



(10) 授权公告号 CN 114845874 B

(45) 授权公告日 2024.08.23

(21) 申请号 202080087628.3

杉本宪明 小松晃树

(22) 申请日 2020.12.14

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(65) 同一申请的已公布的文献号

务所(普通合伙) 11277

申请公布号 CN 114845874 A

专利代理师 刘新宇 李茂家

(43) 申请公布日 2022.08.02

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

B32B 27/38 (2006.01)

2019-227427 2019.12.17 JP

B32B 15/08 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 27/00 (2006.01)

2022.06.16

G08G 59/20 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G08K 3/013 (2006.01)

PCT/JP2020/046454 2020.12.14

G08L 63/00 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

H05K 1/03 (2006.01)

W02021/125121 JA 2021.06.24

(56) 对比文件

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

CN 103183926 A, 2013.07.03

地址 日本东京都

CN 104170532 A, 2014.11.26

审查员 崔海星

(72) 发明人 川下和晃 平野俊介 喜多村慎也

权利要求书2页 说明书31页

(54) 发明名称

树脂片和印刷电路板

(57) 摘要

本发明的树脂片具备:支撑体、及配置于前述支撑体的表面的包含树脂组合物的层,前述树脂组合物包含:氰酸酯化合物和/或酚类化合物;及环氧化合物和/或马来酰亚胺化合物,选自由前述氰酸酯化合物、前述酚类化合物、前述环氧化合物、和前述马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有联苯骨架的化合物,前述树脂组合物包含无机填充材料时,前述无机填充材料的含量相对于前述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为60质量份以下,前述树脂组合物的固化物的维氏硬度(HV0.01)为10以上且19以下,前述包含树脂组合物的层的厚度为2 μm以上且20 μm以下。

1. 一种树脂片,

其具备:支撑体、及配置于所述支撑体的表面的包含树脂组合物的层,

所述树脂组合物包含:

氰酸酯化合物和/或酚类化合物;及

环氧化合物和/或马来酰亚胺化合物,

选自自由所述氰酸酯化合物、所述酚类化合物、所述环氧化合物、和所述马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有联苯骨架的化合物,

所述树脂组合物包含无机填充材料时,所述无机填充材料的含量相对于所述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为60质量份以下,

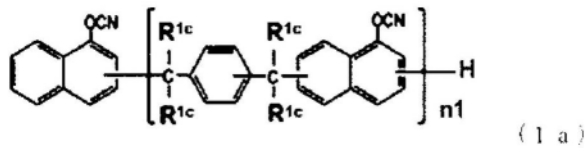
所述树脂组合物的固化物的维氏硬度HV0.01为10以上且19以下,

所述包含树脂组合物的层的厚度为2 μm 以上且20 μm 以下。

2. 根据权利要求1所述的树脂片,其中,所述具有联苯骨架的化合物的含量相对于所述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为15质量份以上,且

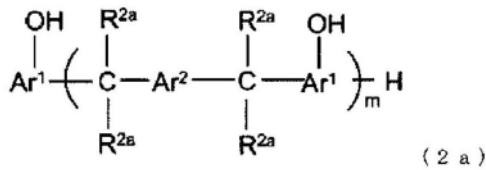
选自自由所述氰酸酯化合物、所述酚类化合物、所述环氧化合物、和所述马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有多环芳香族的化合物时,所述具有多环芳香族的化合物的含量相对于所述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份低于40质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂片,其中,所述氰酸酯化合物包含下述式(1a)所示的化合物,



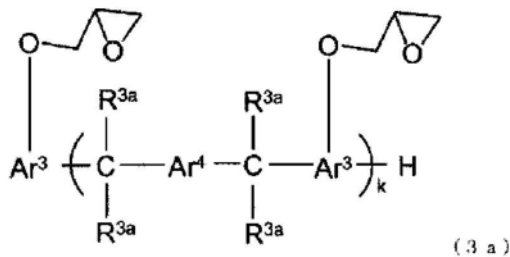
式(1a)中, R^{1c} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_1 表示1以上且10以下的整数。

4. 根据权利要求1或2所述的树脂片,其中,所述酚类化合物包含下述式(2a)所示的化合物,



式(2a)中, Ar^1 各自独立地表示苯环或萘环, Ar^2 表示苯环、萘环、或联苯环, R^{2a} 各自独立地表示氢原子或甲基, m 表示1以上且50以下的整数,各环任选具有除羟基以外的取代基。

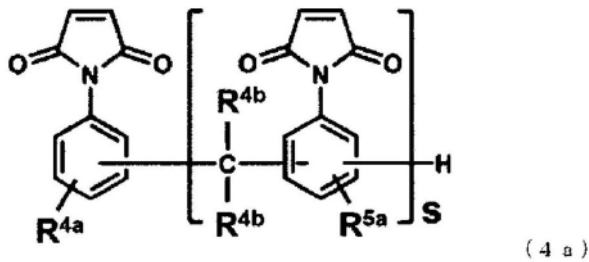
5. 根据权利要求1或2所述的树脂片,其中,所述环氧化合物包含下述式(3a)所示的化合物,



式(3a)中, Ar^3 各自独立地表示苯环或萘环, Ar^4 表示苯环、萘环、或联苯环, R^{3a} 各自独立

地表示氢原子或甲基, k 表示1以上且50以下的整数, 各环任选具有除缩水甘油醚氧基以外的取代基。

6. 根据权利要求1或2所述的树脂片, 其中, 所述马来酰亚胺化合物包含下述式(4a)所示的化合物,



式(4a)中, R^{4a} 和 R^{5a} 各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基, R^{4b} 各自独立地表示氢原子或甲基, s 表示1以上的整数。

7. 根据权利要求1或2所述的树脂片, 其中, 所述包含树脂组合物的层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。

8. 根据权利要求1或2所述的树脂片, 其中, 所述支撑体的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $105\mu\text{m}$ 以下。

9. 根据权利要求1或2所述的树脂片, 其中, 所述支撑体为铜箔,

与所述包含树脂组合物的层接触的所述铜箔面的算术平均粗糙度(Ra)为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下。

10. 根据权利要求9所述的树脂片, 其中, 所述包含树脂组合物的层的铜箔剥离强度为 0.5kgf/cm 以上。

11. 一种印刷电路板, 其具备:

包含权利要求1~10中任一项所述的树脂组合物的固化物的层; 和配置于包含所述固化物的层的表面的导体层。

树脂片和印刷电路板

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂片和印刷电路板。

背景技术

[0002] 近些年,随着电子机器、通信机、和个人电脑等中广泛使用的半导体封装的高功能化、薄型化、和小型化的发展,各部件的高集成化和高密度安装化日益加速。与此相伴,对半导体封装用的印刷电路板所要求的特性变得日益严格。作为对这样的印刷电路板所要求的特性,例如可列举出低吸水性、吸湿耐热性、阻燃性、低热膨胀系数、耐化学药品性、和高镀覆剥离强度等。

[0003] 另外,除这些特性之外,抑制印刷电路板的翘曲(实现低翘曲)成为重要的课题,正在进行各种研究。例如,专利文献1中记载了:具有支撑体和粘接层、且在应用于印刷电路板时在高温环境下翘曲得到降低的树脂片。

[0004] 印刷电路板的绝缘层中,也需要耐热性、以及低介电常数和低介质损耗角正切等电特性优异。作为用于绝缘层的树脂,已知氰酸酯化合物,广泛使用了氰酸酯化合物中组合使用环氧树脂和双马来酰亚胺化合物等而成的树脂组合物。例如,专利文献2记载了:包含特定结构的氰酸酯化合物和其它成分的树脂组合物的低吸水性和低热膨胀系数等特性优异。

[0005] 另外,作为印刷电路板的制造方法,已知基于在芯基板上交替地层叠绝缘层和导体层的积层方式的方法。绝缘层的形成通常使用树脂片、积层材料等(例如,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2016-179564号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2012/105547号

[0010] 专利文献3:日本特开2017-11032号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,专利文献1中,通过减小热膨胀系数从而实现翘曲降低,因此尚无法充分降低印刷电路板的翘曲。因此,关于翘曲的降低,期望进一步的改进。

[0013] 专利文献2中记载的树脂组合物具有对于低吸水性和低热膨胀系数等特性良好的物性,但从热导率的观点出发,仍然存在改进的余地。因此,作为树脂片,用于印刷电路板中的绝缘材料时,耐热性变得不充分,难以用于绝缘材料。

[0014] 另外,伴随半导体封装的高功能化、薄型化和小型化,对半导体封装用的各部件进行高集成化和高密度安装化时,由印刷电路板的积层带来的层叠数增加。然而,若层叠数增加,则会出现绝缘层的表面产生裂纹,发生绝缘层破裂、电路失真的问题。关于这点,专利文献3中记载了抑制了表面的损伤性的积层材料,但专利文献3中记载的积层材料中,含有大

量无机填充材料,因此表面为高硬度(以维氏硬度(HV0.01)计32.8以上且93.9以下)。因此,该积层材料中,在绝缘层的表面也产生裂纹,发生绝缘层破裂、产生电路失真。另外,专利文献3中记载的积层材料含有大量无机填充材料,因此难以实现薄型化和小型化。进而,由于无机填充材料的量大,因此也存在表面硬度增高、剥离强度低的问题。

[0015] 本发明是鉴于上述课题而完成的,目的在于提供能够充分降低(实现低翘曲)印刷电路板的翘曲、并且由于印刷电路板的绝缘层中不易产生裂纹而不易发生绝缘层的破裂、电路失真、能够表现出优异的耐热性和高剥离强度的、树脂片和印刷电路板。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过使用特定的树脂片,能够充分降低印刷电路板的翘曲,并且由于印刷电路板的绝缘层中不易产生裂纹,因此不易发生绝缘层的破裂、电路失真,能够表现出优异的耐热性和高剥离强度,以至完成了本发明。

[0018] 即,本发明如下。

[0019] (1)一种树脂片,

[0020] 其具备:支撑体、及配置于前述支撑体的表面的包含树脂组合物的层,

[0021] 前述树脂组合物包含:氰酸酯化合物和/或酚类化合物;及环氧化合物和/或马来酰亚胺化合物,

[0022] 选自由前述氰酸酯化合物、前述酚类化合物、前述环氧化合物、和前述马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有联苯骨架的化合物,

[0023] 前述树脂组合物包含无机填充材料时,前述无机填充材料的含量相对于前述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为60质量份以下,

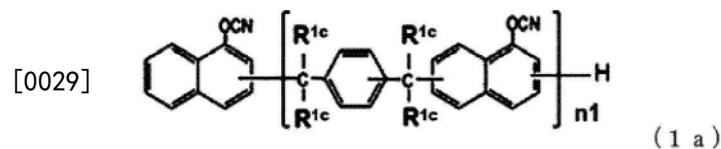
[0024] 前述树脂组合物的固化物的维氏硬度(HV0.01)为10以上且19以下,

[0025] 前述包含树脂组合物的层的厚度为2 μm 以上且20 μm 以下。

[0026] (2)根据(1)所述的树脂片,其中,前述具有联苯骨架的化合物的含量相对于前述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为15质量份以上,且

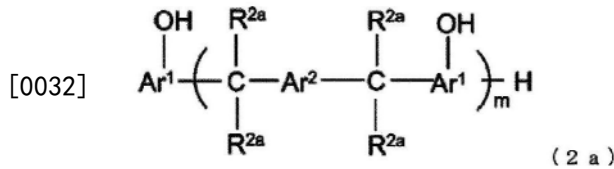
[0027] 选自由前述氰酸酯化合物、前述酚类化合物、前述环氧化合物、和前述马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有多环芳香族的化合物时,前述具有多环芳香族的化合物的含量相对于前述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份低于40质量份。

[0028] (3)根据(1)或(2)所述的树脂片,其中,前述氰酸酯化合物包含下述式(1a)所示的化合物。



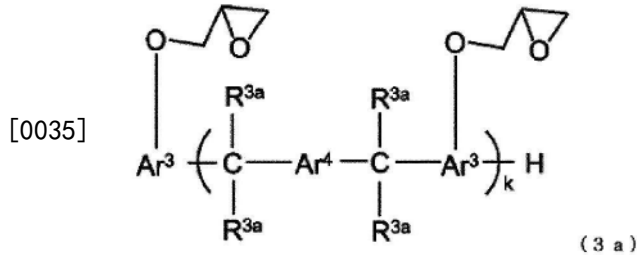
[0030] (式(1a)中,R^{1c}各自独立地表示氢原子或甲基。n₁表示1以上且10以下的整数。)

[0031] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的树脂片,其中,前述酚类化合物包含下述式(2a)所示的化合物。



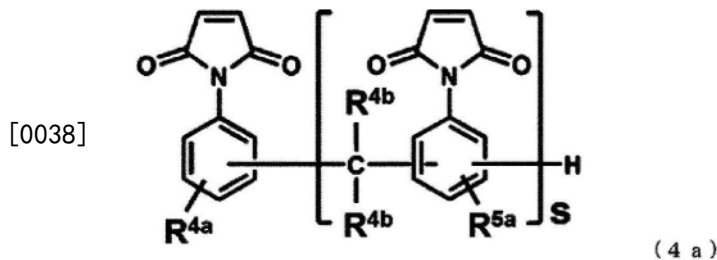
[0033] (式(2a)中,Ar¹各自独立地表示苯环或萘环,Ar²表示苯环、萘环、或联苯环,R^{2a}各自独立地表示氢原子或甲基,m表示1以上且50以下的整数,各环任选具有除羟基以外的取代基。)

[0034] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的树脂片,其中,前述环氧化合物包含下述式(3a)所示的化合物。



[0036] (式(3a)中,Ar³各自独立地表示苯环或萘环,Ar⁴表示苯环、萘环、或联苯环,R^{3a}各自独立地表示氢原子或甲基,k表示1以上且50以下的整数,各环任选具有除缩水甘油醚氧基以外的取代基。)

[0037] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的树脂片,其中,前述马来酰亚胺化合物包含下述式(4a)所示的化合物。



[0039] (式(4a)中,R^{4a}和R^{5a}各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基,R^{4b}各自独立地表示氢原子或甲基,s表示1以上的整数。)

[0040] (7)根据(1)~(6)中任一项所述的树脂片,其中,前述包含树脂组合物的层的厚度为2μm以上且15μm以下。

[0041] (8)根据(1)~(7)中任一项所述的树脂片,其中,前述支撑体的厚度为1μm以上且105μm以下。

[0042] (9)根据(1)~(8)中任一项所述的树脂片,其中,前述支撑体为铜箔,

[0043] 与前述包含树脂组合物的层接触的前述铜箔面的算术平均粗糙度(Ra)为0.05μm以上且2μm以下。

[0044] (10)根据(9)所述的树脂片,其中,前述包含树脂组合物的层的铜箔剥离强度为0.5kgf/cm以上。

[0045] (11)一种印刷电路板,其具备:包含(1)~(10)中任一项所述的树脂组合物的固化物的层、及配置于包含前述固化物的层的表面的导体层。

[0046] 发明的效果

[0047] 根据本发明,可以提供:能够充分降低印刷电路板的翘曲、并且由于印刷电路板的绝缘层中不易产生裂纹而不易发生绝缘层的破裂、电路失真、能够表现出优异的耐热性和高剥离强度的、树脂片和印刷电路板。

具体实施方式

[0048] 以下对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细地说明,但本发明不限于这些,可以在不脱离其主旨的范围内进行各种变形。

[0049] 本说明书中所谓的“树脂固体成分”,只要没有特别记载,就是指除本实施方式的树脂组合物中的、添加剂(硅烷偶联剂、湿润分散剂和固化促进剂等)、溶剂以及填充材料(无机填充材料和有机填充材料)以外的成分,树脂固体成分100质量份是指:除树脂组合物中的、添加剂(硅烷偶联剂、湿润分散剂、和固化促进剂等)、溶剂以及填充材料(无机填充材料和有机填充材料)的成分的总计为100质量份。

[0050] [树脂片]

[0051] 本实施方式的树脂片(以下也简称为“树脂片”)具备:支撑体、及配置于支撑体的表面的包含树脂组合物的层,

[0052] 树脂组合物包含:氰酸酯化合物和/或酚类化合物;及环氧化合物和/或马来酰亚胺化合物,

[0053] 选自由氰酸酯化合物、酚类化合物、环氧化合物、和马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有联苯骨架的化合物,

[0054] 树脂组合物包含无机填充材料时,无机填充材料的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为60质量份以下,

[0055] 树脂组合物的固化物的维氏硬度(HV0.01)为10以上且19以下,

[0056] 包含树脂组合物的层的厚度为2 μm 以上且20 μm 以下。

[0057] 对于树脂片的包含树脂组合物的层,将未固化状态(A阶)的树脂组合物涂布于支撑体后,使其成为半固化状态(B阶)。树脂片的制造方法优选通常制造包含B阶化的树脂组合物的层和支撑体的复合体的方法。具体而言,可列举出如下方法:将本实施方式的、未固化状态(A阶)的树脂组合物制成为清漆的形态,使用棒涂机等公知的方法,将该清漆涂布于铜箔等支撑体后,在100 $^{\circ}\text{C}$ 以上且200 $^{\circ}\text{C}$ 以下的干燥机中以1分钟以上且60分钟以下加热的方法等,由此使其半固化(B阶化),制造树脂片的方法等。对于具体的制造方法,可以参考实施例。

[0058] 此处,本实施方式中,未固化状态(A阶)是指树脂组合物几乎未固化、且未凝胶化的状态。涂布于树脂片相关的支撑体之前的树脂组合物例如是树脂组合物的构成成分的混合物(任选包含溶剂)、或将该混合物溶解或分散于溶剂中的清漆的形态,是未固化状态(A阶)。

[0059] 另外,本实施方式中,半固化状态(B阶)是指:包含树脂组合物的层中包含的各成分未开始积极地反应(固化),但包含树脂组合物的层为干燥状态、即加热至没有粘合性的程度而使溶剂挥发的状态,也包括即使加热也未固化而仅溶剂挥发的状态。本实施方式中,半固化状态(B阶)的最低熔融粘度通常为20000Pa \cdot s以下。最低熔融粘度的下限例如为

10Pa·s以上。需要说明的是,本实施方式中,最低熔融粘度利用以下的方法进行测定。即,使用由包含树脂组合物的层采集的树脂粉1g作为样品,利用流变仪(TA Instruments公司制ARES-G2(商品名)),测定最低熔融粘度。此处,使用盘直径25mm的一次性盘子,在40°C以上且180°C以下的范围内,在升温速度2°C/分钟、频率10.0rad/秒、和应变0.1%的条件下测定树脂粉的最低熔融粘度。

[0060] 需要说明的是,本实施方式中,维氏硬度是对树脂组合物已固化的状态(C阶)的固化物测定的值。固化状态(C阶)是指:树脂组合物中包含的热固化性树脂发生本固化而成为固化物的状态,不再进一步固化的状态。固化物例如可以通过如下方式得到:在加热温度180°C以上且270°C以下、压力2kgf/cm²以上且100kgf/cm²以下、和加热时间30分钟以上且210分钟以下的条件下,使未固化状态(A阶)的树脂组合物、或半固化状态(B阶)的树脂组合物热固化而得到。

[0061] 本实施方式中,通过使用本实施方式的树脂片,从而充分降低印刷电路板的翘曲,由于印刷电路板的绝缘层中不易产生裂纹,因此不易发生绝缘层的破裂、电路失真,能够表现出优异的耐热性和高剥离强度。其技术理由可如下考虑。需要说明的是,尽管以下的记载包括考虑,但本实施方式不受该考虑的任何限定。

[0062] 对于本实施方式的树脂片,配置于支撑体的表面的包含树脂组合物的层中,该树脂组合物包含:氰酸酯化合物和/或酚类化合物;及环氧化合物和/或马来酰亚胺化合物,选自由氰酸酯化合物、酚类化合物、环氧化合物、和马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有联苯骨架的化合物,包含无机填充材料时,无机填充材料的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为60质量份以下,树脂组合物的固化物(C阶)的维氏硬度(HV0.01)为10以上且19以下,且包含树脂组合物的层(B阶)的厚度为2μm以上且20μm以下。因此,得到的绝缘层(固化物)即便为薄膜但起因于联苯骨架而刚性高,另一方面,起因于苯基间的单键而具有适度的挠性,因此平衡良好地具有刚性和挠性,进而,可认为绝缘层的表面具有适度的硬度。因此,推测绝缘层对翘曲具有耐性且能够缓和冲击等外力。进而,树脂组合物由特定的化合物构成,包含无机填充材料的情况下以特定的配混量包含,因此推测得到的绝缘层也能够具有优异的耐热性和高剥离强度。

[0063] 基于这样的理由,本发明人等推测出:通过使用本实施方式的树脂片从而充分降低印刷电路板的翘曲,由于印刷电路板的绝缘层中不易产生裂纹,因此不易发生绝缘层的破裂、电路失真,能够表现出优异的耐热性和高剥离强度。

[0064] (包含树脂组合物的层)

[0065] 本实施方式的树脂片具备后述的配置于支撑体的表面的包含树脂组合物的层。包含树脂组合物的层只要不包含后述的树脂组合物就没有特别限定。

[0066] 包含树脂组合物的层的厚度为2μm以上且20μm以下,优选2μm以上且15μm以下,更优选3μm以上且15μm以下。

[0067] (树脂组合物的固化物)

[0068] 本实施方式的树脂片中,将树脂组合物固化时的固化物(C阶)的维氏硬度(HV0.01)为10以上且19以下,从具有更适度的刚性的方面考虑,优选为11以上且19以下,更优选为12以上且19以下。

[0069] 需要说明的是,用于测定维氏硬度(HV0.01)的固化物通过如下方式得到:在加热

温度180°C以上且270°C以下、压力2kgf/cm²以上且100kgf/cm²以下、和加热时间30分钟以上且210分钟以下的条件下,使半固化状态(B阶)的树脂组合物热固化而得到。加热温度优选为200°C以上且240°C以下,更优选为210°C以上且230°C以下,进一步优选为220°C。压力条件优选为10kgf/cm²以上且50kgf/cm²以下,更优选为20kgf/cm²以上且40kgf/cm²以下,进一步优选为30kgf/cm²。加热时间优选为60分钟以上且180分钟以下,更优选为120分。用于使树脂组合物固化的加热手段只要不阻碍本实施方式的作用效果的范围就没有特别限定,可以使用通常的加热手段(例如,干燥机等)。对于具体的测定方法,如实施例所述。

[0070] (树脂组合物的构成成分)

[0071] (氰酸酯化合物、酚类化合物、环氧化合物和马来酰亚胺化合物)

[0072] 由于本实施方式的树脂组合物具有高的耐热性,因此包含氰酸酯化合物和/或酚类化合物;及环氧化合物和/或马来酰亚胺化合物,并且选自由氰酸酯化合物、酚类化合物、环氧化合物、和马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有联苯骨架的化合物。本实施方式中,具有联苯骨架的化合物是指:选自由氰酸酯化合物、酚类化合物、环氧化合物、和马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上的化合物具有联苯骨架。

[0073] 由于树脂组合物为这样的特定的构成,因此印刷电路板的绝缘层不易产生裂纹且进而变得不易发生绝缘层的破裂、电路失真,能够表现出优异的耐热性和高剥离强度。这些化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。这些当中,从可以得到良好的挠性的方面考虑,化合物优选包含酚类化合物;及环氧化合物和/或马来酰亚胺化合物。

[0074] 本实施方式中,从印刷电路板的绝缘层中更不易产生裂纹因而绝缘层的破裂、电路失真进而变得不易发生、能够进一步表现出优异的耐热性和高剥离强度的方面考虑,具有联苯骨架的化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为15质量份以上,更优选为15质量份以上且90质量份以下,进一步优选为15质量份以上且80质量份以下。

[0075] 本实施方式中,选自由氰酸酯化合物、酚类化合物、环氧化合物和马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上包含具有多环芳香族的化合物时,由于刚性变高,因此有印刷电路板的翘曲变大的倾向,印刷电路板的绝缘层中容易产生裂纹,因此有容易发生绝缘层的破裂、电路失真的倾向。因此,本实施方式中,具有多环芳香族的化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选低于40质量份,从可以得到更优异的耐热性的方面考虑,更优选2质量份以上且低于40质量份,进一步优选3质量份以上且低于40质量份。本实施方式中,具有多环芳香族的化合物是指:选自由氰酸酯化合物、酚类化合物、环氧化合物和马来酰亚胺化合物组成的组中的1种以上的化合物具有多环芳香族。本实施方式中,多环芳香族是指:例如萘、蒽、茛和芴之类的2个以上不饱和环状化合物在各自的环的边相互提供的稠合环结构,不包括联苯和苯基吡啶之类的单环芳香族通过单键直接键和的结构。另外,本实施方式中,对于具有联苯骨架和多环芳香族这两者的化合物,包含在具有多环芳香族的化合物中。

[0076] 接着,对具体的氰酸酯化合物、酚类化合物、环氧化合物、和马来酰亚胺化合物、及具有联苯骨架的化合物和具有多环芳香族的化合物进行详细说明。

[0077] (氰酸酯化合物)

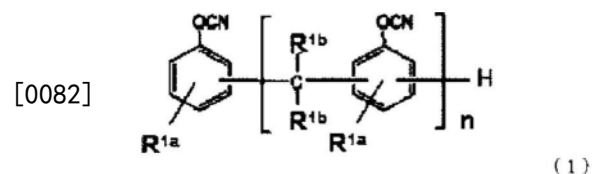
[0078] 本实施方式中,“氰酸酯化合物”是指:在1分子中具有2个以上氰酸酯基(cyanic

acid ester groups)的化合物,“化合物”是指包括树脂的概念。作为氰酸酯化合物,例如可列举出在1分子中具有2个以上氰酸酯基的芳香族烃化合物、含有2个以上氰酸酯基的2个芳香环通过连接基团键合而成的化合物、酚醛清漆型氰酸酯化合物、双酚型氰酸酯化合物、二烯丙基双酚型氰酸酯化合物(例如,二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物、二烯丙基双酚E型氰酸酯化合物、二烯丙基双酚F型氰酸酯化合物、和二烯丙基双酚S型氰酸酯化合物等)、芳烷基型氰酸酯化合物、以及这些氰酸酯的预聚物。这些氰酸酯化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。这些当中,从可以得到所得的固化物的玻璃化转变温度、耐化学药品性、及剥离强度进一步改善的观点出发,优选芳烷基型氰酸酯化合物,更优选 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物和联苯芳烷基型氰酸酯化合物。

[0079] 作为在1分子中具有2个以上氰酸酯基的芳香族烃化合物,例如可列举出由式(I): $\text{Ar}-(\text{OCN})_p$ (式中,Ar表示苯环、萘环和联苯环中的任意者,p表示2以上的整数。)所示的化合物。式(I)中的Ar包含联苯环时,成为具有联苯骨架的化合物。另外,式(Ia)中的Ar包含萘环时,成为具有多环芳香族的化合物。作为由上述式(I)所示的化合物,例如可列举出1,3-二氰基苯、1,4-二氰基苯、1,3,5-三氰基苯、1,3-二氰基萘、1,4-二氰基萘、1,6-二氰基萘、1,8-二氰基萘、2,6-二氰基萘、2,7-二氰基萘、1,3,6-三氰基萘、和4,4'-二氰基联苯等。

[0080] 作为含有2个以上氰酸酯基的2个芳香环通过连接基团键合而成的化合物,例如可列举出双(4-氰基苯基)醚、双(4-氰基苯基)硫醚、和双(4-氰基苯基)砜等。

[0081] 作为酚醛清漆型氰酸酯化合物,例如可列举出由下述式(1)所示的化合物。



[0083] 上述式(1)中, R^{1a} 各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基, R^{1b} 各自独立地表示氢原子或甲基,优选表示氢原子。 n 表示1以上且10以下的整数,优选表示1以上且7以下的整数。

[0084] 作为由上述式(1)所示的化合物,例如可列举出双(3,5-二甲基-4-氰基苯基)甲烷、双(4-氰基苯基)甲烷、和2,2'-双(4-氰基苯基)丙烷等。

[0085] 这些氰酸酯化合物可以单独使用1种或组合使用2种以上。这些当中,从可以得到所得的固化物的耐热性、低吸水性进一步优异的观点出发,氰酸酯化合物优选为双酚型氰酸酯化合物和/或芳烷基型氰酸酯化合物。

[0086] (双酚型氰酸酯化合物)

[0087] 作为双酚型氰酸酯化合物,没有特别限定,例如可列举出双酚A型氰酸酯化合物、双酚E型氰酸酯化合物、双酚F型氰酸酯化合物和双酚S型氰酸酯化合物等。

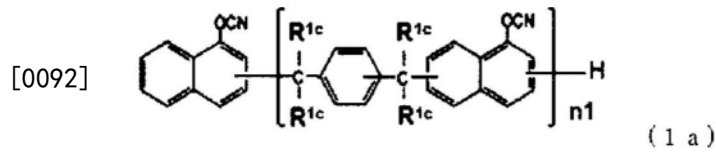
[0088] 双酚型氰酸酯化合物可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为双酚型氰酸酯化合物的市售品,例如可列举出三菱瓦斯化学株式会社制的CA210(商品名)等。

[0089] (芳烷基型氰酸酯化合物)

[0090] 作为芳烷基型氰酸酯化合物,没有特别限定,例如可列举出 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物和联苯芳烷基型氰酸酯化合物等。本实施方式中, α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物

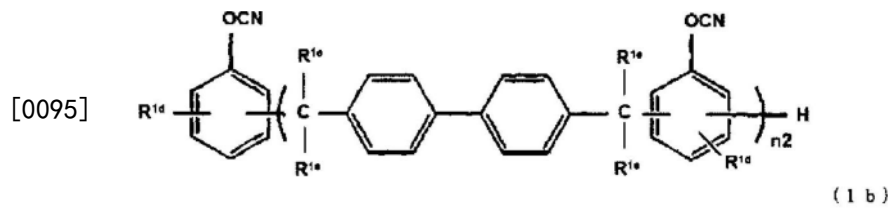
成为具有多环芳香族的化合物。联苯芳烷基型氰酸酯化合物成为具有联苯骨架的化合物。

[0091] 作为 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物,例如可列举出由下述式(1a)所示的化合物。从进一步改善印刷电路板的树脂层的耐热性的方面考虑,树脂组合物优选包含 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物。



[0093] 上述式(1a)中, R^{1c} 各自独立地表示氢原子或甲基,优选表示氢原子。 n_1 表示1以上且10以下的整数,优选表示1以上且6以下的整数。

[0094] 作为联苯芳烷基型氰酸酯化合物,例如可列举出由下述式(1b)所示的化合物。



[0096] 上述式(1b)中, R^{1d} 各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基, R^{1e} 各自独立地表示氢原子或甲基,优选表示氢原子。 n_2 表示1以上且10以下的整数,优选表示1以上且6以下的整数。

[0097] 芳烷基型氰酸酯化合物可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法合成的制品。作为芳烷基型氰酸酯化合物的合成方法,例如可列举出如下方法:对应于成为目标的芳烷基型氰酸酯化合物的酚醛树脂(以下也称为“相应的酚醛树脂”)与卤化氰与碱性化合物在非活性有机溶剂中反应的方法;以及,通过使相应的酚醛树脂与碱性化合物在水溶液中反应而形成的盐跟卤化氰发生两相系界面反应的方法等。在任意的的方法中均是,通过使相应的酚醛树脂的酚羟基的氢原子氰酸酯化,从而能够得到芳烷基型氰酸酯化合物。更详细而言,例如,可使用实施例中记载的方法等。

[0098] 氰酸酯化合物的含量相对于树脂固体成分100质量份,优选为10质量份以上且45质量份以下。通过使含量在上述范围内,从而有印刷电路板的绝缘层中更不易产生裂纹因而绝缘层的破裂、电路失真进而变得不易发生、能够进一步表现出优异的耐热性和高剥离强度的倾向。从同样的观点出发,含量的下限值更优选为15质量份,进一步优选为20质量份,更进一步优选为30质量份。含量的上限值更优选为40质量份,进一步优选为35质量份。

[0099] 氰酸酯化合物的氰酸酯当量优选为100g/eq以上且500g/eq以下,更优选为100g/eq以上且400g/eq以下,进一步优选为100g/eq以上且300g/eq以下。通过使氰酸酯当量在上述范围内,从而有得到的固化物的刚性进一步优异、且能够进一步抑制玻璃化转变温度、和印刷电路板的翘曲的倾向。

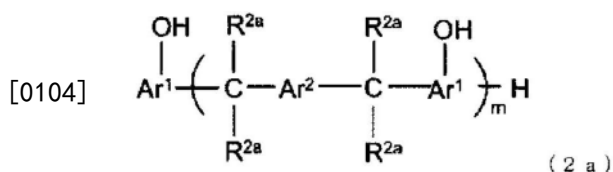
[0100] (酚类化合物)

[0101] 本实施方式中,“酚类化合物”是指:在1分子中具有2个以上酚羟基的化合物,“化合物”是指包括树脂的概念。作为酚类化合物,例如可列举出在1分子中具有2个以上酚羟基的酚类、双酚类(例如,双酚A、双酚E、双酚F、和双酚S等)、二烯丙基双酚类(例如,二烯丙基双酚A、二烯丙基双酚E、二烯丙基双酚F、和二烯丙基双酚S等)、双酚型酚醛树脂(例如,双酚

A型树脂、双酚E型树脂、双酚F型树脂、和双酚S型树脂等)、酚类酚醛清漆树脂(例如,苯酚酚醛清漆树脂、萘酚酚醛清漆树脂和甲酚酚醛清漆树脂等)、缩水甘油酯型酚醛树脂、萘型酚醛树脂、蒽型酚醛树脂、双环戊二烯型酚醛树脂、联苯型酚醛树脂、脂环式酚醛树脂、多元醇型酚醛树脂、芳烷基型酚醛树脂、和苯酚改性芳香族烃甲醛树脂等。这些酚类化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。本实施方式中,酚类化合物包含具有联苯骨架的化合物时,作为这样的化合物,例如可列举出联苯型酚醛树脂。酚类化合物包含具有多环芳香族的化合物时,作为这样的化合物,例如可列举出萘酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、萘型酚醛树脂、和蒽型酚醛树脂。这些当中,从得到的固化物的耐热性和低吸水性更优异的观点出发,酚类化合物优选为芳烷基型酚醛树脂和/或苯酚改性芳香族烃甲醛树脂,更优选为联苯芳烷基型酚醛树脂和/或苯酚改性二甲苯树脂。

[0102] (芳烷基型酚醛树脂)

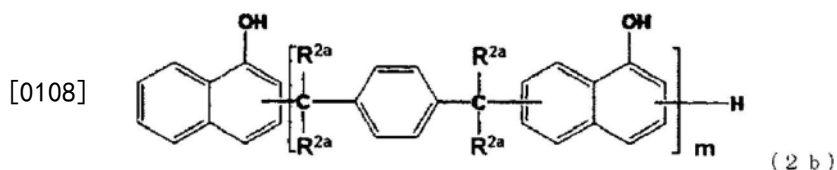
[0103] 作为芳烷基型酚醛树脂,例如可列举出由下述式(2a)所示的化合物。



[0105] 上述式(2a)中,Ar¹各自独立地表示苯环或萘环。Ar²表示苯环、萘环、或联苯环。R^{2a}各自独立地表示氢原子或甲基。m表示1以上且50以下的整数,各环任选具有除羟基以外的取代基(例如,碳数1~5的烷基或苯基等)。式(2a)中的Ar²包含联苯环时,成为具有联苯骨架的化合物。另外,式(2a)中的Ar¹和/或Ar²包含萘环时,成为具有多环芳香族的化合物。包含式(2a)中的萘环和联苯环时,成为具有多环芳香族的化合物。

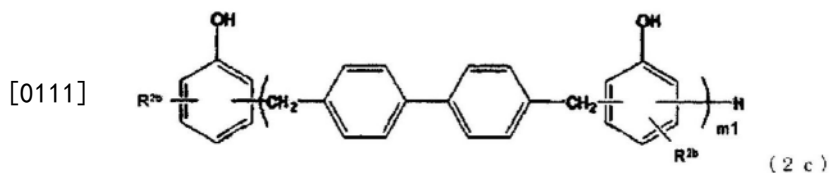
[0106] 作为由上述式(2a)所示的化合物,例如可列举出上述式(2a)中Ar¹为萘环、Ar²为苯环的化合物(也称为“萘酚芳烷基型酚醛树脂”);及上述(2a)中Ar¹为苯环、Ar²为联苯环的化合物(也称为“联苯芳烷基型酚醛树脂”)。作为由式(2a)所示的化合物,从得到的固化物的耐热性、和低吸水性进一步优异的观点出发,优选联苯芳烷基型酚醛树脂。

[0107] 萘酚芳烷基型酚醛树脂优选为由下述式(2b)所示的化合物。



[0109] 上述式(2b)中,R^{2a}与上述式(2a)中的R^{2a}同样,优选为氢原子。m与上述式(2a)中的m同样,优选为1以上且10以下的整数,更优选为1以上且6以下的整数。

[0110] 联苯芳烷基型酚醛树脂优选为由下述式(2c)所示的化合物。从能够得到进一步降低印刷电路板的翘曲、更不易产生裂纹、具有更适度的硬度的树脂层的方面考虑,树脂组合中优选包含联苯芳烷基型酚醛树脂。



[0112] 上述式(2c)中, R^{2b} 各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基或苯基,优选表示氢原子。 m_1 表示1以上且20以下的整数,优选表示1以上且6以下的整数。

[0113] 芳烷基型酚醛树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法合成的制品。作为芳烷基型酚醛树脂的市售品,可列举出新日铁化学株式会社制的SN-495(商品名)(由式(2b)所示的萘酚芳烷基型酚醛树脂)、以及日本化药株式会社制的KAYAHARD(注册商标)GPH-65(商品名)、KAYAHARD(注册商标)GPH-78(商品名)、和KAYAHARD(注册商标)GPH-103(商品名)(均为由式(2c)所示的联苯芳烷基型酚醛树脂)。

[0114] (苯酚改性芳香族烃甲醛树脂)

[0115] 本说明书中,“苯酚改性芳香族烃甲醛树脂”是指通过如下方式得到的树脂:使芳香族烃甲醛树脂与酚类在酸性催化剂(例如,对甲苯磺酸、和草酸等)的存在下加热,进行缩合反应(改性缩合反应),从而得到的树脂。

[0116] 作为芳香族烃甲醛树脂,没有特别限定,例如可列举出使芳香族烃化合物(例如,甲苯、乙基苯、二甲苯、均三甲苯、假枯烯、碳数为10以上的单环芳香族烃化合物、和甲基萘等多环芳香族烃化合物等)与甲醛进行缩合反应,由此得到的化合物。这些当中,优选为使二甲苯与甲醛进行缩合反应而得到的二甲苯甲醛树脂。

[0117] 作为酚类,没有特别限定,例如可列举出苯酚、甲酚类、双酚丙烷、双酚甲烷、间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、对叔丁基苯酚、双酚砜、双酚醚、和对苯基苯酚等。这些酚类可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0118] 苯酚改性芳香族烃甲醛树脂优选为:使二甲苯甲醛树脂与上述的酚类在上述的酸性催化剂的存在下加热,进行缩合反应,由此得到的苯酚改性二甲苯甲醛树脂,更优选为苯酚改性二甲苯树脂。

[0119] 苯酚改性芳香族烃甲醛树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为苯酚改性芳香族烃甲醛树脂的市售品,例如可列举出作为Fudo Co.,Ltd.制的Zyster(注册商标)系列的、HP-120(商品名)、HP-100(商品名)、HP-210(商品名)、HP-70(商品名)、NP-100(商品名)、GP-212(商品名)、P-100(商品名)、GP-100(商品名)、GP-200(商品名)、和HP-30(商品名)等。作为公知的方法,例如可列举出日本特开2015-174874号公报中记载的方法等。

[0120] 酚类化合物的含量没有特别限定,相对于树脂固体成分100质量份,优选为10质量份以上且60质量份以下。通过使含量在上述范围内,从而印刷电路板的绝缘层中更不易产生裂纹因而绝缘层的破裂、电路失真进而变得不易发生、能够进一步表现出优异的耐热性和高剥离强度的倾向。从同样的观点出发,含量的下限更优选为20质量份,进一步优选为30质量份,含量的上限值更优选为55质量份,进一步优选为50质量份,更进一步优选为40质量份。

[0121] 酚类化合物的酚当量(酚羟基的羟基当量)优选为500g/eq以下,更优选为400g/eq以下,进一步优选为350g/eq以下,更进一步优选为300g/eq以下。通过使酚当量在上述范围内,从而有得到的固化物的刚性进一步优异、且能够进一步抑制玻璃化转变温度、和印刷电路板的翘曲的倾向。需要说明的是,下限没有特别限定,为100g/eq以上。

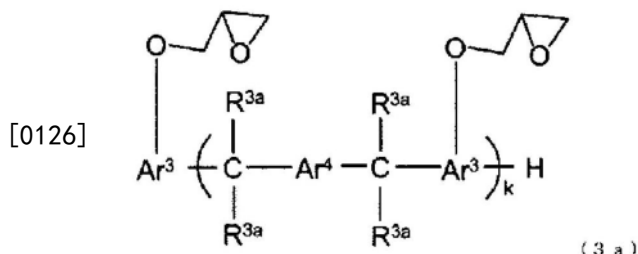
[0122] (环氧化合物)

[0123] 本实施方式中,“环氧化合物”是指:在1分子中具有2个以上环氧基的化合物,“化

合物”是指包括树脂的概念。作为环氧化合物,例如可列举出双酚型环氧树脂(例如,双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、和双酚S型环氧树脂)、二烯丙基双酚型环氧树脂(例如,二烯丙基双酚A型环氧树脂、二烯丙基双酚E型环氧树脂、二烯丙基双酚F型环氧树脂和二烯丙基双酚S型环氧树脂等)、酚类酚醛清漆型环氧树脂(例如,苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、和甲酚酚醛清漆型环氧树脂)、芳烷基型环氧树脂、具有联苯骨架的联苯型环氧树脂、含有萘骨架的萘型环氧树脂、具有蒽骨架的蒽型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含有异氰脲酸酯环的环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、包含双酚A型结构单元和烃系结构单元的环氧树脂、以及它们的卤化物。这些环氧化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。本实施方式中,环氧树脂包含具有联苯骨架的化合物时,作为这样的化合物,例如可列举出联苯型环氧树脂。环氧树脂包含具有多环芳香族的化合物时,作为这样的化合物,例如可列举出含有萘骨架的萘型环氧树脂和含有蒽骨架的蒽型环氧树脂。这些当中,从得到的固化物的耐热性、和低吸水性进一步优异的观点出发,优选为选自由芳烷基型环氧树脂、萘型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、和包含双酚A型结构单元和烃系结构单元的环氧树脂组成的组中的1种以上。本实施方式中,从印刷电路板的绝缘层中更不易产生裂纹因而变得不易发生绝缘层的破裂、电路失真、能够进一步表现出优异的耐热性和高剥离强度的方面考虑,含有2种以上的环氧化合物,2种以上的环氧化合物优选含有具有萘骨架的萘型环氧树脂和/或芳烷基型环氧树脂,更优选含有萘型环氧树脂和芳烷基型环氧树脂。作为芳烷基型环氧树脂,进一步优选联苯芳烷基型环氧树脂。

[0124] (芳烷基型环氧树脂)

[0125] 作为芳烷基型环氧树脂,例如可列举出下述式(3a)所示的化合物。



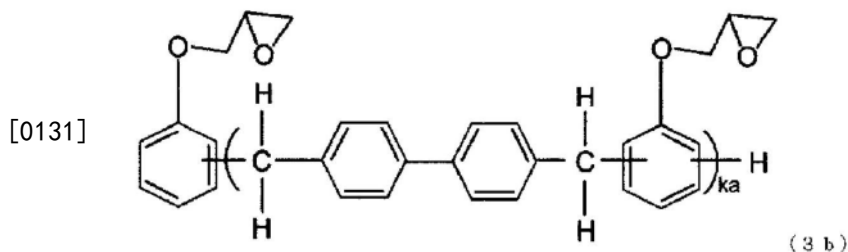
[0127] 上述式(3a)中,Ar³各自独立地表示苯环或萘环,Ar⁴表示苯环、萘环、或联苯环,R^{3a}各自独立地表示氢原子或甲基。k表示1以上且50以下的整数。各环任选具有除缩水甘油醚氧基以外的取代基(例如,碳数1~5的烷基或苯基)。式(3a)中的Ar⁴包含联苯环时,成为具有联苯骨架的化合物。另外,式(3a)中的Ar³和/或Ar⁴包含萘环时,成为具有多环芳香族的化合物。包含式(3a)中的萘环和联苯环时,成为具有多环芳香族的化合物。

[0128] 从得到的固化物的耐热性和低吸水性进一步优异的观点出发,上述式(3a)所示的化合物优选:上述式(3a)中,Ar³为萘环、Ar⁴为苯环的化合物(也称为“萘芳烷基型环氧树脂”);及Ar³为苯环、Ar⁴为联苯环的化合物(也称为“联苯芳烷基型环氧树脂”),更优选为联苯芳烷基型环氧树脂。

[0129] 芳烷基型环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为萘芳烷基型环氧树脂的市售品,例如可列举出新日铁住金化学株式会社制的EPOTOTO(注册商标)ESN-155(商品名)、EPOTOTO(注册商标)ESN-355(商品名)、EPOTOTO(注

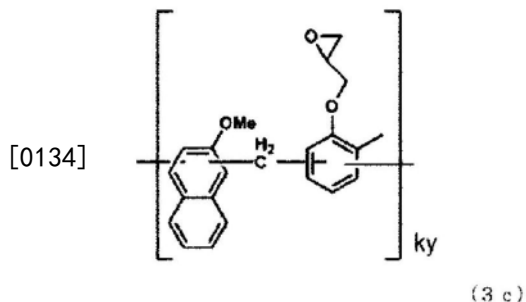
册商标) ESN-375 (商品名)、EPOTOTO (注册商标) ESN-475V (商品名)、EPOTOTO (注册商标) ESN-485 (商品名)、和EPOTOTO (注册商标) ESN-175 (商品名)、日本化药株式会社制的NC-7000 (商品名)、NC-7300 (商品名)、和NC-7300L (商品名)、DIC株式会社制的HP-5000 (商品名)、HP-9900 (商品名)、HP-9540 (商品名)、和HP-9500 (商品名)等。作为联苯芳烷基型环氧树脂的市售品,例如可列举出日本化药株式会社制的NC-3000 (商品名)、NC-3000L (商品名)、和NC-3000FH (商品名)等。

[0130] 从得到的固化物的耐热性和低吸水性进一步优异的观点出发,联苯芳烷基型环氧树脂优选为下述式(3b)所示的化合物。



[0132] 上述式(3b)中,ka表示1以上的整数,优选1以上且20以下的整数,更优选1以上且6以下的整数。

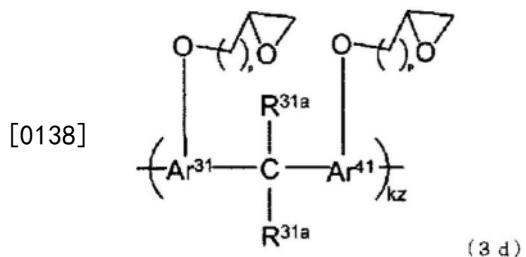
[0133] 另外,萘芳烷基型环氧树脂也优选为下述式(3c)所示的化合物。从能够可以得到进一步降低印刷电路板的翘曲、更不易产生裂纹、具有更适度的硬度的树脂层的方面考虑,树脂组合物中优选包含萘芳烷基型环氧树脂。



[0135] 上述式(3c)中,ky表示1以上且10以下的整数。另外,Me表示甲基。

[0136] (萘型环氧树脂)

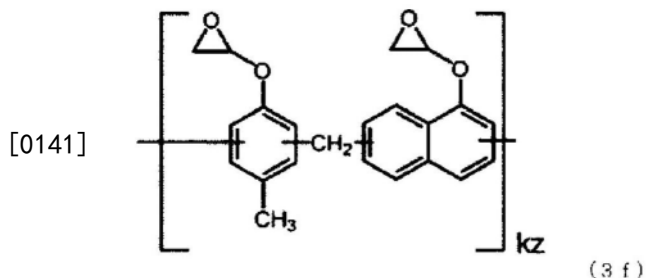
[0137] 作为萘型环氧树脂,例如可列举出除上述的萘芳烷基型环氧树脂之外的环氧树脂、下述式(3d)所示的具有萘骨架的含有萘骨架的多官能环氧树脂、以及具有萘骨架的环氧树脂(例如,下述式(3e)所示的环氧树脂)。这些树脂成为具有多环芳香族的化合物。作为萘型环氧树脂,例如可列举出亚萘基醚型环氧树脂等。从得到的固化物的耐热性、和低吸水性进一步优异的方面考虑,优选亚萘基醚型环氧树脂。



[0139] 上述式(3d)中,Ar³¹各自独立地表示苯环或萘环,Ar⁴¹表示苯环、萘环、或联苯环。

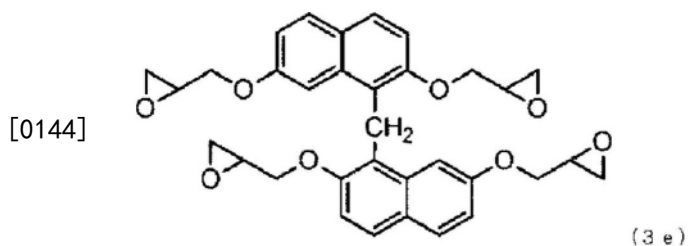
R^{31a} 各自独立地表示氢原子或甲基。 p 表示0以上且2以下的整数,优选表示0或1。 kz 表示1以上且50以下的整数。各环任选具有除缩水甘油醚氧基以外的取代基(例如,碳数1~5的烷基、烷氧基、或苯基), Ar^{31} 和 Ar^{41} 中的至少一者表示萘环。式(3d)中的 Ar^{31} 和/或 Ar^{41} 包含萘环时,成为具有多环芳香族的化合物。式(3d)中的 Ar^{31} 包含苯环、且 Ar^{41} 包含联苯环时,成为具有联苯骨架的化合物。包含式(3d)中的萘环和联苯环时,成为具有多环芳香族的化合物。

[0140] 作为上述式(3d)所示的化合物,可列举出下述式(3f)所示的化合物。



[0142] 上述式(3f)中, kz 与上述式(3d)中的 kz 含义相同。

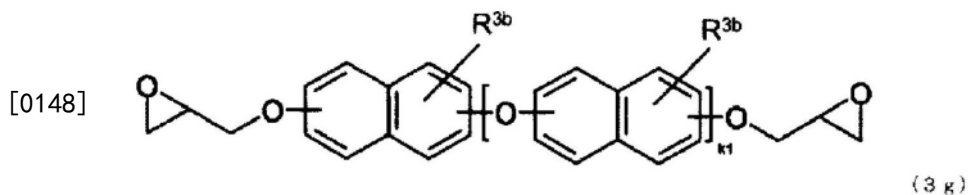
[0143] 含有萘骨架的多官能环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为含有萘骨架的多官能环氧树脂的市售品,例如可列举出DIC株式会社制的HP-9540(商品名)、和HP-9500(商品名)等。



[0145] 上述式(3e)所示的环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为市售品,可列举出DIC株式会社制的HP-4710(商品名)等。

[0146] (亚萘基醚型环氧树脂)

[0147] 作为亚萘基醚型环氧树脂,例如可列举出下述式(3g)所示的化合物。从可以得到具有更适度的硬度的树脂层的方面考虑,树脂组合物中优选包含亚萘基醚型环氧树脂。



[0149] 上述式(3g)中, R^{3b} 各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基、芳烷基、萘基、或含有缩水甘油醚氧基的萘基。 $k1$ 表示1以上且10以下的整数。

[0150] 上述式(3g)所示的化合物中,分子中的含有环氧基的缩水甘油醚氧基的数优选为2以上且6以下,更优选为2以上且4以下。

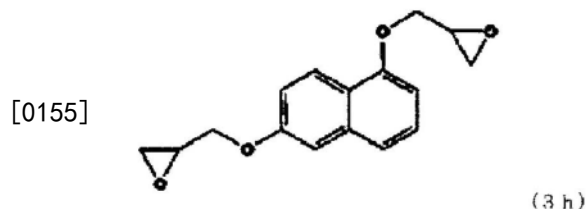
[0151] 上述式(3g)中, $k1$ 表示0以上且10以下的整数,从更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点出发,优选表示0以上且6以下的整数,更优选表示0以上且4以下的整数,进一步优选为2或3。

[0152] 上述式(3g)中,从更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点出发, R^{3b} 各

自独立地优选表示氢原子、碳数1~5的烷基、芳烷基、和萘基。

[0153] 需要说明的是,亚萘基醚型环氧树脂包含上述式(3g)所示的化合物时,任选包含k1相同的多种化合物,还任选包含k1不同的多种化合物。亚萘基醚型环氧树脂包含k1不同的多种化合物时,上述式(3g)中,优选包含k1为0以上且4以下的整数的化合物,更优选包含k1为2或3的化合物。

[0154] 作为上述式(3g)所示的化合物,例如可列举出下述式(3h)所示的化合物。

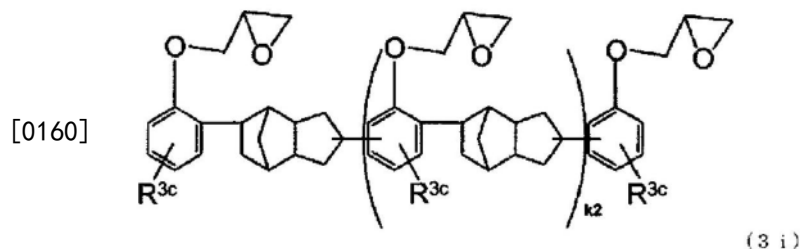


[0156] 上述式(3h)所示的环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为市售品,可列举出DIC株式会社制的HP-4032(商品名)等。

[0157] 亚萘基醚型环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为亚萘基醚型环氧树脂的市售品,例如可列举出DIC株式会社制的HP-4032(商品名)、HP-6000(商品名)、EXA-7300(商品名)、EXA-7310(商品名)、EXA-7311(商品名)、EXA-7311L(商品名)、和EXA7311-G3(商品名)等。

[0158] (双环戊二烯型环氧树脂)

[0159] 作为双环戊二烯型环氧树脂,例如可列举出下述式(3i)所示的化合物。从可以得到具有更适度的硬度的树脂层的方面考虑,树脂组合物中优选包含双环戊二烯型环氧树脂。



[0161] 上述式(3i)中, R^{3c} 各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基。 k_2 表示0以上且10以下的整数。

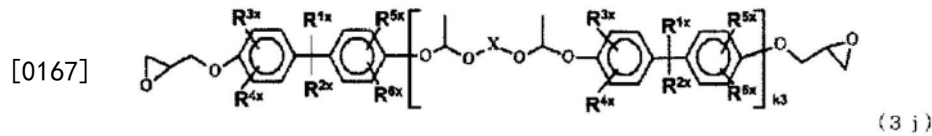
[0162] 上述式(3i)中, k_2 表示0以上且10以下的整数,从更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点出发,优选表示0以上且6以下的整数,更优选表示0以上且2以下的整数,进一步优选为0或1。

[0163] 需要说明的是,双环戊二烯型环氧树脂包含上述式(3i)所示的化合物时,任选包含k2相同的多种化合物,也任选包含k2不同的多种化合物。双环戊二烯型环氧树脂包含k2不同的多种化合物时,优选包含上述式(3i)中 k_2 为0以上且2以下的化合物。

[0164] 双环戊二烯型环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为双环戊二烯型环氧树脂的市售品,可列举出DIC株式会社制的EPICRON(注册商标)HP-7200L(商品名)、EPICRON(注册商标)HP-7200(商品名)、EPICRON(注册商标)HP-7200H(商品名)、和EPICRON(注册商标)HP-7000HH(商品名)等。

[0165] (包含双酚A型结构单元和烃系结构单元的环氧树脂)

[0166] 包含双酚A型结构单元和烃系结构单元的环氧树脂(也称为“特定的环氧树脂”)。在分子中具有1个以上的双酚A型结构单元和1个以上的烃系结构单元。作为上述的特定的环氧树脂,例如可列举出下述式(3j)所示的化合物。从更不易发生裂纹、可以得到具有更适度的硬度的树脂层的方面考虑,树脂组合中优选包含特定的环氧树脂。



[0168] 上述式(3j)中, R^{1x} 和 R^{2x} 各自独立地表示氢原子或甲基。 $R^{3x} \sim R^{6x}$ 各自独立地表示氢原子、甲基、氯原子、或溴原子。 X 表示亚乙基氧基乙基、二(亚乙基氧基)乙基、三(亚乙基氧基)乙基、亚丙基氧基丙基、二(亚丙基氧基)丙基、三(亚丙基氧基)丙基、或碳数2~15的亚烷基。

[0169] 上述式(3j)中, k_3 表示整数,从更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点出发,优选为1以上且10以下的整数,更优选为1以上且6以下的整数,进一步优选为1或2,更进一步优选为1。

[0170] 上述式(3j)中,从更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点出发, X 优选为亚乙基。

[0171] 特定的环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为特定的环氧树脂的市售品,可列举出DIC株式会社制的EPICLON(注册商标)EXA-4850-150(商品名)、和EPICLON(注册商标)EXA-4816(商品名)等。

[0172] 环氧化合物的含量相对于树脂固体成分100质量份,优选为10质量份以上且80质量份以下。通过使含量在上述范围内,从而有印刷电路板的绝缘层中更不易产生裂纹因而绝缘层的破裂、电路失真进而变得不易发生、能够进一步表现出优异的耐热性和高剥离强度的倾向。另外,通过使含量在上述范围内,从而有得到的固化物的刚性、耐热性、和低吸水性进一步改善的倾向。从同样的观点出发,含量的下限更优选为20质量份,进一步优选为25质量份,更进一步优选为30质量份,特别优选为45质量份,含量的上限更优选为75质量份,进一步优选为70质量份,更进一步优选为64质量份。

[0173] 环氧化合物的环氧当量优选为500g/eq以下,更优选为400g/eq以下,进一步优选为350g/eq以下。通过使环氧当量在上述范围内,从而有得到的固化物的刚性进一步优异、且能够进一步抑制玻璃化转变温度、和印刷电路板的翘曲的倾向。需要说明的是,下限优选为100g/eq以上。

[0174] 树脂组合物包含酚类化合物和/或氰酸酯化合物且包含环氧化合物时,相对于树脂组合物中的环氧基量(含有质量份/环氧当量),树脂组合物中的酚基量(含有质量份/酚当量)、和/或氰酸酯基量(含有质量份/氰酸酯当量)的比例优选为0.5以上且1.5以下。需要说明的是,树脂组合物含有酚类化合物和氰酸酯化合物这两者时,上述的比例成为相对于上述环氧基量的上述苯酚基量、和上述氰酸酯基量的总比例。通过使比例在上述范围内,从而进一步印刷电路板的绝缘层中不易产生裂纹因而有绝缘层的破裂、电路失真进而变得不易发生、能够进一步表现出优异的耐热性和高剥离强度的倾向。从同样的观点出发,比例的下限值优选为0.5,更优选为0.6,进一步优选为0.7,更进一步优选为0.9。比例的上限值优选为1.5,更优选为1.4,进一步优选为1.3,更进一步优选为1.2。需要说明的是,酚类化合物

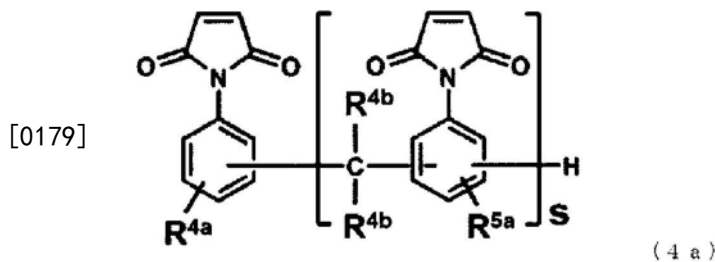
的种类为多种的情况,上述的酚基量是指各酚类化合物的酚基量的总计值,氰酸酯化合物的种类为多种的情况,上述的氰酸酯基量是指各氰酸酯化合物的氰酸酯基量的总计值,环氧化合物的种类为多种的情况,上述的环氧基量是指各环氧化合物的环氧基量的总计值。

[0175] (马来酰亚胺化合物)

[0176] 本实施方式中,“马来酰亚胺化合物”是指:在1分子中具有1个以上的马来酰亚胺基的化合物,“化合物”是指包括树脂的概念。作为马来酰亚胺化合物,例如可列举出在1分子中具有1个马来酰亚胺基的单马来酰亚胺化合物、在1分子中具有2个以上马来酰亚胺基的多马来酰亚胺化合物、和这些马来酰亚胺化合物与胺化合物的预聚物等。这些马来酰亚胺化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0177] 作为单马来酰亚胺化合物,例如可列举出N-苯基马来酰亚胺、和N-羟基苯基马来酰亚胺。

[0178] 作为多马来酰亚胺化合物,例如可列举出由下述式(4a)所示的化合物;2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、和1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷等在直链状或支链状烷基链的两末端键合有马来酰亚胺基的化合物(其中,除由下述式(4a)所示的化合物以外的化合物);双(4-马来酰亚胺苯氧基)联苯;双酚A二苯基醚双马来酰亚胺;将马来酰亚胺基直接导入萘环的酰亚胺树脂;间苯撑双马来酰亚胺、和4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺等亚苯基双马来酰亚胺;苯环上键合有多个马来酰亚胺基的化合物。



[0180] 上述式(4a)中, R^{4a} 和 R^{5a} 各自独立地表示氢原子或碳数1~5的烷基,优选表示氢原子。 R^{4b} 各自独立地表示氢原子或甲基,优选表示氢原子。 s 表示1以上的整数。作为 s 的下限,优选为10以下的整数,更优选为7以下的整数。

[0181] 作为由上述式(4a)所示的化合物,例如可列举出双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二甲基-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、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、和聚苯基甲烷马来酰亚胺化合物。通过使马来酰亚胺化合物包含由上述式(4a)所示的马来酰亚胺化合物,从而有得到的固化物的热膨胀系数进一步降低、进一步改善耐热性、和玻璃化转变温度(T_g)的倾向。

[0182] 本实施方式中,马来酰亚胺化合物包含具有联苯骨架的化合物时,作为这样的化合物,例如可列举出双(4-马来酰亚胺苯氧基)联苯。马来酰亚胺化合物包含具有多环芳香族的化合物时,作为这样的化合物,例如可列举出将马来酰亚胺基直接导入萘环的酰亚胺树脂。

[0183] 这些当中,从进一步改善得到的固化物的耐热性和玻璃化转变温度的方面考虑,马来酰亚胺化合物优选为聚马来酰亚胺化合物,从优异的耐热性和玻璃化转变温度、以及得到的固化物的热膨胀系数进一步降低的方面考虑,更优选为由式(4a)所示的化合物,进一步优选双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷。

[0184] 马来酰亚胺化合物可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为马来酰亚胺化合物的市售品,可列举出K·I Chemical Industry Co.,LTD.制的BMI-70(商品名)、和BMI-80(商品名)、大和化成工业株式会社制的BMI-2300(商品名)、BMI-1000P(商品名)、BMI-3000(商品名)、BMI-4000(商品名)、BMI-5100(商品名)、和BMI-7000(商品名)等。

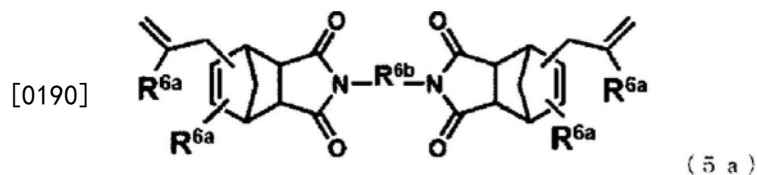
[0185] 马来酰亚胺化合物的含量没有特别限定,相对于树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上且45质量份以下。通过使含量在上述范围内,从而有得到的固化物的低吸水性进一步优异、且能够进一步抑制印刷电路板的翘曲的倾向。从同样的观点出发,含量的下限值更优选为4质量份,进一步优选为10质量份,更进一步优选为15质量份,含量的上限值更优选为40质量份,进一步优选为30质量份,更进一步优选为25质量份,特别优选为20质量份。

[0186] (其它树脂)

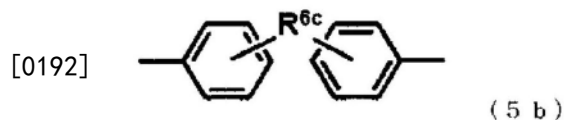
[0187] 本实施方式的树脂组合物没有特别限定,任选包含其它树脂。作为其它树脂,例如可列举出烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、和具有能聚合的不饱和基团的化合物等。这些树脂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0188] (烯基取代纳迪克酰亚胺化合物)

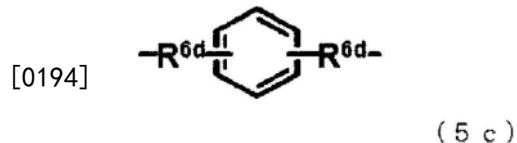
[0189] 本实施方式中,“烯基取代纳迪克酰亚胺化合物”是指:在分子中具有1个以上烯基取代纳迪克酰亚胺基的化合物。烯基取代纳迪克酰亚胺化合物例如可列举出由下述式(5a)所示的化合物。



[0191] 上述式(5a)中, R^{6a} 各自独立地表示氢原子、或碳数1~6的烷基。 R^{6b} 表示碳数1~6的亚烷基、亚苯基、亚联苯基、亚萘基、或由下述式(5b)或(5c)所示的基团。

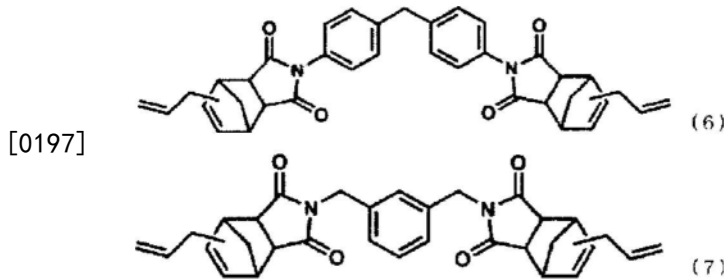


[0193] 上述式(5b)中, R^{6c} 表示亚甲基、异亚丙基、或CO、O、S、或SO₂所示的二价取代基。



[0195] 上述式(5c)中, R^{6d} 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。

[0196] 另外,烯基取代纳迪克酰亚胺化合物也可列举出由下述式(6)和/或(7)所示的化合物。



[0198] 烯基取代纳迪克酰亚胺化合物可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法而制得的制备品。作为烯基取代纳迪克酰亚胺化合物的市售品,例如可列举出丸善石油化学株式会社制的BANI-M(商品名)、和BANI-X(商品名)等。

[0199] 这些烯基取代纳迪克酰亚胺化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0200] (氧杂环丁烷树脂)

[0201] 作为氧杂环丁烷树脂,例如可列举出氧杂环丁烷、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、和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、以及东亚合成株式会社制的OXT-101(商品名)、和OXT-121(商品名)等。

[0202] 这些氧杂环丁烷树脂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0203] (苯并噁嗪化合物)

[0204] 本实施方式中所谓的“苯并噁嗪化合物”是指:在1分子中具有2个以上二氢苯并噁嗪环的化合物。作为苯并噁嗪化合物,例如可列举出小西化学株式会社制的双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ(商品名)、和双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ(商品名)等。

[0205] 这些苯并噁嗪化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0206] (具有能聚合的不饱和基团的化合物)

[0207] 作为具有能聚合的不饱和基团的化合物,例如可列举出乙烯、丙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、和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、和第二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等一元醇或多元醇的(甲基)丙烯酸酯类;双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯、和双酚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。

[0208] 这些具有能聚合的不饱和基团的化合物可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0209] 这些其它树脂只要发挥本实施方式的作用效果就没有特别限定,相对于树脂固体成分100质量份,分别优选为1质量份以上且30质量份以下。

[0210] (弹性体成分)

[0211] 本实施方式的树脂组合物没有特别限定,任选包含弹性体成分。树脂组合物中包含弹性体成分时,有能够进一步抑制印刷电路板的翘曲的倾向。作为弹性体成分,例如可列举出与后述的有机填充材料和其它添加剂不同的、丙烯酸类橡胶、有机硅橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、聚异戊二烯橡胶、氨基酯橡胶、丁基橡胶、和核壳橡胶。这些弹性体成分可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0212] 作为丙烯酸类橡胶,例如可列举出丙烯酸乙酯、和丙烯酸丁酯等丙烯酸烷基酯。

[0213] 作为有机硅橡胶,例如可列举出包含二甲基硅氧烷基、甲基乙烯基、甲基苯基、和二苯基硅氧烷基的共聚物、以及仅由二甲基硅氧烷基构成的聚二甲基硅氧烷。

[0214] 作为核壳橡胶,例如可列举出甲基丙烯酸酯·苯乙烯/丁二烯橡胶接枝共聚物、丙烯腈·苯乙烯/丁二烯橡胶接枝共聚物、丙烯腈·苯乙烯/乙烯·丙烯橡胶接枝共聚物、丙烯腈·苯乙烯/丙烯酸酯接枝共聚物、甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯橡胶接枝共聚物、和甲基丙烯酸酯·丙烯腈/丙烯酸酯橡胶接枝共聚物。

[0215] 弹性体的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,通常为30质量份以下,优选为25质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,更进一步优选为10质量份以下。通过使含量为上述的范围,从而有能够进一步改善得到的固化物的耐热性和吸水性的倾向。弹性体的含量的下限值为0质量份以上。

[0216] (填充材料)

[0217] 本实施方式中,作为填充材料,可列举出无机填充材料和有机填充材料。

[0218] • 无机填充材料

[0219] 本实施方式的树脂组合物中也可以包含无机填充材料,但从能够实现印刷电路板的薄型化和小型化、另外为高剥离强度的同时也具有适度的表面硬度的方面考虑,优选不包含无机填充材料。不包含无机填充材料是指:无机填充材料的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为0质量份。本实施方式中,树脂组合物包含无机填充材料时,从能够降低印刷电路板的翘曲、印刷电路板的绝缘层中不易产生裂纹、不易发生绝缘层的破裂、电路失真的方面考虑,无机填充材料的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,为60质量份以下,优选55质量份以下,更优选45质量份以下。包含无机填充材料时,下限没有特别限定,从能够进一步抑制印刷电路板的翘曲的方面考虑,优选为1质量份以上。

[0220] 作为无机填充材料,例如可列举出金属氧化物(例如,二氧化硅、氧化铝、钛白、氧化锌、氧化镁、和氧化锆等);金属氮化物(例如,氮化硼、聚集氮化硼、氮化硅、和氮化铝等);金属硫氧化物(例如,硫酸钡等);金属氢氧化物(例如,氢氧化铝、氢氧化铝加热处理品(例如,对氢氧化铝进行加热处理,减少了一部分结晶水者)、勃姆石、和氢氧化镁等);钼化合物(例如,氧化钼、和钼酸锌等);锌化合物(例如,硼酸锌、和锡酸锌等);粘土(例如,天然粘土、和烧成粘土);高岭土(例如,天然高岭土、和烧成高岭土);滑石(例如,天然滑石、和烧成滑石);云母;玻璃(例如,E-玻璃、A-玻璃、NE-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、M-玻璃G20、玻璃短纤维(包括E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、和Q玻璃等玻璃微粉末类。)、中空玻璃、和球状玻璃)等。这些无机填充材料可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0221] 作为二氧化硅,例如可列举出天然二氧化硅、熔融二氧化硅、合成二氧化硅、无定形二氧化硅、气相二氧化硅、中空二氧化硅、和白炭黑等。另外,作为市售的二氧化硅,可列举出ADMATECHS CO.,LTD.制的SC2050-MB(商品名)、SC5050-MOB(商品名)、SC2500-SQ(商品名)、SC4500-SQ(商品名)、SC5050-MOB(商品名)、S0-C2(商品名)、和S0-C1(商品名)、以及Denka Company Limited制的SFP-130MC(商品名)等。

[0222] • 有机填充材料

[0223] 本实施方式的树脂组合物中也可以包含有机填充材料,但从能够实现印刷电路板的薄型化和小型化、另外为高剥离强度的同时也具有适度的表面硬度的方面考虑,优选不包含有机填充材料。不包含有机填充材料是指:有机填充材料的含量相对于树脂组合物中

的树脂固体成分100质量份为0质量份。

[0224] 作为有机填充材料,例如可列举出苯乙烯型粉末、丁二烯型粉末、和丙烯酸类型粉末等橡胶粉末;核壳型橡胶粉末;有机硅型粉末等。这些有机填充材料可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0225] 作为有机硅型粉末,例如可列举出有机硅树脂粉末、有机硅橡胶粉末、和有机硅复合粉末等。这些有机硅型粉末可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0226] (硅烷偶联剂)

[0227] 本实施方式的树脂组合物优选包含硅烷偶联剂。本实施方式中,通过包含硅烷偶联剂,从而有进一步改善本实施方式的树脂组合物的成分与支撑体和印刷电路板中的基板的粘接强度的倾向。

[0228] 作为硅烷偶联剂,通常可列举出无机物的表面处理中使用的硅烷偶联剂。例如可列举出氨基硅烷系化合物(例如, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、和N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等)、环氧硅烷系化合物(例如, γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等)、丙烯酸类硅烷系化合物(例如, γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、阳离子硅烷系化合物(例如,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)、和苯基硅烷系化合物等。这些硅烷偶联剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。这些当中,从与树脂成分的反应性优异、与支撑体和印刷电路板中的基板的粘接性更优异的方面考虑,硅烷偶联剂优选为环氧硅烷系化合物。作为环氧硅烷系化合物,例如可列举出信越化学工业株式会社制的KBM-403(商品名)、KBM-303(商品名)、KBM-402(商品名)、和KBE-403(商品名)等。

[0229] 硅烷偶联剂的含量没有特别限定,相对于树脂固体成分100质量份,优选为0.1质量份以上且5质量份以下。

[0230] (湿润分散剂)

[0231] 本实施方式的树脂组合物中优选包含湿润分散剂。本实施方式中,通过含有湿润分散剂,从而有得到的固化物的刚性进一步改善、印刷电路板的翘曲进一步降低的倾向。

[0232] 作为湿润分散剂,可列举出为了分散填充材料而使用的公知的分散剂(分散稳定剂)。例如可列举出BYK Japan K.K.制的DISPERBYK(注册商标)-110(商品名)、111(商品名)、118(商品名)、180(商品名)、161(商品名)、W996(商品名)、W9010(商品名)、和W903(商品名)等。这些湿润分散剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0233] 湿润分散剂的含量相对于树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上且5质量份以下。通过使含量在上述范围内,从而有得到的固化物的刚性进一步改善、印刷电路板的翘曲进一步降低的倾向。从同样的观点出发,含量的下限值更优选为1.5质量份,进一步优选为2质量份。

[0234] (固化促进剂)

[0235] 本实施方式的树脂组合物进一步优选为固化促进剂。作为固化促进剂,例如可列举出咪唑类(例如,三苯基咪唑等);有机过氧化物(例如,过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、对氯过氧化苯甲酰、和过氧化苯二甲酸二叔丁酯等);偶氮化合物(例如,偶氮二腈等);叔胺类(例如,N,N-二甲基苄基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、N,N-二甲基吡啶、2-N-乙基苄基乙醇胺、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、和N-甲基哌啶等);酚类(例如,苯酚、二甲苯酚、甲酚、间苯二酚、和邻苯二酚等);

有机金属盐(例如,环烷酸铅、硬脂酸铅、环烷酸锌、辛酸锌、油酸锡、马来酸二丁基锡、环烷酸锰、环烷酸钴、和乙酰丙酮铁等);将这些有机金属盐溶解于苯酚和双酚等含羟基化合物中所得到的物质;无机金属盐(例如,氯化锡、氯化锌和氯化铝等);有机锡化合物(例如,二辛基氧化锡、其它烷基锡、和烷基氧化锡等)。这些固化促进剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。这些当中,从促进固化反应、进一步改善得到的固化物的玻璃化转变温度(Tg)的观点出发,固化促进剂优选为2,4,5-三苯基咪唑。

[0236] 固化促进剂的含量相对于树脂固体成分100质量份,优选为0.1质量份以上且5质量份以下。

[0237] (其它添加剂)

[0238] 本实施方式的树脂组合物中,在不损害本实施方式的特性的范围内,也可以包含一直以来未列举的、热固化性树脂、热塑性树脂、低聚物、和弹性体等各种高分子化合物;一直以来未列举的添加剂等。这些只要是通常使用者就没有特别限定。作为添加剂,例如可列举出紫外线吸收剂、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、流动调节剂、润滑剂、消泡剂、分散剂、流平剂、光泽剂和阻聚剂等。这些其它添加剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0239] 其它添加剂的含量通常相对于树脂固体成分100质量份,分别为0.1质量份以上且10质量份以下。

[0240] (溶剂)

[0241] 本实施方式的树脂组合物任选包含溶剂。通过使本实施方式的树脂组合物包含溶剂,有制备树脂组合物时的粘度降低、进一步改善操作性(处理性)、进一步改善在支撑体中的浸渗性的倾向。

[0242] 作为溶剂,只要能够溶解树脂组合物中的一部分或全部树脂成分就没有特别限定。作为溶剂,例如可列举出酮类(例如,丙酮、甲乙酮、和甲基溶纤剂等);芳香族烃类(例如,甲苯、和二甲苯等);酰胺类(例如,二甲基甲醛等);丙二醇单甲醚及其乙酸酯等。这些溶剂可以单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0243] (树脂组合物的制造方法)

[0244] 作为本实施方式的树脂组合物的制造方法,例如可列举出如下方法:将各构成成分一次性或分批进行混合而得到的方法;将各构成成分一次性或分批配混于溶剂中进行搅拌,以溶解或分散于溶剂中的清漆的形态而得到的方法。此时,为了将各成分均匀地溶解或分散,可使用搅拌、混合、和混炼处理等公知的处理。另外,作为溶剂,如前所述。对于具体的制造方法,可以参考实施例。

[0245] (支撑体)

[0246] 本实施方式的支撑体可以使用各种印刷电路板材料中使用的公知的物质,优选为树脂片或金属箔。树脂片与具备本实施方式的树脂片即支撑体及配置于支撑体的表面的包含树脂组合物的层的树脂片不同。作为树脂片和金属箔,例如可列举出聚酰亚胺薄膜、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、和聚乙烯(PE)薄膜等树脂片;铝箔、铜箔、和金箔等金属箔。这些当中,从具有高耐热性和平坦性的方面考虑,优选铜箔、和PET薄膜,更优选铜箔。

[0247] 本实施方式中,使用铜箔作为支撑体时,从改善铜箔与包含树脂组合物的层的密

合强度、能够防止长期使用时的层的剥离、且布线形成性优异的方面考虑,与包含树脂组合物的层接触的铜箔面的算术平均粗糙度(Ra)优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $2\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.08\mu\text{m}$ 以上且 $1.7\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $1.6\mu\text{m}$ 以下。本实施方式中,通过使用算术平均粗糙度处于前述范围的铜箔作为支撑体,从而能够适宜地制造形成了高密度的微细布线的印刷电路板。需要说明的是,算术平均粗糙度可以使用市售的形状测定显微镜(激光显微镜、例如,KEYENCE CORPORATION制VK-X210(商品名))进行测定。具体的测定方法如实施例所述。

[0248] 作为铜箔,例如可列举出电解铜箔、压延铜箔、和铜合金薄膜。可以对铜箔和铜薄膜实施例如消光处理、电晕处理、镍处理、和钴处理等公知的表面处理。作为铜箔,可以使用市售品,例如可列举出三井金属矿业株式会社制3EC-VLP(商品名)、三井金属矿业株式会社制3EC-M2S-VLP(商品名)、三井金属矿业株式会社制MT18Ex(商品名)、和JX日矿日石金属制JXUT-I(商品名)。

[0249] 本实施方式中,使用铜箔作为支撑体时,从可以得到高的耐热性和可靠性的方面考虑,包含树脂组合物的层的铜箔剥离强度优选为 0.5kgf/cm 以上,更优选为 0.55kgf/cm 以上,进一步优选为 0.65kgf/cm 以上且 3kgf/cm 以下。需要说明的是,铜箔剥离强度可以依据JIS C6481进行测定。具体的测定方法如实施例中所述。

[0250] 从经济性和处理性的理由考虑,支撑体的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $105\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。支撑体的厚度低于 $1\mu\text{m}$ 时,有支撑体的表面的粗糙化处理变得困难、而且树脂片的处理也变得困难的担心。另一方面,支撑体的厚度超过 $105\mu\text{m}$ 时,有成本方面或孔加工性变得不利的担心。

[0251] [用途]

[0252] 本实施方式的树脂片能够充分降低印刷电路板的翘曲,且印刷电路板的绝缘层中不易产生裂纹而不易发生绝缘层的破裂、电路失真,能够表现出优异的耐热性和高剥离强度。因此,本实施方式的树脂片例如用于层叠板、覆金属箔层叠板、印刷电路板、和多层印刷电路板。树脂片适于印刷电路板。本实施方式的树脂组合物可适宜用作印刷电路板等绝缘层、层叠板。

[0253] [层叠板]

[0254] 本实施方式中,也可以将本实施方式的树脂片用于层叠板。对于层叠板,本实施方式的树脂片中,包含1个或多个含有该树脂组合物的固化物的层时,包含该固化物的层具有经层叠的形态、隔着金属箔等导电层经层叠的形态。对于层叠板,通过使用本实施方式的树脂片,翘曲充分降低,包含固化物的层不易产生裂纹而不易发生包含固化物的层的破裂,具有优异的耐热性和高剥离强度。

[0255] [覆金属箔层叠板]

[0256] 本实施方式中,可以将本实施方式的树脂片用于覆金属箔层叠板。覆金属箔层叠板在本实施方式的树脂片中具备包含该树脂组合物的固化物的层、以及配置于包含该固化物的层的一面或两侧的金属箔。覆金属箔层叠板在本实施方式的树脂片中包含1个或多个含有该树脂组合物的固化物的层。包含固化物的层数为1层时,覆金属箔层叠板具有在包含固化物的层的一面或两面配置有金属箔的形态。包含固化物的层数为多层时,覆金属箔层叠板具有在包含层叠的固化物的层的一面或两面配置有金属箔的形态。覆金属箔层叠板通

过使用本实施方式的树脂片,从而翘曲充分降低、且包含固化物的层中不易产生裂纹,因此不易发生包含固化物的层的破裂,具有优异的耐热性和高剥离强度。

[0257] 作为金属箔(导体层),只要是用于各种印刷电路板材料的金属箔即可,例如可列举出铜、和铝等金属箔。作为铜的金属箔,可列举出压延铜箔、和电解铜箔等铜箔。导体层的厚度例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $70\mu\text{m}$ 以下,优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上且 $35\mu\text{m}$ 以下。

[0258] 层叠板和覆金属箔层叠板的成型方法、及其成型条件可以利用通常的印刷电路板用层叠板、以及多层板的方法和条件。例如,在进行层叠板和覆金属箔层叠板的成型时,可以使用多级压制机、多级真空压制机、连续成型机、和高压釜成型机等。另外,层叠板和覆金属箔层叠板的成型(层叠成型)中,温度为 100°C 以上且 300°C 以下、压力的面压 $2\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上且 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下、以及加热时间通常为 0.05 小时以上且 5 小时以下的范围。进而,也可以根据需要进行后固化。例如,使用多级压制机时,从充分地促进树脂片中的树脂组合物的固化的观点出发,优选:温度 200°C 以上且 250°C 以下、压力 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上且 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下、和加热时间 80 分钟以上且 130 分钟以下,更优选:温度 215°C 以上且 235°C 以下、压力 $25\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上且 $35\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下、以及加热时间 90 分钟以上且 120 分钟以下。另外,本实施方式的树脂片中,通过将包含该树脂组合物的固化物的层、及另行制作的内层用的布线板组合并进行层叠成型,从而也能够制成多层板。

[0259] [印刷电路板]

[0260] 本实施方式的印刷电路板在本实施方式的树脂片中具备:包含该树脂组合物的固化物的层、及配置于包含固化物的层的表面的导体层。本实施方式的印刷电路板例如可以通过将覆金属箔层叠板的金属箔蚀刻成规定的布线图案并制成导体层而形成。本实施方式的印刷电路板通过使用树脂片,从而翘曲充分降低,包含固化物的层中不易产生裂纹,因此不易发生包含固化物的层的破裂,具有优异的耐热性和高剥离强度。

[0261] 另外,本实施方式的印刷电路板例如也可以通过对被称为芯基板的绝缘层已完全固化的覆金属箔层叠体使用本实施方式的树脂片作为积层材料,从而得到。

[0262] 在芯基板的表面通常通过将本领域中使用的覆金属箔层叠体的金属箔、或将金属箔剥离后进行镀覆等而得到的导体层而形成导体电路。芯基板没有特别限定,主要在玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、双马来酰亚胺三嗪树脂的基板、和热固化型聚亚苯基醚基板等基板的一面或两面形成经图案加工的导体层(电路)。另外,制造印刷电路板时,进而本实施方式中所谓的电路基板中还包括应形成绝缘层和/或导体层的中间制造物的内层电路基板。需要说明的是,从绝缘层与电路基板的密合性的观点出发,优选预先对于导体层(电路)表面实施了黑化处理等粗糙化处理者。金属箔例如可以参照前述金属箔。导体层例如可以参照前述导体层。

[0263] 本实施方式中,积层是指对于该表面导体电路层叠包含本实施方式的树脂片中的半固化状态的树脂组合物的层的方法。然后,通常可以通过对半固化状态的树脂进行热处理等使其完全固化从而得到印刷电路板。

[0264] 印刷电路板的制造中,根据需要为了电连接各导体层,进行导通孔和/或通孔等孔加工。孔加工通常使用机械钻孔、二氧化碳气体激光、UV激光、和YAG激光等来进行。

[0265] 进行该孔加工时,优选之后进行包括除钻污处理在内的粗糙化处理。需要说明的是,通常粗糙化处理包括溶胀工序、表面粗糙化、和胶渣溶解工序、以及中和工序。

[0266] 溶胀工序通过使用溶胀剂使绝缘层的表面溶胀而进行。作为溶胀剂,没有特别限定,优选:改善绝缘层的表面的润湿性、在接下来的表面粗糙化和胶渣溶解工序中使绝缘层的表面溶胀至促进氧化分解的程度者。作为溶胀剂,例如可列举出碱性溶液、和表面活性剂溶液等。

[0267] 表面粗糙化和胶渣溶解工序使用氧化剂来进行。作为氧化剂,例如可列举出碱性的高锰酸盐溶液等,优选高锰酸钾水溶液和高锰酸钠水溶液。上述氧化剂处理被称为湿式除钻污,但除了湿式除钻污之外,也可以将基于等离子体处理和UV处理的干式除钻污、基于抛光轮等的机械研磨、以及喷砂等其它公知的粗糙化处理适宜组合来实施。

[0268] 中和工序是用还原剂将前工序中使用的氧化剂中和的工序。作为还原剂,可列举出胺系还原剂,优选羟基胺硫酸盐水溶液、乙二胺四乙酸水溶液、和次氨基三乙酸水溶液等酸性水溶液。

[0269] 本实施方式中,设置导通孔和/或通孔后、或对导通孔和/或通孔内进行除钻污处理后,为了将各导体层电连接而优选进行金属镀覆处理。

[0270] 作为金属镀覆处理的方法,没有特别限定,可以适宜使用通常的印刷电路板的制造中的处理方法。金属镀覆处理的方法和镀覆中使用的试剂的种类没有特别限定,可以适宜使用通常的印刷电路板的制造中的处理方法和试剂。金属镀覆处理中使用的试剂也可以是市售品。

[0271] 作为金属镀覆处理方法,例如可列举出基于脱脂液的处理、基于软蚀刻液的处理、酸清洗、基于预浸液的处理、基于催化剂液的处理、基于促进剂溶液的处理、基于化学铜液的处理、酸清洗、和浸渍于硫酸铜液中并通入电流的处理。

[0272] 在包含树脂组合物的层形成导体层的金属镀覆工序例如通过如下方式而形成:在通过粗糙化处理形成了凹凸的包含树脂组合物的层表面利用组合了化学镀覆和电解镀覆的方法形成导体层;或者,仅利用化学镀覆形成导体层,从而形成。作为导体层,可以由铜、铝、镍、银、和金等金属、以及这些金属的合金等形成,但更优选铜。铜镀层可以利用组合了化学镀铜和电解镀铜的方法、形成与导体层相反图案的镀覆抗蚀剂,仅利用化学镀铜形成导体层。

[0273] 电路形成工序可列举出半加成法、全加成法、和消减法。其中,从形成微细布线图案的观点出发,优选半加成法。

[0274] 作为利用半加成法进行图案形成的方法,例如可列举出如下方法:在绝缘层表面通过化学镀覆等形成较薄的导体层后,使用镀覆抗蚀剂选择性地实施电解镀覆(图案镀覆),然后将镀覆抗蚀剂剥离,对整体进行适量蚀刻而形成布线图案。

[0275] 通过镀覆形成布线图案时,从改善绝缘层与导体层的密合强度的观点出发,优选在镀覆之后进行干燥工序。基于半加成法的图案形成中,将化学镀覆和电解镀覆组合来进行,但此时,在化学镀覆之后及电解镀覆之后,优选分别进行干燥。无电解后的干燥例如优选以80°C以上且180°C以下、10分钟以上且120分钟以下进行。电解镀覆后的干燥例如优选:以130°C以上且220°C以下、10分钟以上且120分钟以下进行。作为镀覆,优选铜镀。

[0276] 另外,在印刷电路板的表面存在绝缘层时,可以对该绝缘层进行表面处理,通过镀覆等设置导体层,使用该导体层形成图案电路。通过镀覆进行图案形成时,优选在进行镀覆处理之前对绝缘层表面进行粗糙化处理。

[0277] 作为积层法中的层叠方法,可以适宜地使用真空加压式层压机。在此情况下,优选对本实施方式的树脂片隔着橡胶等弹性体进行层叠的方法。作为层压条件,只要是本领域中通常使用的条件就没有特别限定,例如以70°C以上且140°C以下的温度、1kgf/cm²以上且11kgf/cm²以下的接触压力、以及20hPa以下的减压气氛下进行。层压工序之后,也可以通过基于金属板的热压制,进行经层压的粘接薄膜的平滑化。上述层压工序和平滑化工序可以利用市售的真空加压式层压机连续地进行。层压工序之后或平滑化工序之后,可以进行热固化工序。热固化工序对树脂组合物进行完全固化。热固化条件根据树脂组合物的种类等而不同,但通常固化温度为170°C以上且190°C以下、和固化时间为15分钟以上且60分钟以下。

[0278] 另外,未使用覆金属箔层叠板时,也可以在本实施方式的树脂片中的包含树脂组合物的层形成成为电路的导体层来制作印刷电路板。此时,导体层的形成也可以使用化学镀覆的方法。

[0279] [多层印刷电路板(多层芯基板)]

[0280] 本实施方式中,也可以在印刷电路板上进一步层叠绝缘层和/或导体层而得到多层印刷电路板。在多层印刷电路板的内层可以具有电路基板。本实施方式的多层印刷电路板通过使用树脂片,从而翘曲充分降低、包含固化物的层中不易产生裂纹而不易发生包含固化物的层的破裂、具有优异的耐热性和高剥离强度。

[0281] 层叠的方法没有特别限定,可以使用通常的印刷电路板的层叠成型中通常所使用的方法。作为层叠方法,例如可列举出多级压制、多级真空压制、层压机、真空层压机、和高压釜成型机等。层叠例如以100°C以上且300°C以下的温度、0.1kgf/cm²以上且100kgf/cm²以下(约9.8kPa以上且约9.8MPa以下)的压力、30秒以上且5小时以下的加热时间适宜选择来进行。另外,根据需要例如可以以150°C以上且300°C以下的温度范围进行后固化,调整固化度。

[0282] [多层印刷电路板(多层无芯基板)]

[0283] 本实施方式中,也可以将本实施方式的树脂片用于多层印刷电路板。多层印刷电路板例如可列举出如下形态,其具有:包含第一绝缘层和层叠于第一绝缘层的一面侧的1个或多个第二绝缘层的多个绝缘层;及包含配置于多个绝缘层的各层之间的第一导体层以及配置于多个绝缘层的最外层的表面的第二导体层的多个导体层,第一绝缘层和前述第二绝缘层分别为由本实施方式的树脂片中的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

[0284] 多层印刷电路板例如可列举出仅在第一绝缘层的一个方向层叠第二绝缘层的、所谓的无芯类型的多层印刷电路板(多层无芯基板)。本实施方式中,由于使用由本实施方式的树脂片中的树脂组合物的固化物形成的绝缘层,因此多层印刷电路板的翘曲充分降低,包含固化物的层中不易产生裂纹因而不易发生包含固化物的层的破裂,具有优异的耐热性和高剥离强度。因此,本实施方式中,可以有效地用作半导体封装用多层无芯基板。

[0285] 实施例

[0286] 以下使用实施例、和比较例对本发明进行进一步说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

[0287] (铜箔的评价)

[0288] (算术平均粗糙度)

[0289] 利用形状测定显微镜(激光显微镜、KEYENCE CORPORATION制VK-X210(商品名))对铜箔面以物镜倍率150倍(15型监视器上倍率:3000倍)进行拍摄。接着,通过图像处理求出从拍摄的图像中随机选择的长度90 μm 的直线上的高度分布,计算出算术平均粗糙度(Ra)。

[0290] [合成例1]

[0291] 按以下的步骤合成 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(SN495VCN)并使用。将 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:包含萘酚芳烷基的重复单元数n为1以上且5以下者。)0.47摩尔(OH基换算)溶解于氯仿500mL中,在该溶液中添加三乙胺0.7摩尔(溶液1)。边将温度保持在-10 $^{\circ}\text{C}$,边在溶解有0.93摩尔的氯化氰的氯仿溶液300g中用1.5小时滴加上述溶液1,滴加结束后,搅拌30分钟。然后,进而在反应器内滴加0.1摩尔的三乙胺和氯仿30g的混合溶液,搅拌30分钟使反应完成。从反应液中滤除副产的三乙胺的盐酸盐后,用0.1N盐酸500mL清洗得到的滤液后,重复4次用水500mL进行的清洗。将其用硫酸钠干燥后,在75 $^{\circ}\text{C}$ 下进行减压干固,进而在90 $^{\circ}\text{C}$ 下进行减压脱气,由此得到褐色固体的由上述式(1a)所示的 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(式中的R^{1c}全部为氢原子,重复单元数n1为1以上且5以下。)。通过红外吸收光谱对得到的 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物进行分析,结果在2264 cm^{-1} 附近观察到氰酸酯基的吸收。

[0292] [实施例1]

[0293] 配混(混合)联苯芳烷基型酚类化合物(KAYAHARD(注册商标)GPH-103(商品名)、日本化药株式会社制、羟基当量:231g/eq.、由上述式(2c)表示、式中的R^{2b}全部为氢原子,重复单元数m1为1以上且6以下)36质量份、联苯芳烷基型环氧树脂(NC-3000FH(商品名)、环氧当量:320g/eq.、日本化药株式会社制、由上述式(3b)表示、重复单元数ka为1以上且6以下)39质量份、萘芳烷基型环氧树脂(HP-9900(商品名)、环氧当量:274g/eq.、DIC株式会社制、由上述式(3c)表示、重复单元数ky为1以上且10以下)7质量份、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷(BMI-70(商品名)、K·I Chemical Industry Co.,LTD.制)18质量份、湿润分散剂1(DISPERBYK(注册商标)-161(商品名)、BYK Japan KK.制)1质量份、湿润分散剂2(DISPERBYK(注册商标)-111(商品名)、BYK Japan KK.制)2质量份、硅烷偶联剂(KBM-403(商品名)、信越化学株式会社制)1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(东京化成工业株式会社制)0.5质量份,然后用甲乙酮进行稀释而得到清漆(树脂组合物)。将该清漆(树脂组合物)用甲乙酮进行稀释,利用棒涂机涂布于350mm \times 250mm \times 12 μm 厚的铜箔(算术平均粗糙度(Ra):0.5 μm 、3EC-M2S-VLP(商品名)、三井金属矿业株式会社制)的消光面侧,在130 $^{\circ}\text{C}$ 下进行5分钟加热干燥,由此得到包含树脂组合物的层的厚度为5 μm 的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。另外,同样地制备清漆(树脂组合物),使用该清漆,得到包含树脂组合物的层的厚度为20 μm 的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。

[0294] [实施例2]

[0295] 实施例1中,进而加入浆料二氧化硅(SC2050-MB(商品名)、平均粒径0.7 μm 、ADMATECHS CO.,LTD.制)40质量份而得到清漆(树脂组合物),除此以外,与实施例1同样地得到包含树脂组合物的层的厚度为5 μm 或20 μm 的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。

[0296] [实施例3]

[0297] 实施例1中,将联苯芳烷基型环氧树脂(NC-3000FH(商品名))的配混量从39质量份

变更为19质量份,配混亚萘基醚型环氧树脂(HP-6000(商品名)、环氧当量:250g/eq.、DIC株式会社制、由上述式(3g)表示、式中的R^{3b}全部为氢原子,重复单元数k1为2)20质量份,除此以外与实施例1同样地得到包含树脂组合物的层的厚度为5 μ m或20 μ m的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。

[0298] [实施例4]

[0299] 配混(混合)利用合成例1中记载的方法合成的 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(氰酸酯当量:261g/eq.)34质量份、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷(BMI-70(商品名、K·I Chemical Industry Co.,LTD.制))5质量份、联苯芳烷基型环氧树脂(NC-3000FH(商品名))15质量份、亚萘基醚型环氧树脂(HP-6000(商品名))5质量份、双环戊二烯型环氧树脂(EPICRON(注册商标)HP-7200L(商品名)、环氧当量:249g/eq.、DIC株式会社制)26质量份、包含双酚A型结构单元和烃系结构单元的环氧树脂(EPICLON(注册商标)EXA-4816(商品名)、DIC株式会社制、环氧当量:403g/eq.、由上述式(3j)表示)15质量份、湿润分散剂1(DISPERBYK(注册商标)-161(商品名))1质量份、湿润分散剂2(DISPERBYK(注册商标)-111(商品名))2质量份、硅烷偶联剂(KBM-403(商品名))1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(东京化成工业株式会社制)0.5质量份,然后用甲乙酮进行稀释而得到清漆(树脂组合物)。将该清漆(树脂组合物)用甲乙酮进行稀释,利用棒涂机涂布于350mm \times 250mm \times 12 μ m厚的铜箔(3EC-M2S-VLP(商品名))的消光面侧,在130 $^{\circ}$ C下进行5分钟加热干燥,由此得到绝缘性树脂层的厚度为5 μ m的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。另外,同样地制备清漆(树脂组合物),使用该清漆,得到包含树脂组合物的层的厚度为20 μ m的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。

[0300] [比较例1]

[0301] 实施例1中,进而加入浆料二氧化硅(SC2050-MB(商品名)、平均粒径0.7 μ m)80质量份而得到清漆(树脂组合物),除此以外与实施例1同样地得到包含树脂组合物的层的厚度为5 μ m或20 μ m的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。

[0302] [比较例2]

[0303] 配混(混合)利用合成例1中记载的方法合成的 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(氰酸酯当量:261g/eq.)40质量份、聚苯基甲烷马来酰亚胺化合物(BMI-2300(商品名))20质量份、亚萘基醚型环氧树脂(HP-6000(商品名))40质量份、湿润分散剂1(DISPERBYK(注册商标)-161(商品名))1质量份、湿润分散剂2(DISPERBYK(注册商标)-111(商品名))2质量份、硅烷偶联剂(KBM-403(商品名))1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(东京化成工业株式会社制)0.5质量份,然后用甲乙酮进行稀释而得到清漆(树脂组合物)。将该清漆(树脂组合物)用甲乙酮进行稀释,利用棒涂机涂布于350mm \times 250mm \times 12 μ m厚的铜箔(3EC-M2S-VLP(商品名))的消光面侧,在130 $^{\circ}$ C下进行5分钟加热干燥,由此得到包含树脂组合物的层的厚度为5 μ m的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。另外,同样地制备清漆(树脂组合物),使用该清漆,得到包含树脂组合物的层的厚度为20 μ m的、具有包含树脂组合物的B阶化的层的树脂片。

[0304] [比较例3]

[0305] 配混(混合)利用合成例1中记载的方法合成的 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(氰酸酯当量:261g/eq.)5质量份、聚苯基甲烷马来酰亚胺化合物(BMI-2300(商品名))50质量

份、联苯芳烷基型环氧树脂 (NC-3000FH (商品名)) 10 质量份、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物 (BANI-M (商品名)、丸善石油化学株式会社制) 35 质量份、湿润分散剂 1 (DISPERBYK (注册商标)-161 (商品名)) 1 质量份、湿润分散剂 2 (DISPERBYK (注册商标)-111 (商品名)) 2 质量份、硅烷偶联剂 (KBM-403 (商品名)) 1 质量份、2,4,5-三苯基咪唑 (东京化成工业株式会社制) 0.5 质量份,然后用甲乙酮进行稀释而得到清漆 (树脂组合物)。将该清漆 (树脂组合物) 用甲乙酮进行稀释,利用棒涂机涂布于 $350\text{mm} \times 250\text{mm} \times 12\mu\text{m}$ 厚的铜箔 (3EC-M2S-VLP (商品名)) 的消光面侧,在 130°C 下进行 5 分钟加热干燥,由此得到包含树脂组合物的层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 的、具有包含树脂组合物的 B 阶化的层的树脂片。另外,同样地制备清漆 (树脂组合物),使用该清漆,得到包含树脂组合物的层的厚度为 $20\mu\text{m}$ 的、具有包含树脂组合物的 B 阶化的层的树脂片。

[0306] (物性测定评价)

[0307] 使用实施例 1~4 和比较例 1~3 中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 的树脂片,按照以下的各项目中记载的步骤制作物性测定评价用的样品,对维氏硬度、翘曲量、裂纹长度、耐热性、和铜箔剥离强度进行测定评价。将实施例和比较例的结果一并示于表 1。

[0308] (维氏硬度 (HV0.01))

[0309] 首先,使用覆铜层叠板 1 (HL832NSR (商品名) T/T 0.1mmt、三菱瓦斯化学株式会社制),对该覆铜层叠板 1 中的一面的铜箔进行蚀刻,得到未覆层板。接着,使用实施例 1 中得到的、1 张包含树脂组合物的层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 的树脂片,将该树脂片的包含树脂组合物的层重叠配置于未覆层板的树脂面,在压力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、和温度 220°C 下进行 120 分钟的层叠成型 (热固化),得到在两面具有铜箔的覆铜层叠板 2 (尺寸: $297\text{mm} \times 210\text{mm}$)。接着,通过蚀刻从得到的覆铜层叠板 2 上的两面均去除铜箔,得到试验片 (固化物)。将该试验片置于载玻片上,利用氰基丙烯酸酯系瞬时粘合剂 (Aron Alpha (注册商标) 201 (商品名)、东亚合成株式会社制) 将试验片固定于载玻片上。利用微型维氏硬度计 (HMV-G (商品名)、株式会社岛津制作所制、载荷 0.01kgf 、保持时间 10 秒),对于该试验片的表面的任意 7 个部位,分别测定维氏硬度,计算出其平均值。

[0310] 对于实施例 2~4 和比较例 1~3 中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 的树脂片,也同样地分别测定维氏硬度。

[0311] (翘曲量:双金属法)

[0312] 首先,使用覆铜层叠板 1 (HL832NSR (商品名) T/T 0.1mmt、三菱瓦斯化学株式会社制),对该覆铜层叠板 1 中的一面的铜箔进行蚀刻,得到未覆层板。接着,使用实施例 1 中得到的、1 张包含树脂组合物的层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 的树脂片,将该树脂片的包含树脂组合物的层重叠配置于未覆层板的树脂面,在压力 $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、和温度 220°C 下进行 120 分钟的层叠成型 (热固化),得到在两面具有铜箔的覆铜层叠板 2 (尺寸: $297\text{mm} \times 210\text{mm}$)。接着,通过蚀刻从得到的覆铜层叠板 2 上的两面均去除铜箔,得到层叠板。然后,用磁石将层叠板的短边方向的一端粘贴与平面垂直的面,与平面平行地使用直尺 (金标尺),测量垂直的面与层叠板之间的距离。需要说明的是,层叠板中,将来自覆铜层叠板 1 的树脂面粘贴在垂直的面上。在层叠板中的 4 个边的中央位置与 4 个角的总计 8 个位置进行长度测量。由这些长度测量值计算出平均值,将其平均值作为基于双金属法的“翘曲量”。将翘曲量低于 10mm 的情况设为“AA”、除

此以外设为“CC”。

[0313] 对于实施例2~4和比较例1~3中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为5 μm 的树脂片,也同样地分别测定翘曲量,进行评价。

[0314] (裂纹长度)

[0315] 使用1张实施例1中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为20 μm 的树脂片,将该树脂片的包含树脂组合物的层重叠配置于铜箔(3EC-M2S-VLP(商品名)、厚度12 μm 、三井金属矿业株式会社制),在压力30 kgf/cm^2 、和温度220 $^{\circ}\text{C}$ 下进行120分钟的层叠成型(热固化),得到覆铜层叠板。通过蚀刻从得到的覆铜层叠板上的两面均去除铜箔,得到试验片(固化物)。将该试验片置于载玻片上,用微型维氏硬度计(HMV-G(商品名)、株式会社岛津制作所制、载荷2 kgf 、保持时间15秒)对10个位置施加负荷。对于该10个位置,确认有无十字形的裂缝(裂纹),发生裂缝时,分别测量裂缝的纵向和横向的长度。未观察到裂缝时,将裂缝的长度设为0。基于10个位置中纵向和横向这两者的长度,计算出裂缝长度的平均值,将该平均值为200 μm 以下的情况设为“AA”,除此以外设为“CC”。

[0316] 对于实施例2~4和比较例1~3中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为20 μm 的树脂片,也同样地分别测定裂缝的长度的平均值,进行评价。

[0317] (耐热性)

[0318] 首先,使用覆铜层叠板1(HL832NSR(商品名)T/T 0.8 mm t、三菱瓦斯化学株式会社制),对该覆铜层叠板1中的两侧的铜箔面进行1~3 μm 左右蚀刻(内层粗糙化处理、CZ-8100(商品名)、MEC COMPANY LTD.制)。然后,在其两侧的每一侧,以实施例1中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为5 μm 的树脂片中的、包含树脂组合物的层面为内侧的方式进行配置,在压力30 kgf/cm^2 、温度220 $^{\circ}\text{C}$ 下进行120分钟的层叠成型(热固化),得到覆铜层叠板2。将得到的覆铜层叠板2切割(小型化)成尺寸50 $\text{mm}\times 50\text{mm}$,得到测定用样品。对于得到的样品,作为预处理,在120 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽中放置1小时后,在260 $^{\circ}\text{C}$ 的焊料槽中浸渍30秒,由此进行耐热性的评价。经过30秒后,对于覆铜层叠板1的每个表面,确认是否发生覆铜层叠板1的表面的铜箔与树脂片中的包含树脂组合物的层的固化物层之间的层间的分层。将两个面均未发生分层的情况设为“AA”,将在任意面发生了分层的情况设为“CC”。

[0319] 对于实施例2~4和比较例1~3中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为5 μm 的树脂片,也同样地分别确认是否发生了分层,评价了耐热性。

[0320] (铜箔剥离强度)

[0321] 首先,使用覆铜层叠板1(HL832NSR(商品名)T/T 0.1 mm t、三菱瓦斯化学株式会社制),对该覆铜层叠板1中的两侧的铜箔面进行1~3 μm 左右蚀刻(内层粗糙化处理、CZ-8100(商品名)、MEC COMPANY LTD.制)。然后,在其两侧的每一侧以实施例1中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为5 μm 的树脂片中的、包含树脂组合物的层面为内侧的方式进行配置,在压力30 kgf/cm^2 、温度220 $^{\circ}\text{C}$ 下进行120分钟的层叠成型(热固化),得到覆铜层叠板2。使用得到的覆铜层叠板2,依据JIS C6481,在一侧的外层对任意3个位置测定铜箔在常态下的剥离强度(kgf/cm)。另外,对于另一侧的外层,也同样地在任意3个位置测定铜箔在常态下的剥离强度(kgf/cm)。由它们的剥离强度的值(6个点)计算出平均值,将该平均值作为铜箔剥离强度。

[0322] 对于实施例2~4和比较例1~3中得到的、包含树脂组合物的层的厚度为5 μm 的树

脂片,也同样地计算出铜箔剥离强度(平均值)。

[0323] [表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
维氏硬度(HV: 0.01)	15.2	18.2	14.5	14.9	22.2	14.7	19.1
翘曲量	AA	AA	AA	AA	AA	CC	CC
裂纹长度	AA	AA	AA	AA	CC	CC	CC
耐热性	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
铜箔剥离强度(kgf/cm)	0.71	0.60	0.94	0.86	0.40	0.75	0.63

[0324]

[0325] 本申请基于2019年12月17日申请的日本专利申请(特愿2019-227427),将其内容作为参照引用至此。

[0326] 产业上的可利用性

[0327] 本实施方式的树脂片例如可适宜用于层叠板、覆金属箔层叠板、印刷电路板、和多层印刷电路板。