(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118355077 A
(43)申请公布日 2024.07.16

(21)申请号 202280080896.1
(22)申请日 2022.12.15
(30)优先权数据
2021-213179 2021.12.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.05
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/046199 2022.12.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/127523 JA 2023.07.06
(71)申请人 爱天思株式会社
地址 日本东京中央区京桥二丁目2番1号
申请人 东洋科美株式会社
(72)发明人 阪口豪 曽根田裕士 宇佐勇贵
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 杨贝贝 黄健
(51)Int.Cl.
C08L 79/08(2006.01)
B32B 27/20(2006.01)
B32B 27/34(2006.01)
C08F 283/04(2006.01)
C08G 18/64(2006.01)
C08G 59/20(2006.01)
C08G 59/62(2006.01)
C08G 65/38(2006.01)
C08G 73/10(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
C08K 5/04(2006.01)
C08K 5/1515(2006.01)
C08K 5/29(2006.01)
C08K 5/3415(2006.01)
C08K 5/3417(2006.01)

权利要求书1页 说明书46页

(54)发明名称

树脂组合物、层叠片、预浸体、硬化物、带硬化物的基板及电子机器

(57)摘要

本发明提供一种树脂组合物，其具有兼具向基板凹凸的埋入性、耐热循环性及耐镀敷液性的基板加工适应性，其硬化物的长期耐热性优异并且弯曲强度也优异。通过如下的树脂组合物得到解决，其包含聚酰亚胺树脂(A)、硬化性化合物(B)及热传导性填料(C)，所述树脂组合物中，其硬化物的Tg为140℃～400℃，聚酰亚胺树脂(A)具有源自二聚物二胺和/或二聚物二异氰酸酯的残基X^2d，选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数为包含0在内的1以下，聚酰亚胺树脂(A)的储存弹性系数G'成为1.0×10^7Pa的温度、Mw处于特定范围，硬化性化合物(B)选自由环氧化合物(b1)等所组成的群组中。

CN 118355077 A

1.一种树脂组合物,包含聚酰亚胺树脂(A)、硬化性化合物(B)及热传导性填料(C),所述树脂组合物中,

聚酰亚胺树脂(A)具有源自二聚物二胺和/或二聚物二异氰酸酯的残基X^2d,选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数为包含0在内的1以下,

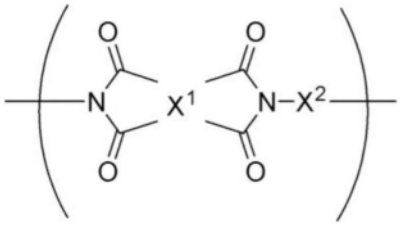
聚酰亚胺树脂(A)的储存弹性系数G'成为1.0×10^7Pa的温度处于-30℃～90℃的任一温度,聚酰亚胺树脂(A)的重量平均分子量为10,000～100,000,

硬化性化合物(B)为选自由环氧化合物(b1)、氰酸酯酯化合物(b2)、马来酰亚胺化合物(b3)、聚苯醚化合物(b4)及纳迪克酰亚胺化合物(b5)所组成的群组中的一种或两种以上,

通过硬化处理而获得的硬化物的玻璃化温度为140℃～400℃。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,聚酰亚胺树脂(A)具有通式(1)所表示的结构的重复单元:

[化1]



(1)

(X^1在每个重复单元分别独立地为四价的四羧酸残基,X^2在每个重复单元分别独立地为二价有机基,所述X^1与酰亚胺键相互键结而形成两个酰亚胺环),

在将构成聚酰亚胺树脂(A)的所述X^2整体设为100摩尔%时,具有60摩尔%～100摩尔%的源自所述二聚物二胺和/或二聚物二异氰酸酯的残基X^2d。

3.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其特征在于,还包含热稳定剂(D)。

4.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其特征在于,在树脂组合物的不挥发成分100质量%中,调配有1质量%～40质量%的聚酰亚胺树脂(A)。

5.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其特征在于,作为硬化性化合物(B)而含有环氧化合物(b1),还包含活性酯系化合物。

6.一种层叠片,包含:基材、以及设置于所述基材上的、利用如权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物形成的树脂组合物层。

7.一种预浸体,使如权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物含浸于基材中而成。

8.一种硬化物,由如权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物获得。

9.一种带硬化物的基板,包含将如权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物硬化而形成的硬化物。

10.一种电子机器,搭载有如权利要求9所述的带硬化物的基板。

树脂组合物、层叠片、预浸体、硬化物、带硬化物的基板及电子机器

技术领域

[0001] 本公开涉及一种树脂组合物、层叠片及预浸体。进而,涉及一种由所述树脂组合物获得的硬化物、包含将所述树脂组合物硬化而形成的硬化物的带硬化物的基板、搭载有所述带硬化物的基板的电子机器。

背景技术

[0002] 在电子零件中,使树脂组合物硬化而获得的构件被用于各个部位。例如,在多层印刷配线板中,在多个导体层间形成有层间绝缘层。另外,使树脂组合物含浸于玻璃布等中而成的预浸体被用作覆盖印刷配线板的导体层的绝缘层。另外,在半导体封装中可使用绝缘性的密封树脂。

[0003] 作为此种树脂组合物,公开了包含树脂成分、硬化成分、无机填料成分的组合物。例如,在专利文献1中公开一种含有环氧化合物、硬化剂、二氧化硅及具有二聚物结构的聚酰亚胺的组合物,在专利文献2中公开一种包含具有源自二聚物二胺的骨架的特定量的N-烷基双马来酰亚胺化合物等、环氧化合物、无机填充剂、以及特定的硬化剂的组合物。另外,在专利文献3中公开一种包含热硬化性树脂、无机填充剂、特定量的有机填充剂及粘着性柔软化剂的树脂组合物。进而,在专利文献4中公开一种包含特定量的环氧树脂、具有特定的结构的特定量的马来酰亚胺化合物、特定量的活性酯系化合物及无机填充剂的绝缘层形成用树脂组合物。

[0004] 在专利文献5中公开一种聚酰亚胺系接着剂组合物,其包含使芳香族四羧酸类及含有特定量的二聚物二胺的二胺类反应而成的聚酰亚胺树脂、热硬化性树脂、阻燃剂、以及有机溶剂。另外,在专利文献6中公开一种包含环己烷环、具有二聚物结构的马来酰亚胺化合物、具有二聚物结构的聚酰亚胺树脂、环氧化合物、活性酯系化合物及无机填充剂的树脂材料。进而,在专利文献7中公开一种包含热硬化性树脂、无机填充材、特定量的有机填充材及粘着性柔软化剂的树脂组合物。另外,在专利文献8中,以提供赋予B阶段的损耗弹性系数低、耐热接着性及低介电特性良好的接着层的聚酰亚胺系接着剂为课题,公开一种包含末端改性聚酰亚胺与交联剂以及有机溶剂的聚酰亚胺系接着剂。另外,在专利文献8中,以提供赋予B阶段的损耗弹性系数低、耐热接着性及低介电特性良好的接着层的聚酰亚胺系接着剂为课题,公开一种包含末端改性聚酰亚胺与交联剂以及有机溶剂的聚酰亚胺系接着剂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2018/062404号

[0008] 专利文献2:国际公开第2019/189466号

[0009] 专利文献3:日本专利特开2020-158704号公报

[0010] 专利文献4:日本专利特开2020-186392号公报

[0011] 专利文献5:日本专利特开2013-199645号公报

[0012] 专利文献6:日本专利特开2021-25052号公报

[0013] 专利文献7:日本专利特开2020-158704号公报

[0014] 专利文献8:日本专利特开2016-191049号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 电子机器的高功能化不断发展,日益要求内置于机器中的电子零件的高可靠性。在树脂组合物中,要求一种在印刷配线板等的制造时基板加工适应性优异的材料。具体而言,在形成有配线等凹凸图案的基板上形成包含树脂组合物的绝缘层时,要求一种相对于凹凸形状的埋入性优异的材料。另外,在将树脂组合物硬化而成的硬化物中,要求优异的耐镀敷性(耐碱性、耐酸性)。进而,要求一种可耐受回焊工序等高温工艺的具有耐热循环性的材料。另外,在市场上寻求兼具长期耐热性以及弯曲强度的材料。

[0017] 本公开是鉴于所述背景而成,其目的在于提供一种具有兼具对基板凹凸的埋入性、耐镀敷液性及耐热循环性的基板加工适应性、其硬化物的长期耐热性优异并且弯曲强度也优异的树脂组合物、以及使用所述树脂组合物而形成的层叠片、预浸体、硬化物、带硬化物的基板及电子机器。

[0018] 解决问题的技术手段

[0019] 本发明人等人反复进行努力研究,结果发现在以下的形态中可解决本公开的课题,从而完成了本公开。

[0020] [1]:一种树脂组合物,包含聚酰亚胺树脂(A)、硬化性化合物(B)及热传导性填料(C),所述树脂组合物中,

[0021] 聚酰亚胺树脂(A)具有源自二聚物二胺和/或二聚物二异氰酸酯的残基X^2d,选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数为包含0在内的1以下,

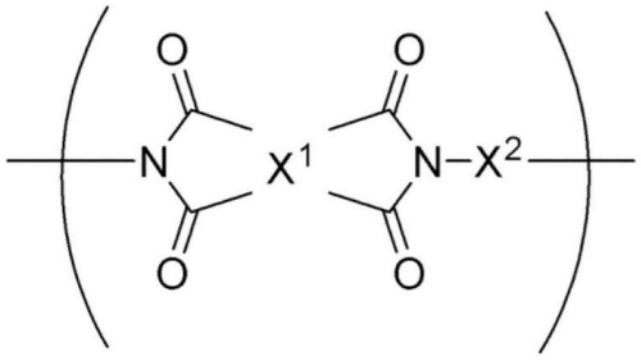
[0022] 聚酰亚胺树脂(A)的储存弹性系数G'成为1.0×10^7Pa的温度处于-30℃~90℃的任一温度,聚酰亚胺树脂(A)的重量平均分子量为10,000~100,000,

[0023] 硬化性化合物(B)为选自由环氧化合物(b1)、氰酸酯酯化合物(b2)、马来酰亚胺化合物(b3)、聚苯醚化合物(b4)及纳迪克酰亚胺化合物(b5)所组成的群组中的一种或两种以上,

[0024] 通过硬化处理而获得的硬化物的玻璃化温度为140℃~400℃。

[0025] [2]:如[1]所述的树脂组合物,其特征在于,聚酰亚胺树脂(A)具有通式(1)所表示的结构的重复单元:

[0026] [化1]

[0027] 

(1)

[0028] (X^1在每个重复单元分别独立地为四价的四羧酸残基,X^2在每个重复单元分别独立地为二价有机基,所述X^1与酰亚胺键相互键结而形成两个酰亚胺环),

[0029] 在将构成聚酰亚胺树脂(A)的所述X^2整体设为100摩尔%时,具有60摩尔%～100摩尔%的源自所述二聚物二胺和/或二聚物二异氰酸酯的残基X^2d。

[0030] [3]:如[1]或[2]所述的树脂组合物,其特征在于,还包含热稳定剂(D)。

[0031] [4]:如[1]至[3]中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,在树脂组合物的不挥发成分100质量%中,调配有1质量%～40质量%的聚酰亚胺树脂(A)。

[0032] [5]:如[1]至[4]中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,作为硬化性化合物(B)含有环氧化合物(b1),还包含活性酯系化合物。

[0033] [6]:一种层叠片,包含:基材、以及设置于所述基材上的、利用如[1]至[5]中任一项所述的树脂组合物形成的树脂组合物层。

[0034] [7]:一种预浸体,使如[1]至[5]中任一项所述的树脂组合物含浸于基材中而成。

[0035] [8]:一种硬化物,由如[1]至[5]中任一项所述的树脂组合物获得。

[0036] [9]:一种带硬化物的基板,包含将如[1]至[5]中任一项所述的树脂组合物硬化而形成的硬化物。

[0037] [10]:一种电子机器,搭载有如[9]所述的带硬化物的基板。

[0038] 发明的效果

[0039] 通过本公开,起到如下优异的效果:可提供一种基板加工适应性(对基板凹凸的埋入性、耐热循环性、耐镀敷液性)优异、其硬化物的长期耐热性优异并且弯曲强度也优异的树脂组合物、以及使用所述树脂组合物而形成的层叠片、预浸体、硬化物、带硬化物的基板及电子机器。

具体实施方式

[0040] 以下,对本公开进行详细说明。此外,只要符合本公开的主旨,则其他实施方式也当然包括在本公开的范畴内。另外,本说明书中使用“～”来确定的数值范围设为包含“～”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。另外,本说明书中“膜”或“片”为相同的含义,不根据厚度加以区分。另外,本说明书中出现的各种成分只要不特别注解,则可分别独立地单独使用一种,也可并用两种以上。本说明书中所记载的数值是指通过后述的[实施例]中记载的方法而获得的值。

[0041] 1.树脂组合物

[0042] 本实施方式的树脂组合物(以下,也称为本组合物)包含聚酰亚胺树脂(A)、硬化性

化合物(B)及热传导性填料(C)。聚酰亚胺树脂(A)具有源自二聚物二胺和/或二聚物二异氰酸酯的残基X^2d(以下,也称为二聚物结构)。另外,聚酰亚胺树脂(A)中将选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数设为包含0在内的1以下。而且,聚酰亚胺树脂(A)的储存弹性系数G'成为1.0×10^7Pa的温度处于-30℃~90℃的任一温度,且将重量平均分子量(以下,也称为Mw)设为10,000~100,000。聚酰亚胺树脂(A)可单独使用一种或并用两种以上。

[0043] 硬化性化合物(B)为选自由环氧化合物(b1)、氰酸酯酯化合物(b2)、马来酰亚胺化合物(b3)、聚苯醚化合物(b4)及纳迪克酰亚胺化合物(b5)(以下,也称为(b1)~(b5))所组成的群组中的一种或两种以上。本组合物中通过硬化处理而获得的硬化物的玻璃化温度(以下,也称为Tg)设为140℃~400℃。

[0044] 平均官能基数是聚酰亚胺树脂(A)的每一分子中的选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数,可由聚酰亚胺树脂(A)的合成中使用的原料成分的装入比率来求出。所谓合计平均官能基数为0,是指在聚酰亚胺树脂(A)中不具有氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的任一基。所谓合计平均官能基数为1以下,是指在聚酰亚胺树脂(A)一分子中氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计官能基平均为1以下。

[0045] 在本说明书中,所谓硬化物,是指通过硬化处理形成三维交联结构而硬化,是指被硬化至即便进一步进行硬化处理也实质上不会进行硬化反应的程度的状态。通过硬化处理,可列举:硬化性化合物(B)彼此交联的形态、硬化性化合物(B)与聚酰亚胺树脂(A)交联的形态、及硬化性化合物(B)与其他成分交联的形态、以及将这些任意地组合的形态。作为硬化处理,可例示热硬化处理、光硬化处理。在使用热反应性基的情况下,通常进行加热处理,在使用光反应性基的情况下,通常进行光照射处理。硬化条件根据组合物而变化,在使用热反应性基的情况下,例如可通过在180℃下进行60min左右处理来获得硬化物。同样地,在使用光反应性基的情况下,例如可通过以交联反应充分进行的光量照射光化射线(例如365nm)来获得硬化物。此外,在将本组合物成形为片等所期望的形状时,其一部分可进行硬化反应,但若进一步进行硬化处理则可硬化的状态不包含于此处所述的硬化物中。在树脂组合物的阶段,也可为成分的一部分进行半硬化后的B阶段的状态。

[0046] 由于本组合物具有所述结构,因此可提供在基板加工工艺中对基板凹凸的埋入性优异、耐热循环性及耐镀敷液性优异、基板加工适应性高的树脂组合物。认为其主要理由是由如下引起:在制成硬化物时达到较高的玻璃化温度的树脂组合物的调配成分中,调配柔软性高且具有特定范围的Mw的聚酰亚胺树脂(A),并且聚酰亚胺树脂(A)的氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计平均官能基数设为包含0在内的1以下,由此可提高硬化前的流动性,并且可发挥硬化后的应力缓和效果。

[0047] 另外,由于本组合物具有所述结构,因此其硬化物的长期耐热性优异。认为其主要理由是由如下引起:作为制成硬化物时达到较高的玻璃化温度的树脂组合物的调配成分而添加热传导性填料(C),进而组合具有二聚物结构且具有平面性高的酰亚胺基的、耐热性优异的所述结构的聚酰亚胺树脂(A)。

[0048] 进而,由于本组合物具有所述结构,因此其硬化物的弯曲强度优异。认为其主要理由是由如下引起:在制成硬化物时达到较高的玻璃化温度的树脂组合物中,调配具有烃链或环结构的分子链间的相互作用少的二聚物结构、与具有适度的柔软性(具有所述特定范

围的储存弹性系数)、进而将Mw设为所述特定范围的聚酰亚胺树脂(A)。认为,通过在因硬化而刚直的硬化性化合物(B)中调配此种聚酰亚胺树脂(A),对硬化物赋予应力缓和性,在调配有硬化性化合物(B)及热传导性填料(C)的组合物中也可赋予破坏韧性。以下,对本组合物的各成分及制造方法进行详细说明。

[0049] 1-1.聚酰亚胺树脂(A)

[0050] 聚酰亚胺树脂(A)具有源自二聚物二胺和/或二聚物二异氰酸酯的残基X^2d。另外,聚酰亚胺树脂(A)中选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数设为包含0在内的1以下。进而,聚酰亚胺树脂(A)中储存弹性系数G'成为1.0×10^7Pa的温度处于-30℃~90℃的任一温度,Mw处于10,000~100,000的范围。

[0051] 二聚物二胺例如可通过将二聚酸的羧基转化为氨基而获得。二聚物二异氰酸酯例如可通过将二聚酸的羧基转化为异氰酸酯基而获得。此处所谓二聚酸,是指不饱和脂肪族羧酸的二聚体或其氢化物。例如,可通过将如下化合物加以二聚化来获得二聚酸:大豆油脂肪酸、妥尔油脂肪酸、菜籽油脂肪酸等天然脂肪酸、或者次亚麻油酸、亚麻油酸、油酸、芥子酸、肉豆蔻油酸、棕榈油酸、萨芬酸(sapienic acid)、反油酸、硬炔酸、反-11-十八烯酸(vaccenic acid)、鳕油酸、二十烯酸(eicosenoic acid)、巴惟酸、神经酸(nervonic acid)、二十碳二烯酸、二十二碳二烯酸、皮诺敛酸(pinolenic acid)、桐酸(eleostearic acid)、蜜胺酸(mead acid)、二均聚-γ-次亚麻油酸、二十碳三烯酸、十八碳四烯酸(stearidonic acid)、花生油酸、二十碳四烯酸、鲸油酸(cetoleic acid)、肾上腺酸(adrenic acid)、伯色五烯酸(bosseopentaenoic acid)、二十二碳五烯酸(osbond acid)、鳀油酸(clupanodonic acid)、二十四碳五烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸及二十四碳六烯酸等不饱和脂肪酸。也可视需要对不饱和键进行氢化而使不饱和度降低。降低了不饱和度的二聚物二胺及二聚物二异氰酸酯就耐氧化性(特别是高温区域的着色)或合成时的凝胶化抑制的方面而言优选。

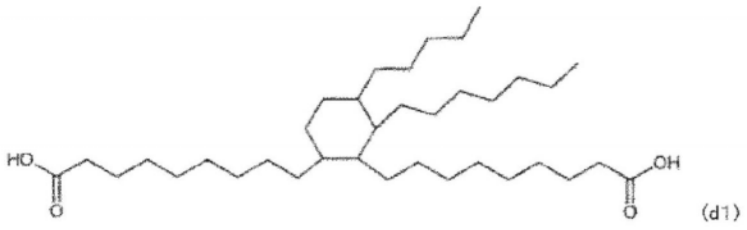
[0052] 二聚酸优选为碳数20~60的化合物,更优选为碳数24~56的化合物,进而优选为碳数28~48的化合物,特别优选为碳数36~44的化合物。优选为具有使脂肪酸进行狄耳士-阿尔德(Diels-Alder)反应的分支结构的二羧酸化合物。所述分支结构优选为脂肪链及环结构,更优选为环结构。所述环结构优选为一个或两个以上的芳香环或脂环结构,更优选为脂环结构。在环结构为两个的情况下,两个环可独立,也可为连续。二聚物二胺及二聚物二异氰酸酯可使用一种或多种化合物。脂环结构存在有在环内具有一个或多个双键的情况、不具有双键的情况等。将二聚酸的羧基转化为氨基的方法例如可列举将羧酸加以酰胺化并通过霍夫曼重排(Hofmann Rearrangement)使其胺化且进而进行蒸馏、精制的方法。另外,将二聚酸的羧基转化为二异氰酸酯基的方法例如可列举通过库尔提斯重排(Curtius rearrangement)自羧酸进行异氰酸酯化的方法。

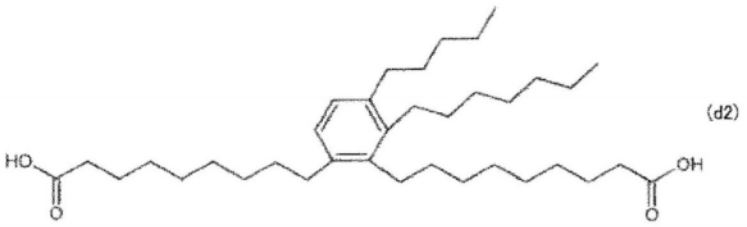
[0053] 二聚物二胺中的氨基、或二聚物二异氰酸酯中的异氰酸酯基可与环结构直接键结,但就溶解性提高、柔软性提高的观点而言,所述氨基优选为经由脂肪族链而与环结构键结。氨基或异氰酸酯基与环结构之间的碳数优选为2~25。作为脂肪族链的优选例,可例示亚烷基等链状烃基。作为优选的例子,可例示所述两个氨基或异氰酸酯基分别经由亚烷基而与环结构键结的化合物。

[0054] 此外,作为用以获得二聚物二胺或二聚物二异氰酸酯的二聚酸(多元酸)的具体

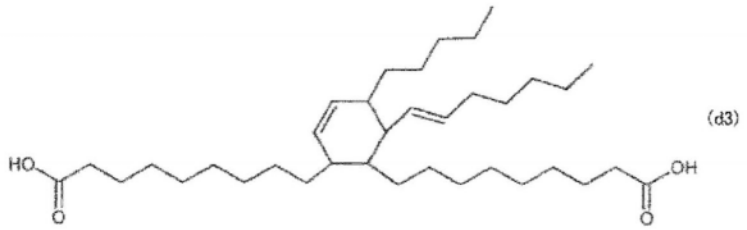
例,可列举下述化学式(d1)～化学式(d4)。这些为一例,二聚酸并不限定于下述结构。

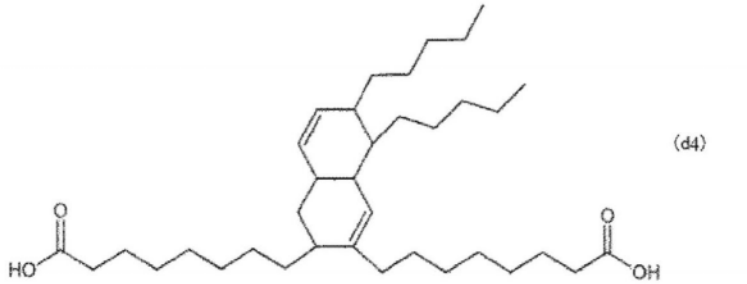
[0055] [化2]





[0056]





[0057] 二聚物二胺及二聚物二异氰酸酯优选为碳数20～60的化合物,更优选为碳数24～56的化合物,进而优选为碳数28～48的化合物,进而更优选为碳数36～44的化合物。所述碳数就获取容易度的观点而言优选。

[0058] 二聚物二胺的市售品例如可列举日本禾大(Croda Japan)公司制造的“普利阿民(Priamine)1071”、“普利阿民(Priamine)1073”、“普利阿民(Priamine)1074”、“普利阿民(Priamine)1075”、或日本巴斯夫(BASF Japan)公司制造的“巴萨敏(Versamine)551”等。

[0059] 本发明人等人反复进行努力研究,结果可知,通过将聚酰亚胺树脂(A)一分子中氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计官能基数设为平均为1以下,可使基板加工适应性良好。通过在聚酰亚胺树脂(A)中氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计平均官能基数为1以下(包含0),可抑制聚酰亚胺树脂(A)经由这些基而并入至交联结构内部的结构。换言之,可将经由这些基的聚酰亚胺树脂(A)与硬化性化合物(B)的键结设为平均一部位以下。结果,在硬化处理前的阶段提高流动性,使向形成于基板的配线等电路基板等的凹凸的埋入性优异,同时可提高硬化处理后的聚酰亚胺树脂(A)的应力缓和性、分散性,有效果地提高硬化物的耐镀敷液性以及长期耐热性。就进一步提高基板加工适应性的观点而言,作为将聚酰亚胺

树脂(A)一分子中的合计平均官能基数设为1以下(包含0)的基,更优选为除包含氨基、酸酐基及马来酰亚胺基以外包含羧基。即,更优选为选自氨基、酸酐基、羧基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数设为包含0在内的1以下。此时的平均官能基数设为聚酰亚胺树脂(A)的每一分子中的选自氨基、酸酐基、羧基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数。

[0060] 若使用环氧化合物(b1)作为硬化性化合物(B),则由于环氧基的反应性高,在进行硬化处理之前的阶段容易推进交联的形成。根据本组合物,通过将聚酰亚胺树脂(A)一分子中氨基、酸酐基及马来酰亚胺基(以下,也称为氨基等)的合计官能基设为平均为1以下,可抑制硬化处理前的阶段中的交联反应,有效果地改善向形成于基板的配线等电路基板等的凹凸的埋入性不良。另一方面,在使用反应性比环氧化合物(b1)低的氰酸酯酯化合物(b2)、马来酰亚胺化合物(b3)、聚苯醚化合物(b4)和/或纳迪克酰亚胺化合物(b5)作为硬化性化合物(B)的情况下,在硬化处理后的硬化物中容易残存聚酰亚胺树脂(A)的酸酐基或氨基等。根据本组合物,通过将聚酰亚胺树脂(A)一分子中氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计官能基设为平均为1以下,可减少硬化后残存的氨基等的数量,耐酸性等耐镀敷液性变得优异。进而,根据本组合物,通过将马来酰亚胺基的官能基数设为所述范围,可抑制聚酰亚胺树脂(A)的交联部位周边的交联密度变高,适当地维持聚酰亚胺树脂(A)的应力缓和性,从而良好地保持硬化物的耐热循环性。

[0061] 聚酰亚胺树脂(A)中储存弹性系数G'成为1.0×10^{7}Pa的温度处于-30℃~90℃的任一温度。通过设为所述范围,可获得柔软性高的聚酰亚胺树脂(A)。就弯曲强度与长期耐热性的观点而言,更优选为在30℃~80℃的任一温度下存在储存弹性系数G'成为1.0×10^{7}Pa的温度,进而优选为在30℃~70℃的任一温度下存在储存弹性系数G'成为1.0×10^{7}Pa的温度。

[0062] 通过含有热传导性填料(C),可获得散热性优异的成形物。另一方面,在涂膜形成时空隙的产生并不那么成问题,但在制作预浸体的情况下,通过含有热传导性填料(C)而容易产生空隙。随着温度变低,另外随着热传导性填料(C)的含量变多,容易产生所述问题。本发明人等人反复进行了研究,结果可知,通过含有储存弹性系数G'成为1.0×10^{7}Pa的温度为-30℃以上且未满30℃的聚酰亚胺树脂(A),即便在使用包含热传导性填料(C)的树脂组合物形成预浸体的情况下,也可更有效果地抑制空隙的产生。换言之,认为通过在低温区域使用低弹性的聚酰亚胺树脂(A),即便在较低的干燥温度下,在制作预浸体时也可有效果地填埋空隙。就降低预浸体的干燥温度的观点而言,优选为储存弹性系数G'成为1.0×10^{7}Pa的温度为-15℃以上且未满27℃的聚酰亚胺树脂(A),进而优选为-5℃以上且未满27℃。可通过降低干燥温度来实现环境负荷减少。此外,此处所谓的干燥温度,是指用于去除树脂组合物的挥发成分的温度,而非用于制成硬化物的温度,可包含树脂组合物的一部分硬化的B阶段。此处,“干燥温度”是指较挥发成分的沸点而言为高温以上、且不产生空隙的温度。

[0063] 储存弹性系数G'成为1.0×10^{7}Pa的温度处于-30℃~90℃的任一温度的聚酰亚胺树脂(A)可根据作为重复结构单元的单量体的种类、及Mw来调整。具体而言,通过将作为单量体的具有二聚物结构等的柔软性的单量体与具有脂肪族(包含脂环式骨架)的结构组合,储存弹性系数G'有降低的倾向,相反,若将酰亚胺结构直接键结于平面性高的芳香族骨架的结构组合,则储存弹性系数G'有变大的倾向。另外,通过使Mw降低,储存弹性系数G'有降

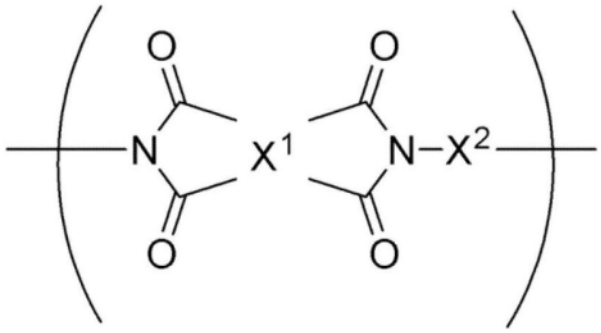
低的倾向。刚直的聚酰亚胺树脂、例如包含均苯四甲酸酐与二氨基联苯的聚酰亚胺树脂在90℃下的储存弹性系数G'为约1.0×10^9,柔软的聚酰亚胺树脂、例如包含二聚物二胺与1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐的聚酰亚胺树脂在90℃下的储存弹性系数G'为约1.0×10^5。

[0064] 聚酰亚胺树脂(A)的Mw设为10,000～100,000。通过为10,000以上,即便增多硬化物中的热传导性填料(C)的含量,也可良好地保持与其他构件的接着性,提供高品质的硬化物。另外,通过设为100,000以下,可提高长期耐热性。更优选的范围为15,000～80,000,进而优选的范围为20,000～75,000。

[0065] 聚酰亚胺树脂(A)的调配量是任意的,但为了提高硬化物的弯曲强度,另外使基板加工适应性(特别是耐热循环性)更优异,优选为相对于本组合物的不挥发成分(固体成分)100质量%而包含1质量%～40质量%。所述范围更优选为7质量%～27质量%,进而优选为9质量%～19质量%。

[0066] 作为聚酰亚胺树脂(A),优选为具有通式(1)所表示的结构的重复单元:

[0067] [化3]

[0068] 

(1)

[0069] (X^1在每个重复单元分别独立地为四价有机基,X^2在每个重复单元分别独立地为二价有机基,所述X^1与酰亚胺键相互键结而形成两个酰亚胺环)。作为X^1的具体例,可列举四羧酸残基,作为X^2的具体例,可列举二胺残基、二异氰酸酯残基。

[0070] 本说明书中所谓"四羧酸残基",是指源自四羧酸、以及四羧酸二酐及四羧酸二酯等四羧酸衍生物(以下,将这些称为"四羧酸类")的基。另外,"二胺残基"是源自二胺(二胺化合物)的基,所谓"二异氰酸酯残基",是指源自二异氰酸酯(二异氰酸酯化合物)的残基。

[0071] 所谓"酰亚胺键",设为包含一个氮原子与两个羰基键(C=O),酰亚胺键与式(1)中的X^1的一部分相互键结而形成酰亚胺环。"酰亚胺环"是具有酰亚胺键的环,形成一个环的元素数为4以上且7以下。优选为5或6。酰亚胺环可与其他环缩合。另外,所谓"酸酐基",是指-C(=O)-O-C(=O)-所表示的基,"酸酐环"是指酸酐基与碳元素键结而形成的环。

[0072] 聚酰亚胺树脂(A)可具有相对于硬化性化合物(B)的反应性官能基也可不具有。作为反应性官能基,除可列举所述的氨基、酸酐基、羧基、马来酰亚胺基以外,也可列举酚性羟基。在使用不具有反应性官能基的聚酰亚胺树脂(A)的情况下,不形成与硬化性化合物(B)的交联结构,但认为在制成硬化物时达到较高的玻璃化温度的树脂组合物的调配成分中,调配柔软性高且具有特定范围的Mw的聚酰亚胺树脂(A),由此可提高硬化前的流动性,并且可发挥硬化后的应力缓和效果。另外,认为具有酚性羟基的聚酰亚胺树脂(A)提高具有酚性羟基的芳香环与酰亚胺环的相互作用,同时组合源自二聚物的柔软结构,由此可提高硬化前的流动性,并且发挥硬化后的应力缓和效果。

[0073] 所谓酚性羟基,是指与芳香环直接键结的羟基。作为芳香环的优选例,可例示:苯

环、萘环、吡啶环。酚性羟基除导入至分子链末端、侧基、侧链中的任一者以外，可将这些任意地组合。此外，所谓分子链末端，是指构成聚酰亚胺树脂(A)的分子链的重复结构单元中位于末端者、或者与其末端连结的非重复结构。

[0074] 聚酰亚胺树脂(A)的酚性羟基价优选为1mgKOH/g～50mgKOH/g。通过设为所述范围，可使交联密度适当，更有效果地提高基板加工适应性、特别是耐镀敷液性(耐碱性及耐酸性)。另外，通过设为所述酚性羟基价，可使交联密度适当而发挥应力缓和效果。酚性羟基价更优选为3mgKOH/g～40mgKOH/g，进而优选为10mgKOH/g～30mgKOH/g。酚性羟基价可通过具有酚性羟基的单体的装入量、向分子链末端的酚性羟基的导入率、和/或向侧链的酚性羟基的导入率来调整。

[0075] 为了在聚酰亚胺树脂(A)的分子链末端导入酚性羟基，可例示如下方法：在合成酸酐末端聚酰亚胺树脂后，使通式(3)所表示的具有酚性羟基的胺化合物进一步反应。也可将酸酐末端聚酰亚胺树脂代替为羧酸末端聚酰亚胺树脂，并利用相同的方法来导入酚性羟基。

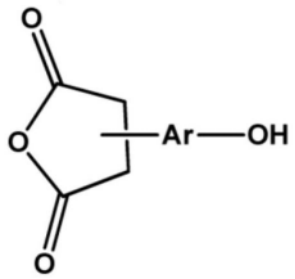
[0076] [化4]

[0077] H_2N-Ar-OH (3)

[0078] 通式(3)中的Ar为可具有取代基的芳香族基。作为取代基，可例示碳数1～10的烷基、氟烷基及卤素原子。对于后述的通式(4)、通式(5)的Ar及取代基也相同。

[0079] 另外，可例示如下方法：在合成氨基末端聚酰亚胺树脂后，使通式(4)所表示的具有酚性羟基的酸酐化合物、或通式(5)所表示的具有酚性羟基的羧酸化合物进一步反应，在末端导入酚性羟基。

[0080] [化5]

[0081] 

(4)

[0082] [化6]

[0083] HOOC-Ar-OH (5)

[0084] 作为通式(3)的具体例，可例示：3-氨基苯酚、4-氨基苯酚、4-氨基-邻甲酚、5-氨基-邻甲酚、4-氨基-2,3-二甲酚、4-氨基-2,5-二甲酚、4-氨基-2,6-二甲酚、4-氨基-1-萘酚、5-氨基-2-萘酚、6-氨基-1-萘酚、4-氨基-2,6-二苯基苯酚。作为通式(4)的具体例，可列举3-羟基邻苯二甲酸酐、4-羟基邻苯二甲酸酐等。另外，作为通式(5)的具体例，可例示水杨酸、羟基苯甲酸。在通式(3)～通式(4)中列举羟基为一个的例子，但也可使用在Ar键结有两个以上羟基的化合物。

[0085] 就有效果地提高硬化物的基板加工适应性、特别是耐热循环性的观点而言，优选为具有满足以下的(i)及(ii)中的至少一者的酚性羟基的聚酰亚胺树脂(A)。

[0086] (i)在分子链末端具有酚性羟基，在具有所述酚性羟基的芳香环的间位或邻位键结有形成源自单胺的酰亚胺环的氮原子。

[0087] (ii)在分子链末端具有酚性羟基,具有与具有所述酚性羟基的芳香环直接键结的脂肪族基,在所述脂肪族基键结有形成源自单胺的酰亚胺环的氮原子。

[0088] 本发明人等人反复进行努力研究,结果可知,分子链末端的酚性羟基的周边结构为交联点周边的结构,因此对应力缓和的影响大。认为通过具有羟基与氨基的位置位于邻位或间位的(i)的结构,酰亚胺环与其他酰亚胺环的相互作用减少,应力缓和性提高。另外,认为通过具有氨基不与芳香环直接键结而经由脂肪族基来键结的(ii)的结构,酰亚胺环与其他酰亚胺环的相互作用减少,应力缓和性提高。

[0089] 为了获得满足所述(i)及(ii)的分子链末端,作为酸酐基末端聚酰亚胺树脂或羧基末端聚酰亚胺树脂的封端中使用的具有酚性羟基的单胺化合物,可例示以下的化合物。即,可例示:间氨基苯酚、邻氨基苯酚、2-氨基-5-乙基苯酚、2-(1-氨基乙基)苯酚、3-(2-氨基乙基)苯酚、4-(2-氨基乙基)苯酚、2-(2-氨基乙基)苯酚、2-(2-氨基甲基)苯酚、3-(2-氨基甲基)苯酚、2-(2-氨基甲基)苯酚、3-(2-氨基甲基)苯酚、4-(2-氨基丙基)苯酚等。

[0090] 可使聚酰亚胺树脂(A)的分子链末端的官能基实质上全部为酚性羟基。另外,除包含酚性羟基末端以外,也可包含不具有官能基的分子链末端。另外,除含有酚性羟基末端以外,也可含有具有其他官能基(酸酐基等)的分子链末端。

[0091] 含有不具有官能基的分子链末端与酚性羟基末端的聚酰亚胺树脂(A)例如可通过相对于酸酐末端聚酰亚胺,以特定比率混合通式(3)的胺化合物与封端用的单胺化合物,并进行封端反应来获得。另外,也可通过相对于胺末端聚酰亚胺,以特定比率混合通式(4)和/或通式(5)的化合物、封端用的酸酐化合物和/或羧酸化合物并进行封端反应来获得。通过这些方法,可容易地调整聚酰亚胺树脂(A)的分子链末端的酚性羟基的量。

[0092] 作为封端用的单胺化合物,例如可例示:甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、己基胺、辛基胺、癸基胺、硬脂基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺及二丁基胺等脂肪族胺;环己基胺及二环己基胺等脂环族胺;苯胺、甲苯胺、二苯基胺及萘基胺等芳香族胺、以及这些任意的混合物。

[0093] 作为封端用的酸酐,可列举:邻苯二甲酸酐、2,2'-联苯二羧酸酐、1,2-萘二羧酸酐、2,3-萘二羧酸酐、1,8-萘二羧酸酐、1,2-蒽二羧酸酐、2,3-蒽二羧酸酐、L9-蒽二羧酸酐等。作为不具有酚性羟基的羧酸,可列举具有自所述具有酚性羟基的羧酸中除去酚性羟基而得的结构的羧酸。

[0094] 具有酚性羟基末端与其他官能基末端的聚酰亚胺树脂(A)例如可通过相对于酸酐末端聚酰亚胺,以特定比率混合通式(3)的胺化合物与具有其他官能基的单胺化合物,并进行封端反应来获得。胺末端聚酰亚胺也同样地,通过以特定比率将通式(4)和/或通式(5)的化合物与具有其他官能基的酸酐化合物和/或羧酸化合物混合并进行封端反应来获得。通过所述方法,可调整聚酰亚胺树脂(A)的分子链末端的酚性羟基及其他官能基的量。其他官能基并无特别限定。例如可例示硝基、氰基。

[0095] 在其他官能基为酸酐基的情况下,也可在合成酸酐末端聚酰亚胺后,使在末端的一部分具有酚性羟基的胺化合物反应,将酸酐末端的一部分转换为酚性羟基。同样地,在其他官能基为氨基的情况下,也可通过在合成氨基末端聚酰亚胺后,使在末端的一部分具有酚性羟基且具有一个酸酐基的化合物反应的方法来合成。

[0096] 在所述中,列举了合成聚酰亚胺树脂,继而使设为分子链末端的化合物反应的例

子,但也可通过将合成聚酰亚胺树脂的单量体与导入至分子链末端的化合物一起混合并进行聚合来合成聚酰亚胺树脂(A)。通过所述方法,可实现合成工序的简化。

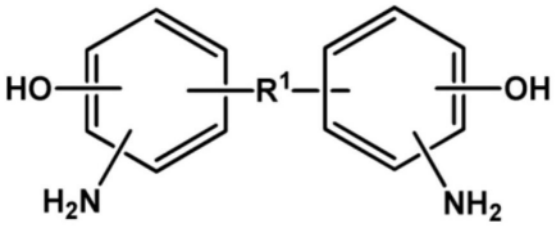
[0097] 就使耐镀敷液性(耐碱性、耐酸性)更优异的观点而言,酚性羟基价相对于总官能基价(合计)的比例优选为50%~100%,更优选为70%~100%。通过在聚酰亚胺树脂(A)中导入酚性羟基,可在提高具有酚性羟基的芳香环与酰亚胺环的相互作用的同时,更有效果地发挥具有源自二聚物的柔软结构的聚酰亚胺树脂(A)的内部应力缓和。在不包含酚性羟基的情况下,就使耐镀敷液性(耐碱性、耐酸性)更优异的观点而言,理想的是氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计平均官能基的量少,更理想的是羧基、氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计平均官能基的量少。具体而言,氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计平均官能基的量优选为包含0在内的0.5以下,更优选为包含0在内的0.3以下。另外,在包含羧基的聚酰亚胺树脂(A)的情况下,羧基、氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计平均官能基的量更优选为包含0在内的0.5以下,进而优选为包含0在内的0.3以下。

[0098] 为了在聚酰亚胺树脂(A)的侧链和/或侧基导入酚性羟基,优选为使用具有酚性羟基的二胺、二异氰酸酯等有机化合物和/或具有酚性羟基的四羧酸类的方法。另外,也可在合成聚酰亚胺树脂后,将具有酚性羟基的化合物导入至侧链。

[0099] 作为具有酚性羟基的二胺的优选例,可列举:双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)亚甲基、双(3-氨基-4-羟基苯基)醚、双(3-氨基-4-羟基)联苯、2,2'-二-三氟甲基-5,5'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、双(3-氨基-4-羟基苯基)芴、2,2'-双(三氟甲基)-5,5'-二羟基联苯胺等芳香族二胺。另外,也可在这些化合物的任意位置导入取代基。

[0100] 另外,也可使用下述通式(6)所表示的二胺。

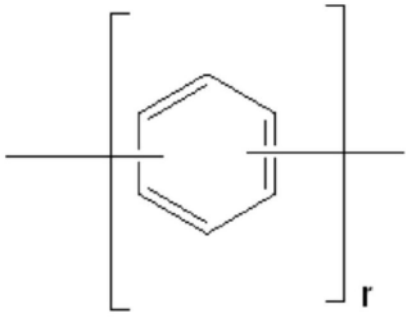
[0101] [化7]

[0102] 

(6)

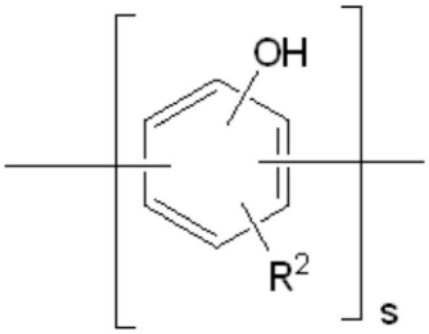
[0103] 式中R^1表示直接键、或包含碳、氢、氧、氮、硫、或卤素的基。所述基例如可列举碳数1~30的二价烃基或者氢的一部分或全部经卤素原子取代的碳数1~30的二价烃基、-(C=O)-、-SO_2-、-O-、-S-、-NH-(C=O)-、-(C=O)-O-、下述通式(7)所表示的基及下述通式(8)所表示的基。式中,r及s分别独立地表示1~20的整数,R^2表示氢原子或甲基。

[0104] [化8]

[0105] 

(7)

[0106] [化9]

[0107] 

(8)

[0108] 通式(6)所表示的二胺例如可列举:2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、9,9-双(3-氨基-4-羟基苯基)芴、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基双苯基等。

[0109] 作为具有酚性羟基的四羧酸类的优选例,可例示在后述的芳香族系的四羧酸类的芳香族基的取代基上具有羟基的化合物。

[0110] 这些中,就更有效果地提高耐镀敷液性的观点而言,优选为包含满足以下的(iii)及(iv)中的至少任一者的酚性羟基的二胺。

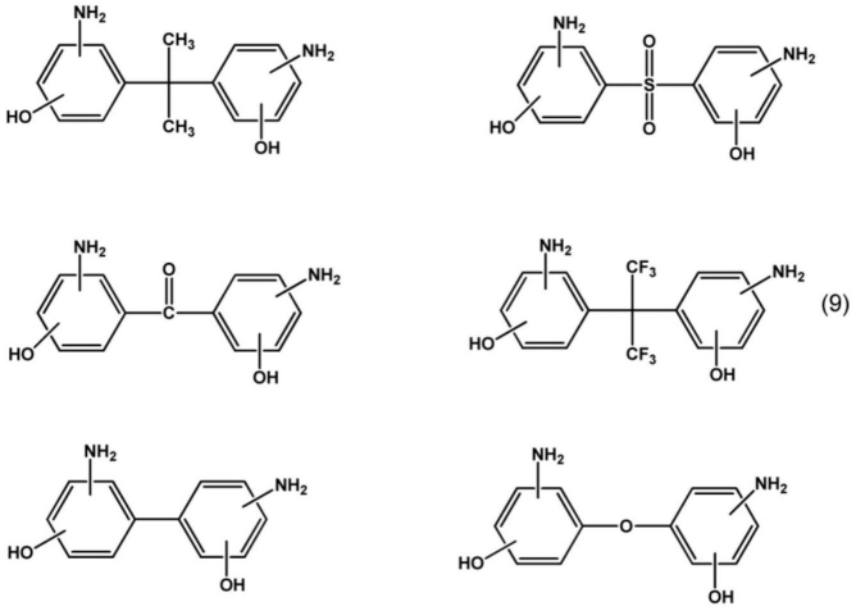
[0111] (iii)通式(1)中的X^2的一部分为包含酚性羟基的二胺残基X^2f,在具有所述酚性羟基的芳香环键结有源自形成所述酰亚胺环的二胺的氮原子。

[0112] (iv)通式(1)中的X^2的一部分为具有酚性羟基的二胺残基X^2f,具有与具有所述酚性羟基的芳香环直接键结的脂肪族基,在所述脂肪族基键结有源自形成所述酰亚胺环的二胺的氮原子。

[0113] 通过具有满足所述(iii)或(iv)中的至少一者的酚性羟基,可更有效果地提高本组合物的硬化物的耐镀敷液性。通过将与硬化性化合物(B)的交联点设为聚酰亚胺树脂(A)的侧基,可有效果地形成交联结构。

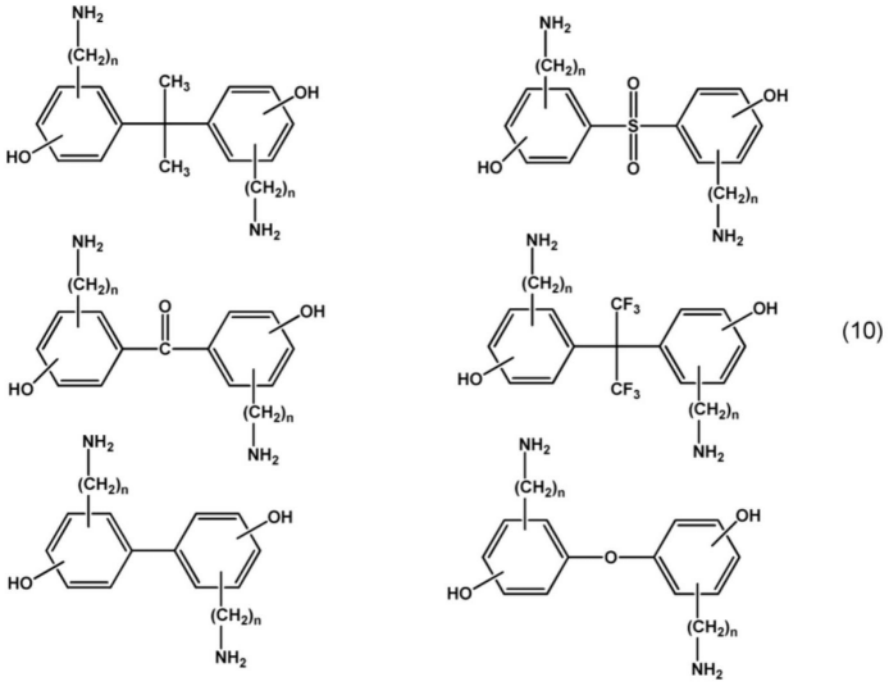
[0114] 作为满足所述(iii)或(iv)的二胺的优选例,可列举以下的通式(9)、通式(10)。式(9)中,n为1~10的整数。

[0115] [化10]

[0116] 

(9)

[0117] [化11]

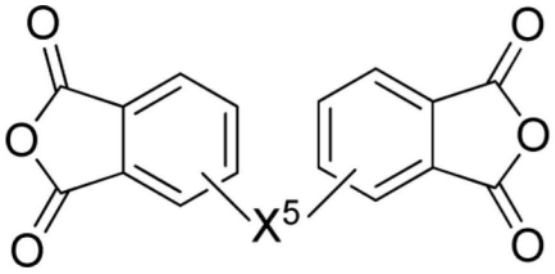
[0118] 

(10)

[0119] 如所述那样,通式(1)中的X^1在每个重复单元为可具有分别独立的结构的四价的四羧酸残基。用以获得X^1的聚合中使用的四羧酸类并无特别限定。作为四羧酸类,可优选地使用包含芳香族基的芳香族四羧酸类、包含脂肪族基的脂肪族四羧酸类、及包含芳香族基与脂肪族基的四羧酸类。此外,所谓脂肪族基,是指作为烃基的链状、分支链状、环状(脂环式结构)或这些的组合。脂肪族基也可包含不饱和键。另外,脂肪族基也可包含氮、氧、硫、硒、氟、氯、溴等杂原子。四羧酸类可单独使用也可并用两种以上。另外,所述单量体的例子可适宜具有取代基。作为取代基,可例示:烷基、卤素原子、硝基、氰基等。

[0120] 作为芳香族四羧酸类,例如可例示:均苯四甲酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、2,3',3,4'-联苯四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、以下的通式(11)所表示的二邻苯二甲酸二酐。

[0121] [化12]

[0122]  (11)

[0123] 式中的X^5表示二价的可具有取代基的有机基(例如碳数1～10的烃基)、-O-、-CO-、-SO_2-、-S-、-SO_2-、-CONH-、-COO-、或-OCO-、-C(CF_3)$_2$-、-COO-Z-OCO-、-O-Ph-C(CH_3)$_2$-Ph-O-等连结基。所述Z例如可例示:-C_6H_4-、-(CH_2)$_n$-、-CH_2-CH(-O-C(=O)-CH_3)-CH_2-。这些也可包含取代基。作为所述取代基,可例示:烷基、卤素、羰基等。在后述的四羧酸中也相同。作为具体例,可例示:3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸酐、4,4'-(六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸酐、2,2-双〔4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基〕丙烷二酐、对苯双(偏苯三甲酸单酯酸酐)、乙二醇双脱水偏苯三酸酯。

[0124] 聚酰亚胺树脂(A)的通式(1)中的X^1的结构并无限定,但就在调整储存弹性系数的同时,与二聚物结构协同地发挥应力缓和效果,使基板加工适应性更优异,具体而言,进一步提高弯曲强度或耐热循环性的观点而言,优选为包含具有脂肪族基的X^1a。X^1a只要具有脂肪族基即可,也可包含芳香族基。

[0125] 作为具有脂肪族基的四羧酸类,有可包含芳香族基的链状烃结构和/或脂环式烃结构。"链状烃结构"是可具有不饱和键的直链状烃结构和/或分支状烃结构。另外,"脂环式烃结构"是可具有不饱和键的脂环式烃,可为单环也可为多环。这些也可包含取代基。

[0126] 作为具有脂肪族基的四羧酸类的具体例,可例示:1,2,3,4-丁烷四羧酸、1,2,3,4-戊烷四羧酸、1,2,4,5-戊烷四羧酸、1,2,3,4-己烷四羧酸、1,2,5,6-己烷四羧酸等具有链状烃结构的四羧酸二酐。

[0127] 另外,可例示:环丁烷-1,2,3,4-四羧酸、环戊烷-1,2,3,4-四羧酸、环己烷-1,2,3,4-四羧酸、环己烷-1,2,4,5-四羧酸、1-羧基甲基-2,3,5-环戊烷三羧酸、3-羧基甲基-1,2,4-环戊烷三羧酸、rel-二环己基-3,3',4,4'-四羧酸、三环[4.2.2.$0^{2,5}$]癸-9-烯-3,4,7,8-四羧酸、5-羧基甲基双环[2.2.1]庚烷-2,3,6-三羧酸、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,6,7-四羧酸、双环[3.3.0]辛烷-2,4,6,7-四羧酸、7,8-二苯基双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、4,8-二苯基-1,5-二氮杂双环辛烷-2,3,6,7-四羧酸、9-氧杂三环[4.2.1.$0^{2,5}$]壬烷-3,4,7,8-四羧酸、9,14-二氧代五环[8.2.$1^{1,11}$.$1^{4,7}$.$0^{2,10}$.$0^{3,8}$]四癸烷-5,6,12,13-四羧酸等的环、双环、三环四羧酸;2,8-二氧杂螺[4.5]癸烷-1,3,7,9-四酮等含螺环的四羧酸;5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、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、4-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐等具有脂环式烃结构的四羧酸二酐。

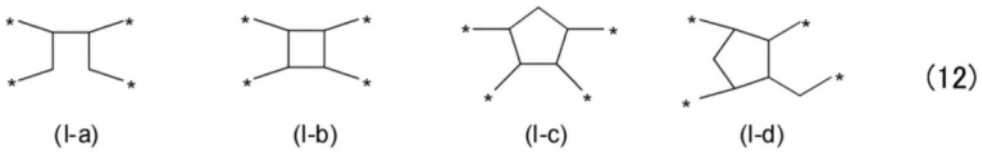
[0128] 在具有脂肪族基的X^1a中,就更有效果地发挥应力缓和的观点而言,优选为具有满足以下的(I)及(II)中的至少一者的结构S。

[0129] (I)构成所述酰亚胺环的所述X^1中的碳的至少一个与构成另一个所述酰亚胺环的所述X^1中的碳的至少一个相互直接键结。

[0130] (II)构成两个所述酰亚胺环各个的所述X^1中的碳的至少一个分别独立地满足具有与脂肪族结构直接键结的结构、及包含成为构成元素之一的脂肪族结构的任一个。

[0131] 作为满足所述(I)的具体例,可例示化学式(I-a)～化学式(I-d)。此外,化学式(I-b)～化学式(I-d)也为满足所述(II)的化合物。式中的*表示与酰亚胺基的键结部位。

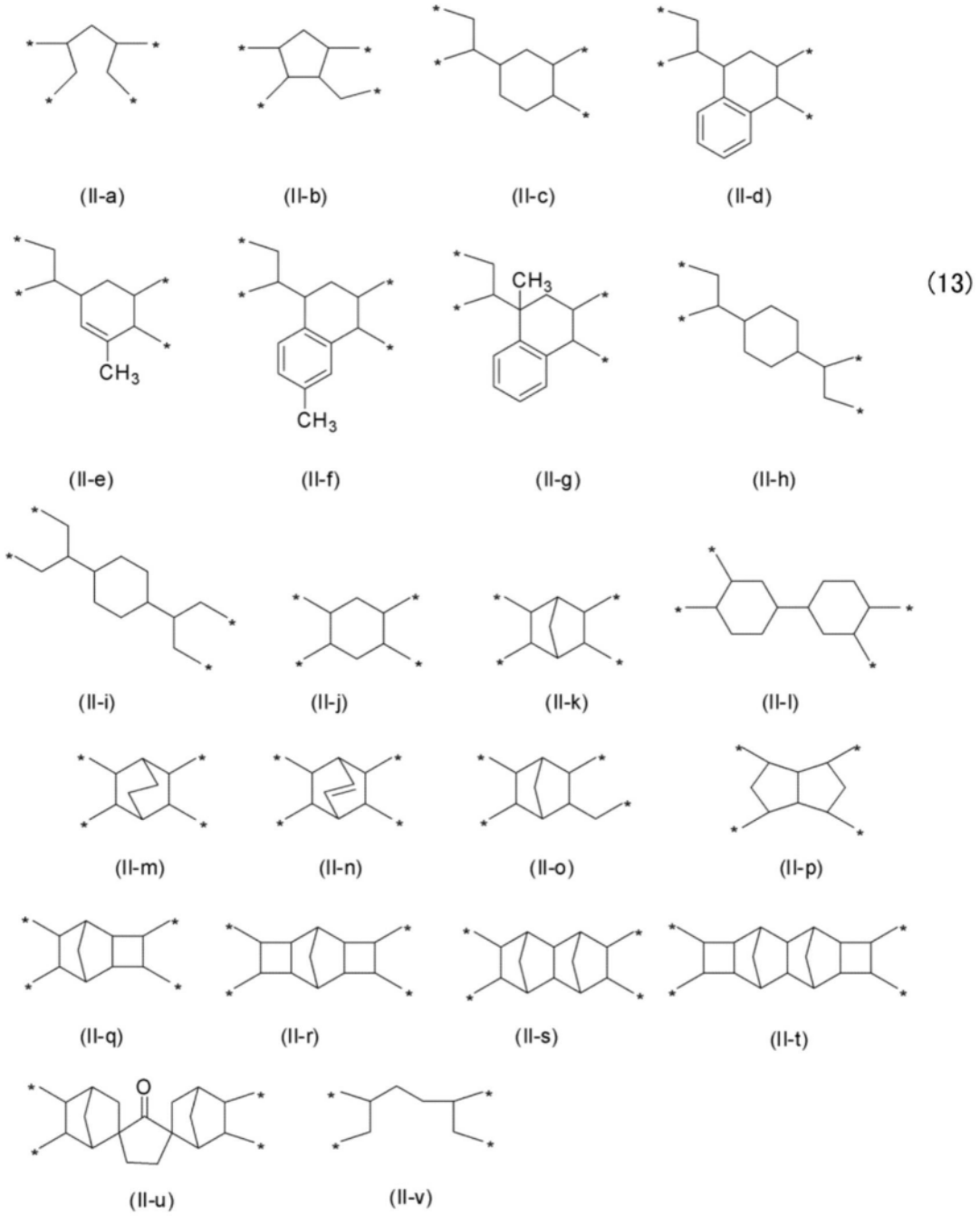
[0132] [化13]

[0133] 

(12)

[0134] 作为满足所述(II)的具体例,可例示化学式(II-a)～化学式(II-v)。

[0135] [化14]



(13)

[0136]

[0137] 作为具有形成酰亚胺环的X^1中的碳与作为脂肪族结构的链状烃结构直接键结的结构S的X^1a的例子,可例示化学式(II-a)、化学式(II-v)所表示的化合物。作为具有包含形成酰亚胺环的X^1中的碳成为构成元素之一的脂肪族结构中的脂环式烃结构的结构S的X^1a的例子,可例示化学式(II-b)所表示的化合物。另外,作为具有形成其中一个酰亚胺环的X^1的碳与脂肪族结构中的脂环式烃结构直接键结、且包含形成另一个酰亚胺环的X^1中的碳成为构成元素之一的脂肪族结构中的脂环式烃结构的结构S的X^1a的例子,可例示化学式(II-c)。此外,两个酰亚胺环分别独立地满足所述(I)及(II)中的至少任一个即可,也可如化学式(II-d)所表示那样包含芳香环。

[0138] 相对于构成聚酰亚胺树脂(A)的X^1 100摩尔%,具有脂肪族基的X^1a的比例优选为60摩尔%~100摩尔%,更优选的范围为75摩尔%~100摩尔%,进而优选的范围为85摩

尔％～100摩尔％。通过使用60摩尔％～100摩尔％的具有脂肪族基的X^1a，耐热循环性(基板加工适应性)更优异。具有脂肪族基的X^1a的比例可根据相对于合成聚酰亚胺树脂(A)时使用的原料单体中成为X^1残基的所有单量体100摩尔％中而言的、具有脂肪族基的X^1a成为残基的单量体的含有率(摩尔％)来求出。通常，在作为聚酰亚胺树脂(A)的聚合中使用的四羧酸类的单量体100摩尔％中，将包含具有脂肪族基的X^1a的单量体的装入率设为60摩尔％～100摩尔％，由此可设为源自聚酰亚胺树脂(A)的单量体的结构成分的比例。

[0139] 如所述那样，通式(1)中的X^2在每个重复单元为可具有分别独立的结构的二价有机基。作为用以获得X^2的聚合中使用的有机化合物的优选例，如所述那样，可例示二胺、二异氰酸酯。X^2的至少一部分为源自二聚物二胺和/或二聚物二异氰酸酯的残基X^2d。

[0140] 在将构成聚酰亚胺树脂(A)的X^2整体设为100摩尔％时，具有二聚物结构的X^2d的比例优选为60摩尔％～100摩尔％。通过设为所述范围，可适度地阻碍聚酰亚胺树脂(A)的封装，有效果地提高与硬化性化合物(B)及热传导性填料(C)的分散性，平衡性良好地兼具基板加工适应性及弯曲强度两者。更优选的范围为75摩尔％～100摩尔％，进而优选的范围为85摩尔％～100摩尔％。具有二聚物结构的X^2d的比例可根据相对于合成聚酰亚胺树脂(A)时使用的原料单体中成为X^2残基的所有单量体100摩尔％中而言的、具有二聚物结构的X^2d成为残基的单量体的含有率(摩尔％)来求出。

[0141] 在聚酰亚胺树脂(A)的通式(1)中的X^2中，形成所述具有二聚物结构的残基X^2d的单量体以外的成为X^2的单量体的其他二胺并无特别限定。具体而言，存在可具有取代基的、脂肪族基(可包含不饱和键的链状烃结构和/或脂环式烃结构)、芳香环及这些任意组合而成的二胺化合物。

[0142] 作为二聚物结构以外的二胺的具体例，可列举：1,4-二氨基苯、1,3-二氨基苯、1,2-二氨基苯、1,5-二氨基萘、1,8-二氨基萘、2,3-二氨基萘、2,6-二氨基甲苯、2,4-二氨基甲苯、3,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基-1,2-二苯基乙烷、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基砜等芳香族二胺；乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,9-壬二胺、1,12-十二亚甲基二胺、间二甲苯二胺等脂肪族二胺；异佛尔酮二胺、降冰片烷二胺、1,2-环己烷二胺、1,3-环己烷二胺、1,4-环己烷二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、哌嗪等脂环族二胺。

[0143] 另外，可列举：双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)亚甲基、双(3-氨基-4-羟基苯基)醚、双(3-氨基-4-羟基)联苯、2,2'-二-三氟甲基-5,5'-二羟基-4,4'-二氨基联苯、双(3-氨基-4-羟基苯基)芴、2,2'-双(三氟甲基)-5,5'-二羟基联苯胺等具有酚性羟基的二胺。在所述二胺的任意位置上，也可导入任意的取代基。

[0144] 在不脱离本公开的主旨的范围内，也可在聚酰亚胺树脂(A)中包含X^1残基、X^2残基以外的源自单量体的残基。例如，也可使用具有三个以上氨基的多胺化合物。作为具有三个以上氨基的多胺化合物，例如可列举1,2,4-三氨基苯、3,4,4'-三氨基二苯基醚。

[0145] 聚酰亚胺树脂(A)可通过各种已知的方法来制造。作为具体例，可列举通过加热将作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸树脂、或聚酰胺酸酯树脂环化而转换为酰亚胺基的方法。聚

酰胺酸树脂的合成法例如存在使四羧酸二酐与二胺反应的方法。更具体而言,可通过使包含四羧酸二酐与二胺的单量体溶解于溶媒中,例如在60℃～120℃的温度下搅拌0.1小时～2小时并使其聚合来制造作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸树脂。

[0146] 在聚酰亚胺树脂(A)中,关于选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数设为包含0在内的1以下的方法,优选为通过单官能化合物的反应来调整末端官能基数的方法。氨基、酸酐基可通过源自单量体来导入。马来酰亚胺基存在将含马来酰亚胺基的化合物导入至分子链末端或侧链的方法、或使马来酸酐与末端胺化合物反应的方法。在导入马来酰亚胺基或酚性羟基的情况下,可在合成聚酰胺酸树脂的阶段导入,也可在获得聚酰亚胺树脂后导入。经由后述的聚酰胺酸酯树脂的情况也相同。也可在侧链或侧基导入氨基、酸酐基及马来酰亚胺基。在酚性羟基中也同样地导入至侧链或侧基。于在侧链、侧基导入这些官能基的情况下,存在在用以使聚酰亚胺树脂(A)聚合的单量体中使用具有这些官能基的化合物的方法、合成聚酰亚胺树脂前体或聚酰亚胺树脂后在侧链或侧基导入酚性羟基的方法。

[0147] 聚酰胺酸酯树脂的合成法可例示如下方法:通过四羧酸二酐与醇获得二酯继而在缩合剂的存在下与二胺反应的方法、或通过四羧酸二酐与醇获得二酯继而将剩余的二羧酸进行酰氯化并与二胺反应。另外,也优选为使四羧酸二酐与二异氰酸酯反应来获得聚酰亚胺前体,继而获得聚酰亚胺树脂的方法。

[0148] 作为聚合中使用的有机溶媒,例如可例示:N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone,NMP)、2-丁酮、二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide,DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethyl formamide,DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(N,N-dimethyl acetamide,DMAc)、N,N-二乙基乙酰胺、六甲基磷酰胺、N-甲基己内酰胺、硫酸二甲酯、环己酮、二恶烷、四氢呋喃、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、甲酚。溶媒可单独使用或将两种以上并用而使用。也能够并用二甲苯、甲苯那样的芳香族烃。

[0149] 使聚酰亚胺前体进行酰亚胺化而获得聚酰亚胺树脂的方法并无特别限制,可例示在溶媒中例如在80℃～400℃的温度下加热0.5小时～50小时的方法。此时,视需要也可使用催化剂和/或脱水剂。

[0150] 作为反应催化剂,可例示:三乙胺等脂肪族三级胺类、二甲基苯胺等芳香族三级胺类、吡啶、甲吡啶、异喹啉等杂环式三级胺类等。另外,作为脱水剂,例如可例示乙酸酐等脂肪族酸酐或苯甲酸酐等芳香族酸酐。

[0151] 酰亚胺化率(酰亚胺环的形成率)并无限定,就有效果地发挥耐碱性及耐酸性(耐镀敷液性)的效果的观点而言,优选为80％以上,更优选为90％以上,进而优选为95％～100％。可通过核磁共振(nuclear magnetic resonance,NMR)或红外线(infrared,IR)分析等来决定酰亚胺化率。

[0152] 1-2.硬化性化合物(B)

[0153] 硬化性化合物(B)为选自由环氧化合物(b1)、氰酸酯酯化合物(b2)、马来酰亚胺化合物(b3)、聚苯醚化合物(b4)及纳迪克酰亚胺化合物(b5)所组成的群组中的一种以上。环氧化合物(b1)可与活性酯系化合物并用而使用。硬化性化合物(B)除单独使用一种以外,无论是同种树脂还是异种树脂,均可组合两种以上。另外,也可并用所述以外的硬化剂、及硬化促进剂。

[0154] 本组合物中的除热传导性填料(C)及溶剂以外的成分100质量%中,优选为使用10质量%～98质量%的硬化性化合物(B),更优选为使用-30质量%～90质量%的硬化性化合物(B),进而优选为使用45质量%～85质量%的硬化性化合物(B)。关于硬化性化合物(B)的平均官能基数,设为按照同一骨架的每个硬化性化合物(B)算出平均官能基数。

[0155] 就更有效果地提高长期耐热性的观点而言,优选为(b1)～(b5)中氰酸酯酯化合物(b2)与马来酰亚胺化合物(b3)的并用系、马来酰亚胺化合物(b3)与聚苯醚化合物(b4)的并用系。另外,就更有效果地提高弯曲强度的观点而言,优选为马来酰亚胺化合物(b3)与纳迪克酰亚胺化合物(b5)的并用系。

[0156] 所谓环氧化合物(b1),是指具有环氧基的硬化性树脂。环氧化合物(b1)优选为并用活性酯系化合物而使用。所谓活性酯系化合物,是指在一分子中具有一个以上与环氧基反应的酯基,并使环氧树脂硬化的化合物。作为活性酯系化合物的市售品,可例示迪爱生(DIC)公司制造的“HPC-8000-65T”、“EXB9416-70BK”及“EXB8100-65T”等。

[0157] 通过使用活性酯系化合物,由于环氧化合物(b1)与活性酯系化合物的反应而生成酯基。因此,与使用酚系硬化剂的情况相比,可降低极性。结果,可有效果地提高聚酰亚胺树脂(A)的二聚物结构与环氧化合物(b1)的相容性。

[0158] 作为环氧化合物(b1)的具体例,可例示:缩水甘油醚型环氧树脂;四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基对氨基苯酚、三缩水甘油基间氨基苯酚、或四缩水甘油基间二甲苯二胺、山梨糖醇聚缩水甘油醚等缩水甘油胺型环氧树脂;邻苯二甲酸二缩水甘油酯、六氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯、或四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯等缩水甘油酯型环氧树脂;环氧环己基甲基-环氧环己烷羧酸酯、或双(环氧环己基)己二酸酯等环状脂肪族(脂环型)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AD型环氧树脂。另外,可例示:甲酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、α-萘酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、四溴双酚A型环氧树脂、溴化苯酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0159] 所谓氰酸酯酯化合物(b2),是指具有氰酸酯基的硬化性树脂。作为氰酸酯酯化合物(b2),可列举:双酚A型氰酸酯酯树脂、双酚F型氰酸酯酯树脂、双酚E型氰酸酯酯树脂、双酚S型氰酸酯酯树脂、双酚硫醚型氰酸酯酯树脂、苯醚型氰酸酯酯树脂、萘醚型氰酸酯酯树脂、联苯型氰酸酯酯树脂、四甲基联苯型氰酸酯酯树脂、聚羟基萘型氰酸酯酯树脂、苯酚酚醛清漆型氰酸酯酯树脂、甲酚酚醛清漆型氰酸酯酯树脂、三苯基甲烷型氰酸酯酯树脂、四苯基乙烷型氰酸酯酯树脂、二环戊二烯-苯酚加成反应型氰酸酯酯树脂、苯酚芳烷基型氰酸酯酯树脂、萘酚酚醛清漆型氰酸酯酯树脂、萘酚芳烷基型氰酸酯酯树脂、萘酚-苯酚共缩合酚醛清漆型氰酸酯酯树脂、萘酚-甲酚共缩合酚醛清漆型氰酸酯酯树脂、芳香族烃甲醛树脂改性酚醛树脂型氰酸酯酯树脂、联苯改性酚醛清漆型氰酸酯酯树脂、蒽型氰酸酯酯树脂等。

[0160] 氰酸酯酯化合物(b2)的市售品也可使用苯酚酚醛清漆型氰酸酯酯树脂(日本龙沙(Lonza Japan)公司制造的“PT-30”及“PT-60”)、双酚型氰酸酯酯树脂进行三聚化后的预聚物(日本龙沙(Lonza Japan)公司制造的“BA-230S”、“BA-3000S”、“BTP-1000S”及“BTP-6020S”)等。

[0161] 所谓马来酰亚胺化合物(b3),是指具有马来酰亚胺基的硬化性树脂。马来酰亚胺化合物(b3)的种类并无特别限定。就长期耐热性的观点而言,平均马来酰亚胺基数优选为

1.5～4,更优选为2以上。

[0162] 马来酰亚胺化合物(b3)的Mw并无特别限定,就抑制干燥时的挥发的观点而言,优选为100以上,更优选为150以上。Mw的上限值并无特别限定,但若考虑到获取容易性等,则为8000以下,更优选为5000以下。

[0163] 马来酰亚胺化合物(b3)可列举使多官能胺与马来酸酐反应而获得的多官能马来酰亚胺。作为多官能胺,可列举:异佛尔酮二胺;二环已基甲烷-4,4'-二胺;亨斯迈公司(Huntsman·Corporation)制造的具有末端氨基化聚丙二醇骨架的吉夫胺(Jeffamine)D-230、HK-511、D-400、XTJ-582、D-2000、XTJ-578、XTJ-509、XTJ-510、T-403、T-5000;具有末端氨基化乙二醇骨架的XTJ-500、XTJ-501、XTJ-502、XTJ-504、XTJ-511、XTJ-512、XTJ-590;具有末端氨基化聚四亚甲基二醇骨架的XTJ-542、XTJ-533、XTJ-536、XTJ-548、XTJ-559等。

[0164] 作为马来酰亚胺化合物(b3),可列举:4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、对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、双-(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-亚乙基二马来酰亚胺、N,N'-六亚甲基二马来酰亚胺、双(4-马来酰亚胺苯基)醚、双(4-马来酰亚胺苯基)砜、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、双酚A二苯基醚双马来酰亚胺等在分子内具有两个马来酰亚胺基的树脂、联苯芳烷基型马来酰亚胺、聚苯基甲烷马来酰亚胺(中国科学院(Chinese Academy of Sciences,CAS)编号(NO):67784-74-1、包含甲醛与苯胺的聚合物与马来酸酐的反应产物)、N,N'-(甲苯-2,6-二基)双马来酰亚胺、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、N,N'-亚乙基双马来酰亚胺、N,N'-三亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-亚丙基双马来酰亚胺、N,N'-四亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-五亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-(1,3-戊烷二基)双(马来酰亚胺)、N,N'-六亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-(1,7-戊烷二基)双马来酰亚胺、N,N'-(1,8-辛烷二基)双马来酰亚胺、N,N'-(1,9-壬烷二基)双马来酰亚胺、N,N'-(1,10-癸烷二基)双马来酰亚胺、N,N'-(1,11-十一烷二基)双马来酰亚胺、N,N'-(1,12-十二烷二基)双马来酰亚胺、N,N'-[(1,4-亚苯基)双亚甲基]双马来酰亚胺、N,N'-[(1,2-亚苯基)双亚甲基]双马来酰亚胺、N,N'-[(1,3-亚苯基)双亚甲基]双马来酰亚胺、1,6'-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)已烷、N,N'-[(甲基亚氨基)双(4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-(2-羟基丙烷-1,3-二基双亚氨基双羰基双亚乙基)双马来酰亚胺、N,N'-(二硫代双亚乙基)双马来酰亚胺、N,N'-[六亚甲基双(亚氨基羰基亚甲基)]双马来酰亚胺、N,N'-羰基双(1,4-亚苯基)双马来酰亚胺、N,N',N"-[氮基三(亚乙基)]三马来酰亚胺、N,N',N"-[氮基三(4,1-亚苯基)]三马来酰亚胺、N,N'-[对亚苯基双(氧基-对亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[亚甲基双(氧基)双(2-甲基-1,4-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[亚甲基双(氧基-对亚苯基)]双(马来酰亚胺)、N,N'-[二甲基亚硅烷基双[(4,1-亚苯基)(1,3,4-恶二唑-5,2-二基)(4,1-亚苯基)]]双马来酰亚胺、N,N'-[(1,3-亚苯基)双氧基双(3,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、1,1'-[3'-氧代螺环[9H-呫吨-9,1'(3'H)-异苯并呋喃]-3,6-二基]双(1H-吡咯-2,5-二酮)、N,N'-(3,3'-二氯联苯-4,4'-二基)双马来酰亚胺、N,N'-(3,3'-二甲基联苯-4,4'-二基)双马来酰亚胺、N,N'-(3,3'-二甲氧基联苯-4,4'-二基)双马来酰亚胺、N,N'-[亚甲基双(2-乙基-4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[亚甲基双(2,6-二乙基-4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[亚甲基双(2-溴-6-乙基-4,1-亚苯基)]双马来

酰亚胺、N,N'-[亚甲基双(2-甲基-4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[亚乙基双(氧基亚乙基)]双马来酰亚胺、N,N'-[磺酰基双(4,1-亚苯基)双(氧基)双(4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[萘-2,7-二基双(氧基)双(4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[对亚苯基双(氧基-对亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[(1,3-亚苯基)双氧基双(3,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-(3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二基)双马来酰亚胺、N,N'-[亚异丙基双[对亚苯基氧基羰基(间亚苯基)]]双马来酰亚胺、N,N'-[亚异丙基双[对亚苯基氧基羰基(对亚苯基)]]双马来酰亚胺、N,N'-[亚异丙基双[(2,6-二氯苯-4,1-二基)氧基羰基(对亚苯基)]]双马来酰亚胺、N,N'-[(苯基亚氨基)双(4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[偶氮双(4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[1,3,4-恶二唑-2,5-二基双(4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、2,6-双[4-(马来酰亚胺-N-基)苯氧基]苄腈、N,N'-[1,3,4-恶二唑-2,5-二基双(3,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[双[9-氧代-9H-9-磷杂(V)-10-氧杂菲-9-基]亚甲基双(对亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[六氟亚异丙基双[对亚苯基氧基羰基(间亚苯基)]]双马来酰亚胺、N,N'-[羰基双[(4,1-亚苯基)硫代(4,1-亚苯基)]]双马来酰亚胺、N,N'-羰基双(对亚苯基氧基对亚苯基)双马来酰亚胺、N,N'-[5-叔丁基-1,3-亚苯基双[(1,3,4-恶二唑-5,2-二基)(4,1-亚苯基)]]双马来酰亚胺、N,N'-[亚环己基双(4,1-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[亚甲基双(氧基)双(2-甲基-1,4-亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[5-[2-[5-(二甲基氨基)-1-萘基磺酰基氨基]乙基氨甲酰基]-1,3-亚苯基]双马来酰亚胺、N,N'-(氧基双亚乙基)双马来酰亚胺、N,N'-[二硫代双(间亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-(3,6,9-三氧杂十一烷-1,11-二基)双马来酰亚胺、N,N'-(亚乙基双-对亚苯基)双马来酰亚胺、人工分子(Designer Molecules)公司制造的BMI-689、BMI-1500、BMI-1700、BMI-3000、BMI-5000、BMI-9000、JFE化学(JFE CHEMICAL)公司制造的ODA-BMI、BAFBMI等多官能马来酰亚胺。

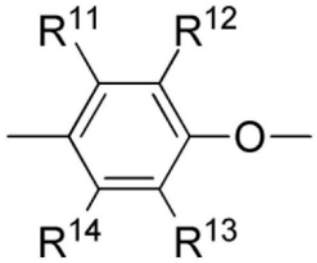
[0165] 在通过自由基使马来酰亚胺化合物(b3)交联的情况下,可添加自由基聚合引发剂。具体而言,可例示偶氮系化合物、有机过氧化物。聚合引发剂可使用一种或将两种以上组合而使用。

[0166] 作为偶氮系化合物,可例示: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-碳腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2-羟基甲基丙腈)、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]。

[0167] 作为有机过氧化物,可例示:过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、氢过氧化枯烯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二(2-乙氧基乙基)酯、过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化特戊酸叔丁酯、(3,5,5-三甲基己酰基)过氧化物、过氧化二丙酰、过氧化二乙酰。

[0168] 聚苯醚化合物(b4)具有下述通式(14)所表示的结构的重复单元,且含有硬化性官能基。

[0169] [化15]

[0170] 

(14)

[0171] R^{11}、R^{12}、R^{13}及R^{14}在每个重复单元分别独立地可例示:氢原子、卤素原子(氟原子、氯原子、溴原子等)、可具有取代基的烷基(甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、庚基等碳数1～6的直链状或分支状的化合物、环己基等脂环式化合物)、可具有取代基的烷氧基(甲氧基、乙氧基、丁氧基、丙氧基等碳数1～6的烷氧基)、可具有取代基的芳基(苯基、萘基等)、可具有取代基的氨基、羧基、硝基、氰基等。

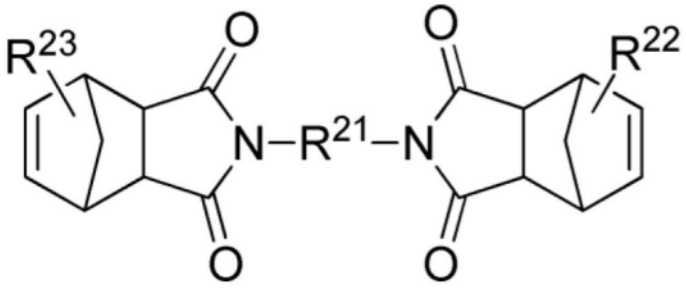
[0172] 就长期耐热性的观点而言,聚苯醚化合物(b4)的平均硬化性官能基数优选为1～10,更优选为2以上。

[0173] 聚苯醚化合物(b4)的Mw并无特别限定,但就弯曲强度的观点而言,优选为200以上,更优选为500以上。Mw的上限值并无特别限定,但若考虑到获取容易性等,则为1万以下。

[0174] 作为聚苯醚化合物(b4)的具体例,可列举:聚(2-甲基-6-乙基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)、聚(2-甲基-6-苯基-1,4-亚苯基醚)、聚(2,6-二氯-1,4-亚苯基醚)、2,6-二甲基苯酚与其他酚类(例如,2,3,6-三甲基苯酚、2-甲基-6-丁基苯酚等)的共聚物。另外,可列举:使2,6-二甲基苯酚与联苯酚类或双酚类偶合而获得的聚苯醚共聚物、及聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基醚)等在双酚类或三酚类那样的酚化合物与有机过氧化物的存在下,在甲苯等溶媒中加热,并进行再分配反应而获得的具有直链结构或分支结构的聚苯醚。

[0175] 纳迪克酰亚胺化合物(b5)只要是在分子内具有两个以上纳迪克酰亚胺基的化合物,则并无特别限定。作为纳迪克酰亚胺化合物(b5)的优选例,可列举具有下述通式(15)所表示的结构的化合物。

[0176] [化16]

[0177] 

(15)

[0178] R^{21}为碳数1～20的可具有取代基的亚烷基(例如,亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚庚基等亚烷基)、亚环己基等脂环式基、亚苯基、亚联苯基、亚萘基及包含这些的任意的组合的基。R^{22}及R^{23}为烯丙基或(甲基)丙烯酸酯基等硬化性官能基。

[0179] 作为市售品,可列举丸善石油化学公司的产品“BANI-M”、及“BANI-X”。

[0180] 1-3.热传导性填料(C)

[0181] 热传导性填料(C)是对本组合物的硬化物赋予热传导性的化合物。就热传导性的观点而言,热传导性填料的热传导率优选为0.5W/(m·K)以上,更优选为1.0W/(m·K)以上,

进而优选为1.5W/(m·K)以上。作为热传导性填料(C),可使用热传导性无机系填料、热传导性有机无机混合系填料。热传导性填料(C)的含量只要根据用途适宜调整即可,通常相对于本组合物的不挥发成分100质量%而为5质量%～95质量%。热传导性填料(C)的形状并无特别限定。例如可列举:球状、粉状、纤维状、针状、鳞片状等。通过使用粒子尺寸或形状不同的多种热传导性填料,有时可对热传导性填料(C)进行高填充。热传导性填料(C)可单独使用一种或并用两种以上。

[0182] 作为热传导性无机系填料的具体例,可例示:矾土、氢氧化铝、氢氧化锆、氢氧化钡、氢氧化钙、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、碳酸锌、碳酸钡、硫酸镁、氧化钛、氧化锡、氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化钙、氧化锌、氧化钼、氧化锑、氧化镍、硅酸钙、氧化铍、钛酸钙、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氮化硼、钛白、硼酸锌、硼酸铝等金属化合物;滑石;黏土;云母;玻璃纤维、高岭石、水滑石(hydrotalcite)、硅灰石、硬硅钙石、磷酸氢钙、磷酸钙、玻璃片、水合玻璃、海泡石等金属氧化物或金属氮化物;水合金属化合物;熔融破碎二氧化硅、熔融球状二氧化硅、结晶性二氧化硅、非结晶性二氧化硅、二次凝聚二氧化硅、微粉二氧化硅、中空二氧化硅、多孔质二氧化硅等二氧化硅系;碳化硅、氮化硅、碳化钛、金刚石等氮化系或碳系填料。

[0183] 这些中,更优选为矾土、氧化铝、氮化铝、氮化硼,就有效果地提高长期耐热性的观点而言,特别优选为矾土、氮化硼。

[0184] 作为热传导性有机无机混合系填料的具体例,可例示利用树脂或分散剂对所述列举的无机系填料的表面进行涂布后的填料。作为利用树脂或分散剂对热传导性无机系填料的表面进行涂布的方法,可应用已知的方法。在所述情况下,为了有效果地发挥热传导性无机填料的热传导特性,优选为使无机系填料露出。热传导性无机系填料的表面例如可利用硅烷系、钛酸酯系及铝酸酯系偶合剂等进行表面处理。通过表面处理,可提高粘合剂成分中所带的热传导性填料的分散性。另外,也可提高粘合剂成分与热传导性填料的界面接着强度。

[0185] 作为硅烷偶合剂,可例示:γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-脲基丙基三乙氧基硅烷等氨基硅烷;γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环已基)乙基三甲氧基硅烷等环氧基硅烷;3-巯基丙基三甲氧基硅烷等巯基硅烷;对苯乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷等。

[0186] 作为钛酸酯偶合剂,可例示:异丙基三异硬脂酰基钛酸酯、异丙基三(N-氨基乙基-氨基乙基)钛酸酯、四(2,2-二烯丙氧基甲基-1-丁基)双(二-十三烷基)亚磷酸酯钛酸酯、双(焦磷酸二辛酯)氧基乙酸酯钛酸酯、双(焦磷酸二辛酯)亚乙基钛酸酯、二异丙基双(磷酸二辛酯)钛酸酯、四异丙基双(亚磷酸二辛酯)钛酸酯、四辛基双(二-十三烷基亚磷酸酯)钛酸酯等。

[0187] 另外,也优选为在热传导性无机系填料的表面包覆氟系树脂的形态。就良好地保持热传导性的观点而言,优选为热传导性无机填料彼此接触的部分中露出热传导性无机填料。

[0188] 热传导性填料(C)的添加方法并无特别限制,可使用现有已知的方法。作为优选

例,可列举:在聚酰亚胺树脂(A)的聚合前或中途添加至聚合反应液中的方法、使用三辊机等在聚酰亚胺树脂(A)中混练填料的方法、准备包含填料的分散液并将其混合至聚酰亚胺树脂(A)中的方法等。另外,为了使填料良好地分散,且使分散状态稳定,也可在不对树脂组合物的物性造成影响的范围内使用分散剂、增稠剂等。

[0189] 1-4.热稳定剂(D)

[0190] 本组合物可添加热稳定剂(D)作为任意成分。热稳定剂(D)只要是具有紫外线吸收功能、自由基补充功能、过氧化物分解功能、或阻燃功能的化合物即可,具体而言,可例示:受阻酚系、半受阻酚系、少受阻酚系等酚系化合物;受阻胺系、磷系、硫系、苯并三唑系、二苯甲酮系、羟基胺系、水杨酸酯系、及三嗪系的化合物。另外,可例示金属水合物、卤素系化合物。可使用已知的紫外线吸收剂、抗氧化剂、阻燃剂。热稳定剂(D)可使用一种或者将两种以上混合而使用。通过包含热稳定剂(D),除可提高长期耐热性以外,也可提高基板加工适应性。本组合物的除热传导性填料(C)及溶剂以外的组合物100质量%中,使用热稳定剂(D)时的含量例如为0.1质量%～5质量%。

[0191] 受阻酚系化合物例如可列举:1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,1,3-三-(2'-甲基-4'-羟基-5'-叔丁基苯基)-丁烷、4,4'-亚丁基-双-(2-叔丁基-5-甲基苯酚)、3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸硬脂酯、季戊四醇四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、3,9-双[2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰基氧基]-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3,5-三(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基甲基)-2,4,6-三甲基苯、1,3,5-三(3-羟基-4-叔丁基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-硫代二乙基双-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)-丙酸酯、N,N-六亚甲基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基-氢化肉桂酰胺)、异辛基3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、4,6-双(十二烷硫基甲基)-邻甲酚、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基膦酸单乙基酯的钙盐、4,6-双(辛硫基甲基)-邻甲酚、双[3-(3-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丙酸]亚乙基双氧基双亚乙基、1,6-己二醇双[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、2,4-双-(正辛硫基)-6-(4-羟基-3,5-二-叔丁基苯氨基)-1,3,5-三嗪、2,2'-硫代-双-(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,5-二-叔戊基-对苯二酚、2,6-二-叔丁基-4-壬基苯酚、2,2'-亚异丁基-双-(4,6-二甲基-苯酚)、2,2'-亚甲基-双-(6-(1-甲基-环己基)-对甲酚)、2,4-二甲基-6-(1-甲基-环己基)-苯酚等。

[0192] 市售品可列举:艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab)AO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-80、AO-330、凯米布罗化成(Chemipro Kasei)公司制造的凯米诺斯(KEMINOX)101、179、76、9425、巴斯夫(BASF)公司制造的易璐诺斯(IRGANOX)1010、1035、1076、1098、1135、1330、1726、1425WL、1520L、245、259、3114、5057、565、太阳化学(Sun-Chemical)公司制造的萨依阿诺斯(CYANOX)CY-1790、CY-2777等。

[0193] 受阻胺系化合物例如可列举:四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-十一烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)碳酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基甲基丙烯酸酯、丁二酸二甲酯与1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶的缩聚物、聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-均三嗪-2,4-二基]-[(2,2,6,6-四甲基-4-

哌啶基)亚氨基]-六亚甲基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]、4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇与3,5,5-三甲基己酸的酯、N,N'-4,7-四〔4,6-双{N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)氨基}-1,3,5-三嗪-2-基〕-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、癸烷二酸双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶基)酯、1,1-二甲基乙基氢过氧化物与辛烷的反应生成物、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基]丁基丙二酸酯甲基1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯、聚[[6-吗啉基-均三嗪-2,4-二基]-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-六亚甲基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]]、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-C12-21及C18不饱和脂肪酸酯、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺、2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丙酰胺等。

[0194] 市售品可列举:艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab)LA-52、LA-57、LA-63P、LA-68、LA-72、LA-77Y、LA-77G、LA-81、LA-82、LA-87、LA-402F、LA-502XP、凯米布罗化成(Chemipro Kasei)公司制造的卡米斯塔波(KAMISTAB)29、62、77、94、巴斯夫(BASF)制造的帝奴彬(Tinuvin)249、帝奴彬(TINUVIN)111FDL、123、144、292、5100、太阳化学(Sun-Chemical)公司制造的萨依阿索部(cyasorb)UV-3346、UV-3529、UV-3853等。

[0195] 磷系化合物只要是含有磷原子的磷系化合物则并无特别限制,可为无机系的化合物也可为有机系的化合物。作为无机系的磷系化合物,例如可列举:红磷;磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵、多磷酸铵等磷酸铵;磷酰胺等无机系含氮磷化合物;磷酸;氧化膦等。作为有机系的磷系化合物,例如可列举:二(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、2,2'-亚甲基双(4,6-二-叔丁基苯基)2-乙基己基亚磷酸酯、三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四(C12～C15烷基)-4,4'-亚异丙基二苯基二亚磷酸酯、二苯基单(2-乙基己基)亚磷酸酯、二苯基异癸基亚磷酸酯、三(异癸基)亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)-4,4-联苯二亚磷酸酯、三(十三烷基)亚磷酸酯、苯基异辛基亚磷酸酯、苯基异癸基亚磷酸酯、苯基二(十三烷基)亚磷酸酯、二苯基异辛基亚磷酸酯、二苯基十三烷基亚磷酸酯、4,4'亚异丙基二苯酚烷基亚磷酸酯、三壬基苯基亚磷酸酯、三-二壬基苯基亚磷酸酯、三(联苯)亚磷酸酯、二(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(壬基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、苯基双苯酚A季戊四醇二亚磷酸酯、四-十三烷基4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)二亚磷酸酯、六-十三烷基1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷三亚磷酸酯、3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基亚磷酸酯二乙基酯、钠双(4-叔丁基苯基)亚磷酸酯、钠-2,2-亚甲基-双(4,6-二-叔丁基苯基)-亚磷酸酯、1,3-双(二苯氧基膦酰氧基)-苯、亚磷酸乙基双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)酯等。

[0196] 市售品可列举:艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab)PEP-36、PEP-8、HP-10、2112、1178、1500、C、135A、3010、TPP、巴斯夫(BASF)公司制造的易璐佛斯(IRGAFOS)168、科莱恩化学(Clariant Chemicals)公司制造的豪斯坦诺斯(Hostanox)P-EPQ、三光公司制造的HCA等。

[0197] 硫系化合物例如可列举:2,2-双{〔3-(十二烷硫基)-1-氧代丙氧基〕甲基}丙烷-1,3-二基双〔3-(十二烷硫基)丙酸酯〕、3,3'-硫代双丙酸二-十三烷基酯、2,2-硫代-二亚乙基双〔3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯〕、2,4-双〔(辛硫基)甲基〕-邻甲酚、2,4-双〔(月桂硫基)甲基〕-邻甲酚等。

[0198] 市售品可列举艾迪科(ADEKA)公司制造的艾迪科斯塔波(Adekastab)AO-412S、AO-503、凯米布罗化成(Chemipro Kasei)公司制造的凯米诺斯(KEMINOX)PLS等。

[0199] 1-5.其他任意成分

[0200] 本组合物可为无溶剂也可包含溶剂。作为溶剂,可例示:甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、N,N-二甲基甲酰胺、甲基异丁基酮、N-甲基-吡咯烷酮、丙酮、甲醇、乙醇、丁醇、2-丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、2-乙酰氧基-1-甲氧基丙烷、正己烷、环己烷、环己酮及这些的混合物。

[0201] 就更有效果地发挥低介电常数化的观点而言,也可使用氟系填料。作为氟系填料,可例示:聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene,PTFE)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride,PVDF)(具有CF_2与CH_2交替键结而成的直链状结构的偏二氟乙烯聚合体)、新氟隆(neoflon)FEP(四氟乙烯~六氟丙烯共聚物:四氟乙烯~六氟丙烯共聚树脂)、PFA(四氟乙烯~全氟烷基乙烯基醚共聚物:全氟烷氧基树脂)、新氟隆(neoflon)ETFE(四氟乙烯与乙烯的共聚物)、ECTFE(聚氯三氟乙烯:三氟氯乙烯树脂)等。

[0202] 进而可在不脱离本公开的主旨的范围内包含添加剂。例如,也可使用不符合聚酰亚胺树脂(A)的聚酰亚胺树脂、和/或不符合硬化性化合物(B)的硬化性化合物。另外,可使用任意的热塑性树脂。另外,为了促进硬化处理,可含有催化剂作为任意成分。作为催化剂的优选例,可例示咪唑系、胺系、磷系。进而可列举:染料、颜料(例如,碳黑)、聚合抑制剂、消泡剂、流平剂、离子捕获剂、保湿剂、粘度调整剂、防腐剂、抗菌剂、抗静电剂、抗粘连剂、紫外线吸收剂、红外线吸收剂、电磁波屏蔽剂等。

[0203] 1-6.树脂组合物及硬化物的特性

[0204] 将对本组合物进行硬化处理而获得的硬化物的玻璃化温度设为140℃~400℃的范围。更优选为200℃~300℃。通过所述玻璃化温度为140℃以上,可提高长期耐热性。另一方面,通过所述玻璃化温度为400℃以下,可赋予一定的柔软性,可发挥聚酰亚胺树脂(A)的应力缓和效果。

[0205] 2.树脂组合物的制造方法

[0206] 本组合物通过调配各调配成分来获得。不使用聚酰亚胺前体,而使用经酰亚胺化的聚酰亚胺树脂(A)作为调配成分。在调配时,可适宜使用溶媒。固体成分浓度例如可设为20质量%~60质量%。聚酰亚胺树脂(A)由于具有二聚物结构,因此可容易地溶解于各种有机溶剂。

[0207] 本组合物可制成例如粉末状、膜状、片状、板状、颗粒状、糊状或液状。液状或糊状的树脂组合物可通过使用溶剂来调整粘度而容易地获得。另外,膜状、片状、板状的树脂组合物例如可通过涂敷液状或糊状的树脂组合物并干燥来形成。另外,粉末状、颗粒状的树脂组合物例如可通过将所述膜状等的树脂组合物粉碎或分断成所期望的尺寸而获得。

[0208] 3.树脂组合物层、层叠片及预浸体

[0209] 本组合物可优选地用作树脂组合物层。另外,本组合物可优选地用于包含基材、以及设置于所述基材上的由本组合物形成的树脂组合物层的层叠片用途。树脂组合物层在硬化处理后显示出优异的接着性,因此优选作为与各种材料(树脂层、金属层、氧化铟锡(indium tin oxide,ITO)等无机层、复合层等)的接合用途。例如,对于覆铜层叠板(CCL:Copper Clad Laminate)的接着片、电子电路基板与电子零件等的零件彼此的接合材料而

言优选。

[0210] 例如,将包含溶剂的本组合物的涂布液(清漆)涂布于剥离膜的单面,将有机溶剂等液状介质在例如40℃～150℃下去除并进行干燥,由此获得具有树脂组合物层(接着片)的层叠片。通过在所获得的接着片的表面层叠另一剥离膜,可获得作为两面带剥离膜的接着片的层叠片。通过利用剥离膜在两面进行层叠,可预防接着片的表面污染。通过将剥离膜剥落,可将接着片分离。两个剥离膜可使用同类或不同种中的任一种。通过使用剥离性不同的剥离膜,可对剥离力赋予强弱,因此容易依序进行剥落。另外,也可在剥离性基材以外的基材上涂敷涂布液来获得具有接着片(树脂组合物层)的层叠片。

[0211] 基材可例示:聚酰亚胺膜、聚乙烯膜、聚碳酸酯、聚乙烯、液晶聚合物、酚醛树脂、聚芳酰胺树脂等树脂材料;铜、铝、不锈钢等金属材料;ITO、玻璃、硅、碳化硅等无机材料及这些任意地组合而成的复合材料。根据本组合物,通过储存弹性系数G'成为1.0×10^{7}Pa的温度处于-30℃～90℃的任一温度的柔软的聚酰亚胺树脂(A),不仅对各种基材的密接性优异,而且成形加工性优异。

[0212] 作为涂布方法,例如可选择缺角轮涂布、刮刀涂布、模具涂布、唇涂、辊涂、帘幕式涂布、棒涂、凹版印刷、柔版印刷、网版印刷、浸渍涂布、喷涂、旋涂等已知的方法。为了发挥充分的接着性,另外,就操作容易性的方面而言,接着片的干燥后的厚度优选为5μm～500μm,进而优选为10μm～100μm。

[0213] 本组合物可优选地用于通过使本组合物含浸于基材中而获得的预浸体形成用途。预浸体可通过例如使本组合物含浸于纤维基材中,继而使树脂组合物加热干燥并进行半硬化(B阶段化)来制造。关于树脂组合物相对于纤维基材的固体成分附着量优选为在干燥后的树脂组合物相对于预浸体的含有率中设为20质量%～90质量%。更优选为30质量%～80质量%,进而优选为40质量%～70质量%。例如,可通过以预浸体中的树脂组合物的固体成分附着量成为20质量%～90质量%的方式,将本组合物含浸或涂敷于纤维基材后,例如在40℃～250℃的温度下加热干燥1分钟～30分钟,使其半硬化(B阶段化)来制造。

[0214] 作为纤维基材,可无限制地利用已知的材料,可例示:有机纤维、无机纤维及玻璃纤维。作为有机纤维,可例示:聚酰亚胺、聚酯、四氟乙烯、全芳香族聚酰胺等。作为无机纤维,可例示碳纤维。作为玻璃纤维,可例示:E玻璃布、D玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布、NE玻璃布、L玻璃布、T玻璃布、球状玻璃布、低介电玻璃布等。这些中,就低热膨胀系数的观点而言,优选为E玻璃布、T玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布及有机纤维。纤维基材可单独使用一种也可并用两种以上。

[0215] 纤维基材的形状可根据目标用途及性能而适宜选择。作为具体例,可例示:织布、不织布、粗纱、短切原丝垫(chopped strand mat)及表面毡(surfacing mat)。作为织布的编织方法,可例示平织、席纹织、斜纹织。可根据所期望的特性来任意地选择、设计。纤维基材的厚度例如可设为约0.01mm～1.0mm的范围。就薄膜化的观点而言,优选为500μm以下,更优选为300μm以下。

[0216] 为了发挥所期望的特性,纤维基材视需要可利用硅烷偶合剂等实施表面处理,或者以机械方式实施开纤处理。此外,也可进行电晕处理或等离子体处理。硅烷偶合剂的表面处理有氨基硅烷偶合处理、乙烯基硅烷偶合处理、阳离子硅烷偶合处理、环氧硅烷偶合处理等。

[0217] 使树脂组合物含浸于纤维基材中的方法并无特别限定,例如可列举如下方法等:使用醇类、醚类、缩醛类、酮类、酯类、醇酯类、酮醇类、醚醇类、酮醚类、酮酯类或酯醚类等的有机溶媒来制备树脂组合物的清漆并将纤维基材浸渍于清漆中的方法、将清漆涂布或通过喷雾等散布于纤维基材上的方法、利用包含树脂组合物的膜对纤维基材的两面进行层压的方法。

[0218] 进而,由本组合物形成而成的树脂组合物层等对半导体芯片封装的绝缘层、底部填充材、接着材等而言优选。另外,也对于覆铜层叠板用的组合物、配线板形成用接合片、可挠性基板的外涂层而言优选。

[0219] 4.硬化物的制造方法

[0220] 通过对本组合物进行硬化处理而获得硬化物。在包含热硬化性化合物的情况下,通常通过热硬化处理进行硬化,在包含光硬化性化合物的情况下,通常通过光照射处理进行硬化。例如,可例示将树脂组合物成形为片等所期望的形状并进行硬化处理的方法。可通过涂布包含溶剂的树脂组合物并进行干燥,来简单地获得树脂组合物的片等成形体。然后,通过对成形体进行硬化来形成硬化物。成形体与硬化的时机可为同时。此外,也将硬化物中片状的硬化物称为硬化层。

[0221] 进行热硬化处理时的温度只要根据硬化性化合物(B)的种类适宜选定即可。例如,可例示在150℃~300℃的温度下进行30分钟~180分钟的加热处理的方法。在进行光硬化处理的情况下,以进行硬化的强度照射光化射线即可。硬化时,视需要可施加压力进行热压接(例如,5MPa)。通过硬化处理,在本组合物形成交联结构,从而获得三维交联的硬化物。

[0222] 5.硬化物及带硬化物的基板

[0223] 由本组合物获得的硬化物的长期耐热性优异,并且弯曲强度优异,制造工序中的基板加工适应性也优异,因此优选作为覆金属层叠板、印刷配线板所代表的各种零件的硬化物、或者包含所述硬化物的带硬化物的基板。

[0224] 覆金属层叠板例如是经过使用本组合物形成绝缘层并将绝缘层与金属层层叠的工艺等而获得。在所述绝缘层中可优选地使用由本组合物形成的接着片、预浸体。例如,将金属层与使用本组合物形成的预浸体层叠后,通过加热压接进行硬化处理工序,由此获得覆金属层叠板。加热压接工序可利用已知的方法。例如,通过在120℃~250℃的温度下,以0.5MPa~10MPa的压力热压0.5小时~5小时来进行。

[0225] 作为覆金属层叠板的层叠结构,可例示金属层/硬化层此二层的层叠体、包含金属层/硬化层/金属层此多层的层叠体、或者具有金属层/硬化层/金属层/硬化层/金属层等交替层叠的多层结构的覆金属层叠板。另外,由本组合物形成的硬化层以外的绝缘层也可包含于层叠体中。另外,为了调整硬化层的厚度,也可将多张预浸体等重叠进行硬化。另外,也可层叠金属层以外的导电层。

[0226] 例如,关于具有金属层/硬化层/金属层的层结构的覆金属层叠板,可通过在硬化层的两主面上形成的金属层上形成电路图案来获得具有电路图案层的电路基板。在硬化层上可通过激光等形成贯穿孔或通孔。也可通过增层工艺在芯基板上重叠绝缘硬化层,形成通孔,并进行多层化。电路基板例如可通过利用减成法将覆金属层叠板的金属层形成为所期望的电路图案的方法、或利用加成法在绝缘层的单面或两面形成所期望的电路图案来获得。

[0227] 作为金属层,可使用铜箔等。在覆铜层叠板中存在在铜箔面上进行电解铜镀敷,去除抗蚀剂层后利用碱性等的镀敷液进行蚀刻的工序。本组合物由于耐镀敷液性等基板加工适应性优异,因此对于覆铜层叠板用途而言优选。进而,由于本硬化物中硬化物的弯曲强度及长期耐热性优异,因此包含将本组合物硬化而形成的硬化物的带硬化物的基板可在各种环境下用于广泛的用途。

[0228] 印刷配线板例如可通过蚀刻等对覆铜层叠板中的铜箔进行加工,经由接着片将形成信号电路等而获得的基板与覆盖膜贴合,并经过硬化处理工序等来制造。另外,例如可经过如下工序等来制造可挠性印刷配线板:在绝缘性的可挠性膜上形成导体图案,在其上经由本接着片形成保护膜,并进行热压接。作为所述可挠性膜,可例示聚酯、聚酰亚胺、液晶聚合物、PTFE膜。导体图案可例示利用印刷技术而形成的方法、通过溅射或镀敷的方法。

[0229] 也可相对于在印刷配线板的单面或两面形成的本组合物的硬化层,通过钻孔加工或激光加工等设置开口部,填充导电剂而形成通孔。另外,也可在本组合物的硬化层上形成电路层。本组合物的硬化物的耐镀敷性优异,因此对于制造多层印刷配线板而言优选。使用本组合物所形成的印刷配线板具有优异的加工适应性,长期耐热性及弯曲强度优异,因此对于智能手机或平板终端等各种电子机器而言优选。

[0230] 本组合物的聚酰亚胺树脂(A)的电气绝缘性优异,因此通过在硬化性化合物(B)或热传导性填料(C)中使用绝缘性材料,可提供绝缘性优异的硬化物。例如,可优选地用作电路基板上的绝缘层形成材料(包含印刷配线板的覆盖层、增层基板等的层间绝缘层、接合片等)等。另外,通过在热传导性填料(C)等填料中使用导电性材料,也可用于电子零件的导电性构件。电子零件例如可例示功率半导体装置、发光二极管(Light Emitting Diode,LED)、逆变器装置等功率模块。

[0231] 进而,本组合物的硬化物由于调配了热传导性填料(C),因此可应用于要求散热性的所有用途。例如,可利用树脂组合物的成形性,优选地用作所期望的形状的散热零件。特别是为了轻薄短小化,有效用作无法设置风扇或散热器的电子机器(智能手机、平板终端等)、电池用外包装材的散热性接着材或散热性片。另外,本组合物的硬化物优选作为发热体与散热器的接着层、或散热片(heat spreader)。另外,可作为包覆搭载于基板上的一种或多种电子零件的散热层来应用。

[0232] 实施例

[0233] 以下,通过实施例对本公开进行更具体的说明。本公开并不限定于以下的实施例。只要无特别说明,则“%”及“份”设为质量基准。

[0234] (i)重量平均分子量(Mw)的测定

[0235] Mw的测定是使用昭和电工公司制造的凝胶渗透色谱仪(Gel Permeation Chromatograph,GPC)“GPC-101”。溶媒设为四氢呋喃(THF),作为管柱,使用将两根“KF-805L”(昭和电工公司制造:GPC管柱:8mmID×300mm尺寸)串行连接而成的管柱。在试样浓度1质量%、流量1.0mL/min、压力3.8MPa、管柱温度40℃的条件下进行,Mw的决定是通过聚苯乙烯换算而进行。数据分析是使用厂商内置软件而算出校准曲线、分子量及峰值面积,将保持时间为17.9分钟~30.0分钟的范围作为分析对象来求出Mw。

[0236] (ii)酸价的测定

[0237] 酸价是依照日本工业标准(Japanese Industrial Standards,JIS)K0070而测定。

具体而言,在共栓三角烧瓶中精密量取试样(聚酰亚胺树脂(A))约1g,加入环己酮溶媒100mL而进行溶解。向其中加入酚酞试液作为指示剂,利用0.1N醇性氢氧化钾溶液进行滴定,将指示剂保持淡红色30秒钟的时刻设为终点。酸价是通过下式来求出。

[0238] 酸价(mgKOH/g)＝(5.611×a×F)/S

[0239] 其中,

[0240] S:试样的采取量(g)

[0241] a:0.1N醇性氢氧化钾溶液的消耗量(mL)

[0242] F:0.1N醇性氢氧化钾溶液的滴定度

[0243] (iii)酚性羟基价的测定

[0244] 酚性羟基价是依照JIS K0070而测定。酚性羟基价由使聚酰亚胺树脂(A)1g中包含的酚性羟基乙酰化时,对与酚性羟基键结的乙酸进行中和而所需的氢氧化钾的量(mg)表示。在算出聚酰亚胺树脂(A)的酚性羟基价的情况下,如下述式所示那样,考虑酸价进行计算。具体而言,在共栓三角烧瓶中精密量取试样(聚酰亚胺树脂(A))约1g,加入环己酮溶媒100mL而进行溶解。进而,准确加入5mL的乙酰化剂(利用吡啶对乙酸酐25g进行溶解,设为容量100mL的溶液),并搅拌约1小时。向其中加入酚酞试液作为指示剂,并持续30秒钟。之后,利用0.5N醇性氢氧化钾溶液进行滴定,直至溶液呈淡红色为止。酚性羟基价是通过下式来求出。

[0245] 酚性羟基价(mgKOH/g)＝[{(b-a)×F×28.05}/S]+D

[0246] 其中,

[0247] S:试样的采取量(g)

[0248] a:0.5N醇性氢氧化钾溶液的消耗量(mL)

[0249] b:空白实验的0.5N醇性氢氧化钾溶液的消耗量(mL)

[0250] F:0.5N醇性氢氧化钾溶液的滴定度

[0251] D:酸价(mgKOH/g)

[0252] 此外,b的值是通过利用0.5N醇性氢氧化钾溶液对乙酰化剂(利用吡啶对乙酸酐25g进行溶解,设为容量100mL的溶液)5mL进行滴定来求出。

[0253] (iv)酸酐基价的测定

[0254] 在共栓三角烧瓶中精密量取试样(聚酰亚胺树脂(A))约1g,加入1,4-二恶烷溶媒100mL而进行溶解。加入比试样中的酸酐基的量更多的辛基胺、1,4-二恶烷、水的混合溶液(混合比(质量)为1.49/800/80)10mL并搅拌15分钟,使其与酸酐基反应。之后,利用0.02M过氯酸、1,4-二恶烷的混合溶液对过量的辛基胺进行滴定。另外,未加入试样的辛基胺、1,4-二恶烷、水的混合溶液(混合比(质量)为1.49/800/80)10mL也作为对照而实施测定。酸酐基价是通过下式来求出(单位:mgKOH/g)。

[0255] 酸酐基价(mgKOH/g)＝0.02×(B-A)×F×56.11/S

[0256] B:对照的滴定量(mL)

[0257] A:试样的滴定量(mL)

[0258] S:试样的采取量(g)

[0259] F:0.02mol/L过氯酸的滴定度

[0260] (v)胺价的测定

[0261] 在共栓三角烧瓶中精密量取试样(聚酰亚胺树脂(A))约1g,加入环己酮溶媒100mL而进行溶解。向其中另外加入2滴、3滴的、将0.20g的甲基橙(Methyl Orange)溶解于蒸馏水50mL中而得的液体与将0.28g的二甲苯蓝(Xylene Cyanol)FF溶解于甲醇50mL中而得的液体混合而制备的指示剂,并保持30秒钟。之后,利用0.1N醇性盐酸溶液进行滴定直至溶液呈蓝灰色为止。胺价是通过下式来求出。

[0262] 胺价(mgKOH/g)＝(5.611×a×F)/S

[0263] 其中,

[0264] S:试样的采取量(g)

[0265] a:0.1N醇性盐酸溶液的消耗量(mL)

[0266] F:0.1N醇性盐酸溶液的滴定度

[0267] (vi)储存弹性系数G'成为1.0×10^7Pa的温度的测定

[0268] 对于使各合成例的聚酰亚胺树脂(A)以不挥发成分成为35％的方式溶解于环己酮中而成的涂敷液,使用具有10mil间隙的刮刀而涂敷于耐热性的脱模膜上,在130℃下干燥10min,由此获得厚度25μm的树脂片。将所获得的树脂片自重剥离膜剥离,利用动态粘弹性测定装置“DVA200”(IT测量控制公司制造)来测定树脂片的储存弹性系数及Tg。

[0269] 关于储存弹性系数,将树脂片冷却至0℃为止后,以升温速度10℃/分钟升温至300℃为止,以振动频率10Hz、夹头间长度:10mm测定粘弹性,并对储存弹性系数G'成为1.0×10^7Pa的温度进行确认。

[0270] 升温速度:10℃/min

[0271] 测定频率:10Hz

[0272] 夹头间长度:10mm

[0273] 宽度:5mm

[0274] ＜聚酰亚胺树脂的合成＞

[0275] [合成例1]

[0276] 在包括油浴的带搅拌棒的1L可分离式烧瓶中,一边导入氮气,一边加入环己酮200g,并一边搅拌一边加入作为二胺的二聚物二胺(普利阿民(PRIAMINE)1075)149.4g、作为单胺化合物的间氨基苯酚4.7g,继而加入作为四羧酸类的1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐67.3g,在室温下搅拌30分钟。将其升温至100℃,并搅拌3小时后,卸除油浴并恢复至室温,从而获得清漆状的聚酰亚胺前体。之后,一边使用迪恩-斯达克(Dean-Stark)分离器将馏出的水向体系外去除,一边在170℃下进行10小时加热,并进行酰亚胺化来获得聚酰亚胺树脂P1。

[0277] [合成例2～32、比较合成例1～8]

[0278] 变更为表1～4中记载的单量体及调配量,除此以外利用与合成例1相同的方法来获得聚酰亚胺树脂P2～聚酰亚胺树脂P32、聚酰亚胺树脂N1～聚酰亚胺树脂N8。

[0279] 以下示出表1～4的简称。

[0280] DM1:1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐

[0281] DM2:1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐

[0282] DM3:4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)二邻苯二甲酸酐

[0283] DM4:4-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐

[0284] DM5:5-(2,5-二氧代四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐

[0285] DM6:X-22-168B(信越化学公司制造,硅氧烷型四羧酸二酐,分子量2960)

[0286] MM1:马来酸酐

[0287] MM2:邻苯二甲酸酐

[0288] DA1:普利阿民(Priamine)1075(二聚物二胺,日本禾大(Croda Japan)公司制造)

[0289] DA2:4,4'-(六氟亚异丙基)双(2-氨基苯酚)

[0290] DA3:1,12-十二烷二胺

[0291] DA4:KF-8010(信越化学公司制造,硅氧烷二胺,分子量850)

[0292] DA5:D-2000(亨斯迈(HUNTSMAN)公司制造,聚丙二醇型聚醚二胺,分子量2000)

[0293] MA1:间氨基苯酚

[0294] MA2:邻氨基苯酚

[0295] MA3:对氨基苯酚

[0296] MA4:4-羟基苯乙基胺(酪胺)

[0297] MA5:1-氨基癸烷

[0298] 表1～4中示出调配量(质量份)、所获得的聚酰亚胺树脂的酚性羟基(PhOH)价、酸酐基价、胺价、马来酰亚胺价、总官能基价。另外,示出相对于X^1残基100摩尔%而言的X^1a残基的摩尔%、相对于X^2残基100摩尔%而言的X^2d残基的摩尔%。另外,示出聚酰亚胺树脂(A)的Mw、储存弹性系数G'成为1.0×10^7Pa的温度、聚酰亚胺树脂(A)中的选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数。此外,马来酰亚胺价的值是根据聚酰亚胺树脂(A)的合成中使用的装入量来算出。另外,在本实施例中总官能基价为酚性羟基价+酸酐基价+氨基价+马来酰亚胺价的合计官能基价。在包含羧基的情况下,只要在所述式中加入羧基价即可。

[0299] [表1]

[0300]

表 1

		合成例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
四羧酸类[质量份]	DM1	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3
	DM2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
单官能酸酐[质量份]	MM1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	2.1
	MM2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.8	3.8	4.8	3.8
二胺化合物	DA1	149.4	149.4	149.4	149.4	149.4	149.4	173.6	173.6	173.6	173.6
	DA2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
单胺化合物[质量份]	MA1	4.7	0.0	0.0	0.0	3.3	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA2	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA3	0.0	0.0	0.0	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA4	0.0	5.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
官能基价	PhOH 价[mgKOH/g]	11.5	11.5	11.5	11.5	8.1	6.4	0.0	0.0	0.0	0.0
	酸酐价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.0	3.5	5.2	0.0	0.0	0.0	0.0
	胺价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	5.1	0.0	0.0
	马来酰亚胺价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	5.0
	总官能基价[mgKOH/g]	11.5	11.5	11.5	11.5	11.6	11.6	3.4	5.1	3.4	5.0
重量平均分子量[Mw]		20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
（X^1a）/X^1[mol%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
（X^2d）/X^2[mol%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
表示 G'为 1.0×10^7[Pa]的温度[℃]※1		33	32	34	39	31	35	32	33	33	32
合计平均官能基数※2		0.00	0.00	0.00	0.00	0.60	0.90	0.60	0.90	0.60	0.90

[0301] ※1:表示聚酰亚胺树脂(A)的储存弹性系数G'为1.0×10^7[Pa]的温度[℃]。

[0302] ※2:聚酰亚胺树脂(A)的每一分子中的选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数。

[0303] [表2]

[0304]

表 2

		合成例										
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
		P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21
四羧酸类[质量份]	DM1	67.3	0.0	53.8	33.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	67.3	67.3
	DM2	0.0	59.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM3	0.0	0.0	31.2	78.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM4	0.0	0.0	0.0	0.0	90.1	90.1	90.1	90.1	90.1	0.0	0.0
	DM5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
单官能酸酐[质量份]	MM1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MM2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
二胺化合物	DA1	145.0	149.8	148.5	147.2	148.3	134.9	112.4	90.0	82.5	140.8	146.7
	DA2	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.6	14.0	22.4	19.6	0.0	0.0
	DA4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
单胺化合物[质量份]	MA1	4.7	4.6	5.1	0.0	5.2	4.5	4.5	4.5	10.6	8.3	5.8
	MA2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
官能基价	PhOH 价[mgKOH/g]	16.0	11.6	11.5	11.4	11.5	10.4	11.1	11.9	12.2	20.7	14.4
	酸酐价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	胺价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	马来酰亚胺价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	总官能基价[mgKOH/g]	16.0	11.6	11.5	11.4	11.5	10.4	11.1	11.9	12.2	20.7	14.4
重量平均分子量[Mw]		20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	11000	16000
（X^1a）/X^1[mol%]		100	100	80	50	100	100	100	100	100	100	100
（X^2d）/X^2[mol%]		100	100	100	100	100	90	75	60	55	100	100
表示 G'为 1.0×10^7[Pa]的温度[℃]※1		41	48	49	62	47	38	67	83	88	27	29
合计平均官能基数※2		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0305] ※1:表示聚酰亚胺树脂(A)的储存弹性系数G'为1.0×10^7[Pa]的温度[℃]。

[0306] ※2:聚酰亚胺树脂(A)的每一分子中的选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数。

[0307] [表3]

表 3

		合成例										
		22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
		P22	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	P30	P31	P32
四羧酸类[质量份]	DM1	67.3	67.3	67.3	67.3	0.0	0.0	0.0	67.3	44.8	33.6	0.0
	DM2	0.0	0.0	0.0	0.0	59.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	79.3	79.3	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	177.6
单官能酸酐[质量份]	MM1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MM2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
二胺化合物	DA1	153.2	156.3	158.1	149.4	149.8	148.8	148.8	88.6	56.6	27.6	4.9
	DA2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	93.5	0.0	0.0	0.0
	DA5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	140.6	154.2	54.5
单胺化合物[质量份]	MA1	3.2	2.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.9	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA5	0.0	0.0	0.0	6.5	6.3	0.0	4.3	7.5	7.2	12.9	7.1
官能基价	PhOH 价[mgKOH/g]	7.7	4.7	2.9	0.0	0.0	12.1	4.6	0.0	0.0	0.0	0.0
	酸酐价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.6	0.6	0.6	0.0	0.6	0.6	0.6	0.5
	胺价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	马来酰亚胺价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	总官能基价[mgKOH/g]	7.7	4.7	2.9	0.6	0.6	12.6	4.6	0.6	0.6	0.6	0.5
重量平均分子量[Mw]		30000	50000	80000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
（X^1a）/X^1[mol%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
（X^2d）/X^2[mol%]		100	100	100	100	100	100	100	60	60	40	25
表示 G'为 1.0×10^7[Pa]的温度[℃]※1		34	37	39	32	26	25	24	23	10	1	-20
合计平均官能基数※2		0.00	0.00	0.00	0.10	0.09	0.09	0.00	0.09	0.09	0.09	0.09

[0308]

[0309] ※1:表示聚酰亚胺树脂(A)的储存弹性系数G'为1.0×10^7[Pa]的温度[℃]。

[0310] ※2:聚酰亚胺树脂(A)的每一分子中的选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数。

[0311] [表4]

[0312]

表4

		比较合成例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
四羧酸类[质量份]	DM1	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	67.3	0.0
	DM2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DM6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	148.0
单官能酸酐[质量份]	MM1	0.0	0.0	4.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MM2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
二胺化合物	DA1	149.4	174.0	173.6	0.0	75.9	134.1	159.1	0.0
	DA2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA3	0.0	0.0	0.0	57.6	28.3	0.0	0.0	0.0
	DA4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	DA5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	58.7
单胺化合物[质量份]	MA1	0.0	0.0	0.0	2.7	3.7	11.0	0.8	0.0
	MA2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	MA5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.2
官能基价	PhOH 价[mgKOH/g]	0.0	0.0	0.0	12.0	11.7	28.0	2.0	0.0
	酸酐价[mgKOH/g]	11.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
	胺价[mgKOH/g]	0.0	11.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	马来酰亚胺价[mgKOH/g]	0.0	0.0	11.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	总官能基价[mgKOH/g]	11.8	11.8	11.2	12.0	11.7	28.0	2.0	0.5
重量平均分子量[Mw]		20000	20000	20000	20000	20000	8000	120000	20000
（X^1a）/X^1[mol%]		100	100	100	100	100	100	100	100
（X^2d）/X^2[mol%]		100	100	100	0	100	100	100	0
表示 G'为 1.0×10^7[Pa]的温度[℃]※1		35	28	29	121	93	23	46	-32
合计平均官能基数※2		2.00	2.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09

[0313] ※1:表示聚酰亚胺树脂(A)的储存弹性系数G'为1.0×10^7[Pa]的温度[℃]。

[0314] ※2:聚酰亚胺树脂(A)的每一分子中的选自氨基、酸酐基及马来酰亚胺基中的官能基的合计平均官能基数。

[0315] [实施例1]

[0316] ＜＜树脂组合物(清漆)的制备＞＞

[0317] 以固体成分换算计,将100份的合成例1的聚酰亚胺树脂(P1)、作为硬化性化合物(B)的(B)-1与(B)-2分别各80份、260份的热传导性填料(C)-1装入至容器中,以不挥发成分浓度成为50％的方式加入混合溶剂(甲苯:MEK＝9:1(质量比)),利用分散器搅拌10分钟来获得实施例1的清漆。

[0318] ＜＜预浸体的制造1＞＞

[0319] 接下来,使所获得的清漆以质量比为玻璃布:不挥发成分的树脂组合物＝2:3的方式含浸于玻璃布(日东纺绩公司制造的#2116型,WEA116E,E玻璃)中,然后在140℃下加热干燥约5分钟,由此获得实施例1的预浸体1。

[0320] ＜＜预浸体的制造2＞＞

[0321] 将加热干燥温度与时间变更为120℃×5分钟,除此以外利用与预浸体的制造1相

同的方法获得实施例1的预浸体2。

[0322] ＜覆铜层叠板的制造＞

[0323] 将所获得的预浸体1与厚度35μm的铜箔分别层叠各三层,在250℃、3.0MPa、120分钟的条件下进行加热压制,最后在两侧的最外层配置厚度35μm的铜箔,由此获得实施例1的覆铜层叠板。然后,进行后述的评价。将结果示于表5。

[0324] [实施例2～55、比较例1～15]

[0325] 变更为表5～9中记载的调配成分及调配量,除此以外通过与实施例1相同的方法,制备实施例2～48、50～53、比较例1～15的清漆,获得预浸体1、预浸体2。另外,关于实施例49、54、55,使用后述的＜＜接着片的制造＞＞中获得的树脂组合物层即接着片来代替预浸体1,利用相同的方法获得覆铜层叠板。将各评价结果示于表4～9。

[0326] ＜＜接着片等的制造＞＞

[0327] 分别使用刮刀将实施例49、54、55的清漆以干燥后的厚度成为50μm的方式,均匀涂敷于厚度50μm的重剥离膜(涂布有重脱模剂的聚对苯二甲酸乙二酯(Polyethylene terephthalate,PET)膜)上,在100℃下干燥2分钟。之后,冷却至室温为止,获得单面带剥离膜的接着片。继而,将所获得的单面带剥离膜的接着片的接着片面重叠于厚度50μm的轻剥离膜(涂布有轻脱模剂的PET膜)上,从而获得包含重剥离膜/接着片/轻剥离膜的两面带剥离膜的层叠片。将所获得的接着片与厚度35μm的铜箔分别层叠各三层,在250℃、3.0MPa、120分钟的条件下进行加热压制,最后在两侧的最外层配置厚度35μm的铜箔,由此获得覆铜层叠板。

[0328] 下述示出实施例及比较例中使用的材料。

[0329] (硬化性化合物(B))

[0330] (B)-1:环氧化合物(b1),XD-1000(日本化药公司制造,二环戊二烯型环氧,多官能,官能基当量252g/eq.)

[0331] (B)-2:氰酸酯酯化合物(b2),BAD(三菱瓦斯化学公司制造,双酚A型氰酸酯,二官能,官能基当量139g/eq.)

[0332] (B)-3:马来酰亚胺化合物(b3),BMI-3000(大和化成工业公司制造,双酚A二苯基醚双马来酰亚胺,二官能,官能基当量285.3g/eq.)

[0333] (B)-4:聚苯醚化合物(b4),Noryl(注册商标)SA9000(沙特基础工业公司(SABIC)制造,含甲基丙烯酸酯基的聚苯醚,二官能,官能基当量:850g/eq.)

[0334] (B)-5:纳迪克酰亚胺化合物(b5),BANI-M(丸善石油化学公司制造,双烯丙基纳迪克酰亚胺,二官能)

[0335] (B)-6:活性酯系化合物,HPC-8000-65T(沙特基础工业公司(SABIC)制造,活性酯系化合物)

[0336] (B)-7:酚醛树脂,H-4(明和化成公司制造)

[0337] (B)-8:十二烷二酸二酰肼

[0338] (热传导性填料(C))

[0339] (C)-1:AO-509(阿德玛科技(Admatechs)公司制造,氧化铝)

[0340] (C)-2:SP-2(电气化学(Denka)公司制造,氮化硼)

[0341] (C)-3:SC2050-MB(阿德玛科技(Admatechs)公司制造,二氧化硅)

[0342] (C)-4:FZO-50(石原产业公司制造,氧化锌)

[0343] (热稳定剂(D))

[0344] (D)-1:2季戊四醇-四[3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯](巴斯夫(BASF)公司制造的“易璐诺斯(IRGANOX)1010”)

[0345] (D)-2:TT-LX(1-[N,N-双(2-乙基已基)氨基甲基]甲基苯并三唑)

[0346] (D)-3:双(2-烯丙基苯氧基)磷腈

[0347] (vii)树脂组合物的硬化物的Tg的测定

[0348] 使用在耐热性脱模膜上具有10mil间隙的刮刀,对各例的清漆进行涂敷,在130℃下干燥10min,由此获得厚度25μm的树脂组合物层。将所获得的树脂组合物层自重剥离膜剥离,在250℃下进行60分钟加热处理,从而获得硬化层。对于所获得的硬化层,使用与(vi)相同的动态粘弹性测定装置,以升温速度、测定频率、夹头间长度、宽度为同一条件,在-50℃～400℃的温度范围内进行损耗角正切(tanδ)的测定,利用与所述相同的方法测定Tg。

[0349] α.弯曲强度

[0350] 将所获得的覆铜层叠板切成宽度40mm、长度25mm,去除切出后的覆铜层叠板的两面的最外层的铜箔,将其作为试验片。在与水平面平行的面上,以比试验片的长度短的间隔(23.7mm)配置金属制且在前端具有圆角的两个支撑构件。以试验片的长度方向的中心与两个支撑构件的间隔的中心重合的方式,在支撑构件上配置试验片。继而,自试验片的中心的上方,将金属制且在前端具有圆角的加压工具按压于试验片的中央部,对试验片施加力。对试验片施加力的速度设为1.0mm/分钟。设为持续对试验片施加力,在试验片折断时结束。基于支撑构件间距离(支点间的距离)、试验片的宽度、试验片的厚度、以及试验片折断时施加的力,算出以1.6mm厚换算计的弯曲强度。

[0351] A:400N/mm^2以上。

[0352] B:300N/mm^2以上且未满400N/mm^2。

[0353] C:200N/mm^2以上且未满300N/mm^2。

[0354] D:150N/mm^2以上且未满200N/mm^2。

[0355] E:100N/mm^2以上且未满150N/mm^2。

[0356] F:未满100N/mm^2。不实用。

[0357] β.基板加工适应性

[0358] 依据下述方法制作评价用印刷配线板,实施埋入性、耐热循环性、耐镀敷液性的一系列试验。之后,切断评价用印刷配线板,利用光学显微镜以100倍的倍率观察露出的剖面。

[0359] ＜评价用印刷配线板的制作(对铜电路的埋入性试验)＞

[0360] 准备形成有L/S＝25μm/25μm、铜的厚度分别为25μm与50μm的两种电路图案的玻璃布基材环氧树脂覆铜层叠板作为内层电路基板。在其两面,在250℃、3.0MPa、120分钟的条件下对实施例及比较例(以下,称为各例)的预浸体进行加热压制,继而在两侧的最外层配置铜箔,由此获得评价用印刷配线板。在实施例49、54、55中,使用分别获得的接着片,通过相同的方法获得评价用印刷配线板。

[0361] ＜热循环试验＞

[0362] 将所述评价用印刷配线板投入至冷热冲击装置(“TSE-11-A”,爱斯佩克(ESPEC)公司制造),在高温暴露:125℃、15分钟、低温暴露:-50℃、15分钟的暴露条件下实施规定次数

的交替暴露。

[0363] ＜耐镀敷液性试验＞

[0364] 对于所述热循环试验结束后的评价用印刷配线板,实施下述的酸性镀敷试验后,利用纯水清洗评价用印刷配线板并使其干燥。之后,使用所述样品实施下述的碱性镀敷试验。

[0365] [I.酸性镀敷试验]

[0366] 将所述两面带剥离膜的接着片切割成65mm×65mm的大小,将轻剥离膜剥离。然后,将因剥离而露出的接着片面与新日铁住金化学公司制造的两层CCL[艾斯帕乃库斯(ESPANEX)MC18-25-00FRM]铜面一起在90℃下层压,继而在180℃、2.0MPa的条件下进行60分钟压接处理。最后,将重剥离膜剥离而制作评价用试验片。对于所述试验片,自所述两面带剥离膜的接着片将轻剥离膜剥落,依据下述h～n的程序及条件对所露出的接着片面进行无电解镍处理。

[0367] h.酸性脱脂工序:在40℃的ICP clecn S-135K(奥野制药工业公司制造)中浸渍4分钟。

[0368] i.微蚀工序:在30℃的过硫酸钠中浸渍1分钟。

[0369] j.除灰工序:在25℃的硫酸中浸渍1分钟。

[0370] k.预浸渍工序:在25℃的盐酸中浸渍30秒钟。

[0371] l.活化工序:在30℃的ICP安可塞拉(AXELA)(奥野制药工业公司制造)中浸渍1分钟。

[0372] m.后浸渍工序:在25℃的硫酸中浸渍1分钟。

[0373] n.无电解镍镀敷工序:在85℃的IP尼科龙(Nicoron)FPF(奥野制药工业公司制造)中浸渍20分钟。

[0374] [II.碱性镀敷试验]

[0375] 利用与酸镀敷试验相同的方法来制作评价用试验片,依据下述s～w的程序及条件对所述试验片进行无电解镍处理。

[0376] s.碱性脱脂工序:在50℃的碱性脱脂剂(奥野制药工业公司制造的ace-clean A-220(商标名)50g/L水溶液)中浸渍5分钟。

[0377] t.蚀刻处理工序:在包含铬酸酐400g/L及98％硫酸400g/L的水溶液中在67℃下浸渍10分钟。

[0378] u.活化工序:在含有20mL/L的98％硫酸的水溶液中在25℃下浸渍2分钟。

[0379] v.催化剂活性赋予:在25℃的催化剂活性化液(奥野制药工业公司制造,含有TSP活化剂(activator)(商标名)10mL/L的水溶液)中浸渍2分钟。

[0380] w.无电解镍镀敷工序:在氨碱型的自催化剂型无电解镍镀敷液(奥野制药工业公司制造,含有化学镍A(商标名)160mL/L、化学镍B(商标名)160mL/L的pH为9的水溶液)中以40℃浸渍5分钟。

[0381] 按照以下基准对进行了所述一系列试验的样品进行评价。此外,所谓外观不良,是指自基板表面剥落、产生空隙等。

[0382] A:结束对50μm厚的铜电路的埋入试验、5000次热循环试验、耐镀敷液性试验后均无外观不良。

[0383] B:虽然不符合所述A,但结束对50μm厚的铜电路的埋入试验、1000次热循环试验、耐镀敷液性试验后均无外观不良。

[0384] C:虽然不符合所述A、B,但结束对50μm厚的铜电路的埋入试验、200次热循环试验、耐镀敷液性试验后均无外观不良。

[0385] D:虽然不符合所述A～C,但结束对25μm厚的铜电路的埋入试验、200次热循环试验、耐镀敷液性试验后均无外观不良。

[0386] E:虽然不符合所述A～D,但结束对25μm厚的铜电路的埋入试验、50次热循环试验、耐镀敷液性试验后均无外观不良。

[0387] F:不符合所述A～E中的任一个。不实用。

[0388] γ.长期耐热性

[0389] 将各例中制作的预浸体或接着片切成宽度40mm、长度25mm,将切出后的样品在250℃、3.0MPa、120分钟的条件下加热压制而获得硬化物,测定初始Tg。继而,将所述硬化物在热风烘箱中,在空气环境下、250℃下保管1000小时,并测定保管后的Tg。根据保管后的Tg相对于保管前的Tg的减少幅度来评价长期耐热性。

[0390] A:减少幅度未满5%。

[0391] B:减少幅度为5%以上且未满8%。

[0392] C:减少幅度为8%以上且未满10%。

[0393] D:减少幅度为10%以上且未满15%。

[0394] E:减少幅度为15%以上且未满20%。

[0395] F:减少幅度为20%以上。不实用。

[0396] δ.预浸体1、预浸体2的制作性

[0397] 切断各例的预浸体1、预浸体2,利用扫描式电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)以5000倍的倍率观察露出的剖面。此外,所谓空隙,是指0.1μm以上的尺寸的裂纹。

[0398] A:无论是在120℃下干燥约5分钟时还是在140℃下干燥约5分钟时,均未见空隙。

[0399] B:虽然在120℃下干燥约5分钟时可见空隙,但在140℃下干燥约5分钟时未见空隙。

[0400] [表5]

[0401]

表 5

		实施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
聚酰亚胺树脂（A）[质量份]		P1 100	P2 100	P3 100	P4 100	P5 100	P6 100	P7 100	P8 100	P9 100	P10 100	P11 100	P12 100	P13 100	P14 100	P15 100
硬化性化合物（B）[质量份]	（B）-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	（B）-3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	（B）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
热传导性填料（C）[质量份]	（C）-1	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0
	（C）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（C）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（C）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
热稳定剂（D）[质量份]	（D）-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（D）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（D）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
玻璃布的质量比例[质量%]		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
树脂组合物中的聚酰亚胺树脂（A）的质量比例[质量%]		19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2
树脂组合物的硬化物的 Tg[℃]		203	202	204	205	203	203	202	201	205	207	204	201	205	206	203
评价	α．弯曲强度	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	B	C	C	C	C
	β．基板加工适应性	C	C	C	E	D	E	D	E	D	E	C	D	D	E	B
	γ．长期耐热性	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
	δ．预浸体制作性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

[0402]

[表 6]

表 6

		实施例														
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
聚酰亚胺树脂（A）[质量份]		P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	P30
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化性化合物（B）[质量份]	（B）-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-2	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	（B）-3	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	（B）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
热传导性填料（C）[质量份]	（C）-1	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0
	（C）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（C）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（C）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
热稳定剂（D）[质量份]	（D）-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（D）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（D）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
玻璃布的质量比例[质量%]		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
树脂组合物中的聚酰亚胺树脂（A）的质量比例[质量%]		19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2
树脂组合物的硬化物的 Tg[℃]		204	207	209	212	201	202	203	203	205	207	203	202	202	202	194
评价	α．弯曲强度	D	D	D	E	C	C	C	C	C	D	D	C	C	E	D
	β．基板加工适应性	B	C	D	E	D	C	C	C	C	B	B	C	B	B	B
	γ．长期耐热性	C	C	C	C	C	C	C	C	D	C	D	D	D	C	E
	δ．预浸体制作性	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A

[0403]

[表 7]

表 7

		实施例														
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
聚酰亚胺树脂（A）[质量份]		P31	P32	P1	P1	P1	P1	P25	P25	P25	P25	P1	P1	P1	P1	P1
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化性化合物（B）[质量份]	（B）-1	0	0	0	0	40	40	0	0	40	40	0	0	0	10	0
	（B）-2	80	80	0	80	80	80	0	0	80	80	80	80	80	30	240
	（B）-3	80	80	80	0	0	0	80	80	0	0	80	80	80	30	80
	（B）-4	0	0	80	80	0	0	80	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-5	0	0	0	0	0	0	0	80	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-6	0	0	0	0	40	0	0	0	40	0	0	0	0	0	0
	（B）-7	0	0	0	0	0	40	0	0	0	40	0	0	0	0	0
	（B）-8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
热传导性填料（C）[质量份]	（C）-1	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	0.0	0.0	0.0	170.0	420.0
	（C）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	260	0	0	0	0
	（C）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	260	0	0	0
	（C）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	260	0	0
热稳定剂（D）[质量份]	（D）-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（D）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（D）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
玻璃布的质量比例[质量%]		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
树脂组合物中的聚酰亚胺树脂（A）的质量比例[质量%]		19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	29.4	11.9
树脂组合物的硬化物的 Tg[°C]		186	175	195	193	185	186	193	191	183	184	203	203	203	146	250
评价	α．弯曲强度	E	E	C	B	C	C	D	C	D	D	C	C	C	C	C
	β．基板加工适应性	B	D	C	C	B	D	B	B	A	C	C	B	C	D	C
	γ．长期耐热性	E	E	C	D	C	C	C	D	C	C	C	D	D	D	C
	δ．预浸体制作性	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B

[0404]

[表 8]

表 8

		实施例										
		46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
聚酰亚胺树脂（A）[质量份]		P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化性化合物（B）[质量份]	（B）-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-2	320	560	1500	50	80	80	80	80	80	80
	（B）-3	120	120	1500	50	80	80	80	80	80	80
	（B）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
热传导性填料（C）[质量份]	（C）-1	540.0	780.0	3099.9	50.0	260.0	260.0	260.0	52.0	173.3	2340.0
	（C）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（C）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（C）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
热稳定剂（D）[质量份]	（D）-1	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0
	（D）-2	0	0	0	0	0	3	0	0	0	0
	（D）-3	0	0	0	0	0	0	3	0	0	0
玻璃布的质量比例[质量%]		40	40	40	0	40	40	40	40	0	0
树脂组合物中的聚酰亚胺树脂（A）的质量比例[质量%]		9.3	6.4	1.6	40.0	19.1	19.1	19.1	32.1	23.1	3.8
树脂组合物的硬化物的 Tg[℃]		290	350	361	162	203	203	203	201	204	206
评价	α. 弯曲强度	C	D	E	C	C	C	C	A	C	E
	β. 基板加工适应性	C	D	E	E	B	B	C	D	C	C
	γ. 长期耐热性	C	C	C	D	A	A	B	E	C	B
	δ. 预浸体制作性	B	B	B	-	B	B	B	B	-	-

[0405]

[表 9]

表 9

		比较例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
聚酰亚胺树脂（A）[质量份]		N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	P1	P1	P1	P1	无
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0
硬化性化合物（B）[质量份]	（B）-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-2	80	80	80	80	80	80	80	80	0	0	80	15	80
	（B）-3	80	80	80	80	80	80	80	80	0	0	80	15	80
	（B）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（B）-8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	160	0	0	0
热传导性填料（C）[质量份]	（C）-1	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	260.0	100.0	260.0	260.0	0.0	160.0
	（C）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（C）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（C）-4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
热稳定剂（D）[质量份]	（D）-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（D）-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	（D）-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
玻璃布的质量比例[质量%]		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
树脂组合物中的聚酰亚胺树脂（A）的质量比例[质量%]		19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	50.0	19.2	19.2	76.9	0.0
树脂组合物的硬化物的 Tg[℃]		203	203	223	218	210	201	205	165	50	153	203	123	358
评价	α．弯曲强度	C	C	F	F	F	C	C	F	E	E	C	C	E
	β．基板加工适应性	F	F	F	E	D	F	C	D	F	F	E	F	F
	γ．长期耐热性	C	C	C	C	C	C	F	F	E	E	F	E	C
	δ．预浸体制作性	B	B	B	B	B	B	B	A	B	B	B	B	B

[0406] 调配了每一分子中的氨基、酸酐基及马来酰亚胺基的合计平均官能基数超过1的聚酰亚胺树脂的树脂组合物如比较例1～3所示，基板加工适应性差。另外，使用储存弹性系

数G'成为1.0×10^{7}Pa的温度超过90℃的聚酰亚胺树脂的树脂组合物如比较例4、5所示,弯曲强度差。另外,使用Mw未满10,000的聚酰亚胺树脂的树脂组合物如比较例6所示,基板加工适应性差。进而,使用Mw超过10万的聚酰亚胺树脂的树脂组合物如比较例7所示,长期耐热性差。另一方面,可确认到本公开的实施例1～55具有兼具对基板凹凸的埋入性、耐热循环性及耐镀敷液性的基板加工适应性,其硬化物的长期耐热性优异并且弯曲强度也优异。

[0407] 本申请主张以2021年12月27日提出申请的日本申请特愿2021-213179为基础的优先权,将本公开的全部内容并入本申请中。