



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I731072 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：106114168

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08L79/00 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2016/05/02 日本

2016-092758

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：濱 篤知樹 HAMAJIMA, TOMOKI (JP) ; 富澤克哉 TOMIZAWA, KATSUYA (JP) ; 伊藤環 ITO, MEGURU (JP) ; 志賀英祐 SHIGA, EISUKE (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

CN 103562309A

JP 2-251518A

US 2014/0178751A1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

樹脂組成物、預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、疊層板、覆金屬箔疊層板及印刷電路板

(57)摘要

一種樹脂組成物，含有氰酸酯化合物(A)與馬來醯亞胺化合物(B)，該氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)相對於該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)之比($[\alpha/\beta]$)為 0.30 以上。

A resin composition containing a cyanate ester compound (A) and a maleimide compound (B), wherein the ratio ($[\alpha/\beta]$) of the amount of cyanate ester groups (α) in the cyanate ester compound (A) relative to the amount of maleimide groups (β) in the maleimide compound (B) is 0.30 or greater.



申請日：

IPC分類：

I731072

【發明摘要】

【中文發明名稱】 樹脂組成物、預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、疊層板、
覆金屬箔疊層板及印刷電路板

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION, PREPREG, RESIN SHEET,
LAMINATED RESIN SHEET, LAMINATE, METAL
FOIL-CLAD LAMINATE, AND PRINTED WIRING
BOARD

【中文】

一種樹脂組成物，含有氰酸酯化合物(A)與馬來醯亞胺化合物(B)，該氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)相對於該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)之比($[\alpha/\beta]$)為0.30以上。

【英文】

A resin composition containing a cyanate ester compound (A) and a maleimide compound (B), wherein the ratio ($[\alpha/\beta]$) of the amount of cyanate ester groups (α) in the cyanate ester compound (A) relative to the amount of maleimide groups (β) in the maleimide compound (B) is 0.30 or greater.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 樹脂組成物、預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、疊層板、
覆金屬箔疊層板及印刷電路板

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION, PREPREG, RESIN SHEET,
LAMINATED RESIN SHEET, LAMINATE, METAL
FOIL-CLAD LAMINATE, AND PRINTED WIRING
BOARD

【技術領域】

【0001】

本發明關於樹脂組成物、預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、疊層板、覆金屬箔疊層板、及印刷電路板。

【先前技術】

【0002】

近年，隨著廣泛使用於電子設備或通信器材、個人電腦等之半導體封裝的高機能化、小型化的發展，半導體封裝用之各零件的高積體化、高密度安裝化正日益加速中。與此同時，由於半導體元件與半導體塑膠封裝用印刷電路板間的熱膨脹率之差所產生的半導體塑膠封裝之翹曲成為問題，對此已尋求了各種對策。

【0003】

其對策之一可列舉使用在印刷電路板之絕緣層的低熱膨脹化。其係藉由使印刷電路板之熱膨脹率接近於半導體元件之熱膨脹率以抑制翹曲的方法，現在正積極研究中(例如，參照專利文獻1～3)。

【0004】

就抑制半導體塑膠封裝之翹曲的方法而言，除印刷電路板的低熱膨脹化以外，也有人研究將疊層板的剛性提高(高剛性化)、將疊層板的玻璃轉移溫度提高(高T_g化)(例如，參照專利文獻4及5)。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0005】

專利文獻1：日本特開2013-216884號公報

專利文獻2：日本專利第3173332號公報

專利文獻3：日本特開2009-035728號公報

專利文獻4：日本特開2013-001807號公報

專利文獻5：日本特開2011-178992號公報

【發明內容】

【0006】

〔發明所欲解決之課題〕

但，專利文獻1～3記載之利用習知方法所為之印刷電路板的低熱膨脹化已接近極限，難以進一步地低熱膨脹化。

【0007】

疊層板的高剛性化可藉由在疊層板所使用之樹脂組成物中高填充填料、使用氧化鋁等高彈性模量的無機填充材而達成。但，會有填料的高填充化使疊層板的成形性惡化，氧化鋁等無機填充材的使用使疊層板的熱膨脹率惡化的問題。故，疊層板的高剛性化不能充分達成半導體塑膠封裝之翹曲的抑制。

【0008】

又，利用疊層板之高T_g化的方法，可改善回流(reflow)時的彈性模量，故顯現半導體塑膠封裝之翹曲的減少效果。但，利用高T_g化的方法，由於會引起因交聯密度上升所致之吸濕耐熱性的惡化、因成形性惡化所致之孔隙(void)的產生，在要求非常高可靠性的電子材料領域中多有實用上的問題。故，期望解決該等問題的方法。

【0009】

更進一步，對於印刷電路板之絕緣層，同時要求高彈性模量維持率、高銅箔剝離強度及優異的鍍敷剝離強度。但，尚無人報導可獲得能滿足該等所有課題之硬化物的樹脂組成物。

【0010】

本發明係鑒於上述問題而進行，旨在提供能獲得銅箔剝離強度及鍍敷剝離強度優異之硬化物的樹脂組成物、及利用該樹脂組成物的預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、疊層板、覆金屬箔疊層板、及印刷電路板。

〔解決課題之手段〕

【0011】

本案發明人等為了解決上述課題而進行努力研究。其結果發現藉由使用預定量之氰酸酯化合物(A)與馬來醯亞胺化合物(B)，可解決上述問題，而完成了本發明。

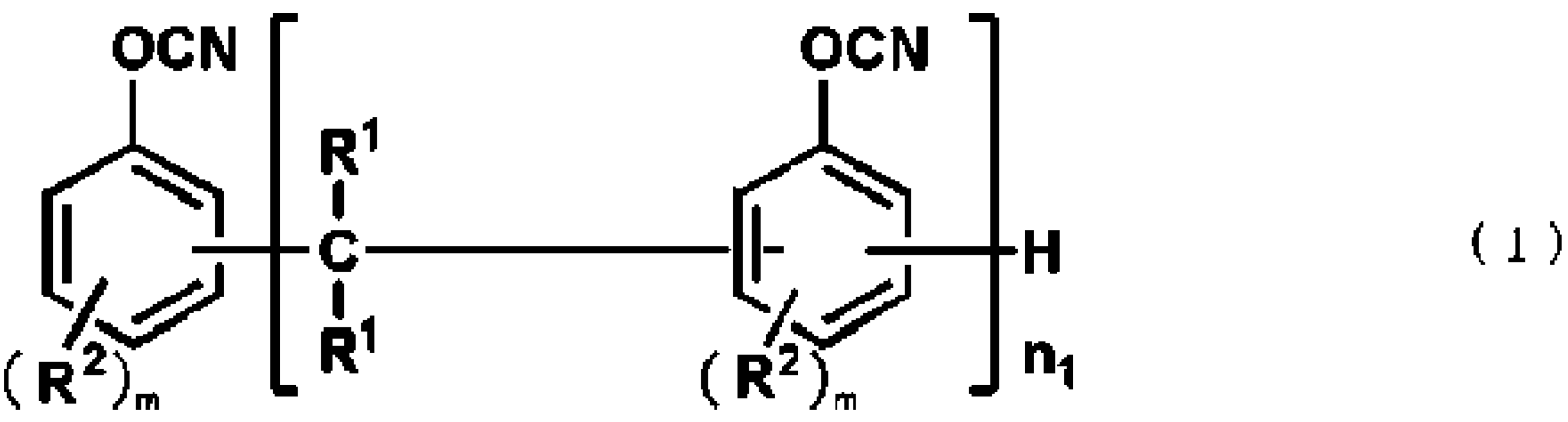
【0012】

亦即，本發明如下。

〔1〕一種樹脂組成物，含有氰酸酯化合物(A)與馬來醯亞胺化合物(B)，該氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)相對於該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)之比(〔 α/β 〕)為0.30以上。

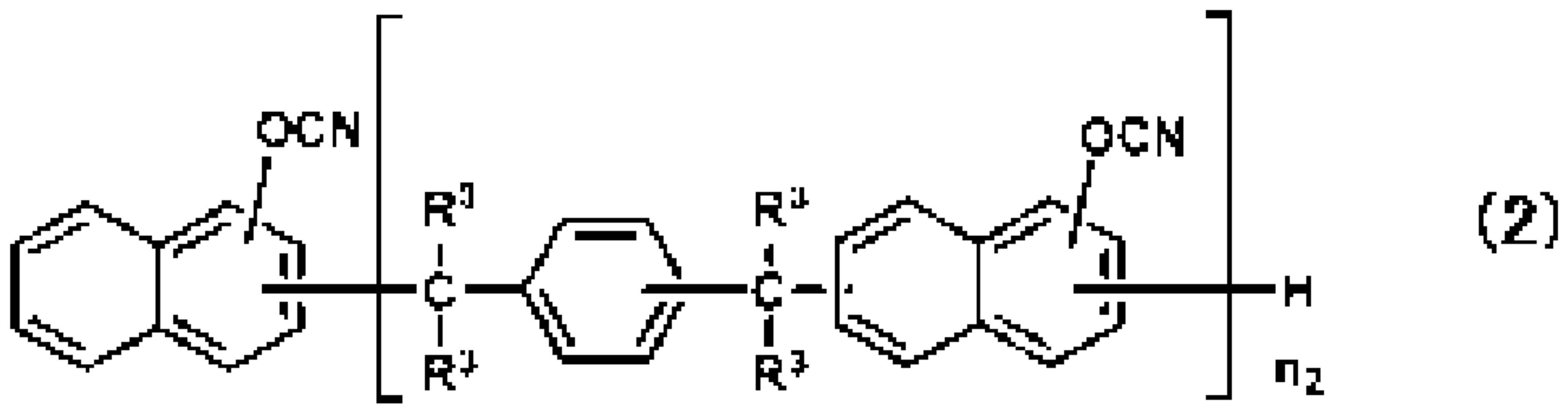
〔2〕如〔1〕之樹脂組成物，其中，該氰酸酯化合物(A)含有下列通式(1)及/或下列通式(2)表示之化合物。

〔化1〕



(式(1)中， R^1 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基， R^2 各自獨立地表示也可具有選自於由氰酸酯基、羥基及烯丙基構成之群組中之至少一者作為取代基之苯基、氫原子、烯丙基、氰酸酯基、或環氧基， n_1 為1以上之整數， m 為1~4之整數。)

〔化2〕

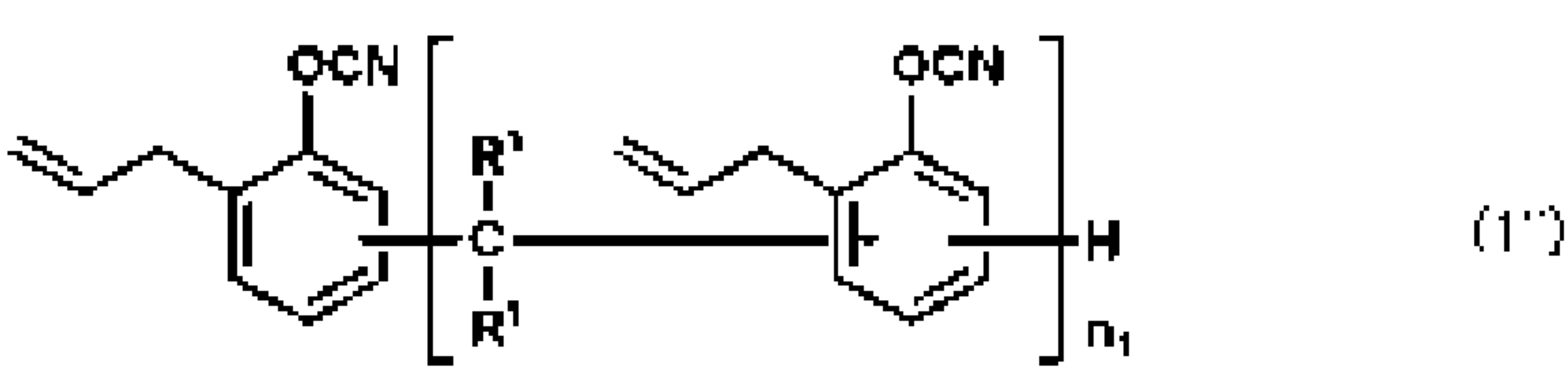


(式(2)中，R³各自獨立地表示氫原子或碳數1～4之烷基，n₂為1以上之整數。)

〔3〕如〔1〕或〔2〕之樹脂組成物，其中，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基當量為100～220g/eq.。

〔4〕如〔1〕～〔3〕中任一項之樹脂組成物，其中，該氰酸酯化合物(A)含有下列通式(1'')表示之化合物。

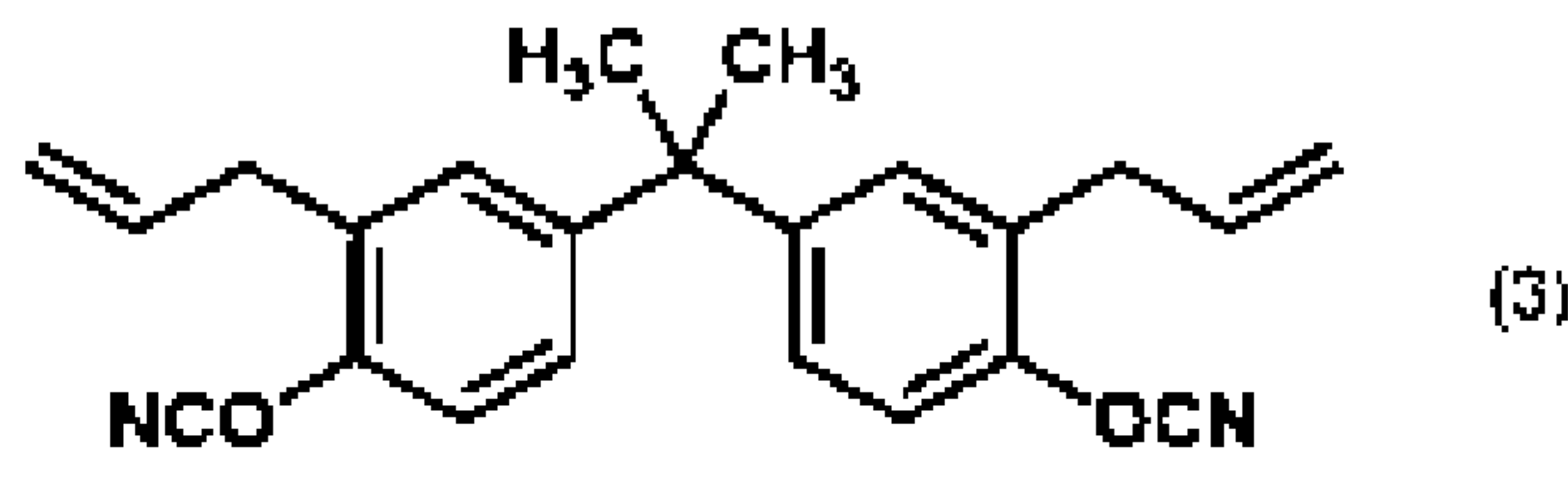
〔化3〕



(式(1'')中，R¹各自獨立地表示氫原子或碳數1～4之烷基，n₁為1以上之整數。)

〔5〕如〔1〕～〔4〕中任一項之樹脂組成物，其中，該氰酸酯化合物(A)含有下列通式(3)表示之化合物。

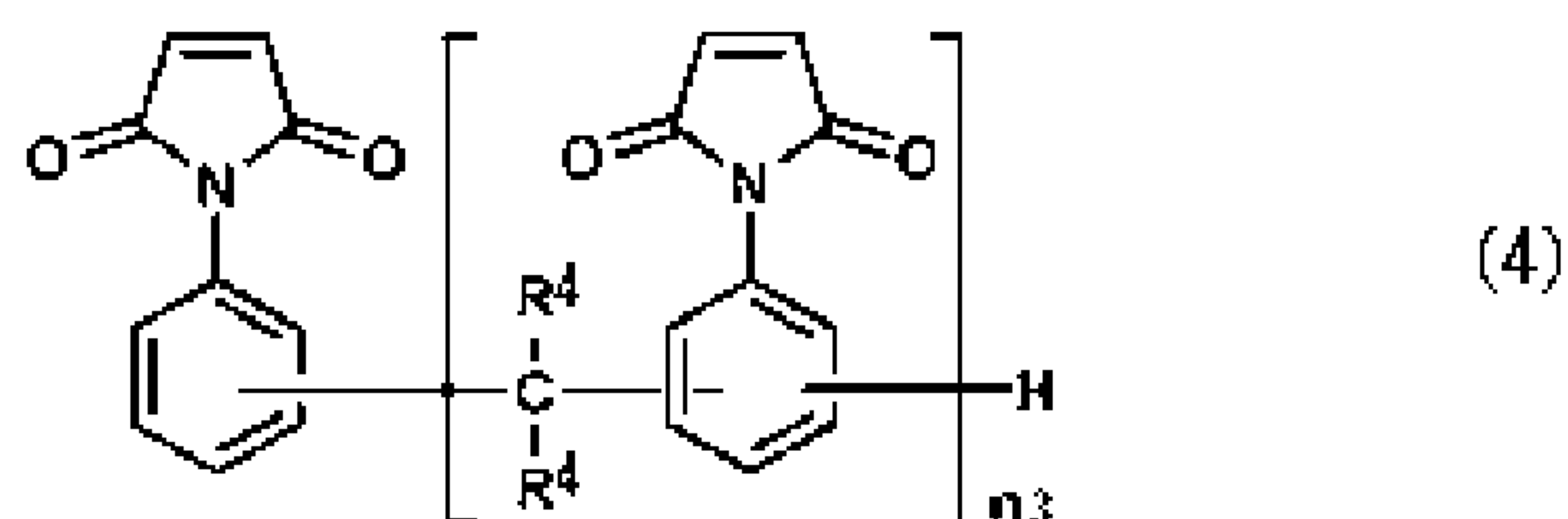
〔化4〕



〔6〕如〔1〕～〔5〕中任一項之樹脂組成物，其中，該馬來醯亞胺化合物(B)含有選自於由雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯

基}丙烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、及下式(4)表示之馬來醯亞胺化合物構成之群組中之至少1種。

〔化5〕



(式中， R^4 各自獨立地表示氫原子或甲基， n_3 表示1以上之整數。)

〔7〕如〔1〕～〔6〕中任一項之樹脂組成物，其中，該比(〔 α/β 〕)為0.45～1.0。

〔8〕如〔1〕～〔7〕中任一項之樹脂組成物，更含有無機填充材(C)。

〔9〕如〔8〕之樹脂組成物，其中，該無機填充材(C)之含量相對於樹脂固體成分100質量份為25～700質量份。

〔10〕如〔8〕或〔9〕之樹脂組成物，其中，該無機填充材(C)含有選自於由二氧化矽、軟水鋁石、及氧化鋁構成之群組中之至少1種。

〔11〕一種預浸體，具有：基材、及含浸或塗佈於該基材之如〔1〕～〔10〕中任一項之樹脂組成物。

〔12〕一種樹脂片，係將如〔1〕～〔10〕中任一項之樹脂組成物成形為片狀而成。

〔13〕一種疊層樹脂片，具有：片基材、及配置在該片基材之單面或兩面之如〔1〕～〔10〕中任一項之樹脂組成物。

〔14〕一種疊層板，具有1片以上之選自於由如〔11〕之預浸體、如〔12〕之樹脂片、及如〔13〕之疊層樹脂片構成之群組中之至少1種。

〔15〕一種覆金屬箔疊層板，具有：選自於由如〔11〕之預浸體、如〔12〕之樹脂片、及如〔13〕之疊層樹脂片構成之群組中之至少1種；及配置在該預浸體、該樹脂片、及該疊層樹脂片之單面或兩面之金屬箔。

〔16〕一種印刷電路板，具有絕緣層及形成在該絕緣層之單面或兩面之導體層，該絕緣層含有如〔1〕～〔10〕中任一項之樹脂組成物。

〔發明之效果〕

【0013】

根據本發明，可提供能獲得銅箔剝離強度及鍍敷剝離強度優異之硬化物的樹脂組成物、及利用該樹脂組成物的預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、疊層板、覆金屬箔疊層板、及印刷電路板。

【實施方式】

【0014】

以下，針對實施本發明之形態(以下，稱為「本實施形態」。)進行詳細說明，但本發明並不限定於此，在不脫離其要旨的範圍內可進行各種變形。

【0015】

〔樹脂組成物〕

本實施形態之樹脂組成物含有氰酸酯化合物(A)與馬來醯亞胺化合物(B)，該氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)相對於該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)之比(〔 α/β 〕)為0.30以上。

【0016】

〔氰酸酯化合物(A)〕

就氰酸酯化合物(A)而言，只要是具有至少1個氰酸酯基的化合物即可，並無特別限定。氰酸酯化合物(A)可具有氰酸酯基以外之反應性官能基，也可不具氰酸酯基以外之反應性官能基。

【0017】

氰酸酯基以外之反應性官能基並無特別限定，例如，可列舉烯丙基、羥基、環氧基、胺基、異氰酸酯基、環氧丙基及磷酸基。其中，宜為選自於由烯丙基、羥基及環氧基構成之群組中之至少一者較佳，烯丙基更佳。藉由具有如此之反應性官能基，樹脂組成物之彎曲強度及彎曲彈性模量、玻璃轉移溫度、熱膨脹率有更為改善的傾向。

【0018】

氰酸酯化合物(A)可1種單獨使用，亦可將2種以上併用。併用2種以上時，可將具有氰酸酯以外之反應性官能基者與不具氰酸酯以外之反應性官能基者併用，亦可將2種以上具有氰酸酯基以外之反應性取代基的物質併用。此時，氰酸酯基以外之反應性官能基可相同也可不同。其中，氰酸酯化合物(A)宜至少包含具有氰酸酯基以外之反應性官能基的氰酸酯化合物較佳。藉由使用如此之氰酸酯化合物(A)，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

【0019】

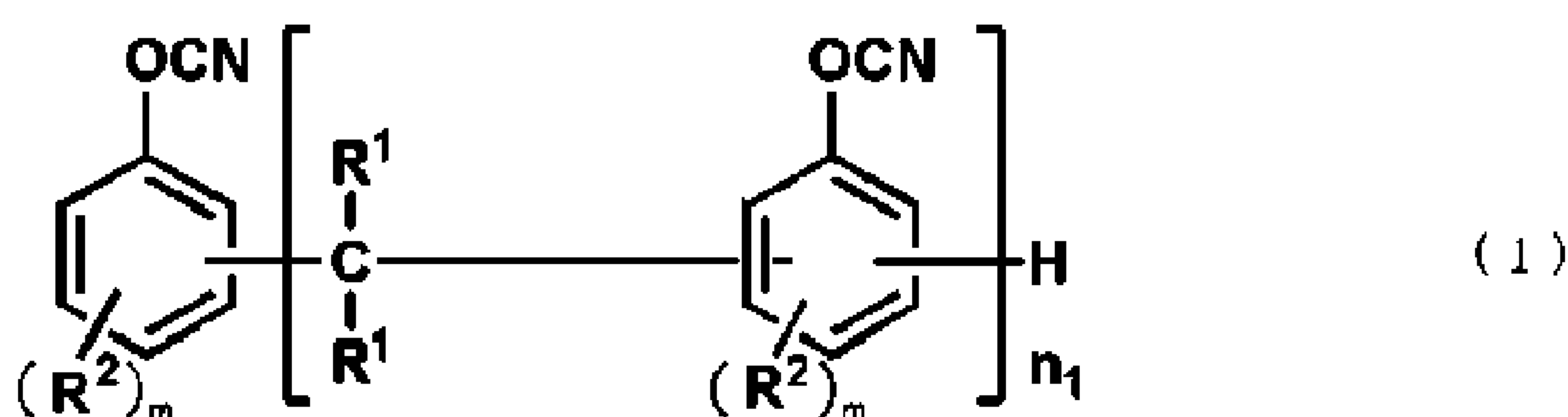
如上述之氰酸酯化合物(A)並無特別限定，例如，可列舉下列通式(1)表示之化合物、下列通式(2)表示之化合物(萘酚芳烷基型氰酸酯)、酚醛清漆型氰酸酯、聯苯芳烷基型氰酸酯、雙(3,5-二甲基4-氰氧基苯基)甲烷、雙(4-氰氧基苯基)甲烷、1,3-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基苯、1,3,5-三氰氧基苯、1,3-二氰氧基萘、1,4-

二氰氧基萘、1,6-二氰氧基萘、1,8-二氰氧基萘、2,6-二氰氧基萘、2,7-二氰氧基萘、1,3,6-三氰氧基萘、4,4'-二氰氧基聯苯、雙(4-氰氧基苯基)醚、雙(4-氰氧基苯基)硫醚、雙(4-氰氧基苯基)砜、及2,2'-雙(4-氰氧基苯基)丙烷；該等氰酸酯之預聚物。該等可1種單獨使用，亦可將2種以上併用。其中，下列通式(1)表示之化合物、下列通式(2)表示之化合物為更佳。

【0020】

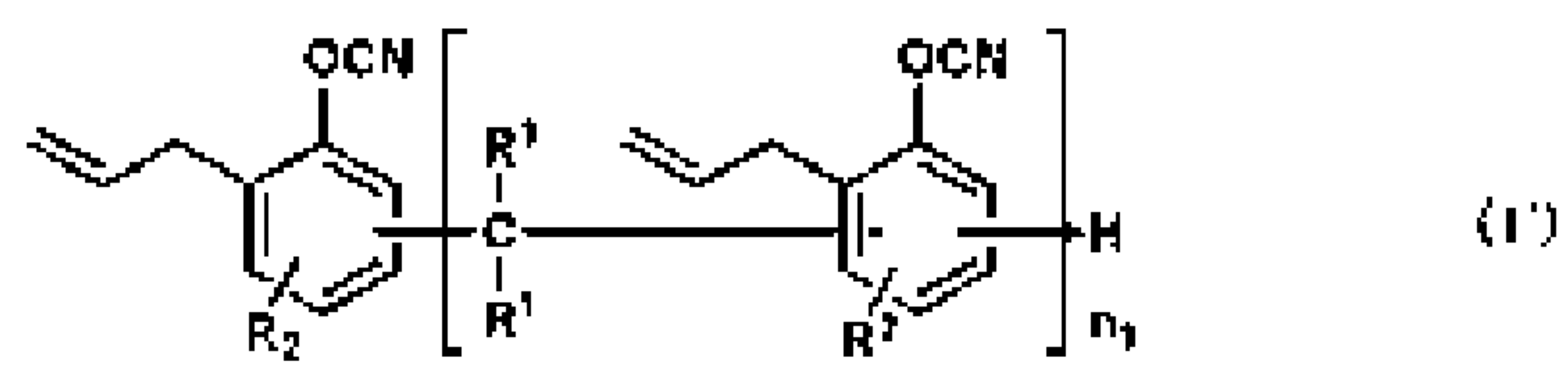
上述氰酸酯化合物(A)中，具有氰酸酯基以外之反應性官能基的化合物並無特別限定，例如，宜為下列通式(1)表示之化合物較佳，下列通式(1')表示之化合物更佳，下列通式(1'')表示之化合物尤佳。藉由包含如此之氰酸酯化合物(A)，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

〔化6〕



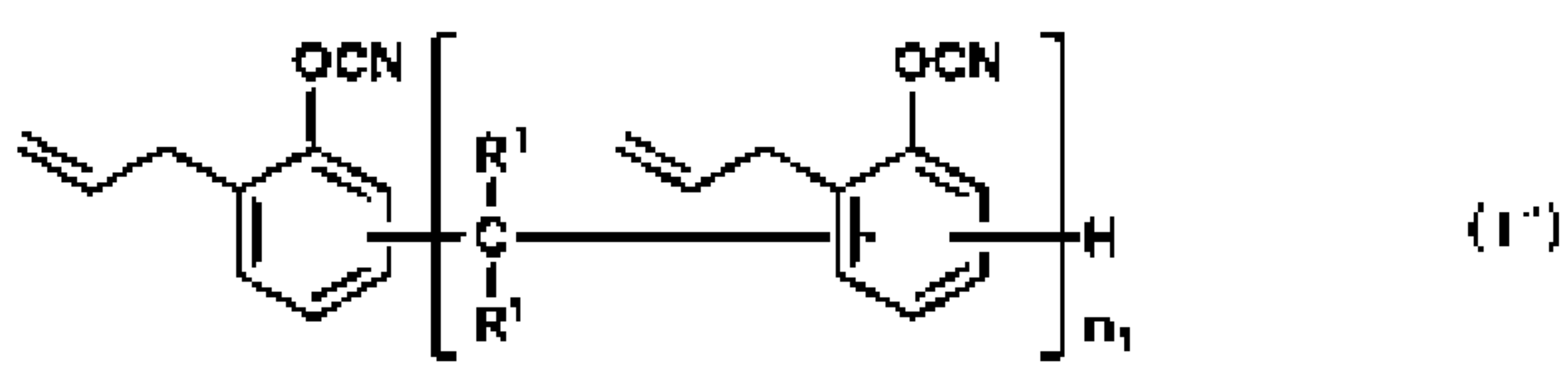
(式(1)中， R^1 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基， R^2 各自獨立地表示也可具有選自於由氰酸酯基、羥基及烯丙基構成之群組中之至少一者作為取代基之苯基、氫原子、烯丙基、氰酸酯基、或環氧基， n_1 為1以上之整數， m 為1~4之整數。)

[化7]



(式(1'))中， R^1 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基， R^2 各自獨立地表示也可具有選自於由氰酸酯基、羥基及烯丙基構成之群組中之至少一者作為取代基之苯基、氫原子、烯丙基、氰酸酯基、或環氧基， n_1 為1以上之整數。)

[化8]



(式(1''))中， R^1 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基， n_1 為1以上之整數。)

【0021】

式(1)中， R^1 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，較佳為表示氫原子、甲基，更佳為表示甲基。又， R^2 各自獨立地表示也可具有選自於由氰酸酯基、羥基及烯丙基構成之群組中之至少一者作為取代基之苯基、氫原子、烯丙基、氰酸酯基、或環氧基，較佳為表示氫原子或烯丙基。進一步， n_1 為1以上之整數，較佳為1~10之整數，更佳為1~5之整數。又， m 為1~4之整數，較佳為1~2之整數。

【0022】

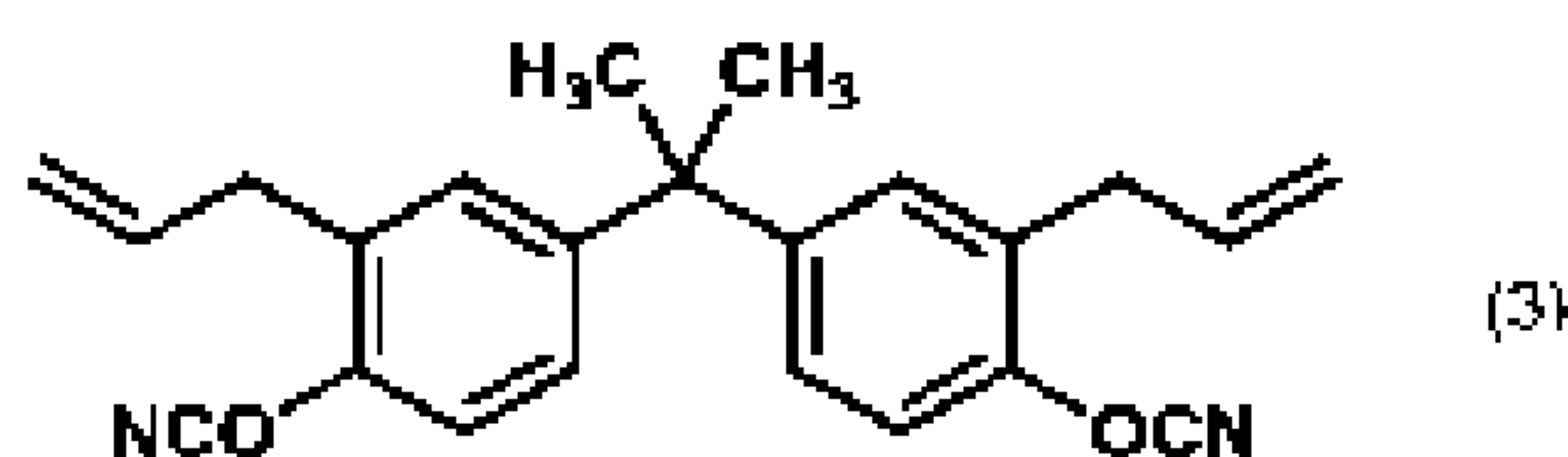
式(1')及(1'')中， R^1 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，較佳為表示氫原子、甲基，更佳為表示甲基。藉由使用 R^1 為甲基之具有雙酚A骨架的化合物，銅箔剝離、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度有更為改善的傾向。又，藉由進一步

具有烯丙基，可撓性與成形性亦有更為改善的傾向。進一步，式(1')及(1'')中， n_1 為1以上之整數，較佳為1~10之整數，更佳為1~5之整數，尤佳為1。

【0023】

通式(1'')表示之化合物並無特別限定，例如，宜為下式(3)表示之化合物更佳。藉由包含如此之氰酸酯化合物(A)，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率、可撓性、成形性有更為改善的傾向。

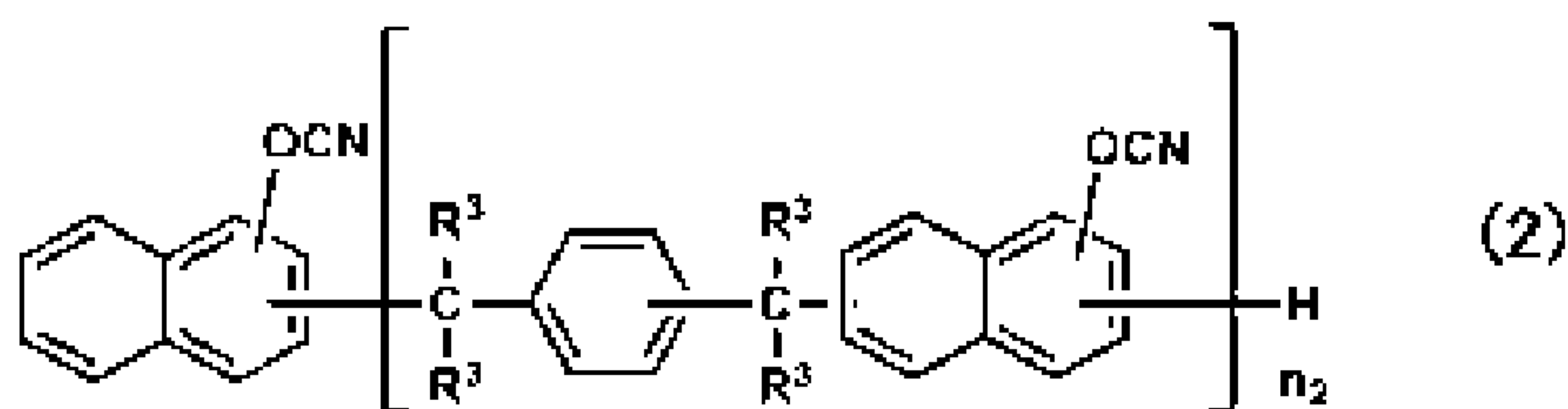
〔化9〕



【0024】

另一方面，上述氰酸酯化合物(A)中，不具氰酸酯基以外之反應性官能基的化合物並無特別限定，例如，宜為下列通式(2)表示之化合物較佳。藉由包含如此之氰酸酯化合物(A)，獲得之硬化物的銅箔剝離強度及鍍敷剝離強度有更為改善的傾向。

〔化10〕



(式(2)中， R^3 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基， n_2 為1以上之整數。)

【0025】

式(2)中， R^3 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，較佳為表示氫原子。

又， n_2 為1以上之整數，較佳為1~10之整數，更佳為1~5之整數。

【0026】

氰酸酯化合物(A)1分子中之氰酸酯基數並無特別限定，較佳為1~50，更佳為2~12，尤佳為2~6。藉由氰酸酯化合物(A)1分子中之氰酸酯基數為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

【0027】

又，氰酸酯化合物(A)1分子中之氰酸酯基以外之反應性官能基數並無特別限定，較佳為1~50，更佳為2~12，尤佳為2~6。藉由氰酸酯化合物(A)1分子中之氰酸酯基以外之反應性官能基數為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

【0028】

氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)並無特別限定，較佳為0.075~0.5，更佳為0.085~0.4，尤佳為0.095~0.3。藉由氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。就氰酸酯基量(α)而言，可將氰酸酯化合物(A)相對於樹脂固體成分100質量份之含量(質量份)除以氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基當量而求得。此外，本案說明書中，除非另有說明，「樹脂固體成分」係指樹脂組成物中之不包括溶劑及無機填充材(C)的成分，「樹脂固體成分100質量份」係指樹脂組成物中之不包括溶劑及無機填充材(C)之成分的合計為100質量份。

【0029】

氰酸酯化合物(A)之含量並無特別限定，相對於樹脂固體成分100質量份較佳為10～65質量份，更佳為15～60質量份，尤佳為15～55質量份。藉由氰酸酯化合物(A)之含量為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

【0030】

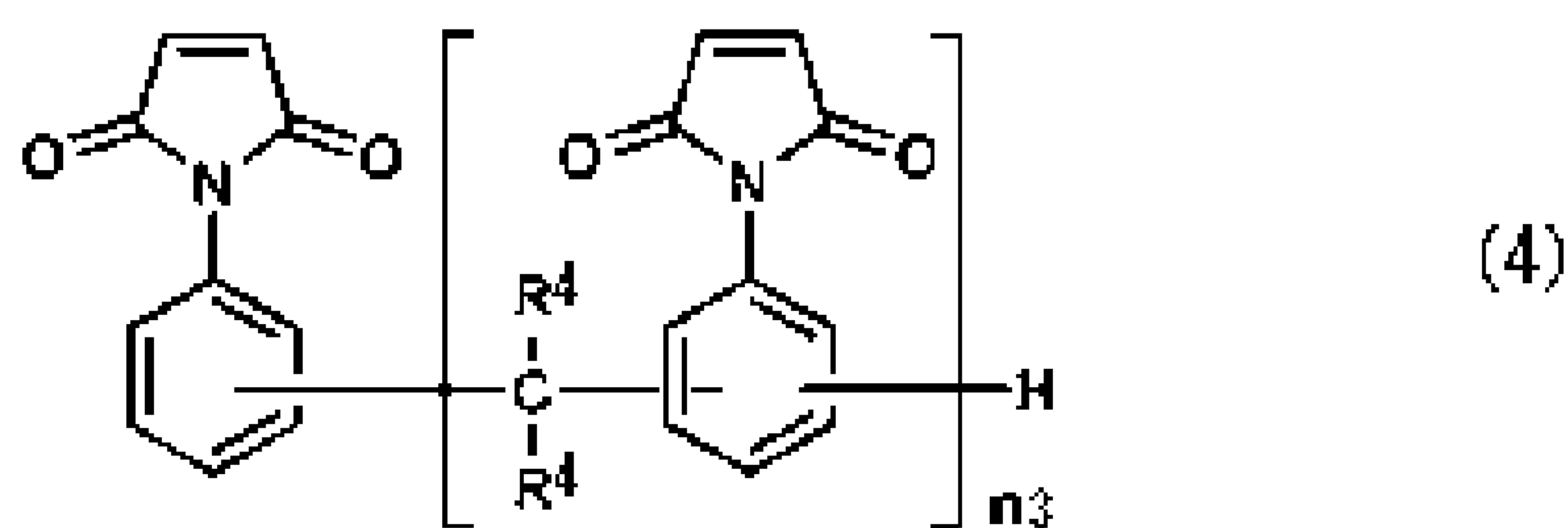
氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基當量較佳為100～290g/eq.，更佳為120～270g/eq.，尤佳為150～220g/eq.。藉由氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基當量為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度有更為改善的傾向。

【0031】

〔馬來醯亞胺化合物(B)〕

就馬來醯亞胺化合物(B)而言，只要是在分子中具有1個以上之馬來醯亞胺基的化合物即可，並無特別限定，例如，可列舉N-苯基馬來醯亞胺、N-經基苯基馬來醯亞胺、雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基}丙烷、雙(3,5-二甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3,5-二乙基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、下式(4)表示之馬來醯亞胺化合物、該等馬來醯亞胺化合物之預聚物、或馬來醯亞胺化合物與胺化合物之預聚物。其中，宜為選自於由雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基}丙烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、及下式(4)表示之馬來醯亞胺化合物構成之群組中之至少1種較佳。藉由包含如此之馬來醯亞胺化合物(B)，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。又，上述中，考量高玻璃轉移溫度(高T_g)的觀點，下式(4)表示之馬來醯亞胺化合物為更佳。

〔化11〕



(式中， R^4 各自獨立地表示氫原子或甲基， n_3 表示1以上之整數。)

【0032】

式(4)中， R^4 表示氫原子或甲基，較佳為表示氫原子。又，式(4)中， n_3 表示1以上之整數。 n_3 較佳為10以下，更佳為7以下。

【0033】

馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)並無特別限定，較佳為0.175～0.6，更佳為0.185～0.5，尤佳為0.195～0.4。藉由馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。馬來醯亞胺基量(β)，可藉由將馬來醯亞胺化合物(B)相對於樹脂固體成分100質量份之含量(質量份)除以馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基當量而求得。

【0034】

馬來醯亞胺化合物(B)之含量並無特別限定，相對於樹脂固體成分100質量份較佳為30～80質量份，更佳為35～75質量份，尤佳為40～72質量份。藉由馬來醯亞胺化合物(B)之含量為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

【0035】

馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基當量較佳為100~350g/eq.，更佳為150~300g/eq.。藉由馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基當量為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

【0036】

本實施形態之樹脂組成物中，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)相對於馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)之比($[\alpha/\beta]$)為0.30以上，較佳為0.30~2.0，更佳為0.40~1.1，特佳為0.45~1.0。藉由比($[\alpha/\beta]$)為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

【0037】

〔無機填充材(C)〕

本實施形態之樹脂組成物可進一步包含無機填充材(C)。無機填充材(C)並無特別限定，例如，可列舉天然二氧化矽、熔融二氧化矽、合成二氧化矽、非晶二氧化矽、AEROSIL、中空二氧化矽等二氧化矽類；白碳等矽化合物；鈦白、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋯等金屬氧化物；氮化硼、凝聚氮化硼、氮化矽、氮化鋁等金屬氮化物；硫酸鋇等金屬硫酸化物；氫氧化鋁、氫氧化鋁加熱處理品(將氫氧化鋁進行加熱處理並減少一部分結晶水者)、軟水鋁石、氫氧化鎂等金屬水合物；氧化鋁、鋁酸鋅等鋁化合物；硼酸鋅、錫酸鋅等鋅化合物；氧化鋁、黏土、高嶺土、滑石、煅燒黏土、煅燒高嶺土、煅燒滑石、雲母、E-玻璃、A-玻璃、NE-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、M-玻璃G20、玻璃短纖維(包

括E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等玻璃微粉末類。)、中空玻璃、球狀玻璃等。無機填充材(C)可1種單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0038】

其中，宜包含選自於由二氧化矽、軟水鋁石、及氧化鋁構成之群組中之至少1種較佳。藉由使用如此之無機填充材(C)，彎曲強度及彎曲彈性模量、熱膨脹率有更為改善的傾向。

【0039】

無機填充材(C)之含量，相對於樹脂固體成分100質量份較佳為25～700質量份，更佳為50～500質量份，尤佳為75～300質量份。藉由無機填充材(C)之含量為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度有更為改善的傾向。

【0040】

〔矽烷偶聯劑及濕潤分散劑〕

本實施形態之樹脂組成物可進一步包含矽烷偶聯劑、濕潤分散劑。藉由包含矽烷偶聯劑、濕潤分散劑，上述無機填充材(C)的分散性、樹脂成分、無機填充材(C)及後述基材的黏著強度有更為改善的傾向。

【0041】

就矽烷偶聯劑而言，只要是一般使用在無機物之表面處理的矽烷偶聯劑即可，並無特別限定，例如，可列舉 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷系化合物； γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷系化合物； γ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等丙烯酸矽烷系化合物；N- β -(N-乙烯基苄基胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽等陽離子矽烷系

化合物；苯基矽烷系化合物等。矽烷偶聯劑可1種單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0042】

濕潤分散劑只要是使用在塗料用之分散穩定劑即可，並無特別限定，例如，可列舉BYK-Japan(股)製的DISPER-110、111、118、180、161、BYK-W996、W9010、W903等。

【0043】

〔其他樹脂等〕

本實施形態之樹脂組成物，必要時可進一步含有環氧樹脂(D)、經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)、胺改性聚矽氧化合物(F)。藉由包含如此之其他樹脂等，有銅箔剝離強度、彎曲強度、彎曲彈性模量更為改善，線熱膨脹率降低的傾向。

【0044】

〔環氧樹脂(D)〕

本實施形態之樹脂組成物可進一步包含環氧樹脂(D)。藉由進一步包含環氧樹脂(D)，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。此外，氰酸酯化合物(A)具有環氧基的情況下，使用環氧樹脂(D)時，會將環氧樹脂(D)稱為具有環氧基之氰酸酯化合物(A)以外的化合物。

【0045】

環氧樹脂(D)只要是在1分子中具有2個以上之環氧基的化合物即可，並無特別限定，例如，可列舉雙酚A型環氧樹脂、雙酚E型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、

雙酚S型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、3官能苯酚型環氧樹脂、4官能苯酚型環氧樹脂、環氧丙酯型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、芳烷基酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、多元醇型環氧樹脂、含異氰脲酸酯環之環氧樹脂、或該等之鹵化物。其中，宜為選自於由萘酚芳烷基型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂及萘型環氧樹脂構成之群組中之至少一者較佳。

【0046】

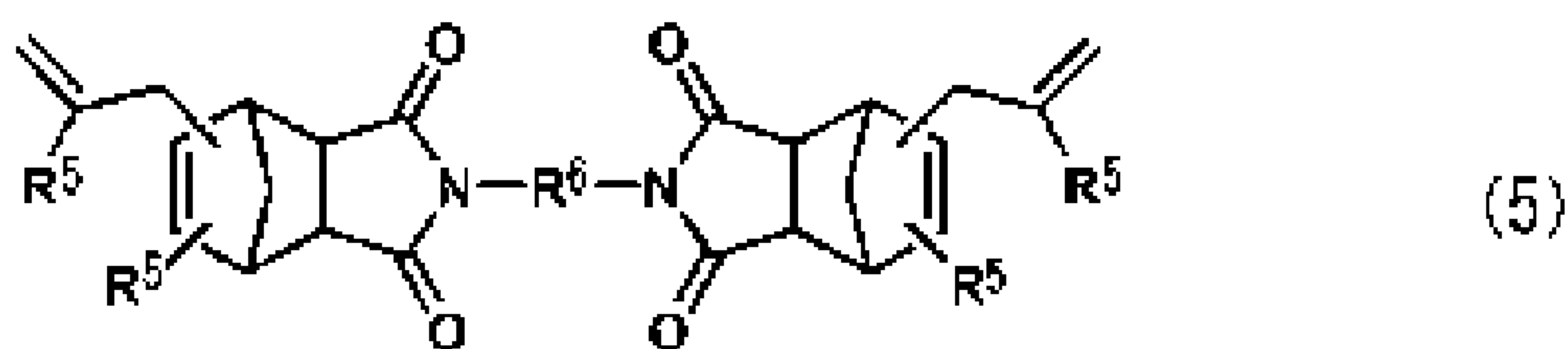
環氧樹脂(D)之含量，相對於樹脂固體成分100質量份較佳為2.5～20質量份，更佳為5.0～17.5質量份，尤佳為7.5～15質量份。藉由環氧樹脂(D)之含量為上述範圍內，獲得之硬化物的柔軟性、銅箔剝離強度、耐化學性、及耐除膠渣性(desmear resistance)有更為改善的傾向。

【0047】

〔經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)〕

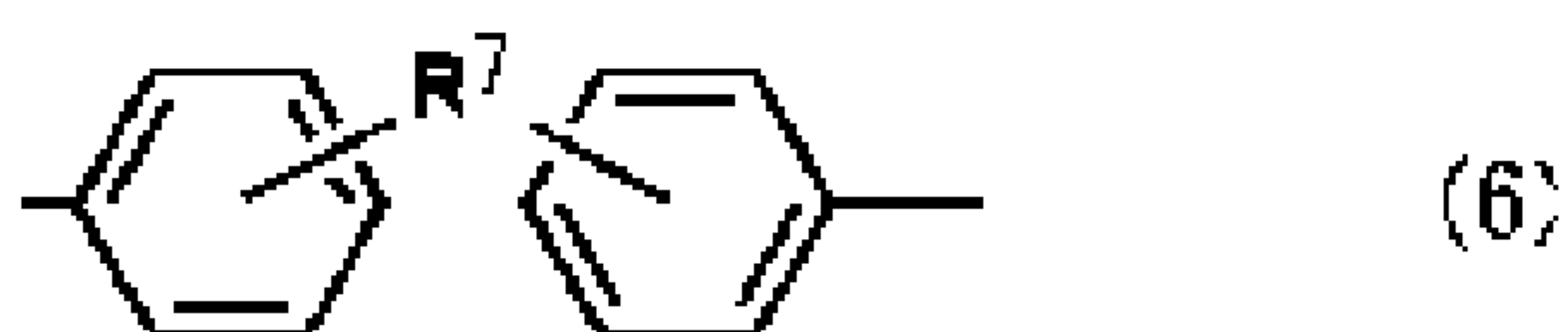
經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)，只要是在分子中具有1個以上之經烯基取代之納迪克醯亞胺基的化合物即可，並無特別限定。其中，宜為下式(5)表示之化合物較佳。藉由使用如此之經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)，獲得之硬化物的銅箔剝離強度、鍍敷剝離強度、玻璃轉移溫度、及彈性模量維持率有更為改善的傾向。

〔化12〕



(式中， R^5 各自獨立地表示氫原子、或碳數1~6之烷基， R^6 表示碳數1~6之伸烷基、伸苯基、伸聯苯基、伸萘基、或下式(6)或(7)表示之基團。)

〔化13〕



(式中， R^7 表示亞甲基、異亞丙基、或CO、O、S、或SO₂表示之取代基。)

〔化14〕

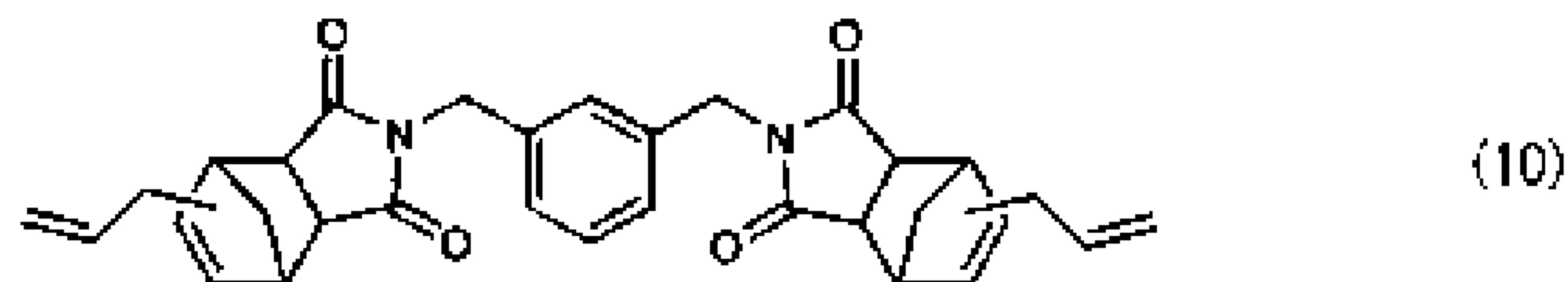
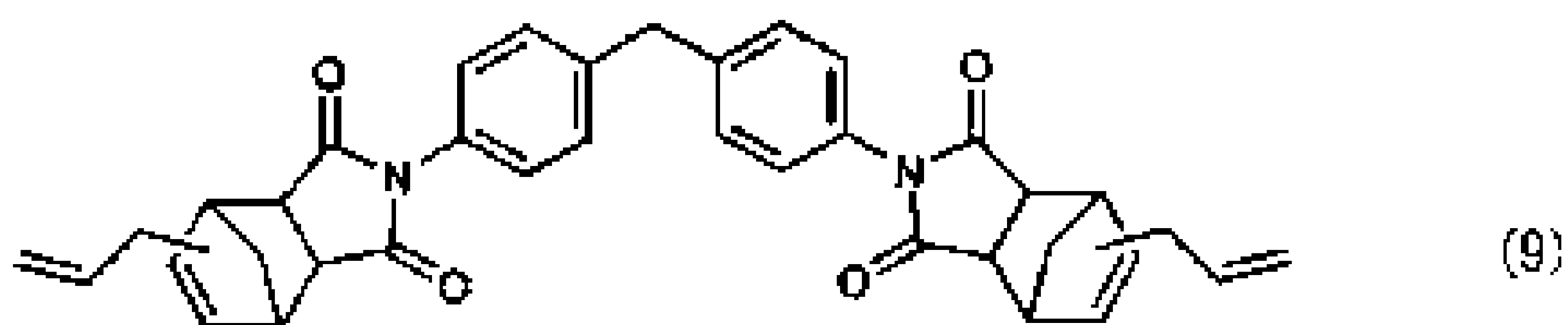


(式中， R^8 各自獨立地表示碳數1~4之伸烷基、或碳數5~8之環伸烷基。)

【0048】

經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)宜為下式(9)及/或(10)表示之化合物較佳。藉由使用如此之經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)，有獲得之硬化物的熱膨脹率更為降低，耐熱性更為改善的傾向。

〔化15〕



【0049】

另外，經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)也可使用市售品。市售品並無特別限定，例如，可列舉BANI-M(丸善石油化學(股)製，式(9)表示之化合物)、BANI-X(丸善石油化學(股)製，式(10)表示之化合物)等。該等可使用1種，亦可將2種以上組合使用。

【0050】

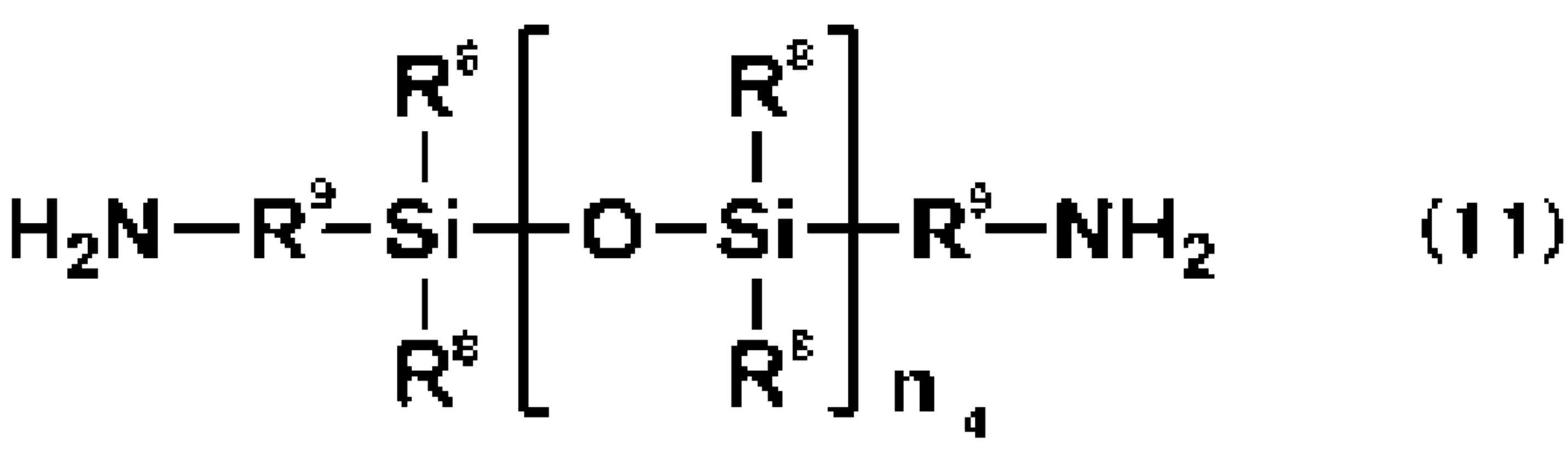
經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)之含量並無特別限定，相對於樹脂固體成分100質量份較佳為20～45質量份，更佳為25～40質量份，尤佳為30～35質量份。藉由經烯基取代之納迪克醯亞胺化合物(E)之含量為上述範圍內，獲得之硬化物的銅箔剝離強度及鍍敷剝離強度有更為改善的傾向。

【0051】

〔胺改性聚矽氧化合物(F)〕

胺改性聚矽氧化合物(F)只要是在分子中具有1個以上之胺基的化合物即可，並無特別限定。其具體例可列舉下列通式(11)表示之化合物。

〔化16〕



【0052】

式(11)中， R^8 各自獨立地表示氫原子、甲基或苯基，其中，甲基為較佳。 R^9 各自獨立地表示單鍵、碳數1～8之伸烷基及/或伸芳基。 R^9 亦可為碳數1～8之伸烷基與伸芳基連接並形成2價基者。其中， R^9 宜為碳數2～4之伸烷基較佳。式(11)中， n_4 各自獨立地表示1以上之整數。

【0053】

胺改性聚矽氧化合物(F)之胺基當量宜為130～6000較佳，400～3000更佳，600～2500尤佳。藉由使用如此之胺改性聚矽氧化合物(F)，可獲得彈性模量維持率良好、熱膨脹率更低之樹脂組成物。

【0054】

胺改性聚矽氧化合物(F)之含量並無特別限定，相對於樹脂固體成分100質量份較佳為1～40質量份，更佳為3～30質量份，尤佳為5～20質量份。藉由胺改性聚矽氧化合物(F)之含量為上述範圍內，獲得之硬化物的彈性模量維持率、熱膨脹率有更為改善的傾向。

【0055】

〔硬化促進劑〕

本實施形態之樹脂組成物可進一步包含硬化促進劑。硬化促進劑並無特別限定，例如，可列舉三苯基咪唑、過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧化乙醯、

過氧化對氯苯甲醯、二過酞酸二第三丁酯等有機過氧化物；偶氮雙腈等偶氮化合物；N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、2-N-乙基苯胺基乙醇、三-正丁胺、吡啶、喹啉、N-甲基咪啉、三乙醇胺、三乙二胺、四甲基丁二胺、N-甲基哌啶等3級胺類；苯酚、二甲酚、甲酚、間苯二酚、兒茶酚等酚類；環烷酸鉛、硬脂酸鉛、環烷酸鋅、辛酸鋅、油酸錫、蘋果酸二丁基錫、環烷酸錳、環烷酸鈷、乙醯基丙酮鐵等有機金屬鹽；將該等有機金屬鹽溶解於苯酚、雙酚等含羥基之化合物而得者；氯化錫、氯化鋅、氯化鋁等無機金屬鹽；二辛基氧化錫、其他烷基錫、烷基氧化錫等有機錫化合物等。該等中，三苯基咪唑促進硬化反應，有玻璃轉移溫度、熱膨脹率優異的傾向，故特佳。

【0056】

〔溶劑〕

本實施形態之樹脂組成物可進一步包含溶劑。藉由包含溶劑，樹脂組成物之製備時之黏度降低，操作性更為改善，同時於後述基材的含浸性有更為改善的傾向。

【0057】

溶劑只要是可溶解樹脂組成物中之樹脂成分的一部分或全部者即可，並無特別限定，例如，可列舉丙酮、甲乙酮、甲基賽珞蘇等酮類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；二甲基甲醯胺等醯胺類；丙二醇單甲醚及其乙酸酯等。溶劑可1種單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0058】

〔玻璃轉移溫度(T_g)〕

本實施形態之樹脂組成物之玻璃轉移溫度較佳為270～360℃，更佳為290～355℃，尤佳為310～350℃。玻璃轉移溫度可利用實施例記載之方法進行測定。

【0059】

〔彈性模量維持率〕

本實施形態之樹脂組成物的彈性模量維持率較佳為75～99%，更佳為80～95%，尤佳為85～95%。「彈性模量維持率」，係依照JIS規格C6481測定27℃及260℃之彎曲彈性模量，並根據下式算出獲得之27℃之彎曲彈性模量(a)與260℃之熱時彎曲彈性模量(b)的差而得。此外，彈性模量維持率優異，係指例如於27℃之彎曲彈性模量與於260℃之彎曲彈性模量(熱時彈性模量)的差較小。

$$\text{彈性模量維持率} = \left[(b)/(a) \right] \times 100$$

【0060】

〔樹脂組成物的製造方法〕

本實施形態之樹脂組成物的製造方法並無特別限定，例如，可列舉將各成分按照順序摻合至溶劑中，並充分攪拌的方法。此時，為了使各成分均勻溶解或分散，可進行攪拌、混合、混練處理等公知的處理。具體而言，藉由使用附設有具適當攪拌能力之攪拌機的攪拌槽進行攪拌分散處理，可改善無機填充材(C)相對於樹脂組成物的分散性。上述攪拌、混合、混練處理，例如可使用球磨機、珠磨機等以混合為目的的裝置、或公轉或自轉型混合裝置等公知的裝置適當進行。

【0061】

又，本實施形態之樹脂組成物之製備時，視需要可使用有機溶劑。關於有機溶劑的種類，只要是可溶解樹脂組成物中之樹脂者即可，並無特別限定。其具體例如上述。

【0062】

〔用途〕

本實施形態之樹脂組成物可理想地用作預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、疊層板、覆金屬箔疊層板、或印刷電路板。以下，針對預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、疊層板、覆金屬箔疊層板、或印刷電路板進行說明。

【0063】

〔預浸體〕

本實施形態之預浸體具有：基材、及含浸或塗佈於該基材之上述樹脂組成物。預浸體的製造方法可依照常法進行，並無特別限定。例如，藉由將本實施形態之樹脂成分含浸或塗佈於基材，然後在100～200℃之乾燥機中加熱1～30分鐘等使其半硬化(B階段化)，可製作本實施形態之預浸體。

【0064】

樹脂組成物(包含無機填充材(C)。)之含量，相對於預浸體之總量較佳為30～90質量%，更佳為35～85質量%，尤佳為40～80質量%。藉由樹脂組成物之含量為上述範圍內，成形性有更為改善的傾向。

【0065】

基材並無特別限定，可依目的之用途、性能適當選用在各種印刷電路板材料中使用的公知品。構成基材之纖維的具體例並無特別限定，例如，可列舉E玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃、球狀玻璃、NE玻璃、L玻璃、T玻璃等玻璃纖維；

石英等玻璃以外之無機纖維；聚對伸苯基對苯二甲醯胺(Kevlar(註冊商標)，杜邦(股)公司製)、共聚對伸苯·3,4'氧基二伸苯·對苯二甲醯胺(Technora(註冊商標)，Teijin technoproducts(股)公司製)等全芳香族聚醯胺；2,6-羥基萘甲酸(naphthoic acid)·對羥基苯甲酸(Vectran(註冊商標)，可樂麗(股)公司製)、Zxion(註冊商標，KB SEIREN製)等聚酯；聚對伸苯基苯并噁唑(Zylon(註冊商標)，東洋紡(股)公司製)、聚醯亞胺等有機纖維。該等中，考量低熱膨脹率的觀點，宜為選自於由E玻璃布、T玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布、及有機纖維構成之群組中之至少1種較佳。該等基材可1種單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0066】

基材的形狀並無特別限定，例如，可列舉織布、不織布、粗紗、切股氈、表面氈等。織布的織法並無特別限定，例如，平織、斜子織(basket weave)、斜紋織(twill weave)等為已知，可從該等公知者依目的之用途、性能適當選擇使用。又，可理想地使用將該等予以開纖處理而得者、以矽烷偶聯劑等進行表面處理而得之玻璃織布。基材之厚度、質量並無特別限定，通常可理想地使用0.01～0.3mm左右者。尤其，考量強度與吸水性的觀點，基材宜為厚度200μm以下、質量250g/m²以下之玻璃織布較佳，由E玻璃、S玻璃、及T玻璃之玻璃纖維構成的玻璃織布更佳。

【0067】

〔樹脂片〕

本實施形態之樹脂片係將上述樹脂組成物成形為片狀而成。樹脂片的製造方法可依照常法進行，並無特別限定。例如，可列舉下列疊層樹脂片的製法中，將本實施形態之樹脂組成物溶解於溶劑而得之溶液塗佈在片基材上並使其乾

燥，然後將片基材從疊層樹脂片剝離或蝕刻的方法。此外，藉由將上述本實施形態之樹脂組成物溶解於溶劑而得之溶液提供給具有片狀之孔穴(cavity)的模具內，並進行乾燥等而形成片狀，亦可不使用片基材而獲得單層樹脂片(樹脂片)。

【0068】

〔疊層樹脂片〕

本實施形態之疊層樹脂片具有：片基材、及疊層在該片基材之單面或兩面之上述樹脂組成物。疊層樹脂片係作為薄片化的一種方式使用，例如可於金屬箔、膜等支持體直接塗佈使用在預浸體等之熱硬化性樹脂(包括無機填充材)，並進行乾燥而製造。

【0069】

片基材並無特別限定，可使用在各種印刷電路板材料中使用的公知品。例如可列舉聚醯亞胺膜、聚醯胺膜、聚酯膜、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)膜、聚丙烯(PP)膜、聚乙烯(PE)膜、鋁箔、銅箔、金箔等。其中，電解銅箔、PET膜為較佳。

【0070】

就塗佈方法而言，例如，可列舉將本實施形態之樹脂組成物溶解於溶劑得到之溶液利用塗佈棒、模塗機、刮刀、貝克塗抹機等塗佈在片基材上的方法。

【0071】

就疊層樹脂片而言，宜為將上述樹脂組成物塗佈於片基材後，使其半硬化(B階段化)而得者較佳。具體而言，例如，可列舉以下的方法等：將上述樹脂組成物塗佈於銅箔等片基材後，藉由在100～200℃之乾燥機中加熱1～60分鐘的方法

等使其半硬化，而製造疊層樹脂片。樹脂組成物於片基材之附著量，按疊層樹脂片之樹脂厚計，宜為1～300 μm 之範圍較佳。

【0072】

〔疊層板〕

本實施形態之疊層板具有1片以上之選自於由上述預浸體、上述樹脂片、及上述疊層樹脂片構成之群組中之至少1種。

【0073】

〔覆金屬箔疊層板〕

本實施形態之覆金屬箔疊層板具有：選自於由上述預浸體、上述樹脂片、及上述疊層樹脂片構成之群組中之至少1種，以及配置在上述預浸體、上述樹脂片、及上述疊層樹脂片之單面或兩面的金屬箔。亦即，本實施形態之覆金屬箔疊層板，係將選自於由上述預浸體、上述樹脂片、及上述疊層樹脂片構成之群組中之至少1種、和金屬箔予以疊層並硬化而獲得者。

【0074】

絕緣層可為由上述樹脂組成物、1層的預浸體、樹脂片、或疊層樹脂片構成者，亦可為疊層2層以上之上述樹脂組成物、預浸體、樹脂片、或疊層樹脂片而成者。

【0075】

導體層可為銅、鋁等金屬箔。此處所使用之金屬箔只要是用於印刷電路板材料者即可，並無特別限定，宜為壓延銅箔、電解銅箔等公知的銅箔較佳。又，導體層的厚度並無特別限定，宜為1～70 μm 較佳，1.5～35 μm 更佳。

【0076】

覆金屬箔疊層板的成形方法及其成形條件並無特別限定，可適用一般的印刷電路板用疊層板及多層板的方法及條件。例如，覆金屬箔疊層板成形時可使用多段壓製機、多段真空壓製機、連續成形機、高壓釜成形機等。又，覆金屬箔疊層板成形時，溫度一般為 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，壓力一般為面壓 $2\sim 100\text{kgf/cm}^2$ ，加熱時間一般為 $0.05\sim 5$ 小時之範圍。進一步，必要時亦可於 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度實施後硬化。又，藉由將上述預浸體和另外製作的內層用配線板予以組合並疊層成形，亦可製成多層板。

【0077】

〔印刷電路板〕

本實施形態之印刷電路板係包含絕緣層、及形成在該絕緣層之表面之導體層，該絕緣層包含上述樹脂組成物。上述覆金屬箔疊層板，藉由形成預定的配線圖案，可適當用作印刷電路板。再者，上述覆金屬箔疊層板具有低熱膨脹率、良好的成形性及耐化學性，可特別有效地用作要求該等性能之半導體封裝體用印刷電路板。

【0078】

本實施形態之印刷電路板，具體而言，例如可利用以下的方法製造。首先，準備上述覆金屬箔疊層板(覆銅箔疊層板等)。對於覆金屬箔疊層板之表面施以蝕刻處理，而形成內層電路，製成內層基板。對於該內層基板之內層電路表面視需要施以用於提高黏著強度之表面處理，然後，於該內層電路表面重疊所需片數的上述預浸體，進一步於其外側疊層外層電路用之金屬箔，進行加熱加壓並一體成形。以此種方式製造於內層電路與外層電路用金屬箔之間形成有基材及由熱硬化性樹脂組成物之硬化物構成之絕緣層的多層疊層板。然後，對於該多

層疊層板施以通孔(through hole)、介層孔(via hole)用之開孔加工後，為了去除係來自硬化物層所含之樹脂成分之樹脂之殘渣的膠渣(smear)，實施除膠渣處理。之後在該孔之壁面形成使內層電路與外層電路用金屬箔導通之鍍敷金屬皮膜，進一步對於外層電路用金屬箔施以蝕刻處理並形成外層電路，而製成印刷電路板。

【0079】

例如，上述預浸體(基材及附著於該基材之上述樹脂組成物)、覆金屬箔疊層板之樹脂組成物層(由上述樹脂組成物構成之層)構成含有上述樹脂組成物之絕緣層。

【0080】

又，在不使用覆金屬箔疊層板的情況下，可於上述預浸體、上述疊層樹脂片、或由上述樹脂組成物構成者形成成為電路之導體層而製成印刷電路板。此時，導體層的形成可使用無電解鍍敷的方法。

【0081】

關於本實施形態之印刷電路板，上述絕緣層於半導體封裝時之回流溫度下仍維持優異的彈性模量，能有效地抑制半導體塑膠封裝之翹曲，故可特別有效地用作半導體封裝用印刷電路板。

〔實施例〕

【0082】

以下，使用實施例及比較例對本發明進行更具體地說明。本發明並不限定於以下之實施例。

【0083】

〔合成例1：二烯丙基雙酚A型氰酸酯化合物的合成〕

使二烯丙基雙酚A700g(羥基當量154.2g/eq.)(OH基換算4.54mol)(DABPA，大和化成工業(股)製)及三乙胺459.4g(4.54mol)(相對於羥基1莫耳為1.0莫耳)溶解於二氯甲烷2100g，將其作為溶液1。

【0084】

將氯化氰474.4g(7.72mol)(相對於羥基1莫耳為1.7莫耳)、二氯甲烷1106.9g、36%鹽酸735.6g(7.26mol)(相對於羥基1莫耳為1.6莫耳)、水4560.7g，於攪拌下保持液溫為-2~-0.5℃的狀態，歷時90分鐘加注溶液1。溶液1加注結束後，於相同溫度攪拌30分鐘，然後，歷時25分鐘加注三乙胺459.4g(4.54mol)(相對於羥基1莫耳為1.0莫耳)溶解於二氯甲烷459.4g而得之溶液(溶液2)。溶液2加注結束後，於相同溫度攪拌30分鐘，使反應結束。

【0085】

之後，將反應液靜置，分離為有機相與水相。將獲得之有機相利用0.1N鹽酸2L洗滌後，以水2000g洗滌6次。第6次水洗的廢水的導電度為20 μ S/cm，確認藉由水洗滌已將欲除去之離子性化合物充分去除。

【0086】

將水洗後之有機相於減壓下濃縮，最後於90℃使其濃縮乾固1小時，獲得目的之淡黃色液狀物的二烯丙基雙酚A型氰酸酯化合物(DABPA-CN，氰酸酯基當量：179g/eq.)805g。獲得之DABPA-CN的IR光譜顯示2264 cm^{-1} (氰酸酯基)的吸收，且未顯示羥基的吸收。

【0087】

〔合成例2： α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物的合成〕

於反應器內將 α -萘酚芳烷基樹脂(SN495V，OH基當量：236g/eq.，新日鐵化學(股)製：包括萘酚芳烷基之重複單元數n為1~5者。)0.47mol(OH基換算)溶解於氯仿500mL，在該溶液中添加三乙胺0.7mol。於將溫度保持在-10℃的狀態下歷時1.5小時滴加0.93mol的氯化氰之氯仿溶液300g至反應器內，滴加結束後攪拌30分鐘。之後，進一步滴加0.1mol的三乙胺與氯仿30g之混合溶液至反應器內，攪拌30分鐘使反應結束。從反應液濾去副產物之三乙胺之鹽酸鹽後，將獲得之濾液以0.1N鹽酸500mL洗滌，然後利用水500mL洗滌並重複4次。將其利用硫酸鈉進行乾燥後，於75℃蒸發，進一步在90℃進行減壓脫氣，獲得褐色固體之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂(SNCN)。將獲得之 α -萘酚芳烷基型氰酸酯樹脂(SN495-V-CN，氰酸酯基當量：261g/eq.)利用紅外吸收光譜進行分析，結果確認到 2264cm^{-1} 附近的氰酸酯基的吸收。

【0088】

〔實施例1〕

將48.3質量份的合成例1獲得之DABPA-CN、酚醛清漆型馬來醯亞胺化合物(BMI-2300，大和化成工業(股)製，馬來醯亞胺基當量：186g/eq.)27質量份、雙馬來醯亞胺化合物(BMI-80，大和化成工業(股)製，馬來醯亞胺基當量：285g/eq.)14.7質量份、胺改性聚矽氧化合物(X-22-161B，信越化學工業(股)製，官能基當量：1500g/eq.)10質量份、漿狀二氧化矽(SC-5050MOB，平均粒徑 $1.5\mu\text{m}$ ，Admatechs(股)製)100質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161，BYK-Japan(股)製)1質量份、調平劑(BYK-Japan(股)製，「BYK-310」)0.05質量份、硬化促進劑(2,4,5-三苯基咪唑，東京化成工業(股)製)0.5質量份予以混合得到清漆。將該清漆用甲乙酮進行稀釋，並含浸塗覆於厚度0.1mm之T玻璃織布，在

140℃加熱乾燥3分鐘，獲得樹脂含量44質量%之預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.270，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.197，比(α/β)為1.37。

【0089】

〔實施例2〕

將DABPA-CN之使用量設定為40.3質量份，BMI-2300之使用量設定為35質量份，除此以外，利用和實施例1同樣的方法獲得預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.225，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.240，比(α/β)為0.94。

【0090】

〔實施例3〕

將DABPA-CN之使用量設定為27.3質量份，BMI-2300之使用量設定為48質量份，除此以外，利用和實施例1同樣的方法獲得預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.153，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.310，比(α/β)為0.49。

【0091】

〔實施例4〕

將DABPA-CN之使用量設定為19.3質量份，BMI-2300之使用量設定為56質量份，除此以外，利用和實施例1同樣的方法獲得預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.108，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.353，比(α/β)為0.31。

【0092】

〔比較例1〕

將DABPA-CN之使用量設定為14.3質量份，BMI-2300之使用量設定為61質量份，除此以外，利用和實施例1同樣的方法獲得預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.080，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.380，比($[\alpha/\beta]$)為0.21。

【0093】

〔實施例5〕

將52.7質量份的合成例2獲得之SN495-V-CN、酚醛清漆型馬來醯亞胺化合物(BMI-2300，大和化成工業(股)製，馬來醯亞胺基當量：186g/eq.)37.3質量份、聯苯芳烷基型環氧化合物(NC-3000H，日本化藥(股)製，官能基當量：290g/eq.)10質量份、漿狀二氧化矽(SC-5050MOB，平均粒徑1.5 μ m，Admatechs(股)製)100質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161，BYK-Japan(股)製)1質量份、調平劑(BYK-Japan(股)製，「BYK-310」)0.05質量份、硬化促進劑(2,4,5-三苯基咪唑，東京化成工業(股)製)0.5質量份予以混合得到清漆。將該清漆用甲乙酮進行稀釋，並含浸塗覆於厚度0.1mm之T玻璃織布，在140℃加熱乾燥3分鐘，獲得樹脂含量48質量%之預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.202，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.201，比($[\alpha/\beta]$)為1.01。

【0094】

〔比較例2〕

將SN495-V-CN之使用量設定為25.3質量份，BMI-2300之使用量設定為64.7質量份，除此以外，利用和實施例5同樣的方法獲得預浸體。此外，氰酸酯化合

物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.097，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.348，比(α/β)為0.28。

【0095】

〔實施例6〕

將24.9質量份的合成例2獲得之SN495-V-CN、酚醛清漆型馬來醯亞胺化合物(BMI-2300，大和化成工業(股)製，馬來醯亞胺基當量：186g/eq.)43.3質量份、雙烯丙基納迪克醯亞胺(丸善石油化學公司製，「BANI-M」)31.8質量份、漿狀二氧化矽(SC-5050MOB，平均粒徑1.5 μ m，Admatechs(股)製)200質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161，BYK-Japan(股)製)1質量份、調平劑(BYK-Japan(股)製，「BYK-310」)0.05質量份、硬化促進劑(2,4,5-三苯基咪唑，東京化成工業(股)製)0.5質量份予以混合得到清漆。將該清漆用甲乙酮進行稀釋，並含浸塗覆於厚度0.1mm之T玻璃織布，在140°C加熱乾燥3分鐘，獲得樹脂含量48質量%之預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.095，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.233，比(α/β)為0.41。

【0096】

〔比較例3〕

將SN495-V-CN之使用量設定為5質量份，BMI-2300之使用量設定為49質量份，BANI-M之使用量設定為36質量份，並使用聯苯芳烷基型環氧化合物(NC-3000H，日本化藥(股)製，官能基當量：290g/eq.)10質量份，除此以外，利用和實施例6同樣的方法獲得預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質

量份/氰酸酯基當量)為0.019，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.263，比(α/β)為0.07。

【0097】

〔實施例7〕

將雙酚A型氰酸酯化合物(CA210，三菱瓦斯化學(股)製，氰酸酯當量：139g/eq.)40.5質量份、馬來醯亞胺化合物(BMI-70，馬來醯亞胺基當量221g/eq，K·I化成(股)製)29.8質量份、聯苯芳烷基型環氧化合物(NC-3000H，日本化藥(股)製，官能基當量：290g/eq.)15質量份、雙馬來醯亞胺化合物(BMI-80，大和化成工業(股)製，馬來醯亞胺基當量：285g/eq.)14.7質量份、漿狀二氧化矽(SC-5050MOB，平均粒徑1.5 μ m，Admatechs(股)製)100質量份、濕潤分散劑(DISPERBYK-161，BYK-Japan(股)製)1質量份、調平劑(BYK-Japan(股)製，「BYK-310」)0.05質量份、硬化促進劑(2,4,5-三苯基咪唑，東京化成工業(股)製)0.5質量份予以混合得到清漆。將該清漆用甲乙酮進行稀釋，並含浸塗覆於厚度0.1mm之T玻璃織布，在140℃加熱乾燥3分鐘，獲得樹脂含量44質量%之預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.291，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.186，比(α/β)為1.56。

【0098】

〔比較例4〕

將雙酚A型氰酸酯化合物(CA210，三菱瓦斯化學(股)製，氰酸酯當量：139g/eq.)之使用量設定為12質量份，馬來醯亞胺化合物(BMI-70，馬來醯亞胺基當量221g/eq，K·I化成(股)製)之使用量設定為58.3質量份，除此以外，利用和實

施例7同樣的方法獲得預浸體。此外，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)(質量份/氰酸酯基當量)為0.086，馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)(質量份/馬來醯亞胺基當量)為0.315，比(α/β)為0.27。

【0099】

〔覆金屬箔疊層板的製作〕

將獲得之預浸體各重疊4片或8片，並將12 μm 厚之電解銅箔(3EC-VLP，三井金屬礦業(股)製)配置在上下，以壓力30kgf/cm²、溫度220℃實施120分鐘的疊層成型，獲得絕緣層厚度0.4mm及0.8mm之覆金屬箔疊層板。使用獲得之覆金屬箔疊層板，實施下列玻璃轉移溫度(Tg)、線熱膨脹率、銅箔剝離強度的測定。

【0100】

〔銅箔剝離強度〕

使用獲得之覆金屬箔疊層板(絕緣層厚度0.8mm)，根據JIS C6481測定銅箔剝離強度(kg/cm)。

【0101】

〔鍍敷剝離強度〕

藉由蝕刻去除獲得之覆金屬箔疊層板(絕緣層厚度0.4mm)的表層銅箔，利用上村工業製的無電解銅鍍敷處理(使用藥液名：MCD-PL、MDP-2、MAT-SP、MAB-4-C、MEL-3-APEA ver.2)施以約0.5 μm 的無電解銅鍍敷，在130℃進行1小時的乾燥。然後，施以電解銅鍍敷使鍍敷銅的厚度成為18 μm ，在180℃進行1小時的乾燥。以此種方式製作於厚度0.4mm之絕緣層上形成有厚度18 μm 之導體層(鍍敷銅)的印刷電路板樣品。使用按上述程序製作之絕緣層厚度0.4mm的印刷電路板樣品，依據JIS C6481進行3次鍍敷銅之黏著力的測定，求出其平均值(kg/cm)。

【0102】

〔玻璃轉移溫度(Tg)〕

將獲得之覆金屬箔疊層板(絕緣層厚度0.8mm)以切割鋸裁切成大小12.7×2.5mm後，藉由蝕刻去除表面的銅箔，獲得測定用樣品。利用該測定用樣品，依據JIS C6481利用動態黏彈性分析裝置(TA Instrument製)以DMA法測定玻璃轉移溫度(n=3的平均值)。

【0103】

〔彈性模量維持率〕

使用從獲得之覆金屬箔疊層板(絕緣層厚度0.8mm)去除銅箔而得者作為試樣，根據JIS C6481規定之方法，利用Autograph(島津製作所(股)製AG-Xplus)分別於27℃、260℃測定彎曲彈性模量。由上述測得之27℃之彎曲彈性模量(a)與260℃之熱時彎曲彈性模量(b)，依下式算出彈性模量維持率。

$$\text{彈性模量維持率} = (b)/(a) \times 100$$

【0104】

〔可撓性〕

將獲得之預浸體捲繞於預定直徑的棒並彎折180°，觀察預浸體的彎折部，預浸體發生破損時評價為有破損，未發生破損時則評價為無破損。

A：於3mmφ預浸體無破損。

B：於5mmφ預浸體無破損。

C：於10mmφ預浸體無破損。

D：於10mmφ預浸體有破損。

【0105】

【表1】

	實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	比較 例1	實施 例5	比較 例2	實施 例6	比較 例3	實施 例7	比較 例4
銅箔剝離強度 (kg/cm)	0.89	0.95	0.94	0.98	0.75	0.51	0.47	0.65	0.57	0.9	0.55
鍍敷剝離強度 (kg/cm)	0.52	0.62	0.58	0.51	0.42	0.43	0.34	0.53	0.47	0.54	0.22
Tg(℃)	273	340	328	322	305	275	295	302	320	279	255
彈性模量維持 率(%)	75	87	88	88	86	79	81	81	86	77	71
可撓性	B	A	B	B	C	B	D	B	B	B	A

【0106】

本申請案係基於2016年5月2日向日本專利局提申的日本專利申請案(特願2016-92758)，其內容援引於此以作參照。

〔產業上利用性〕

【0107】

本發明之樹脂組成物作為預浸體、樹脂片、疊層樹脂片、覆金屬箔疊層板、及印刷電路板之材料具有產業上之利用性。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

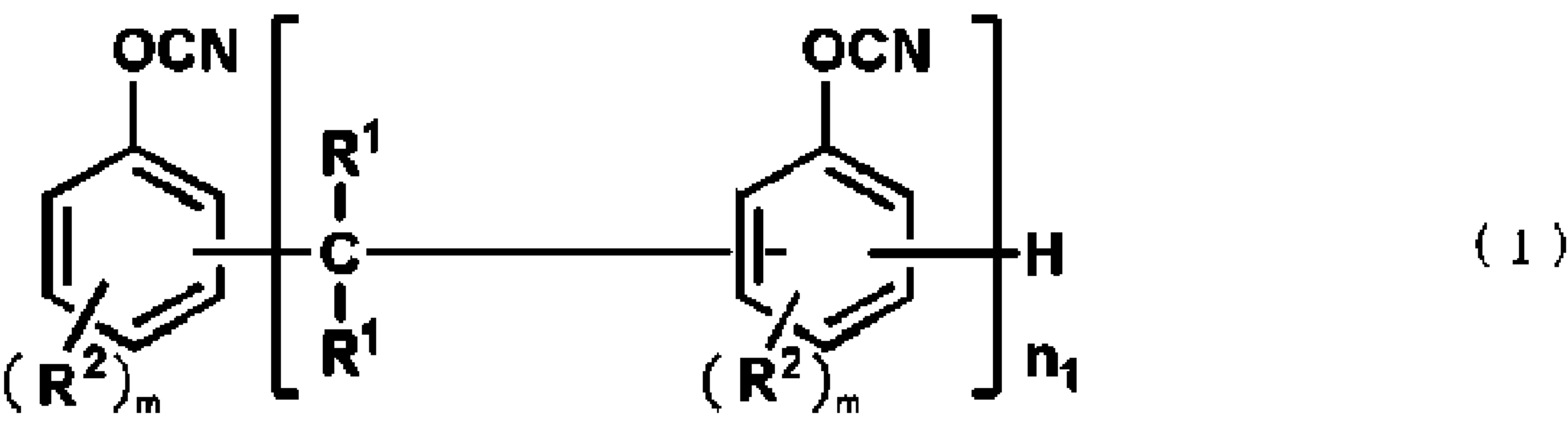
一種樹脂組成物，含有氰酸酯化合物(A)、馬來醯亞胺化合物(B)、及胺改性聚矽氧化合物(F)，

該氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基量(α)相對於該馬來醯亞胺化合物(B)之馬來醯亞胺基量(β)之比($[\alpha/\beta]$)為0.30以上。

【第2項】

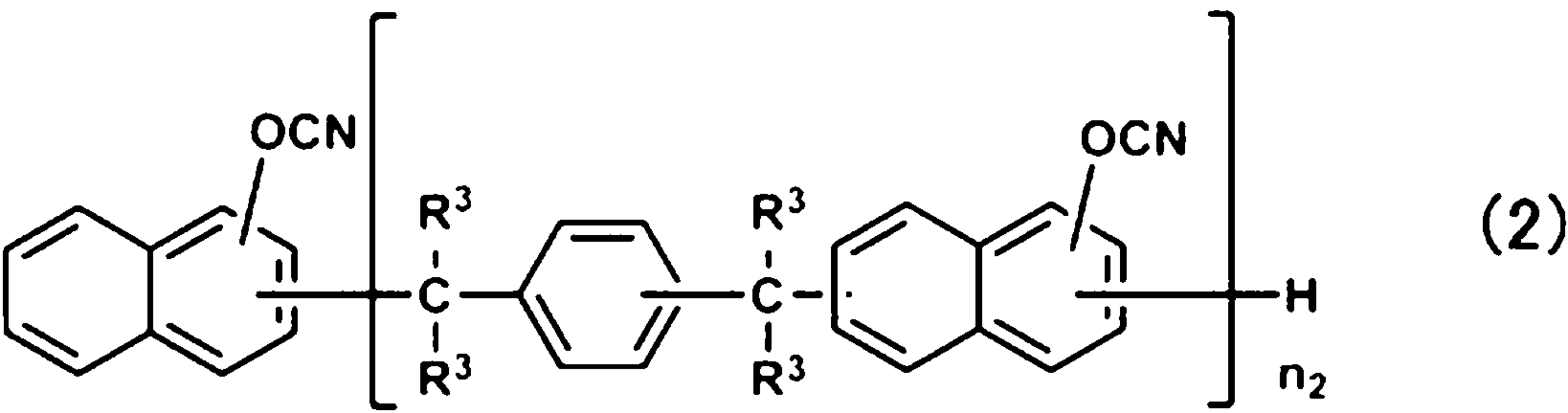
如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該氰酸酯化合物(A)含有下列通式(1)及/或下列通式(2)表示之化合物；

〔化1〕



式(1)中， R^1 各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基， R^2 各自獨立地表示也可具有選自於由氰酸酯基、羥基及烯丙基構成之群組中之至少一者作為取代基之苯基、氫原子、烯丙基、氰酸酯基、或環氧基， n_1 為1以上之整數， m 為1~4之整數；

〔化2〕



式(2)中，R³各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，n₂為1以上之整數。

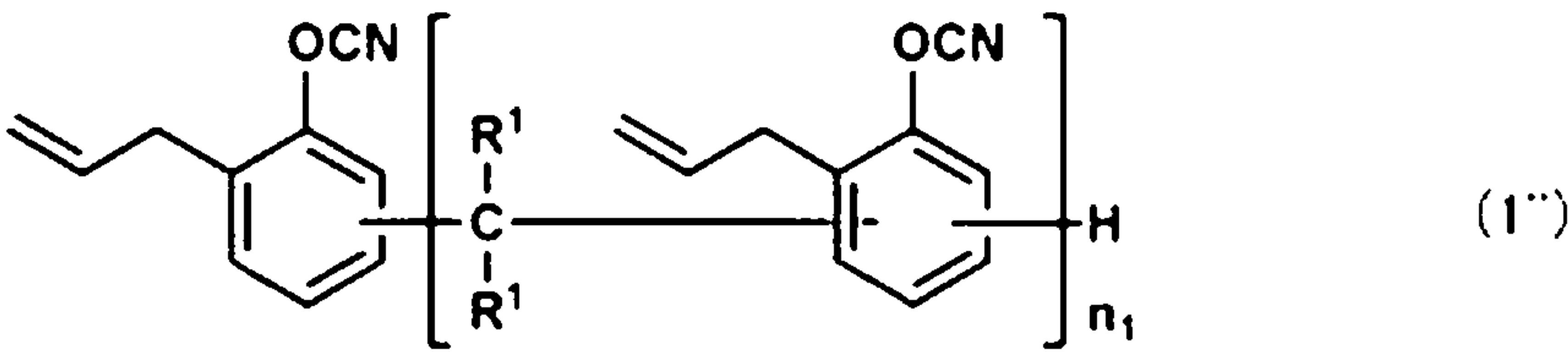
【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，氰酸酯化合物(A)之氰酸酯基當量為100~220g/eq.。

【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該氰酸酯化合物(A)含有下列通式(1'')表示之化合物；

〔化3〕

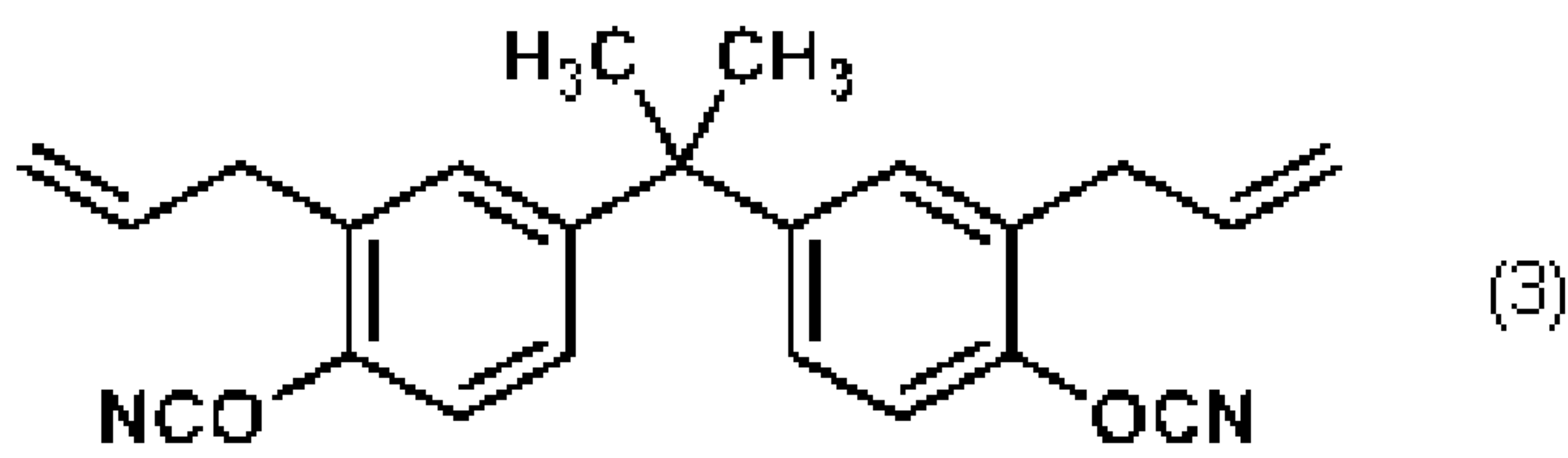


式(1'')中，R¹各自獨立地表示氫原子或碳數1~4之烷基，n₁為1以上之整數。

【第5項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該氰酸酯化合物(A)含有下列通式(3)表示之化合物；

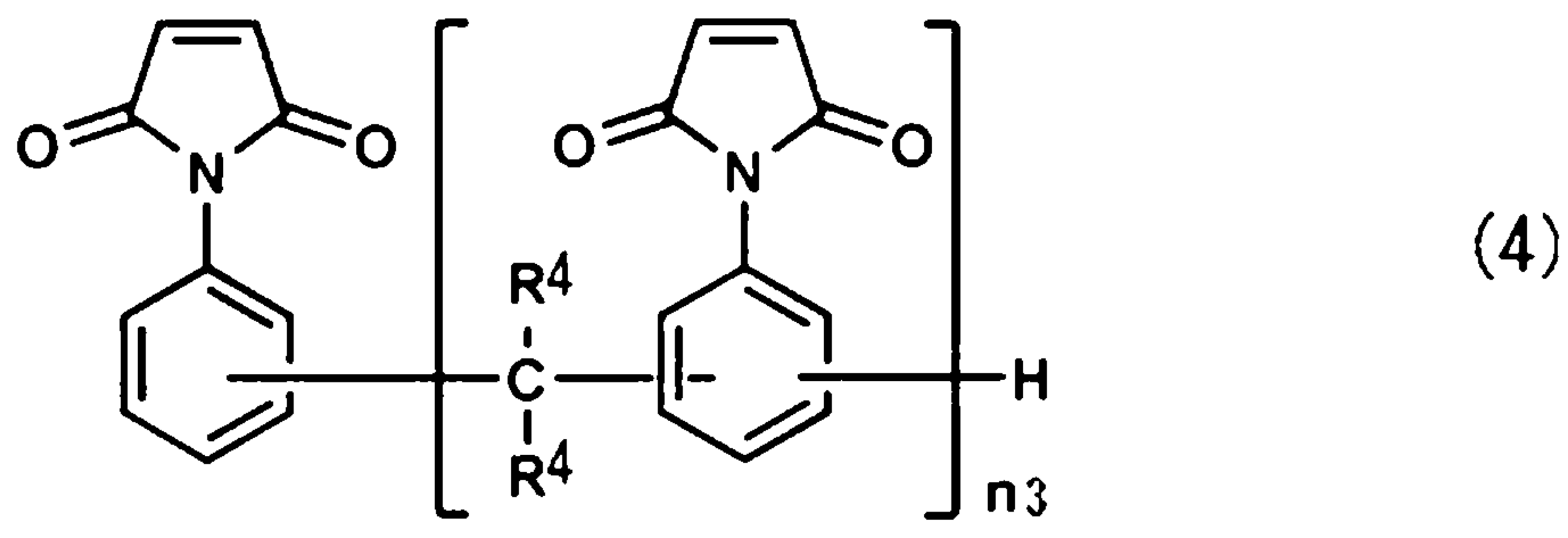
〔化4〕



【第6項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該馬來醯亞胺化合物(B)含有選自於由雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基}丙烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、及下式(4)表示之馬來醯亞胺化合物構成之群組中之至少1種；

〔化5〕



式中，R⁴各自獨立地表示氫原子或甲基，n₃表示1以上之整數。

【第7項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，其中，該比(〔α/β〕)為0.45~1.0。

【第8項】

如申請專利範圍第1或2項之樹脂組成物，更含有無機填充材(C)。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之樹脂組成物，其中，該無機填充材(C)之含量相對於樹脂固體成分100質量份為25~700質量份。

【第10項】

如申請專利範圍第8項之樹脂組成物，其中，該無機填充材(C)含有選自於由二氧化矽、軟水鋁石、及氧化鋁構成之群組中之至少1種。

【第11項】

一種預浸體，具有：基材；及含浸或塗佈於該基材之如申請專利範圍第1至10項中任一項之樹脂組成物。

【第12項】

一種樹脂片，係將如申請專利範圍第1至10項中任一項之樹脂組成物成形為片狀而成。

【第13項】

一種疊層樹脂片，具有：

片基材；及配置在該片基材之單面或兩面之如申請專利範圍第1至10項中任一項之樹脂組成物。

【第14項】

一種疊層板，具有1片以上之選自於由如申請專利範圍第11項之預浸體、如申請專利範圍第12項之樹脂片、及如申請專利範圍第13項之疊層樹脂片構成之群組中之至少1種。

【第15項】

一種覆金屬箔疊層板，具有：

選自於由如申請專利範圍第11項之預浸體、如申請專利範圍第12項之樹脂片、及如申請專利範圍第13項之疊層樹脂片構成之群組中之至少1種；及

配置在該預浸體、該樹脂片、及該疊層樹脂片之單面或兩面之金屬箔。

【第16項】

一種印刷電路板，具有絕緣層及形成在該絕緣層之單面或兩面之導體層，
該絕緣層含有如申請專利範圍第1至10項中任一項之樹脂組成物。