

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510067496.5

[51] Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 5/357 (2006.01)

H05K 1/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 100509951C

[22] 申请日 2005.4.26

[21] 申请号 200510067496.5

[30] 优先权

[32] 2004.4.26 [33] JP [31] 129141/2004

[73] 专利权人 太阳油墨制造株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 山本理惠子 有马圣夫

[56] 参考文献

US6306935B1 2001.10.23

CN1400988A 2003.3.5

CN1359410A 2002.7.17

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

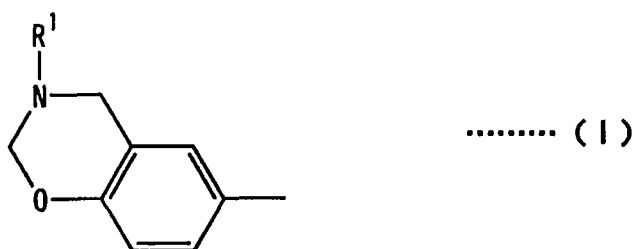
热固性树脂组合物以及使用该组合物的多层
印刷电路板

[57] 摘要

本发明提供一种固化收缩较小、耐裂纹性和绝缘可靠性等特性优良的热固性树脂组合物，进而还提供一种填充在孔部的固化物与盖镀层的密合性优良的热固性树脂组合物。本发明提供的热固性树脂组合物，其特征在于，含有：(A)环氧树脂、(B)多官能酚化合物、(C)固化催化剂、(D)填料和(E)氧杂环丁烷化合物的热固性树脂组合物；本发明还提供一种含有具有通式(I)所示的含噁嗪环基团的化合物的热固性树脂组合物。

1. 一种热固性树脂组合物，其特征在于：含有：(A) 环氧树脂、(B) 多官能酚化合物、(C) 固化催化剂、(D) 填料和 (E) 氧杂环丁烷化合物，其中，所述多官能酚化合物 (B) 的配合量是，相对于环氧树脂 (A) 的环氧基的当量数和氧杂环丁烷化合物 (E) 的氧杂环丁烷基的当量数的总当量数为 1:0.2~1:1.2 当量，所述固化催化剂 (C) 的配合量是，相对于 100 质量%的环氧树脂 (A) 为 0.1~10 质量%，所述氧杂环丁烷化合物 (E) 的配合量在整个组合物中为 10 质量%或以下，所述填料 (D) 的配合量为组合物总量的 40~90 质量%。

2. 根据权利要求 1 所记载的热固性树脂组合物，其特征在于：相对于组合物中的 100 质量%的有机成分，进一步含有 2.5~50 质量%的具有下述通式 (I) 所示的含噁嗪环基团的化合物，



式中， R^1 表示甲基、环己基和可被取代的芳基。

3. 根据权利要求 1 所记载的热固性树脂组合物，其特征在于：所述氧杂环丁烷化合物 (E) 在常温下为液态。

4. 根据权利要求 1 所记载的热固性树脂组合物，其特征在于：所述热固性树脂组合物的粘度于 25℃ 下为 1000dPa·s 或以下。

5. 一种印刷电路板，其特征在于：该印刷电路板在基板上通过层

间树脂绝缘层形成导体电路，且具有填充了填充物的孔部，其中填充上述孔部的填充物由所述权利要求 1 至 4 任一项所记载的热固性树脂组合物的固化物构成。

热固性树脂组合物以及使用该组合物的多层印刷电路板

技术领域

本发明涉及用于多层印刷电路板的制造中的热固性树脂组合物以及使用该组合物的多层印刷电路板。更详细地说，涉及作为多层基板和两面基板等印刷电路板的通路孔、通孔等永久填孔用组合物等的有用的、固化收缩较少、耐裂纹性优良的液态热固性树脂组合物以及使用该组合物的多层印刷电路板。

背景技术

近年来，印刷电路板在图案的细线化和安装面积的缩小化方面正不断发展，进而，为了对应于设置有印刷电路板的机器的小型化和高性能化，希望印刷电路板进一步地轻薄短小化，因此，印刷电路板在芯材料的上下形成树脂绝缘层，并在形成必要的电路后，进一步形成树脂绝缘层，以形成导体电路的这种方式的积层（build up）法方向发展，此外安装组件向着 BGA（球栅阵列）、LGA（栅格阵列）等区域阵列型的方向发展。最近，为了进一步地高密度化，则转向在孔部和凹部上形成衬垫并安装部件，在孔部和凹部上形成通路的方法。在这种状况下，希望开发一种不仅在填充孔部和凹部时，填充性、研磨性和固化物特性优良，且与在孔部和凹部上形成的盖镀层的密合性优良的永久填孔用组合物。

另外，在本说明书中，“孔部”是指，将在印刷电路板的制造过程中形成的通路孔（via hole）和通孔等总称的用语。

通常，作为印刷电路板的永久填孔用油墨，由于其固化物在机械、电学和化学方面的性质优良，接合性也良好，因此广泛地使用热固型环氧树脂组合物。此外，在该环氧树脂组合物中，为了减小固化物的热膨胀，含有大量的无机填料。

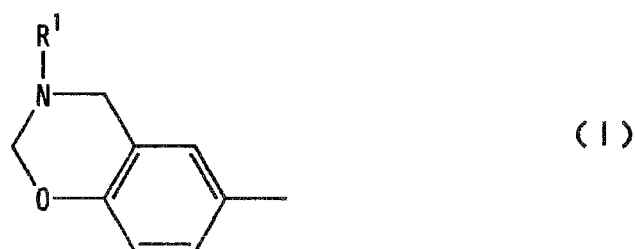
作为这种组合物，提出了例如，含有双酚型环氧树脂、咪唑固化剂的无溶剂的树脂填料（参照特开平 10-75027 号公报（权利要求））。这种组合物接合性优良，也不存在由于有机溶剂的挥发而引起的收缩，但由于咪唑引起的催化剂固化，固化物中的应变较大，还不能说是具有足够的绝缘可靠性和耐热性的物质，希望能够进一步的改善。

发明内容

本发明是在鉴于前述状况而完成的，其基本目的在于：提供一种无溶剂或含有微量有机溶剂且可液化的、固化收缩较少、耐裂纹性和绝缘可靠性、耐热性等特性优良的热固性树脂组合物，进一步还提供一种填充在孔部的固化物与盖镀层之间的密合性优良的热固性树脂组合物。

再进一步地，通过将其作为在基板上由层间树脂绝缘层形成导体电路、且具有填充了填充物的孔部的印刷电路板的填充物，还可以提供一种不存在由于热应力而引起层间剥离、绝缘可靠性和耐热性等特性优良的、高可靠性的印刷电路板。

为了实现前述目的，作为本发明的基本方案，提供一种热固性树脂组合物，其特征在于，含有：(A)环氧树脂、(B)多官能酚化合物、(C)固化催化剂、(D)填料和(E)氧杂环丁烷化合物。进而，本发明还提供一种热固性树脂组合物，其特征在于，在上述组合物中进一步含有具有下述通式(I)所示的含噁嗪环基团的化合物，



式中， R^1 表示甲基、环己基和可被取代的芳基。

此外，在优选的实施方案中，用于上述热固性树脂组合物中的氧杂环丁烷化合物(E)在常温下为液态，其配合量优选在整个组合物中为

10 质量%或以下。

进一步地，作为其它的方案，还提供一种印刷电路板，其特征在于：该印刷电路板在基板上通过层间树脂绝缘层形成导体电路，且具有填充了填充物的孔部，填充上述孔部的填充物由上述热固性树脂组合物的固化物构成。

本发明的热固性树脂组合物通过使用氧杂环丁烷化合物，其固化物的弹性系数降低，耐裂纹性优良。进而，作为优选的方案，通过使用液态的氧杂环丁烷化合物，可以减少或者消除污染作业环境的有机溶剂。进一步地，通过减少或者消除这种挥发性化合物的含量，可以杜绝由于多层印刷电路板制造后残留的挥发性化合物而引起的层间剥离等情况，可以提供高可靠性的多层印刷电路板。

本发明的热固性树脂组合物的特征在于：在含有（A）环氧树脂、（B）多官能酚化合物、（C）固化催化剂和（D）填料的热固型环氧树脂组合物中，配合有（E）氧杂环丁烷化合物。

也就是，本发明的热固性树脂组合物通过配合前述氧杂环丁烷化合物（E），发现和由前述环氧树脂（A）、前述多官能酚化合物（B）和前述固化催化剂（C）构成的组合物相比，其固化收缩较少，且弹性系数降低，固化应变得到缓和。进而，通过使用液态的氧杂环丁烷作为前述氧杂环丁烷化合物（E），电绝缘性等不会降低，能够在无溶剂或微量有机溶剂的情况下液态化。

此外还发现，通过在上述组合物中进一步配合含有如前述通式（I）所示的含噁嗪环基团的化合物，可以提高在孔部中填充的固化物与盖镀层之间的密合性。

进而，还发现，通过将这种热固性树脂组合物用于在基板上通过层间树脂绝缘层形成导体电路、且具有填充了填料的孔部的印刷电路板的填充物，可以得到不会产生由于热应力而引起的层间剥离等情况、绝缘可靠性和耐热性等特性优良的高可靠性印刷电路板。

下面，对本发明的热固性树脂组合物的各组成成分进行详细的说

明。

首先，作为前述环氧树脂（A），只要是在一分子中具有2个或以上的环氧基就行，可以使用公知惯用的物质。例如双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚酚醛清漆（phenol novolac）型环氧树脂、甲酚酚醛清漆（cresol novolac）型环氧树脂、脂环式环氧树脂、丙二醇或聚丙二醇的二缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、苯基-1,3-二缩水甘油基醚、联苯-4,4'-二缩水甘油基醚、1,6-环己二醇二缩水甘油醚、乙二醇或聚乙二醇的二缩水甘油醚、山梨醇聚缩水甘油醚、脱水山梨醇聚缩水甘油醚、三（2,3-环氧丙基）异氰脲酸酯、三缩水甘油基三（2-羟乙基）异氰脲酸酯等一分子中具有2个或以上的环氧基的化合物等。

其中，由于容易粗化，特别优选二官能的环氧树脂，例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、加氢双酚A型环氧树脂、加氢双酚F型环氧树脂、丙二醇或聚丙二醇的二缩水甘油醚等。其可以配合提高涂膜特性的要求，单独使用、或组合使用2种或多种。

还有，作为前述多官能酚化合物（B），只要是在一分子中具有2个或以上酚性羟基，就可以使用公知惯用的物质。具体可以列举出，苯酚酚醛清漆型树脂、甲酚酚醛清漆型树脂、双酚A、烯丙基化双酚A、双酚F、双酚A的酚醛树脂、乙烯基苯酚共聚树脂等，特别是苯酚酚醛树脂由于其反应性较高、耐热性提升效果也较高，因此优选。

这种多官能酚化合物（B）在适当的固化催化剂（C）的存在下，与前述环氧树脂（A）加成反应，进而再与前述的氧杂环丁烷化合物（E）加成反应。从而，多官能酚化合物（B）的配合量是，相对于前述环氧树脂（A）的环氧基的当量数和后述氧杂环丁烷化合物（E）的氧杂环丁烷基的当量数的总当量数为1:0.2~1:1.2，优选1:0.3~1:1.0。当前述多官能酚化合物（B）的配合量相对于前述总当量数不足0.2倍时，未反应的环氧树脂（A）和氧杂环丁烷化合物（E）残留，特别是难以催化固化的氧杂环丁烷化合物（E）容易残留，得不到足够的固化物特性，

因此不优选。另一方面,当前述多官能酚化合物的配合量超过 1.2 倍时,过量的多官能酚化合物(B)残留在固化物中,使固化物特性降低,因此不优选。

作为前述固化催化剂(C),是作为前述环氧树脂(A)和前述多官能酚化合物(B)、以及后述氧杂环丁烷化合物(E)和前述多官能酚化合物(B)的固化催化剂所构成的化合物,可以例举出叔胺、叔胺盐、季鏽盐、叔磷、冠醚螯合物和磷内鏽等,可以从它们之中任意地进行选择,可以将它们单独使用、或者组合使用 2 种或多种。

其中,作为优选的催化剂,可以列举商品名为 2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ 等咪唑类、商品名为 2MZ-A、2E4MZ-A 等咪唑的吡嗪化合物、商品名为 2MZ-OK、2PZ-OK 等咪唑的异氰脲酸盐、商品名为 2PHZ、2P4MHZ 等咪唑羟甲基体(前述商品名中的任何一个均是四国化成工业(株)制造)、双氰胺及其衍生物、三聚氰胺及其衍生物、二氨基马来腈及其衍生物、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、双(亚己基)三胺、三乙醇胺、二氨基二苯基甲烷、有机酸二酰肼等胺类、1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳烯-7(商品名为 DBU,サンアプロ(株)制造)、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧螺环[5,5]十一碳烯(商品名为 ATU,味之素(株)制造)、或者三苯基磷、三环己基磷、三丁基磷、甲基二苯基磷等有机磷化合物等。

在这些固化催化剂中,如人们所知,由于双氰胺、三聚氰胺、乙酰胺、苯并胍胺、3,9-双[2-(3,5-二氨基-2,4,6-三氮杂苯基)乙基]-2,4,8,10-四氧螺环[5,5]十一碳烯等胍胺及其衍生物、以及它们的有机酸盐和环氧加合物等具有与铜的密合性和防锈性,不但起到作为环氧树脂的固化剂的作用,还可以防止印刷电路板的铜的变色,因此优选使用。

这些固化催化剂(C)的配合量为通常的量的比例即可,例如将前述环氧树脂(A)作为 100 质量%,则合适的配合量是 0.1~10 质量%。

本发明中所用的前述填料(D)用于缓和由于固化收缩产生的应力

和调整线性膨胀系数,可以使用任意一种用于通常的树脂组合物中的公知惯用的非导电性物质。可以例举出:硅石、沉降性硫酸钡、滑石、碳酸钙、氮化硅、氮化铝等。配合提高涂膜特性的要求,可以将它们单独使用、或组合使用2种或多种。在这些无机填料中,低吸湿性、低体积膨胀性特别优良的是硅石。硅石无论是熔融的、结晶性的、或者其混合物均是可行的,从高填充性的角度出发,优选球状的熔融硅石。

此外,这些填料(D)的平均粒径优选 $3\sim 25\mu\text{m}$ 。若平均粒径不足 $3\mu\text{m}$,则抑制降低固化物的线性膨胀系数的效果较小,另一方面,若超过 $25\mu\text{m}$,则难以得到消泡性和高填充性,因此不优选。

这些填料(D)的配合比例优选为组合物总量的40~90质量%,更优选为55~75质量%。若填料(D)的配合比例不足40质量%,则得到的固化物不能表现出充分的低膨胀性,进而研磨性和密合性也不充分。另一方面,若超过90质量%,则难以浆化,不能实现印刷性和填孔填充性。

另外,在具有导电性也不会引起问题的情况下,可以同时使用铜、金、银、钯等金属颗粒。

作为本发明的特征,前述氧杂环丁烷化合物(E)是一种含有如下述通式(II)所示的氧杂环丁烷环的化合物,



(式中, R^2 表示氢原子或碳原子数1~6的烷基。)

例如,以3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷等氧杂环丁烷醇类为原料,可以得到醚化、酯化的多官能氧杂环丁烷化合物。作为具体的化合物,3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷(东亚合成公司制造的商品名为OXT-101)、3-乙基-3-(苯氧基甲基)氧杂环丁烷(东亚合成公司制造的

商品名为 OXT-211)、3-乙基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧杂环丁烷(东亚合成公司制造的商品名为 OXT-212)、1,4-双{[(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲氧基]甲基}苯(东亚合成公司制造的商品名为 OXT-121)、双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚(东亚合成公司制造的商品名为 OXT-221)等。还可以列举苯酚酚醛型的氧杂环丁烷化合物。其中,液态的氧杂环丁烷化合物还具有稀释效果,因此优选。从稀释效果和特性的角度出发,更优选液态且二官能的双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚(东亚合成公司制造的商品名为 OXT-221)。

这些液态的氧杂环丁烷化合物(E)与由表氯醇和多官能醇合成的聚缩水甘油醚化合物等反应性稀释剂不同,由于在原料中没有使用表氯醇之类的卤化物,因此具有电学特性优良,对皮肤刺激性小的特征。

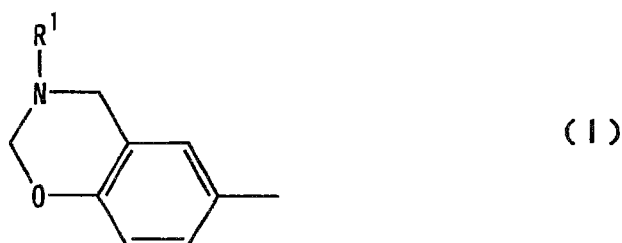
作为上述氧杂环丁烷化合物(E)的配合量,在整个组合物中占10质量%或以下,优选2~8质量%。当上述氧杂环丁烷化合物(E)的配合量在整个组合物中超过10质量%时,组合物的固化性降低,且固化物的耐热性降低,因此不优选。

为了调整组合物的粘度,本发明的热固化性树脂组合物除了上述液态的氧杂环丁烷化合物以外,还可以添加稀释溶剂。稀释溶剂的配合比例优选为组合物总量的10质量%或以下,更优选5质量%或以下,进一步优选不添加。若稀释溶剂的配合比例超过10质量%,则由于加热工序时挥发成分的蒸发的影响,在孔部内容易产生泡和裂纹。

作为前述稀释溶剂,可以列举例如,甲乙酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲苯等芳香烃类;甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、一缩二丙二醇单乙醚、三甘醇单乙醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯和上述二醇醚类的乙酸酯化物等酯类;乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类;辛烷、癸烷等脂肪族烃类;石油醚、石脑油、氢化石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂等有机溶剂。可以将它们单独地使用、或组合使用2种或多种。

另外,当在本发明的热固性树脂组合物的固化物上进行非电解时,

为了使热固性树脂组合物容易粗化，提高与镀层的剥离强度，还可以配合具有下述通式 (I) 所示的含噁嗪环基团的化合物（以下简称为噁嗪化合物。）。



式中， R^1 为甲基、环己基、可被取代的芳基。

前述氧杂环丁烷化合物是指具有氧杂环丁烷环的化合物，该氧杂环丁烷是由酚化合物、福尔马林和伯胺反应而得到的，具体可以列举，由双酚 A 和福尔马林和苯胺衍生的四国化成工业（株）制造的 B-a 型苯并噁嗪、由双酚 F 和福尔马林和苯胺衍生的四国化成工业（株）制造的 F-a 型苯并噁嗪、以及由苯酚酚醛树脂和福尔马林和苯胺衍生的噁嗪树脂等。可以将它们单独使用、或组合使用 2 种或多种。

通过配合这种噁嗪化合物，本发明的热固性树脂组合物即使在填充到印刷电路板的通孔和通路孔等孔部和凹部中，完全固化后，通过高锰酸钾水溶液等也可以容易地粗化，可以提高镀层的密合性。此外，这种噁嗪化合物通过加热开环聚合，产生酚性羟基，与前述环氧树脂 (A) 反应。此外，作为该开环催化剂，如人们所知，可以使用在邻位或对位上没有取代基的酚类等的弱酸和强酸。

作为上述噁嗪化合物的配合量，相对于 100 质量%组合物中的有机成分，其优选在 2.5~50 质量%的范围内。若含有前述噁嗪环的化合物的配合量不足有机成分中的 2.5 质量%，不能实现相对于和镀层之间的密合性的效果，因此不优选。此外，当超过 50 质量%时，固化时容易在孔部内产生空隙和裂纹，因此也不优选。

进而在本发明的组合物中,根据必要时,可以配合在通常的丝网印刷用抗蚀剂油墨中使用的酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、碳黑、萘黑等公知惯用的着色剂,用于付与保管时的保存稳定性的氢醌、氢醌单甲醚、叔丁基儿茶酚、连苯三酚、吩噻嗪等公知惯用的热聚合抑制剂,粘土、高岭土、有机皂土、蒙脱石等公知惯用的增稠剂或触变剂,硅酮系、氟系、高分子系等消泡剂和/或流平剂,咪唑系、噻唑系、三唑系、硅烷偶联剂等密合性付与剂等公知惯用的添加剂类。

从填充性的角度出发,由以上的组成成分构成的本发明的热固性树脂组合物的粘度优选于 25℃下在 1000dPa·s 或以下。用于该粘度调整的前述氧杂环丁烷化合物(E)或前述稀释溶剂的配合量为组合物中的 10 质量%或以下,由此可以降低在填充后固化时的组合物中裂纹的产生。

可以利用目前使用的丝网印刷法、辊涂法等,将如上得到的本发明的热固性树脂组合物填充到印刷电路板的通路孔中。然后,在约 70~130℃下加热约 30~90 分钟左右,然后升温至约 140~180℃加热约 30~90 分钟左右固化(最终固化)。由此,通过物理研磨可以容易地除去该固化的组合物从基板表面露出的不需要的部分,从而可以形成平坦表面。另外,本发明的组合物不仅可以用作印刷电路板的永久填孔用油墨,由于具有以上的优异的特性的缘故,因此也可以很好地用于 IC 组件的密封装置的密封剂等其它用途中。

[实施例]

下面通过列举实施例和比较例对本发明进行具体的说明,但是本发明不受到下述实施例的限定。另外,以下所述的“份”在没有特别说明的情况下均以重量为基准。

实施例 1、2 和比较例 1、2

预先混合下述表 1 所示的添加成分后,用 3 辊式混炼机研磨分散,得到各热固性树脂组合物。

表 1

	实施例		比较例	
	1	2	1	2
双酚 A 型环氧树脂* ¹	42.5	80.0	50	45
双酚 F 型环氧树脂* ²	42.5	-	50	45
多官能酚化合物* ³	15	15.0	60	10
氧杂环丁烷化合物* ⁴	10	5.0	-	-
含氧杂环丁烷环的化合物* ⁵	-	10.0	-	-
固化催化剂* ⁶	5.0	5.0	2.0	5.4
有机溶剂* ⁷	-	-	-	7.0
球状硅石	90.0	90.0	90.0	90.0
碳酸钙	30.0	30.0	30.0	30.0
备 注	*1: 双酚 A 型环氧树脂, 环氧基当量=190g/eq. *2: 双酚 F 型环氧树脂, 环氧基当量=168g/eq. *3: 苯酚酚醛树脂, 酚性羟基当量=103g/eq. *4: 东亚合成公司制造, アロンオキセタン OXT-221 *5: 四国化成工业公司制造, F-a 型苯并噁嗪 *6: 四国化成工业公司制造, 2MZ-A *7: 乙基卡必醇乙酸酯			

通过下述的方法测定上述实施例 1、2 和比较例 1、2 的热固性树脂组合物的 25℃下的粘度,然后通过以下的方法评价填充于电路板的孔部中的固化物的填充性、研磨性、固化收缩、裂纹的有无、空隙残留的有无和剥离强度,其结果如表 2 所示。

[性能评价]

粘度:

收集 0.2ml 前述实施例 1、2 和比较例 1、2 的各热固型环氧树脂组合物,用锥板型粘度计 (TOKIMEC 公司制造),在 25℃、转数 5rpm/

分钟的条件下测定。

填充性：

在预先通过板镀形成通孔的玻璃环氧基板上，在下述印刷条件下，通过丝网印刷法将前述实施例 1、2 和比较例 1、2 的各热固性环氧树脂组合物填充到通孔内。填充后，放入热风循环式干燥炉，在 120℃ 下进行 1 小时的预固化，得到评价样品 (I)。根据填充到该评价样品的通孔内的固化物的填充程度评价填充性。评价基准如下所示。

○：完全填充。

△：填充的组合物从通孔的底部向周围流出。

×：没有填充到通孔的底部（填充不足）。

（印刷条件）

涂刷器：涂刷器厚 20mm，硬度 70°、斜向研磨：23°、版：PET100 目 Bias 版、印压：60kgf/cm²、涂刷器速度：5cm/秒、涂刷器角度：80°

研磨性：

用抛光机对前述评价样品 (I) 进行物理研磨，预固化后，对不需要部分的固化物的除去容易程度进行评价。评价基准如下所示。

○：可以容易地研磨

△：研磨稍难

×：不能研磨

凹陷：

用抛光机对前述评价样品 (I) 进行物理研磨，除去不需要部分，使其平滑化。然后放入热风循环式干燥炉中，在 150℃ 下进行 1 小时的主固化，得到评价样品 (II)。对该评价样品 (II) 的通孔部的凹陷情况进行评价。评价基准如下所示。

○：没有凹陷

△：发现微小的凹陷

×：发现明显的凹陷

裂纹：

在通孔部切断前述评价样品(II),用光学显微镜观察其剖面,将在样品上产生裂纹(裂缝)的通孔记作 NG,计算出相对于观察到的孔数的 NG 的比例。评判基准如下所示。

- : 裂纹残留率 0%
- △: 裂纹残留率 不足 50%
- ×: 裂纹残留率 50%或以上

空隙的残留:

在通孔部切断前述评价样品(II),用光学显微镜观察其剖面,确认在通孔中有无空隙。将残留空隙的通孔记作 NG,计算出相对于观察到的孔数的 NG 的比例。评判基准如下所示。

- : 空隙产生率 0%
- △: 空隙产生率 50%或以下
- ×: 空隙产生率 超过 50%

剥离强度:

在玻璃环氧基板上,通过丝网印刷法将前述实施例 1、2 和比较例 1、2 的各热固性环氧树脂组合物进行全面涂敷,通过溶剂或溶剂和碱使在 150℃下加热固化了 60 分钟的涂膜溶胀后,用高锰酸钾系氧化剂进行粗面化处理。在该粗面化的面上,进行非电解镀铜和电解镀铜,制成评价样品(III)。根据 JIS C-6481 中记载的方法测定该评价样品(III)的导体层的剥离强度。

表 2

	实施例		比较例	
	1	2	1	2
粘度 (dPs · s)	462	423	1,122	432
填充性	○	○	×	○
研磨性	○	○	○	○
凹陷	○	○	○	×
裂纹	○	○	×	○
空隙的残留	○	○	○	×
剥离强度 (N/cm)	4.0	8.0	4.0	4.0

由表 2 可以看出，配合了氧杂环丁烷的实施例 1 与没有配合有机溶剂和氧杂环丁烷化合物的比较例 1 相比，粘度较低，填充性优良。此外，同时使用了氧杂环丁烷化合物和含氧杂环丁烷环的化合物的实施例 2 不但粘度低、填充性优良，且剥离强度提高。另一方面，和现有的组合物一样，配合了有机溶剂代替氧杂环丁烷化合物的比较例 2 在通孔部上具有凹陷，还出现了空隙的残留。