



(10) 授权公告号 CN 115335433 B

(45) 授权公告日 2024.08.09

(21) 申请号 202180023867.7
(22) 申请日 2021.02.10
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115335433 A

(43) 申请公布日 2022.11.11
(30) 优先权数据
2020-054954 2020.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/004891 2021.02.10

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/192680 JA 2021.09.30

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 工藤博章 高村达郎 志田典浩
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C08G 73/00 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
C08L 79/00 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
C08K 3/013 (2006.01)
C08K 3/11 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104364312 A, 2015.02.18

审查员 潘科明

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

树脂组合物、预浸料、树脂片、层叠板、覆金属箔层叠板、及印刷电路板

(57) 摘要

一种树脂组合物,其含有:氰酸酯化合物(A)、填充材料(B)、钼化合物(C)和氧化锌(D),前述钼化合物(C)包含钼化合物颗粒,相对于前述钼化合物颗粒的总质量,前述树脂组合物中的氧化锌(D)的含量为5质量%以下。

1. 一种树脂组合物,其含有:氰酸酯化合物(A)、填充材料(B)、钼化合物(C)和氧化锌(D),

所述钼化合物(C)包含钼化合物颗粒,

相对于所述钼化合物颗粒的总质量,所述树脂组合物中的氧化锌(D)的含量为0.1质量%以上且5质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,所述填充材料(B)的含量为10~500质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,所述钼化合物(C)的含量为0.2~30质量份。

4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述氧化锌(D)包含在所述钼化合物颗粒中。

5. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述钼化合物颗粒的形状为球状。

6. 根据权利要求5所述的树脂组合物,其中,所述钼化合物颗粒的圆形度为0.90~1.00。

7. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述钼化合物颗粒的平均粒径为0.1~10 μm 。

8. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述钼化合物(C)为选自由钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钙、钼酸钾、二硫化钼、三氧化钼、及钼水合物组成的组中的1种以上。

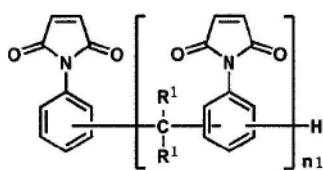
9. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述氰酸酯化合物(A)为选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、亚萘基醚型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物、二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物、及联苯芳烷基型氰酸酯化合物组成的组中的1种以上。

10. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述填充材料(B)为选自由二氧化硅、氧化铝、氮化铝、氮化硼、勃姆石、氢氧化铝、及钛氧化物组成的组中的1种以上的无机填充材料。

11. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述填充材料(B)为选自由硅橡胶粉末及有机硅复合粉末组成的组中的1种以上的有机填充材料。

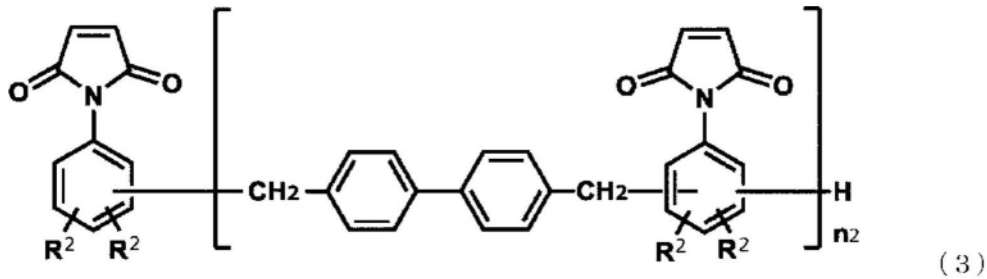
12. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,还包含选自由马来酰亚胺化合物(M)、环氧化合物(E)、酚化合物(F)、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K)、氧杂环丁烷树脂(G)、苯并噁嗪化合物(H)、及具有能聚合的不饱和基团的化合物(I)组成的组中的1种以上的化合物。

13. 根据权利要求12所述的树脂组合物,其中,所述马来酰亚胺化合物(M)为选自由双(4-马来酰亚胺基苯基)甲烷、2,2-双{4-(4-马来酰亚胺基苯氧基)-苯基}丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺基苯基)甲烷、下述式(2)所示的马来酰亚胺化合物、及下述式(3)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上,



(2)

式(2)中, R^1 各自独立地表示氢原子或甲基, n_1 为1~10,



式(3)中,存在多个的 R^2 各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基或苯基, n_2 为平均值,且 $1 < n_2 \leq 5$ 。

14. 根据权利要求12所述的树脂组合物,其中,所述环氧化合物(E)为选自由联苯芳烷基型环氧化合物、萘型环氧化合物、及亚萘基醚型环氧树脂组成的组中的1种以上。

15. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其用于印刷电路板。

16. 一种预浸料,其具有:基材、和浸渗或涂布于所述基材的权利要求1~15中任一项所述的树脂组合物。

17. 一种树脂片,其是将权利要求1~15中任一项所述的树脂组合物成形为片状而得到的。

18. 一种带支撑体的树脂片,其具有:支撑体、和配置于所述支撑体上的权利要求1~15中任一项所述的树脂组合物。

19. 一种层叠板,其层叠有选自由权利要求16所述的预浸料、权利要求17所述的树脂片及权利要求18所述的带支撑体的树脂片组成的组中的1种以上。

20. 一种覆金属箔层叠板,其具有:

选自由权利要求16所述的预浸料、权利要求17所述的树脂片及权利要求18所述的带支撑体的树脂片组成的组中的1种以上;以及

金属箔,所述金属箔配置在选自由所述预浸料、树脂片及带支撑体的树脂片组成的组中的至少1种以上的单面或两面。

21. 一种印刷电路板,其具有绝缘层和在所述绝缘层的表面形成的导体层,所述绝缘层包含权利要求1~15中任一项所述的树脂组合物的固化物。

树脂组合物、预浸料、树脂片、层叠板、覆金属箔层叠板、及印刷电路板

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、及使用该树脂组合物的预浸料、树脂片、层叠板、覆金属箔层叠板、及印刷电路板等。

背景技术

[0002] 近年,电子设备、通信机、个人计算机等中广泛使用的半导体的高集成化・高功能化・高密度安装化正在日益加速。因此,与以前相比,半导体塑料封装体用层叠板的、低热膨胀性、钻加工性、耐热性、及阻燃性等高性能化的要求提高。

[0003] 除此以外,特别是近年强烈要求层叠板的面方向的热膨胀率的降低。这是因为,若半导体元件与半导体塑料封装体用印刷电路板的热膨胀率的差大,则施加热冲击时因其热膨胀率的差而在半导体塑料封装体发生翘曲、在半导体元件与半导体塑料封装体用印刷电路板间、半导体塑料封装体与安装的印刷电路板间发生连接不良。

[0004] 以往,为了满足对层叠板所要求的各种特性、并且降低热膨胀率,已知有在构成层叠板的树脂组合物中较高地配混无机填充材料的方法(例如参照专利文献1及2)。但是,这些方法有以下问题:由于树脂组合物的固化物变硬、脆,因此使用其得到的层叠板的钻加工时,孔位置精度降低、钻头的磨耗变快、钻头的更换频率增加、容易发生钻头的破损等使钻加工性恶化的问题。

[0005] 另一方面,作为提高层叠板的钻加工性的方法,已知有将钼酸锌、钼酸钙等钼化合物配混至树脂组合物中的方法(例如参照专利文献3)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2004-059643号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2009-120702号公报

[0010] 专利文献3:国际公开2013/047203号小册子

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 但是,若将专利文献3中记载的钼化合物配混于树脂组合物,则有以下问题:钼化合物或作为其中包含的杂质的氧化锌发挥针对氰酸酯化合物的固化催化剂的作用,产生空隙(void),由此成形品的外观恶化。

[0013] 本发明是鉴于上述问题而作出的,其目的在于,提供兼顾钻加工性和外观性的树脂组合物、及使用其的预浸料、树脂片、层叠板、覆金属箔层叠板、印刷电路板等成形品。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决所述问题而进行了深入研究,结果发现,通过至少包含氰酸酯化合物、填充材料、钼化合物和氧化锌,并将树脂组合物中包含的氧化锌的含量设为特定

范围以下,能够解决上述问题,从而实现了本发明。

[0016] 即,本发明如下所述。

[0017] [1]

[0018] 一种树脂组合物,其含有:氰酸酯化合物(A)、填充材料(B)、钼化合物(C)和氧化锌(D),

[0019] 前述钼化合物(C)包含钼化合物颗粒,

[0020] 相对于前述钼化合物颗粒的总质量,前述树脂组合物中的氧化锌(D)的含量为5质量%以下。

[0021] [2]

[0022] 根据上述[1]所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,前述填充材料(B)的含量为10~500质量份。

[0023] [3]

[0024] 根据上述[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,前述钼化合物(C)的含量为0.2~30质量份。

[0025] [4]

[0026] 根据上述[1]~[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于前述钼化合物颗粒的总质量,前述氧化锌(D)的含量为0.1质量%以上且5质量%以下。

[0027] [5]

[0028] 根据上述[1]~[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述氧化锌(D)包含在前述钼化合物颗粒中。

[0029] [6]

[0030] 根据上述[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述钼化合物颗粒的形状为球状。

[0031] [7]

[0032] 根据上述[6]所述的树脂组合物,其中,前述钼化合物颗粒的圆形度为0.90~1.00。

[0033] [8]

[0034] 根据上述[1]~[7]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述钼化合物颗粒的平均粒径为0.1~10 μm 。

[0035] [9]

[0036] 根据上述[1]~[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述钼化合物(C)为选自由钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钙、钼酸钾、二硫化钼、三氧化钼、及钼水合物组成的组中的1种以上。

[0037] [10]

[0038] 根据上述[1]~[9]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述氰酸酯化合物(A)为选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、亚萘基醚型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物、二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物、及联苯芳烷基型氰酸酯化合物组成的组中的1种以上。

[0039] [11]

[0040] 根据上述[1]~[10]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述填充材料(B)为选自由二氧化硅、氧化铝、氮化铝、氮化硼、勃姆石、氢氧化铝、及钛氧化物组成的组中的1种以上的无机填充材料。

[0041] [12]

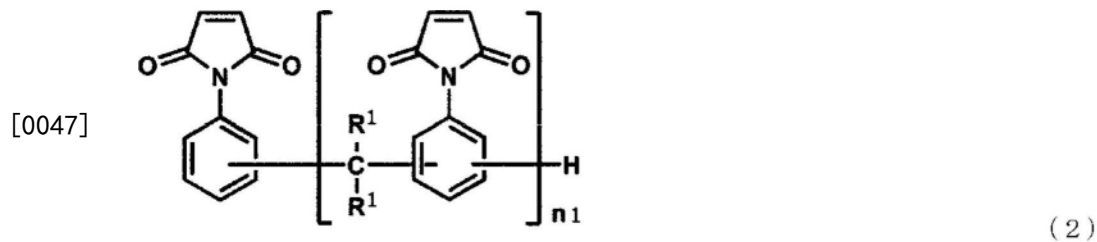
[0042] 根据上述[1]~[11]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述填充材料(B)为选自由硅橡胶粉末及有机硅复合粉末组成的组中的1种以上的有机填充材料。

[0043] [13]

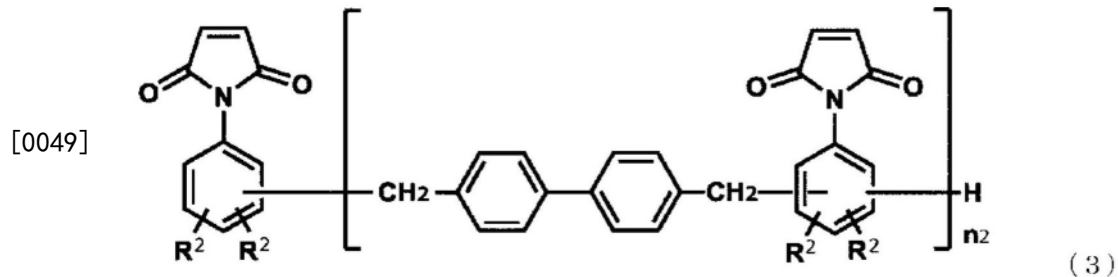
[0044] 根据上述[1]~[12]中任一项所述的树脂组合物,其中,还包含选自由马来酰亚胺化合物(M)、环氧化合物(E)、酚化合物(F)、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K)、氧杂环丁烷树脂(G)、苯并噁嗪化合物(H)、及具有能聚合的不饱和基团的化合物(I)组成的组中的1种以上的化合物。

[0045] [14]

[0046] 根据上述[13]所述的树脂组合物,其中,前述马来酰亚胺化合物(M)为选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、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、下述式(2)所示的马来酰亚胺化合物、及下述式(3)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上。



[0048] (式(2)中, R^1 各自独立地表示氢原子或甲基, n_1 为1~10。)



[0050] (式(3)中,存在多个的 R^2 各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基或苯基, n_2 为平均值,且 $1 < n_2 \leq 5$ 。)

[0051] [15]

[0052] 根据上述[13]或[14]所述的树脂组合物,其中,前述环氧化合物(E)为选自由联苯芳烷基型环氧化合物、萘型环氧化合物、及亚萘基醚型环氧树脂组成的组中的1种以上。

[0053] [16]

[0054] 根据上述[1]~[15]中任一项所述的树脂组合物,其用于印刷电路板。

[0055] [17]

[0056] 一种预浸料,其具有:基材、和浸渗或涂布于前述基材的上述[1]~[15]中任一项所述的树脂组合物。

[0057] [18]

[0058] 一种树脂片,其是将上述[1]~[15]中任一项所述的树脂组合物成形为片状而得到的。

[0059] [19]

[0060] 一种带支撑体的树脂片,其具有:支撑体、和配置于前述支撑体上的上述[1]~[15]中任一项所述的树脂组合物。

[0061] [20]

[0062] 一种层叠板,其层叠有选自由上述[17]所述的预浸料、上述[18]所述的树脂片、及上述[19]所述的带支撑体的树脂片组成的组中的1种以上。

[0063] [21]

[0064] 一种覆金属箔层叠板,其具有:

[0065] 选自由上述[17]所述的预浸料、上述[18]所述的树脂片、及上述[19]所述的带支撑体的树脂片组成的组中的1种以上;以及

[0066] 金属箔,所述金属箔配置在选自由前述预浸料、树脂片、及带支撑体的树脂片组成的组中的至少1种以上的单面或两面。

[0067] [22]

[0068] 一种印刷电路板,其具有绝缘层和在前述绝缘层的表面形成的导体层,所述绝缘层包含上述[1]~[15]中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[0069] 发明的效果

[0070] 根据本发明,能够提供兼顾钻加工性和外观性的树脂组合物、及使用其的预浸料、树脂片、层叠板、覆金属箔层叠板、印刷电路板等成形品。

具体实施方式

[0071] 以下,对本发明的实施方式(以下称为“本实施方式”。)详细地进行说明,但本发明不限于此,可以在不脱离其主旨的范围内进行变形。

[0072] (树脂组合物)

[0073] 本实施方式的树脂组合物为含有氰酸酯化合物(A)、填充材料(B)、钼化合物(C)和氧化锌(D)的树脂组合物,前述钼化合物(C)包含钼化合物颗粒,相对于前述钼化合物颗粒的总质量,前述树脂组合物中的氧化锌(D)的含量为5质量%以下。

[0074] 本实施方式的树脂组合物包含钼化合物(C)和氧化锌(D),相对于钼化合物颗粒的总质量,氧化锌(D)的含量被调整为5质量%以下。氧化锌(D)的含量以ZnO换算计为5质量%以下时,能够抑制通过氧化锌与氰酸酯化合物发生反应而产生的空隙,成形品的外观变良好。

[0075] 出于与其同样的观点,树脂组合物中包含的氧化锌(D)的含量相对于钼化合物颗粒的总质量优选为4质量%以下。作为树脂组合物中包含的氧化锌(D)的含量的下限,没有特别限定,从抑制制造成本的观点出发,优选为0.1质量%以上、更优选为0.2质量%以上、进一步优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上、特别优选为1质量%以上。

[0076] 需要说明的是,此处所说的树脂组合物中包含的氧化锌(D)的含量为树脂组合物中包含的氧化锌(D)的总质量,氧化锌(D)主要包含于钼化合物颗粒中的情况下,是指钼化

合物颗粒中包含的氧化锌的含量,氧化锌(D)不包含在钼化合物颗粒中的情况下,是指钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物中包含的氧化锌的含量,氧化锌(D)包含在钼化合物颗粒和钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物这两者中的情况下,是指钼化合物颗粒中包含的氧化锌和钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物中包含的氧化锌的合计量。

[0077] 即,本实施方式的树脂组合物中,氧化锌(D)可以为主要包含在钼化合物颗粒中的形态、氧化锌(D)不包含在钼化合物颗粒中而是包含在钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物中的形态、氧化锌(D)包含在钼化合物颗粒和钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物这两者中的形态中的任意者。

[0078] 作为氧化锌(D)主要包含在钼化合物颗粒中的形态,例如,可举出使用后述的钼化合物(C')来制备树脂组合物的情况,所述钼化合物(C')含有包含氧化锌的钼化合物颗粒。

[0079] 氧化锌(D)不包含在钼化合物颗粒中而包含在钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物中的形态例如可举出分别添加不含氧化锌的钼化合物(C)和氧化锌(D)来制备树脂组合物的情况。

[0080] 氧化锌(D)包含在钼化合物颗粒和钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物这两者中的形态例如可举出:在预先制备通过混炼等将钼化合物颗粒和氧化锌混合而成的物体后,使用其混合物制备树脂组合物的情况。该情况下,有时在树脂组合物的制备时氧化锌会分散于树脂组合物中,因此有氧化锌包含在钼化合物颗粒和钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物这两者中的倾向。

[0081] 这些形态中,优选氧化锌(D)主要包含在钼化合物颗粒中的形态、氧化锌(D)包含在钼化合物颗粒和钼化合物颗粒以外的部分的树脂组合物的这两者中的形态。更具体而言,更优选:使用后述的钼化合物(C')来制备树脂组合物的形态,该钼化合物(C')含有包含氧化锌的钼化合物颗粒;预先制备通过混炼等将钼化合物颗粒和氧化锌混合而成的物体后,使用其混合物来制备树脂组合物的形态。

[0082] 作为分别添加不含氧化锌的钼化合物(C)和氧化锌(D)来制备树脂组合物时的氧化锌,没有特别限定,可以适宜选择各种性状、粒径的氧化锌来使用,也可以使用市售的氧化锌。

[0083] 作为将氧化锌和钼化合物颗粒混炼而预先制备混合物时的氧化锌,没有特别限定,可以适宜选择各种性状、粒径的氧化锌来使用,也可以使用市售的氧化锌。

[0084] 该情况下的氧化锌(D)的含量可以根据制备与树脂成分混合的钼成分时的原料即钼化合物颗粒(钼化合物(C))及氧化锌的投入比率和用量来算出。该情况下,氧化锌(D)的含量例如可以通过使制备与树脂成分混合的钼成分时的原料即钼化合物颗粒(钼化合物(C))及氧化锌的投入比率和用量变化等来进行调整。

[0085] 另一方面,钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量可以通过后述的X射线光电子能谱法(XPS)进行测定。钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量例如可以通过使制造钼化合物(C)时的原料即含钼原料及含锌原料的投入比率变化等来进行调整。

[0086] (钼化合物(C))

[0087] 钼化合物(C)在分子内包含钼,优选钼的氧化物、钼的硫化物。作为钼化合物(C)的具体例,例如,可举出钼酸锌(例如, $ZnMoO_4$ 、 $Zn_3Mo_2O_9$ 等)、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钙、钼酸钾、二硫化钼、三氧化钼、及钼水合物等钼化合物,但不特别限定于这些。这些可以单独使用1种

或组合使用2种以上。作为钼水合物,例如可举出钼酸一水合物($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、钼酸铵四水合物($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、钼酸锌五水合物($\text{Zn}_5\text{Mo}_2\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)等。上述中,从钴加工性的观点出发,优选钼酸锌、二硫化钼、钼水合物。

[0088] 本实施方式的树脂组合物中的钼化合物(C)的含量可以根据目标的用途、性能来适宜设定,没有特别限定,从耐热性、阻燃性、及钴加工性的观点出发,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,优选为0.2~30质量份、更优选为0.5~15质量份、进一步优选为1~10质量份。需要说明的是,本实施方式中,“树脂组合物中的树脂固体成分”只要没有特别说明,则是指树脂组合物中的除溶剂及填充材料以外的成分。另外,“树脂固体成分100质量份”是指树脂组合物中的除溶剂及填充材料以外的成分的合计为100质量份。

[0089] (钼化合物颗粒)

[0090] 钼化合物(C)含有钼化合物颗粒。钼化合物颗粒为构成钼化合物(C)的颗粒,例如,为含有作为上述的钼化合物(C)的具体例举出的化合物的颗粒。钼化合物(C)中包含的钼化合物颗粒的含量没有特别限定,优选为50~100质量%、更优选为70~100质量%、进一步优选为90~100质量%、进一步优选为95~100质量%、钼化合物(C)中包含的钼化合物颗粒的含量为上述范围时,有本申请发明发挥的效果变得更显著的倾向。

[0091] 作为钼化合物颗粒的形状,没有特别限定,球状时,通过树脂组合物及使用其的成形品中的钼化合物(C)的填充性提高,从而有钴加工性的提高更显著的倾向,因此优选。前述钼化合物颗粒为球状的情况下,其圆形度优选为0.88~1.00、优选为0.90~1.00、更优选为0.92~1.00。

[0092] 此处,圆形度为圆形度 $=4\pi \times (\text{面积}) \div (\text{周长})^2$ 所示的指标,值越接近1,越为正圆。圆形度可以利用湿式流动式粒径·形状分析装置来进行测定。更具体而言,可以根据实施例中记载的方法来进行测定。

[0093] 钼化合物颗粒的平均粒径(D50)可以根据期望的性能来适宜设定,没有特别限定。若考虑钴加工性、在树脂成分等中的分散性,则其平均粒径(D50)优选为0.1~10 μm 、更优选为0.5~8 μm 。此处本说明书中,平均粒径(D50)是指中值粒径(median diameter),为将测定的粉体的粒度分布分为2部分时的较大一侧的体积与较小一侧的体积为等量的值。该平均粒径(D50)是指,利用激光衍射散射式的粒度分布测定装置对投入规定量至水分散介质中的粉体的粒度分布进行测定,自小的颗粒起进行体积累积直至整个体积的50%时的值。

[0094] 包含钼化合物颗粒的钼化合物(C)可以通过烧成法、沉淀法等各种公知的方法来制造,其制法没有特别限定。另外,可以使用商业上可获得的市售品。

[0095] (包含氧化锌的钼化合物颗粒)

[0096] 作为钼化合物颗粒,优选为包含氧化锌的钼化合物颗粒。即,作为本实施方式的一方式,本实施方式的树脂组合物优选的是,为至少含有氰酸酯化合物(A)、填充材料(B)和钼化合物(C)的树脂组合物,前述钼化合物(C)含有包含氧化锌的钼化合物颗粒,前述钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量以ZnO换算计为5质量%以下。该情况下,钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量以ZnO换算计为5质量%以下。氧化锌的含量以ZnO换算计为5质量%以下时,通过氧化锌与氰酸酯化合物反应而产生的空隙得以抑制、成形品的外观变得良好。出于与其同样的观点,钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量优选以ZnO换算计为4质量%以下。需要说明的是,前述钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量是相对于钼化合物颗粒的总质量

而言。此处所说的“包含氧化锌”是指,以氧化锌形式被组入至钼化合物颗粒的内部的形态、附着于钼化合物颗粒的表面的形态。

[0097] 作为钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量的下限,没有特别限定,从抑制制造成本的观点出发,优选为0.1质量%以上、更优选为0.2质量%以上、进一步优选为0.3质量%以上、进一步优选为0.5质量%以上、特别优选为1质量%以上。

[0098] 即,前述钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量优选为0.1~5质量%、更优选为0.2~5质量%、进一步优选为0.3~5质量%、可以为0.5~4质量%。

[0099] 钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量可以通过X射线光电子能谱法(XPS)进行测定。更具体而言,可以根据实施例记载的方法进行测定。

[0100] 钼化合物颗粒中包含的氧化锌的含量例如可以通过使制造钼化合物(C')时的原料即含钼原料及含锌原料的投入比率变化等来进行调整,该钼化合物(C')含有包含氧化锌的钼化合物颗粒。

[0101] 包含氧化锌的钼化合物颗粒的形状、平均粒径与上述的钼化合物颗粒的形状、平均粒径同样。

[0102] 钼化合物(C')可以使用含钼原料及含锌原料、并通过烧成法、沉淀法等各种公知的方法来制造,其制法没有特别限定,该钼化合物(C')含有包含氧化锌的钼化合物颗粒。另外,可以使用商业上可获得的市售品。

[0103] (树脂成分)

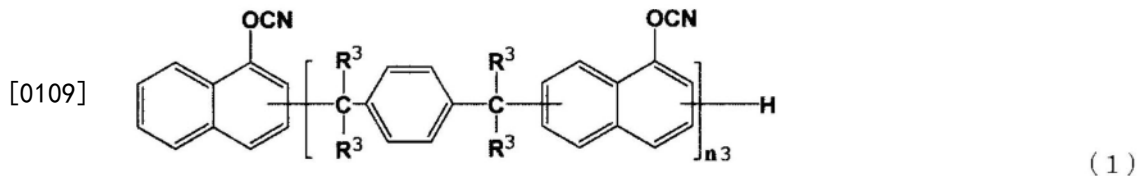
[0104] 本实施方式的树脂组合物除了含有上述的钼化合物(C)及氧化锌(D)以外,至少还含有氰酸酯化合物(A)和填充材料(B)。此处使用的氰酸酯化合物(A)和填充材料(B)可以根据目标的用途、性能来适宜选择使用公知的材料,各材料的种类及用量没有特别限定。例如,电气·电子材料用途、电绝缘材料用途、工作机械材料用途、粘接剂用途的情况下,在各个技术领域可以从公知的各种材料中适宜选择。

[0105] (氰酸酯化合物(A))

[0106] 氰酸酯化合物(A)只要是1分子中具有2个以上与芳香环直接键合的氰酸酯基(cyanato group)的化合物,就可以适宜使用公知的氰酸酯化合物。

[0107] 作为这样的氰酸酯化合物(A),没有特别限制,例如,苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、亚萘基醚型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物、二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物、及联苯芳烷基型氰酸酯化合物从成形性及表面硬度的观点出发可作为优选的化合物而可列举出。氰酸酯化合物(A)可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。其中,从成形性、表面硬度、以及耐热性、阻燃性、低介电性(低介电常数、介电损耗角正切)等的观点出发,优选双酚A型氰酸酯化合物、二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物,特别优选萘酚芳烷基型氰酸酯化合物。

[0108] 作为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物,没有特别限定,例如,优选下述式(1)所示的化合物。



[0110] (上述式(1)中, R^3 各自独立地表示氢原子或甲基,其中优选氢原子。另外,上述式(1)中, n_3 为1~10。)

[0111] 对于本实施方式的树脂组合物中的氰酸酯化合物(A)的含量,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,优选为1~99.9质量份、更优选为3~90质量份、进一步优选为5~80质量份,可以为10~70质量份、20~60质量份、25~50质量份。通过使氰酸酯化合物(A)的含量为上述范围内,从而有耐热性、低介电常数、介电损耗角正切等更优异的倾向。

[0112] 需要说明的是,本实施方式的树脂组合物在氰酸酯化合物(A)的基础上还包含后述的马来酰亚胺化合物(M)的情况下,对于氰酸酯化合物(A)的含量,相对于氰酸酯化合物(A)及马来酰亚胺化合物(M)的总量100质量份,优选为30~90质量份、更优选为40~80质量份、进一步优选为50~70质量份。通过使氰酸酯化合物(A)的含量为上述范围内,从而有耐热性、低介电常数、介电损耗角正切等、以及成形性、及铜箔剥离强度进一步提高的倾向。

[0113] (填充材料(B))

[0114] 本实施方式的树脂组合物含有填充材料(B)。作为填充材料(B),没有特别限定,例如,可举出无机填充材料及有机填充材料。填充材料(B)可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0115] 作为无机填充材料,没有特别限定,例如,可举出选自由二氧化硅、氧化铝、氮化铝、氮化硼、勃姆石、氢氧化铝、及钛氧化物组成的组中的1种以上。这些之中,从低热膨胀性的观点出发,优选使用二氧化硅,从高热导性的观点出发,优选使用氧化铝、氮化铝。

[0116] 作为有机填充材料,没有特别限定,例如,可举出苯乙烯型粉末、丁二烯型粉末、丙烯酸类型粉末等橡胶粉末;芯壳型橡胶粉末;有机硅树脂粉末;硅橡胶粉末;有机硅复合粉末等。上述中,从低热膨胀性、耐燃性的观点出发,优选选自由硅橡胶粉末及有机硅复合粉末组成的组中的1种以上。

[0117] 对于本实施方式的树脂组合物中的填充材料(B)的含量,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,优选为10~500质量份、更优选为50~300质量份、进一步优选为75~250质量份、进一步优选为100~200质量份。

[0118] 本实施方式中的树脂组合物还可以包含选自由马来酰亚胺化合物(M)、环氧化合物(E)、酚化合物(F)、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K)、氧杂环丁烷树脂(G)、苯并噁嗪化合物(H)、及具有能聚合的不饱和基团的化合物(I)等组成的组中的1种以上的化合物。

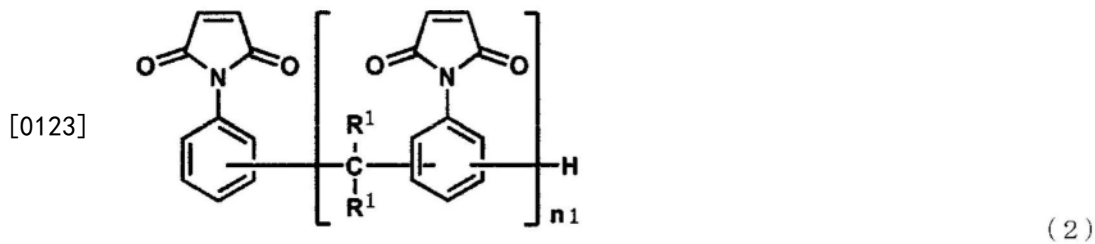
[0119] (马来酰亚胺化合物(M))

[0120] 马来酰亚胺化合物(M)只要是在1分子中具有1个以上马来酰亚胺基的化合物,则可以适宜使用公知的物质,其种类没有特别限定。每1分子马来酰亚胺化合物(M)的马来酰亚胺基数量为1以上,优选为2以上。

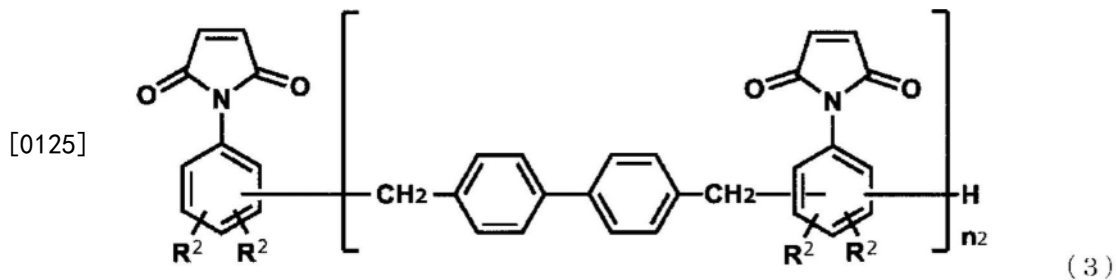
[0121] 作为马来酰亚胺化合物(M),没有特别限制,例如,可举出N-苯基马来酰亚胺、N-羟苯基马来酰亚胺、双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双{4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基}

丙烷、双(3,5-二甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二乙基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、下述式(2)所示的马来酰亚胺化合物、及下述式(3)所示的马来酰亚胺化合物、这些马来酰亚胺化合物的预聚物、及上述马来酰亚胺化合物与胺化合物的预聚物等。马来酰亚胺化合物(M)可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。通过包含这样的马来酰亚胺化合物(M),有得到的固化物的热膨胀率进一步降低、耐热性进一步提高的倾向。

[0122] 其中,从低热膨胀性、耐热性的观点出发,优选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、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、下述式(2)所示的马来酰亚胺化合物、及下述式(3)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上。



[0124] (式(2)中, R^1 各自独立地表示氢原子或甲基, n_1 为1~10。)



[0126] (式(3)中,存在多个的 R^2 各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基或苯基, n_2 为平均值,且 $1 < n_2 \leq 5$ 。)

[0127] 本实施方式的树脂组合物包含马来酰亚胺化合物(M)的情况下,对于马来酰亚胺化合物(M)的含量,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,优选为1~99质量份、更优选为3~90质量份、进一步优选为5~80质量份,可以为10~70质量份、20~60质量份、25~50质量份。通过使马来酰亚胺化合物(M)的含量为上述范围内,从而有耐热性等更优异的倾向。

[0128] 另外,本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物(A)及马来酰亚胺化合物(M)的情况下,对于马来酰亚胺化合物(M)的含量,相对于氰酸酯化合物(A)及马来酰亚胺化合物(M)的总量100质量份,优选为10~70质量份、更优选为20~60质量份、进一步优选为30~50质量份。通过使马来酰亚胺化合物(M)的含量为上述范围内,从而有耐热性、以及成形性、及铜箔剥离强度进一步提高的倾向。

[0129] (环氧化合物(E))

[0130] 环氧化合物(E)只要为在1分子中具有1个以上环氧基的化合物,则可以适宜使用公知的物质,其种类没有特别限定。每1分子环氧化合物(E)的环氧基的数量为1以上,优选为2以上。

[0131] 作为环氧化合物(E),没有特别限定,可以使用以往公知的环氧化合物及环氧树脂。例如,可举出联苯芳烷基型环氧化合物、萘型环氧化合物、双萘型环氧化合物、多官能酚型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、二甲苯酚醛清漆型环氧树脂、萘骨架改性酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、芳香族烃甲醛型环氧化合物、蒽醌型环氧化合物、蒽型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧化合物、二环戊二烯型环氧树脂、Xylock型环氧化合物、双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、苯酚型环氧化合物、联苯型环氧树脂、芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、三嗪骨架环氧化合物、异氰脲酸三缩水甘油酯、脂环式环氧树脂、多元醇型环氧树脂、缩水甘油胺、缩水甘油基型酯树脂、将丁二烯等含有双键的化合物的双键环氧化而成的化合物、及通过含羟基有机硅树脂类与环氧氯丙烷的反应而得到的化合物等。这些之中,从成形性及表面硬度的观点出发,优选联苯芳烷基型环氧化合物、萘型环氧化合物、及亚萘基醚型环氧树脂。环氧化合物(E)可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0132] 本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物(E)的情况下,对于环氧化合物(E)的含量,相对于树脂组合物中的树脂固体成分的合计100质量份,优选为1~99.9质量份、更优选为3~90质量份、进一步优选为4~80质量份,可以为10~70质量份、20~60质量份、30~50质量份。通过使环氧化合物(E)的含量为上述范围内,从而有粘接性、挠性等更优异的倾向。

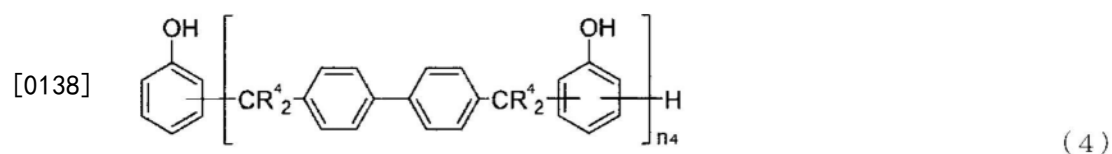
[0133] 本实施方式中的树脂组合物包含后述的酚化合物(F)及环氧化合物(E)的情况下,相对于酚化合物(F)及环氧化合物(E)的总量100质量份,环氧化合物(E)的含量优选为20~80质量份、更优选为30~70质量份、进一步优选为40~60质量份。通过使环氧化合物(E)的含量为上述范围内,从而有粘接性、挠性等、以及耐热性进一步提高的倾向。

[0134] (酚化合物(F))

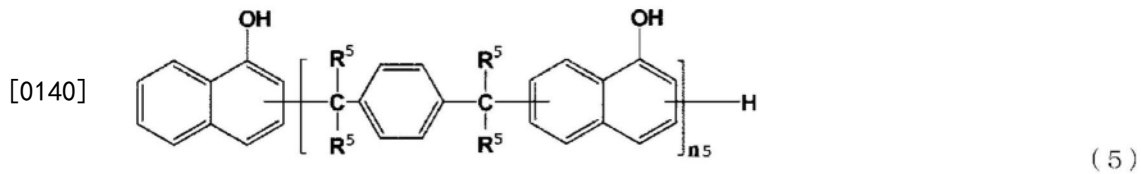
[0135] 酚化合物(F)只要为1分子中具有2个以上酚性羟基的化合物,则可以适宜使用公知的物质,其种类没有特别限定。

[0136] 作为酚化合物(F),没有特别限制,例如,可举出甲酚酚醛清漆型酚醛树脂、下述式(4)所示的联苯芳烷基型酚醛树脂、下述式(5)所示的萘酚芳烷基型酚醛树脂、氨基三嗪酚醛清漆型酚醛树脂、萘型酚醛树脂、苯酚酚醛清漆树脂、烷基苯酚酚醛清漆树脂、双酚A型酚醛清漆树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、Xylock型酚醛树脂、萘烯改性酚醛树脂、及聚乙烯基酚类等。酚化合物(F)可以单独使用1种,也可以以任意的组合及比率组合使用2种以上。

[0137] 这些之中,从成形性及表面硬度的观点出发,优选甲酚酚醛清漆型酚醛树脂、下述式(4)所示的联苯芳烷基型酚醛树脂、下述式(5)所示的萘酚芳烷基型酚醛树脂、氨基三嗪酚醛清漆型酚醛树脂、及萘型酚醛树脂,更优选下述式(4)所示的联苯芳烷基型酚醛树脂、及下述式(5)所示的萘酚芳烷基型酚醛树脂。



[0139] (式(4)中,存在多个的R⁴各自独立地表示氢原子或甲基,n₄为1~10。)



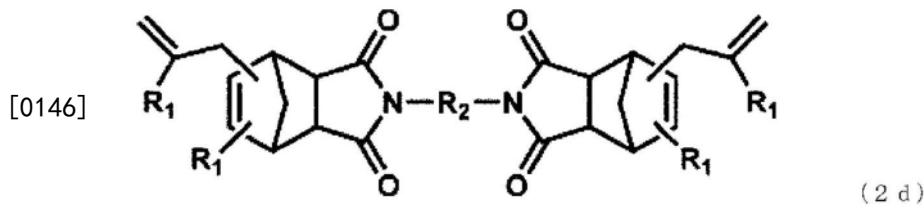
[0141] (式(5)中,存在多个的 R^5 各自独立地表示氢原子或甲基, n_5 为1~10。)

[0142] 本实施方式的树脂组合物包含酚化合物(F)的情况下,相对于树脂组合物的树脂固体成分的合计100质量份,酚化合物(F)的含量优选为1~99质量份、更优选为3~90质量份、进一步优选为5~80质量份,可以为10~70质量份、20~60质量份、30~50质量份。通过使酚化合物(F)的含量为上述范围内,从而有粘接性、挠性等更优异的倾向。

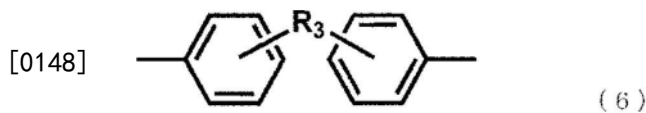
[0143] 本实施方式中的树脂组合物包含酚化合物(F)及环氧化合物(E)的情况下,相对于酚化合物(F)及环氧化合物(E)的总量100质量份,酚化合物(F)的含量优选为20~80质量份、更优选为30~70质量份、进一步优选为40~60质量份。通过使酚化合物(F)的含量为上述范围内,从而有粘接性、挠性等、以及铜箔剥离强度进一步提高的倾向。

[0144] (烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K))

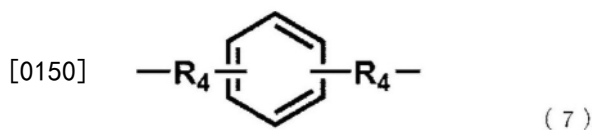
[0145] 烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K)只要为在1分子中具有1个以上烯基取代纳迪克酰亚胺基的化合物,则没有特别限定,例如,可举出下述式(2d)所示的化合物。本实施方式的树脂组合物通过含有烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K),从而有耐热性提高的倾向。



[0147] 式中,多个 R_1 各自独立地表示氢原子、或碳数1~6的烷基(例如,甲基或乙基), R_2 表示碳数1~6的亚烷基、亚苯基、亚联苯基、亚萘基、或下述式(6)或下述式(7)所示的基团。



[0149] 式(6)中, R_3 表示亚甲基、异亚丙基、CO、O、S或 SO_2 。



[0151] 式(7)中,多个 R_4 各自独立地表示碳数1~4的亚烷基、或碳数5~8的环亚烷基。

[0152] 烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K)可以使用市售品,也可以使用依据公知的方法制造的制品。作为市售品,可举出丸善石油化学株式会社制品的“BANI-M”、及“BANI-X”。

[0153] 本实施方式的树脂组合物包含烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K)的情况下,对于烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K)的含量,相对于树脂组合物的树脂固体成分的合计100质量份,优选为1~99质量份、更优选为3~90质量份、进一步优选为5~80质量份,可以为10~70质量份、20~60质量份、30~50质量份。通过使烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(K)的含量为上述范围内,从而有耐热性等更优异的倾向。

[0154] (氧杂环丁烷树脂(G))

[0155] 作为氧杂环丁烷树脂(G),没有特别限定,可以使用通常公知的物质。作为氧杂环丁烷树脂(G)的具体例,例如,可举出氧杂环丁烷、2-甲基氧杂环丁烷、2,2-二甲基氧杂环丁烷、3-甲基氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷等烷基氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基氧杂环丁烷、3,3-二(三氟甲基)全氟氧杂环丁烷、2-氯甲基氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、联苯型氧杂环丁烷、OXT-101(东亚合成制商品名)、OXT-121(东亚合成制商品名)等。这些氧杂环丁烷树脂(G)可以单独使用1种或混合使用2种以上。

[0156] (苯并噁嗪化合物(H))

[0157] 作为苯并噁嗪化合物(H),只要为1分子中具有2个以上的二氢苯并噁嗪环的化合物,就没有特别限定,可以使用通常公知的物质。作为苯并噁嗪化合物(H)的具体例,例如,可举出双酚A型苯并噁嗪BA-BXZ(小西化学制商品名)、双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ(小西化学制商品名)、双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ(小西化学制商品名)等。这些苯并噁嗪化合物(H)可以单独使用1种或混合使用2种以上。

[0158] (具有能聚合的不饱和基团的化合物(I))

[0159] 作为具有能聚合的不饱和基团的化合物(I),没有特别限定,可以使用通常公知的物质。作为具有能聚合的不饱和基团的化合物(I)的具体例,例如,可举出乙烯、丙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、二乙烯基联苯等乙烯基化合物、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等1元或多元醇的(甲基)丙烯酸酯类、双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚F型环氧(甲基)丙烯酸酯等环氧(甲基)丙烯酸酯类、苯并环丁烯树脂等。这些具有能聚合的不饱和基团的化合物(I)可以单独使用1种或混合使用2种以上。

[0160] (固化促进剂)

[0161] 本实施方式的树脂组合物还可以包含固化促进剂。作为固化促进剂,没有特别限定,例如,可举出三苯基咪唑等咪唑类;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、对氯苯甲酰基过氧化物、二过氧苯二甲酸二叔丁酯等有机过氧化物;偶氮双脒等偶氮化合物;N,N-二甲基苄基胺、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-甲基吗啉、三乙醇胺、三乙二胺、四甲基丁二胺、N-甲基哌啶等叔胺类;苯酚、二甲酚、甲酚、间苯二酚、儿茶酚等苯酚类;环烷酸铅、硬脂酸铅、环烷酸锌、辛酸锌、辛酸锰、油酸锡、苹果酸二丁基锡、环烷酸锰、环烷酸钴、乙酰基丙酮铁等有机金属盐;将这些有机金属盐溶解于苯酚、双酚等含羟基化合物而成者;氯化锡、氯化锌、氯化铝等无机金属盐;二辛基氧化锡、其他烷基锡、烷基氧化锡等有机锡化合物等。这些之中,三苯基咪唑有促进固化反应、玻璃化转变温度进一步提高的倾向,因此特别优选。

[0162] (硅烷偶联剂及湿润分散剂)

[0163] 本实施方式的树脂组合物还可以包含硅烷偶联剂、湿润分散剂。

[0164] 作为硅烷偶联剂,只要为通常无机物的表面处理中使用的硅烷偶联剂,就没有特别限定,例如,可举出 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等氨基硅烷系化合物; γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷系化合物; γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等丙烯酸类硅烷系化合物;N- β -(N-乙基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等阳离子硅烷系化合物;苯基硅烷系化合物等。硅烷偶联剂

可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0165] 作为湿润分散剂,只要为涂料用中使用的分散稳定剂,就没有特别限定,例如,可举出BYK Japan KK.制的DISPERBYK-110、111、118、180、161、BYK-W996、W9010、W903等。

[0166] (表面调节剂)

[0167] 本实施方式的树脂组合物还可以包含表面调节剂。

[0168] 作为表面调节剂,没有特别限定,例如,可举出主成分为聚酯改性聚二甲基硅氧烷的表面调节剂,通过含有该表面调节剂,可表现预浸料涂布时的清漆表面张力降低效果。作为表面调节剂,可以使用涂料用中使用的表面调节剂,例如,可举出BYK Japan KK.制的BYK-310、313等。

[0169] (溶剂)

[0170] 本实施方式的树脂组合物还可以包含溶剂。通过包含溶剂,从而有树脂组合物的制备时的粘度降低、处理性进一步提高、并且向后述的基材的浸渗性进一步提高的倾向。作为溶剂,只要能将树脂组合物中的树脂成分的一部分或全部溶解,就没有特别限定,例如,可举出丙酮、甲乙酮、甲基溶纤剂等酮类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二甲基甲酰胺等酰胺类;丙二醇单甲醚及其乙酸酯等。溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0171] (其他成分)

[0172] 本实施方式的树脂组合物可以在不损害期望的特性的范围内含有上述以外的成分。作为这样的任意的配混物,例如,可举出上述以外的热固化性树脂、热塑性树脂及其低聚物、弹性体等各种高分子化合物、阻燃性化合物、各种添加剂等。这些只要是通常使用的,就没有特别限定。例如,作为阻燃性化合物,可举出4,4'-二溴联苯等溴化合物、磷酸酯、磷酸三聚氰胺、含磷环氧树脂、三聚氰胺、苯并胍胺等含氮化合物、含噁嗪环化合物、硅系化合物等。另外,作为各种添加剂,可举出紫外线吸收剂、抗氧化剂、光聚合引发剂、荧光增白剂、光敏剂、染料、颜料、增稠剂、滑剂、消泡剂、分散剂、流平剂、光泽剂、阻聚剂等,但不特别限定于这些。这些任意的配混物可以单独使用1种或组合使用2种以上。

[0173] (树脂组合物的制造方法)

[0174] 本实施方式的树脂组合物的制造方法没有特别限定,例如可举出将氰酸酯化合物(A)、填充材料(B)、钼化合物(C)、氧化锌(D)、及上述的任意成分混合并充分搅拌的方法。此时,为了将各成分均匀地溶解或分散,可以进行搅拌、混合、混炼处理等公知的处理。具体而言,可以通过使用附设有具有适当的搅拌能力的搅拌机的搅拌槽进行搅拌分散处理来提高树脂组合物中的填充材料的分散性。上述的搅拌、混合、混炼处理例如可以使用球磨机、珠磨机等以混合为目的的装置、或公转或自转型的混合装置等公知的装置来适宜进行。

[0175] 另外,树脂组合物的制备时可以根据需要使用溶剂。溶剂的种类只要能够将树脂组合物中的树脂溶解,就没有特别限定。其具体例如上所述。

[0176] (用途)

[0177] 本实施方式的树脂组合物可以适合用作固化物、预浸料、薄膜状底部填充材料、树脂片、层叠板、积层材料、非传导性薄膜、覆金属箔层叠板、印刷电路板、纤维强化复合材料、或半导体装置。以下,对它们进行说明。

[0178] (固化物)

[0179] 本实施方式的固化物是使上述树脂组合物固化而成的。作为固化物的制造方法,

没有特别限定,例如,可以通过使树脂组合物熔融或溶解于溶剂后,流入至模具中,使用热、光等在通常的条件下固化来得到。热固化的情况下,固化温度没有特别限定,从固化有效地进展、并且防止得到的固化物的劣化的观点出发,优选120°C~300°C的范围内。光固化的情况下,光的波长区域没有特别限定,优选为利用光聚合引发剂等有效地进行固化的100nm~500nm的范围。

[0180] (预浸料)

[0181] 本实施方式的预浸料具有:基材、和浸渗或涂布于该基材的本实施方式的树脂组合物。预浸料的制造方法可以通过常规方法来进行,没有特别限定。例如,可以将本实施方式中的树脂组合物浸渗或涂布于基材后,在100~200°C的干燥机中进行1~30分钟加热等从而半固化(B阶化),由此能够制作本实施方式的预浸料。

[0182] 预浸料中的本实施方式的树脂组合物的含量(包含填充材料)相对于预浸料的总量优选为30~90质量%、更优选为35~85质量%、进一步优选为40~80质量%。通过使树脂组合物的含量为上述范围内,从而有成形性进一步提高的倾向。

[0183] 作为基材,没有特别限定,可以根据目标用途、性能来适宜选择使用各种印刷电路板材料中所用的公知的基材。作为构成基材的纤维的具体例,没有特别限定,例如,可举出E玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃、球状玻璃、NE玻璃、L玻璃、T玻璃等玻璃纤维;石英等玻璃以外的无机纤维;聚对亚苯基对苯二甲酰胺(Kevlar(注册商标)、Du Pont公司制)、共聚对亚苯基·3,4'氧二亚苯基·对苯二甲酰胺(Technora(注册商标)、Teijin Techno Products Limited.制)等全芳香族聚酰胺;2,6-羟基萘甲酸·对羟基苯甲酸(Vectran(注册商标)、KURARAY CO.,LTD制)、Zxion(注册商标、KB SEIREN,LTD.制)等聚酯;聚对亚苯基苯并噁唑(Zylon(注册商标)、TOYOBO CO.,LTD.制)、聚酰亚胺等有机纤维。这些基材可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0184] 这些之中,优选自由E玻璃布、T玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布、及有机纤维组成的组中的至少1种。

[0185] 作为基材的形状,没有特别限定,例如,可举出机织布、无纺布、粗纱、短玻璃丝毡、表面毡等。作为机织布的织法,没有特别限定,例如,已知有平纹织、方平织、斜织等,可以从这些公知者中根据目标用途、性能来适宜选择使用。另外,可以适当地使用将它们进行开纤处理而得者、用硅烷偶联剂等进行表面处理而得者。基材的厚度、质量没有特别限定,通常适合使用0.01~0.3mm左右的基材。特别是从强度和吸水性的观点出发,基材优选厚度200μm以下、质量250g/m²以下的玻璃织布,更优选由E玻璃、S玻璃、或T玻璃的玻璃纤维构成的玻璃织布。

[0186] (树脂片)

[0187] 本实施方式的树脂片可以用于形成覆金属箔层叠板、印刷电路板等的绝缘层,包含树脂片及带支撑体的树脂片中的任意者。

[0188] 本实施方式的树脂片是将本实施方式的树脂组合物成形为片状而得到的。对于树脂片的制造方法,可以通过常规方法来进行,没有特别限定。例如,可以通过从后述的带支撑体的树脂片将支撑体剥离或蚀刻来得到。或者,通过将使本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而成的溶液供给至具有片状的腔的金属模具内并干燥等而成形为片状,也能够在不使用支撑体等片基材下得到树脂片。

[0189] 本实施方式的带支撑体的树脂片具有:支撑体、和配置于该支撑体上的上述树脂组合物。带支撑体的树脂片例如可以在铜箔、树脂薄膜等支撑体上直接涂布树脂组合物并干燥来制造。

[0190] 作为支撑体,没有特别限定,可以使用各种印刷电路板材料中使用的公知物。例如,可举出聚酰亚胺薄膜、聚酰胺薄膜、聚酯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜、聚碳酸酯薄膜、乙烯-四氟乙烯共聚物薄膜、以及在这些薄膜的表面涂布有脱模剂的脱模薄膜等有机系的薄膜基材、铜箔等导体箔、玻璃板、SUS板、FPR等板状的无机系薄膜。其中优选电解铜箔、PET薄膜。

[0191] 作为涂布方法,例如,可举出利用棒涂机、模涂机、刮刀、贝克涂抹器等将使本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而成的溶液涂布于支撑体上的方法。

[0192] 带支撑体的树脂片优选为将上述树脂组合物涂布于支撑体后、进行半固化(B阶化)而成者。具体而言,例如,可举出下述方法等:将上述树脂组合物涂布于铜箔等支撑体后,通过在100~200°C的干燥机中进行1~60分钟加热的方法等进行半固化,制造带支撑体的树脂片。树脂组合物对支撑体的附着量以带支撑体的树脂片的树脂层的厚度计优选1~300 μm 的范围。

[0193] (层叠板)

[0194] 本实施方式的层叠板层叠有选自由上述预浸料、树脂片、带支撑体的树脂片组成的组中的1种以上。层叠板例如可以通过将预浸料和其他层组合并层叠成形来得到。作为其他层,没有特别限定,例如,可举出另行制作的内层用的布线板。

[0195] (覆金属箔层叠板)

[0196] 本实施方式的覆金属箔层叠板具有:选自由上述预浸料、树脂片、带支撑体的树脂片组成的组中的1种以上;以及金属箔,所述金属箔配置在选自由前述预浸料、树脂片及带支撑体的树脂片组成的组中的至少1种以上的单面或两面。本实施方式的覆金属箔层叠板例如为将上述预浸料和铜箔层叠并固化而得到的覆铜箔层叠板。

[0197] 此处使用的铜箔只要用于印刷电路板材料,就没有特别限定,优选压延铜箔、电解铜箔等公知的铜箔。另外,导体层的厚度没有特别限定,优选1~70 μm 、更优选为1.5~35 μm 。

[0198] 覆金属箔层叠板的成形方法及其成形条件没有特别限定,可以应用通常的印刷电路板用层叠板及多层板的成形手法及条件。例如,覆金属箔层叠板的成形时可以使用多级加压机、多级真空加压机、连续成形机、高压釜成形机等。另外,覆金属箔层叠板的成形中,通常温度为100~350°C、压力为面压2~100kgf/cm²、加热时间为0.05~5小时的范围。进而,根据需要,也可以在150~350°C的温度下进行后固化。另外,通过将上述的预浸料、铜箔与另行制作的内层用的布线板组合并层叠成形,也能制成多层板。

[0199] (印刷电路板)

[0200] 本实施方式的印刷电路板包含:绝缘层、和在该绝缘层的表面形成的导体层,前述绝缘层包含上述树脂组合物的固化物。上述的覆金属箔层叠板通过形成规定的布线图案,可以适合用作印刷电路板。而且,上述的覆金属箔层叠板具有良好的成形性及耐化学药品性,尤其可以有效地用作要求这样的性能的半导体封装体用印刷电路板。

[0201] 本实施方式的印刷电路板具体而言可以通过例如以下的方法来制造。首先,准备上述的覆铜箔层叠板。对覆铜箔层叠板的表面实施蚀刻处理而进行内层电路的形成,制作

内层基板。对该内层基板的内层电路表面根据需要实施用于提高粘接强度的表面处理,接着在其内层电路表面重叠所需张数的上述预浸料,进而在其外侧层叠外层电路用的铜箔,进行加热加压而一体成形。这样,制造在内层电路与外层电路用的铜箔之间形成有由基材及树脂组合物的固化物形成的绝缘层的多层的层叠板。接着,对该多层的层叠板实施通孔、导通孔用的开孔加工后,进行用于将固化物层中包含的源自树脂成分的树脂的残渣即胶渣去除的除胶渣处理。其后在该孔的壁面形成用于使内层电路与外层电路用的铜箔导通的镀覆金属覆膜,进而对外层电路用的铜箔实施蚀刻处理而形成外层电路,制造印刷电路板。

[0202] 上述的制造例中得到的印刷电路板具有:绝缘层、和在该绝缘层的表面形成的导体层,绝缘层成为包含上述的本实施方式的树脂组合物的构成,即,上述的预浸料(基材及添加于其中的上述的树脂组合物)、覆金属箔层叠板的树脂组合物层(由上述的树脂组合物形成的层)构成包含上述的树脂组合物的绝缘层。

[0203] 另外,不使用覆金属箔层叠板的情况下,可以在上述预浸料、上述树脂片、或上述树脂组合物形成的物体上形成作为电路的导体层、制作印刷电路板。此时,导体层的形成中也可以使用化学镀的方法。

[0204] 本实施方式的印刷电路板由于上述的绝缘层的热传导率的各向同性优异,因此尤其可以有效地用作半导体封装体用印刷电路板。

[0205] (积层材料)

[0206] 本实施方式的树脂组合物可以用作积层材料。此处,“积层”是指,将预浸料或树脂片层叠、并且对每一层反复进行开孔加工、布线形成等,由此制作多层结构的印刷电路板。

[0207] 更具体而言,可以将使用了本实施方式的树脂组合物的、预浸料、树脂片、带支撑体的树脂片、或覆金属箔层叠板用作印刷电路板的积层材料。使用本实施方式的预浸料、树脂片形成的印刷电路板中,其预浸料、树脂片构成绝缘层。另外,使用覆金属箔层叠板形成的印刷电路板中,制作覆金属箔层叠板时使用的预浸料(基材及添加于其中的树脂组合物)、树脂片构成绝缘层。

[0208] 具体而言,将本实施方式的预浸料用作积层材料的情况下,通过上述覆金属箔层叠板的制造方法使用预浸料制作覆金属箔层叠板后,通过上述方法能够得到本实施方式的印刷电路板。或者,作为多层印刷电路板的材料,可以将预浸料直接用作积层材料。

[0209] 将本实施方式的树脂片用作积层材料的情况下,通过常规方法,对该树脂片的树脂组合物层(绝缘层)进行表面处理,通过镀覆在绝缘层表面形成布线图案(导体层),由此得到本实施方式的印刷电路板。

[0210] 另外,将本实施方式的覆金属箔层叠板用作积层材料的情况下,通过常规方法对覆金属箔层叠板的金属箔进行蚀刻后,对由预浸料形成的层(绝缘层)进行表面处理,通过镀覆在绝缘层表面形成布线图案(导体层),由此能够得到本实施方式的印刷电路板。

[0211] 需要说明的是,任意情况下,均可以根据需要加入其他各种工序(例如,形成导通孔、通孔等的孔加工处理等)。

[0212] (非传导性薄膜)

[0213] 本实施方式的树脂组合物可以作为非传导性薄膜(NCF)使用。此处,“非传导性薄膜”为同时具有粘接·绝缘的功能的薄膜状连接材料,为对电子元件或部件进行封装时使用的薄膜型粘接剂之一。例如,非传导性薄膜可以用于半导体芯片的电极面与基板的电路

面的粘接,可以兼具底部填充的功能。

[0214] 作为非传导性薄膜的形态,没有特别限制,例如,可举出包含本实施方式的树脂组合物的树脂片、具备包含本实施方式的树脂组合物的层的带支撑体的树脂片。非传导性薄膜的制造方法可以通过常规方法来进行,没有特别限定。例如,可以通过在支撑体上形成包含树脂组合物的层、并将该支撑体去除来得到。

[0215] (纤维强化复合材料)

[0216] 本实施方式的纤维强化复合材料包含本实施方式的树脂组合物和强化纤维。作为强化纤维,可以使用通常公知的物质,没有特别限定。作为其具体例,可举出E玻璃、D玻璃、L玻璃、S玻璃、T玻璃、Q玻璃、UN玻璃、NE玻璃、球状玻璃等玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维、硼纤维、PBO纤维、高强度聚乙烯纤维、氧化铝纤维、及碳化硅纤维等。关于强化纤维的形态、排列,没有特别限定,可以从机织物、无纺布、垫(mat)、针织物(knit)、线带、单向股、粗纱、短切(chopped)等中适宜选择。另外,作为强化纤维的形态,也可以应用预成型(将包含强化纤维的机织物基布层叠而成者、或利用缝合线将其缝合一体化而成者、或立体机织物、编织物等纤维结构物)。

[0217] 作为这些纤维强化复合材料的制造方法,可以适宜应用通常公知的方法,没有特别限定。作为其具体例,可举出复合材料液体模塑成型法(Liquid Composite Molding Method)、树脂膜熔渗法(Resin Film Infusion Method)、长丝缠绕(Filament winding method)法、手糊法(Hand-lay up method)、拉挤成型法等。其中,作为复合材料液体模塑成型法之一的树脂传递模塑法能将金属板、泡沫芯、蜂窝芯等、预成型以外的原材料预先设置于成形模具,因此可应对各种用途,因此优选在用短时间大量生产形状比较复杂的复合材料的情况下使用。

[0218] (薄膜状底部填充材料)

[0219] 本实施方式的薄膜状底部填充材料具有包含上述树脂组合物的层。通过使用薄膜状的底部填充材料,从而在倒装芯片安装等半导体芯片的安装中,将半导体芯片与电路基板连接时,能够将底部填充材料填充至半导体芯片与电路基板之间的空间。特别是与使用液状的底部填充材料的情况下相比,通过使用薄膜状底部填充材料,从而不易在半导体芯片与电路基板之间产生气泡。因此,在近年的凸起数的增大、凸起的窄间距化、凸起的高度的窄间隙化中,通过使用薄膜状底部填充材料,也能够抑制在半导体芯片与电路基板之间产生气泡。

[0220] 薄膜状底部填充材料除了具有包含上述树脂组合物的层以外,还可以具有层叠于该层的脱模层。脱模层具有作为直到在半导体安装工艺中使用之前保护包含树脂组合物的层的保护材料的功能,例如在将半导体元件贴接于底部填充用绝缘薄膜上时剥离。

[0221] (半导体装置)

[0222] 本实施方式的半导体装置具有上述固化物或薄膜状底部填充材料。本实施方式的半导体装置可以通过在上述印刷电路板的导通部位安装半导体芯片来制造。此处,导通部位为传递多层印刷电路板中的电信号的部位,其位置可以是表面、也可以是嵌入部位,均可。另外,半导体芯片只要是以半导体为材料的电气电路元件,就没有特别限定。

[0223] 对于制造本实施方式的半导体装置时的半导体芯片的安装方法,只要半导体芯片有效地发挥功能,就没有特别限定,具体而言,可举出引线接合安装方法、倒装芯片安装方

法、利用非凹凸积层层 (BBUL) 的安装方法、利用各向异性导电薄膜 (ACF) 的安装方法、利用非导电性薄膜 (NCF) 的安装方法等。

[0224] 实施例

[0225] 以下,使用实施例及比较例更具体地对本发明进行说明。本发明不受以下的实施例任何限定。

[0226] 以下的实施例及比较例中,各物性的测定及各评价按以下来进行。

[0227] <钼化合物颗粒的评价方法>

[0228] (氧化锌的含量)

[0229] 通过X射线光电子能谱法 (XPS) 测定构成钼化合物颗粒的元素比。根据测定的元素比以ZnO换算计算出氧化锌的含量。

[0230] 测定机:ULVAC-PHI, Inc. 制QuanteraII

[0231] X射线源:单色化Al-K α 射线

[0232] 测定区域:1000 \times 1000 μ m

[0233] 真空度:4.0 \times 10⁻⁶Pa

[0234] (圆形度)

[0235] 利用湿式流动式粒径·形状分析装置,测定钼化合物颗粒的周长和面积,算出圆形度。

[0236] 测定机:Sysmex Corporation制FPIA-3000S

[0237] 鞘液:异丙醇

[0238] 测定模式:HPF

[0239] 计数方式:总计数36000

[0240] (平均粒径)

[0241] 利用粒度分布测定装置测定钼化合物颗粒的粒度分布,算出平均粒径 (D50)。

[0242] 测定机:MicrotracBEL Corp.制Microtrac MT3300EXII

[0243] 测定溶剂:异丙醇

[0244] <树脂清漆的评价方法>

[0245] (树脂固化时间测定)

[0246] 使用微量移液器,将实施例或比较例中制作的固体成分浓度75质量%的树脂清漆注入下述的测定机中,测定到树脂固化为止的时间。对于树脂固化时间,可以将200秒以上判断为合格。

[0247] 测定机;松尾产业主株式会社制自动固化时间测定装置まどか

[0248] 热板温度;170 $^{\circ}$ C

[0249] 扭矩判定值;15%

[0250] 转速;190rpm

[0251] 公转速度;60rpm

[0252] 间隙值;0.3mm

[0253] 平均化点数;50

[0254] 注入量;500 μ L

[0255] <覆金属箔层叠板的评价方法>

[0256] (外观评价)

[0257] 对实施例或比较例中制作的覆金属箔层叠板,将两面的铜箔蚀刻去除,得到表面的铜箔全部被去除的样品。通过目视对该样品进行观察,将未产生空隙的情况评价为“O”、将产生了空隙的情况评价为“×”。

[0258] (钻头寿命(钻头破损孔数))

[0259] 自下侧起依次层叠配置垫板(backup board)、实施例或比较例中制作的覆金属箔层叠板、盖板(entry sheet)而得到评价用样品。对该样品在下述的钻孔加工条件下、自样品上部进行10000hit加工后,利用孔分析仪(Via Mechanics,Ltd.制)对覆金属箔层叠板的里面进行观察,数出统计孔数。

[0260] 加工机;Via Mechanics,Ltd.ND-1V212

[0261] 盖板;三菱瓦斯化学株式会社制LE900

[0262] 垫板:Nihon Decoluxe Co.,Ltd.制SPB-W

[0263] 钻头:UNION TOOL CO.制MCL517AW0.105mm×1.8mm

[0264] (孔位置精度)

[0265] 在与上述相同的钻加工条件下进行10000hit加工后,利用孔分析仪(Via Mechanics,Ltd.制)对覆金属箔层叠板的里面的孔位置与指定坐标的位置偏移量进行测定。针对每1个钻的加工孔对位置偏移量进行全数测定,计算其平均值和标准偏差(σ),算出位置偏移量的平均值+3 σ 。

[0266] (合成例1)1-萘酚芳烷基型氰酸酯树脂(SNCN)的合成

[0267] 使 α -萘酚芳烷基树脂(SN495V、OH基当量:236g/eq.、新日铁化学株式会社制)300g(羟基(OH基)换算1.28mol)及三乙胺194.6g(1.92mol)(相对于羟基1mol为1.5mol)溶解于二氯甲烷1800g,将其作为溶液1。

[0268] 将氯化氰125.9g(2.05mol)(相对于羟基1mol为1.6mol)、二氯甲烷293.8g、36%盐酸194.5g(1.92mol)(相对于羟基1mol为1.5mol)、水1205.9g在搅拌下、保持为液温-2~-0.5 $^{\circ}\text{C}$,并用30分钟滴加溶液1。溶液1滴加结束后,在同温度下进行30分钟搅拌后,用10分钟滴加使三乙胺65g(0.64mol)(相对于羟基1mol为0.5mol)溶解于二氯甲烷65g而成的溶液(溶液2)。溶液2滴加结束后,在同温度下进行30分钟搅拌而完成反应。

[0269] 其后,将反应液静置并分离有机相和水相。将得到的有机相用水1300g进行5次清洗。第5次水洗的废水的电导率为5 $\mu\text{S}/\text{cm}$,确认通过利用水的清洗,要去除的离子性化合物被充分去除。

[0270] 将水洗后的有机相在减压下浓缩,最终在90 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1小时浓缩干固而得到目标1-萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(SNCN)(橙色粘性物)331g。得到的SNCN的质均分子量Mw为600。另外,SNCN的红外吸收光谱显示2250 cm^{-1} (氰酸酯基)的吸收、并且未显示羟基的吸收。

[0271] (合成例2)二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物(DABPACN)的合成

[0272] 使二烯丙基双酚A11.7g(羟基当量154.21g/eq.)(羟基(OH基)换算0.076mol)(大和化成工业株式会社制品“DABPA”)及三乙胺7.8g(0.076mol)(相对于羟基1mol为1.0mol)溶解于二氯甲烷138.1g,得到溶液A。

[0273] 将氯化氰7.0g(0.114mol)(相对于羟基1mol为1.5mol)、二氯甲烷58.4g、36%盐酸11.8g(0.116mol)(相对于羟基1mol为1.53mol)、水153.6g在搅拌下、保持为液温-2~-0.5

°C、并用10分钟滴加溶液A。结束溶液A的注入后、在同温度下进行30分钟搅拌后,用5分钟滴加使三乙胺8.8g (0.086mol) (相对于羟基1mol为1.1mol) 溶解于二氯甲烷9.3g而成的溶液B。结束溶液B的注入后,在同温度下进行30分钟搅拌而完成反应。

[0274] 其后,将反应液静置并分离有机相和水相。将得到的有机相用0.1N盐酸40g进行清洗后,用水40g进行3次清洗。第3次水洗的废水的电导率为17 μ S/cm,确认通过利用水的清洗,要去除的离子性化合物被充分去除。

[0275] 将水清洗后的有机相在减压下浓缩,最终在90°C下进行1小时浓缩干固而得到目标二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物DABPACN(淡黄色液状物) 13.2g。得到的DABPACN的IR光谱显示2264 cm^{-1} (氰酸酯基) 的吸收、并且不显示羟基的吸收。得到的氰酸酯化合物DABPACN的氰酸酯基当量为179g/eq。

[0276] (实施例1)

[0277] 将合成例1中的得到的1-萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(氰酸酯基当量:261g/eq.) 35质量份、聚苯基甲烷马来酰亚胺(BMI-2300、大和化成工业株式会社制) 25质量份、亚萘基醚型环氧树脂(HP-6000、环氧基当量:250g/eq.、DIC株式会社制) 40质量份、熔融球状二氧化硅(SC4053-SQ、ADMATECHS CO., LTD. 制) 60质量份、熔融球状二氧化硅(SFP-330MC、Denka Company Limited制) 140质量份、球状钼酸锌(钼化合物颗粒中的ZnO含有率3.7质量%、圆形度0.92、平均粒径1.0 μm 、ADMATECHS CO., LTD. 制) 3质量份、硅烷偶联剂(KBM-403、信越化学工业株式会社制) 5质量份、湿润分散剂(BYK Japan KK. 制) 3质量份、表面调节剂(BYK Japan KK. 制) 1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(东京化成工业株式会社制) 1质量份混合,得到树脂清漆。通过上述的方法,进行得到的树脂清漆的热固化时间的测定。将结果示于表1。

[0278] 将得到的树脂清漆进而用甲乙酮(溶剂)进行稀释,将其浸渗涂布于厚度90 μm 的E玻璃布,在160°C下进行4分钟加热干燥,由此得到厚度0.1mm的预浸料(树脂组合物含量50%)。接着,将8张得到的预浸料重叠而制成层叠体,在得到的层叠体的上下配置厚度12 μm 的电解铜箔(3EC-VLP、三井金属矿业株式会社制),在压力20 kgf/cm^2 及温度220°C下进行120分钟的真空加压来层叠成形,由此制作厚度0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。进行得到的覆金属箔层叠板的外观评价、钻头寿命、及孔位置精度的评价。将结果示于表1。

[0279] (实施例2)

[0280] 将合成例2中的得到的二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物(DABPACN、氰酸酯基当量:179g/eq.) 29质量份、聚苯基甲烷马来酰亚胺(BMI-2300、大和化成工业株式会社制) 28质量份、亚萘基醚型环氧树脂(HP-6000、环氧基当量:250g/eq.、DIC株式会社制) 43质量份、熔融球状二氧化硅(SC4053-SQ、ADMATECHS CO., LTD. 制) 60质量份、熔融球状二氧化硅(SFP-330MC、Denka Company Limited制) 140质量份、球状钼酸锌(钼化合物颗粒中的ZnO含有率3.7质量%、圆形度0.92、平均粒径1.0 μm 、ADMATECHS CO., LTD. 制) 3质量份、硅烷偶联剂(KBM-403、信越化学工业株式会社制) 5质量份、湿润分散剂(BYK Japan KK. 制) 3质量份、表面调节剂(BYK Japan KK. 制) 1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(东京化成工业株式会社制) 1质量份混合,得到树脂清漆。通过上述的方法,进行得到的树脂清漆的热固化时间的测定。将结果示于表1。

[0281] 将得到的树脂清漆进而用甲乙酮稀释,将其浸渗涂布于厚度90 μm 的E玻璃布,在

160°C下进行9分钟加热干燥,由此得到厚度0.1mm的预浸料(树脂组合物含量50%)。接着,将8张得到的预浸料重叠而制成层叠体,在得到的层叠体的上下面配置厚度12 μm 的电解铜箔(3EC-VLP、三井金属矿业株式会社制),在压力20kgf/cm²及温度220°C下进行120分钟的真空加压来层叠成形,由此制作厚度0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。进行得到的覆金属箔层叠板的外观评价、钻头寿命、及孔位置精度的评价。将结果示于表1。

[0282] (实施例3)

[0283] 将双酚A型氰酸酯化合物(Lonza K.K.制、Primaset(注册商标)BADCy、氰酸酯基当量:139g/eq.)25质量份、聚苯基甲烷马来酰亚胺(BMI-2300、大和化成工业株式会社制)33质量份、亚萘基醚型环氧树脂(HP-6000、环氧基当量:250g/eq.、DIC株式会社制)42质量份、熔融球状二氧化硅(SC4053-SQ、ADMATECHS CO.,LTD.制)60质量份、熔融球状二氧化硅(SFP-330MC、Denka Company Limited制)140质量份、球状钼酸锌(钼化合物颗粒中的ZnO含有率3.7质量%、圆形度0.92、平均粒径1.0 μm 、ADMATECHS CO.,LTD.制)3质量份、硅烷偶联剂(KBM-403、信越化学工业株式会社制)5质量份、湿润分散剂(BYK Japan KK.制)3质量份、表面调节剂(BYK Japan KK.制)1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(东京化成工业株式会社制)1质量份混合,得到树脂清漆。通过上述的方法,进行得到的树脂清漆的热固化时间的测定。将结果示于表1。

[0284] 将得到的树脂清漆进而用甲乙酮稀释,将其浸渗涂布于厚度90 μm 的E玻璃布,在160°C下进行5分钟加热干燥,由此得到厚度0.1mm的预浸料(树脂组合物含量50%)。接着,将8张得到的预浸料重叠而制成层叠体,在得到的层叠体的上下面配置厚度12 μm 的电解铜箔(3EC-VLP、三井金属矿业株式会社制),在压力20kgf/cm²及温度220°C下进行120分钟的真空加压来层叠成形,由此制作厚度0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。进行得到的覆金属箔层叠板的外观评价、钻头寿命、及孔位置精度的评价。将结果示于表1。

[0285] (实施例4)

[0286] 代替球状钼酸锌,使用作为钼化合物的钼酸锌(高纯度化学研究所株式会社制、圆形度0.91、平均粒径3.8 μm)与氧化锌(高纯度化学研究所株式会社制)的混合物(ZnO含有率0.3质量%)3质量份,除此以外,与实施例1同样地操作来得到树脂清漆。将得到的树脂清漆进而用甲乙酮稀释,将其浸渗涂布于厚度90 μm 的E玻璃布,在130°C下进行3分钟加热干燥,由此得到厚度0.1mm的预浸料。使用得到的预浸料与实施例1同样地得到厚度0.8mm的覆金属箔层叠板。将得到的树脂清漆及覆金属箔层叠板的物性测定结果示于表1。

[0287] (实施例5)

[0288] 代替球状钼酸锌,使用作为钼化合物的二硫化钼(M-5粉末、DAIZO CORPORATION制、圆形度0.91、平均粒径2.9 μm)与氧化锌(高纯度化学研究所株式会社制)的混合物(ZnO含有率1.0质量%)12质量份,除此以外,与实施例1同样地操作来得到树脂清漆。将得到的树脂清漆进而用甲乙酮稀释,将其浸渗涂布于厚度90 μm 的E玻璃布,在130°C下进行3分钟加热干燥,由此得到厚度0.1mm的预浸料。使用得到的预浸料与实施例1同样地得到厚度0.8mm的覆金属箔层叠板。将得到的树脂清漆及覆金属箔层叠板的物性测定结果示于表1。

[0289] (比较例1)

[0290] 实施例1中,不使用球状钼酸锌,除此以外,与实施例1同样地操作来得到树脂清漆。将得到的树脂清漆进而用甲乙酮稀释,将其浸渗涂布于厚度90 μm 的E玻璃布,在160°C下

进行10分钟加热干燥,由此得到厚度0.1mm的预浸料。使用得到的预浸料,与实施例1同样地得到厚度0.8mm的覆金属箔层叠板。将得到的树脂清漆及覆金属箔层叠板的物性测定结果示于表1。

[0291] (比较例2)

[0292] 实施例1中,作为钼化合物,代替球状钼酸锌,使用将碱性钼酸锌(日本无机化学工业株式会社制)在300℃下进行1小时加热而得者(钼化合物颗粒中的ZnO含有率27.6质量%、圆形度0.87、平均粒径2.5 μm)3质量份,除此以外,与实施例1同样地操作来得到树脂清漆。将得到的树脂清漆进而用甲乙酮稀释,将其浸渗涂布于厚度90 μm 的E玻璃布,在130℃下进行3分钟加热干燥,由此得到厚度0.1mm的预浸料。使用得到的预浸料与实施例1同样地得到厚度0.8mm的覆金属箔层叠板。将得到的树脂清漆及覆金属箔层叠板的物性测定结果示于表1。

[0293] [表1]

评价项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2
树脂固化时间[秒]	464	563	235	334	204	771	191
外观评价	○	○	○	○	○	○	×
钻头寿命[孔]	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
孔位置精度(偏移量平均+3 σ) [μm]	23	26	25	24	23	37	23

[0295] 根据表1明确确认了,使用实施例1~5的树脂组合物得到的覆金属箔层叠板的钻加工性和外观评价均优异。使用比较例1的树脂组合物得到的覆金属箔层叠板的钻加工时的孔位置精度差,使用比较例2的树脂组合物得到的覆金属箔层叠板的外观评价差。

[0296] 本申请基于2020年3月25日向日本特许厅申请的日本专利申请(特愿2020-054954),其内容作为参照被并入其中。

[0297] 产业上的可利用性

[0298] 本发明的树脂组合物具有作为预浸料等的材料的产业上的可利用性。