(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117836336 A
(43)申请公布日 2024.04.05

(21)申请号 202280056902.X
(22)申请日 2022.08.22
(30)优先权数据
2021-135951 2021.08.23 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/031539 2022.08.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/027013 JA 2023.03.02
(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 藤岛祥平 池平秀
(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 卢曼 杨思捷
(51)Int.Cl.
C08F 220/36(2006.01)
B32B 27/38(2006.01)
B32B 27/42(2006.01)
C08F 2/44(2006.01)
C08F 216/12(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

权利要求书2页 说明书47页

(54)发明名称

树脂组合物

(57)摘要

本发明的课题是提供能够得到具有优异的机械强度和镀覆密合性的固化物的树脂组合物。本发明的树脂组合物是包含(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物的树脂组合物,其进一步包含(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物以及(C)热固性树脂中的至少一者。

CN 117836336 A

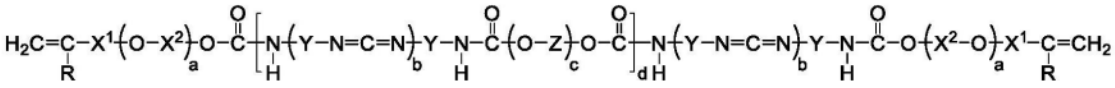
1.树脂组合物,其是包含下述(A)成分的树脂组合物,所述树脂组合物进一步包含下述(B)成分和下述(C)成分中的至少一者:

(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物,

(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物,

(C)热固性树脂。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)成分包含:式(1)所示的含有自由基聚合性基团的化合物,



(1)

式中,

R分别独立地表示氢原子或甲基;

X^1分别独立地表示羰基、亚甲基、亚苯基、或亚苯基-亚甲基;

X^2分别独立地表示碳数2～4的二价饱和烃基;

Y分别独立地表示任选具有取代基的碳数2～30的二价饱和烃基、或者任选具有取代基的碳数2～30的二价不饱和烃基;

Z分别独立地表示任选具有取代基的碳数2～300的二价饱和烃基、或者任选具有取代基的碳数2～300的二价不饱和烃基;

a分别独立地表示0或1以上的整数;

b分别独立地表示1以上的整数;

c分别独立地表示1以上的整数;

d表示0或1以上的整数。

3.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(A)成分的含量为0.05质量%～10质量%。

4.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(C)成分包含环氧树脂。

5.根据权利要求4所述的树脂组合物,其中,(C)成分进一步包含活性酯系固化剂。

6.根据权利要求4所述的树脂组合物,其中,(C)成分进一步包含酚系固化剂。

7.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,进一步包含(D)无机填充材料。

8.根据权利要求7所述的树脂组合物,其中,(D)成分为二氧化硅。

9.根据权利要求7所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(D)成分的含量为40质量%以上。

10.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,进一步包含苯氧基树脂。

11.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,在5.8GHz、23℃的条件下进行测定时,树脂组合物的固化物的介电损耗角正切(Df)为0.006以下。

12.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,在23℃下进行测定时,树脂组合物的固化物的断裂伸长率为1.2%以上。

13.根据权利要求1所述的树脂组合物,其用于形成绝缘层,该绝缘层是供形成导体层用的绝缘层。

14.根据权利要求1所述的树脂组合物,其用于形成印刷布线板的绝缘层。

15.权利要求1～14中任一项所述的树脂组合物的固化物。

16.片状层叠材料,其含有权利要求1～14中任一项所述的树脂组合物。

17.树脂片材,其具有支承体、和设置于该支承体上的由权利要求1～14中任一项所述的树脂组合物形成的树脂组合物层。

18.印刷布线板,其具备由权利要求1～14中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

19.半导体装置,其包含权利要求18所述的印刷布线板。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有碳二亚胺化合物的树脂组合物。进而,涉及使用该树脂组合物得到的树脂片材、印刷布线板及半导体装置。

背景技术

[0002] 作为印刷布线板的制造技术,已知有利用将绝缘层和导体层交替重叠的堆叠方式的制造方法。在利用堆叠方式的制造方法中,一般使树脂组合物固化而形成绝缘层。例如,专利文献1中公开了使包含碳二亚胺化合物的树脂组合物固化而形成绝缘层的技术。

[0003] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本专利特开2006-335834号公报

发明内容

[0004] 发明所要解决的技术问题

近年来,随着由电子部件的功能提高而引起的微细布线化,要求进一步提高绝缘层的机械强度及镀覆密合性。

[0005] 本发明的课题在于提供能够得到具有优异的机械强度和镀覆密合性的固化物的树脂组合物。

[0006] 解决技术问题的手段

为了实现本发明课题,本发明人等进行了深入研究,结果发现:通过使用包含(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物、进一步包含(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物、及(C)热固性树脂中的至少一者的树脂组合物,意外地能够得到镀覆密合性及机械强度优异的固化物,从而完成了本发明。

[0007] 即,本发明包含以下内容。

[1]一种树脂组合物,其是包含下述(A)成分的树脂组合物,所述树脂组合物进一步包含下述(B)成分和下述(C)成分中的至少一者:

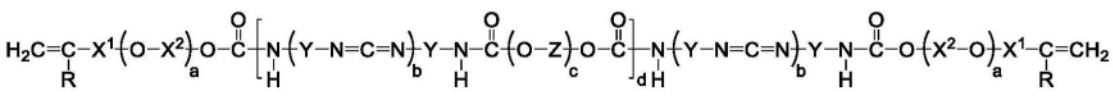
(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物,

(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物,

(C)热固性树脂。

[2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,(A)成分包含:式(1)所示的含有自由基聚合性基团的化合物,

[0008] [化学式1]



(1)

[0009] [式中,

R分别独立地表示氢原子或甲基；

X^1分别独立地表示羰基、亚甲基、亚苯基、或亚苯基-亚甲基；

X^2分别独立地表示碳数2～4的二价饱和烃基；

Y分别独立地表示任选具有取代基的碳数2～30的二价饱和烃基、或者任选具有取代基的碳数2～30的二价不饱和烃基；

Z分别独立地表示任选具有取代基的碳数2～300的二价饱和烃基、或者任选具有取代基的碳数2～300的二价不饱和烃基；

a分别独立地表示0或1以上的整数；

b分别独立地表示1以上的整数；

c分别独立地表示1以上的整数；

d表示0或1以上的整数。]。

[3]根据上述[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(A)成分的含量为0.05质量%～10质量%。

[4]根据上述[1]～[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,(C)成分包含环氧树脂。

[5]根据上述[4]所述的树脂组合物,其中,(C)成分进一步包含活性酯系固化剂。

[6]根据上述[4]或[5]所述的树脂组合物,其中,(C)成分进一步包含酚系固化剂。

[7]根据上述[1]～[6]中任一项所述的树脂组合物,其中,进一步包含(D)无机填充材料。

[8]根据上述[7]所述的树脂组合物,其中,(D)成分为二氧化硅。

[9]根据上述[7]或[8]所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(D)成分的含量为40质量%以上。

[10]根据上述[1]～[9]中任一项所述的树脂组合物,其中,进一步包含苯氧基树脂。

[11]根据[1]～[10]中任一项所述的树脂组合物,其中,在5.8GHz、23℃的条件下进行测定时,树脂组合物的固化物的介电损耗角正切(Df)为0.006以下。

[12]根据上述[1]～[11]中任一项所述的树脂组合物,其中,在23℃下进行测定时,树脂组合物的固化物的断裂伸长率为1.2%以上。

[13]根据上述[1]～[12]中任一项所述的树脂组合物,其用于形成绝缘层,该绝缘层是供形成导体层用的绝缘层。

[14]根据上述[1]～[12]中任一项所述的树脂组合物,其用于形成印刷布线板的绝缘层。

[15]上述[1]～[14]中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[16]一种片状层叠材料,其含有上述[1]～[14]中任一项所述的树脂组合物。

[17]一种树脂片材,其具有支承体、和设置于该支承体上的由上述[1]～[14]中任一项所述的树脂组合物形成的树脂组合物层。

[18]一种印刷布线板,其具备由上述[1]～[14]中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

[19]一种半导体装置,其包含上述[18]所述的印刷布线板。

[0010] 发明效果

根据本发明的树脂组合物,可以得到具有优异的机械强度和镀覆密合性的固化物。

具体实施方式

[0011] 以下,根据其优选的实施方式对本发明进行详细说明。但是,本发明不限于下述实施方式及例示物,可以在不脱离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。

[0012] <树脂组合物>

本发明的树脂组合物包含(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物,进一步包含(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物、及(C)热固性树脂中的至少一者。根据这样的树脂组合物,可以得到具有优异的机械强度和镀覆密合性的固化物。

[0013] 本发明的树脂组合物除了包含(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物、(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物、及(C)热固性树脂之外,还可以进一步包含任意的成分。作为任意的成分,可举出例如(A')其他的碳二亚胺化合物、(D)无机填充材料、(E)热塑性树脂、(F)应力松弛材料、(G)自由基聚合引发剂、(H)固化促进剂、(I)其他的添加剂和(J)有机溶剂。

[0014] 以下,对树脂组合物中所含的各成分进行详细说明。

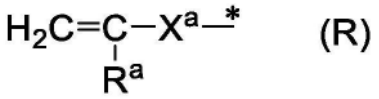
[0015] <(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物>

本发明的树脂组合物含有(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物。(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物是指在1分子中具有1个以上(优选2个以上)的碳二亚胺结构(-N=C=N-),且含有1个以上(优选2个以上)的自由基聚合性基团的化合物。(A)成分优选进一步包含在1分子中具有1个以上(优选2个以上)的氨基甲酸酯键(-O-CO-NH-)的化合物。对于(A)成分而言,在作为下述说明的(C)热固性树脂包含(C1)环氧树脂的情况下,有时具有与(C1)环氧树脂反应而使其固化的功能。(A)成分可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0016] 自由基聚合性基团是指具有自由基聚合性的烯属不饱和键的基团,作为例子,没有特别限定,可举出:

(1)式(R)所示的基团:

[0017] [化学式2]



(R)

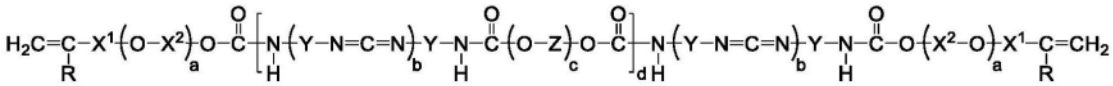
[0018] [式中,R^a分别独立地表示氢原子或甲基;X^a分别独立地表示羰基、亚甲基或亚苯基;*表示结合部位。]、

(2)马来酰亚胺基(2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-基)等。

[0019] 亚苯基包括1,2-亚苯基、1,3-亚苯基和1,4-亚苯基。

[0020] 在一个实施方式中,(A)成分优选包含:式(1)所示的含有自由基聚合性基团的化合物:

[0021] [化学式3]



(1)

[0022] [式中,

R分别独立地表示氢原子或甲基;

X^1分别独立地表示羰基、亚甲基、亚苯基、或亚苯基-亚甲基;

X^2分别独立地表示碳数2～4的二价饱和烃基;

Y分别独立地表示任选具有取代基的碳数2～30的二价饱和烃基、或者任选具有取代基的碳数2～30的二价不饱和烃基;

Z分别独立地表示任选具有取代基的碳数2～300的二价饱和烃基、或者任选具有取代基的碳数2～300的二价不饱和烃基;

a分别独立地表示0或1以上的整数;

b分别独立地表示1以上的整数;

c分别独立地表示1以上的整数;

d表示0或1以上的整数。]。

分别对于a单元、b单元、c单元和d单元而言,各单元可以相同,也可以不同。

[0023] R分别独立地表示氢原子或甲基。

[0024] X^1分别独立地表示羰基、亚甲基、亚苯基或亚苯基-亚甲基(结合方向没有特别限定,优选亚苯基侧与"R-C"中的C结合),在一个实施方式中,优选为亚甲基或羰基。亚苯基-亚甲基包括1,2-亚苯基-亚甲基、1,3-亚苯基-亚甲基和1,4-亚苯基-亚甲基。

[0025] X^2分别独立地表示碳数2～4的二价饱和烃基。二价饱和烃基是指直链、支链和/或环状的二价饱和烃基。作为碳数2～4的二价饱和烃基的具体例,可举出例如亚乙基、三亚甲基、四亚甲基等碳数2～4的直链亚烷基;乙叉基、丙叉基、异丙叉基、乙基甲基亚甲基等碳数2～4的支链亚烷基等。在一个实施方式中,X^2分别独立地优选为碳数2或3的二价饱和烃基,更优选表示亚乙基(-CH_2-CH_2-)。

[0026] Y分别独立地表示任选具有取代基的碳数2～30的二价饱和烃基、或者任选具有取代基的碳数2～30的二价不饱和烃基。二价不饱和烃基是指具有至少一个碳-碳双键或芳香族烃环的直链、支链和/或环状的二价不饱和烃基。

[0027] 作为二价饱和烃基和二价不饱和烃基中的"取代基",没有特别限定,可举出例如卤素原子、烷基-氧基、烯基-氧基、芳基-氧基、烷基-氧基-羰基、烯基-氧基-羰基、芳基-氧基-羰基、烷基-羰基-氧基、烯基-羰基-氧基、芳基-羰基-氧基等。

[0028] 烷基(基团)是指直链、支链和/或环状的一价的脂肪族饱和烃基。烷基(基团)只要没有特别指定,优选为碳数1～14的烷基(基团),更优选为碳数1～10的烷基(基团),进一步优选为碳数1～6的烷基(基团)。作为烷基(基团),可举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、仲戊基、新戊基、叔戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、叔辛基、环戊基、环己基等。

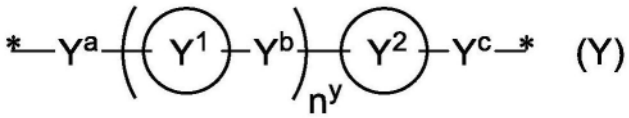
[0029] 烯基是指具有至少一个碳-碳双键的直链、支链和/或环状的一价的脂肪族不饱和烃基。只要没有特别指定,烯基(基团)优选为碳数2～14的烯基,更优选为碳数2～10的烯基,进一步优选为碳数2～6的烯基。作为烯基(基团),可举出例如乙烯基、丙烯基(烯丙基、

1-丙烯基、异丙烯基)、丁烯基(1-丁烯基、巴豆基、甲基烯丙基、异巴豆基等)、戊烯基(1-戊烯基等)、己烯基(1-己烯基等)、庚烯基(1-庚烯基等)、辛烯基(1-辛烯基等)、环戊烯基(2-环戊烯基等)、环己烯基(3-环己烯基等)等。

[0030] 芳基是指除去芳香族碳环的1个氢原子而成的一价的芳香族烃基。只要没有特别指定,芳基(基团)优选为碳数6～14的芳基(基团),更优选为碳数6～10的芳基(基团)。作为芳基(基团),可举出例如苯基、1-萘基、2-萘基等。卤素原子是氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0031] 在一个实施方式中,Y分别独立地优选为任选具有取代基且具有环结构(例如选自环烷烃环、苯环和萘环中的环结构)的碳数2～30的二价饱和烃基、或任选具有取代基且具有环结构(例如选自环烷烃环、苯环和萘环中的环结构)的碳数2～30的二价不饱和烃基,更优选为式(Y)所示的二价基团:

[0032] [化学式4]



(Y)

[0033] [式中,

Y^a、Y^b和Y^c分别独立地表示单键或$C(R^y)_2$;

R^y分别独立地表示氢原子或甲基;

环Y^1和环Y^2分别独立地表示任选具有取代基的碳数4～10的环烷烃环、任选具有取代基的苯环、或者任选具有取代基的萘环;

n^y表示0或1;

*表示结合部位。]。

[0034] 作为碳数4～10的环烷烃环,可举出例如环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、环壬烷环、环癸烷环等单环系的饱和烃环;双环[2.2.1]庚烷环(降冰片烷环)、双环[4.4.0]癸烷环(十氢萘环)、双环[5.3.0]癸烷环、双环[4.3.0]壬烷环(茚烷环)、双环[3.3.0]辛烷环、双环[3.3.1]壬烷环等双环系的饱和烃环;三环[5.2.1.$0^{2,6}$]癸烷环(四氢双环戊二烯环)、三环[3.3.1.$1^{3,7}$]癸烷环(金刚烷环)等三环系的饱和烃环等。

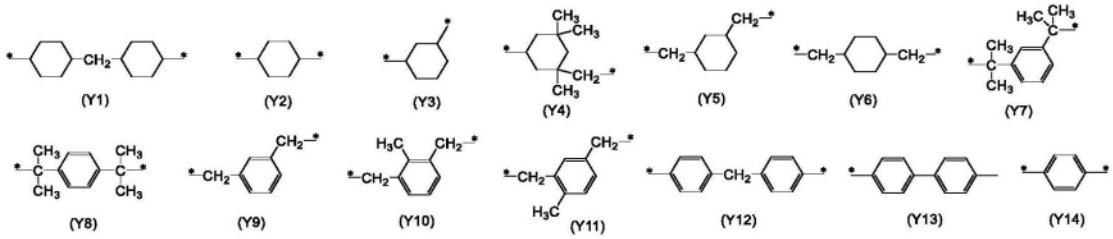
[0035] 作为环烷烃环、苯环及萘环中“取代基”,没有特别限定,可举出例如卤素原子、烷基、烯基、芳基、芳基-烷基(被芳基取代的烷基)、烷基-芳基(被烷基取代的芳基)、烷基-氧基、烯基-氧基、芳基-氧基、烷基-氧基-羰基、烯基-氧基-羰基、芳基-氧基-羰基、烷基-羰基-氧基、烯基-羰基-氧基、芳基-羰基-氧基等。

[0036] Y^a、Y^b和Y^c分别独立地表示单键或$C(R^y)_2$,在一个实施方式中,优选Y^a和Y^c为单键且Y^b为$C(R^y)_2$。R^y分别独立地表示氢原子或甲基,在一个实施方式中优选为氢原子。

[0037] 环Y^1和环Y^2分别独立地表示任选具有取代基的碳数4～10的环烷烃环、任选具有取代基的苯环或任选具有取代基的萘环,在一个实施方式中,优选为任选具有取代基的碳数4～10的环烷烃环,更优选为任选具有取代基的环己烷环,特别优选为(未取代的)环己烷环。

[0038] 作为Y的具体例,没有特别限定,可举出式(Y1)～(Y14)所示的二价基团:

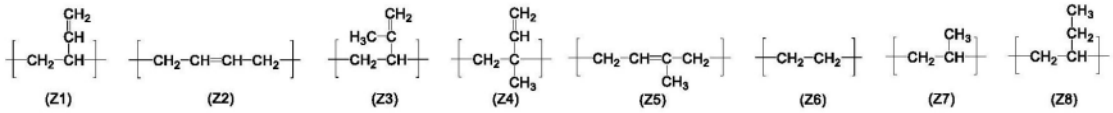
[0039] [化学式5]



[0040] [式中,*表示结合部位。],其中,特别优选为式(Y1)所示的二价基团。

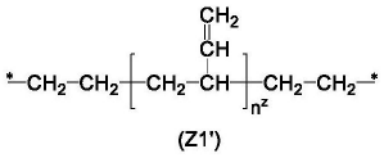
[0041] Z分别独立地表示任选具有取代基的碳数2～300的二价饱和烃基或任选具有取代基的碳数2～300的二价不饱和烃基,在一个实施方式中,优选为碳数2～300的二价饱和烃基或碳数2～300的二价不饱和烃基,更优选为具有选自式(Z1)～(Z8):

[0042] [化学式6]



[0043] 中的结构单元(优选为重复结构单元)的碳数300以下的二价烃基(特别优选为由选自式(Z1)～(Z8)中的结构单元(优选为重复结构单元)形成的碳数300以下的二价烃基),进一步优选为具有式(Z1)所示的结构单元(优选为重复结构单元)的碳数300以下的二价烃基(特别优选为由选自式(Z1)～(Z8)中的结构单元(优选为重复结构单元)形成、且至少具有式(Z1)所示的结构单元(优选为重复结构单元)的碳数300以下的二价烃基)、式(Z1'):

[0044] [化学式7]



[0045] [式中,n^z表示1以上的整数;*表示结合部位。]

所示的碳数300以下的二价烃基。

[0046] a分别独立地表示0或1以上的整数,在一个实施方式中,优选为0或1～10的整数,更优选为0或1。b分别独立地表示1以上的整数,在一个实施方式中,优选为1～100的整数,更优选为1～10的整数。c分别独立地表示1以上的整数,在一个实施方式中,优选为1～100的整数,更优选为1～10的整数,进一步优选为1。d分别独立地表示0或1以上的整数,在一个实施方式中,优选为0或1～100的整数,更优选为0或1～10的整数。

[0047] (A)成分的重均分子量没有特别限定,优选为500～10,000,更优选为1,000～8,000,进一步优选为2,000～7,000,特别优选为3,000～6,000。

[0048] (A)成分可以使用市售品,也可以使用公知的方法来合成。

[0049] 树脂组合物中的(A)成分的含量没有特别限定,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,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,进一步更优选为7质量%以下,特别优选为5质量%以下。树脂组合物中的(A)成分的含量的下限没有特别限定,从更显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上,进一步更优选为0.1质量%以上,特别优选为0.5质量%以上。

[0050] <(A')其他的碳二亚胺化合物>

本发明的树脂组合物中除了包含(A)成分之外还可以作为任意的成分含有(A')其他的碳二亚胺化合物。(A')其他的碳二亚胺化合物是在1分子中具有1个以上(优选为2个以上)的碳二亚胺结构(-N=C=N-)、但不含自由基聚合性基团的化合物。对于(A')其他的碳二亚胺化合物而言,在作为下述说明的(C)热固性树脂含有(C1)环氧树脂时,有时具有与(C1)环氧树脂反应而使其固化的功能。(A')其他的碳二亚胺化合物可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0051] 作为(A')其他的碳二亚胺化合物,可举出例如:四亚甲基-双(叔丁基碳二亚胺)、环己烷双(亚甲基-叔丁基碳二亚胺)等脂肪族双碳二亚胺;亚苯基-双(二甲苯基碳二亚胺)等芳香族双碳二亚胺等双碳二亚胺;聚六亚甲基碳二亚胺、聚三甲基六亚甲基碳二亚胺、聚亚环己基碳二亚胺、聚(亚甲基双亚环己基碳二亚胺)、聚(异佛尔酮碳二亚胺)等脂肪族聚碳二亚胺;聚(亚苯基碳二亚胺)、聚(亚萘基碳二亚胺)、聚(亚甲苯基碳二亚胺)、聚(甲基二异丙基亚苯基碳二亚胺)、聚(三乙基亚苯基碳二亚胺)、聚(二乙基亚苯基碳二亚胺)、聚(三异丙基亚苯基碳二亚胺)、聚(二异丙基亚苯基碳二亚胺)、聚(亚二甲苯基碳二亚胺)、聚(四甲基亚二甲苯基碳二亚胺)、聚(亚甲基二亚苯基碳二亚胺)、聚[亚甲基双(甲基亚苯基)碳二亚胺]等芳香族聚碳二亚胺等聚碳二亚胺。

[0052] 作为(A')其他的碳二亚胺化合物的市售品,可举出例如日清纺化学公司制的“CARBODILITE V-02B”、“CARBODILITE V-03”、“CARBODILITE V-04K”、“CARBODILITE V-07”及“CARBODILITE V-09”;莱茵化学(ラインケミー)公司制的“Stabaxol P”、“Stabaxol P400”、“Hycasyl 510”等。

[0053] 树脂组合物中的(A')其他的碳二亚胺化合物的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,特别优选为2质量%以下。树脂组合物中的(A')其他的碳二亚胺化合物的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,例如可以为0质量%以上、0.001质量%以上、0.01质量%以上、0.1质量%以上等。

[0054] <(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物>

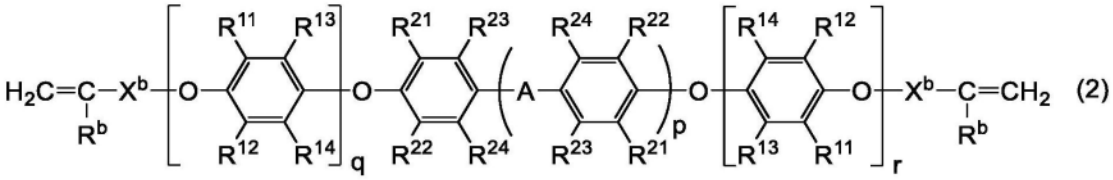
本发明的树脂组合物优选为含有(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物。(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物是指在1分子中含有1个以上(优选为2个以上)的自由基聚合性基团,但不具有碳二亚胺结构(-N=C=N-)的化合物。(B)成分可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0055] 在第一实施方式中,(B)成分优选包含具有2个以上的上述式(R)所示基团的热塑性树脂(例如数均分子量800以上)。作为热塑性树脂,没有特别限定,可举出例如苯氧基树脂、聚乙烯缩醛树脂、聚苯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚丁二烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚醚醚酮树脂、聚酯树脂等,在该实施方式中,(B)成分包含这些树脂的具有2个以上的上述式(R)所示基团的改性树脂。

[0056] 在第一实施方式中,(B)成分更优选为包含选自具有2个以上的上述式(R)所示基团的改性聚苯醚树脂、以及具有2个以上的上述式(R)所示基团的改性聚苯乙烯树脂中的树脂,进一步优选为包含具有2个以上的上述式(R)所示基团的改性聚苯醚树脂,特别优选为

包含式(2)所示的树脂:

[0057] [化学式8]



[0058] [式中,R^b分别独立地表示氢原子或甲基;X^b分别独立地表示羰基、亚甲基、亚苯基或亚苯基-亚甲基(结合方向没有特别限定,优选亚苯基侧与"R^b-C"中的C结合);R^{11}和R^{12}分别独立地表示烷基;R^{13}、R^{14}、R^{21}、R^{22}、R^{23}和R^{24}分别独立地表示氢原子或烷基;A表示单键、-C$(R^c)_2$-、-O-、-CO-、-S-、-SO-或-SO_2-;R^c分别独立地表示氢原子或烷基;p表示0或1;q和r分别独立地表示1以上的整数。]

分别对于q单元和r单元而言,各单元可以相同,也可以不同。

[0059] R^b分别独立地表示氢原子或甲基。X^b分别独立地表示羰基、亚甲基、亚苯基或亚苯基-亚甲基(结合方向没有特别限定,优选亚苯基侧与"R^b-C"中的C结合),优选为羰基或亚苯基-亚甲基。

[0060] R^{11}和R^{12}分别独立地表示烷基,优选为甲基。R^{13}和R^{14}分别独立地表示氢原子或烷基,优选为氢原子。R^{21}和R^{22}分别独立地表示氢原子或烷基,优选为氢原子或甲基,更优选为甲基。R^{23}和R^{24}分别独立地表示氢原子或烷基,优选为氢原子或甲基。

[0061] A表示单键、-C$(R^c)_2$-、-O-、-CO-、-S-、-SO-或-SO_2-,优选为单键、-C$(R^c)_2$-或-O-。R^c分别独立地表示氢原子或烷基,优选为氢原子或甲基。p表示0或1,优选为1。q和r分别独立地表示1以上的整数,优选为1~200的整数,更优选为1~100的整数。

[0062] 第一实施方式中的(B)成分的自由基聚合性基团当量优选为300g/eq.~2500g/eq.,更优选为400g/eq.~2000g/eq。自由基聚合性基团当量表示每1当量自由基聚合性基团的树脂(化合物)的质量。

[0063] 第一实施方式中的(B)成分的数均分子量优选为800~10000,更优选为900~5000。树脂的数均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)法作为聚苯乙烯换算的值来测定。

[0064] 作为第一实施方式中的(B)成分的市售品,可举出例如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);沙伯基础创新塑料(SABIC Innovative Plastics)公司制的"SA9000"、"SA9000-111"(甲基丙烯酸改性聚苯醚树脂)等。

[0065] 在第二实施方式中,(B)成分包含具有2个以上的上述式(R)所示基团的低分子量的化合物(例如分子量小于800)。作为这样的化合物,可举出例如分子量小于800的含有多官能(甲基)丙烯酰基的化合物、分子量小于800的含有多官能乙烯基芳基的化合物、分子量小于800的含有多官能烯丙基的化合物等。

[0066] 分子量小于800的含有多官能(甲基)丙烯酰基的化合物是具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物。作为分子量小于800的含有多官能(甲基)丙烯酰基的化合物,可举出例如: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)丙烯酸酯等的含醚(甲基)丙烯酸酯化合物;三(3-羟丙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯等的含异氰脲酸酯的(甲基)丙烯酸酯化合物等。作为分子量小于800的含有多官能(甲基)丙烯酰基的化合物的市售品,可举出例如: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)、日本化药株式会社的“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)等。

[0067] 分子量小于800的含有多官能乙烯基芳基的化合物是具有2个以上的乙烯基芳基的化合物。作为分子量小于800的含有多官能乙烯基芳基的化合物,可举出例如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。

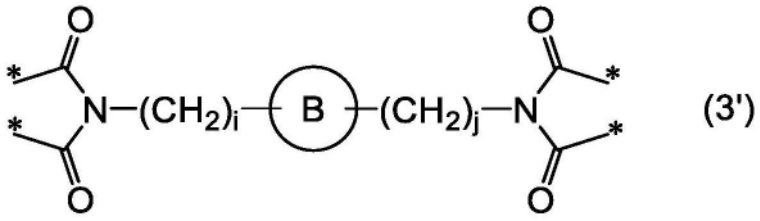
[0068] 分子量小于800的含有多官能烯丙基的化合物是具有2个以上的烯丙基的化合物。作为分子量小于800的含有多官能烯丙基的化合物,可举出例如:联苯二甲酸二烯丙酯(Diallyl Diphenate)、偏苯三酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、对苯二甲酸二烯丙酯、2,6-萘二甲酸二烯丙酯、2,3-萘甲酸二烯丙酯等的芳香族羧酸烯丙酯化合物;异氰脲酸1,3,5-三烯丙酯、异氰脲酸1,3-二烯丙基-5-缩水甘油基酯等的异氰脲酸烯丙酯化合物;2,2-双[3-烯丙基-4-(缩水甘油基氧基)苯基]丙烷等的含有环氧的芳香族烯丙基化合物;双[3-烯丙基-4-(3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪-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的含醚芳香族烯丙基化合物;二烯丙基二苯基硅烷等的烯丙基硅烷化合物等。作为分子量小于800的含有多官能烯丙基的化合物的市售品,可举出日本化成公司制的“TAIC”(异氰脲酸1,3,5-三烯丙酯)、Nisshoku Techno Fine Chemical公司制的“DAD”(联苯二甲酸二烯丙酯)、和光纯药工业公司制的“TRIAM-705”(偏苯三酸三烯丙酯)、日本蒸馏工业公司制的商品名“DAND”(2,3-萘甲酸二烯丙酯)、四国化成工业公司制“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)、四国化成公司制的“DA-MGIC”(1,3-二烯丙基-5-缩水甘油基异氰脲酸酯)等。

[0069] 第二实施方式中的(B)成分的自由基聚合性基团当量优选为30g/eq.～400g/eq.,更优选为50g/eq.～300g/eq.,进一步优选为75g/eq.～200g/eq。

[0070] 第二实施方式中的(B)成分的分子量优选为100～700,更优选为200～400,进一步优选为250～500。

[0071] 在第三实施方式中,(B)成分优选为包含具有式(3')所示的部分结构的马来酰亚胺化合物:

[0072] [化学式9]



(3')

[0073] [式中,环B表示任选具有取代基的单环烷烃环或任选具有取代基的单环烯烃环;i和j分别独立地表示0或1以上的整数,且i和j的总计为6以上;*表示结合部位。]

马来酰亚胺化合物是指在1分子中含有至少1个马来酰亚胺基(2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-基)的化合物。第三实施方式中的马来酰亚胺化合物1分子中的马来酰亚胺基的数量优选为2以上,特别优选为2。第三实施方式中的马来酰亚胺化合物可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0074] 单环烷烃环是指单环式的脂肪族饱和烃环。单环烷烃环优选为碳原子数4~14的单环烷烃环,更优选为碳原子数4~10的单环烷烃环,特别优选为碳原子数5或6的单环烷烃环。作为单环烷烃环,可举出例如环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环等。单环烯烃环是指:具有至少1个碳-碳双键的单环式的脂肪族不饱和烃环。单环烯烃环优选碳原子数4~14的单环烯烃环,更优选碳原子数4~10的单环烯烃环,特别优选碳原子数5或6的单环烯烃环。作为单环烯烃环,可举出例如环丁烯环、环戊烯环、环己烯环、环庚烯环、环辛烯环、环戊二烯环、环己二烯环等。

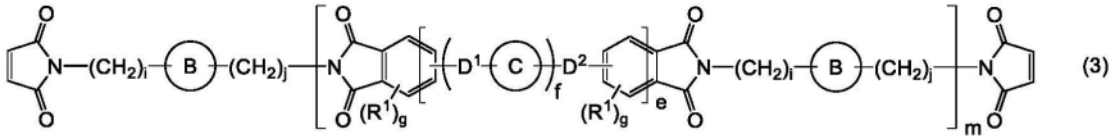
[0075] 作为单环烷烃环和单环烯烃环的“取代基”,可举出与上述的环烷烃环、苯环和萘环中的“取代基”相同的基团。

[0076] 环B表示任选具有取代基的单环烷烃环或任选具有取代基的单环烯烃环。环B优选为任选被选自烷基和烯基中的基团取代的单环烷烃环;或任选被选自烷基和烯基中的基团取代的单环烯烃环。环B更优选为任选被选自碳原子数1~14的烷基和碳原子数2~14的烯基中的基团取代的单环烷烃环;或者任选被选自碳原子数1~14的烷基和碳原子数2~14的烯基中的基团取代的单环烯烃环。

[0077] i和j分别独立地表示0或1以上的整数,并且i和j的总计为6以上(优选为8以上,更优选为10以上)。i和j优选分别独立地为0~20的整数,并且i和j的总计为6以上(优选为8以上,更优选为10以上)。i和j更优选分别独立地为1~20的整数,并且i和j的总计为6以上(优选为8以上,更优选为10以上)。i和j进一步优选分别独立地为5~10的整数。i和j特别优选为8。

[0078] 在第三实施方式中,(B)成分特别优选为包含式(3)所示的马来酰亚胺化合物:

[0079] [化学式10]



(3)

[0080] [式中,R^1分别独立地表示取代基;环C分别独立地表示任选具有取代基的芳环;D^1和D^2分别独立地表示单键、-C$(R^x)_2$-、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO_2-、-CONH-、-NHCO-、-COO-或-OCO-;R^x分别独立地表示氢原子或烷基;e分别独立地表示0或1;f分别独立地表示0或1以上的整数;g分别独立地表示0、1或2;m表示0或1以上的整数;其他的符号与上述相同。]

分别对于f单元、g单元和m单元而言,各单元可以相同,也可以不同。

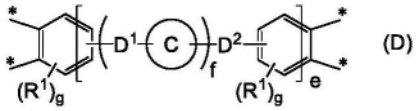
[0081] 芳环是指环上的π电子体系所含的电子数为4p+2个(p为自然数)的遵循休克尔规则(Hückel's rule)的环。芳环可以是仅以碳原子作为成环原子的芳香族碳环、或者除了具有碳原子以外、而且具有氧原子、氮原子、硫原子等的杂原子作为成环原子的芳香族杂环,在一个实施方式中,优选为芳香族碳环。在一个实施方式中,芳环优选为5～14元的芳环,更优选为6～14元的芳环,进一步优选为6～10元的芳环。作为芳环的优选的具体例,可举出苯环、萘环、蒽环、菲环等,更优选为苯环或萘环,特别优选为苯环。

[0082] 作为R^1中的"取代基"和芳环的"取代基",可举出与上述的环烷烃环、苯环和萘环中的"取代基"相同的基团。

[0083] 环C分别独立地表示任选具有取代基的芳环,优选为任选被选自烷基中的基团取代的苯环。D^1和D^2分别独立地表示单键、-C(R^x)$_2$-、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO_2-、-CONH-、-NHCO-、-COO-或-OCO-,优选为单键、-C(R^x)$_2$-或-O-。R^x分别独立地表示氢原子或烷基,优选为氢原子或甲基。e分别独立地表示0或1,优选为0。f分别独立地表示0或1以上的整数,优选为0、1、2或3,更优选为0、1或2。g分别独立地表示0、1或2,优选为0。m表示0或1以上的整数,优选为0。

[0084] 作为式(3)中所含的式(D)所示的部分结构:

[0085] [化学式11]

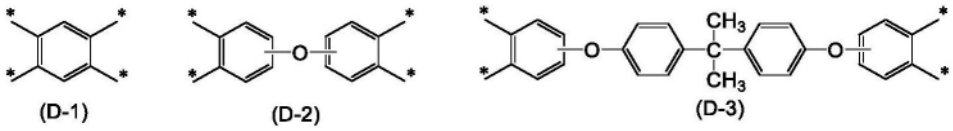


(D)

[0086] [式中,*表示结合部位;其他的符号与上述相同。]

没有特别限定,可举出例如式(D-1)～(D-3)所示的部分结构:

[0087] [化学式12]



(D-1) (D-2) (D-3)

[0088] [式中,*与上述相同。]。

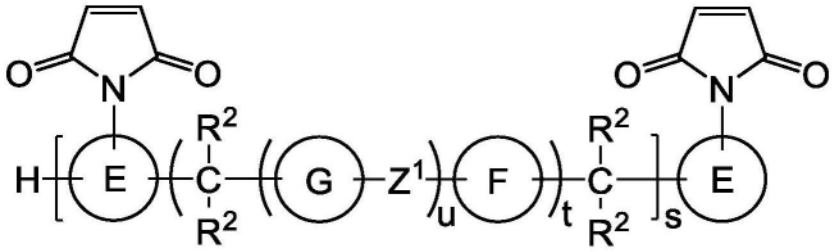
[0089] 第三实施方式中的(B)成分的自由基聚合性基团当量优选为200g/eq.～2500g/eq.,更优选为250g/eq.～2000g/eq.,进一步优选为300g/eq.～1500g/eq。(B)成分的自由基聚合性基团当量表示每1当量自由基聚合性基团的树脂的质量。

[0090] 第三实施方式中的(B)成分的重均分子量优选为400～100000,更优选为500～7000,特别优选为600～5000。

[0091] 作为第三实施方式中的(B)成分的市售品,可举出例如Designer Molecule公司制的"BMI-689"、"BMI-1500"、"BMI-1700"、"BMI-3000J"、信越化学工业公司制的"SLK-6895-T90"等。

[0092] 在第四实施方式中,(B)成分优选为包含式(4)所示的马来酰亚胺化合物:

[0093] [化学式13]



(4)

[0094] [式中,R^2分别独立地表示氢原子或烷基;环E、环F和环G分别独立地表示任选具有取代基的芳环;Z^1分别独立地表示单键、-C(R^z)$_2$-、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO_2-、-CONH-或-NHCO-;R^z分别独立地表示氢原子或烷基;s表示1以上的整数;t分别独立地表示0或1;u分别独立地表示0、1、2或3。]

对于s单元和u单元而言,分别地,各单元可以相同,也可以不同。第四实施方式中的马来酰亚胺化合物可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0095] R^2分别独立地表示氢原子或烷基,优选为氢原子或甲基,更优选为氢原子。环E、环F及环G分别独立地表示任选具有取代基的芳环,优选为任选具有取代基的苯环,更优选为任选被选自烷基及芳基中的基团取代的苯环,特别优选为(未取代的)苯环。

[0096] Z^1分别独立地表示单键、-C(R^z)$_2$-、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO_2-、-CONH-或-NHCO-,优选为单键、-C(R^z)$_2$-或-O-,更优选单键或-C(R^z)$_2$-,特别优选为单键。R^z分别独立地表示氢原子或烷基,优选为氢原子或甲基。

[0097] s表示1以上的整数,优选为1～10的整数。t分别独立地表示0或1,优选为1。u分别独立地表示0、1、2或3,优选为0、1或2,更优选为0或1,特别优选为1。

[0098] 第四实施方式中的(B)成分的自由基聚合性基团当量优选为150g/eq.～1000g/eq.,更优选为200g/eq.～500g/eq。

[0099] 第四实施方式中的(B)成分的重均分子量优选为100～10000,更优选为150～5000,特别优选为200～3000。

[0100] 作为第四实施方式中的(B)成分的市售品,可举出例如日本化药公司制的“MIR-3000-70MT”、“MIR-5000-60T”等。

[0101] (B)成分可以单独包含第一实施方式中合适的热塑性树脂、第二实施方式中的合适的化合物、第三实施方式中的合适的马来酰亚胺化合物、以及第四实施方式中的合适的马来酰亚胺化合物中的任一种,也可以以任意的比率组合包含它们中的2种以上。

[0102] (B)成分的自由基聚合性基团当量优选为30g/eq.～2500g/eq.,特别优选为75g/eq.～2000g/eq。

[0103] 树脂组合物中的(B)成分的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下,进一步更优选为30质量%以下,特别优选为20质量%以下。树脂组合物中的(B)成分的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为0.01质量%以上,更优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,进一步更优选为1质量%以上,特别优选为2质量%以上。

[0104] <(C)热固性树脂>

本发明的树脂组合物优选含有(C)热固性树脂。(C)作为热固性树脂,可举出例如

环氧树脂、环氧丙烯酸酯树脂、聚氨酯丙烯酸酯树脂、聚氨酯树脂、氰酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、苯并噁嗪树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、有机硅树脂等，还可以包含具有与这些树脂反应并使其固化的功能的固化剂(例如环氧树脂固化剂)等。

[0105] 树脂组合物中的(C)热固性树脂的含量没有特别限定，在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量％时，优选为50质量％以下，更优选为40质量％以下，进一步优选为30质量％以下，特别优选为25质量％以下。另外，树脂组合物中的(C)热固性树脂的含量的下限，在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量％时，例如优选为0质量％以上，优选为0.1质量％以上，更优选为1质量％以上，进一步优选为10质量％以上，特别优选为20质量％以上。

[0106] <(C1)环氧树脂>

本发明的树脂组合物优选含有(C1)环氧树脂作为(C)热固性树脂。(C1)环氧树脂是具有环氧基的环氧当量为5,000g/eq.以下的固化性树脂。在此说明的(C1)环氧树脂是除了属于下述说明的(F)成分的物质以外的成分。

[0107] 作为(C1)环氧树脂，可举出例如联二甲酚(bixylenol)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、双环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆(naphthol novolac)型环氧树脂、苯酚酚醛清漆(phenol novolac)型环氧树脂、叔丁基-儿茶酚型环氧树脂、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、甲酚酚醛清漆(cresol novolac)型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、联苯型环氧树脂、线状脂肪族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环族环氧树脂、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、亚萘基醚型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、异氰脲酸酯型环氧树脂、苯酚苯并吡咯酮(phenolphthalimidine)型环氧树脂等。(C1)环氧树脂可以单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

[0108] 本发明的树脂组合物中，作为(C1)环氧树脂，优选包含在1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂。相对于(C1)环氧树脂的不挥发成分100质量％，在1分子中具有2个以上的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。

[0109] 环氧树脂中有在温度20℃下为液态的环氧树脂(以下有时称为“液态环氧树脂”)和在温度20℃下为固态的环氧树脂(以下有时称为“固态环氧树脂”)。本发明的树脂组合物中，作为环氧树脂，可以仅包含液态环氧树脂，或者可以仅包含固态环氧树脂，或者也可以包含液态环氧树脂和固态环氧树脂两者，特别优选为包含液态环氧树脂和固态环氧树脂两者。

[0110] 作为液态环氧树脂，优选为1分子中具有2个以上的环氧基的液态环氧树脂。

[0111] 作为液态环氧树脂，优选为Glycirol型环氧树脂、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、具有酯骨架的脂环族环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、环状脂肪族缩水甘油醚、以及具有丁二烯结构的环氧树脂。

[0112] 作为液态环氧树脂的具体例，可举出Nagase ChemteX公司制的“EX-992L”、三菱化学公司制的“YX-7400”、DIC公司制的“HP4032”、“HP4032D”、“HP4032SS”(萘型环氧树脂)；三

菱化学公司制“828US”、“828EL”、“825”、“EPIKOTE 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”、“604”(缩水甘油胺型环氧树脂);ADEKA公司制的“ED-523T”(Glycirol型环氧树脂);ADEKA公司制的“EP-3950L”、“EP-3980S”(缩水甘油胺型环氧树脂);ADEKA公司制的“EP-4088S”(双环戊二烯型环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂的混合物);Nagase ChemteX公司制的“EX-721”(缩水甘油酯型环氧树脂);Nagase ChemteX公司制的“EX-991L”(含有亚烷基氧基骨架和丁二烯骨架的环氧树脂);大赛璐公司制的“CELLOXIDE 2021P”(具有酯骨架的脂环族环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ZX1658”、“ZX1658GS”(液态1,4-缩水甘油基环己烷型环氧树脂);大阪燃气化学公司制的“EG-280”(含有芴结构的环氧树脂);Nagase ChemteX公司制“EX—201”(环状脂肪族缩水甘油醚)等。

[0113] 作为固态环氧树脂,优选为1分子中具有3个以上的环氧基的固态环氧树脂,更优选为1分子中具有3个以上的环氧基的芳香族系的固态环氧树脂。

[0114] 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、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双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、亚萘基醚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、苯酚苯并吡咯酮型环氧树脂。

[0115] 作为固态环氧树脂的具体例,可举出DIC公司制的“HP4032H”(萘型环氧树脂);DIC公司制的“HP-4700”、“HP-4710”(萘型四官能环氧树脂);DIC公司制的“N-690”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂);DIC公司制的“N-695”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂);DIC公司制的“HP-7200”、“HP-7200HH”、“HP-7200H”、“HP-7200L”(双环戊二烯型环氧树脂);DIC公司制的“EXA-7311”、“EXA-7311-G3”、“EXA-7311-G4”、“EXA-7311-G4S”、“HP6000”、“HP6000L”(亚萘基醚型环氧树脂);日本化药公司制的“EPPN-502H”(三酚型环氧树脂);日本化药公司制的“NC7000L”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂);日本化药公司制的“NC3000H”、“NC3000”、“NC3000L”、“NC3000FH”、“NC3100”(联苯型环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ESN475V”、“ESN4100V”(萘型环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ESN485”(萘酚型环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ESN375”(二羟基萘型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX4000H”、“YX4000”、“YX4000HK”、“YL7890”(联二甲酚型环氧树脂);三菱化学公司制的“YL6121”(联苯型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX8800”(蒽型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX7700”(苯酚芳烷基型环氧树脂);大阪燃气化学公司制的“PG-100”、“CG-500”;三菱化学公司制的“YX7760”(双酚AF型环氧树脂);三菱化学公司制的“YL7800”(芴型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER1010”(双酚A型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER1031S”(四苯基乙烷型环氧树脂);日本化药公司制的“WHR991S”(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2种以上使用。

[0116] 作为(C1)环氧树脂,组合使用固态环氧树脂和液态环氧树脂时,它们的质量比(固态环氧树脂:液态环氧树脂)优选为10:1～1:50,更优选为5:1～1:20,特别优选为2:1～1:10。

[0117] (C1)环氧树脂的环氧当量优选为50g/eq.～5,000g/eq.,更优选为60g/eq.～2,

000g/eq.,进一步优选为70g/eq.～1,000g/eq.,进一步更优选为80g/eq.～500g/eq。环氧当量是每1当量环氧基的树脂的质量。该环氧当量可以根据JIS K 7236进行测定。

[0118] (C1)环氧树脂的重均分子量(Mw)优选为100～5,000,更优选为250～3,000,进一步优选为400～1,500。树脂的重均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)法作为聚苯乙烯换算的值来测定。

[0119] 树脂组合物中的(C1)环氧树脂的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下,进一步更优选为20质量%以下,特别优选为15质量%以下。树脂组合物中的(C1)环氧树脂的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,例如可以为0质量%以上,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1质量%以上,进一步更优选为5质量%以上,特别优选为10质量%以上。

[0120] <(C2)环氧树脂固化剂>

本发明的树脂组合物中,作为(C)热固性树脂包含(C1)时,可以进一步含有(C2)环氧树脂固化剂作为任意成分。(C2)环氧树脂固化剂可以单独使用1种,也可以任意组合使用2种以上。在包含(C1)环氧树脂作为(C)热固性树脂时,(C2)环氧树脂固化剂可以具有与(C1)环氧树脂反应使其固化的功能。在此说明的(C2)环氧树脂固化剂是除了属于上述说明的(A)和(A')成分、下述说明的(F)成分的物质以外的成分。

[0121] 作为(C2)环氧树脂固化剂,没有特别限定,可举出例如活性酯系固化剂、酚系固化剂、酸酐系固化剂、胺系固化剂、苯并噁嗪系固化剂、氰酸酯系固化剂、以及硫醇系固化剂等。在本发明的树脂组合物中,(C2)环氧树脂固化剂((C)成分)在一个实施方式中优选为包含选自活性酯系固化剂、酚系固化剂和氰酸酯系固化剂中的一种以上的环氧树脂固化剂,更优选为包含选自活性酯系固化剂和酚系固化剂中的一种以上的环氧树脂固化剂。(C2)环氧树脂固化剂((C)成分)在一个实施方式中,从将介质损耗角正切抑制得更低的观点出发,特别优选为包含活性酯系固化剂。另外,(C2)环氧树脂固化剂((C)成分)在一个实施方式中,从进一步提高固化性的观点出发,特别优选为包含酚系固化剂。

[0122] 作为活性酯系固化剂,一般优选使用酚酯类、硫代酚酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等的在1分子中具有2个以上的反应活性高的酯基的化合物。该活性酯化合物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的化合物。特别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化合物,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化合物。作为羧酸化合物,可举出例如苯甲酸、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、均苯四酸等。作为苯酚化合物或萘酚化合物,可举出例如氢醌、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、α-萘酚、β-萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯酮、三羟基二苯酮、四羟基二苯酮、间苯三酚、苯三酚、双环戊二烯型二苯酚化合物、线型酚醛树脂等。在此,"双环戊二烯型二苯酚化合物"是指1分子双环戊二烯缩合2分子苯酚而得的二苯酚化合物。

[0123] 作为活性酯系固化剂,具体而言,优选为双环戊二烯型活性酯化合物、包含萘结构的萘型活性酯化合物、包含线型酚醛树脂的乙酰化物的活性酯化合物、包含线性酚醛树脂

的苯甲酰化物的活性酯化合物,其中更优选为选自双环戊二烯型活性酯化合物和萘型活性酯化合物中的至少一种。作为双环戊二烯型活性酯化合物,优选为包含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物。

[0124] 作为活性酯系固化剂的市售品,作为包含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物,可举出“EXB9451”、“EXB9460”、“EXB9460S”、“HPC-8000L-65TM”、“HPC-8000-65T”、“HPC-8000H”、“HPC-8000H-65TM”(DIC公司制);作为包含萘结构的活性酯化合物,可举出“HP-B-8151-62T”、“EXB-8100L-65T”、“EXB-9416-70BK”、“HPC-8150-62T”、“EXB-8”(DIC公司制);作为含有磷的活性酯化合物,可举出“EXB9401”(DIC公司制),作为线型酚醛树脂的乙酰化物的活性酯化合物,可举出“DC808”(三菱化学公司制)、作为线型酚醛树脂的苯甲酰化物的活性酯化合物,可举出“YLH1026”、“YLH1030”、“YLH1048”(三菱化学公司制)、作为包含苯乙烯基及萘结构的活性酯化合物,可举出“PC1300-02-65MA”(AIR WATER公司制)等。

[0125] 作为酚系固化剂,从耐热性及耐水性的观点出发,优选为具有酚醛结构的酚系固化剂。另外,从对被粘物的密合性的观点出发,优选为含氮的酚系固化剂,更优选为含有三嗪骨架的酚系固化剂。其中,从高度满足耐热性、耐水性及密合性的观点出发,优选为含有三嗪骨架的线型酚醛树脂。作为酚系固化剂的具体例,可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”、日铁化学材料公司制的“SN-170”、“SN-180”、“SN-190”、“SN-475”、“SN-485”、“SN-495”、“SN-375”、“SN-395”、DIC公司制的“LA-7052”、“LA-7054”、“LA-3018”、“LA-3018-50P”、“LA-1356”、“TD2090”、“KA-1160”等。

[0126] 作为酸酐系固化剂,可举出在1分子内具有1个以上的酸酐基的固化剂,优选为1分子内具有2个以上的酸酐基的固化剂。作为酸酐系固化剂的具体例,可举出邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、氢化甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、氧双邻苯二甲酸二酐、3,3’-4,4’-二苯基砜四甲酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、苯乙烯和马来酸共聚而成的苯乙烯-马来酸树脂等聚合物型的酸酐等。作为酸酐系固化剂的市售品,可举出新日本理化公司制的“HNA-100”、“MH-700”、“MTA-15”、“DDSA”、“OSA”、三菱化学公司制的“YH-306”、“YH-307”、日立化成公司制的“HN-2200”、“HN-5500”、克雷威利(Cray Valley)公司制“EF-30”、“EF-40”、“EF-60”、“EF-80”等。

[0127] 作为胺系固化剂,可举出1分子内具有1个以上、优选2个以上的氨基的固化剂,可举出例如脂肪族胺类、聚醚胺类、脂环族胺类、芳香族胺类等,其中,从发挥本发明所期望的效果的观点出发,优选为芳香族胺类。胺系固化剂优选为伯胺或仲胺,更优选为伯胺。作为胺系固化剂的具体例,可举出4,4’-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)、4,4’-二氨基二苯基甲烷、4,4’-二氨基二苯基砜、3,3’-二氨基二苯基砜、间苯二胺、间二甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、4,4’-二氨基二苯基醚、3,3’-二甲基-4,4’-二氨基联苯、2,2’-二甲基-4,4’-二氨基联苯、3,3’-二羟基联苯胺、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷二胺、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、1,3-双

(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜等。胺系固化剂可以使用市售品,例如,SEIKA公司制的“SEIKACURE-S”、日本化药公司制的“KAYABOND C-200S”、“KAYABOND C-100”、“KAYAHARD A-A”、“KAYAHARD A-B”、“KAYAHARD A-S”、三菱化学公司制的“Epicure W”等。

[0128] 作为苯并噁嗪系固化剂的具体例,可举出JFE化学公司制的“JBZ-OP100D”、“ODA-BOZ”;昭和高分子公司制的“HFB2006M”;四国化成工业公司制的“P-d”、“F-a”等。

[0129] 作为氰酸酯系固化剂,可举出例如双酚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)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、由苯酚酚醛清漆树脂和甲酚酚醛清漆树脂等衍生的多官能氰酸酯树脂、这些氰酸酯树脂一部分三嗪化的预聚物等。作为氰酸酯系固化剂的具体例,可举出Lonza Japan公司制的“PT30”及“PT60”(均为线型酚醛树脂型多官能氰酸酯树脂)、“BA230”、“BA230S75”(双酚A二氰酸酯的一部分或全部发生三嗪化形成三聚体而得的预聚物)等。

[0130] 作为硫醇系固化剂,可举出例如三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、三(3-巯基丙基)异氰脲酸酯等。

[0131] (C2)环氧树脂固化剂的反应基当量优选为50g/eq.~3000g/eq.,更优选为100g/eq.~1000g/eq.,进一步优选为100g/eq.~500g/eq.,特别优选为100g/eq.~300g/eq。反应基当量是每1当量反应基的(C2)环氧树脂固化剂的质量。

[0132] 作为(C2)环氧树脂固化剂包含活性酯系固化剂时,从将介质损耗角正切抑制得更低的观点出发,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,树脂组合物中的活性酯系固化剂的含量优选为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,特别优选为6.5质量%以上。另外,在将树脂组合物中的(C2)环氧树脂固化剂设为100质量%时,从将介质损耗角正切抑制得更低的观点出发,树脂组合物中的活性酯系固化剂的含量优选为10质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上,特别优选为50质量%以上。

[0133] 作为(C2)环氧树脂固化剂包含酚系固化剂时,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,从进一步提高固化性的观点出发,树脂组合物中的酚系固化剂的含量优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,特别优选为1.5质量%以上。

[0134] 树脂组合物中的(C2)环氧树脂固化剂的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下,特别优选为10质量%以下。树脂组合物中的(C2)环氧树脂固化剂的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,例如可以为0质量%以上、0.01质量%以上,优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,更优选为3质量%以上,特别优选为5质量%以上。

[0135] <(D)无机填充材料>

本发明的树脂组合物可以含有(D)无机填充材料作为任意的成分。(D)无机填充材

料以粒子的状态包含在树脂组合物中。

[0136] 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。其中,二氧化硅是特别优选的。作为二氧化硅,可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。(D)无机填充材料可以单独使用1种,也可以将2种以上以任意的比率组合使用。

[0137] 作为(D)无机填充材料的市售品,可举出例如日铁化学材料公司制的“SP60-05”、“SP507-05”;雅都玛公司制的“YC100C”、“YA050C”、“YA050C-MJE”、“YA010C”;Denka公司制的“UFP-30”;德山(Tokuyama)公司制的“Silfil NSS-3N”、“Silfil NSS-4N”、“Silfil NSS-5N”;雅都玛公司制的“SC2500SQ”、“SO-C4”、“SO-C2”、“SO-C1”;Denka公司制的“DAW-03”、“FB-105FD”等。

[0138] (D)无机填充材料的平均粒径没有特别限定,优选为10μm以下,更优选为5μm以下,进一步优选为2μm以下,进一步更优选为1μm以下,特别优选为0.7μm以下。(D)无机填充材料的平均粒径的下限没有特别限定,优选为0.01μm以上,更优选为0.05μm以上,进一步优选为0.1μm以上,特别优选为0.2μm以上。(D)无机填充材料的平均粒径可以通过基于米氏(Mie)散射理论的激光衍射/散射法来测量。具体而言,可以通过激光衍射散射式粒径分布测定装置,以体积基准制作无机填充材料的粒径分布,将其中值粒径作为平均粒径来测定。测定样品可以使用将100mg无机填充材料、10g甲乙酮称量到小瓶中、用超声波分散10分钟而得的样品。对于测定样品,使用激光衍射式粒径分布测定装置,使用光源波长设为蓝色及红色,用流动池方式测定无机填充材料的体积基准的粒径分布,根据所得的粒径分布作为中值粒径计算出平均粒径。作为激光衍射式粒径分布测定装置,可举出例如株式会社堀场制作所制“LA-960”等。

[0139] (D)无机填充材料的比表面积没有特别限定,优选为0.1m^2/g以上,更优选为0.5m^2/g以上,进一步优选为1m^2/g以上,特别优选为3m^2/g以上。(D)无机填充材料的比表面积的上限没有特别限定,优选为100m^2/g以下,更优选为70m^2/g以下,进一步优选为50m^2/g以下,特别优选为40m^2/g以下。无机填充材料的比表面积可以按照BET法,通过使用比表面积测定装置(Mountech公司制Macsorb HM-1210)使氮气吸附在试样表面,使用BET多点法计算比表面积而得到。

[0140] 从提高耐湿性和分散性的观点出发,(D)无机填充材料优选用表面处理剂处理。作为表面处理剂,例如可举出含有氟的硅烷偶联剂、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。另外,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。

[0141] 作为表面处理剂的市售品,可举出例如信越化学工业公司制“KBM403”(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBM803”(3-巯基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBE903”(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制“SZ-31”(六甲基二硅氮烷)、信越化

学工业公司制“KBM103”(苯基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBM-4803”(长链环氧型硅烷偶联剂)、信越化学工业公司制“KBM-7103”(3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷)等。

[0142] 从提高无机填充材料的分散性的观点出发,利用表面处理剂的表面处理的程度优选在规定的范围内。具体而言,无机填充材料100质量%优选用0.2质量%～5质量%的表面处理剂进行表面处理,更优选用0.2质量%～3质量%进行表面处理,进一步优选用0.3质量%～2质量%进行表面处理。

[0143] 利用表面处理剂进行的表面处理的程度可以通过无机填充材料的每单位表面积的碳量来评价。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体粘度或片材形态下的熔体粘度的上升的观点出发,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。

[0144] (D)无机填充材料的每单位表面积的碳量可以在利用溶剂(例如甲乙酮(MEK))对表面处理后的无机填充材料进行清洗处理后测定。具体而言,将足够量的MEK作为溶剂添加到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。除去上清液,使固体成分干燥后,可以使用碳分析仪测定无机填充材料的每单位表面积的碳量。作为碳分析仪,可以使用株式会社堀场制作所公司制“EMIA-320V”等。

[0145] 树脂组合物中的(D)无机填充材料的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为90质量%以下,更优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下,特别优选为75质量%以下。树脂组合物中(D)的无机填充材料的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,例如可以为0质量%以上、1质量%以上、10质量%以上、20质量%以上,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55质量%以上,特别优选为60质量%以上或65质量%以上。

[0146] <(E)热塑性树脂>

本发明的树脂组合物还可以进一步包含(E)热塑性树脂作为任意成分。在此说明的(E)热塑性树脂是除了属于上述说明的(A)～(C)成分、下述说明的(F)成分的物质以外的成分。

[0147] (E)作为热塑性树脂,可举出例如聚酰亚胺树脂、苯氧基树脂、聚乙烯缩醛树脂、聚烯烃树脂、聚丁二烯树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚酯树脂等。本发明的树脂组合物在一个实施方式中,作为(E)热塑性树脂,优选包含选自聚酰亚胺树脂和苯氧基树脂中的热塑性树脂,更优选包含苯氧基树脂。另外,热塑性树脂可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上。

[0148] 作为聚酰亚胺树脂的具体例,可举出信越化学工业公司制“SLK-6100”、新日本理化公司制的“RIKACOAT SN20”及“RIKACOAT PN20”等。

[0149] 作为苯氧基树脂,可举出例如具有选自双酚A骨架、双酚F骨架、双酚S骨架、双酚苯乙酮骨架、酚醛骨架、联苯骨架、芴骨架、双环戊二烯骨架、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一种以上的骨架的苯氧基树脂。苯氧基树脂的末端可以是酚式羟基、环氧基等的任一种官能团。

[0150] 作为苯氧基树脂的具体例,可举出三菱化学公司制的“1256”及“4250”(均为含有

双酚A骨架的苯氧基树脂)、三菱化学公司制的“YX8100”(含有双酚S骨架的苯氧基树脂);三菱化学公司制的“YX6954”(含有双酚苯乙酮骨架的苯氧基树脂)、日铁化学材料公司制的“FX280”及“FX293”;三菱化学公司制的“YX7200B35”、“YL7500BH30”、“YX6954BH30”、“YX7553BH30”、“YL7769BH30”、“YL6794”、“YL7213”、“YL7290”及“YL7482”等。

[0151] 作为聚乙烯醇缩醛树脂,可举出例如聚乙烯醇缩甲醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂,优选为聚乙烯醇缩丁醛树脂。作为聚乙烯醇缩醛树脂的具体例,可举出电气化学工业公司制的“Denka Butyral 4000-2”、“Denka Butyral 5000-A”、“Denka Butyral 6000-C”、“Denka Butyral 6000-EP”;积水化学工业公司制的S-LEC BH系列、BX系列(例如BX-5Z)、KS系列(例如KS-1)、BL系列、BM系列等。

[0152] 作为聚烯烃树脂,可举出例如低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物等乙烯系共聚树脂;聚丙烯、乙烯-丙烯嵌段共聚物等聚烯烃系聚合物等。

[0153] 作为聚丁二烯树脂,可举出例如含有氢化聚丁二烯骨架的树脂、含有羟基的聚丁二烯树脂、含有酚式羟基的聚丁二烯树脂、含有羧基的聚丁二烯树脂、含有酸酐基的聚丁二烯树脂、含有环氧基的聚丁二烯树脂、含有异氰酸酯基的聚丁二烯树脂、含有氨基甲酸酯基的聚丁二烯树脂、聚苯醚-聚丁二烯树脂等。

[0154] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例,可举出东洋纺公司制的“VYLOMAX HR11NN”和“VYLOMAX HR16NN”。作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例,另外可举出日立化成公司制的“KS9100”、“KS9300”(含有聚硅氧烷骨架的聚酰胺酰亚胺)等改性聚酰胺酰亚胺。

[0155] 作为聚醚砜树脂的具体例,可举出住友化学公司制的“PES5003P”等。

[0156] 作为聚砜树脂的具体例,可举出索尔维高性能聚合物(Solvay Advanced Polymers)公司制的聚砜“P1700”、“P3500”等。

[0157] 作为聚苯醚树脂的具体例,可举出SABIC制的“NORYL SA90”等。作为聚醚酰亚胺树脂的具体例,可举出GE公司制的“ULTEM”等。

[0158] 作为聚碳酸酯树脂,可举出含有羟基的碳酸酯树脂、含有酚式羟基的碳酸酯树脂、含有羧基的碳酸酯树脂、含有酸酐基的碳酸酯树脂、含有异氰酸酯基的碳酸酯树脂、含有氨基甲酸酯基的碳酸酯树脂等。作为聚碳酸酯树脂的具体例,可举出三菱瓦斯化学公司制的“FPC0220”、旭化成化学公司制的“T6002”、“T6001”(聚碳酸酯二醇)、可乐丽公司制的“C-1090”、“C-2090”、“C-3090”(聚碳酸酯二醇)等。作为聚醚醚酮树脂的具体例,可举出住友化学公司制的“Sumiploy K”等。

[0159] 作为聚酯树脂,可举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸环己烷二甲基酯树脂等。

[0160] 从显著获得本发明效果的观点出发,(E)热塑性树脂的重均分子量(Mw)优选为5,000以上,更优选为8,000以上,进一步优选为10,000以上,特别优选为20,000以上,优选为100,000以下,更优选为70,000以下,进一步优选为60,000以下,特别优选为50,000以下。

[0161] 树脂组合物中的(E)热塑性树脂的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,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,进一步更优选为7质量%以下,特别优选为5质量%以下。树脂组合物中的(E)

热塑性树脂的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,例如可以为0质量%以上、0.01质量%以上、0.1质量%以上、0.5质量%以上、1质量%以上等。

[0162] ＜(F)应力松弛材料＞

本发明的树脂组合物含有(F)应力松弛材料。(F)应力松弛材料是指具有柔性的树脂,可以是在树脂组合物中维持粒子形态的粒子状树脂成分(粒子状的应力松弛材料)、或者在树脂组合物中有混合或溶解倾向的非粒子状树脂成分(非粒子状的应力松弛材料),可以仅包含它们中的一者,或者也可包含它们两者,形成它们的树脂成分可以是树脂本身呈现橡胶弹性的树脂、或通过与其他成分反应而呈现橡胶弹性的树脂。作为呈现橡胶弹性的树脂,可举出例如:按照日本工业标准(JIS K7161),在温度25℃、湿度40%RH下进行拉伸试验时,显示1GPa以下的弹性模量的树脂。

[0163] 粒子状的应力松弛材料优选为球状。另外,粒子状的应力松弛材料可以是粒子内部具有空孔的中空粒子,也可以是粒子内部不具有空孔的非中空粒子。中空粒子可以是在粒子内部仅具有1个空孔的单中空粒子,也可以是在粒子内部具有多个空孔的多中空粒子。

[0164] 粒子状的应力松弛材料例如可以为含有橡胶成分的橡胶粒子,优选为包含聚二甲基硅氧烷等有机硅系弹性体;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-丁二烯三元共聚物、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等作为橡胶成分的橡胶粒子。此外,可在橡胶成分中混合聚有机硅氧烷橡胶等有机硅系橡胶。橡胶粒子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。

[0165] 粒子状的应力松弛材料优选为包含核-壳型橡胶粒子。所谓核-壳型橡胶粒子,是由包含上文中列举的那样的橡胶成分的核粒子、和被覆其的1层以上的壳部所形成的粒子状的应力松弛材料。进而,核-壳型橡胶粒子优选为由包含上文中列举的那样的橡胶成分的核粒子、和使可与核粒子中包含的橡胶成分共聚的单体成分接枝共聚而成的壳部所形成的核-壳型接枝共聚物橡胶粒子。此处所谓核-壳型,并非一定仅指能将核粒子与壳部明确区分的类型,也包括核粒子与壳部的边界不清晰的类型,核粒子也可不被壳部完全被覆。

[0166] 对于橡胶成分而言,在核-壳型橡胶粒子中,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-壳型橡胶粒子中的橡胶成分的含量的上限没有特别限制,从用壳部将核粒子充分被覆的观点考虑,例如,优选为95质量%以下、90质量%以下。

[0167] 形成核-壳型橡胶粒子的壳部的单体成分例如包含(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,其中,优选包含(甲基)丙烯酸酯,更优选包含(甲基)丙烯酸甲酯。需要说明的是,所谓“(甲基)丙烯酸”,是甲基丙烯酸或丙烯

酸。

[0168] 作为核-壳型橡胶粒子的市售品,可举出例如Cheil Industries公司制的“CHT”;UMGABS公司制的“B602”;陶氏化学日本公司制的“PARALOID EXL-2602”、“PARALOID EXL-2603”、“PARALOID EXL-2655”、“PARALOID EXL-2311”、“PARALOID-EXL2313”、“PARALOID EXL-2315”、“PARALOID KM-330”、“PARALOID KM-336P”、“PARALOID KCZ-201”、三菱丽阳公司制的“METABLEN C-223A”、“METABLEN E-901”、“METABLEN S-2001”、“METABLEN W-450A”“METABLEN SRK-200”、Kaneka公司制的“Kane Ace M-511”、“Kane Ace M-600”、“Kane Ace M-400”、“Kane Ace M-580”、“Kane Ace MR-01”;Gantsu Kasei制的“AC3401N”、“AC3816N”等。

[0169] 粒子状的应力松弛材料的平均粒径(平均一次粒径)没有特别限制,优选为20nm以上,更优选为30nm以上,进一步优选为50nm以上。粒子状的应力松弛材料的平均粒径(平均一次粒径)的上限没有特别限制,优选为10,000nm以下,更优选为5,000nm以下,进一步优选为1,000nm以下。粒子状的应力松弛材料的平均粒径(平均一次粒径)可使用zeta电位粒度分布测定装置等进行测定。

[0170] 非粒子状的应力松弛材料优选包含在分子内具有选自聚丁二烯结构、聚硅氧烷结构、聚(甲基)丙烯酸酯结构、聚亚烷基结构、聚亚烷基氧基结构、聚异戊二烯结构、聚异丁烯结构、及聚碳酸酯结构中的1种以上的结构的树脂,更优选包含具有选自聚丁二烯结构及聚碳酸酯结构中的1种以上的结构的树脂,特别优选包含具有聚丁二烯结构及酚式羟基的树脂(含有酚式羟基的聚丁二烯树脂)或具有聚碳酸酯结构的树脂(聚碳酸酯树脂)。需要说明的是,所谓“(甲基)丙烯酸酯”,是指甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯。

[0171] 聚丁二烯结构不仅包含将丁二烯聚合而形成的结构,也包含使该结构进行氢化而形成的结构。另外,对于聚丁二烯结构而言,可以仅其一部分被氢化,也可以是其全部被氢化。进而,在应力松弛材料分子中,聚丁二烯结构可以被包含在主链中,也可被包含在侧链中。

[0172] 作为聚丁二烯树脂的优选例,可举出含有氢化聚丁二烯骨架的树脂、含有羟基的聚丁二烯树脂、含有酚式羟基的聚丁二烯树脂、含有羧基的聚丁二烯树脂、含有酸酐基的聚丁二烯树脂、含有环氧基的聚丁二烯树脂、含有异氰酸酯基的聚丁二烯树脂、含有氨基甲酸酯基的聚丁二烯树脂等。其中,进一步优选含有酚式羟基的聚丁二烯树脂、及含有环氧基的聚丁二烯树脂,特别优选含有酚式羟基的聚丁二烯树脂。此处,所谓“含有氢化聚丁二烯骨架的树脂”,是指聚丁二烯骨架的至少一部分被氢化的树脂,不需要必须是聚丁二烯骨架完全被氢化的树脂。作为含有氢化聚丁二烯骨架的树脂,可举出例如含有氢化聚丁二烯骨架的环氧树脂等。作为优选的含有酚式羟基的聚丁二烯树脂的例子,可举出例如以羟基末端聚丁二烯、二异氰酸酯化合物及含有酚式羟基的树脂为原料的那些。此处,关于羟基末端聚丁二烯及二异氰酸酯化合物,可举出与下文示例的相同的那些。作为含有酚式羟基的树脂,可举出例如甲酚酚醛清漆树脂等。

[0173] 作为聚丁二烯树脂的具体例,可举出大赛璐公司制的“PB-3600”(含有环氧基的聚丁二烯)、日本曹达公司制的“JP-100”、“JP-200”(含有环氧基的聚丁二烯)、克雷威利公司制的“Ricon 657”(含有环氧基的聚丁二烯)、“Ricon 130MA8”、“Ricon 130MA13”、“Ricon130MA20”、“Ricon 131MA5”、“Ricon 131MA10”、“Ricon 131MA17”、“Ricon

131MA20”、“Ricon 184MA6”(含有酸酐基的聚丁二烯)、“GQ-1000”(导入有羟基、羧基的聚丁二烯)、日本曹达公司制的“G-1000”、“G-2000”、“G-3000”(两末端羟基聚丁二烯)、“GI-1000”、“GI-2000”、“GI-3000”(两末端羟基氢化聚丁二烯)、大赛璐公司制的“PB3600”、“PB4700”(聚丁二烯骨架环氧化合物)、“Epofriend A1005”、“Epofriend A1010”、“Epofriend A1020”(苯乙烯与丁二烯与苯乙烯嵌段共聚物的环氧化合物)、Nagase ChemteX公司制的“FCA-061L”(氢化聚丁二烯骨架环氧化合物)、“R-45EPT”(聚丁二烯骨架环氧化合物)等。

[0174] 另外,作为优选的聚丁二烯树脂的例子,还可举出以羟基末端聚丁二烯、二异氰酸酯化合物及多元酸或其酐为原料的线状聚酰亚胺(日本特开2006-37083号公报、国际公开第2008/153208号中记载的聚酰亚胺)。该聚酰亚胺树脂的聚丁二烯结构的含有率优选为60质量%～95质量%,更优选为75质量%～85质量%。该聚酰亚胺树脂的详细情况可参考日本特开2006-37083号公报、国际公开第2008/153208号的记载,将该内容并入本说明书中。

[0175] 羟基末端聚丁二烯的数均分子量优选为500～5,000,更优选为800～3,500。羟基末端聚丁二烯的羟基当量优选为250～5,000g/eq.,更优选为1,000～3,000g/eq。

[0176] 作为二异氰酸酯化合物,可举出例如甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯;六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯等脂环族二异氰酸酯。这些中,优选芳香族二异氰酸酯,更优选甲苯-2,4-二异氰酸酯。

[0177] 作为多元酸或其酐,可举出例如乙二醇双偏苯三甲酸、均苯四甲酸、二苯甲酮四甲酸、联苯四甲酸、萘四甲酸、5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-环己烯-1,2-二羧酸、3,3'-4,4'-二苯基砜四甲酸等四元酸及它们的酸酐、偏苯三甲酸、环己烷三羧酸等三元酸及它们的酸酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并(1,2-C)呋喃-1,3-二酮等。

[0178] 另外,聚丁二烯树脂中可以包含具有将苯乙烯聚合而得到的结构的聚苯乙烯结构。

[0179] 关于作为在分子内具有聚苯乙烯结构的树脂的聚苯乙烯树脂的具体例,可举出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)、苯乙烯-丁二烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)、苯乙烯-丁二烯二嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-丁二烯无规共聚物等。

[0180] 关于聚苯乙烯树脂,可使用市售品,可举出例如氢化苯乙烯系热塑性弹性体“H1041”、“Tuftec H1043”、“Tuftec P2000”、“Tuftec MP10”(旭化成公司制);环氧化苯乙烯-丁二烯热塑性弹性体“Epofriend AT501”、“CT310”(大赛璐公司制);具有羟基的改性苯乙烯系弹性体“SEPTON HG252”(可乐丽公司制);具有羧基的改性苯乙烯系弹性体“Tuftec N503M”、具有氨基的改性苯乙烯系弹性体“Tuftec N501”、具有酸酐基的改性苯乙烯系弹性体“Tuftec M1913”(旭化成化学公司制);未改性苯乙烯系弹性体“SEPTON S8104”(可乐丽公司制)等。(C)成分可以单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0181] 聚硅氧烷结构是包含硅氧烷键的结构,例如被包含在有机硅橡胶中。应力松弛材

料分子中,聚硅氧烷结构可以被包含在主链中,也可被包含在侧链中。

[0182] 关于作为在分子内具有聚硅氧烷结构的树脂的聚硅氧烷树脂的具体例,可举出信越有机硅株式会社制的“SMP-2006”、“SMP-2003PGMEA”、“SMP-5005PGMEA”、以胺基末端聚硅氧烷、四元酸酐为原料的线状聚酰亚胺(国际公开第2010/053185号)等。

[0183] 聚(甲基)丙烯酸酯结构是将丙烯酸或丙烯酸酯聚合而形成的结构,也包含将甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯聚合而形成的结构。在应力松弛材料分子中,(甲基)丙烯酸酯结构可以被包含在主链中,也可被包含在侧链中。

[0184] 关于作为在分子内具有聚(甲基)丙烯酸酯结构的树脂的聚(甲基)丙烯酸酯树脂的优选例,可举出含有羟基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂、含有酚式羟基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂、含有羧基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂、含有酸酐基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂、含有环氧基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂、含有异氰酸酯基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂、含有氨基甲酸酯基的聚(甲基)丙烯酸酯树脂等。

[0185] 作为聚(甲基)丙烯酸酯树脂的具体例,可举出Nagase ChemteX公司制的TEISANRESIN“SG-70L”、“SG-708-6”、“WS-023”、“SG-700AS”、“SG-280TEA”(含有羧基的丙烯酸酯共聚物树脂,酸值5～34mgKOH/g,重均分子量40万～90万,Tg:-30℃～5℃)、“SG-80H”、“SG-80H-3”、“SG-P3”(含有环氧基的丙烯酸酯共聚物树脂,环氧基当量4761～14285g/eq,重均分子量35万～85万,Tg:11℃～12℃)、“SG-600TEA”、“SG-790””(含有羟基的丙烯酸酯共聚物树脂,羟值20～40mgKOH/g,重均分子量50万～120万,Tg:-37℃～-32℃)、根上工业公司制的“ME-2000”,“W-116.3”(含有羧基的丙烯酸酯共聚物树脂)、“W-197C”(含有羟基的丙烯酸酯共聚物树脂)、“KG-25”、“KG-3000”(含有环氧基的丙烯酸酯共聚物树脂)等。

[0186] 聚亚烷基结构优选具有规定的碳原子数。聚亚烷基结构的具体的碳原子数优选为2以上,更优选为3以上,特别优选为5以上,优选为15以下,更优选为10以下,特别优选为6以下。另外,在应力松弛材料分子中,聚亚烷基结构可以被包含在主链中,也可被包含在侧链中。

[0187] 聚亚烷基氧基结构优选具有规定的碳原子数。聚亚烷基氧基结构的具体的碳原子数优选为2以上,优选为3以上,更优选为5以上,优选为15以下,更优选为10以下,特别优选为6以下。在应力松弛材料分子中,聚亚烷基氧基结构可以被包含在主链中,也可被包含在侧链中。

[0188] 关于作为在分子内具有聚亚烷基结构的树脂的聚亚烷基树脂及作为在分子内具有聚亚烷基氧基结构的树脂的聚亚烷基氧基树脂的具体例,可举出旭化成纤维公司制的“PTXG-1000”、“PTXG-1800”、三菱化学公司制的“YX-7180”(具有醚键的含有亚烷基结构的树脂)、DIC Corporation公司制的“EXA-4850-150”、“EXA-4816”、“EXA-4822”、ADEKA公司制的“EP-4000”、“EP-4003”、“EP-4010”、“EP-4011”、新日本理化公司制的“BEO-60E”、“BPO-20E”、三菱化学公司制的“YL7175”、“YL7410”等。

[0189] 在应力松弛材料分子中,聚异戊二烯结构可以被包含在主链中,也可被包含在侧链中。关于作为在分子内具有聚异戊二烯结构的树脂的聚异戊二烯树脂的具体例,可举出可乐丽公司制的“KL-610”、“KL-613”等。

[0190] 在应力松弛材料分子中,聚异丁烯结构可以被包含在主链中,也可被包含在侧链中。关于作为在分子内具有聚异丁烯结构的树脂的聚异丁烯树脂的具体例,可举出Kaneka

公司制的“SIBSTAR-073T”(苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物)、“SIBSTAR-042D”(苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物)等。

[0191] 在应力松弛材料分子中,聚碳酸酯结构可以被包含在主链中,也可被包含在侧链中。

[0192] 关于作为在分子内具有聚碳酸酯结构的树脂的聚碳酸酯树脂的优选例,可举出含有羟基的聚碳酸酯树脂、含有酚式羟基的聚碳酸酯树脂、含有羧基的聚碳酸酯树脂、含有酸酐基的聚碳酸酯树脂、含有环氧基的聚碳酸酯树脂、含有异氰酸酯基的聚碳酸酯树脂、含有氨基甲酸酯基的聚碳酸酯树脂等。

[0193] 作为聚碳酸酯树脂的具体例,可举出旭化成化学公司制的“T6002”、“T6001”(聚碳酸酯二醇)、可乐丽公司制的“C-1090”、“C-2090”、“C-3090”(聚碳酸酯二醇)等。

[0194] 另外,作为优选的聚碳酸酯树脂的例子,还可举出以羟基末端聚碳酸酯、二异氰酸酯化合物及多元酸或其酐为原料的线状聚酰亚胺。该线状聚酰亚胺具有氨基甲酸酯结构及聚碳酸酯结构。该聚酰亚胺树脂的聚碳酸酯结构的含有率优选为60质量%～95质量%,更优选为75质量%～85质量%。该聚酰亚胺树脂的详细情况可参考国际公开第2016/129541号的记载,将该内容并入本说明书中。

[0195] 羟基末端聚碳酸酯的数均分子量优选为500～5,000,更优选为1,000～3,000。羟基末端聚碳酸酯的羟基当量优选为250～1,250。

[0196] 非粒子状的应力松弛材料优选进一步具有酰亚胺结构。通过具有酰亚胺结构,能提高非粒子状的应力松弛材料的耐热性,能有效地提高耐裂纹性。

[0197] 非粒子状的应力松弛材料的化学结构可以为直链状、支链状及环状中的任意结构,优选为直链状。

[0198] 非粒子状的应力松弛材料优选还具有可与环氧树脂反应的官能团。该官能团也包括通过加热而出现的反应基。通过使非粒子状的应力松弛材料具有官能团,能提高树脂组合物的固化物的机械强度。

[0199] 作为官能团,可举出羧基、羟基、酸酐基、酚式羟基、环氧基、异氰酸酯基、及氨基甲酸酯基等。其中,从显著获得本发明的效果的观点考虑,作为官能团,优选具有选自羟基、酸酐基、酚式羟基、环氧基、异氰酸酯基及氨基甲酸酯基中的1种以上的官能团,特别优选酚式羟基。

[0200] 非粒子状的应力松弛材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0201] 非粒子状的应力松弛材料的具体的数均分子量Mn优选为500以上,更优选为800以上,进一步优选为1,000以上,特别优选为1,200以上,优选为100,000以下,更优选为50,000以下,特别优选为10,000以下。非粒子状的应力松弛材料的数均分子量Mn是使用GPC(凝胶渗透色谱法)测定的按照聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0202] 非粒子状的应力松弛材料具有官能团的情况下,非粒子状的应力松弛材料的官能团当量优选为100g/eq.以上,更优选为200g/eq.以上,进一步优选为1,000g/eq.以上,特别优选为2,500g/eq.以上,优选为50,000g/eq.以下,更优选为30,000g/eq.以下,进一步优选为10,000g/eq.以下,特别优选为5,000g/eq.以下。官能团当量是包含1克当量的官能团的树脂的克数。例如,环氧基当量可按照JIS K7236进行测定。另外,例如,羟基当量可通过KOH的分子量除以按照JIS K1557-1测定的羟值来计算。

[0203] (F)应力松弛材料的玻璃化转变温度(Tg)优选为20℃以下,更优选为10℃以下,进一步优选为0℃以下。

[0204] 树脂组合物中的(F)应力松弛材料的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为50质量%以下,更优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下,进一步更优选为10质量%以下,特别优选为5质量%以下。树脂组合物中的(F)应力松弛材料的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,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,进一步更优选为0.3质量%以上,特别优选为0.5质量%以上。

[0205] <(G)自由基聚合引发剂>

本发明的树脂组合物还可以含有(G)自由基聚合引发剂作为任意成分。(G)自由基聚合引发剂例如可以是加热时产生自由基的热聚合引发剂。(G)自由基聚合引发剂可以是(A)和(B)成分中所含的自由基聚合性基团的聚合引发剂。(G)自由基聚合引发剂可以单独使用1种,也可以任意组合2种以上使用。

[0206] 作为(G)自由基聚合引发剂,可举出例如过氧化物系自由基聚合引发剂、偶氮系自由基聚合引发剂等。其中,优选为过氧化物系自由基聚合引发剂。

[0207] 作为过氧化物系自由基聚合引发剂,可举出例如:1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢等的过氧化氢化合物;过氧化叔丁基异丙苯、过氧化二叔丁基、过氧化二叔己基、过氧化二枯基、1,4-双(1-叔丁基过氧化-1-甲基乙基)苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷等的过氧化二烷基化合物;过氧化二月桂酰、过氧化二癸酰、过氧化二碳酸二环己酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯等的过氧化二酰基化合物;过氧乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔己酯、过氧化月桂酸叔丁酯、2-乙基过氧己酸1,1-二甲基丙酯、2-乙基过氧己酸叔丁酯、3,5,5-三甲基过氧己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己基单碳酸叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯等的过氧酯化合物;等。

[0208] 作为偶氮系自由基聚合引发剂,可举出例如:2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、1-[(1-氰基-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基-戊腈等的偶氮腈化合物;2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[2-(1-羟基丁基)]-丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)-丙酰胺]、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酰胺)二水合物、2,2'-偶氮双[N-(2-丙烯基)-2-甲基丙酰胺]、2,2'-偶氮双(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(N-环己基-2-甲基丙酰胺)等的偶氮酰胺化合物;2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)等的烷基偶氮化合物;等。

[0209] 作为(G)自由基聚合引发剂的市售品,可举出例如日油公司制的"PERBUTYL C"、"PERBUTYL A"、"PERBUTYL P"、"PERBUTYL L"、"PERBUTYL O"、"PERBUTYL ND"、"PERBUTYL Z"、"PERBUTYL I"、"PERCUMYL P"、"PERCUMYL D"、"PERHEXYL D"、"PERHEXYL A"、"PERHEXYL I"、"PERHEXYL Z"、"PERHEXYL ND"、"PERHEXYL O"、"PERHEXYL PV"等。

[0210] 树脂组合物中的(G)自由基聚合引发剂的含量没有特别限定,在将树脂组合物中

的不挥发成分设为100质量%时,优选为5质量%以下,更优选为2质量%以下,进一步优选为1.5质量%以下,特别优选为1质量%以下。树脂组合物中的(G)自由基聚合引发剂的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,例如可以为0质量%以上、0.0001质量%以上,优选为0.001质量%以上,更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上,特别优选为0.1质量%以上等。

[0211] <(H)固化促进剂>

本发明的树脂组合物还可以包含(H)固化促进剂作为任意的成分。对于(H)固化促进剂而言,在包含(C1)环氧树脂作为(C)热固性树脂时,具有作为促进(C1)环氧树脂固化的固化催化剂的功能。

[0212] 作为(H)固化促进剂,可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。(H)固化促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0213] 作为磷系固化促进剂,可举出例如:四丁基鏻溴化物、四丁基鏻氯化物、四丁基鏻乙酸盐、四丁基鏻癸酸盐、四丁基鏻月桂酸盐、双(四丁基鏻)均苯四甲酸盐、四丁基鏻氢六氢邻苯二甲酸盐、四丁基鏻2,6-双[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚盐、二叔丁基甲基鏻四苯基硼酸盐等脂肪族鏻盐;甲基三苯基鏻溴化物、乙基三苯基鏻溴化物、丙基三苯基鏻溴化物、丁基三苯基鏻溴化物、苄基三苯基鏻氯化物、四苯基鏻溴化物、对甲苯基三苯基鏻四对甲苯基硼酸盐、四苯基鏻四苯基硼酸盐、四苯基鏻四对甲苯基硼酸盐、三苯基乙基鏻四苯基硼酸盐、三(3-甲基苯基)乙基鏻四苯基硼酸盐、三(2-甲氧基苯基)乙基鏻四苯基硼酸盐、(4-甲基苯基)三苯基鏻硫氰酸盐、四苯基鏻硫氰酸盐、丁基三苯基鏻硫氰酸盐等芳香族鏻盐;三苯基膦-三苯基硼烷等芳香族膦-硼烷复合物;三苯基膦-对苯醌加成反应物等芳族膦-苯醌加成反应物;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)二苯基醚等芳族膦等。

[0214] 作为脲系固化促进剂,可举出例如: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〕等芳族二甲基脲等。

[0215] 作为胍系固化促进剂,可举出例如: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。

[0216] 作为咪唑系固化促进剂,可举出例如: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-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐、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-均三嗪异氰脲酸加合物、2-苯基咪唑异氰脲酸加合物、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和咪唑化合物与环氧树脂的加合物。

[0217] 作为咪唑系固化促进剂,可以使用市售品,可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。

[0218] 作为金属系固化促进剂,可举出例如钴、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。

[0219] 作为胺系固化促进剂,可举出例如: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。

[0220] 作为胺系固化促进剂,可以使用市售品,可举出例如味之素精细技术(Ajinomoto Fine-Techno)公司制的“MY-25”等。

[0221] 树脂组合物中的(H)固化促进剂的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,特别优选为2质量%以下。树脂组合物中的(H)固化促进剂的含量的下限没有特别限定,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,例如可以为0质量%以上、0.001质量%以上、0.01质量%以上等。

[0222] <(I)其他的添加剂>

本发明的树脂组合物还可以进一步包含任意的添加剂。作为这样的添加剂,可举出例如有机铜化合物、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;氢醌、儿茶酚、邻苯三酚、吩噻嗪等阻聚剂;有机硅系流平剂、丙烯酸聚合物系流平剂等流平剂;Benton(膨润土)、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;脲硅烷等粘接性提高剂;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;芘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、聚氧化烯系分散剂、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;硼酸酯系稳定剂、钛酸酯系稳定剂、铝酸酯系稳定剂、锆酸酯系稳定剂、异氰酸酯系稳定剂、羧酸系稳定剂、羧酸酐系稳定剂等稳定剂等。(I)其他的添加剂可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。(I)其他的添加剂的含量可以由本领域技术人员适当设定。

[0223] <(J)有机溶剂>

本发明的树脂组合物有时进一步含有任意的有机溶剂。作为(J)有机溶剂,可以适当使用公知的有机溶剂,其种类没有特别限定。作为(J)有机溶剂,可举出例如:丙酮、甲基乙基酮、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、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、二苯醚、苯甲醚等的醚系溶剂;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、二乙二醇单乙基醚乙酸酯(ethyl diglycol acetate)、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;二甲基亚砜等的亚砜系溶剂;乙腈、丙腈等的腈系溶剂;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、三甲基苯等芳烃系溶剂等。(J)有机溶剂可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合使用2种以上。

[0224] 干燥前的清漆状的树脂组合物中的(J)有机溶剂的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的全部成分设为100质量%时,例如可以为40质量%以下、30质量%以下、优选为20质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为8质量%以下,特别优选为6质量%以下。形成树脂片材中的干燥后的树脂组合物层的树脂组合物中的(J)有机溶剂的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的全部成分设为100质量%时,优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为2质量%以下,特别优选为1质量%以下。

[0225] <树脂组合物的制造方法>

本发明的树脂组合物例如可以通过在任意的制备容器中以任意的顺序和/或部分或全部同时添加并混合以下成分来制造:(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物,以及(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物和(C)热固性树脂中的至少一者,根据需要的(A')其他的碳二亚胺化合物,根据需要的(D)无机填充材料,根据需要的(E)热塑性树脂,根据需要的(F)应力松弛材料,根据需要的(G)自由基聚合引发剂,根据需要的(H)固化促进剂,根据需要的(I)其他的添加剂、以及根据需要的(J)有机溶

剂。另外,在添加各成分并进行混合的过程中,可以适当设定温度,可以暂时或始终进行加热和/或冷却。另外,可以在添加并混合的过程中或之后,将树脂组合物使用例如混合机等搅拌装置或振荡装置进行搅拌或振荡,使其均匀地分散。另外,也可以在搅拌或振荡的同时,在真空下等低压条件下进行脱泡。

[0226] 〈树脂组合物的特性〉

本发明的树脂组合物包含(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物,进一步包含(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物和(C)热固性树脂中的至少一者。通过使用这样的树脂组合物,可以得到具有优异的机械强度和镀覆密合性的固化物。另外,在一个实施方式中,本发明的树脂组合物的固化物可以具有耐裂纹性优异的特征。另外,在一个实施方式中,本发明的树脂组合物的固化物可以具有介质损耗角正切低的特征。

[0227] 本发明的树脂组合物的固化物可以具有镀覆密合性优异的特征。特别是在一个实施方式中,本发明的树脂组合物的固化物可以具有镀覆长期稳定密合性优异的特征。因此,在一个实施方式中,例如如下述试验例1那样,在固化物上形成镀铜导体层,将其放置在温度130℃、湿度85%RH的环境中100小时进行超加速高温高湿寿命试验(HAST试验)后的由在垂直方向上剥下镀铜导体层时的负荷所算出的镀铜剥离强度优选为0.10kgf/cm以上,更优选为0.15kgf/cm以上,进一步优选为0.18kgf/cm以上,或者0.20kgf/cm以上,特别优选为0.21kgf/cm以上或0.24kgf/cm以上。对于上限没有特别限定,例如可以为10kgf/cm以下等。

[0228] 本发明的树脂组合物的固化物可以具有机械强度优异的特征。因此,在一个实施方式中,如下述试验例2那样测定的固化物的断裂伸长率,在23℃下测定时,优选为0.2%以上,更优选为0.5%以上,进一步优选为0.8%以上,进一步更优选为1.0%以上,特别优选为1.2%以上、1.5%以上、1.8%以上或2.0%以上。断裂伸长率的上限没有特别限定,通常可以为10.0%以下、5.0%以下等。

[0229] 在一个实施方式中,本发明的树脂组合物的固化物可具有介质损耗角正切(Df)低的特征。因此,在一个实施方式中,如下述试验例3那样在5.8GHz、23℃下测定时的树脂组合物的固化物的介质损耗角正切(Df)优选为0.010以下,更优选为0.008以下,进一步优选为0.007以下,特别优选为0.006以下、0.005以下或者0.004以下。

[0230] 在一个实施方式中,本发明的树脂组合物的固化物可以具有抑制去沾污处理(粗糙化处理)后的裂纹产生的特征。因此,在一个实施方式中,如下述试验例4那样,在制作电路基板并进行去沾污处理后,对电路基板的铜垫(pad)部100个进行了观察时,裂纹优选可以为小于15个(小于15%),更优选小于5个(小于5%)。

[0231] 〈树脂组合物的用途〉

本发明的树脂组合物可作为绝缘用途的树脂组合物、尤其是用于形成绝缘层的树脂组合物而合适地使用。具体而言,可合适地用作:用于形成“供形成导体层(所述导体层形成于绝缘层上,所述导体层包括再布线层)用的该绝缘层”的树脂组合物(供形成导体层用的绝缘层形成用树脂组合物)。另外,在后述的印刷布线板中,可合适地用作:用于形成印刷布线板的绝缘层的树脂组合物(印刷布线板的绝缘层形成用树脂组合物)。本发明的树脂组合物还可在树脂片材、预浸料等片状层叠材料、阻焊剂、底部填充材料、芯片键合材料、半导体密封材料、填充树脂、部件埋入树脂等需要树脂组合物的用途中广泛地使用。

[0232] 另外,例如,在经过以下的(1)~(6)工序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合适地用作:作为供形成再布线层用的绝缘层的再布线形成层用的树脂组合物(再布线形成层形成用的树脂组合物)、及用于密封半导体芯片的树脂组合物(半导体芯片密封用的树脂组合物)。在制造半导体芯片封装时,可在密封层上进一步形成再布线层;

(1)在基材上层叠临时固定膜的工序,

(2)将半导体芯片临时固定在临时固定膜上的工序,

(3)在半导体芯片上形成密封层的工序,

(4)将基材及临时固定膜从半导体芯片剥离的工序,

(5)在半导体芯片的剥离了基材及临时固定膜的面上,形成作为绝缘层的再布线形成层的工序,和

(6)在再布线形成层上,形成作为导体层的再布线层的工序。

[0233] 另外,本发明的树脂组合物可形成部件埋入性良好的绝缘层,因此,也可合适地应用于印刷布线板为部件内置电路板的情况。

[0234] <片状层叠材料>

本发明的树脂组合物也可以以清漆状态涂布而使用,但在工业上,通常优选以含有该树脂组合物的片状层叠材料的形态使用。

[0235] 作为片状层叠材料,优选以下所示的树脂片材、预浸料。

[0236] 在一个实施方式中,树脂片材包含支承体、和设置于该支承体上的树脂组合物层,树脂组合物层由本发明的树脂组合物形成。

[0237] 对于树脂组合物层的厚度而言,从印刷布线板的薄型化、及能提供即使该树脂组合物的固化物为薄膜而绝缘性也优异的固化物这样的观点考虑,优选为50μm以下,更优选为40μm以下。树脂组合物层的厚度的下限没有特别限制,通常可以为5μm以上、10μm以上等。

[0238] 作为支承体,可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。

[0239] 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)等丙烯酸类聚合物、环状聚烯烃、三乙酰纤维素(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醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯,特别优选廉价的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0240] 使用金属箔作为支承体的情况下,作为金属箔,可举出例如铜箔、铝箔等,优选铜箔。作为铜箔,可使用由铜的单金属形成的箔,也可使用由铜与其他金属(例如,锡、铬、银、镁、镍、锆、硅、钛等)的合金形成的箔。

[0241] 可对支承体的与树脂组合物层接合的面实施消光处理、电晕处理、防静电处理。

[0242] 另外,作为支承体,可使用在与树脂组合物层接合的面上具有脱模层的带有脱模层的支承体。作为带有脱模层的支承体的脱模层中使用的脱模剂,可举出例如选自由醇酸树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂、及有机硅树脂组成的组中的1种以上脱模剂。带有脱模层的支承体可使用市售品,可举出例如作为具有以醇酸树脂系脱模剂为主要成分的脱模层的PET膜的、琳得科公司制的“SK-1”、“AL-5”、“AL-7”、东丽公司制的“Lumirror T60”、帝人公司制的“Purex”、尤尼吉可(UNITIKA)公司制的“Unipeel”等。

[0243] 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。应予说明,在使用带有脱模层的支承体的情况下,优选带有脱模层的支承体整体的厚度为上述范围。

[0244] 在一个实施方式中,根据需要,树脂片材可以进一步包含任意的层。作为所述的任意的层,可举出例如被设置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)上的按照支承体选用的保护膜等。保护膜的厚度没有特别限制,例如为1μm～40μm。通过层叠保护膜,能防止灰尘等附着于树脂组合物层的表面、或在树脂组合物层的表面上产生损伤。

[0245] 树脂片材例如可通过以下方式制造:使用口模式涂布机等将液态(清漆状)的树脂组合物直接涂布于支承体上,或者,在有机溶剂中溶解树脂组合物而制备液态(清漆状)的树脂组合物并使用口模式涂布机等将其涂布于支承体上,进而使其干燥,从而形成树脂组合物层。

[0246] 作为有机溶剂,可举出与作为树脂组合物的成分而说明的有机溶剂同样的例子。有机溶剂可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0247] 干燥可通过加热、吹热风等公知的方法实施。干燥条件没有特别限制,进行干燥以使得树脂组合物层中的有机溶剂的含量成为10质量%以下、优选5质量%以下。虽然根据树脂组合物中的有机溶剂的沸点的不同而不同,但例如使用包含30质量%～60质量%的有机溶剂的树脂组合物的情况下,可通过于50℃～150℃进行3分钟～10分钟干燥从而形成树脂组合物层。

[0248] 树脂片材可以卷绕成卷筒状进行保存。在树脂片材具有保护膜时,可以通过剥离保护膜来使用。

[0249] 在一个实施方式中,预浸料可通过在片状纤维基材中浸渗本发明的树脂组合物而形成。

[0250] 用于预浸料的片状纤维基材没有特别限制,可使用玻璃布、芳族聚酰胺无纺布、液晶聚合物无纺布等的作为预浸料用基材而常用的基材。从印刷布线板的薄型化的观点考虑,片状纤维基材的厚度优选为50μm以下,更优选为40μm以下,进一步优选为30μm以下,特别优选为20μm以下。片状纤维基材的厚度的下限没有特别限制。通常为10μm以上。

[0251] 预浸料可以通过热熔法、溶剂法等公知的方法来制造。

[0252] 预浸料的厚度可以是与上述的树脂片材中的树脂组合物层相同的范围。

[0253] 本发明的片状层叠材料可合适地用于形成印刷布线板的绝缘层(印刷布线板的绝缘层用),可更合适地用于形成印刷布线板的层间绝缘层(印刷布线板的层间绝缘层用)。

[0254] ＜印刷布线板＞

本发明的印刷布线板包含由将本发明的树脂组合物固化而得到的固化物形成的绝缘层。

[0255] 对于印刷布线板而言,例如可以使用上述的树脂片材,通过包含下述工序(I)和(II)的方法来制造,

工序(I),以树脂片材的树脂组合物层与内层基板接合的方式在内层基板上层叠树脂片材,工序(II),将树脂组合物层固化(例如热固化)而形成绝缘层。

[0256] 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,该基板可在其一面或两面具有导体层,该导体层可以被进行了图案加工。有时将在基板的一面或两面形成有导体层(电路)的内层基板称为“内层电路基板”。另外,在制造印刷布线板时待进一步形成绝缘层和/或导体层的中间制造物也被包含在本发明中所说的“内层基板”中。印刷布线板为部件内置电路板时,可使用内置有部件的内层基板。

[0257] 内层基板与树脂片材的层叠例如可通过从支承体侧将树脂片材向内层基板加热压接而进行。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”),可举出例如经加热的金属板(SUS端板等)或金属辊(SUS辊)等。需要说明的是,优选的是,并非直接将加热压接构件向树脂片材压制,而是隔着耐热橡胶等弹性材料进行压制,以使树脂片材充分追随内层基板的表面凹凸。

[0258] 内层基板与树脂片材的层叠可通过真空层压法来实施。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～400秒,更优选为30秒～300秒的范围。层叠优选可在压力为26.7hPa以下的减压条件下实施。

[0259] 层压可以通过市售的真空层压机进行。作为市售的真空层压机,可举出例如名机制作所公司制的真空加压式层压机、Nikko-Materials公司制的真空敷料机、分批式真空加压层压机等。

[0260] 在层叠后,可以在常压下(大气压下)例如通过从支承体侧将加热压接构件进行压制,来进行已层叠的树脂片材的平滑化处理。平滑化处理的压制条件可以是与上述层叠的加热压接条件相同的条件。平滑化处理可以利用市售的层压机进行。应予说明,层叠和平滑化处理也可以使用上述市售的真空层压机连续地进行。

[0261] 支承体可以在工序(I)和工序(II)之间除去,也可以在工序(II)之后除去。

[0262] 在工序(II)中,将树脂组合物层固化(例如热固化),形成由树脂组合物的固化物形成的绝缘层。树脂组合物层的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。

[0263] 例如,树脂组合物层的热固化条件根据树脂组合物的种类等而不同,在一个实施方式中,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。

[0264] 在使树脂组合物层热固化之前,也可以在比固化温度低的温度下将树脂组合物层进行预加热。例如,在使树脂组合物层热固化之前,可以在50℃～120℃、优选为60℃～115℃、更优选为70℃～110℃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。

[0265] 在制造印刷布线板时,可以进一步实施(III)在绝缘层开孔的工序、(IV)将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)至工序(V)可以按照印刷布线板的制造中使用的本领域技术人员公知的各种方法来实施。应予说明,在工序(II)之后除去支承体时,该支承体的除去可以在工序(II)和工序(III)之间、工序(III)和工序(IV)之间、或工序(IV)和工序(V)之间实施。另外,根据需要,可以反复实施工序(II)～工序(V)的绝缘层及导体层的形成,形成多层布线板。

[0266] 在其他的实施

方式中,本发明的印刷布线板可以使用上述的预浸料来制造。制造方法基本上与使用树脂片材的情况相同。

[0267] 工序(III)是在绝缘层开孔的工序,由此,能够在绝缘层形成通孔(via hole)、过孔(through hole)等孔。工序(III)可以根据在绝缘层的形成中使用的树脂组合物的组成等,例如,使用钻头、激光、等离子体等来实施。孔的尺寸和形状可以根据印刷布线板的设计适当决定。

[0268] 工序(IV)是将绝缘层进行粗糙化处理的工序。通常,在该工序(IV)中,也进行沾污的除去。粗糙化处理的顺序、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的顺序、条件。例如,可以依次实施使用溶胀液的溶胀处理、使用氧化剂的粗糙化处理、使用中和液的中和处理而将绝缘层进行粗糙化处理。

[0269] 作为粗糙化处理中使用的溶胀液,没有特别限定,可举出碱溶液、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,可举出例如安美特日本公司制的“Swelling Dip Securiganth P”、“Swelling Dip Securiganth SBU”等。使用溶胀液的溶胀处理没有特别限定,例如可以通过将绝缘层在30℃～90℃的溶胀液中浸渍1分钟～20分钟来进行。从将绝缘层的树脂的溶胀控制在适当水平的观点出发,优选为将绝缘层在40℃～80℃的溶胀液中浸渍5分钟～15分钟。

[0270] 作为粗糙化处理中使用的氧化剂,没有特别限定,可举出例如在氢氧化钠的水溶液中溶解了高锰酸钾或高锰酸钠而成的碱性高锰酸溶液。使用碱性高锰酸溶液等氧化剂的粗糙化处理优选为在加热到60℃～100℃的氧化剂溶液中将绝缘层浸渍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,可举出例如安美特日本公司制的“Concentrate Compact CP”、“Dosing Solution Securiganth P”等碱性高锰酸溶液。

[0271] 另外,作为粗糙化处理中使用的中和液,优选为酸性的水溶液,作为市售品,可举出例如安美特日本公司制的“Reduction Solution Securiganth P”。

[0272] 使用中和液的处理可以通过将使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5分钟～30分钟来进行。从操作性等方面考虑,优选为将使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。

[0273] 在一个实施方式中,粗糙化处理后的绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)没有特别限制,优选为500nm以下,更优选为400nm以下,进一步优选为300nm以下。下限没有特别限定,例如可以为1nm以上、2nm以上等。另外,粗糙化处理后的绝缘层表面的均方根粗糙度(Rq)优选为500nm以下,更优选为400nm以下,进一步优选为300nm以下。下限没有特别限定,例如可以为1nm以上、2nm以上等。绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)和均方根粗糙度(Rq)可以使用非接触表面粗糙度计来测量。

[0274] 工序(V)是形成导体层的工序,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。在优选的实施方式中,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,可举出例如由选自上述金属中的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来看,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。

[0275] 导体层可以是单层结构,也可以是层叠了2层以上由不同种类的金属或合金形成的单金属层或合金层的多层结构。在导体层为多层结构时,与绝缘层相接的层优选为铬、锌或钛的单金属层或镍-铬合金的合金层。

[0276] 导体层的厚度取决于所期望的印刷布线板的设计,但一般为3μm～35μm,优选为5μm～30μm。

[0277] 在一个实施方式中,导体层可以通过镀覆形成。例如,可以通过半加成法、全加成法等以往公知的技术在绝缘层的表面进行镀覆,形成具有所期望的布线图案的导体层,从制造的简便性的观点出发,优选为通过半加成法形成。以下,示出通过半加成法形成导体层的例子。

[0278] 首先,在绝缘层的表面通过无电解镀覆形成镀覆晶种层。接着,在形成的镀覆晶种层上对应所期望的布线图案形成使镀覆晶种层的一部分露出的掩模图案。在露出的镀覆晶种层上通过电解镀覆形成金属层后,除去掩模图案。然后,通过蚀刻等除去不需要的镀覆晶种层,从而可形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0279] 在其他的实施方式中,导体层可使用金属箔形成。在使用金属箔形成导体层的情况下,优选为在工序(I)和工序(II)之间实施工序(V)。例如,在工序(I)之后,除去支承体,在露出的树脂组合物层的表面层叠金属箔。树脂组合物层和金属箔的层叠可以通过真空层压法实施。层叠的条件可以与针对工序(I)所说明的条件相同。接着,实施工序(II)来形成绝缘层。然后,利用绝缘层上的金属箔,通过减成法、改良型半加成法等以往公知的技术,可以形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0280] 金属箔例如可以通过电解法、轧制法等公知的方法来制造。作为金属箔的市售品,可举出例如JX日矿日石金属公司制的HLP箔、JXUT-III箔、三井金属矿山公司制的3EC-III箔、TP-III箔等。

[0281] <半导体装置>

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以使用本发明的印刷布线板来制造。

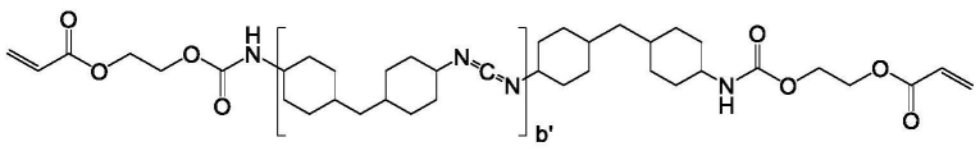
[0282] 作为半导体装置,可举出用于电气产品(例如,计算机、移动电话、数码相机及电视等)及交通工具(例如,摩托车、汽车、电车、船舶及飞机等)等的各种半导体装置。

实施例

[0283] 以下,通过实施例具体说明本发明。本发明不限于这些实施例。应予说明,下文中表示量的“份”及“%”,只要没有另外明示,分别是指“质量份”及“质量%”。在没有特别指定温度时的温度条件为室温(23℃),在没有特别指定压力时的压力条件为大气压(1atm)。

[0284] <合成例1>

[0285] [化学式14]



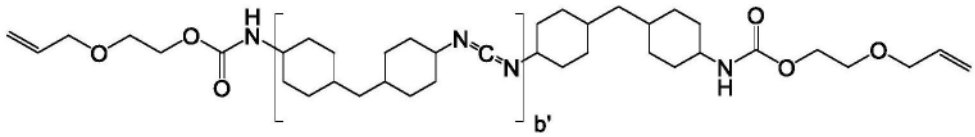
(S1)

[0286] 将二环已基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)100质量份、和作为碳二亚胺化催化剂的3-甲基-1-苯基-2-磷-1-氧化物0.5质量份加入带回流管和搅拌机的反应容器中,在氮气流下,在185℃搅拌混合24小时,进行碳二亚胺化反应,得到异氰酸酯末端聚碳二亚胺。对于得到的异氰酸酯末端聚碳二亚胺,通过IR光谱测定,确认了波长2150cm^{-1}左右的基于碳二亚胺基的吸收峰。另外,末端NCO量为8.19质量%,通过上述测定方法求出的碳二亚胺基的平均聚合度为3.5。

[0287] 接着,在前述异氰酸酯末端聚碳二亚胺中,在氮气流下于150℃添加8.8质量份乙二醇单丙烯酸酯,加热至180℃并搅拌混合2小时使其反应。通过IR光谱测定,在确认到波长2200~2300cm^{-1}的异氰酸酯基的吸收峰消失后,从反应容器取出反应产物,冷却至室温,得到淡黄色透明的固体状的聚碳二亚胺化合物(具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物;主要成分为上述式(S1)的化合物;b'是指碳二亚胺基的平均聚合度。)。

[0288] <合成例2>

[0289] [化学式15]

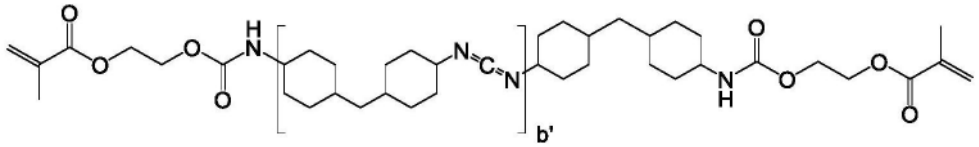


(S2)

[0290] 除了使用乙二醇单烯丙基醚来代替乙二醇单丙烯酸酯以外,与合成例1同样地操作,得到固体状的聚碳二亚胺化合物(具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物;主要成分为上述式(S2)的化合物;b'的含义与上述相同。)。

[0291] <合成例3>

[0292] [化学式16]

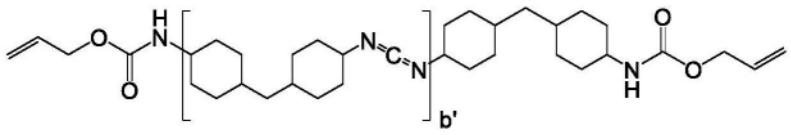


(S3)

[0293] 除了使用甲基丙烯酸乙二醇酯来代替乙二醇单丙烯酸酯以外,与合成例1同样地操作,得到固体状的聚碳二亚胺化合物(具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物;主要成分为上述式(S3)的化合物;b'的含义与上述相同。)。

[0294] <合成例4>

[0295] [化学式17]

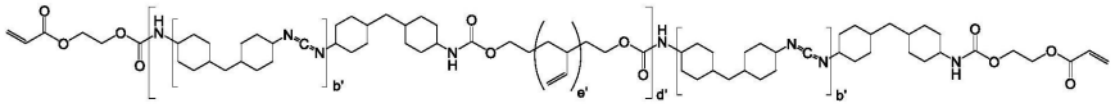


(S4)

[0296] 将乙二醇单丙烯酸酯变更为烯丙醇,除此之外与合成例1同样地操作,得到固体状的聚碳二亚胺化合物(具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物;主要成分为上述式(S4)的化合物;b'的含义与上述相同。)。

[0297] <合成例5>

[0298] [化学式18]



(S5)

[0299] 在采用与合成例1同样方法得到的异氰酸酯末端聚碳二亚胺中添加乙二醇单丙烯酸酯8.8质量份及两末端羟基聚丁二烯(日本曹达公司制“G-1000”、数均分子量1400、1,2-加成结构单元85％以上、反式-1,4-加成结构单元15％以下)4质量份,加热至180℃并搅拌混合2小时使其反应。通过IR光谱测定,在确认到波长2200～2300cm^{-1}的异氰酸酯基的吸收峰消失后,从反应容器取出反应产物,冷却至室温,得到淡黄色透明的固体状的聚碳二亚胺化合物(具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物;主要成分为上述式(S5)的化合物;b’的含义与上述相同。d’是指聚丁二烯与聚碳二亚胺的组合单元的平均聚合度。e’是指相当于上述数均分子量的丁二烯单元的平均聚合度。作为e’单元,仅表示1,2-加成结构单元,但也包含1,4-加成结构单元(顺式、反式)。)。

[0300] <实施例1>

将多官能丙烯酸酯树脂(新中村化学工业公司制“A-DOG”,丙烯酰基当量约163g/eq.)30份在室温下边搅拌边均匀混合到20份溶剂石脑油中。在该混合溶液中添加用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业公司制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(平均粒径0.5μm、雅都玛公司制“SO-C2”)110份,用三辊磨进行混炼使均匀分散。在该辊分散物中混合苯氧基树脂(三菱化学公司制“YX6954BH30”、固体成分30％的MEK与环己酮的混合溶液)20份、苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St 1200(数均分子量1200)”、固体成分65％的甲苯溶液)46份、聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50％的甲苯溶液)12份、有机过氧化物(日油公司制“PERBUTYL C”、固体成分20％的MEK溶液)5份,用高速旋转混合器均匀分散,制备清漆状的树脂组合物。

[0301] <比较例1>

除了使用聚碳二亚胺化合物(日清纺化学公司制“V-03”、固体成分50％的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50％的甲苯溶液)12份以外,与实施例1同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0302] <试验例1:HAST试验后的镀铜剥离强度的测定>

(1)树脂片材的制作

作为支承体准备带醇酸树脂系脱模层的PET膜(琳得科公司制“AL5”、厚度38μm)。在该支承体的脱模层上均匀地涂布实施例和比较例中制备的树脂组合物以使干燥后的树脂组合物层的厚度为40μm,在80～120℃(平均100℃)下干燥5分钟,制作树脂片材。

[0303] (2)内层电路基板的基底处理

在形成有内层电路的玻璃布基材环氧树脂双面覆铜层叠板(铜箔的厚度18μm、基板的厚度0.8mm、松下公司制“R1766”)的两面用MEC公司制“CZ8101”进行1.0μm蚀刻而进行了铜表面的粗糙化处理。

[0304] (3)树脂片材的层叠

使用分批式真空加压层压机(Nikko-materials公司制、2级堆叠层压机、CVP700),将上述(1)中制作的厚度40μm的树脂片材以树脂组合物层与内层电路基板接合的方式在上

述(2)中处理过的内层电路基板的两面进行层压处理。层压处理通过以下方式实施:进行30秒减压使气压为13hPa以下后,在100℃、压力0.74MPa下压接30秒。接着,在100℃、压力0.5MPa下进行60秒的热压。

[0305] (4)树脂组合物的固化

将厚度40μm的树脂片材层叠后,在100℃下30分钟、接着180℃下30分钟的条件下将树脂组合物层进行热固化而形成绝缘层。然后,剥离支承体,使绝缘层露出。

[0306] (5)粗糙化处理

将绝缘层露出的内层电路基板在溶胀液(安美特日本公司制“Swelling Dip Securiganth P”、含有二乙二醇单丁醚的氢氧化钠水溶液)中于60℃下浸渍10分钟,接着在氧化剂(安美特日本公司制“Concentrate Compact CP”、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(安美特日本公司制“Reduction Solution Securiganth P”、硫酸羟胺水溶液)中于40℃下浸渍5分钟。然后,在80℃下干燥15分钟。将所得的基板称为“评价基板a”。

[0307] (6)导体层的形成

按照半加成法,在评价基板a的绝缘层的粗糙化面上形成导体层。即,进行包含下述1~6的工序的镀覆工序(使用了安美特日本公司制的药液的镀铜工序)形成导体层。

1.碱清洗(设有通孔的绝缘层的表面的清洗和电荷调节)

商品名:使用Cleaning Cleaner Securiganth 902(商品名)在60℃下清洗5分钟。

2.软蚀刻(通孔内的清洗)

使用硫酸酸性过二硫酸钠水溶液,在30℃下处理1分钟。

3.预浸渍(为了赋予Pd而对绝缘层的表面进行电荷的调节)

使用Pre.Dip Neoganth B(商品名)在室温下处理1分钟。

4.活化剂赋予(向绝缘层的表面赋予Pd)

使用Activator Neoganth 834(商品名),在35℃下处理5分钟。

5.还原(将已被赋予至绝缘层的Pd还原)

使用Reducer Neoganth WA(商品名)和Reducer Acceralator 810mod.(商品名)的混合液,在30℃下处理5分钟。

6.无电解镀铜工序(使Cu在绝缘层的表面(Pd表面)析出)

使用Basic Solution Printganth MSK-DK(商品名)、Copper solution Printganth MSK(商品名)、Stabilizer Printganth MSK-DK(商品名)和Reducer Cu(商品名)的混合液,在35℃下处理30分钟。形成的无电解镀铜层的厚度为1μm。

[0308] (7)退火处理及HAST试验

接着,在150℃下加热30分钟进行退火处理后,形成抗蚀层,通过蚀刻形成图案。之后,使用安美特日本公司制的药液,进行硫酸铜电解镀覆,形成厚度25μm的导体层,在200℃下进行60分钟的退火处理。然后,将评价基板a在温度130℃、湿度85%RH的环境中放置100小时进行超加速高温高湿寿命试验(HAST试验)。将得到的基板称为“评价基板b”。

[0309] (8)镀铜剥离强度的测定

绝缘层和导体层的HAST后镀覆剥离强度的测定是,对于HAST试验后的评价基板b,按照日本工业规格(JIS C6481)进行。具体而言,在评价基板b的导体层切开宽10mm、长

100mm的部分的切痕,将其一端剥离并用夹具夹住,测定在室温下以50mm/分钟的速度沿垂直方向剥下35mm时的负荷(kgf/cm),求出剥离强度(镀铜剥离强度)。测定时,使用拉伸试验机(株式会社TSE制“AC-50C-SL”)。

[0310] ＜试验例2:断裂伸长率的测定＞

将采用与上述试验例1(1)同样的方法制作的厚度40μm的树脂片材在200℃下加热90分钟而使树脂组合物层热固化后,剥离支承体。将得到的固化物称为“评价用固化物c”。对于评价用固化物c,根据日本工业规格(JIS K7127),通过Tensilon万能试验机(株式会社Orientec制“RTC-1250A”)进行拉伸试验,测定断裂伸长率(%)。

[0311] 〈试验例3:介质损耗角正切的测定〉

将采用与上述试验例2同样的方法得到的评价用固化物c切成宽2mm、长80mm的试片。对于该试片,使用由安捷伦科技公司制“HP8362B”,通过谐振腔微扰法在测定频率5.8GHz、测定温度23℃下测定介质损耗角正切。对两个试片进行测定,算出平均值。

[0312] 对实施例1及比较例1的树脂组合物用上述试验例1～3所示的方法进行镀铜剥离强度、断裂伸长率及介质损耗角正切的测定。将实施例1和比较例1的树脂组合物的不挥发成分的含量、上述试验例1～3的测定结果汇总于下述表1。

[0313] [表1]

				实施例	比较例
				1	1
不挥发成分量(质量份)	(A)	具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物	合成例1	6	
			合成例2		
			合成例3		
			合成例4		
			合成例5		
	(A')	其他的碳二亚胺化合物	V-03		6
	(B)	不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物	OPE-2St 1200	30	30
			A-DOG	30	30
			SLK-6895-T90		
			MIR-3000-70MT		
	(C1)	环氧树脂	828US		
			NC3000H		
			ESN475V		
			YX4000HK		
	(C2)	环氧树脂固化剂	HPC-8000-65T		
			LA3018-50P		
			BA230S75		
			PT30		
	(D)	无机填充材料	SO-C2	110	110
	(E)	热塑性树脂	YX6954BH30	6	6
	(F)	应力松弛材料	EXL-2655		
			PB3600		
	(G)	自由基聚合引发剂	PERBUTYL C	1	1
	(H)	固化促进剂	DMAP		
			Co(acac)3		
	全部不挥发成分合计			183	183
树脂组合物中各成分含量			(A)成分/全部不挥发成分 (质量%)	3.3	
			(B)成分/全部不挥发成分 (质量%)	32.8	32.8
			(C1)成分/全部不挥发成分 (质量%)		
			(C2)成分/全部不挥发成分 (质量%)		
			(D)成分/全部不挥发成分 (质量%)	60.1	60.1
评价结果			断裂伸长率 (%)	1.2	0.7
			HAST试验后镀覆剥离强度 (kgf/cm)	0.21	0.15
			介质损耗角正切	0.0035	0.0035

[0314] 由上述表1所示的结果可知,在使用包含(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物、及(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物的树脂组合物的情况下,与不含(A)成分的情形相比,可以得到具有更优异的机械强度和镀覆密合性的固化物。

[0315] <实施例2>

将双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“828US”、环氧当量约180g/eq.)25份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000H”、环氧当量约269g/eq.)25份边搅拌边加热溶解于50份溶剂石脑油中,然后冷却至室温。在该混合溶液中添加用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业公司制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(平均粒径0.5μm、雅都玛公司制“SO-C2”)270份,用三辊磨进行混炼使其均匀分散。向该辊分散物中混合含有三嗪骨架的酚系固化剂(DIC公司制“LA-3018-50P”、羟基当量约151g/eq.、固体成分50%的1-甲氧基-2-丙醇溶液)14份、活性酯化合物(DIC公司制“HPC-8000-65T”、活性基团当量约223g/eq.、不挥发成分65质量%的甲苯溶液)40份、苯氧基树脂(三菱化学公司制“YX6954BH30”、固体成分30%的MEK与环己酮的混合溶液)20份、苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St 1200(数均分子量1200)”、固体成分65%的甲苯溶液)15.4份、聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份、固化促进剂(“DMAP”、4-二甲基氨基吡啶、固体成分5质量%的MEK溶液)6份、有机过氧化物(日油公司制“PERBUTYL C”、固体成分20%的MEK溶液)5份,用高速旋转混合器均匀分散,制备清漆状的树脂组合物。

[0316] <实施例3>

除了使用聚碳二亚胺化合物(合成例2中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0317] <实施例4>

除了使用聚碳二亚胺化合物(合成例3中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0318] <实施例5>

除了使用聚碳二亚胺化合物(合成例4中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0319] <实施例6>

除了使用聚碳二亚胺化合物(合成例5中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0320] <实施例7>

除了将聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)的使用量从12份变更为6份,进而使用聚碳二亚胺化合物(日清纺化学公司制“V-03”、固体成分50%的甲苯溶液)6份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0321] <实施例8>

除了使用萘酚型环氧树脂(日铁化学材料公司制“ESN475V”、环氧当量332g/eq.)25份代替联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000H”、环氧当量约269g/eq.)25份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0322] <实施例9>

除了使用联二甲酚型环氧树脂(三菱化学公司制“YX4000HK”、环氧当量约185g/eq.)25份代替联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000H”、环氧当量约269g/eq.)25份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0323] 〈实施例10〉

除了使用多官能丙烯酸酯树脂(新中村化学工业公司制“A-DOG”、丙烯酰基当量约163g/eq.)10份代替苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St 1200(数均分子量1200)”、固体成分65%的甲苯溶液)15.4份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0324] 〈实施例11〉

除了使用双马来酰亚胺树脂(信越化学工业公司制“SLK-6895-T90”、马来酰亚胺当量约345g/eq.、固体成分90%的甲苯溶液)11.1份代替苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St 1200(数均分子量1200)”、固体成分65%的甲苯溶液)15.4份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0325] 〈实施例12〉

除了使用联苯芳烷基型多官能马来酰亚胺树脂(日本化药公司制“MIR-3000-70MT”、马来酰亚胺当量约393g/eq.、固体成分70%的MEK及甲苯的混合溶液)14.3份代替苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St 1200(数均分子量1200)”、固体成分65%的甲苯溶液)15.4份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0326] 〈比较例2〉

除了使用聚碳二亚胺化合物(日清纺化学公司制“V-03”、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例2同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0327] 对实施例2～12及比较例2的树脂组合物用上述试验例1～3所示的方法进行镀铜剥离强度、断裂伸长率及介质损耗角正切的测定。将实施例2～12及比较例2的树脂组合物的不挥发成分的含量、上述试验例1～3的测定结果汇总于下述表2。

[0328] [表2]

不挥发成分量（质量份）			实施例												比较例
			2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		2
(A)	具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物	合成例1	6					3	6	6	6	6	6		
		合成例2		6											
		合成例3			6										
		合成例4				6									
		合成例5					6								
(A')	其他的碳二亚胺化合物	V-03						3							6
(B)	不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物	OPE-2St 1200	10	10	10	10	10	10	10	10	10				10
		A-DOG										10			
		SLK-6895-T90											10		
		MIR-3000-70MT													
(C1)	环氧树脂	828US	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		25
		NC3000H	25	25	25	25	25	25			25	25	25		25
		ESN475V							25						
		YX4000HK								25					
(C2)	环氧树脂固化剂	HPC-8000-65T	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26		26
		LA3018-50P	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7		7
		BA230S75													
		PT30													
(D)	无机填充材料	SO-C2	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270		270
(E)	热塑性树脂	YX6954BH30	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		6
(F)	应力松弛材料	EXL-2655													
		PB3600													
(G)	自由基聚合引发剂	PERBUTYL C	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		1
(H)	固化促进剂	DMAP	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3
		Co(acac)3													
全部不挥发成分合计			376.3	376.3	376.3	376.3	376.3	376.3	376.3	376.3	376.3	376.3	376.3		376.3
树脂组合物中各成分含量	(A)成分/全部不挥发成分（质量%）		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0.8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6		
	(B)成分/全部不挥发成分（质量%）		2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7		2.7
	(C1)成分/全部不挥发成分（质量%）		13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3		13.3
	(C2)成分/全部不挥发成分（质量%）		8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8		8.8
	(D)成分/全部不挥发成分（质量%）		71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8		71.8
评价结果	断裂伸长率（%）		2.2	2.3	2.2	2.3	2.5	2.0	2.0	2.2	1.8	3.0	2.4		1.4
	HAST试验后镀覆剥离强度（kgf/cm）		0.31	0.30	0.31	0.30	0.33	0.28	0.24	0.35	0.29	0.43	0.35		0.18
	介质损耗角正切		0.0054	0.0053	0.0054	0.0053	0.0053	0.0053	0.0047	0.0057	0.0059	0.0050	0.0056		0.0053

[0329] 由上述表2所示的结果可知,在使用包含(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物、及(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物或(C)热固

性树脂的树脂组合物的情况下,与不含(A)成分的情形相比,可以得到具有更优异的机械强度和镀覆密合性的固化物。

[0330] <实施例13>

将双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“828US”、环氧当量约180g/eq.)25份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000H”、环氧当量约269g/eq.)25份边搅拌边加热溶解于50份溶剂石脑油中,然后冷却至室温。在该混合溶液中添加用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业公司制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(平均粒径0.5μm、雅都玛公司制“SO-C2”)270份、甲基丙烯酸丁二烯苯乙烯橡胶粒子(陶氏化学日本公司制“EXL-2655”)3份,用三辊磨进行混炼使其均匀分散。向该辊分散物中混合含有三嗪骨架的酚系固化剂(DIC公司制“LA-3018-50P”、羟基当量约151g/eq.、固体成分50%的1-甲氧基-2-丙醇溶液)14份、活性酯化合物(DIC公司制“HPC-8000-65T”、活性基团当量约223g/eq.、不挥发成分65质量%的甲苯溶液)40份、苯氧基树脂(三菱化学公司制“YX6954BH30”、固体成分30%的MEK与环己酮的混合溶液)20份、苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St1200(数均分子量1200)”、固体成分65%的甲苯溶液)15.4份,聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份、固化促进剂(“DMAP”、4-二甲基氨基吡啶、固体成分5质量%的MEK溶液)6份、有机过氧化物(日油公司制“PERBUTYL C”、固体成分20%的MEK溶液)5份,用高速旋转混合器均匀分散,制备清漆状的树脂组合物。

[0331] <实施例14>

除了使用聚碳二亚胺化合物(合成例2中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0332] <实施例15>

除了使用聚碳二亚胺化合物(合成例3中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0333] <实施例16>

除了使用聚碳二亚胺化合物(合成例4中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0334] <实施例17>

除了使用聚碳二亚胺化合物(合成例5中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0335] <实施例18>

除了将聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)的使用量从6份变更为12份,进而使用聚碳二亚胺化合物(日清纺化学公司制“V-03”、固体成分50%的甲苯溶液)6份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0336] <实施例19>

除了使用萘酚型环氧树脂(日铁化学材料公司制“ESN475V”、环氧当量332g/eq.)

25份代替联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000H”、环氧当量约269g/eq.)25份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0337] <实施例20>

除了使用联二甲酚型环氧树脂(三菱化学公司制“YX4000HK”、环氧当量约185g/eq.)25份代替联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000H”、环氧当量约269g/eq.)25份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0338] <实施例21>

除了不添加3份甲基丙烯酸丁二烯苯乙烯橡胶粒子(陶氏化学日本公司制“EXL-2655”)而制备辊分散物,并在该辊分散物中添加3份环氧化聚丁二烯树脂(大赛璐公司制“PB3600”,环氧当量约193g/eq.)以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0339] <实施例22>

除了将含有三嗪骨架的酚系固化剂(DIC公司制“LA-3018-50P”、羟基当量约151g/eq.、固体成分50%的1-甲氧基-2-丙醇溶液)的使用量从14份变更为50份,且不使用活性酯化合物(DIC公司制“HPC-8000-65T”、活性基团当量约223g/eq.、不挥发成分65质量%的甲苯溶液)40份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0340] <实施例23>

将双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“828US”、环氧当量约180g/eq.)25份、联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000H”、环氧当量约269g/eq.)25份边搅拌边加热溶解于50份溶剂石脑油中,然后冷却至室温。在该混合溶液中添加用氨基硅烷系偶联剂(信越化学工业公司制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(平均粒径0.5μm、雅都玛公司制“SO-C2”)270份、甲基丙烯酸丁二烯苯乙烯橡胶粒子(陶氏化学日本公司制“EXL-2655”)3份,用三辊磨进行混炼使其均匀分散。向该辊分散物中混合活性酯化合物(DIC公司制“HPC-8000-65T”、活性基团当量约223g/eq.、不挥发成分65质量%的甲苯溶液)21.5份、双酚A二异氰酸酯的预聚物(Lonza Japan公司制“BA230S75”、氰酸酯当量约235g/eq.、固体成分75%的MEK溶液)12份、苯酚酚醛清漆型多官能氰酸酯树脂(Lonza Japan公司制“PT30”、氰酸酯当量约124g/eq.、固体成分80%的MEK溶液)5份、苯氧基树脂(三菱化学公司制“YX6954BH30”、固体成分30%的MEK和环已酮的混合溶液)20份、苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St 1200(数均分子量1200)”、固体成分65%的甲苯溶液)15.4份、聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50%的甲苯溶液)12份、固化促进剂(“DMAP”、4-二甲基氨基吡啶、固体成分5质量%的MEK溶液)0.4份、有机过氧化物(日油公司制“PERBUTYL C”、固体成分20%的MEK溶液)5份、有机金属催化剂(东京化成公司制“乙酰丙酮钴(III)”、固体成分1%的MEK溶液)4份,用高速旋转混合器均匀分散,制备清漆状的树脂组合物。

[0341] <实施例24>

除了使用双马来酰亚胺树脂(信越化学工业公司制“SLK-6895-T90”、马来酰亚胺当量约345g/eq.、固体成分90%的甲苯溶液)11.1份代替苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St 1200(数均分子量1200)”、固体成分65%的甲苯溶液)15.4份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0342] <实施例25>

除了使用联苯芳烷基型多官能马来酰亚胺树脂(日本化药公司制“MIR-3000-70MT”、马来酰亚胺当量约393g/eq.)14.3份代替苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St1200(数均分子量1200)”、固体成分65％的甲苯溶液)15.4份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0343] <比较例3>

除了使用聚碳二亚胺化合物(日清纺化学公司制“V-03”、固体成分50％的甲苯溶液)12份代替聚碳二亚胺化合物(合成例1中得到的产物、固体成分50％的甲苯溶液)12份以外,与实施例13同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0344] <比较例4>

除了不使用苯乙烯改性聚苯醚树脂(三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St 1200(数均分子量1200)”以外,与比较例3同样地制备清漆状的树脂组合物。

[0345] ＜试验例4:耐裂纹性的评价＞

按照JIS K5600-5-6,在用与试验例1(5)同样的方法得到的粗糙化处理后的评价基板a上以棋盘格状切开切痕,用光学显微镜观察固化涂膜有无裂纹并进行评价。具体而言,在评价基板a的固化涂膜上以1mm间隔以格子状切开切痕,形成纵向上10个、横向上10个、合计100个的涂膜片。这里,涂膜片表示以切痕划分的固化涂膜的各部分。用光学显微镜观察这些100个涂膜片,计数有裂纹的涂膜片的数量。基于有裂纹的涂膜片的数量相对于涂膜片的合计数100个的比例,以下述的评价基准评价耐裂纹性。

评价基准

“〇”:固化涂膜中几乎没有裂纹(小于5％)

“△”:固化涂膜中有少许裂纹(5％以上且小于15％)

“×”:固化涂膜中有较多裂纹(15％以上)

[0346] 对实施例13～25及比较例3和4的树脂组合物,用上述试验例1、2及4所示的方法进行镀铜剥离强度、断裂伸长率的测定、及耐裂纹性的评价。将实施例13～25及比较例3和4的树脂组合物的不挥发成分的含量、上述试验例1、2及4的测定结果及评价结果汇总于下述表3。

[0347] [表3]

			实施例														比较例	
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	3	4
不挥发成分量（质量份）	(A)	具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物	合成例1 6					3	6	6	6	6	6	6	6		
			合成例2	6													
			合成例3		6												
			合成例4			6											
			合成例5				6										
	(A')	其他的碳二亚胺化合物	V-03				3									6	6
	(B)	不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物	OPE-2St 1200 10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			10	
			A-DOG														
			SLK-6895-T90											10			
			MIR-3000-70MT												10		
	(C1)	环氧树脂	828US 25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
			NC3000H 25	25	25	25	25	25			25	25	25	25	25	25	25
			ESN475V						25								
			YX4000HK							25							
	(C2)	环氧树脂固化剂	HPC-8000-65T 26	26	26	26	26	26	26	26	26		14	26	26	26	26
			LA3018-50P 7	7	7	7	7	7	7	7	7	25		7	7	7	7
			BA230S75										9				
			PT30										4				
	(D)	无机填充材料	SO-C2 270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
	(E)	热塑性树脂	YX6954BH30 6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	(F)	应力松弛材料	EXL-2655 3	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	3	3
			PB3600								3						
	(G)	自由基聚合引发剂	PERBUTYL C 1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(H)	固化促进剂	DMAP 0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.02	0.3	0.3	0.3	0.3
			Co(acac)3										0.04				
	全部不挥发成分合计		379.3	379.3	379.3	379.3	379.3	379.3	379.3	379.3	379.3	371.3	373.06	379.3	379.3	379.3	369.3
树脂组合物中各成分含量	(A)成分/全部不挥发成分（质量%）		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0.8	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6		
	(B)成分/全部不挥发成分（质量%）		2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.7	2.7	2.6	2.6	2.6	
	(C1)成分/全部不挥发成分（质量%）		13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.5	13.4	13.2	13.2	13.2	13.5
	(C2)成分/全部不挥发成分（质量%）		8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	6.7	7.2	8.7	8.7	8.7	8.9
	(D)成分/全部不挥发成分（质量%）		71.2	71.2	71.2	71.2	71.2	71.2	71.2	71.2	71.2	72.7	72.4	71.2	71.2	71.2	73.1
评价结果	断裂伸长率（%）		2.4	2.5	2.4	2.5	2.7	2.2	2.2	2.4	2.7	2.5	2.0	3.2	2.6	1.6	1.2
	HAST试验后镀覆剥离强度（kgf/cm）		0.34	0.33	0.34	0.33	0.36	0.31	0.27	0.38	0.38	0.43	0.41	0.46	0.38	0.21	0.15
	耐裂纹性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0348] 由上述表3所示的结果可知,在使用(A)具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物和(B)不具有碳二亚胺结构的含有自由基聚合性基团的化合物的情况下,与不

含(A)成分和(B)成分的情形相比,显示出更优异的耐裂纹性,与不含(A)成分的情形相比,可以得到具有更优异的机械强度和镀覆密合性的固化物。

[0349] 本申请以在日本专利局申请的日本特愿2021-135951(申请日2021年8月23日)为基础,其内容全部包含在本说明书中。