



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119136980 A

(43) 申请公布日 2024.12.13

(21) 申请号 202380037547.6

(22) 申请日 2023.12.25

(30) 优先权数据

2022-212326 2022.12.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/046418 2023.12.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/143273 JA 2024.07.04

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 池谷卓二 葛冈广喜 岛田颂太

小竹智彦

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

权利要求书1页 说明书35页

(54) 发明名称

树脂膜、印刷线路板和半导体封装体

(57) 摘要

本发明涉及树脂膜、使用了该树脂膜的印刷线路板和半导体封装体,所述树脂膜具有:绝缘构件形成用树脂层,含有第一树脂组合物;以及底涂层形成用树脂层,设置于上述绝缘构件形成用树脂层的一面侧,且含有第二树脂组合物,上述第一树脂组合物含有:(A)热固性树脂;(B)在25°C时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物;以及(C)无机填充材料。

1. 一种树脂膜,其具有:  
绝缘构件形成用树脂层,含有第一树脂组合物;以及  
底涂层形成用树脂层,设置于所述绝缘构件形成用树脂层的一面侧,且含有第二树脂组合物,  
所述第一树脂组合物含有:A热固性树脂;B在25℃时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物;以及C无机填充材料。
2. 根据权利要求1所述的树脂膜,其中,所述A成分为选自具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂和所述马来酰亚胺树脂的衍生物中的1种以上。
3. 根据权利要求2所述的树脂膜,其中,所述具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂为分子结构中包含芳香族环与脂肪族环的稠环、且具有2个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜,其中,所述B成分具有选自包含烯属不饱和键的官能团、环氧基、羟基、羧基和氨基中的1种以上作为所述反应性基团。
5. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜,其中,所述B成分在1个分子中具有2个以上所述反应性基团。
6. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜,其中,所述B成分为二(甲基)丙烯酸酯。
7. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜,其中,所述B成分的含量相对于所述第一树脂组合物的固体成分总量即100质量%为0.5质量%~20质量%。
8. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜,其中,所述第二树脂组合物含有H无机填充材料,  
所述第二树脂组合物中的H无机填充材料的以质量为基准计的含量少于所述第一树脂组合物中的C无机填充材料的以质量为基准计的含量。
9. 根据权利要求8所述的树脂膜,其中,所述第二树脂组合物还含有:F热固性树脂;和G在25℃时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物。
10. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜,其中,所述绝缘构件形成用树脂层的厚度为80 $\mu\text{m}$ 以上。
11. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜,其中,所述底涂层形成用树脂层的厚度为0.2 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 。
12. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂膜,其在大气气氛下以170℃加热干燥30分钟后的质量减少率为2.0质量%以下。
13. 一种印刷线路板,其具有权利要求1~3中任一项所述的树脂膜的固化物。
14. 一种半导体封装体,其具有权利要求1~3中任一项所述的树脂膜的固化物。

## 树脂膜、印刷线路板和半导体封装体

### 技术领域

[0001] 本实施方式涉及树脂膜、印刷线路板和半导体封装体。

### 背景技术

[0002] 近年来,由于电子设备的小型化和高性能化,在印刷线路板和半导体封装体领域中,布线密度的高度化和高集成化也在发展。

[0003] 在这些电子设备中,作为半导体芯片的密封材料、印刷线路板的基板材料等,可以使用热固性树脂等绝缘材料,但有时在部件安装时,由绝缘材料与半导体芯片的热膨胀系数之差引起的应力的产生成为问题。在此产生的应力成为半导体封装体的翘曲的原因,成为使可靠性降低的主要原因。

[0004] 因此,作为使绝缘材料的热膨胀系数接近于半导体芯片的热膨胀系数的方法,进行了在绝缘材料中配合无机填充材料的方法。

[0005] 在专利文献1中,以提供介电损耗角正切低、低热膨胀、布线的埋入性和平坦性优异的热固性树脂组合物为课题,公开了如下技术:在含有无机填充材料、聚酰亚胺化合物的热固性树脂组合物中,配合用酸酐改性了的聚丁二烯系弹性体,所述聚酰亚胺化合物具有:来自于具有至少2个N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂的结构单元和来自于二胺化合物的结构单元。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2018-012747号公报

### 发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 然而,作为绝缘材料,有时使用含有热固性树脂等的热固性的树脂膜。该树脂膜例如有时通过将电路基板的电路埋入的同时进行固化而形成绝缘层,或者作为半导体芯片的密封材料使用。

[0011] 专利文献1的热固性树脂组合物的介电损耗角正切、低热膨胀性、布线的埋入性等优异,另一方面,在增大树脂膜的厚度的情况下,有时产生裂纹。该问题特别是在使用容易得到高耐热性的热固性树脂的情况下、以及使用有助于低热膨胀性的无机填充材料的情况下容易发生。为了解决上述问题,认为提高树脂膜的挠性是有效的。

[0012] 作为提高树脂膜的挠性的方法,可以考虑使树脂膜中少量含有能够保持固体的程度的有机溶剂的方法。然而,包含少量有机溶剂的树脂膜在加热固化时有时因挥发的有机溶剂而在固化物中产生空隙、或在固化物的表面出现凹凸。另外,由于在加热固化中有机溶剂挥发,所以还需要配备安全性更高的作业环境。树脂膜的厚度越大,这些问题越明显,因此期望进行改善。

[0013] 另外,有时对树脂膜的固化物实施用于形成电路的金属镀覆。因此,对于树脂膜的

固化物,要求能够形成没有膨胀、剥离等的镀层的良好镀覆性。然而,根据本发明人等的研究明确了:在提高了挠性的树脂膜中,有时无法得到充分的镀覆性。

[0014] 鉴于这样的现状,本实施方式的课题在于提供树脂膜、使用了该树脂膜的印刷线路板和半导体封装体,所述树脂膜能够形成具有优异的镀覆性的固化物,挠性优异,并且能够抑制加热固化中的挥发成分的产生。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人等为了解决上述课题而进行了研究,结果发现通过下述的本实施方式能够解决该课题。

[0017] 即,本实施方式涉及下述[1]~[14]。

[0018] [1]一种树脂膜,其具有:

[0019] 绝缘构件形成用树脂层,含有第一树脂组合物;以及

[0020] 底涂层形成用树脂层,设置于上述绝缘构件形成用树脂层的一面侧,且含有第二树脂组合物,

[0021] 上述第一树脂组合物含有:(A)热固性树脂;(B)在25℃时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物;以及(C)无机填充材料。

[0022] [2]根据上述[1]中记载的树脂膜,其中,上述(A)成分为选自具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂和该马来酰亚胺树脂的衍生物中的1种以上。

[0023] [3]根据上述[2]中记载的树脂膜,其中,上述具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂为分子结构中包含芳香族环与脂肪族环的稠环、且具有2个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂。

[0024] [4]根据上述[1]~[3]中任一项记载的树脂膜,其中,上述(B)成分具有选自包含烯属不饱和键的官能团、环氧基、羟基、羧基和氨基中的1种以上作为上述反应性基团。

[0025] [5]根据上述[1]~[4]中任一项记载的树脂膜,其中,上述(B)成分在1个分子中具有2个以上上述反应性基团。

[0026] [6]根据上述[1]~[5]中任一项记载的树脂膜,其中,上述(B)成分为二(甲基)丙烯酸酯。

[0027] [7]根据上述[1]~[6]中任一项记载的树脂膜,其中,上述(B)成分的含量相对于上述第一树脂组合物的固体成分总量(100质量%)为0.5~20质量%。

[0028] [8]根据上述[1]~[7]中任一项记载的树脂膜,其中,上述第二树脂组合物含有(H)无机填充材料,

[0029] 上述第二树脂组合物中的(H)无机填充材料的以质量为基准计的含量少于上述第一树脂组合物中的(C)无机填充材料的以质量为基准计的含量。

[0030] [9]根据上述[8]中记载的树脂膜,其中,上述第二树脂组合物还含有:(F)热固性树脂;和(G)在25℃时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物。

[0031] [10]根据上述[1]~[9]中任一项记载的树脂膜,其中,上述绝缘构件形成用树脂层的厚度为80μm以上。

[0032] [11]根据上述[1]~[10]中任一项记载的树脂膜,其中,上述底涂层形成用树脂层的厚度为0.2~20μm。

[0033] [12]根据上述[1]~[11]中任一项记载的树脂膜,其在大气气氛下以170℃加热干

燥30分钟后的质量减少率为2.0质量%以下。

[0034] [13]一种印刷线路板,其具有上述[1]~[12]中任一项记载的树脂膜的固化物。

[0035] [14]一种半导体封装体,其具有上述[1]~[12]中任一项记载的树脂膜的固化物。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本实施方式,能够提供一种树脂膜、使用了该树脂膜的印刷线路板和半导体封装体,所述树脂膜能够形成具有优异的镀覆性的固化物,挠性优异,并且能够抑制加热固化中的挥发成分的产生。

### 具体实施方式

[0038] 在本说明书中,使用“~”示出的数值范围表示包含“~”的前后所记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。

[0039] 例如,数值范围“X~Y”(X、Y为实数)这样的表述是指X以上且Y以下的数值范围。并且,本说明书中的“X以上”这样的记载是指X和超过X的数值。另外,本说明书中的“Y以下”这样的记载是指Y和小于Y的数值。

[0040] 本说明书中记载的数值范围的下限值和上限值可分别与其他数值范围的下限值或上限值任意组合。

[0041] 在本说明书所记载的数值范围中,其数值范围的下限值或上限值可以替换为实施例中所示的值。

[0042] 只要没有特别说明,则本说明书中例示的各成分和材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0043] 在本说明书中,关于树脂组合物中的各成分的含量,在树脂组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要没有特别说明,则是指树脂组合物中存在的该多种物质的合计量。

[0044] 在本说明书中,“树脂组合物”是指至少含有树脂的2种成分以上的混合物,在树脂为热固性树脂的情况下,也包括使该混合物为B阶状态的物质。其中,B阶状态的树脂组合物中的各成分的种类和含量是指形成B阶状态之前的各成分的种类和含量、即制造树脂组合物时配合的成分的种类和配合量。

[0045] 在本说明书中,在表述为“层”的情况下,除了为满版层的方式以外,不是满版层而是一部分成为岛状的方式、开有孔的方式以及与相邻层的界面变得不明确的方式等也包含在“层”中。

[0046] 在本说明书中,“固体成分”是指溶剂以外的成分,也包括在室温下为液态、糖稀状和蜡状物质。在此,在本说明书中,室温表示25℃。

[0047] 本说明书中的“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”和与其对应的“甲基丙烯酸酯”。同样地,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和与其对应的“甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基”和与其对应的“甲基丙烯酰基”。

[0048] 关于本说明书中的化合物的“分子量”,在该化合物不是聚合物而是能够确定该化合物的结构式的情况下,是指能够根据该结构式算出的分子量,在该化合物为聚合物的情况下,是指数均分子量。

[0049] 本说明书中的数均分子量是指利用凝胶渗透色谱(GPC;Gel Permeation

Chromatography) 并通过聚苯乙烯换算而测定的值。具体而言,本说明书中的数均分子量可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0050] 本说明书中记载的作用机制是推测的,并非对发挥本实施方式的树脂组合物的效果的机制进行限定。

[0051] 将本说明书中的记载事项任意组合的方式也包含在本实施方式中。

[0052] [树脂膜]

[0053] 本实施方式的树脂膜具有:

[0054] 绝缘构件形成用树脂层,含有第一树脂组合物;以及

[0055] 底涂层形成用树脂层,设置于上述绝缘构件形成用树脂层的一面侧,且含有第二树脂组合物,

[0056] 上述第一树脂组合物含有:(A)热固性树脂;(B)在25℃时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物;以及(C)无机填充材料。

[0057] 需要说明的是,在本说明书中,各成分有时分别简称为(A)成分、(B)成分等,对于其他成分,有时也采用同样的简称方法。

[0058] 另外,(B)在25℃时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物有时称为“(B)反应性液态化合物”。

[0059] 在本实施方式中,在25℃时为液体状是指通过下述测定方法算出的粘度为100000mPa·s以下。

[0060] <粘度的测定方法>

[0061] 装置:E型粘度计

[0062] 锥形转子:1°34'×R24

[0063] 温度:25℃

[0064] 样品量:1.0mL

[0065] 转速:20rpm

[0066] 以下,在本说明书中,25℃的粘度是指通过上述方法测定的粘度。

[0067] 关于本实施方式的树脂膜能够形成具有优异的镀覆性的固化物、挠性优异、并且能够抑制加热固化中的挥发成分的产生的理由,推测如下。

[0068] 本实施方式的树脂膜所具有的绝缘构件形成用树脂层所含有的第一树脂组合物含有(B)25℃时为液体状、且分子量为1000以下的化合物作为提高第一树脂组合物的挠性的成分。认为该(B)反应性液态化合物是分子量比较低的液态成分,因此能够良好地侵入到树脂成分分子间,有效地减弱树脂成分分子间相互作用,由此能够提高树脂膜的挠性。

[0069] 另外,(B)反应性液态化合物由于具有反应性基团,所以在(A)热固性树脂的加热固化中,(B)反应性液态化合物彼此或与其他成分反应。即,(B)反应性液态化合物有助于提高挠性,并且通过固化反应而抑制挥发。因此认为,与使用有机溶剂等作为用于提高挠性的成分的情况相比,本实施方式的树脂膜能够抑制挥发成分的产生并且提高挠性。

[0070] 此外,本实施方式的树脂膜具有底涂层形成用树脂层,所述底涂层形成用树脂层设置于绝缘构件形成用树脂层的一面侧,且含有第二树脂组合物。由此,认为本实施方式的树脂膜的固化物在表面具有底涂层,能够提高镀覆性。

[0071] <<缘构件形成用树脂层>>

[0072] 本实施方式的树脂膜所具有的绝缘构件形成用树脂层含有第一树脂组合物,优选将第一树脂组合物形成为层状。

[0073] 第一树脂组合物含有:(A)热固性树脂;(B)在25℃时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物;以及(C)无机填充材料。

[0074] 以下,依次对第一树脂组合物可以含有的各成分进行说明。

[0075] <(A)热固性树脂>

[0076] 第一树脂组合物含有(A)热固性树脂。

[0077] (A)热固性树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0078] 作为(A)热固性树脂,例如可举出环氧树脂、酚醛树脂、马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、异氰酸酯树脂、苯并噁嗪树脂、氧杂环丁烷树脂、氨基树脂、不饱和聚酯树脂、烯丙基树脂、二环戊二烯树脂、有机硅树脂、三嗪树脂、三聚氰胺树脂等。

[0079] 其中,作为(A)热固性树脂,从耐热性的观点出发,优选马来酰亚胺树脂,更优选为选自具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂和该马来酰亚胺树脂的衍生物中的1种以上。

[0080] 需要说明的是,在以下的说明中,有时将“选自具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂和该马来酰亚胺树脂的衍生物中的1种以上”称为“马来酰亚胺系树脂”。

[0081] 另外,在以下的说明中,有时将具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂称为“马来酰亚胺树脂(AX)”或“(AX)成分”。

[0082] 另外,有时将具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂的衍生物称为“马来酰亚胺树脂衍生物(AY)”或“(AY)成分”。

[0083] (马来酰亚胺树脂(AX))

[0084] 马来酰亚胺树脂(AX)若是具有1个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂则没有特别限定。

[0085] 从导体粘接性和耐热性的观点出发,马来酰亚胺树脂(AX)优选为具有2个以上N-取代马来酰亚胺基的芳香族马来酰亚胺树脂,更优选为具有2个N-取代马来酰亚胺基的芳香族双马来酰亚胺树脂。

[0086] 需要说明的是,本说明书中,“芳香族马来酰亚胺树脂”是指具有与芳香环直接键合的N-取代马来酰亚胺基的化合物。另外,本说明书中,“芳香族双马来酰亚胺树脂”是指具有2个与芳香环直接键合的N-取代马来酰亚胺基的化合物。另外,本说明书中,“芳香族聚马来酰亚胺树脂”是指具有3个以上与芳香环直接键合的N-取代马来酰亚胺基的化合物。

[0087] 另外,本说明书中,“脂肪族马来酰亚胺树脂”是指具有与脂肪族烃直接键合的N-取代马来酰亚胺基的化合物。

[0088] 作为马来酰亚胺树脂(AX),从介电特性、导体粘接性和耐热性的观点出发,优选分子结构中包含芳香族环与脂肪族环的稠环、且具有2个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂[以下,有时称为“马来酰亚胺树脂(A1)”或“(A1)成分”。]。

[0089] (马来酰亚胺树脂(A1))

[0090] 作为马来酰亚胺树脂(A1),从介电特性、导体粘接性和耐热性的观点出发,优选为分子结构中包含芳香族环与脂肪族环的稠环、且具有2个以上N-取代马来酰亚胺基的芳香族马来酰亚胺树脂。

[0091] 另外,作为马来酰亚胺树脂(A1),更优选为分子结构中包含芳香族环与脂肪族环的稠环、且具有2个N-取代马来酰亚胺基的芳香族双马来酰亚胺树脂。

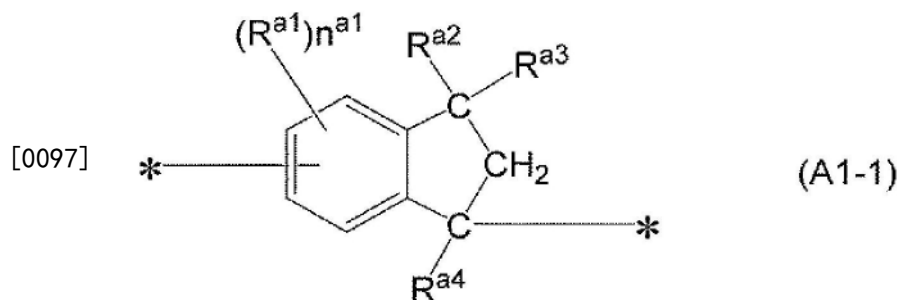
[0092] 从介电特性、导体粘接性和制造容易性的观点出发,马来酰亚胺树脂(A1)所含的稠环优选具有稠合双环式结构,更优选为茚满环。

[0093] 作为包含茚满环的马来酰亚胺树脂(A1),优选为包含茚满环的芳香族双马来酰亚胺树脂。

[0094] 需要说明的是,本说明书中,茚满环是指芳香族6元环与饱和脂肪族5元环的稠合双环式结构。形成茚满环的成环碳原子中的至少1个碳原子具有:用于与构成马来酰亚胺树脂(A1)的其他基团进行键合的键合基团。具有该键合基团的成环碳原子和其他成环碳原子除了上述键合基团以外,也可以不具有键合基团、取代基等,但优选通过具有上述以外的键合基团而形成2价基团。

[0095] 马来酰亚胺树脂(A1)中,茚满环优选以下述通式(A1-1)所示的2价基团的形式被包含。

[0096] [化学式1]



[0098] (式中, $R^{a1}$ 为碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数6~10的芳氧基、碳原子数6~10的芳硫基、碳原子数3~10的环烷基、卤素原子、羟基或巯基。 $n^{a1}$ 为0~3的整数。 $R^{a2}$ ~ $R^{a4}$ 各自独立地为碳原子数1~10的烷基。\*表示键合部位。)

[0099] 作为上述通式(A1-1)中的 $R^{a1}$ 所示的碳原子数1~10的烷基,例如可举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。这些烷基可以为直链状或支链状中的任意者。

[0100] 作为 $R^{a1}$ 所示的碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基中所含的烷基,可举出与上述碳原子数1~10的烷基相同的基团。

[0101] 作为 $R^{a1}$ 所示的碳原子数6~10的芳基,例如可举出苯基、萘基等。

[0102] 作为 $R^{a1}$ 所示的碳原子数6~10的芳氧基和碳原子数6~10的芳硫基中所含的芳基,可举出与上述碳原子数6~10的芳基相同的基团。

[0103] 作为 $R^{a1}$ 所示的碳原子数3~10的环烷基,例如可举出环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等。

[0104] 在上述通式(A1-1)中的 $n^{a1}$ 为1~3的整数的情况下,从溶剂溶解性和反应性的观点出发, $R^{a1}$ 优选为碳原子数1~4的烷基、碳原子数3~6的环烷基、碳原子数6~10的芳基,更优选为碳原子数1~4的烷基。

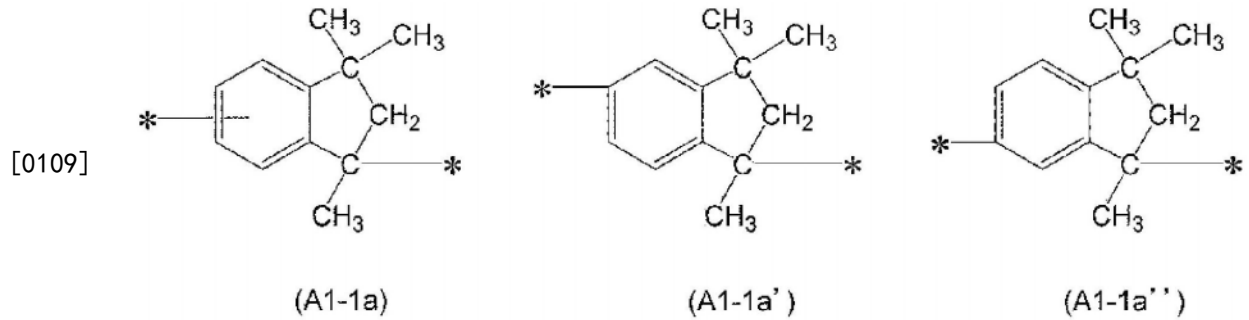
[0105] 作为 $R^{a2}$ ~ $R^{a4}$ 所示的碳原子数1~10的烷基,可举出与上述 $R^{a1}$ 相同的烷基。其中, $R^{a2}$

~R<sup>a4</sup> 优选为碳原子数1~4的烷基,更优选为甲基、乙基,进一步优选为甲基。

[0106] 在上述通式(A1-1)中的n<sup>a1</sup>为0~3的整数、n<sup>a1</sup>为2或3的情况下,多个R<sup>a1</sup>彼此可以相同也可以不同。

[0107] 以上之中,从制造容易性的观点出发,上述通式(A1-1)所示的2价基团优选为n<sup>a1</sup>为0、R<sup>a2</sup>~R<sup>a4</sup>为甲基的下述式(A1-1a)所示的2价基团,更优选为下述式(A1-1a')所示的2价基团、下述式(A1-1a'')所示的2价基团。

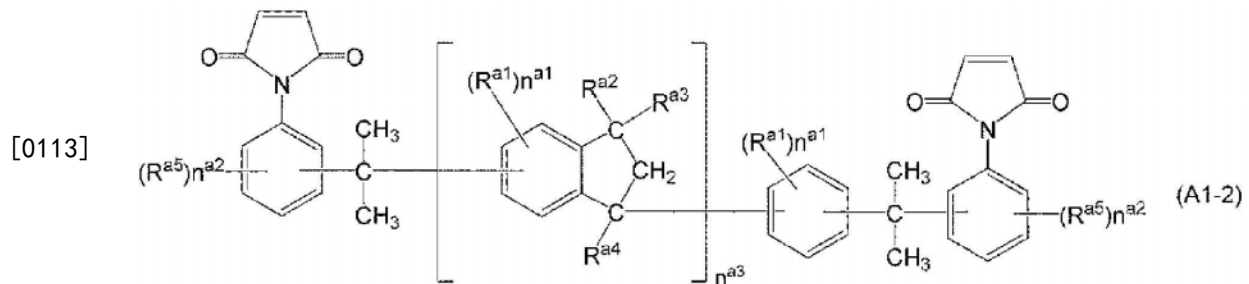
[0108] [化学式2]



[0110] (式中,\*表示键合部位。)

[0111] 作为包含上述通式(A1-1)所示的2价基团的马来酰亚胺树脂(A1),从介电特性、导体粘接性、耐热性和制造容易性的观点出发,优选下述通式(A1-2)所示的马来酰亚胺树脂。

[0112] [化学式3]



[0114] (式中,R<sup>a1</sup>~R<sup>a4</sup>和n<sup>a1</sup>与上述通式(A1-1)中的R<sup>a1</sup>~R<sup>a4</sup>和n<sup>a1</sup>相同。R<sup>a5</sup>各自独立地为碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数6~10的芳氧基、碳原子数6~10的芳硫基、碳原子数3~10的环烷基、卤素原子、硝基、羟基或巯基。n<sup>a2</sup>各自独立地为0~4的整数。n<sup>a3</sup>为0.95~10.0的数。)

[0115] 上述通式(A1-2)中,多个R<sup>a1</sup>彼此、多个n<sup>a1</sup>彼此、多个R<sup>a5</sup>彼此、多个n<sup>a2</sup>彼此分别可以相同也可以不同。

[0116] 在n<sup>a3</sup>超过1的情况下,多个R<sup>a2</sup>彼此、多个R<sup>a3</sup>彼此和多个R<sup>a4</sup>彼此分别可以相同也可以不同。

[0117] 作为上述通式(A1-2)中的R<sup>a5</sup>所表示的碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、碳原子数1~10的烷硫基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数6~10的芳氧基、碳原子数6~10的芳硫基和碳原子数3~10的环烷基,可举出与上述R<sup>a1</sup>相同的基团,优选的基团也相同。

[0118] 上述通式(A1-2)中的n<sup>a2</sup>为0~4的整数,从与其他树脂的相容性、介电特性、导体粘接性和制造容易性的观点出发,优选为1~3的整数,更优选为2或3,进一步优选为2。

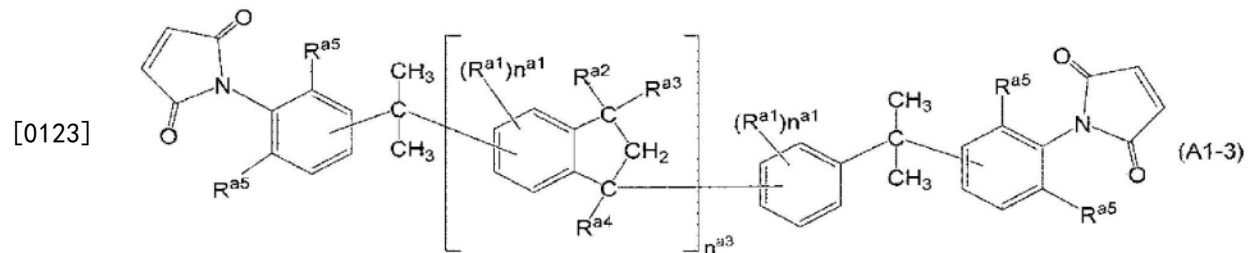
[0119] 需要说明的是,通过使n<sup>a2</sup>为1以上,从而苯环与N-取代马来酰亚胺基具有扭曲的构

象,通过抑制分子间的堆积,从而有溶剂溶解性进一步提高的趋势。从抑制分子间的堆积这样的观点出发,在 $n^{a2}$ 为1以上的情况下, $R^{a5}$ 的取代位置优选相对于N-取代马来酰亚胺基为邻位。

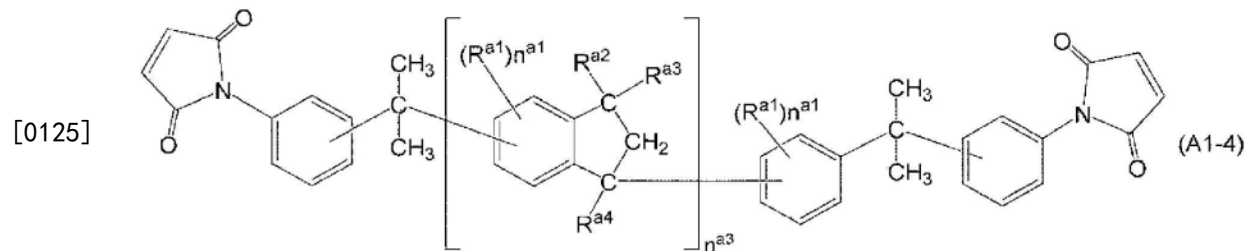
[0120] 从介电特性、导体粘接性、溶剂溶解性、处理性和耐热性的观点出发,上述通式(A1-2)中的 $n^{a3}$ 优选为0.98~8.0的数,更优选为1.0~7.0的数,进一步优选为1.1~6.0的数。需要说明的是, $n^{a3}$ 表示包含茚满环的结构单元的数量平均值。

[0121] 从介电特性、导体粘接性、溶剂溶解性和制造容易性的观点出发,上述通式(A1-2)所示的马来酰亚胺树脂(A1)更优选为下述通式(A1-3)所示的马来酰亚胺树脂、或下述通式(A1-4)所示的马来酰亚胺树脂。

[0122] [化学式4]



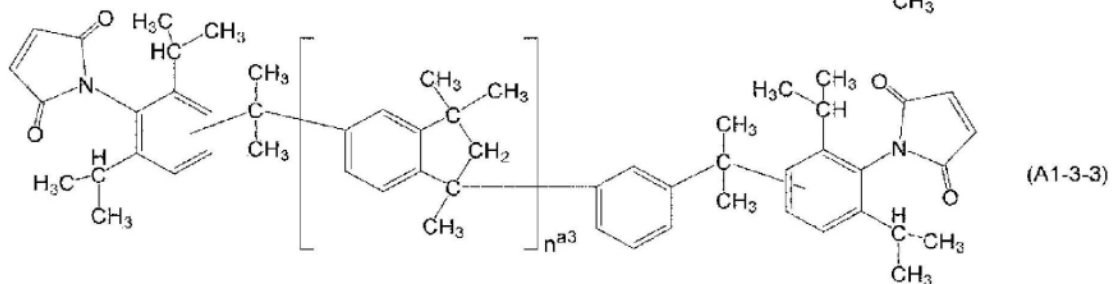
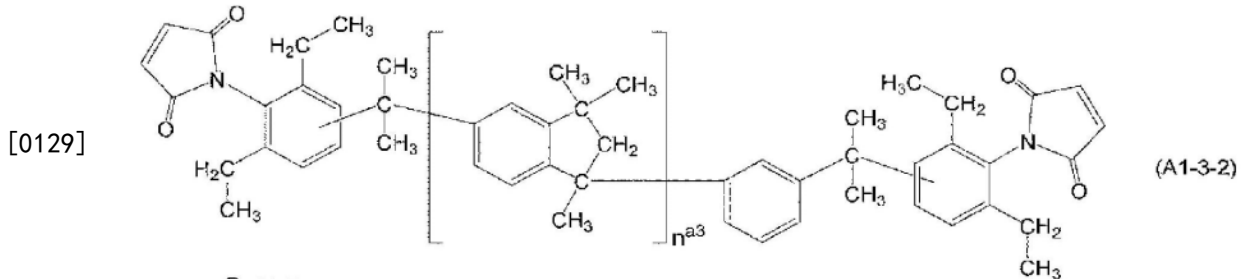
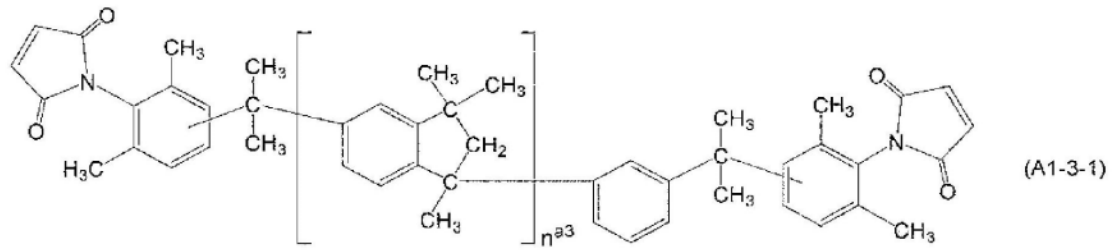
[0124] (式中, $R^{a1} \sim R^{a5}$ 和 $n^{a1}$ 和 $n^{a3}$ 与上述通式(A1-2)中的 $R^{a1} \sim R^{a5}$ 和 $n^{a1}$ 和 $n^{a3}$ 相同。)



[0126] (式中, $R^{a1} \sim R^{a4}$ 和 $n^{a1}$ 和 $n^{a3}$ 与上述通式(A1-2)中的 $R^{a1} \sim R^{a4}$ 和 $n^{a1}$ 和 $n^{a3}$ 相同。)

[0127] 作为上述通式(A1-3)所示的马来酰亚胺树脂(A1),例如可举出下述通式(A1-3-1)所示的马来酰亚胺树脂、下述通式(A1-3-2)所示的马来酰亚胺树脂、下述通式(A1-3-3)所示的马来酰亚胺树脂等。

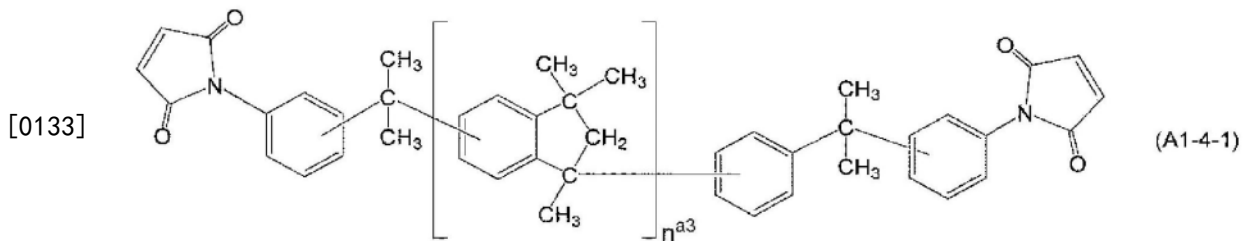
[0128] [化学式5]



[0130] (式中,  $n^{a3}$  与上述通式 (A1-2) 中的  $n^{a3}$  相同。)

[0131] 从介电特性、导体粘接性、溶剂溶解性和制造容易性的观点出发, 上述通式 (A1-4) 所示的马来酰亚胺树脂 (A1) 更优选为下述通式 (A1-4-1) 所示的马来酰亚胺树脂。

[0132] [化学式6]



[0134] (式中,  $n^{a3}$  与上述通式 (A1-2) 中的  $n^{a3}$  相同。)

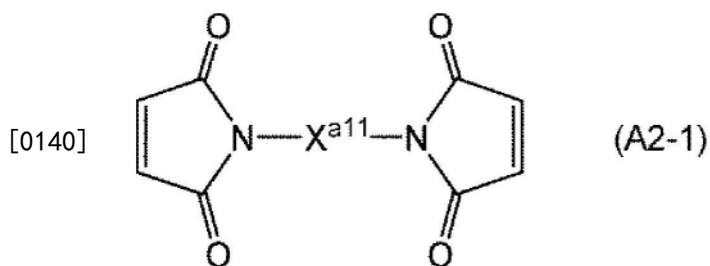
[0135] 马来酰亚胺树脂 (A1) 的数均分子量没有特别限定, 从与其他树脂的相容性、导体粘接性和耐热性的观点出发, 优选为 600 ~ 3000, 更优选为 800 ~ 2000, 进一步优选为 1000 ~ 1500。

[0136] 马来酰亚胺树脂 (AX) 可以是上述马来酰亚胺树脂 (A1) 以外的马来酰亚胺树脂 (A2) [以下, 有时称为“马来酰亚胺树脂 (A2)”或“(A2) 成分”。]。

[0137] (马来酰亚胺树脂 (A2))

[0138] 作为马来酰亚胺树脂 (A2), 优选下述通式 (A2-1) 所示的马来酰亚胺树脂。

[0139] [化学式7]

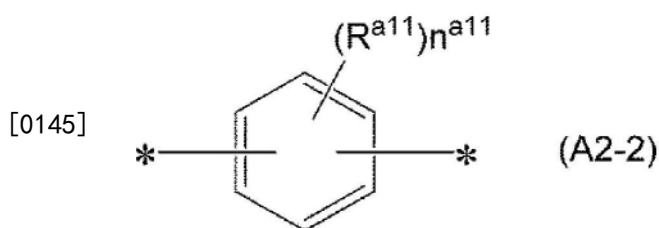


[0141] (式中,  $X^{a11}$  为不包含芳香族环与脂肪族环的稠环的2价有机基团。)

[0142] 上述通式 (A2-1) 中的  $X^{a11}$  为不包含芳香族环与脂肪族环的稠环的2价有机基团。

[0143] 作为上述通式 (A2-1) 中的  $X^{a11}$  所表示的2价有机基团, 例如可举出下述通式 (A2-2) 所示的2价基团、下述通式 (A2-3) 所示的2价基团、下述通式 (A2-4) 所示的2价基团、下述通式 (A2-5) 所示的2价基团、下述通式 (A2-6) 所示的2价基团等。

[0144] [化学式8]



[0146] (式中,  $R^{a11}$  为碳原子数1~5的脂肪族烷基或卤素原子。  $n^{a11}$  为0~4的整数。\*表示键合部位。)

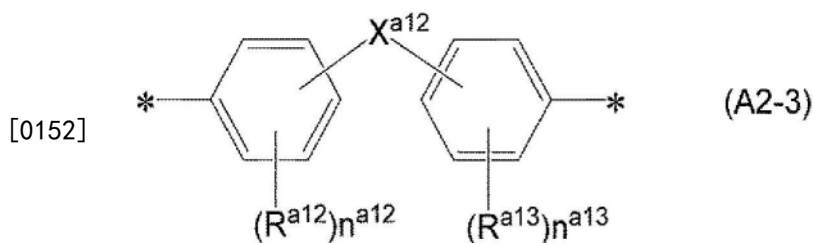
[0147] 作为上述通式 (A2-2) 中的  $R^{a11}$  所表示的碳原子数1~5的脂肪族烷基, 例如可举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等碳原子数1~5的烷基; 碳原子数2~5的烯基、碳原子数2~5的炔基等。碳原子数1~5的脂肪族烷基可以为直链状或支链状中的任意者。作为该碳原子数1~5的脂肪族烷基, 优选碳原子数1~3的脂肪族烷基, 更优选碳原子数1~3的烷基, 进一步优选甲基。

[0148] 作为卤素原子, 例如可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0149] 上述通式 (A2-2) 中的  $n^{a11}$  为0~4的整数, 从获得容易性的观点出发, 优选为0~2的整数, 更优选为0或1, 进一步优选为0。

[0150] 在  $n^{a11}$  为2以上的整数的情况下, 多个  $R^{a11}$  彼此可以相同也可以不同。

[0151] [化学式9]



[0153] (式中,  $R^{a12}$  和  $R^{a13}$  各自独立地为碳原子数1~5的脂肪族烷基或卤素原子。  $X^{a12}$  为碳原子数1~5的烷撑基、碳原子数2~5的烷叉基、醚基、硫醚基、磺酰基、羧基、酮基、单键或下述通式 (A2-3-1) 所示的2价基团。  $n^{a12}$  和  $n^{a13}$  各自独立地为0~4的整数。

[0154] \*表示键合部位。)

[0155] 作为上述通式 (A2-3) 中的  $R^{a12}$  和  $R^{a13}$  所表示的碳原子数1~5的脂肪族烷基和卤素

原子,可举出与上述 $R^{a11}$ 相同的基团。

[0156] 作为上述通式(A2-3)中的 $X^{a12}$ 所表示的碳原子数1~5的烷撑基,例如可举出亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基等。

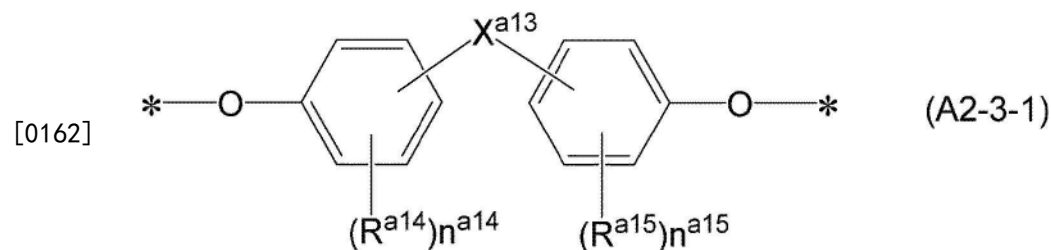
[0157] 作为上述通式(A2-3)中的 $X^{a12}$ 所表示的碳原子数2~5的烷叉基,例如可举出乙叉基、丙叉基、异丙叉基、丁叉基、异丁叉基、戊叉基、异戊叉基等。

[0158] 上述通式(A2-3)中的 $n^{a12}$ 和 $n^{a13}$ 各自独立地为0~4的整数,从获得容易性、与其他树脂的相容性和抑制反应中的产物的凝胶化的观点出发,均优选为1~3的整数,更优选为1或2,进一步优选为2。

[0159] 在 $n^{a12}$ 或 $n^{a13}$ 为2以上的整数的情况下,多个 $R^{a12}$ 彼此或多个 $R^{a13}$ 彼此分别可以相同也可以不同。

[0160] 上述通式(A2-3)中的 $X^{a12}$ 所表示的通式(A2-3-1)所示的2价基团如下所述。

[0161] [化学式10]



[0163] (式中, $R^{a14}$ 和 $R^{a15}$ 各自独立地为碳原子数1~5的脂肪族烷基或卤素原子。 $X^{a13}$ 为碳原子数1~5的烷撑基、碳原子数2~5的烷叉基、醚基、硫醚基、磺酰基、羧基、酮基或单键。 $n^{a14}$ 和 $n^{a15}$ 各自独立地为0~4的整数。\*表示键合部位。)

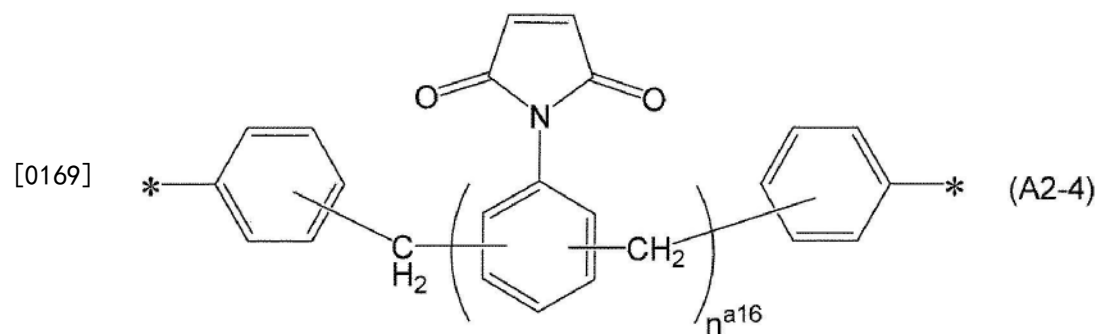
[0164] 作为上述通式(A2-3-1)中的 $R^{a14}$ 和 $R^{a15}$ 所表示的碳原子数1~5的脂肪族烷基和卤素原子,可举出与上述 $R^{a11}$ 相同的基团。

[0165] 作为上述通式(A2-3-1)中的 $X^{a13}$ 所表示的碳原子数1~5的烷撑基和碳原子数2~5的烷叉基,例如可举出与上述 $X^{a12}$ 相同的基团。

[0166] 上述通式(A2-3-1)中的 $n^{a14}$ 和 $n^{a15}$ 各自独立地为0~4的整数,从获得容易性的观点出发,均优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0167] 在 $n^{a14}$ 或 $n^{a15}$ 为2以上的整数的情况下,多个 $R^{a14}$ 彼此或多个 $R^{a15}$ 彼此分别可以相同也可以不同。

[0168] [化学式11]

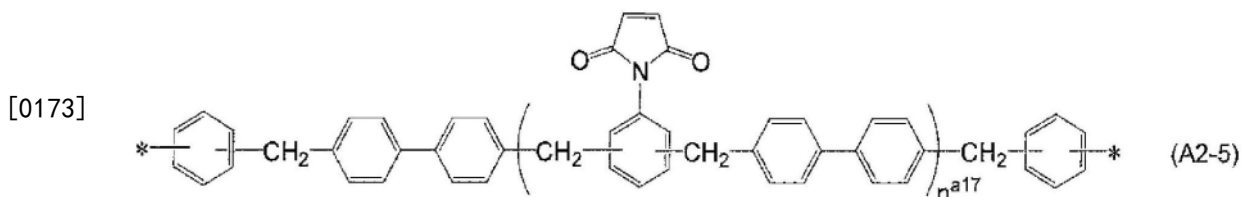


[0170] (式中, $n^{a16}$ 为0~10的整数。\*表示键合部位。)

[0171] 从获得容易性的观点出发,上述通式(A2-4)中的 $n^{a16}$ 优选为0~5的整数,更优选为

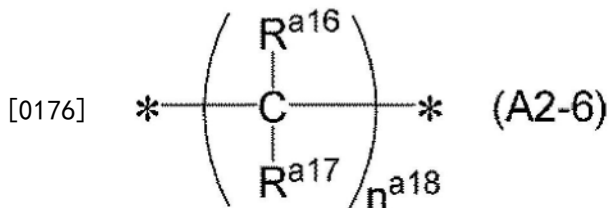
0~4的整数,进一步优选为0~3的整数。

[0172] [化学式12]



[0174] (式中, $n^{a17}$ 为0~5的数.\*表示键合部位。)

[0175] [化学式13]



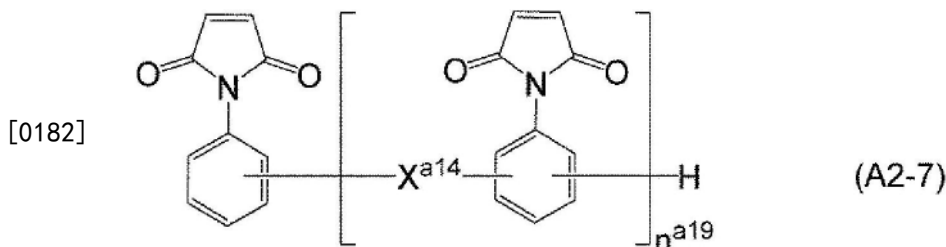
[0177] (式中, $R^{a16}$ 和 $R^{a17}$ 各自独立地为氢原子或碳原子数1~5的脂肪族烷基。 $n^{a18}$ 为1~8的整数.\*表示键合部位。)

[0178] 作为上述通式(A2-6)中的 $R^{a16}$ 和 $R^{a17}$ 所表示的碳原子数1~5的脂肪族烷基,可举出与上述 $R^{a11}$ 相同的基团。

[0179] 上述通式(A2-6)中的 $n^{a18}$ 为1~8的整数,优选为1~5的整数,更优选为1~3的整数,进一步优选为1。在 $n^{a18}$ 为2以上的整数的情况下,多个 $R^{a16}$ 彼此或多个 $R^{a17}$ 彼此分别可以相同也可以不同。

[0180] 另外,作为马来酰亚胺树脂(A2),优选下述通式(A2-7)所示的聚马来酰亚胺树脂。

[0181] [化学式14]



[0183] (式中, $X^{a14}$ 各自独立地为碳原子数1~20的2价烃基, $n^{a19}$ 为2~5的整数。)

[0184] 作为上述通式(A2-7)中的 $X^{a14}$ 所表示的碳原子数1~20的2价烃基,例如可举出:碳原子数1~5的烷撑基、碳原子数2~5的烷叉基等2价脂肪族烃基;下述通式(A2-8)所示的包含芳香族烃基的2价烃基等。

[0185] 作为碳原子数1~5的烷撑基,例如可举出亚甲基、1,2-亚乙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基等。作为该碳原子数1~5的烷撑基,优选碳原子数1~3的烷撑基,更优选碳原子数1或2的烷撑基,进一步优选亚甲基。

[0186] 作为碳原子数2~5的烷叉基,优选碳原子数2~4的烷叉基,更优选碳原子数2或3的烷叉基,进一步优选异丙叉基。

[0187] [化学式15]

[0188]  $*-X^{a15}-Ar^{a1}-X^{a16}-*$  (A2-8)

[0189] (式中,  $\text{Ar}^{\text{a}1}$  为2价芳香族烃基,  $\text{X}^{\text{a}15}$  和  $\text{X}^{\text{a}16}$  各自独立地为碳原子数1~5的2价脂肪族烃基。\*表示键合部位。)

[0190] 作为上述通式(A2-8)中的  $\text{X}^{\text{a}15}$  和  $\text{X}^{\text{a}16}$  所表示的碳原子数1~5的2价脂肪族烃基, 可举出与作为上述通式(A2-7)中的  $\text{X}^{\text{a}14}$  而举出的碳原子数1~5的烷撑基、碳原子数2~5的烷叉基等相同的基团。其中, 优选亚甲基。

[0191] 作为上述通式(A2-8)中的  $\text{Ar}^{\text{a}1}$  所表示的2价芳香族烃基, 例如可举出亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基等。其中, 优选亚联苯基。作为亚联苯基, 可举出4,2'-亚联苯基、4,3'-亚联苯基、4,4'-亚联苯基、3,3'-亚联苯基等, 其中, 优选4,4'-亚联苯基。

[0192] 在以上的选项中, 上述通式(A2-7)中的  $\text{X}^{\text{a}14}$  优选为包含上述通式(A2-8)所示的芳香族烃基的2价烃基, 更优选为上述通式(A2-8)中  $\text{X}^{\text{a}15}$  和  $\text{X}^{\text{a}16}$  为亚甲基且  $\text{Ar}^{\text{a}1}$  为4,4'-亚联苯基的2价烃基。

[0193] 上述通式(A2-7)中的  $n^{\text{a}19}$  为2~5的整数, 优选为2~4的整数, 更优选为2或3。

[0194] 作为马来酰亚胺树脂(A2), 例如可举出芳香族双马来酰亚胺树脂、芳香族聚马来酰亚胺树脂、脂肪族马来酰亚胺树脂等。

[0195] 作为马来酰亚胺树脂(A2)的具体例, 例如可举出: 双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、间亚苯基双马来酰亚胺、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、聚苯基甲烷马来酰亚胺、联苯芳烷基型马来酰亚胺等。其中, 优选联苯芳烷基型马来酰亚胺。

[0196] (马来酰亚胺树脂衍生物(A<sub>Y</sub>))

[0197] 作为马来酰亚胺树脂衍生物(A<sub>Y</sub>), 优选为具有来自于上述的马来酰亚胺树脂(A<sub>X</sub>)的结构单元和来自于二胺化合物的结构单元的氨基马来酰亚胺树脂。

[0198] 氨基马来酰亚胺树脂具有来自于马来酰亚胺树脂(A<sub>X</sub>)的结构单元和来自于二胺化合物的结构单元。

[0199] 氨基马来酰亚胺树脂例如是通过使马来酰亚胺树脂(A<sub>X</sub>)与二胺化合物进行迈克尔加成而得到的。

[0200] 作为二胺化合物, 例如可以使用与日本特开2020-200406号公报中列举的1个分子中具有至少2个伯氨基的胺化合物同样的二胺化合物。其中, 优选为4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双苯胺、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基亚乙基)]双苯胺、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷。

[0201] 上述说明的(A)热固性树脂中, 从介电特性、导体粘接性和耐热性的观点出发, (A)热固性树脂优选为分子结构中包含芳香族环与脂肪族环的稠环、且具有2个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂。

[0202] (A)热固性树脂优选通过上述方法测定的25℃时的粘度超过100000mPa·s, 更优选在25℃时为固体状。

[0203] ((A)热固性树脂的含量)

[0204] 在第一树脂组合物中, (A)热固性树脂的含量没有特别限定, 相对于第一树脂组合物中的树脂成分的总量(100质量%), 优选为5~60质量%, 更优选为8~40质量%, 进一步优选为10~30质量%, 特别优选为15~25质量%。

[0205] 如果(A)热固性树脂的含量为上述下限值以上,则有耐热性、成形性、加工性和导体粘接性变得更良好的趋势。另外,如果(A)热固性树脂的含量为上述上限值以下,则有介电特性变得更良好的趋势。

[0206] 另外,作为(A)热固性树脂的含量的上限值,相对于(A)热固性树脂和(B)反应性液态化合物的总量(100质量%),可以为80质量%以下,也可以为70质量%以下,还可以为60质量%以下。另外,作为(A)热固性树脂的含量的下限值,相对于(A)热固性树脂和(B)反应性液态化合物的总量(100质量%),可以为5质量%以上,也可以为10质量%以上,还可以为15质量%以上。

[0207] 在此,在本说明书中,“树脂成分”是指树脂和通过固化反应而形成树脂的化合物。

[0208] 例如,在第一树脂组合物中,(A)成分和(B)成分相当于树脂成分。

[0209] 在第一树脂组合物除了上述成分以外还含有树脂或通过固化反应而形成树脂的化合物作为任意成分的情况下,这些任意成分也包含在树脂成分中。作为相当于树脂成分的任意成分,可举出后述的(D)成分、(E)成分等。

[0210] 另一方面,(C)成分不包括在树脂成分中。

[0211] 第一树脂组合物中的树脂成分的含量没有特别限定,从低热膨胀性、耐热性、阻燃性和导体粘接性的观点出发,相对于第一树脂组合物的固体成分总量(100质量%),优选为5~80质量%,更优选为10~60质量%,进一步优选为20~40质量%。

[0212] (A)热固性树脂中的上述马来酰亚胺系树脂的含量没有特别限定,相对于(A)热固性树脂的总量(100质量%),优选为80~100质量%,更优选为90~100质量%,进一步优选为95~100质量%。

[0213] 如果马来酰亚胺系树脂的含量为上述下限值以上,则有耐热性、成形性、加工性和导体粘接性变得更良好的趋势。另外,如果马来酰亚胺系树脂的含量为上述上限值以下,则有介电特性变得更良好的趋势。

[0214] <(B)反应性液态化合物>

[0215] (B)反应性液态化合物若是在25℃为液体状、具有反应性基团、且分子量为1000以下的化合物则没有特别限定。

[0216] (B)反应性液态化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0217] (B)反应性液态化合物优选在1个分子中具有2个以上反应性基团,更优选具有2~5个反应性基团,进一步优选具有2~4个反应性基团,特别优选具有2个或3个反应性基团。

[0218] 如果反应性基团的数量为上述范围内,则存在加热固化中的挥发被更有效地抑制、且容易得到优异的挠性的趋势。

[0219] (B)反应性液态化合物的分子量为1000以下,优选为100~800,更优选为150~600,进一步优选为200~400。

[0220] 如果(B)反应性液态化合物的分子量为上述下限值以上,则有容易抑制在将第一树脂组合物加热固化前(B)反应性液态化合物挥发的情形的趋势。另外,如果(B)反应性液态化合物的分子量为上述上限值以下,则有容易得到更优异的挠性的趋势。

[0221] (B)反应性液态化合物的25℃时的粘度优选为1~5000mPa·s,更优选为2~1000mPa·s,进一步优选为4~500mPa·s。

[0222] 如果(B)反应性液态化合物的25℃时的粘度为上述下限值以上,则有容易抑制(B)

反应性液态化合物挥发的趋势。另外,如果(B)反应性液态化合物的25℃时的粘度为上述上限值以下,则有容易得到更优异的挠性的趋势。

[0223] (B)反应性液态化合物的25℃时的粘度可以通过上述测定方法进行测定。

[0224] (B)反应性液态化合物优选具有选自包含烯属不饱和键的官能团、环氧基、羟基、羧基和氨基中的1种以上作为上述反应性基团。

[0225] 需要说明的是,在本说明书中,“烯属不饱和键”是指能够进行加成反应的碳-碳双键,不包括芳香环的双键。

[0226] 作为包含烯属不饱和键的官能团,例如可举出乙烯基、烯丙基、1-甲基烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、苯乙烯基、N-取代马来酰亚胺基、(甲基)丙烯酰基等。

[0227] 其中,反应性基团更优选为包含烯属不饱和键的官能团、环氧基,从容易得到更优异的介电特性的观点出发,进一步优选为包含烯属不饱和键的官能团,特别优选为(甲基)丙烯酰基。

[0228] 作为具有(甲基)丙烯酰基作为反应性基团的(B)反应性液态化合物的具体例,例如可举出单(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯、3官能以上的(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯。

[0229] 作为单(甲基)丙烯酸酯,例如可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。

[0230] 作为二(甲基)丙烯酸酯,例如可举出:1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚F二(甲基)丙烯酸酯、二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

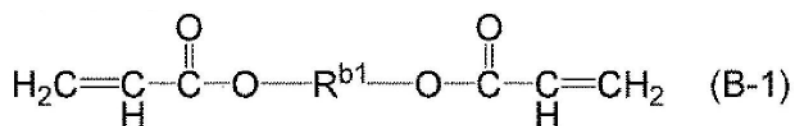
[0231] 作为二噁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯,例如可举出丙烯酸2-[5-乙基-5-[(丙烯酰氧基)甲基]-1,3-二噁烷-2-基]-2,2-二甲基乙酯等。

[0232] 作为3官能以上的(甲基)丙烯酸酯,例如可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

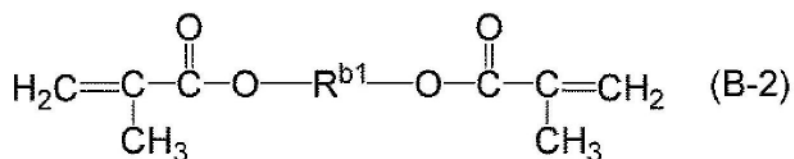
[0233] 上述选项中,作为(甲基)丙烯酸酯,优选二(甲基)丙烯酸酯。

[0234] 作为二(甲基)丙烯酸酯,优选下述通式(B-1)所示的二丙烯酸酯、下述通式(B-2)所示的二甲基丙烯酸酯,更优选下述通式(B-2)所示的二甲基丙烯酸酯。

[0235] [化学式16]



[0236]

[0237] (式中,  $\text{R}^{\text{b}1}$  为碳原子数1~20的亚烷基。)[0238] 从挠性和抑制挥发的观点出发,上述通式(B-1)和(B-2)中的 $\text{R}^{\text{b}1}$ 所表示的碳原子数1~20的亚烷基的碳原子数优选为4~18,更优选为6~15,进一步优选为8~12。

[0239] 作为碳原子数1~20的亚烷基,例如可举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十四烷基、亚十五烷基等。亚烷基可以为直链状、支链状或环状中的任意者,优选为直链状。

[0240] (B) 反应性液态化合物的含量

[0241] 第一树脂组合物中,(B) 反应性液态化合物的含量没有特别限定,相对于第一树脂组合物中的树脂成分的总量(100质量%),优选为5~60质量%,更优选为8~40质量%,进一步优选为10~30质量%,特别优选为15~25质量%。

[0242] 另外,在第一树脂组合物中,(B) 反应性液态化合物的含量没有特别限定,相对于第一树脂组合物的固体成分总量(100质量%),优选为0.5~20质量%,更优选为1.0~15质量%,进一步优选为1.5~10质量%。

[0243] 如果(B) 反应性液态化合物的含量为上述下限值以上,则有容易得到更优异的挠性的趋势。另外,如果(B) 反应性液态化合物的含量为上述上限值以下,则有容易抑制加热固化中的挥发成分的产生的趋势。

[0244] &lt; (C) 无机填充材料 &gt;

[0245] 第一树脂组合物通过含有(C) 无机填充材料,从而有容易得到更优异的低热膨胀性、耐热性和阻燃性的趋势。

[0246] 特别是,本实施方式的树脂膜的挠性优异,因此能够提高(C) 无机填充材料的含量,更进一步提高低热膨胀性。

[0247] (C) 无机填充材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0248] 作为(C) 无机填充材料,例如可举出二氧化硅、氧化铝、氧化钛、云母、氧化铍、钛酸钡、钛酸钾、钛酸锶、钛酸钙、碳酸铝、氢氧化镁、氢氧化铝、硅酸铝、碳酸钙、硅酸钙、硅酸镁、氮化硅、氮化硼、粘土、滑石、硼酸铝、碳化硅等。其中,从低热膨胀性、耐热性和阻燃性的观点出发,优选二氧化硅、氧化铝、云母、滑石,更优选二氧化硅、氧化铝。

[0249] 作为二氧化硅,例如可举出:通过湿式法制造的含水率高的沉降二氧化硅、通过干式法制造的几乎不含结合水等的干式法二氧化硅等。作为干式法二氧化硅,进一步根据制造法不同,例如可举出破碎二氧化硅、气相二氧化硅、熔融二氧化硅等。

[0250] 从提高分散性和与有机成分的密合性的观点出发,(C) 无机填充材料例如可以通过硅烷偶联剂等表面处理剂进行表面处理。

[0251] (C)无机填充材料的平均粒径没有特别限定,从(C)无机填充材料的分散性和微细布线性的观点出发,优选为 $0.01 \sim 20\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.2 \sim 1\mu\text{m}$ ,特别优选为 $0.3 \sim 0.8\mu\text{m}$ 。

[0252] 需要说明的是,本说明书中,平均粒径是指在将粒子的总体积设为100%而求出基于粒径的累积频数分布曲线时,相当于体积50%的点的粒径。平均粒径例如可以通过使用了激光衍射散射法的粒度分布测定装置等进行测定。

[0253] 作为(C)无机填充材料的形状,例如可举出球状、破碎状等,优选为球状。

[0254] ((C)无机填充材料的含量)

[0255] 第一树脂组合物中,(C)无机填充材料的含量没有特别限定,相对于第一树脂组合物的固体成分总量(100质量%),优选为20~95质量%,更优选为40~90质量%,进一步优选为60~80质量%。

[0256] 如果(C)无机填充材料的含量为上述下限值以上,则有低热膨胀性、耐热性和阻燃性容易变得更良好的趋势。另外,如果(C)无机填充材料的含量为上述上限值以下,则有成形性和导体粘接性容易变得更良好的趋势。

[0257] <(D)分子量超过1000的弹性体>

[0258] 第一树脂组合物优选还含有(D)分子量超过1000的弹性体[以下,有时称为“(D)弹性体”]。

[0259] 第一树脂组合物通过含有(D)弹性体,从而有容易得到更优异的介电特性的趋势。

[0260] 需要说明的是,此处的“弹性体”是指按照JIS K 6240:2011,通过差示扫描量热测定而测定的玻璃化转变温度为 $25^{\circ}\text{C}$ 以下的高分子。

[0261] (D)弹性体可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0262] (D)弹性体的分子量超过1000,优选为1050~500000,更优选为1100~350000,进一步优选为1150~200000。

[0263] 如果(D)弹性体的分子量为上述下限值以上,则有容易更良好地保持所得到的第一树脂组合物的耐热性等的趋势。另外,如果(D)弹性体的分子量为上述上限值以下,则有所得到的第一树脂组合物的介电特性和导体粘接性容易变得更良好的趋势。

[0264] 作为(D)弹性体,例如可优选举出共轭二烯聚合物(D1)、改性共轭二烯聚合物(D2)、苯乙烯系弹性体(D3)等。

[0265] 以下,对这些成分的优选方式进行说明。

[0266] (共轭二烯聚合物(D1))

[0267] 本说明书中,“共轭二烯聚合物”是指共轭二烯化合物的聚合物。

[0268] 第一树脂组合物通过含有共轭二烯聚合物(D1),从而有容易得到更优异的介电特性的趋势。

[0269] 共轭二烯聚合物(D1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0270] 作为共轭二烯化合物,例如可举出1,3-丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-苯基-1,3-丁二烯、1,3-己二烯等。

[0271] 共轭二烯聚合物(D1)可以为1种共轭二烯化合物的聚合物,也可以为2种以上的共轭二烯化合物的共聚物。

[0272] 另外,共轭二烯聚合物(D1)可以为1种以上的共轭二烯化合物与1种以上的共轭二

烯化合物以外的单体的共聚物。

[0273] 共轭二烯聚合物 (D1) 为共聚物时的聚合方式没有特别限定,可以为无规聚合、嵌段聚合或接枝聚合中的任意者。

[0274] 作为共轭二烯聚合物 (D1),从与其他树脂的相容性和介电特性的观点出发,优选为在侧链具有多个乙烯基的共轭二烯聚合物。

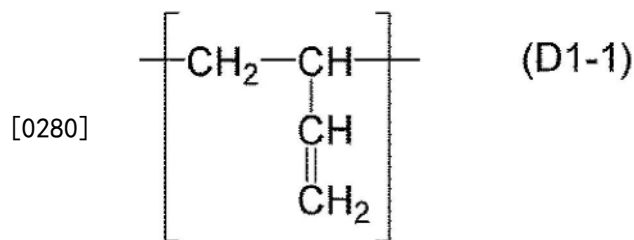
[0275] 共轭二烯聚合物 (D1) 在1个分子中具有乙烯基的数量没有特别限定,从与其他树脂的相容性和介电特性的观点出发,优选为3个以上,更优选为5个以上,进一步优选为10个以上。

[0276] 共轭二烯聚合物 (D1) 在1个分子中具有乙烯基的数量的上限没有特别限定,可以为100个以下,也可以为80个以下,还可以为60个以下。

[0277] 作为共轭二烯聚合物 (D1),例如可举出:具有1,2-乙烯基的聚丁二烯、具有1,2-乙烯基的丁二烯-苯乙烯共聚物、具有1,2-乙烯基的聚异戊二烯等。其中,从介电特性和耐热性的观点出发,优选为具有1,2-乙烯基的聚丁二烯、具有1,2-乙烯基的丁二烯-苯乙烯共聚物,更优选为具有1,2-乙烯基的聚丁二烯。另外,作为具有1,2-乙烯基的聚丁二烯,优选为具有1,2-乙烯基的聚丁二烯均聚物。

[0278] 共轭二烯聚合物 (D1) 所具有的来自于丁二烯的1,2-乙烯基是指下述式 (D1-1) 所示的来自于丁二烯的结构单元中所含的乙烯基。

[0279] [化学式17]



[0281] 在共轭二烯聚合物 (D1) 为具有1,2-乙烯基的聚丁二烯的情况下,相对于来自于构成聚丁二烯的丁二烯的全部结构单元,具有1,2-乙烯基结构单元的含量[以下,有时称为“乙烯基含有率”。]没有特别限定,从与其他树脂的相容性、介电特性和耐热性的观点出发,优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为85摩尔%以上。另外,乙烯基含有率的上限没有特别限制,可以为100摩尔%以下,也可以为95摩尔%以下,还可以为90摩尔%以下。作为具有1,2-乙烯基的结构单元,优选上述式 (D1-1) 所示的来自于丁二烯的结构单元。

[0282] 从同样的观点出发,具有1,2-乙烯基的聚丁二烯优选为1,2-聚丁二烯均聚物。

[0283] 共轭二烯聚合物 (D1) 的数均分子量没有特别限定,从与其他树脂的相容性、介电特性和耐热性的观点出发,优选为1050~3000,更优选为1100~2000,进一步优选为1150~1500。

[0284] (改性共轭二烯聚合物 (D2))

[0285] 改性共轭二烯聚合物 (D2) 是将共轭二烯聚合物改性而成的聚合物。

[0286] 第一树脂组合物通过含有改性共轭二烯聚合物 (D2),从而具有良好的耐热性和低热膨胀性,并且有容易得到更优异的介电特性的趋势。

[0287] 改性共轭二烯聚合物 (D2) 可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0288] 例如,在(A)热固性树脂包含马来酰亚胺系树脂的情况下,作为改性共轭二烯聚合物(D2),从与其他树脂的相容性、介电特性和导体密合性的观点出发,优选为将(d1)侧链具有乙烯基的共轭二烯聚合物[以下,有时称为“共轭二烯聚合物(d1)”]用(d2)具有2个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂[以下,有时称为“马来酰亚胺树脂(d2)”]改性而成的改性共轭二烯聚合物。

[0289] 作为共轭二烯聚合物(d1),例如可以使用作为上述共轭二烯聚合物(D1)而说明的在侧链具有乙烯基的共轭二烯聚合物,优选的方式也相同。

[0290] 共轭二烯聚合物(d1)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

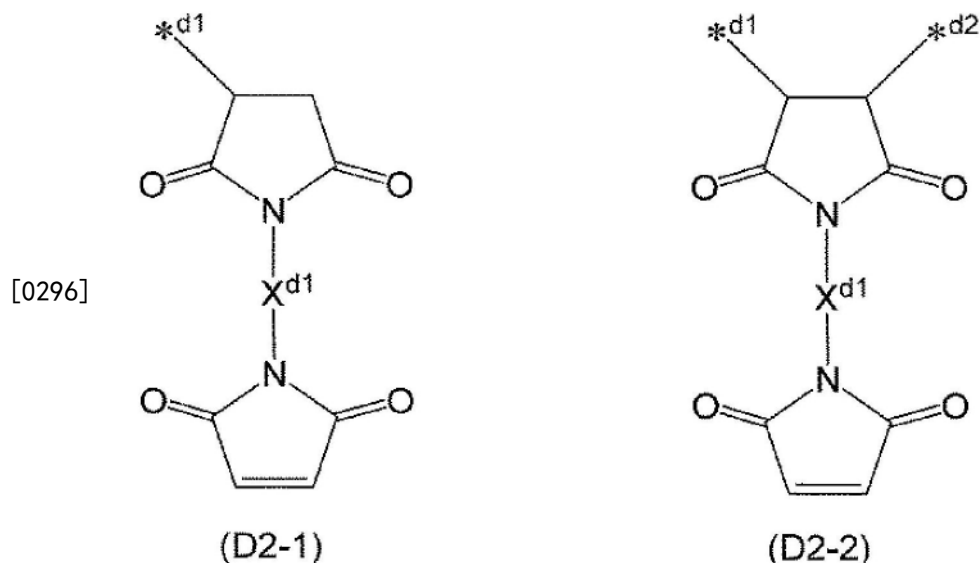
[0291] 作为马来酰亚胺树脂(d2),例如可以使用作为上述马来酰亚胺树脂(AX)而说明的具有2个以上N-取代马来酰亚胺基的马来酰亚胺树脂,优选的方式也相同。

[0292] 马来酰亚胺树脂(d2)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0293] 改性共轭二烯聚合物(D2)优选在侧链具有共轭二烯聚合物(d1)所具有的乙烯基与马来酰亚胺树脂(d2)所具有的N-取代马来酰亚胺基反应而成的取代基[以下,有时称为“取代基(x)”]。

[0294] 从与其他树脂的相容性、介电特性、低热膨胀性和耐热性的观点出发,取代基(x)优选为:包含下述通式(D2-1)或(D2-2)所示的结构作为来自于马来酰亚胺树脂(d2)的结构基团。

[0295] [化学式18]



[0297] (式中, $X^{d1}$ 为从马来酰亚胺树脂(d2)中除去2个N-取代马来酰亚胺基而成的2价基团,\* $d^1$ 为与来自于共轭二烯聚合物(d1)在侧链所具有的乙烯基的碳原子进行键合的部位。\* $d^2$ 为与其他原子进行键合的部位。)

[0298] 改性共轭二烯聚合物(D2)优选在侧链具有取代基(x)和乙烯基(y)。

[0299] 关于取代基(x)以何种程度存在于改性共轭二烯聚合物(D2)中,可以将共轭二烯聚合物(d1)的乙烯基被马来酰亚胺树脂(d2)以何种程度进行了改性[以下,有时称为“乙烯基改性率”]作为指标。

[0300] 乙烯基改性率没有特别限定,从与其他树脂的相容性、介电特性,低热膨胀性和耐热性的观点出发,优选为20~70%,更优选为30~60%,进一步优选为35~50%。在此,乙烯

基改性率是通过实施例记载的方法求出的值。

[0301] 乙烯基(y)优选为来自于丁二烯的结构单元所具有的1,2-乙烯基。

[0302] 改性共轭二烯聚合物(D2)的数均分子量没有特别限定,从与其他树脂的相容性、介电特性、低热膨胀性和耐热性的观点出发,优选为1100~6000,更优选为1300~4000,进一步优选为1500~2000。

[0303] 改性共轭二烯聚合物(D2)可以通过使共轭二烯聚合物(d1)与马来酰亚胺树脂(d2)反应来制造。

[0304] 使共轭二烯聚合物(d1)与马来酰亚胺树脂(d2)反应的方法没有特别限定。例如,可以通过将共轭二烯聚合物(d1)、马来酰亚胺树脂(d2)、反应催化剂和有机溶剂投入到反应容器中,根据需要,一边进行加热、保温、搅拌等一边使其反应,由此得到改性共轭二烯聚合物(D2)。

[0305] 从作业性和抑制反应中的产物的凝胶化的观点出发,上述反应的反应温度优选为70~120℃,更优选为80~110℃,进一步优选为85~105℃。

[0306] 从生产率和充分进行反应的观点出发,上述反应的反应时间优选为0.5~15小时,更优选为1~10小时,进一步优选为3~7小时。

[0307] 其中,这些反应条件可以根据所使用的原料的种类等适当调整,没有特别限定。

[0308] 进行上述反应时,马来酰亚胺树脂(d2)所具有的N-取代马来酰亚胺基的摩尔数( $M_m$ )相对于共轭二烯聚合物(d1)所具有的侧链乙烯基的摩尔数( $M_v$ )的比率( $M_m/M_v$ )没有特别限定,从所得到的改性共轭二烯聚合物(D2)与其他树脂的相容性和抑制反应中的产物的凝胶化的观点出发,优选为0.001~0.5,更优选为0.005~0.1,进一步优选为0.008~0.05。

[0309] <苯乙烯系弹性体(D3)>

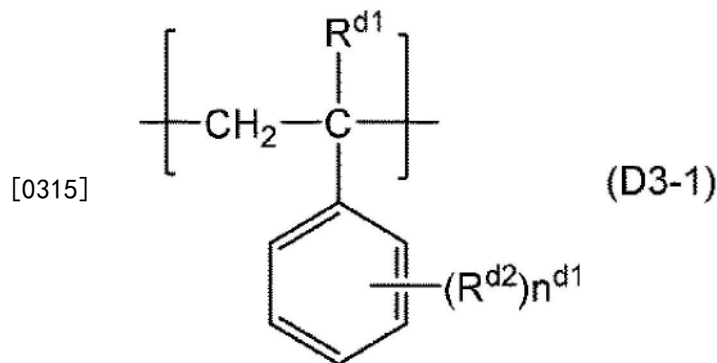
[0310] 作为苯乙烯系弹性体(D3),若是具有来自于苯乙烯系化合物的结构单元的弹性体则没有特别限制。

[0311] 第一树脂组合物通过含有苯乙烯系弹性体(D3),从而有容易得到更优异的介电特性的趋势。

[0312] 苯乙烯系弹性体(D3)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0313] 作为苯乙烯系弹性体(D3),优选具有下述通式(D3-1)所示的来自于苯乙烯系化合物的结构单元。

[0314] [化学式19]



[0316] (式中, $R^{d1}$ 为氢原子或碳原子数1~5的烷基, $R^{d2}$ 为碳原子数1~5的烷基。 $n^{d1}$ 为0~5的整数。)

[0317] 作为上述通式 (D3-1) 中的 $R^{d1}$ 和 $R^{d2}$ 所表示的碳原子数1~5的烷基,例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。碳原子数1~5的烷基可以为直链状或支链状中的任意者。其中,优选为碳原子数1~3的烷基,更优选为碳原子数1或2的烷基,进一步优选为甲基。

[0318] 上述通式 (D3-1) 中的 $n^{d1}$ 为0~5的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0319] 苯乙烯系弹性体 (D3) 可以含有来自于苯乙烯系化合物的结构单元以外的结构单元。

[0320] 作为苯乙烯系弹性体 (D3) 可以含有的来自于苯乙烯系化合物的结构单元以外的结构单元,例如可举出:来自于丁二烯的结构单元、来自于异戊二烯的结构单元、来自于马来酸的结构单元、来自于马来酸酐的结构单元等。

[0321] 上述来自于丁二烯的结构单元和上述来自于异戊二烯的结构单元可以被氢化。在被氢化的情况下,来自于丁二烯的结构单元成为乙烯单元与丁烯单元混合了的结构单元,来自于异戊二烯的结构单元成为乙烯单元与丙烯单元混合了的结构单元。

[0322] 作为苯乙烯系弹性体 (D3),例如可举出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化物、苯乙烯-马来酸酐共聚物等。

[0323] 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化物可举出:将丁二烯嵌段中的碳-碳双键完全氢化而成的SEBS、和将丁二烯嵌段中的1,2-键合部位的碳-碳双键部分氢化而成的SBBS。需要说明的是,SEBS中的完全氢化通常相对于整体的碳-碳双键为90%以上,可以为95%以上,也可以为99%以上,还可以为100%。另外,SBBS中的部分氢化率例如相对于整体的碳-碳双键为60~85%。苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物的氢化物是将聚异戊二烯部氢化而作为SEPS得到的。

[0324] 其中,从介电特性、导体粘接性、耐热性、玻璃化转变温度和低热膨胀性的观点出发,优选SEBS、SEPS,更优选SEBS。

[0325] 苯乙烯系弹性体 (D3) 中,来自于苯乙烯系化合物的结构单元的含有率[以下,有时称为“苯乙烯含有率”。]没有特别限定,优选为5~60质量%,更优选为7~40质量%,进一步优选为10~20质量%。

[0326] 苯乙烯系弹性体 (D3) 的熔体流动速率 (MFR) 没有特别限定,在230℃、载荷2.16kgf (21.2N) 的测定条件下,优选为0.1~20g/10min,更优选为1~10g/10min,进一步优选为3~7g/10min。

[0327] 苯乙烯系弹性体 (D3) 的数均分子量没有特别限定,优选为10000~500000,更优选为50000~350000,进一步优选为100000~200000。

[0328] 作为共轭二烯聚合物 (D1)、改性共轭二烯聚合物 (D2) 和苯乙烯系弹性体 (D3) 以外的 (D) 弹性体,例如可举出它们以外的聚烯烃系树脂、聚苯醚系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、聚丙烯酸系树脂等。

[0329] (D) 弹性体的含量)

[0330] 在第一树脂组合物含有 (D) 弹性体的情况下, (D) 弹性体的含量没有特别限定,相对于第一树脂组合物中的树脂成分的总量 (100质量%),优选为10~80质量%,更优选为30~70质量%,进一步优选为50~60质量%。

[0331] 如果(D)弹性体的含量为上述下限值以上,则有容易得到更优异的介电特性的趋势。另外,如果(D)弹性体的含量为上述上限值以下,则有容易得到更优异的耐热性的趋势。

[0332] 选自共轭二烯聚合物(D1)、改性共轭二烯聚合物(D2)和苯乙烯系弹性体(D3)中的1种以上的合计含量没有特别限定,从介电特性和导体粘接性的观点出发,相对于(D)弹性体的总量(100质量%),优选为60~100质量%,更优选为80~100质量%,进一步优选为90~100质量%。

[0333] <(E)固化促进剂>

[0334] 第一树脂组合物还含有(E)固化促进剂。

[0335] 第一树脂组合物通过含有(E)固化促进剂,从而固化性提高,有容易得到更优异的介电特性、耐热性和导体粘接性的趋势。

[0336] (E)固化促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0337] 从加热时高效地形成树脂成分的化学键的观点出发,作为(E)固化促进剂,优选包含自由基聚合引发剂。自由基聚合引发剂作为自由基聚合的聚合引发剂发挥作用,在暴露于光、热等能量时,分解为具有不成对电子的物质。作为自由基聚合引发剂,可举出后述的有机过氧化物、无机过氧化物、偶氮化合物等,优选有机过氧化物。

[0338] 作为(E)固化促进剂,例如可举出:对甲苯磺酸等酸性催化剂;三乙胺、吡啶、三丁胺、双氰胺等胺化合物;甲基咪唑、苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑等咪唑化合物;六亚甲基二异氰酸酯树脂与2-乙基-4-甲基咪唑的加成反应物等异氰酸酯掩蔽咪唑(日文:イソシアネートマスクイミダゾール)化合物;叔胺化合物;季铵化合物;三苯基膦等磷系化合物;过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷-3,2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、1,3-二(叔丁基过氧化异丙基)苯等有机过氧化物;过硫酸钾、过硫酸钠、过硫酸铵等无机过氧化物;2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2'-二甲基戊腈)等偶氮化合物;锰、钴、锌等的羧酸盐等。

[0339] 其中,从固化促进效果和保存稳定性的观点出发,优选咪唑化合物、异氰酸酯掩蔽咪唑化合物、有机过氧化物、羧酸盐,更优选异氰酸酯掩蔽咪唑化合物、有机过氧化物。

[0340] 在第一树脂组合物含有(E)固化促进剂的情况下,(E)固化促进剂的含量没有特别限定,相对于(A)热固性树脂和(B)反应性液态化合物的合计量(100质量份),优选为0.1~15质量份,更优选为1~10质量份,进一步优选为4~8质量份。

[0341] 如果(E)固化促进剂的含量为上述下限值以上,则有容易得到充分的固化促进效果的趋势。另外,如果(E)固化促进剂的含量为上述上限值以下,则有保存稳定性变得更良好的趋势。

[0342] 在第一树脂组合物含有自由基聚合引发剂作为(E)固化促进剂的情况下,自由基聚合引发剂的含量没有特别限定,相对于(A)热固性树脂和(B)反应性液态化合物的合计量(100质量份),优选为0.05~7质量份,更优选为0.5~5质量份,进一步优选为2~4质量份。

[0343] 如果自由基聚合引发剂的含量为上述下限值以上,则有容易得到充分的固化促进效果、更容易抑制挥发成分的产生的趋势。另外,如果自由基聚合引发剂的含量为上述上限值以下,则有保存稳定性变得更良好的趋势。

[0344] <其他成分>

[0345] 第一树脂组合物可以进一步根据需要含有选自上述各成分以外的树脂材料、阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、颜料、着色剂、润滑剂、有机溶剂和它们以外的添加剂中的1种以上的任意成分。

[0346] 上述任意成分分别可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0347] 第一树脂组合物中的上述任意成分的含量没有特别限定,根据需要在不阻碍本实施方式的效果的范围内使用即可。

[0348] 另外,第一树脂组合物可以根据所期望的性能而不含有上述任意成分。

[0349] 需要说明的是,对于上述第一树脂组合物能够含有的成分而言,后述的第二树脂组合物也能够将它们全部含有。

[0350] 特别是,关于上述(A)成分的说明,只要没有特别说明,则可以作为与后述的(F)成分相关的说明加以替换。

[0351] 另外,关于上述(B)成分的说明,只要没有特别说明,则可以作为与后述的(G)成分相关的说明加以替换。

[0352] 另外,关于上述(C)成分的说明,只要没有特别说明,则可以作为与后述的(H)成分相关的说明加以替换。

[0353] 另外,关于上述(D)成分的说明,只要没有特别说明,则可以作为与后述的(I)成分相关的说明加以替换。

[0354] 另外,关于上述(E)成分的说明,只要没有特别说明,则可以作为与后述的(J)成分相关的说明加以替换。

[0355] 另外,关于上述第一树脂组合物的说明,可以根据需要将“第一树脂组合物”替换为“第二树脂组合物”。

[0356] <绝缘构件形成用树脂层的厚度>

[0357] 绝缘构件形成用树脂层的厚度没有特别限定,根据用途确定即可,从有效地表现出挠性优异这样的本实施方式的树脂膜的特征的观点出发,优选为10 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为40 $\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为60 $\mu\text{m}$ 以上,特别优选为80 $\mu\text{m}$ 以上。

[0358] 另外,绝缘构件形成用树脂层的厚度没有特别限定,从经济性和挠性的观点出发,优选为1000 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为500 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为300 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选为200 $\mu\text{m}$ 以下。

[0359] <<底涂层形成用树脂层>>

[0360] 本实施方式的树脂膜所具有的底涂层形成用树脂层含有第二树脂组合物,优选将第二树脂组合物形成为层状。

[0361] 第二树脂组合物优选含有选自(F)热固性树脂、(G)在25 $^{\circ}\text{C}$ 时为液体状、具有反应性基团且分子量为1000以下的化合物[以下,有时称为“(G)反应性液态化合物”。]和(H)无机填充材料中的1种以上。

[0362] <(F)热固性树脂>

[0363] 第二树脂组合物通过含有(F)热固性树脂,从而有容易得到更优异的耐热性的趋势。

[0364] 关于(F)热固性树脂的种类的说明与(A)热固性树脂相同。

[0365] 第二树脂组合物中,(F)热固性树脂的含量没有特别限定,相对于第二树脂组合物中的树脂成分的总量(100质量%),优选为5~60质量%,更优选为10~50质量%,进一步优

选为15~40质量%,特别优选为20~30质量%。

[0366] 如果(F)热固性树脂的含量为上述下限值以上,则有耐热性、成形性、加工性和导体粘接性变得更良好的趋势。另外,如果(F)热固性树脂的含量为上述上限值以下,则有介电特性变得更良好的趋势。

[0367] 另外,作为(F)热固性树脂的含量的上限值,相对于(F)热固性树脂和(G)反应性液态化合物的总量(100质量%),可以为80质量%以下,也可以为70质量%以下,还可以为60质量%以下。另外,作为(F)热固性树脂的含量的下限值,相对于(F)热固性树脂和(G)反应性液态化合物的总量(100质量%),可以为5质量%以上,也可以为10质量%以上,还可以为15质量%以上。

[0368] <(G)反应性液态化合物>

[0369] 第二树脂组合物通过含有(G)反应性液态化合物,从而有容易得到更优异的挠性的趋势。

[0370] 关于(G)反应性液态化合物的种类的说明,与(B)反应性液态化合物相同。

[0371] 第二树脂组合物中,(G)反应性液态化合物的含量没有特别限定,相对于第二树脂组合物中的树脂成分的总量(100质量%),优选为5~60质量%,更优选为8~40质量%,进一步优选为10~30质量%,特别优选为15~25质量%。

[0372] 另外,第二树脂组合物中,(G)反应性液态化合物的含量没有特别限定,相对于第二树脂组合物的固体成分总量(100质量%),优选为5~30质量%,更优选为10~25质量%,进一步优选为15~20质量%。

[0373] 如果(G)反应性液态化合物的含量为上述下限值以上,则有容易得到更优异的挠性的趋势。另外,如果(G)反应性液态化合物的含量为上述上限值以下,则有容易抑制加热固化中的挥发成分的产生的趋势。

[0374] <(H)无机填充材料>

[0375] 第二树脂组合物通过含有(H)无机填充材料,从而有容易得到更优异的低热膨胀性的趋势。

[0376] 关于(H)无机填充材料的种类的说明,与(C)无机填充材料相同。

[0377] 优选的是,第二树脂组合物含有(H)无机填充材料,第二树脂组合物中的(H)无机填充材料的以质量为基准计的含量少于第一树脂组合物中的(C)无机填充材料的以质量为基准计的含量,进一步优选的是,含有(F)热固性树脂和(G)反应性液态化合物。

[0378] 第二树脂组合物中的(H)无机填充材料的含量没有特别限定,相对于第二树脂组合物的固体成分总量(100质量%),优选为1~30质量%,更优选为3~20质量%,进一步优选为5~15质量%。

[0379] 如果(H)无机填充材料的含量为上述下限值以上,则有低热膨胀性容易变得更良好的趋势。另外,如果(H)无机填充材料的含量为上述上限值以下,则有镀覆性容易变得更良好的趋势。

[0380] 第一树脂组合物中的相对于第一树脂组合物的固体成分总量(100质量%)的(C)无机填充材料的以质量为基准计的含量(1)与第二树脂组合物中的相对于第二树脂组合物的固体成分总量(100质量%)的(H)无机填充材料的以质量为基准计的含量(2)之差[(1)-(2)]没有特别限定,优选为30~90质量%,更优选为40~80质量%,进一步优选为50~70质

量%。

[0381] 如果上述差[(1) - (2)]为上述范围,则有容易兼顾低热膨胀性和镀覆性的趋势。

[0382] (H)无机填充材料的平均粒径没有特别限定,优选为0.005~0.1 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.01~0.05 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为0.015~0.02 $\mu\text{m}$ 。

[0383] 如果(H)无机填充材料的平均粒径为上述范围,则有镀覆性容易变得更良好的趋势。

[0384] 第二树脂组合物中的树脂成分的含量没有特别限定,相对于第二树脂组合物的固体成分总量(100质量%),优选为60~97质量%,更优选为70~95质量%,进一步优选为85~92质量%。

[0385] 如果第二树脂组合物中的树脂成分的含量为上述范围,则有镀覆性容易变得更良好的趋势。

[0386] 第二树脂组合物中的树脂成分是指(F)成分、(G)成分、(I)成分、(J)成分等,(H)成分不包括在树脂成分中。

[0387] <(I)分子量超过1000的弹性体>

[0388] 第二树脂组合物优选还含有(I)分子量超过1000的弹性体[以下,有时称为“(I)弹性体”]。

[0389] 第二树脂组合物通过含有(I)弹性体,从而有容易得到更优异的介电特性的趋势。

[0390] 关于(I)弹性体的种类的说明,与(D)弹性体相同。

[0391] 第二树脂组合物中,(I)弹性体的含量没有特别限定,相对于第二树脂组合物中的树脂成分的总量(100质量%),优选为10~80质量%,更优选为30~70质量%,进一步优选为50~60质量%。

[0392] 如果(I)弹性体的含量为上述下限值以上,则有容易得到更优异的介电特性的趋势。另外,如果(I)弹性体的含量为上述上限值以下,则有容易得到更优异的耐热性的趋势。

[0393] <(J)固化促进剂>

[0394] 第二树脂组合物优选还含有(J)固化促进剂。

[0395] 第二树脂组合物通过含有(J)固化促进剂,从而固化性提高,有容易得到更优异的介电特性、耐热性和导体粘接性的趋势。

[0396] 关于(J)固化促进剂的种类的说明,与(E)固化促进剂相同。

[0397] 第二树脂组合物中,(J)固化促进剂的含量没有特别限定,相对于(F)热固性树脂和(G)反应性液态化合物的合计量(100质量份),优选为0.1~15质量份,更优选为0.5~10质量份,进一步优选为1~5质量份。

[0398] 如果(J)固化促进剂的含量为上述下限值以上,则有容易得到充分的固化促进效果的趋势。另外,如果(J)固化促进剂的含量为上述上限值以下,则有保存稳定性变得更良好的趋势。

[0399] 在第二树脂组合物含有自由基聚合引发剂作为(J)固化促进剂的情况下,自由基聚合引发剂的含量没有特别限定,相对于(F)热固性树脂和(G)反应性液态化合物的合计量(100质量份),优选为0.05~7质量份,更优选为0.1~5质量份,进一步优选为0.5~2质量份。

[0400] 如果自由基聚合引发剂的含量为上述下限值以上,则有容易得到充分的固化促进

效果、更容易抑制挥发成分的产生的趋势。另外,如果自由基聚合引发剂的含量为上述上限值以下,则有保存稳定性变得更良好的趋势。

[0401] <其他成分>

[0402] 第二树脂组合物可以进一步含有上述第一树脂组合物能够含有的其他成分。

[0403] <底涂层形成用树脂层的厚度>

[0404] 底涂层形成用树脂层的厚度没有特别限定,优选为 $0.2 \sim 20\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $1 \sim 5\mu\text{m}$ ,特别优选为 $1.5 \sim 3\mu\text{m}$ 。

[0405] 如果底涂层形成用树脂层的厚度为上述下限值以上,则有镀覆性容易变得更良好的趋势。另外,如果底涂层形成用树脂层的厚度为上述上限值以下,则有低热膨胀性容易变得更良好的趋势。

[0406] 本实施方式的树脂膜可以在绝缘构件形成用树脂层与底涂层形成用树脂层之间具有其他层,但优选绝缘构件形成用树脂层与底涂层形成用树脂层直接层叠的方式。

[0407] 本实施方式的树脂膜可以具有绝缘构件形成用树脂层和底涂层形成用树脂层以外的层,但优选仅具有绝缘构件形成用树脂层和底涂层形成用树脂层。

[0408] 本实施方式的树脂膜可以形成于支撑体上,也可以在其表面具有保护膜。其中,支撑体和保护膜不包括在树脂膜的概念中。

[0409] <树脂膜的厚度>

[0410] 树脂膜的厚度没有特别限定,从有效地表现出挠性优异这样的本实施方式的树脂膜的特征的观点出发,优选为 $15\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $45\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $65\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $85\mu\text{m}$ 以上。

[0411] 另外,本实施方式的树脂膜的厚度没有特别限定,优选为 $1020\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $510\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $305\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $203\mu\text{m}$ 以下。

[0412] <树脂膜的溶剂含量>

[0413] 相对于树脂膜的总量(100质量%),本实施方式的树脂膜中的有机溶剂的含量优选为2质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下,可以为0质量%。

[0414] 如果树脂膜中的有机溶剂的含量为上述范围,则有容易充分抑制在加热固化中挥发的有机溶剂的量的趋势。

[0415] <树脂膜的170℃质量减少率>

[0416] 本实施方式的树脂膜在大气气氛下以170℃加热干燥30分钟时的质量减少率[以下,有时称为“170℃质量减少率”。]优选为2.0质量%以下,更优选为1.5质量%以下,进一步优选为1.0质量%以下,可以为0质量%。

[0417] 如果170℃质量减少率为上述范围,则有容易充分抑制加热固化中的挥发成分的量的趋势。

[0418] 170℃质量减少率可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0419] <树脂膜的固化物的介电特性>

[0420] 本实施方式的树脂膜的固化物的10GHz时的相对介电常数(Dk)可以小于3.0,也可以小于2.9,还可以小于2.8。上述相对介电常数(Dk)越小越优选,其下限值没有特别限制,考虑到与其他物性的平衡,例如可以为2.4以上,也可以为2.5以上。

[0421] 本实施方式的树脂膜的固化物的10GHz时的介电损耗角正切(Df)可以小于

0.0040,也可以小于0.0035,还可以小于0.0030。上述介电损耗角正切(Df)越小越优选,其下限值没有特别限制,考虑到与其他物性的平衡,例如可以为0.0010以上,也可以为0.0015以上。

[0422] 需要说明的是,相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)是依据空腔谐振器扰动法的值,更详细而言,是通过实施例中记载的方法测定的值。

[0423] 本实施方式的树脂膜例如适合作为多层印刷线路板等印刷线路板的绝缘层形成用的树脂膜、或半导体封装体的半导体密封用的树脂膜。

[0424] <树脂膜的制造方法>

[0425] 本实施方式的树脂膜的制造方法没有特别限定,例如可以通过在支撑体上形成底涂层形成用树脂层、在该底涂层形成用树脂层上形成绝缘构件形成用树脂层的方法来制造。

[0426] 底涂层形成用树脂层例如可以通过将含有有机溶剂的第二树脂组合物[以下,有时将含有有机溶剂的第二树脂组合物称为“第二树脂清漆”。]涂布于支撑体,然后进行加热干燥来制造。

[0427] 作为支撑体,例如可举出塑料膜、金属箔、脱模纸等。

[0428] 作为塑料膜,例如可举出:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等聚烯烃的膜;聚对苯二甲酸乙二醇酯[以下,有时称为“PET”。]、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯膜;聚碳酸酯膜、聚酰亚胺膜等。其中,从经济性和处理性的观点出发,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

[0429] 作为金属箔,例如可举出铜箔、铝箔等。在支撑体使用铜箔的情况下,也可以将铜箔直接作为导体层来形成电路。在该情况下,作为铜箔,可以使用压延铜箔、电解铜箔等。在使用厚度薄的铜箔的情况下,从提高作业性的观点出发,可以使用带载体的铜箔。

[0430] 支撑体可以是实施了消光处理、电晕处理等表面处理的支撑体。另外,支撑体也可以是利用有机硅树脂系脱模剂、醇酸树脂系脱模剂、氟树脂系脱模剂等实施了脱模处理的支撑体。

[0431] 支撑体的厚度没有特别限定,从处理性和经济性的观点出发,优选为10~150 $\mu\text{m}$ ,更优选为20~100 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为25~50 $\mu\text{m}$ 。

[0432] 作为用于涂布第二树脂清漆的涂布装置,例如可以使用逗点涂布机、棒涂机、吻合式涂布机、辊涂机、凹版涂布机、模涂机等本领域技术人员公知的涂布装置。这些涂布装置根据形成的膜厚适当选择即可。

[0433] 涂布第二树脂清漆后的干燥条件根据有机溶剂的含量、沸点等适当确定即可,没有特别限定。

[0434] 例如,在含有30~50质量%的芳香族烃系溶剂的第二树脂清漆的情况下,干燥温度没有特别限定,从生产率和使第二树脂组合物适度地B阶化的观点出发,优选为50~200 $^{\circ}\text{C}$ ,更优选为80~150 $^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为100~130 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0435] 另外,在上述第二树脂清漆的情况下,干燥时间没有特别限定,从生产率和使第二树脂组合物适度地B阶化的观点出发,优选为1~30分钟,更优选为2~15分钟,进一步优选为3~10分钟。

[0436] 接下来,通过在上述形成的底涂层形成用树脂层上涂布含有有机溶剂的第一树脂组合物[以下,有时将含有有机溶剂的第一树脂组合物称为“第一树脂清漆”。],然后进行加

热干燥,从而在底涂层形成用树脂层上形成绝缘构件形成用树脂层,能够得到本实施方式的树脂膜。

[0437] 用于涂布第一树脂清漆的涂布装置可举出与用于涂布第二树脂清漆的涂布装置相同的装置。

[0438] 涂布第一树脂清漆后的干燥条件根据有机溶剂的含量、沸点等适当确定即可,没有特别限定。

[0439] 例如,在含有40~60质量%的芳香族烃系溶剂的第一树脂清漆的情况下,干燥温度没有特别限定,从生产率和使第一树脂组合物适度地B阶化的观点出发,优选为50~200℃,更优选为80~150℃,进一步优选为100~130℃。

[0440] 另外,在上述第一树脂清漆的情况下,干燥时间没有特别限定,从生产率和使第一树脂组合物适度地B阶化的观点出发,优选为1~30分钟,更优选为2~15分钟,进一步优选为3~10分钟。

[0441] [印刷线路板]

[0442] 本实施方式的印刷线路板是具有本实施方式的树脂膜的固化物的印刷线路板。

[0443] 本实施方式的印刷线路板优选具有:电路板;将该电路板所具有的电路埋入的本实施方式的树脂膜所具有的绝缘构件形成用树脂层的固化物所形成的绝缘层;设置于该绝缘层的与上述电路板相反侧的面的、由本实施方式的树脂膜所具有的底涂层形成用树脂层形成的底涂层;以及设置于该底涂层的与上述绝缘层相反侧的面的电路。

[0444] 以下,对本实施方式的印刷线路板的制造方法的一个方式进行说明。

[0445] 在使用本实施方式的树脂膜制造印刷线路板时,首先,将本实施方式的树脂膜以绝缘构件形成用树脂层成为电路板侧的方式层叠于电路板的单面或两面。

[0446] 作为电路板,例如可举出:在玻璃环氧树脂基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固性聚苯醚基板等的单面或两面形成有经图案加工的导体层的电路板等。

[0447] 接下来,通过对层叠有树脂膜的电路板进行加热,从而使绝缘构件形成用树脂层固化,形成将电路板的电路埋入的绝缘层。

[0448] 加热固化时的加热温度没有特别限定,优选为100~300℃,更优选为120~280℃,进一步优选为150~250℃。

[0449] 加热固化时的加热时间没有特别限定,优选为2~300分钟,更优选为5~200分钟,进一步优选为10~150分钟。

[0450] 通过上述方法形成的绝缘层在与电路板相反侧的面具有由底涂层形成用树脂层形成的底涂层。

[0451] 然后,可以根据需要进行开孔。

[0452] 开孔是在形成有绝缘层和底涂层的电路板上通过例如钻孔、激光、等离子体、它们的组合等方法进行开孔,形成过孔(日文:ビアホール)、通孔(日文:スルーホール)等的工序。作为用于开孔的激光,例如可举出二氧化碳激光、YAG激光、UV激光、准分子激光等。

[0453] 接下来,可以利用氧化剂对底涂层的表面进行粗糙化处理,在形成有过孔、通孔等的情况下,可以通过氧化剂除去在形成它们时产生的所谓的“钻污(日文:スミア)”。粗糙化处理和钻污的除去可以同时进行的。

[0454] 接下来,在经粗糙化处理的底涂层的表面通过镀覆法形成导体层。

[0455] 作为镀覆法,例如可举出非电解镀覆法、电解镀覆法等。作为镀覆用的金属,例如可举出:铜、金、银、镍、铂、钼、钨、铁、钛、铬、包含这些金属元素中的至少1种的合金等。其中,优选铜、镍,更优选铜。

[0456] 作为对导体层进行图案加工、形成电路的方法,例如可以利用减成法、全加成法、半加成法(SAP:SemiAdditive Process)、改良半加成法(m-SAP:modified Semi Additive Process)等公知的方法。

[0457] 此外,也可以适当重复必要的工序来制造多层印刷线路板。

[0458] [半导体封装体]

[0459] 本实施方式的半导体封装体是具有本实施方式的树脂膜的固化物的半导体封装体。

[0460] 本实施方式的半导体封装体例如可以是在本实施方式的印刷线路板搭载半导体芯片而制造的半导体封装体。半导体芯片在印刷线路板上的搭载可以通过公知的方法来进行。

[0461] 另外,本实施方式的半导体封装体例如可以是利用本实施方式的树脂膜的固化物将半导体芯片密封而制造的半导体封装体。

[0462] 利用树脂膜进行的半导体芯片的密封例如可以通过如下方式进行:将树脂膜作为接触绝缘构件形成用树脂层的面配置在半导体芯片上,然后使树脂膜加热熔融而将半导体芯片埋入,在该状态下使其加热固化。

[0463] 实施例

[0464] 以下,列举实施例对本实施方式进行具体说明。然而,本实施方式并不限定于以下的实施例。

[0465] (数均分子量的测定方法)

[0466] 数均分子量通过凝胶渗透色谱(GPC),根据使用了标准聚苯乙烯的校准曲线进行换算。校准曲线使用标准聚苯乙烯:TSKstandard POLYSTYRENE(型号:A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40)(东曹株式会社制,商品名),以3次式进行近似。将GPC的测定条件示于以下。

[0467] (GPC的测定条件)

[0468] 装置:高速GPC装置HLC-8320GPC

[0469] 检测器:紫外吸光检测器UV-8320[东曹株式会社制]

[0470] 柱:保护柱;TSK Guardcolumn SuperHZ-L+柱;TSKgel SuperHZM-N+TSKgel SuperHZM-M+TSKgel SuperH-RC(全部为东曹株式会社制,商品名)

[0471] 柱尺寸:4.6×20mm(保护柱),4.6×150mm(柱),6.0×150mm(参比柱)

[0472] 洗脱液:四氢呋喃

[0473] 试样浓度:10mg/5mL

[0474] 注入量:25μL

[0475] 流量:1.00mL/分钟

[0476] 测定温度:40℃

[0477] [改性共轭二烯聚合物的制造]

[0478] 制造例1

[0479] 向具备温度计、回流冷凝管和搅拌装置的可加热和冷却的容积2L的玻璃制烧瓶容器中投入1,2-聚丁二烯均聚物(数均分子量=1200,乙烯基含有率=85%以上)33.8质量份、包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂(上述通式(A1-4-1)所示的化合物,数均分子量=1300)1.43质量份、过氧化异丙基碳酸叔丁酯0.0035质量份和作为有机溶剂的甲苯。接下来,在氮气氛下,在90~100℃一边搅拌一边反应5小时,由此得到了改性共轭二烯聚合物的溶液(固体成分浓度:35质量%)。所得到的改性共轭二烯聚合物的数均分子量为1700。

[0480] 另外,对于包含反应开始前的1,2-聚丁二烯均聚物以及包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂的溶液、和反应后的溶液,通过上述方法测定GPC,求出反应前后的来自于包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂的峰面积。接下来,通过下述式计算包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂的乙烯基改性率。需要说明的是,乙烯基改性率相当于基于反应的来自于包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂的峰面积的减少率。

[0481] 乙烯基改性率(%) = [(反应开始前的来自于包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂的峰面积) - (反应结束后的来自于包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂的峰面积)] × 100 / (反应开始前的来自于包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂的峰面积)

[0482] 根据上述式求出的乙烯基改性率为40%。

[0483] [树脂膜的制造]

[0484] 实施例1和2

[0485] (第一和第二树脂组合物的制造)

[0486] 将表1中记载的各成分与甲苯一起按照表1中记载的配合量进行配合后,一边在25℃或50~80℃加热一边进行搅拌和混合,由此制备了固体成分浓度为约50质量%的第一树脂组合物和固体成分浓度为约38质量%的第二树脂组合物。需要说明的是,在表1中,各成分的配合量的单位为质量份,在溶液的情况下,是指固体成分换算的质量份。

[0487] (树脂膜的制造)

[0488] 将各例中得到的第二树脂组合物以干燥后的底涂层形成用树脂层的厚度成为表1中记载的厚度的方式涂布在厚度50μm的PET膜(东洋纺株式会社制,商品名“Purex A53”)的一个面上。然后,在105℃加热干燥5分钟,由此使第二树脂组合物为B阶状态,在PET膜上形成底涂层形成用树脂层。

[0489] 接下来,在底涂层形成用树脂层之上涂布各例中得到的第一树脂组合物,以使得干燥后的绝缘构件形成用树脂层的厚度成为表1中记载的厚度。然后,在105℃加热干燥5分钟,由此使第一树脂组合物成为B阶状态,在底涂层形成用树脂层上形成绝缘构件形成用树脂层。如此,制作了依次具有PET膜、底涂层形成用树脂层和绝缘构件形成用树脂层的单面带PET膜的树脂膜(树脂膜的厚度为100μm)。

[0490] 接下来,将所得到的单面带PET膜的树脂膜切成200mm×200mm,以树脂膜彼此相向的方式重叠。接着,使用真空层压机,以温度100℃、加压时间5秒进行贴合,由此得到了两面带PET膜的树脂膜(树脂膜的厚度为200μm)。

[0491] (两面带铜箔的树脂板的制造)

[0492] 将上述得到的两面带PET膜的树脂膜切成长度90mm×宽度50mm的尺寸,将两面的PET膜剥离除去。将冲裁成长度90mm×宽度50mm的尺寸的厚度0.2mm的特氟龙(注册商标)片

配置于铜箔之上,在冲裁出的部分投入PET膜剥离后的树脂膜,进一步地,在其上配置铜箔,得到了层叠物。需要说明的是,铜箔使用厚度18 $\mu\text{m}$ 的低轮廓铜箔(三井金属矿业株式会社制,商品名“3EC-VLP-18”),以M面成为树脂膜侧的方式配置。接着,在温度180 $^{\circ}\text{C}$ 、压力2.0MPa、时间60分钟的条件对上述层叠物进行加热加压成形,一边将树脂膜成形为树脂板一边使其固化,由此制作两面带铜箔的树脂板。所得到的两面带铜箔的树脂板的树脂板部分的厚度为0.2mm。

[0493] (两面带树脂固化物层的层叠板的制造)

[0494] 将上述得到的单面带PET膜的树脂膜以树脂膜与双面覆铜层叠板抵接的方式层层叠于实施了CZ处理的双面覆铜层叠板(Showa Denko Materials株式会社制,商品名“MCL-E-700GR”)的两面。层压通过如下方法进行:在100 $^{\circ}\text{C}$ 减压15秒钟后,将压力设为0.5Mpa并加压45秒钟,接下来,在130 $^{\circ}\text{C}$ 以60秒钟、压接压力0.5MPa的条件进行压制。

[0495] 接着,将在两面层叠有单面带PET膜的树脂膜的层叠板在180 $^{\circ}\text{C}$ 在防爆干燥机中加热60分钟,使树脂膜固化。然后,除去两面的PET膜,由此得到了在两面具有将树脂膜固化而成的树脂固化物层的两面带树脂固化物层的层叠板。该树脂固化物层在双面覆铜层叠板侧具有作为绝缘构件形成用树脂层的固化物的绝缘层,在露出面具有底涂层。

[0496] 比较例1

[0497] 在实施例1中,除了未形成底涂层形成用树脂层以外,与实施例1同样地操作,制作在PET膜的一个面上形成有绝缘构件形成用树脂层的单面带PET膜的树脂膜(树脂膜的厚度为100 $\mu\text{m}$ )。使用该单面带PET膜的树脂膜,与实施例1同样地操作,制作两面带铜箔的树脂板和两面带树脂固化物层的层叠板。

[0498] [测定和评价方法]

[0499] 使用上述实施例和比较例中得到的单面带PET膜的树脂膜、两面带铜箔的树脂板和两面带树脂固化物层的层叠板,按照下述方法进行各测定和评价。将结果示于表1。

[0500] (1. 挠性的评价方法)

[0501] 将各例中得到的单面带PET膜的树脂膜在25 $^{\circ}\text{C}$ 以树脂膜面为外侧卷绕于直径85mm的树脂制的圆柱。目视观察卷绕的树脂膜的外观,按照以下的判定基准进行评价。在以下的基准中,A表示最优异。

[0502] <挠性的判定基准>

[0503] A: 未观察到树脂膜的裂纹和从PET膜的剥离。

[0504] B: 观察到树脂膜的裂纹或从PET膜的剥离。

[0505] (2. 线膨胀系数和玻璃化转变温度的测定和评价方法)

[0506] 将各例中得到的两面带铜箔的树脂板浸渍于作为铜蚀刻液的过硫酸铵(Mitsubishi Gas Chemical株式会社制)10质量%溶液中,由此除去铜箔。将所得到的树脂板切成宽度0.4mm、长度20mm后,在105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥1小时,将其作为试验片。将该试验片用上下夹具以夹具的间隔成为10mm的方式夹持该试验片的长边方向的两端。接下来,使用热机械测定装置(TMA)(Seiko Instruments株式会社制,商品名“SS6100”),在拉伸模式、温度范围30 $\sim$ 300 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、载荷4g的条件下测定尺寸变化。将相对于温度的尺寸变化的拐点作为玻璃化转变温度,将30 $\sim$ 150 $^{\circ}\text{C}$ 的每单位温度的尺寸变化量的平均值作为线膨胀系数,按照以下的判定基准进行评价。在以下的基准中,A表示最优异。

[0507] <线膨胀系数的判定基准>

[0508] A: 小于20ppm/K

[0509] B: 20ppm/K以上且小于40ppm/K

[0510] <玻璃化转变温度的判定基准>

[0511] A: 180℃以上

[0512] B: 小于180℃

[0513] (3. 25℃拉伸弹性模量的测定和评价方法)

[0514] 将各例中得到的两面带铜箔的树脂板浸渍于作为铜蚀刻液的过硫酸铵(Mitsubishi Gas Chemical株式会社制) 10质量%溶液中, 由此除去铜箔。将所得到的树脂板切成宽度10mm、长度40mm后, 在105℃干燥1小时, 将其作为试验片。将该试验片用上下夹具以夹具的间隔成为20mm的方式夹持该试验片的长边方向的两端。接下来, 使用小型台式试验机(株式会社岛津制作所制, 商品名“EZ-TEST”), 在25℃的环境下、拉伸速度2mm/分钟条件下, 获得上述试验片的拉伸弹性模量。制作5个相同的试样, 在与上述同样的条件下获得拉伸弹性模量, 将其平均值作为25℃拉伸弹性模量。其他详细的条件和拉伸弹性模量的算出方法依据国际标准ISO5271(1993)来进行。按照以下的判定基准评价所得到的25℃拉伸弹性模量。在以下的基准中, A表示最优异。

[0515] <25℃拉伸弹性模量的判定基准>

[0516] A: 小于1.5GPa

[0517] B: 1.5GPa以上

[0518] (4. 镀覆性的评价方法)

[0519] 将各例中得到的两面带树脂固化物层的层叠板在加热至60℃的溶胀液(Atotech Japan株式会社制, 商品名“Swelling Dip Securiganth P”)中浸渍处理10分钟。接下来, 在加热至80℃的粗化液(Atotech Japan株式会社制, 商品名“CONCENTRATE COMPACT(日文: コンセントレートコンパクト)CP”)中浸渍处理10分钟。接着, 在加热至40℃的中和液(Atotech Japan株式会社制, 商品名“Reduction Solution Securiganth(日文: リダクションソリューションセキユリガント)P500”)中浸渍处理5分钟进行中和。这样, 对树脂固化物层的表面进行粗糙化处理。

[0520] 接下来, 用60℃的碱性清洁剂(Atotech Japan株式会社制, 商品名“Cleaner Securiganth(日文: クリーナーセキユリガント)902”)处理5分钟, 进行脱脂清洗。清洗后, 用23℃的预浸液(Atotech Japan株式会社制, 商品名“Pre-dip Neoganth(日文: プリディップネオガント)B”)处理2分钟。然后, 用40℃的活化剂溶液(Atotech Japan株式会社制, 商品名“Activator Neoganth(日文: アクチベーターネオガント)834”)实施5分钟处理, 使钯催化剂附着。接下来, 用30℃的还原液(Atotech Japan株式会社制, 商品名“Reducer Neoganth(日文: リデューサーネオガント)WA”)处理5分钟。接下来, 加入化学铜液(Atotech Japan株式会社制, 商品名“Basic Printoganth(日文: ベーシックプリントガント)MSK-DK”), 进行非电解镀覆, 直至树脂固化物层上的镀覆厚度达到0.5μm。在非电解镀覆后, 为了缓和镀敷被膜中残留的应力, 除去残留的氢气, 而在120℃实施15分钟烘烤处理。接下来, 对经非电解镀覆处理的面进一步进行电解镀覆, 直至树脂固化物层上的镀覆厚度达到20μm, 形成镀铜层。电解镀覆后, 在180℃加热120分钟。

[0521] 目视观察所得到的镀铜层的外观,按照以下的判定基准进行评价。在以下的基准中,A表示最优异。

[0522] <镀覆性的判定基准>

[0523] A:镀铜层未观察到膨胀和剥离。

[0524] B:镀铜层观察到膨胀或剥离。

[0525] (5.相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)的测定和评价方法)

[0526] 将各例中得到的两面带铜箔的树脂板浸渍于作为铜蚀刻液的过硫酸铵(Mitsubishi Gas Chemical株式会社制)10质量%溶液中,由此除去铜箔。将所得到的树脂板切成2mm×50mm后,在105℃干燥1小时,将其作为试验片。接下来,依据空腔谐振器扰动法,在气氛温度25℃,利用10GHz带,对上述试验片的相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)进行测定,按照以下的判定基准进行评价。在以下的基准中,A表示最优异。

[0527] <相对介电常数(Dk)的判定基准>

[0528] A:小于2.8

[0529] B:2.8以上

[0530] <介电损耗角正切(Df)的判定基准>

[0531] A:0.0025以上且小于0.0030

[0532] B:0.0030以上

[0533] (6.170℃质量减少率的测定方法)

[0534] 从各例中得到的单面带PET膜的树脂膜剥离除去PET膜后,将粉碎树脂膜而得到的B阶状态的粉末作为评价样品。使用该评价样品,将在大气气氛下以170℃加热干燥30分钟时的质量减少率 $\left\{ \frac{(\text{加热前的质量} - \text{以170℃加热30分钟后的质量})}{(\text{加热前的质量})} \right\} \times 100$ 作为170℃质量减少率。将结果示于表1。需要说明的是,表1中,“≤1.0”表示170℃质量减少率为1.0质量%以下。

[0535] [表1]

[0536] 表1

			实施例		比较例
			1	2	1
第一树脂组合物 (质量份)	(A)成分	马来酰亚胺树脂	6.2	6.2	6.2
	(B)成分	1,9-壬二醇二丙烯酸酯	6.2	6.2	6.2
	(C)成分	二氧化硅	68.5	68.5	68.5
	(D)成分	改性共轭二烯聚合物	6.2	6.2	6.2
		苯乙烯系弹性体	12.4	12.4	12.4
	(E)成分	有机过氧化物	0.4	0.4	0.4
咪唑系固化促进剂		0.4	0.4	0.4	
第二树脂组合物 (质量份)	(F)成分	马来酰亚胺树脂	21.5	21.5	无
	(G)成分	1,9-壬二醇二丙烯酸酯	17.9	17.9	
	(H)成分	二氧化硅	9.8	9.8	
	(I)成分	改性共轭二烯聚合物	15.4	15.4	
		苯乙烯系弹性体	34.7	34.7	
	(J)成分	有机过氧化物	0.4	0.4	
咪唑系固化促进剂		0.4	0.4		
绝缘构件形成用树脂层的厚度 ( $\mu\text{m}$ )			98	95	100
底涂层形成用树脂层的厚度 ( $\mu\text{m}$ )			2	5	无
树脂膜的厚度 ( $\mu\text{m}$ )			100	100	100
评价结果	挠性		A	A	A
	线膨胀系数		A	B	A
	玻璃化转变温度		A	A	A
	25°C 拉伸弹性模量		A	A	A
	镀覆性		A	A	B
	介电特性 (10GHz)	相对介电常数 (Dk)	A	A	A
		介电损耗角正切 (Df)	A	A	A
170°C 质量减少率 (质量%)		$\leq 1.0$	$\leq 1.0$	$\leq 1.0$	

[0538] 需要说明的是,表1所示的各成分的详细情况如下所述。

[0539] [(A)成分、(F)成分]

[0540] • 马来酰亚胺树脂:上述通式(A1-4-1)所示的包含茛满环的芳香族双马来酰亚胺树脂:数均分子量=1300,25°C时为固体状

[0541] [(B)成分、(G)成分]

[0542] • 1,9-壬二醇二丙烯酸酯:25°C时为液体状(25°C粘度=8mPa·s),分子量:268.35

[0543] [(C)成分]

[0544] 二氧化硅:实施了氨基硅烷偶联剂处理的球状二氧化硅,平均粒径0.5 $\mu\text{m}$

[0545] [(D)成分、(I)成分]

- [0546] • 改性共轭二烯聚合物:制造例1中得到的改性共轭二烯聚合物,数均分子量1700
- [0547] • 苯乙烯系弹性体:氢化苯乙烯系热塑性弹性体(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯共聚物),商品名“Tuftec H1221”,苯乙烯含有率=12质量%,230°C、载荷2.16kgf的测定条件下的MFR=4.5g/10min,数均分子量=170000
- [0548] [(E)成分、(J)成分]
- [0549] • 有机过氧化物:1,3-二(叔丁基过氧化异丙基)苯
- [0550] • 咪唑系固化促进剂:异氰酸酯掩蔽咪唑,第一工业制药株式会社制,商品名“G-8009L”
- [0551] [(H)成分]
- [0552] • 二氧化硅:平均粒径0.016 $\mu\text{m}$
- [0553] 根据上述结果可知,本实施方式的实施例1和2的树脂膜的挠性优异,其固化物的镀覆性优异。此外,实施例1和2的树脂膜的170°C质量减少率为1.0质量%以下,抑制了加热固化中的挥发成分的产生。另一方面,比较例1的树脂膜的镀覆性差。
- [0554] 产业上的可利用性
- [0555] 本实施方式的树脂膜能够形成具有优异的镀覆性的固化物,挠性优异,并且能够抑制加热固化中的挥发成分的产生。因此,本实施方式的树脂膜对于印刷线路板、半导体封装体等是有用的。