体芯片的安装方法中,只要半导体芯片有效发挥功能就没有特别限定,具体而言,可列举出引线接合安装方法、倒装片安装方法、基于无焊点的堆叠层(BBUL)的安装方法、基于各向异性导电膜(ACF)的安装方法、基于非导电性膜(NCF)的安装方法等。此处,“基于无焊点的堆叠层(BBUL)的安装方法”是指:“将半导体芯片直接填埋至印刷布线板的凹部,使半导体芯片与印刷布线板上的布线进行连接的安装方法”。

[0260] 实施例

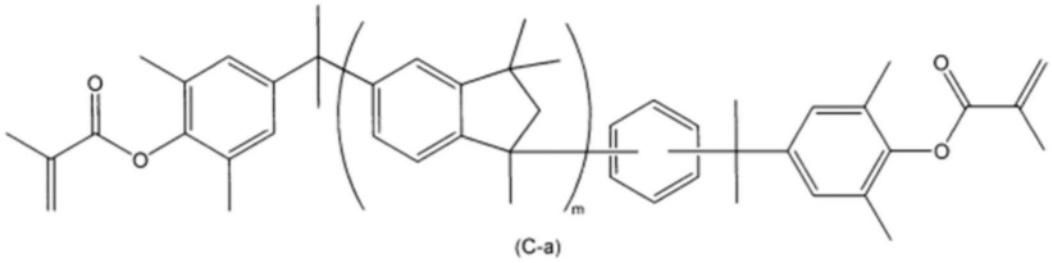
[0261] 以下,使用实施例更详细地说明本发明,但本发明不限定于这些实施例。需要说明的是,在以下的记载中,只要没有另行明示,“份”和“%”就分别是指“质量份”和“质量%”。

[0262] <合成例1:化合物C-a的合成>

[0263] 向安装有温度计、冷凝管、迪恩斯塔克分水器、搅拌机的1L烧瓶中投入2,6-二甲基苯酚48.9g(0.4mol)、α,α’-二羟基-1,3-二异丙基苯272.0g(1.4mol)、二甲苯220g和活性白土70g,边搅拌边加热至120℃。进而,边利用迪恩斯塔克管去除馏出水边升温至210℃,使其反应3小时。其后,冷却至140℃,在投入2,6-二甲基苯酚146.69g(1.2mol)后,升温至220℃,使其反应3小时。在反应后,空气冷却至100℃,利用甲苯300g进行稀释,通过过滤来去除活性白土,在减压下馏去溶剂和未反应物等低分子量物,由此得到中间体苯酚化合物(a)365.3g。所得中间体苯酚化合物(a)的羟基当量(苯酚当量)为299。

[0264] 向安装有温度计、冷凝管、搅拌机的2L烧瓶中投入所得中间体苯酚化合物(a)365.3g和甲苯700g,在约85℃下进行搅拌。接着,投入二甲基氨基吡啶29.9g(0.24mol),在认为固体全部溶解的时刻耗用1小时滴加甲基丙烯酸酐277.5g(1.8mol)。在滴加结束后,在85℃下进一步反应3小时。将反应液耗用1小时滴加至5L烧杯中的利用磁力搅拌器剧烈搅拌的甲醇4000g中。将所得沉淀物利用膜滤器进行减压过滤后,进行干燥,得到下述结构式的具有茚满骨架且重均分子量为1500的化合物C-a。以下示出化合物C-a的结构。式中,m表示1~100的整数。

[0265] [化10]

[0266] 

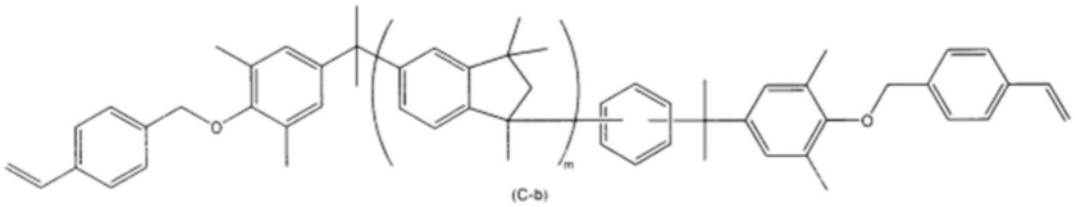
(C-a)

[0267] <合成例2:化合物C-b的合成>

[0268] 向安装有温度计、冷凝管、迪恩斯塔克分水器、搅拌机的1L烧瓶中投入2,6-二甲基苯酚48.9g(0.4mol)、α,α’-二羟基-1,3-二异丙基苯272.0g(1.4mol)、二甲苯280g和活性白土70g,边搅拌边加热至120℃。进而,边利用迪恩斯塔克管去除馏出水边升温至210℃,使其反应3小时。其后,冷却至140℃,在投入2,6-二甲基苯酚146.6g(1.2mol)后,升温至220℃,使其反应3小时。在反应后,空气冷却至100℃,利用甲苯300g进行稀释,通过过滤来去除活性白土,在减压下馏去溶剂和未反应物等低分子量物,由此得到中间体苯酚化合物365.3g。所得中间体苯酚化合物的羟基当量(苯酚当量)为299。向安装有温度计、冷凝管、搅拌机的

2L烧瓶中投入所得中间体苯酚化合物365.3g、2,4-二硝基苯酚(2,4-DNP)0.184g(0.001mol)、四丁基溴化铵(TBAB)23.5g(0.073mol)、氯甲基苯乙烯209g(1.37mol)和甲乙酮400g,边搅拌边升温至75℃。接着,耗用20分钟向保持至75℃的反应容器中滴加48%-NaOHaq。在滴加结束后,进一步在75℃下持续搅拌4h。在4h后,冷却至室温,添加甲苯100g,进而,添加10%HCl来进行中和。其后,通过对水相进行分液而发生分离,进而,利用水300m进行3次分液清洗。通过对所得有机相进行蒸馏而发生浓缩,添加甲醇而使产物再沉淀。对沉淀进行过滤/干燥,得到下述结构式且重均分子量为1500的化合物C-b。

[0269] [化11]

[0270] 


[0271] <合成例3:活性酯化合物A的合成>

[0272] 向安装有温度计、滴液漏斗、冷凝管、分馏管、搅拌器的烧瓶中投入2,7-二羟基萘320g(2.0摩尔)、苄醇184g(1.7摩尔)、对甲苯磺酸一水合物5.0g,在室温下边吹入氮气边搅拌。其后,升温至150℃,边将生成的水馏出至体系外边搅拌4小时。在反应结束后,添加甲基异丁基酮900g、20%氢氧化钠水溶液5.4g进行中和后,通过分液而去除水层,利用水280g进行3次水洗,在减压下去除甲基异丁基酮,得到苄基改性萘化合物(A-1)460g。所得苄基改性萘化合物(A-1)为黑色固体,羟基当量为180克/当量。

[0273] 向安装有温度计、滴液漏斗、冷凝管、分馏管、搅拌器的烧瓶中投入间苯二甲酰氯203.0g(酰氯基的摩尔数:2.0摩尔)和甲苯1400g,对体系内进行减压氮气置换而使其溶解。接着,投入邻苯基苯酚113.9g(0.67摩尔)、苄基改性萘化合物(A-1)240g(苯酚性羟基的摩尔数:1.33摩尔),对体系内进行减压氮气置换而使其溶解。其后,使四丁基溴化铵0.70g发生溶解,边实施氮气吹扫,边将体系内控制至60℃以下,耗用3小时滴加20%氢氧化钠水溶液400g。接着,在该条件下持续搅拌1.0小时。在反应结束后,进行静置分液,去除水层。进而,向溶解有反应物的甲苯层中投入水,搅拌混合15分钟,进行静置分液来去除水层。反复该操作,直至水层的pH成为7为止。其后,通过倾析脱水来去除水分,得到不挥发成分为65质量%且处于甲苯溶液状态的活性酯化合物(B-2)。所得活性酯化合物A的活性酯当量为238g/eq.。

[0274] <合成例4:乙烯基树脂B的合成>

[0275] 按照国际公开第2017/115813号的实施例1,将二乙烯基苯3.0摩尔(390.6g)、乙基乙烯基苯1.8摩尔(229.4g)、苯乙烯10.2摩尔(1066.3g)、乙酸正丙酯15.0摩尔(1532.0g)投入至5.0L的反应器内,在70℃下添加600毫摩尔的三氟化硼的二乙基醚络合物,使其反应4小时。利用碳酸氢钠水溶液而使聚合溶液停止后,利用纯水将油层清洗3次,在60℃下减压脱挥,回收聚合物。称量所得物质,确认得到乙烯基树脂B 896.7g。乙烯基树脂B的重均分子量(Mw)为41300。

[0276] <树脂清漆的制造>

[0277] 按照表中记载的质量份数来称量各成分,进而,将MEK 10份、环己酮10份混合,使

用高速旋转搅拌器进行均匀分散,得到树脂清漆。

[0278]

（表1）

| | | 实施例 | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| (A)成分 | ZX1059 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | HP-4032-SS | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | NC-3000L | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| (B)成分 | HPC-8150-62T | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 6 | | 9 | 9 | 9 | 9 |
| | HPC-8000L-65MT | | | | | | | | 3 | | | | | |
| | 化合物A | | | | | | | | | 9.5 | | | | |
| (C)成分 | C-a | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | | | | |
| | C-b | | | | | | | | | | 3 | 3 | 3 | 3 |
| (D)成分 | SO-C2 | 65 | 70 | 70 | 70 | 70 | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 70 | 70 | 70 |
| (E)成分 | 马来酰亚胺化合物A | | 2 | | | | | | | | | 2 | | |
| | MIR-3000-70MT | | | 2 | | | | | | | | | 2 | |
| | SLK-6895 | | | | 2 | | | | | | | | | 2 |
| | SLK-1500 | | | | | 2 | | | | | | | | |
| | 乙烯基树脂B | | | | | | 1 | 1 | | | | | | |
| | OPE-2St-1200 | | | | | | | | | | | | | |
| (F)成分 | LA-3018-50P | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| (G)成分 | EXL-2655 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| (H)成分 | 1B2PZ | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 不挥发成分总量（质量份） | | 87.5 | 94.5 | 94.5 | 94.5 | 94.5 | 87.5 | 87.5 | 87.5 | 88.0 | 87.5 | 94.5 | 94.5 | 94.5 |
| 树脂成分总量（质量份） | | 22.5 | 24.5 | 24.5 | 24.5 | 24.5 | 22.5 | 22.5 | 22.5 | 23.0 | 22.5 | 24.5 | 24.5 | 24.5 |
| (A)成分的含量（质量%） | | 31.1 | 28.6 | 28.6 | 28.6 | 28.6 | 31.1 | 31.1 | 31.1 | 30.4 | 31.1 | 28.6 | 28.6 | 28.6 |
| (B)成分的含量（质量%） | | 40.0 | 36.7 | 36.7 | 36.7 | 36.7 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 41.3 | 40.0 | 36.7 | 36.7 | 36.7 |
| (C)成分的含量（质量%） | | 13.3 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 8.9 | 8.9 | 13.3 | 13.0 | 13.3 | 12.2 | 12.2 | 12.2 |
| (D)成分的含量（质量%） | | 74.3 | 74.1 | 74.1 | 74.1 | 74.1 | 74.3 | 74.3 | 74.3 | 73.9 | 74.3 | 74.1 | 74.1 | 74.1 |
| (E)成分的含量（质量%） | | 0 | 8.2 | 8.2 | 8.2 | 8.2 | 4.4 | 4.4 | 0 | 0 | 0 | 8.2 | 8.2 | 8.2 |

[0279]

（表2）

| | | 实施例 | | | | | | | | | | | 比较例 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| (A)成分 | ZX1059 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | HP-4032-SS | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | NC-3000L | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| (B)成分 | HPC-8150-62T | 9 | 9 | 9 | 6 | | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | |
| | HPC-8000L-65MT | | | | 3 | | | | | | | | | |
| | 化合物A | | | | | 9.5 | | | | | | | | |
| (C)成分 | C-a | | | | | | 0.5 | 6 | 3 | 3 | | | | |
| | C-b | 3 | 2 | 2 | 3 | 3 | | | | | | | | |
| (D)成分 | SO-C2 | 70 | 65 | 65 | 65 | 65 | 57 | 72 | 65 | 80 | 57 | 65 | 65 | 35 |
| (E)成分 | 马来酰亚胺化合物A | | | | | | | | 0.5 | 6 | | | | |
| | MIR-3000-70MT | | | | | | | | | | | | | |
| | SLK-6895 | | | | | | | | | | | | | |
| | SLK-1500 | 2 | | | | | | | | | | | | |
| | 乙烯基树脂B | | 1 | 1 | | | | | | | | 3 | | |
| | OPE-2St-1200 | | | | | | | | | | | | 3 | |
| (F)成分 | LA-3018-50P | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 5 |
| (G)成分 | EXL-2655 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| (H)成分 | 1B2PZ | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 不挥发成分总量（质量份） | | 94.5 | 87.5 | 87.5 | 87.5 | 88.0 | 77.0 | 97.5 | 88.0 | 108.5 | 76.5 | 87.5 | 87.5 | 48.5 |
| 树脂成分总量（质量份） | | 24.5 | 22.5 | 22.5 | 22.5 | 23.0 | 20.0 | 25.5 | 23.0 | 28.5 | 19.5 | 22.5 | 22.5 | 13.5 |
| (A)成分的含量（质量%） | | 28.6 | 31.1 | 31.1 | 31.1 | 30.4 | 35.0 | 27.5 | 30.4 | 24.6 | 35.9 | 31.1 | 31.1 | 51.9 |
| (B)成分的含量（质量%） | | 36.7 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 41.3 | 45.0 | 35.3 | 39.1 | 31.6 | 46.2 | 40.0 | 40.0 | 0 |
| (C)成分的含量（质量%） | | 12.2 | 8.9 | 8.9 | 13.3 | 13.0 | 2.5 | 23.5 | 13.0 | 10.5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (D)成分的含量（质量%） | | 74.1 | 74.3 | 74.3 | 74.3 | 73.9 | 74.0 | 73.8 | 73.9 | 73.7 | 74.5 | 74.3 | 74.3 | 72.2 |
| (E)成分的含量（质量%） | | 8.2 | 4.4 | 4.4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.2 | 21.1 | 0 | 13.3 | 13.3 | 0 |

[0280] *表中，(A)成分、(B)成分、(C)成分和(E)成分的含量表示将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时的含量。(D)成分的含量表示将树脂组合物中的不挥发成分设为100

质量%时的含量。

[0281] 需要说明的是,表中记载的各成分的详情如下所示。

[0282] (A)成分

[0283] • ZX1059:日铁化学&マテリアル公司制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合物、官能团当量为170g/eq.)

[0284] • HP-4032-SS:DIC公司制的“HP4032SS”(萘型环氧树脂、官能团当量为144g/eq.)

[0285] • NC-3000L:日本化药公司制的“NC3000L”(联苯型环氧树脂、官能团当量为272g/eq.)

[0286] (B)成分

[0287] • HPC-8150-62T:DIC公司制的“HPC-8150-62T”(官能团当量为223g/eq.、不挥发成分为61.5质量%的甲苯溶液)

[0288] • HPC-8000-65T:DIC公司制的“HPC-8000-65T”(官能团当量为229g/eq.、不挥发成分为65质量%的甲苯溶液)

[0289] • 化合物A:合成例3中合成的活性酯化合物A

[0290] (C)成分

[0291] • C-a:合成例1中合成的化合物C-a

[0292] • C-b:合成例2中合成的化合物C-b

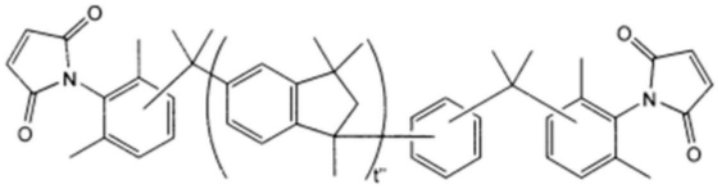
[0293] (D)成分

[0294] • SO-C2:利用胺系烷氧基硅烷化合物(信越化学工业公司制的“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅、平均粒径为0.5μm、比表面积为5.8$m^2$/g、アドマテックス公司制

[0295] (E)成分

[0296] • 马来酰亚胺化合物A:通过发明协会公开技报公技编号2020-500211号的合成例1中记载的方法而合成的下述式(1)所示的化合物(Mw/Mn=1.81、t”=1.47(主要为1、2或3))、不挥发成分为62质量%的MEK溶液

[0297] [化12]

[0298] 

(1)

[0299] • MIR-3000-70MT:日本化药公司制的“MIR-3000-70MT”(不挥发成分为70质量%的甲苯・MEK溶液)

[0300] • SLK-6985:信越化学工业公司制的“SLK-6985”

[0301] • SLK-1500:信越化学工业公司制的“SLK-1500”

[0302] • OPE-2St-1200:三菱瓦斯化学公司制的“OPE-2St-1200”(不挥发成分为65质量%的甲苯溶液)

[0303] • 乙烯基树脂B:合成例4中合成的乙烯基树脂B

[0304] • NE-V-1100-70T:DIC公司制的“NE-V-1100-70T”(不挥发成分为70质量%的甲苯溶液)

[0305] (F)成分

[0306] • LA-3018-50P:DIC公司制的“LA-3018-50P”(官能团当量为151g/eq.、不挥发成分为50质量%的1-甲氧基-2-丙醇溶液)

[0307] (G)成分

[0308] • EXL-2655:ダウ・ケミカル日本公司制

[0309] (H)成分

[0310] • 1B2PZ:四国化成工业公司制

[0311] <介电常数(相对介电常数)和介电损耗角正切的测定>

[0312] (1)树脂组合物层的厚度为40μm的树脂片材A的制作作为支承体,准备具备脱模层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(リンテック公司制的“AL5”、厚度为38μm)。以干燥后的树脂组合物层的厚度成为40μm的方式,将实施例和比较例中得到的树脂清漆均匀涂布在该支承体的脱模层上。其后,使树脂组合物在80℃～100℃(平均90℃)下干燥2分钟,得到包含支承体和树脂组合物层的树脂片材A。

[0313] (2)评价用固化物的制作

[0314] 将树脂片材A在190℃的烘箱中固化90分钟。通过从自烘箱取出的树脂片材A上剥离支承体,从而得到树脂组合物层的固化物。将该固化物切成长80mm、宽2mm,作为评价用固化物。

[0315] (3)介电常数、介电损耗角正切的测定

[0316] 针对各评价用固化物,使用アジレントテクノロジーズ(Agilent Technologies)公司制的“HP8362B”,利用空腔谐振摄动法,在测定频率为5.8GHz、测定温度为23℃和90℃的条件下,测定介电常数/介电损耗角正切的值(Dk值・Df值)。利用2个试验片来实施测定,计算其平均值。

[0317] <镀敷导体层的剥离强度的测定>

[0318] (1)树脂组合物层的厚度为40μm的树脂片材A的制作作为支承体,准备具备脱模层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(リンテック公司制的“AL5”、厚度为38μm)。将实施例和比较例中得到的树脂清漆以干燥后的树脂组合物层的厚度成为40μm的方式均匀涂布在该支承体的脱模层上。其后,使树脂组合物在80℃～100℃(平均90℃)下干燥4分钟,得到包含支承体和树脂组合物层的树脂片材A。

[0319] (2)内层基板的准备

[0320] 利用微蚀刻剂(メック公司制的“CZ8101”),将形成有内层布线的玻璃布基材环氧树脂两面覆铜层叠板(铜箔的厚度为18μm、基板的厚度为0.4mm、パナソニック公司制的“R1515A”)的两面蚀刻1μm,进行铜表面的粗糙化处理。

[0321] (3)树脂片材A的层压

[0322] 使用间歇式真空加压层压机(ニッコー・マテリアルズ公司制、两阶段堆叠层压机“CVP700”),以树脂组合物层与内层基板接触的方式,在内层基板的两面层压树脂片材A。层压通过减压30秒钟而将气压调整至13hPa以下后,在120℃、压力为0.74MPa的条件下使其压接30秒钟来实施。接着,在100℃、压力为0.5MPa的条件下进行60秒钟的热加压。

[0323] (4)树脂组合物层的热固化

[0324] 其后,将层压有树脂片材A的内层基板投入至130℃的烘箱中,加热30分钟,接着,转移至170℃的烘箱并加热30分钟,使树脂组合物层进行热固化,形成绝缘层。其后,剥离支

承体,得到依次具有绝缘层、内层基板和绝缘层的固化基板A。

[0325] (5)粗糙化处理

[0326] 对固化基板A进行作为粗糙化处理的去沾污处理。作为去沾污处理,实施下述湿式去沾污处理。

[0327] 将固化基板A在溶胀液(アトテックジャパン公司制的“スウェリング・ディップ・セキュリガントP”、二乙二醇单丁基醚和氢氧化钠的水溶液)中以60℃浸渍5分钟,接着,在氧化剂溶液(アトテックジャパン公司制的“コンセントレート・コンパクトCP”、高锰酸钾浓度约为6%、氢氧化钠浓度约为4%的水溶液)中以80℃浸渍20分钟。接着,在中和液(アトテックジャパン公司制的“リダクション ソリューション・セキュリガントP”、硫酸水溶液)中以40℃浸渍5分钟后,以80℃干燥15分钟。

[0328] (6)导体层的形成

[0329] 按照半加成法,在绝缘层的粗糙化面上形成导体层。即,将粗糙化处理后的基板在包含$PdCl_2$的无电解镀敷液中以40℃浸渍5分钟后,在无电解铜镀敷液中以25℃浸渍20分钟。接着,以150℃加热30分钟来进行退火处理后,形成抗蚀层,通过蚀刻来进行图案形成。其后,进行硫酸铜电解镀敷,形成厚度25μm的导体层,以190℃进行60分钟的退火处理。将所得基板称为“评价基板A”。

[0330] (7)镀敷导体层的剥离强度的测定

[0331] 绝缘层与导体层的剥离强度的测定按照日本工业标准(JIS C6481)来进行。具体而言,对评价基板A的导体层划出宽度10mm、长度100mm的部分的划痕,将其一端剥离并用夹具夹住,测定在室温下以50mm/分钟的速度沿着垂直方向剥离35mm时的载荷(kgf/cm),求出剥离强度。在测定中,使用拉伸试验机(TSE公司制的“AC-50C-SL”)。

[0332] <去沾污处理后的耐裂纹性的评价>

[0333] 作为支承体,准备具备脱模层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(リンテック公司制的“AL5”、厚度为38μm)。将实施例和比较例中得到的树脂清漆以干燥后的树脂组合物层的厚度成为25μm的方式均匀涂布在该支承体的脱模层上,以70℃~80℃(平均75℃)使其干燥2.5分钟,得到包含支承体和树脂组合物层的树脂片材B。

[0334] 使用间歇式真空加压层压机(ニッコー・マテリアルズ公司制的两阶段堆叠层压机“CVP700”),在按照残铜率成为60%的方式将直径350μm的圆形铜垫(铜厚为35μm)以400μm的间隔形成格子状而得到的芯材(レゾナック公司制的“E705GR”、厚度为400μm)的两面上,以树脂组合物层与前述内层基板接合的方式,将树脂片材B层压在内层基板的两面。该层压通过减压30秒钟而将气压设为13hPa以下后,在温度为100℃、压力为0.74MPa的条件下压接30秒钟来实施。将其投入至130℃的烘箱中,加热30分钟,接着,转移至175℃的烘箱内,加热40分钟。进而,剥离支承体,将所得布线基板在作为溶胀液的アトテックジャパン公司制的スウェリング・ディップ・セキュリガントP中以60℃浸渍10分钟。接着,在作为粗糙化液的アトテックジャパン公司制的コンセントレート・コンパクトP($KMnO_4$:60g/L、NaOH:40g/L的水溶液)中以80℃浸渍30分钟。最后,在作为中和液的アトテックジャパン公司制的リダクション ソリューション・セキュリガントP中以40℃浸渍5分钟。观察100个粗糙化处理后的布线基板的铜垫部,按照下述基准来评价树脂组合物层有无裂纹。

[0335] ○:裂纹为10个以下。

[0336] △:裂纹超过10个且为20个以下。

[0337] ×:裂纹多于20个。

[0338] 〈熔融粘度的测定〉

[0339] 将树脂片材A从支承膜上剥离,利用ユービーエム公司制的动态粘弹性测定装置G-3000,在频率为1Hz、形变为5度、载荷为100g、升温速度为5℃/分钟、温度范围为60℃～180℃的条件下进行测定。

[0340] 〈玻璃化转变温度(Tg)的测定〉

[0341] 将树脂片材A在190℃的烘箱中固化90分钟,进而,剥离支承体,得到固化膜。将该固化膜切成长度20mm、宽度6mm,得到线热膨胀系数测定用的固化物样品。针对该固化物样品,使用TMA装置(热机械分析装置、リガク公司制),测定Tg。详情如下:将固化物样品安装于前述装置后,在载荷为1g、升温速度为5℃/分钟的测定条件下连续进行两次测定(第一次测定从25℃升温至220℃,第二次测定从25℃升温至250℃),记录第二次的值。

[0342]

（表3）

| | 实施例 | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 介电损耗角正切 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0025 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0024 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0023 |
| 介电常数 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |
| 剥离强度 (kgf/cm) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 熔融粘度(poise) | 1700 | 1600 | 1700 | 1700 | 1700 | 1800 | 1700 | 1700 | 1700 | 1700 | 1600 | 1700 | 1700 | 1700 |
| 去沾污后的耐裂纹性 | O | O | O | O | O | O | O | O | O | O | O | O | O | O |
| 玻璃化转变温度 (℃) | 155 | 160 | 165 | 140 | 145 | 155 | 155 | 150 | 155 | 155 | 160 | 165 | 140 | 145 |

[0343]

（表4）

| | 实施例 | | | | | | | | | | 比较例 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 介电损耗角正切 | 0.0024 | 0.0025 | 0.0023 | 0.0023 | 0.0026 | 0.0022 | 0.0025 | 0.0022 | 0.0025 | 0.0024 | 0.0031 | 0.011 |
| 介电常数 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |
| 剥离强度 (kgf/cm) | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.2 |
| 熔融粘度 (poise) | 1800 | 1700 | 1700 | 1700 | 1700 | 2100 | 1800 | 1600 | 1700 | 3000 | 1800 | 1700 |
| 去沾污后的耐裂纹性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| 玻璃化转变温度 (℃) | 155 | 155 | 150 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 | 155 |