



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114381120 A

(43) 申请公布日 2022.04.22

(21) 申请号 202111152928.8

H05K 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.29

(30) 优先权数据

2020-168490 2020.10.05 JP

(71) 申请人 味之素株式会社

地址 日本东京都中央区京桥一丁目15-1

(72) 发明人 鹤井一彦 冈崎大地

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 鲁炜 初明明

(51) Int. Cl.

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书39页

(54) 发明名称

树脂组合物

(57) 摘要

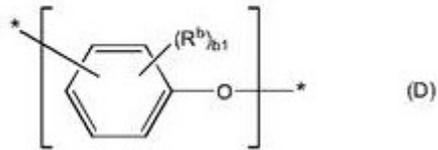
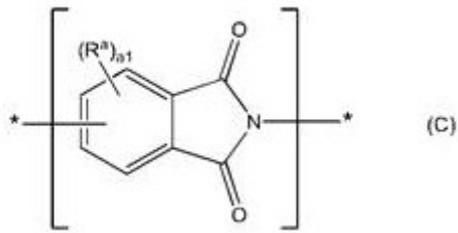
本发明涉及树脂组合物。本发明的课题是即使通过等离子体处理形成通孔和沟槽,也可以抑制通孔或沟槽的侧面和底面的凹凸,能够提高加工速度,并且可以得到韧性和绝缘可靠性优异的固化物的树脂组合物等的提供。解决方案是下述树脂组合物,其是含有(A)环氧树脂、(B)平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下的无机填充材料、(C)具有下述式(C)所示的酰亚胺骨架的树脂、和(D)具有下述式(D)所示的亚苯基醚骨架的树脂的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(B)成分的含量为69质量%以下,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(C)成分的含量为1质量%以上且15质量%以下。

1. 树脂组合物,其含有:

- (A) 环氧树脂、
- (B) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的无机填充材料、
- (C) 具有下述式 (C) 所示的酰亚胺骨架的树脂、和
- (D) 具有下述式 (D) 所示的亚苯基醚骨架的树脂;

将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时, (B) 成分的含量为69质量%以下,
将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时, (C) 成分的含量为1质量%以上且15质量%以下,

[化1]



式 (C) 中, R^a 各自独立地表示卤素原子、氰基、硝基、或 $-X^{13}-R^{13}$,
 X^{13} 各自独立地表示单键、 $-NR^{13'}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{13'}CO-$ 、 $-CONR^{13'}$ 、 $-OCO-$ 、
或 $-COO-$,

R^{13} 各自独立地表示取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基,

$R^{13'}$ 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基;

a_1 表示0~3的整数;*表示键合部位;

式 (D) 中, R^b 各自独立地表示取代基;

b_1 表示0~4的整数;*表示键合部位。

2. 权利要求1所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时, (D) 成分的含量为5质量%以上且10质量%以下。

3. 权利要求1所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时, (C) 成分与 (D) 成分的总含量为10质量%以上且25质量%以下。

4. 权利要求1所述的树脂组合物,其中,树脂组合物的最低熔融粘度为5000泊以下。

5. 权利要求1所述的树脂组合物,其用于在印刷配线板的绝缘层通过等离子体处理形成通孔或沟槽。

6. 树脂片材,其包含支撑体和设置于该支撑体上的包含权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物的树脂组合物层。

7. 印刷配线板,其包含通过权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

8. 半导体装置,其包含权利要求7所述的印刷配线板。

9.印刷配线板的制造方法,其包括:

在内层回路基板上形成包含权利要求1~5中任一项所述的树脂组合物的固化物的绝缘层的步骤、和

在绝缘层的表面进行等离子体处理而形成通孔或沟槽的步骤。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物。进一步还涉及使用树脂组合物的树脂片材、印刷配线板、半导体装置、以及印刷配线板的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,在印刷配线板中,増层(ビルドアップ)层被多层化,要求配线的微细化和高密度化。増层通过将绝缘层和导体层交替堆叠的増层方式而形成,在利用増层方式的制造方法中,绝缘层一般通过使树脂组合物热固化而形成。

[0003] 适于内层回路基板的绝缘层形成的树脂组合物的提案,例如,包括专利文献1中记载的树脂组合物在内已经提出了数量众多的方案。

[0004] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本特开2017-59779号公报。

发明内容

[0005] 发明要解决的课题

另外,在制造印刷配线板时,有时在绝缘层形成通孔或沟槽。“通孔”通常表示贯通绝缘层的孔。此外,“沟槽”通常表示不贯通绝缘层的沟。作为形成通孔或沟槽的方法,可考虑使用激光的方法。

[0006] 但是,在使用激光的方法中,由于一个一个地形成通孔或沟槽,因此形成需要时间。此外,在使用激光的方法中,难以减小通孔和沟槽的开口径。因此,作为能够同时形成多个通孔或沟槽、而且能够减小通孔和沟槽的开口径的方法,本发明人着眼于等离子体处理。但是,本发明人进行研究的发现,若通过使用等离子体处理来形成通孔,则由于在通孔的侧面和底面挖出树脂成分的固化物和无机填充材料,因而产生凹凸,形成不均匀的面。此外,等离子体处理的加工速度有时也比使用激光的情形慢。特别地,在用于得到韧性和绝缘可靠性优异的绝缘层的树脂组合物中,使用等离子体处理时的凹凸发生的抑制和加工速度的提高特别困难。

[0007] 本发明的课题在于提供即使通过等离子体处理形成通孔和沟槽,也可以抑制通孔或沟槽的侧面和底面的凹凸发生,能够提高加工速度,并且可得到韧性和绝缘可靠性优异的固化物的树脂组合物、使用树脂组合物的树脂片材、印刷配线板、半导体装置、以及印刷配线板的制造方法。

[0008] 用于解决课题的手段

本发明人为了解决前述课题而进行了深入研究,结果发现,通过在树脂组合物中组合含有环氧树脂、规定量的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的无机填充材料、规定量的具有式(C)所示的酰亚胺骨架的树脂、以及具有式(D)所示的亚苯基醚骨架的树脂,即使通过等离子体处理形成通孔或沟槽,也能够抑制通孔或沟槽的侧面和底面的凹凸发生,能够提高加工速

度,并且可以提高韧性和绝缘可靠性,从而完成了本发明。

[0009] 即,本发明包含下述内容。

[0010] [1] 树脂组合物,其含有:

(A) 环氧树脂、

(B) 平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以下的无机填充材料、

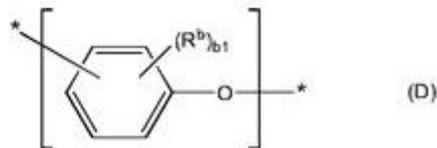
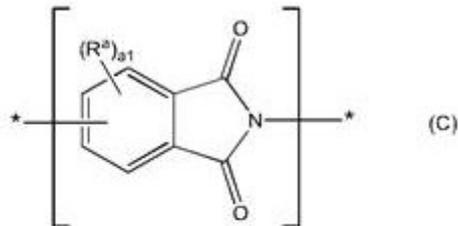
(C) 具有下述式(C)所示的酰亚胺骨架的树脂、和

(D) 具有下述式(D)所示的亚苯基醚骨架的树脂;

将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(B)成分的含量为69质量%以下,

将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(C)成分的含量为1质量%以上且15质量%以下,

[化1]



式(C)中, R^a 各自独立地表示卤素原子、氰基、硝基、或 $-X^{13}-R^{13}$,

X^{13} 各自独立地表示单键、 $-\text{NR}^{13'}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}^{13'}\text{CO}-$ 、 $-\text{CONR}^{13'}$ 、 $-\text{OCO}-$ 、或 $-\text{COO}-$,

R^{13} 各自独立地表示取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基,

$R^{13'}$ 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基;

a_1 表示0~3的整数;*表示键合部位;

式(D)中, R^b 各自独立地表示取代基;

b_1 表示0~4的整数;*表示键合部位。

[0011] [2] [1]所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(D)成分的含量为5质量%以上且10质量%以下。

[0012] [3] [1]或[2]所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(C)成分与(D)成分的总含量为10质量%以上且25质量%以下。

[0013] [4] [1]~[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,树脂组合物的最低熔融粘度为5000泊以下。

[0014] [5] [1]~[4]中任一项所述的树脂组合物,其用于在印刷配线板的绝缘层通过等离子体处理形成通孔或沟槽。

[0015] [6] 树脂片材,其包含支撑体和设置于该支撑体上的包含[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物的树脂组合物层。

[0016] [7] 印刷配线板,其包含通过[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

[0017] [8] 半导体装置,其包含[7]所述的印刷配线板。

[0018] [9] 印刷配线板的制造方法,其包括:

在内层回路基板上形成包含[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物的固化物的绝缘层的步骤、和

在绝缘层的表面进行等离子体处理而形成通孔或沟槽的步骤。

[0019] 发明效果

根据本发明,可以提供即使通过等离子体处理形成通孔和沟槽,也可以抑制通孔或沟槽的侧面和底面的凹凸发生,能够提高加工速度,并且可得到韧性和绝缘可靠性优异的固化物的树脂组合、使用树脂组合物的树脂片材、印刷配线板、半导体装置、以及印刷配线板的制造方法。

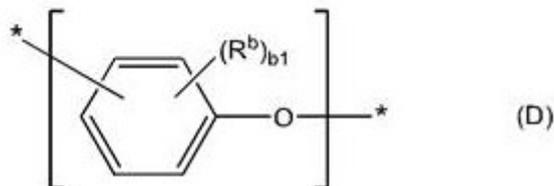
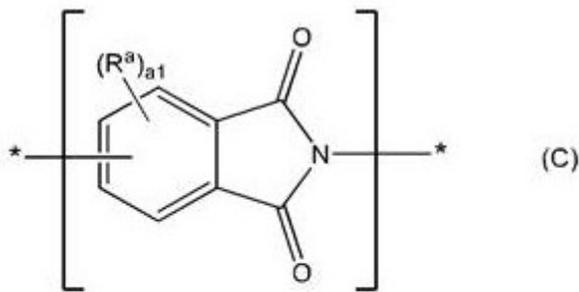
具体实施方式

[0020] 以下,示出实施方式和例示物对本发明进行详细说明。其中,本发明并不限于以下列举的实施方式和例示物,可以在不脱离本发明的权利要求书及其等同范围的范围内任选改变而实施。

[0021] [树脂组合物]

本发明的树脂组合物是含有(A)环氧树脂、(B)平均粒径为0.1 μ m以下的无机填充材料、(C)具有下述式(C)所示的酰亚胺骨架的树脂、和(D)具有下述式(D)所示的亚苯基醚骨架的树脂的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(B)成分的含量为69质量%以下,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(C)成分的含量为1质量%以上且15质量%以下。

[0022] [化2]



式(C)中, R^a 各自独立地表示卤素原子、氰基、硝基、或 $-X^{13}-R^{13}$,

X^{13} 各自独立地表示单键、 $-NR^{13}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{13}CO-$ 、 $-CONR^{13}-$ 、 $-OCO-$ 、或 $-COO-$,

R^{13} 各自独立地表示取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基，

$R^{13'}$ 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基；

a_1 表示0~3的整数；*表示键合部位；

式(D)中， R^b 各自独立地表示取代基；

b_1 表示0~4的整数；*表示键合部位。

[0023] 本发明中，通过含有(A)成分、特定量的(B)成分、特定量的(C)成分、和(D)成分，可以得到能够实现下述固化物的树脂组合物，该固化物即使通过等离子体处理形成通孔和沟槽，也可以抑制通孔或沟槽的侧面和底面的凹凸发生，能够提高加工速度。即，本发明中可得到能够获得等离子体加工性优异的固化物的树脂组合物。此外，根据本发明可得到能够获得韧性和绝缘可靠性优异的固化物的树脂组合物。进一步，通常前述树脂组合物的最低熔融粘度低。进一步，根据前述树脂组合物，通常还可以得到图案嵌入性和平坦性优异的固化物。

[0024] 本发明的树脂组合物还可以进一步包含与(A)~(D)成分组合的任意的成分。作为任意的成分，可举出例如，(E)固化剂、(F)固化促进剂和(G)其它添加剂等。以下，对本发明的树脂组合物所含的各成分进行详细说明。

[0025] <(A)环氧树脂>

树脂组合物包含(A)环氧树脂作为(A)成分。作为(A)环氧树脂，可举出例如，联二甲酚型环氧树脂、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AF型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、叔丁基邻苯二酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、线性脂肪族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环式环氧树脂、杂环式环氧树脂、含螺环的环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、萘醌型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂等。其中，作为(A)成分，从显著获得本发明的效果的观点出发，更优选为选自联二甲酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘醌型环氧树脂和环己烷型环氧树脂中的1种以上，进一步优选包含联二甲酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘醌型环氧树脂和环己烷型环氧树脂。环氧树脂可以单独使用1种，也可以组合2种以上使用。

[0026] 树脂组合物优选包含1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂作为(A)环氧树脂。从显著获得本发明的期望效果的观点出发，相对于(A)环氧树脂的不挥发成分100质量%，1分子中具有2个以上环氧基的环氧树脂的比例优选为50质量%以上、更优选为60质量%以上、特别优选为70质量%以上。

[0027] 环氧树脂有温度20℃下为液状的环氧树脂(以下有时称为“液状环氧树脂”)和温度20℃下为固体状的环氧树脂(以下有时称为“固体状环氧树脂”)。树脂组合物中，作为(A)环氧树脂，可以使用液状环氧树脂，也可以使用固体状环氧树脂，还可以将液状环氧树脂和固体状环氧树脂组合使用，但从显著获得本发明的效果的观点出发，优选将液状环氧树脂和固体状环氧树脂组合使用。

[0028] 作为液状环氧树脂，优选为1分子中具有2个以上环氧基的液状环氧树脂。

[0029] 作为液状环氧树脂，优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、萘型环氧树脂；缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧

树脂、具有酯骨架的脂环式环氧树脂等脂环式环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、和具有丁二烯结构的环氧树脂,更优选为环己烷型环氧树脂。

[0030] 作为液状环氧树脂的具体例,可举出:DIC公司制的“HP4032”、“HP4032D”、“HP4032SS”(萘型环氧树脂);三菱化学公司制的“828US”、“jER828EL”、“825”、“Epikote 828EL”(双酚A型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER807”、“1750”(双酚F型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER152”(苯酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学公司制的“630”、“630LSD”(缩水甘油胺型环氧树脂);日铁化学&材料公司制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂的混合品);Nagase ChemteX公司制的“EX-721”(缩水甘油酯型环氧树脂);Daicel公司制的“Celloxide 2021P”(具有酯骨架的脂环式环氧树脂);Daicel公司制的“PB-3600”(具有丁二烯结构的环氧树脂);日铁化学&材料公司制的“ZX1658”、“ZX1658GS”(液状1,4-缩水甘油基环己烷型环氧树脂)等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0031] 作为固体状环氧树脂,优选为1分子中具有3个以上环氧基的固体状环氧树脂,更优选为1分子中具有3个以上环氧基的芳香族系的固体状环氧树脂。

[0032] 作为固体状环氧树脂,优选为联二甲酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘型4官能环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂,更优选为联二甲酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、和萘醚型环氧树脂。

[0033] 作为固体状环氧树脂的具体例,可举出:DIC公司制的“HP4032H”(萘型环氧树脂);DIC公司制的“HP-4700”、“HP-4710”(萘型4官能环氧树脂);DIC公司制的“N-690”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂);DIC公司制的“N-695”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂);DIC公司制的“HP-7200”、“HP-7200HH”、“HP-7200H”(双环戊二烯型环氧树脂);DIC公司制的“EXA-7311”、“EXA-7311-G3”、“EXA-7311-G4”、“EXA-7311-G4S”、“HP6000”、“HP6000L”(萘醚型环氧树脂);日本化药公司制的“EPPN-502H”(三酚型环氧树脂);日本化药公司制的“NC7000L”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂);日本化药公司制的“NC3000H”、“NC3000”、“NC3000L”、“NC3100”(联苯型环氧树脂);日铁化学&材料公司制的“ESN475V”(萘酚型环氧树脂);日铁化学&材料公司制的“ESN485”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX4000H”、“YX4000”、“YL6121”(联苯型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX4000HK”(联二甲酚型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX8800”(蒽型环氧树脂);大阪瓦斯化学公司制的“PG-100”、“CG-500”;三菱化学公司制的“YL7760”(双酚AF型环氧树脂);三菱化学公司制的“YL7800”(芴型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER1010”(固体状双酚A型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER1031S”(四苯基乙烷型环氧树脂)等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0034] 作为(A)环氧树脂,组合使用液状环氧树脂和固体状环氧树脂时,它们的量比(液状环氧树脂:固体状环氧树脂)以质量比计优选为1:0.01~1:20,更优选为1:1~1:15,特别优选为1:1~1:10。通过液状环氧树脂与固体状环氧树脂的量比在该范围,可以获得本发明的期望效果。进一步,以树脂片材的形态使用时,通常还提供适度的粘附性。此外,以树脂片材的形态使用时,通常还可得到充分的可挠性,操作性提高。进一步,通常还可以得到具有

充分的断裂强度的固化物。

[0035] (A) 环氧树脂的环氧当量优选为50g/eq~5000g/eq、更优选为50g/eq~3000g/eq、进一步优选为80g/eq~2000g/eq、进一步更优选为110g/eq~1000g/eq。通过为该范围,树脂组合物的固化物的交联密度变得充分,可以提供表面粗糙度小的绝缘层。环氧当量是包含1当量的环氧基的树脂的质量。该环氧当量可依照JIS K7236来测定。

[0036] (A) 环氧树脂的重均分子量(Mw),从显著获得本发明的期望效果的观点出发,优选为100~5000、更优选为250~3000、进一步优选为400~1500。

[0037] 树脂的重均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)法以聚苯乙烯换算的值的值的形式测定。

[0038] (A) 环氧树脂的含量,从获得显示出良好的机械强度、绝缘可靠性的固化物的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上。环氧树脂的含量的上限,从显著获得本发明的期望效果的观点出发,优选为30质量%以下、更优选为25质量%以下、特别优选为20质量%以下。应予说明,本发明中,树脂组合物中的各成分的含量若无另外说明,则是将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时的值。

[0039] <(B) 平均粒径为0.1 μ m以下的无机填充材料>

树脂组合物含有(B) 平均粒径为0.1 μ m以下的无机填充材料作为(B) 成分。在通过等离子体处理形成通孔和沟槽时,通过利用规定气体的等离子体照射对树脂成分的固化物进行蚀刻,即使(B) 成分被挖出,由于(B) 成分的平均粒径为0.1 μ m以下,因而也可以减小通孔底面和侧壁的凹凸(深度和长度),可以抑制侧壁和底面形成不均匀的面。结果,可以使导体层的厚度均匀,可以提高平坦性。除非另有说明,否则“树脂成分”是指树脂组合物所含的不挥发成分中的无机填充材料之外的成分。

[0040] 从提高等离子体加工性的观点出发,(B) 成分的平均粒径为0.1 μ m以下,优选为0.09 μ m以下,更优选为0.08 μ m以下,优选为0.01 μ m以上,更优选为0.02 μ m以上,进一步优选为0.03 μ m以上。

[0041] (B) 成分的平均粒径可以通过基于米氏(Mie) 散射理论的激光衍射·散射法来测定。具体地,可以通过激光衍射散射式粒径分布测定装置,以体积为基准制作无机填充材料的粒径分布,将其中值直径设为平均粒径,从而来测定。测定样品可以使用将无机填充材料100mg、甲乙酮10g称取至小瓶中以超声波分散10分钟而得的样品。对测定样品使用激光衍射式粒径分布测定装置,将使用光源波长设为蓝色和红色,以流动池方式测定(B) 成分的体积基准的粒径分布,由所得的粒径分布可以算出作为中值直径的平均粒径。作为激光衍射式粒径分布测定装置,可举出例如堀场制作所公司制“LA-960”等。

[0042] 从使树脂组合物的最低熔融粘度良好的观点、以及使固化物的平坦性、韧性和等离子体加工性提高的观点出发,在将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(B) 成分的含量为69质量%以下,优选为64质量%以下,更优选为63质量%以下。下限优选为30质量%以上、更优选为35质量%以上、进一步优选为40质量%以上、50质量%以上、60质量%以上。

[0043] 作为(B) 无机填充材料的材料,使用无机化合物。作为无机填充材料的材料的实例,可举出:二氧化硅、氧化铝、硅酸铝、玻璃、堇青石、氧化硅、硫酸钡、碳酸钡、滑石、粘土、云母粉、氧化锌、水滑石、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、氮

化铝、氮化锰、硼酸铝、碳酸锶、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、氧化锆、钛酸钡、钛酸锆酸钡、锆酸钡、锆酸钙、磷酸锆、和磷酸钨酸锆等。其中,优选碳酸钙、二氧化硅,特别优选二氧化硅。作为二氧化硅,可举出例如,无定形二氧化硅、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、合成二氧化硅、中空二氧化硅等。此外,作为二氧化硅,优选为球状二氧化硅。(B)成分可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0044] 作为(B)成分的市售品,可举出例如,Denka公司制的“UFP-30”;日铁化学&材料公司制的“SP60-05”、“SP507-05”、“SPH516-05”;Admatechs公司制的“YC100C”、“YA050C”、“YA050C-MJE”、“YA010C”;Tokuyama公司制的“Silfil NSS-3N”、“Silfil NSS-4N”、“Silfil NSS-5N”等。

[0045] 作为(B)成分的比表面积,优选为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上、更优选为 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特别优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上。上限没有特别限制,优选为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下或 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面积可以依照BET法,使用比表面积测定装置(Mountech公司制Macsorb HM-1210),使氮气吸附于试样表面,使用BET多点法算出比表面积而得到。

[0046] (B)成分,从提高耐湿性和分散性的观点出发,优选表面处理剂进行处理。作为表面处理剂,可举出例如,乙烯基硅烷系偶联剂、(甲基)丙烯酸系偶联剂、含氟硅烷偶联剂、氨基硅烷系偶联剂、环氧硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、烷氧基硅烷、有机硅氮烷化合物、钛酸酯系偶联剂等。其中,从显著获得本发明的效果的观点出发,优选乙烯基硅烷系偶联剂、(甲基)丙烯酸系偶联剂、氨基硅烷系偶联剂,更优选氨基硅烷系偶联剂。此外,表面处理剂可以单独使用1种,也可以将2种以上任意组合使用。

[0047] 作为表面处理剂的市售品,可举出例如,信越化学工业公司制“KBM1003”(乙烯基三乙氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBM503”(3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBM403”(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBM803”(3-巯基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBE903”(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制“SZ-31”(六甲基二硅氮烷)、信越化学工业公司制“KBM103”(苯基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制“KBM-4803”(长链环氧型硅烷偶联剂)、信越化学工业公司制“KBM-7103”(3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷)等。

[0048] 利用表面处理剂的面处理的程度,从提高无机填充材料的分散性的观点出发,优选控制在规定的范围内。具体地,无机填充材料100质量份优选0.2质量份~5质量份的表面处理剂进行表面处理,优选0.2质量份~3质量份进行表面处理,优选0.3质量份~2质量份进行表面处理。

[0049] 利用表面处理剂的面处理的程度可以通过无机填充材料的每单位表面积的碳量来评价。无机填充材料的每单位表面积的碳量,从提高无机填充材料的分散性的观点出发,优选为 $0.02\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、更优选为 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、进一步优选为 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。另一方面,从抑制树脂清漆的熔融粘度和片材形态下的熔融粘度的上升的观点出发,优选为 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、更优选为 $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下、进一步优选为 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

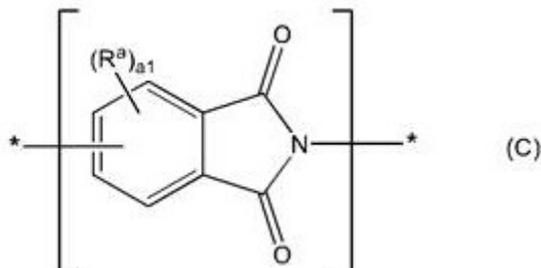
[0050] 无机填充材料的每单位表面积的碳量可以在将表面处理后的无机填充材料用溶剂(例如,甲乙酮(MEK))洗涤处理后进行测定。具体地,将作为溶剂的充分量的MEK加入至用表面处理剂进行了表面处理的无机填充材料中,在 25°C 下进行5分钟超声波洗涤。除去上清

液,将固体成分干燥后,可以使用碳分析计测定无机填充材料的每单位表面积的碳量。作为碳分析计,可以使用堀场制作所公司制“EMIA-320V”等。

[0051] <(C)聚酰亚胺树脂>

树脂组合物含有(C)具有式(C)所示的酰亚胺骨架的树脂作为(C)成分。通过在树脂组合物中含有特定量的(C)成分,可以提高树脂组合物的固化物的韧性,此外,还可以提高等离子体加工性。

[0052] [化3]



式(C)中, R^a 各自独立地表示卤素原子、氰基、硝基、或 $-X^{13}-R^{13}$,
 X^{13} 各自独立地表示单键、 $-NR^{13'}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{13'}CO-$ 、 $-CONR^{13'}$ 、 $-OCO-$ 、或 $-COO-$,

R^{13} 各自独立地表示取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基,

$R^{13'}$ 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基;

a_1 表示0~3的整数。*表示键合部位。

[0053] a_1 表示0~3的整数,优选为0。

[0054] 作为取代或未取代的烷基和取代或未取代的烯基所可具有的取代基,后述的式(C-1)中的 R^9 所表示的取代或未取代的烷基和取代或未取代的烯基所可具有的取代基相同。

[0055] (C)成分只要是在重复单元中具有式(C)所示的酰亚胺骨架的树脂,则没有特别限定。(C)成分通常包含通过二胺化合物和酸酐的酰亚胺化反应而得的物质。(C)成分还包含硅氧烷改性聚酰亚胺树脂等改性聚酰亚胺树脂。(C)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0056] 作为用于制备(C)成分的二胺化合物,并无特别限定,可举出例如,脂肪族二胺化合物和芳香族二胺化合物。

[0057] 作为脂肪族二胺化合物,可举出例如,1,2-乙二胺、1,2-二氨基丙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-六亚甲基二胺、1,5-二氨基戊烷、1,10-二氨基癸烷等直链状的脂肪族二胺化合物;1,2-二氨基-2-甲基丙烷、2,3-二氨基-2,3-丁烷、和2-甲基-1,5-二氨基戊烷等支链状的脂肪族二胺化合物;1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,4-二氨基环己烷、4,4'-亚甲基双(环己基胺)等脂环式二胺化合物;二聚酸型二胺(以下也称为“二聚体二胺”)等,其中,优选为二聚酸型二胺。

[0058] 二聚酸型二胺意指二聚酸的两个末端羧基($-COOH$)被氨基甲基($-CH_2-NH_2$)或氨基($-NH_2$)取代而得的二胺化合物。二聚酸是通过将不饱和脂肪酸(优选为碳原子数11~22的不饱和脂肪酸、特别优选为碳原子数18的不饱和脂肪酸)二聚体化而得的已知化合物,其工业制造方法在业界也基本被标准化。二聚酸可以容易地获得以通过将特别廉价且容易获

得的油酸、亚油酸等碳原子数18的不饱和脂肪酸二聚体化而得的碳原子数36的二聚酸为主成分的那些。此外,对应于制造方法、纯化的程度等,二聚酸有时含有任意量的单体酸、三聚酸、其它聚合脂肪酸等。此外,在不饱和脂肪酸的聚合反应后,双键残留,但本说明书中,进一步进行氢化反应使饱和度降低的氢化物也包含在二聚酸中。二聚酸型二胺的市售品可以获得,可举出例如Croda日本公司制的“PRIAMINE1073”、“PRIAMINE1074”、“PRIAMINE1075”;コグニス日本公司制的“Versamine 551”、“Versamine 552”等。

[0059] 作为芳香族二胺化合物,可举出例如,苯二胺化合物、萘二胺化合物、二苯胺化合物等。

[0060] 苯二胺化合物意指由具有2个氨基的苯环构成的化合物,进一步,此处的苯环可以任选具有1~3个取代基。

[0061] 作为取代基,可举出例如,饱和烃基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的烷氧基、卤素原子等。取代基可以单独含有,也可以组合含有2种以上。此外,上述取代基可以进一步具有取代基(以下,有时称为“二次取代基”)。作为二次取代基,若无特别记载,则可以使用与上述取代基相同的取代基。饱和烃基可举出碳原子数2~30的烯基、碳原子数2~30的炔基等。

[0062] 作为碳原子数2~30的烯基,可举出例如,乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-辛烯基、2-辛烯基、1-十一碳烯基、1-十五碳烯基、3-十五碳烯基、7-十五碳烯基、1-十八碳烯基、2-十八碳烯基、环戊烯基、环己烯基、环辛烯基、1,3-丁二烯基、1,4-丁二烯基、己-1,3-二烯基、己-2,5-二烯基、十五碳-4,7-二烯基、己-1,3,5-三烯基、十五碳-1,4,7-三烯基等。

[0063] 作为碳原子数2~30的炔基,可举出例如,乙炔基、丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1,3-丁二炔基等。

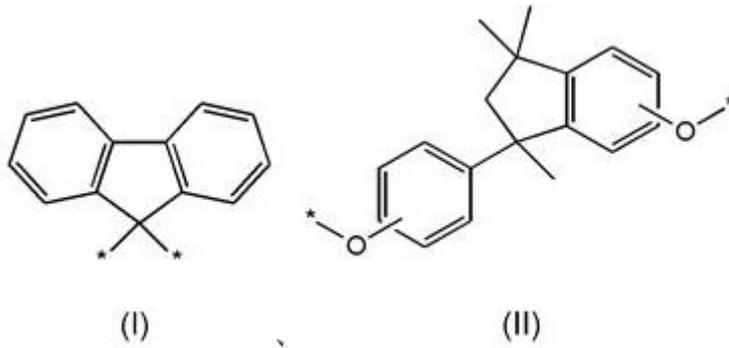
[0064] 作为苯二胺化合物,可举出例如,1,4-苯二胺、1,2-苯二胺、1,3-苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、3,5-二氨基联苯、2,4,5,6-四氟-1,3-苯二胺等。

[0065] 萘二胺化合物意指由具有2个氨基的萘环构成的化合物,进一步,此处的萘环可以任选具有1~3个取代基。此处的取代基与苯二胺化合物能够具有的取代基相同。作为萘二胺化合物,可举出例如,1,5-二氨基萘、1,8-二氨基萘、2,6-二氨基萘、2,3-二氨基萘等。

[0066] 二苯胺化合物意指在分子内包含2个苯胺结构的化合物,进一步,2个苯胺结构中的2个苯环各自可以进一步任选具有1~3个取代基。此处的取代基与苯二胺化合物能够具有的取代基相同。二苯胺化合物中的2个苯胺结构可以经由直接键和/或具有选自碳原子、氧原子、硫原子和氮原子中的1~100个骨架原子的1或2个接头结构键合。二苯胺化合物中还包含2个苯胺结构通过2个键键合的那些。

[0067] 作为二苯胺化合物中的“接头结构”,具体可举出:-NHC(=O)-、-CONH-、-OCO-、-COO-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH(CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-CH=CH-、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NH-、-Ph-、-Ph-Ph-、-C(CH₃)₂-Ph-C(CH₃)₂-、-O-Ph-O-、-O-Ph-Ph-O-、-O-Ph-SO₂-Ph-O-、-O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O-、-Ph-CO-O-Ph-、-C(CH₃)₂-Ph-C(CH₃)₂-、下述式(I)、(II)所示的基团、以及由它们的组合构成的基团等。本说明书中,“Ph”表示1,4-亚苯基、1,3-亚苯基或1,2-亚苯基。

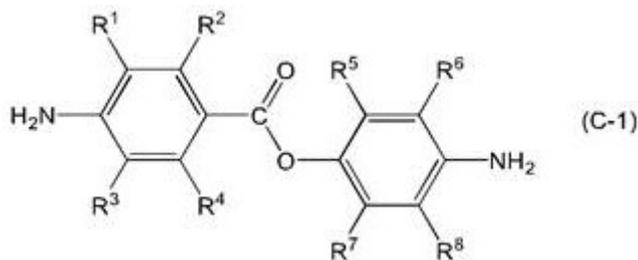
[0068] [化4]



一个实施方式中,作为二苯胺化合物,具体可举出:4,4'-二氨基-2,2'-二(三氟甲基)-1,1'-联苯、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯基硫醚、4-氨基苯基4-氨基苯甲酸酯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、4,4'-(六氟异亚丙基)二苯胺、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、 α,α -双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,3-二异丙基苯、 α,α -双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,4-二异丙基苯、4,4'-(9-亚苄基)二苯胺、2,2-双(3-甲基-4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(3-甲基-4-氨基苯基)苯、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基-1,1'-联苯、4,4'-二氨基-2,2'-二甲基-1,1'-联苯、9,9'-双(3-甲基-4-氨基苯基)苄、5-(4-氨基苯氧基)-3-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,3-三甲基茛满等,优选为5-(4-氨基苯氧基)-3-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,3-三甲基茛满。

[0069] 其它实施方式中,作为二苯胺化合物,可举出例如,下述式(C-1)所示的二胺化合物等。

[0070] [化5]



式(C-1)中, $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、硝基、 $-X^9-R^9$ 、或 $-X^{10}-R^{10}$; $R^1 \sim R^8$ 中的至少1者为 $-X^{10}-R^{10}$, X^9 各自独立地表示单键、 $-NR^9$ 、 $-O$ 、 $-S$ 、 $-CO$ 、 $-SO_2$ 、 $-NR^9CO$ 、 $-CONR^9$ 、 $-OCO$ 、或 $-COO$, R^9 各自独立地表示取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基, R^9 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基, X^{10} 各自独立地表示单键、(取代或未取代的亚烷基)、 $-NH$ 、 $-O$ 、 $-S$ 、 $-CO$ 、 $-SO_2$ 、 $-NHC$ 、 $-CONH$ 、 $-OCO$ 、或 $-COO$, R^{10} 各自独立地表示取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂芳基。

[0071] 式(C-1)中的 R^9 和 R^9 所表示的烷基是指直链、支链或环状的1价的脂肪族饱和烃基。作为烷基,优选碳原子数1~6的烷基、更优选碳原子数1~3的烷基。作为这样的烷基,可举出例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、

环戊基、环己基等。

[0072] 式(C-1)中的 R^9 和 R^9 所表示的烯基是指具有至少至少1个碳-碳双键的直链、支链或环状的1价的不饱和烃基。作为烯基,优选碳原子数2~6的烯基,更优选碳原子数2或3的烯基。作为这样的烯基,可举出例如,乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-己烯基、3-己烯基、5-己烯基、2-环己烯基等。

[0073] 作为“取代或未取代的烷基”中的烷基的取代基、和“取代或未取代的烯基”中的烯基的取代基,并无特别限定,可举出例如,卤素原子、氰基、烷氧基、芳基、杂芳基、氨基、硝基、羟基、羧基、磺基等。作为取代基数目,优选为1~3个、更优选为1个。

[0074] 烷氧基是指在氧原子上键合烷基而形成的1价的基团(烷基-O-)。作为烷氧基,优选为碳原子数1~6的烷氧基,更优选为碳原子数1~3的烷氧基。作为这样的烷氧基,可举出例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基等。

[0075] 式(C-1)中的 X^{10} 所表示的亚烷基是指直链、支链或环状的2价的脂肪族饱和烃基,优选为碳原子数1~6的亚烷基,更优选为碳原子数1~3的亚烷基。作为亚烷基,可举出例如,- CH_2 -、- CH_2-CH_2 -、- $CH(CH_3)$ -、- $CH_2-CH_2-CH_2$ -、- $CH_2-CH(CH_3)$ -、- $CH(CH_3)-CH_2$ -、- $C(CH_3)_2$ -、- $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$ -、- $CH_2-CH_2-CH(CH_3)$ -、- $CH_2-CH(CH_3)-CH_2$ -、- $CH(CH_3)-CH_2-CH_2$ -、- $CH_2-C(CH_3)_2$ -、- $C(CH_3)_2-CH_2$ -等。作为“取代或未取代的亚烷基”中的亚烷基的取代基,并无特别限定,可举出例如,卤素原子、氰基、烷氧基、芳基、杂芳基、氨基、硝基、羟基、羧基、磺基等。作为取代基数目,优选为1~3个、更优选为1个。

[0076] 作为式(C-1)中的 R^{10} 所表示的芳基,优选为碳原子数6~14的芳基,更优选为碳原子数6~10的芳基。作为这样的芳基,可举出例如,苯基、1-萘基、2-萘基等,优选为苯基。作为“取代或未取代的芳基”中的芳基的取代基,并无特别限定,可举出例如,卤素原子、氰基、烷基、烷氧基、芳基、杂芳基、氨基、硝基、羟基、羧基、磺基等。作为取代基数目,优选为1~3个、更优选为1个。

[0077] 式(C-1)中的 R^{10} 所表示的杂芳基是指具有选自氧原子、氮原子和硫原子中的1至4个杂原子的芳香族杂环基。杂芳基优选为5至12元(优选为5或6元)的单环式、二环式或三环式(优选为单环式)芳香族杂环基。作为这样的杂芳基,可举出例如,呋喃基、噻吩基、吡咯基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、异噻唑基、咪唑基、吡唑基、1,2,3-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、呋咱基、1,2,3-噻二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基等。作为“取代或未取代的杂芳基”中的杂芳基的取代基,与“取代或未取代的芳基”中的芳基的取代基相同。

[0078] $R^1 \sim R^8$ 各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、硝基、- X^9-R^9 、或- $X^{10}-R^{10}$ 。 $R^1 \sim R^8$ 优选各自独立地为氢原子、或- $X^{10}-R^{10}$ 。

[0079] $R^1 \sim R^8$ 中的至少1者为- $X^{10}-R^{10}$ 。优选 $R^1 \sim R^8$ 中的1个或2个为- $X^{10}-R^{10}$,更优选 $R^5 \sim R^8$ 中的1个或2个为- $X^{10}-R^{10}$,进一步优选 R^5 和 R^7 中的1个或2个为- $X^{10}-R^{10}$ 。

[0080] 一个实施方式中,优选 $R^1 \sim R^8$ 中的1个或2个为- $X^{10}-R^{10}$ 且 $R^1 \sim R^8$ 中的其它为氢原子,更优选 $R^5 \sim R^8$ 中的1个或2个为- $X^{10}-R^{10}$ 且 $R^1 \sim R^8$ 中的其它为氢原子,进一步优选 R^5 和 R^7 中的1个或2个为- $X^{10}-R^{10}$ 且 $R^1 \sim R^8$ 中的其它为氢原子。

[0081] X^9 各自独立地表示单键、 $-NR^9-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^9CO-$ 、 $-CONR^9-$ 、 $-OCO-$ 、或 $-COO-$ 。 R^9 各自独立地表示取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基。 X^9 优选为单键。

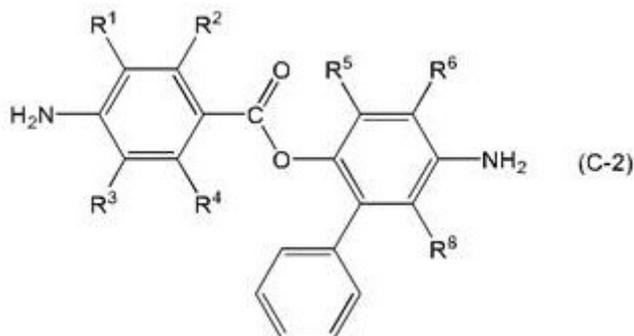
[0082] R^9 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基。 R^9 优选为取代或未取代的烷基。

[0083] X^{10} 各自独立地表示单键、(取代或未取代的亚烷基)、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OCO-$ 、或 $-COO-$ 。 X^{10} 优选为单键。

[0084] R^{10} 各自独立地表示取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂芳基。 R^{10} 优选为取代或未取代的芳基。

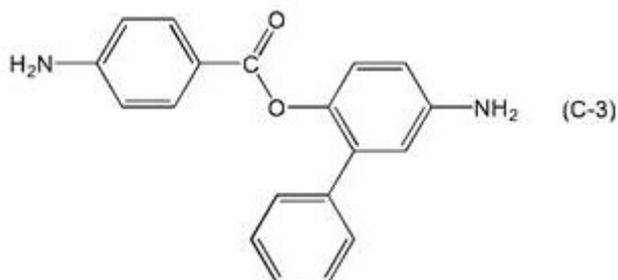
[0085] 一个实施方式中,式(C-1)所示的二胺化合物优选为下述式(C-2)所示的化合物,更优选为下述式(C-3)所示的化合物(4-氨基苯甲酸5-氨基-1,1'-联苯-2-基酯)。

[0086] [化6]



式中, $R^1 \sim R^6$ 和 R^8 各自独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、硝基、 $-X^9$ 、 R^9 。这些符号与前面说明的相同。

[0087] [化7]



二胺化合物可以使用市售的产品,也可以使用通过公知的方法合成的产品。例如,式(C-1)所示的二胺化合物可以通过日本专利第6240798号中记载的合成方法或基于其的方法来合成。二胺化合物可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0088] 用于制备(C)成分的酸酐并无特别限定,在优选的实施方式中是芳香族四羧酸二酐。作为芳香族四羧酸二酐,可举出例如,苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、蒽四甲酸二酐、双邻苯二甲酸二酐等,优选为双邻苯二甲酸二酐。

[0089] 苯四甲酸二酐意指具有4个羧基的苯的二酐,进一步,此处的苯环可以任选具有1~3个取代基。此处,作为取代基,优选为选自卤素原子、氰基、和 $-X^{13}$ 、 R^{13} (与下述式(C-4)中的定义相同)的取代基。作为苯四甲酸二酐,具体可举出均苯四甲酸二酐、1,2,3,4-苯四甲酸二酐等。

[0090] 萘四甲酸二酐意指具有4个羧基的萘的二酐,进一步,此处的萘环可以任选具有1

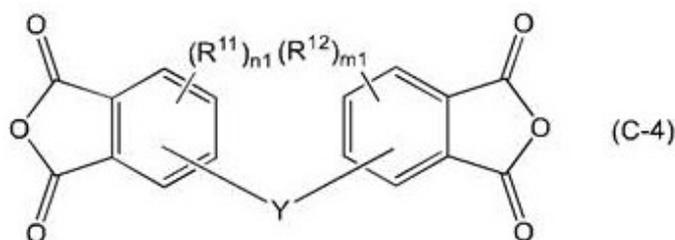
~3个取代基。此处,作为取代基,优选为选自卤素原子、氰基、和 $-X^{13}-R^{13}$ (与下述式(C-4)中的定义相同)的取代基。作为萘四甲酸二酐,具体可举出1,4,5,8-萘四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐等。

[0091] 蒽四甲酸二酐意指具有4个羧基的蒽的二酐,进一步,此处的蒽环可以任选具有1~3个取代基。此处,作为取代基,优选为选自卤素原子、氰基、和 $-X^{13}-R^{13}$ (与下述式(C-4)中的定义相同)的取代基。作为蒽四甲酸二酐,具体可举出2,3,6,7-蒽四甲酸二酐等。

[0092] 双邻苯二甲酸二酐意指在分子内包含2个邻苯二甲酸酐的化合物,进一步,2个邻苯二甲酸酐中的2个苯环各自可以任选具有1~3个取代基。此处,作为取代基,优选为选自卤素原子、氰基、和 $-X^{13}-R^{13}$ (与下述式(C-4)中的定义相同)的取代基。双邻苯二甲酸二酐中的2个邻苯二甲酸酐可以经由直接键、或具有选自碳原子、氧原子、硫原子和氮原子中的1~100个骨架原子的接头结构键合。

[0093] 作为双邻苯二甲酸二酐,可举出例如,式(C-4)所示的化合物。

[0094] [化8]



式中, R^{11} 和 R^{12} 各自独立地表示卤素原子、氰基、硝基、或 $-X^{13}-R^{13}$,
 X^{13} 各自独立地表示单键、 $-NR^{13}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^{13}CO-$ 、 $-CONR^{13}$ 、 $-OCO-$ 、或 $-COO-$,

R^{13} 各自独立地表示取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基,

R^{13} 各自独立地表示氢原子、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基,

Y表示单键、或具有选自碳原子、氧原子、硫原子和氮原子中的1~100个骨架原子的接头结构,

n_1 和 m_1 各自独立地表示0~3的整数。

[0095] Y优选为具有选自碳原子、氧原子、硫原子和氮原子中的1~100个骨架原子的接头结构。 n_1 和 m_1 优选为0。

[0096] Y中的“接头结构”具有选自碳原子、氧原子、硫原子和氮原子中的1~100个骨架原子。“接头结构”优选为 $-[A-Ph]_a-A-[Ph-A]_b-$ (式中,A各自独立地表示单键、(取代或未取代的亚烷基)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-COO-$ 、或 $-OCO-$,a和b各自独立地表示0~2的整数(优选为0或1))所示的二价的基团。

[0097] Y中的“接头结构”具体可举出 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Ph-$ 、 $-O-Ph-O-$ 、 $-O-Ph-SO_2-Ph-O-$ 、 $-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O-$ 等。

[0098] 作为双邻苯二甲酸二酐,具体可举出,3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四甲酸二

酐、2,3,3',4'-二苯基醚四甲酸二酐、2,3,3',4'-二苯基砜四甲酸二酐、2,2'-双(3,4-二羧基苯氧基苯基)砜二酐、亚甲基-4,4'-双邻苯二甲酸二酐、1,1-亚乙炔基-4,4'-双邻苯二甲酸二酐、2,2-亚丙基-4,4'-双邻苯二甲酸二酐、1,2-亚乙基-4,4'-双邻苯二甲酸二酐、1,3-三亚甲基-4,4'-双邻苯二甲酸二酐、1,4-四亚甲基-4,4'-双邻苯二甲酸二酐、1,5-五亚甲基-4,4'-双邻苯二甲酸二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)苯二酐、1,4-双(3,4-二羧基苯基)苯二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐等。

[0099] 芳香族四羧酸二酐可以使用市售的产品,也可以使用通过公知的方法或基于其的方法合成的产品。芳香族四羧酸二酐可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

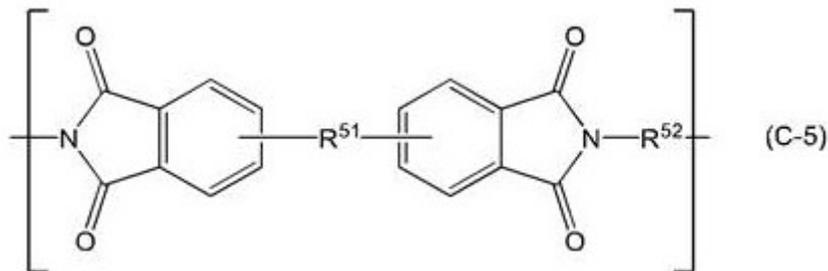
[0100] 一个实施方式中,用于制备(C)成分的酸酐除了芳香族四羧酸二酐之外,还可以包含其它酸酐。

[0101] 作为其它酸酐,具体可举出1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、环戊烷四甲酸二酐、环己烷-1,2,3,4-四甲酸二酐、环己烷-1,2,4,5-四甲酸二酐、3,3',4,4'-二环己基四甲酸二酐、羰基-4,4'-双(环己烷-1,2-二甲酸)二酐、亚甲基-4,4'-双(环己烷-1,2-二甲酸)二酐、1,2-亚乙基-4,4'-双(环己烷-1,2-二甲酸)二酐、氧基-4,4'-双(环己烷-1,2-二甲酸)二酐、硫基-4,4'-双(环己烷-1,2-二甲酸)二酐、磺酰基-4,4'-双(环己烷-1,2-二甲酸)二酐等脂肪族四甲酸二酐。

[0102] 来自构成(C)成分的酸酐的全部结构100摩尔%中的来自芳香族四羧酸二酐的结构的比例优选为10摩尔%以上、更优选为30摩尔%以上、进一步优选为50摩尔%以上、更进一步优选为70摩尔%以上、还更进一步优选为90摩尔%以上、特别优选为100摩尔%。

[0103] (C)成分优选具有下述通式(C-5)所示的结构单元。

[0104] [化9]



通式(C-5)中, R^{51} 表示单键或来自酸酐的残基, R^{52} 表示单键或来自二胺化合物的残基。

[0105] R^{51} 表示单键或来自酸酐的残基,优选为来自酸酐的残基。 R^{51} 所示的来自酸酐的残基是指由酸酐除去2个氧原子而得的2价的基团。酸酐如上所述。

[0106] R^{52} 表示单键或来自二胺化合物的残基,优选为来自二胺化合物的残基。 R^{52} 所示的来自二胺化合物的残基是指由二胺化合物除去2个氨基而得的2价的基团。二胺化合物如上所述。

[0107] (C)成分可以通过以往公知的方法制备。作为公知的方法,可举出例如,将二胺化合物、酸酐和溶剂的混合物加热进行反应的方法。二胺化合物的混合量例如相对于酸酐通常为0.5~1.5摩尔当量、优选为0.9~1.1摩尔当量。

[0108] 作为(C)成分的制备中使用的溶剂,可举出N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺系溶剂;丙酮、甲乙酮(MEK)和环己酮等酮系溶剂; γ -丁内酯等酯系溶剂;环己烷、甲基环己烷等烃系溶剂。此外,(C)成分的制备中,可以根据需要使用酰亚胺化催化剂、共沸脱水溶剂、酸催化剂等。作为酰亚胺化催化剂,可举出例如,三乙基胺、三异丙基胺、三乙二胺、N-甲基吡咯烷、N-乙基吡咯烷、N,N-二甲基-4-氨基吡啶、吡啶等叔胺类。作为共沸脱水溶剂,可举出例如,甲苯、二甲苯、乙基环己烷等。作为酸催化剂,可举出例如,乙酸酐等。酰亚胺化催化剂、共沸脱水溶剂、酸催化剂等的使用量只要是本领域技术人员则可以适宜设定。用于(C)成分的制备的反应温度通常为100~250℃。

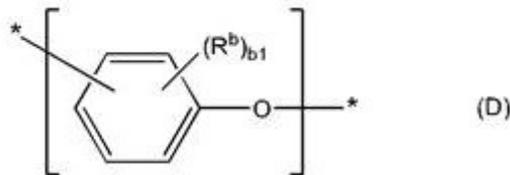
[0109] 作为(C)成分的重均分子量,优选为1,000以上、更优选为5000以上、进一步优选为10000以上,优选为100,000以下、更优选为70000以下、进一步优选为50000以下。

[0110] 从使树脂组合物的最低熔融粘度良好的观点、以及提高固化物的图案嵌入性、平坦性、韧性和等离子体加工性的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(C)成分的含量为1质量%以上、优选为2质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上、10质量%以上、15质量%以下、更优选为14.5质量%以下、进一步优选为14质量%以下。

[0111] <(D)具有式(D)所示的亚苯基醚骨架的树脂>

树脂组合物含有(D)具有式(D)所示的亚苯基醚骨架的树脂作为(D)成分。通过在树脂组合物中含有(D)成分,可以提高固化物的绝缘可靠性。此外,还可以提高等离子体加工性。

[0112] [化10]



式(D)中, R^b 各自独立地表示取代基,
 b_1 表示0~4的整数;*表示键合部位。

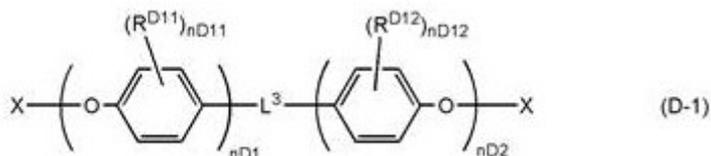
[0113] R^b 各自独立地表示取代基。作为取代基,与上述苯二胺化合物可具有的取代基相同,优选为碳原子数1~10的烷基、更优选为碳原子数1~6的烷基、进一步优选为碳原子数1~3的烷基、特别优选为甲基。

[0114] b_1 表示0~4的整数、优选为1~4、更优选为2或3、进一步优选为2。

[0115] (D)成分只要是具有式(D)所示的亚苯基醚骨架的树脂,则没有特别限定。从显著获得本发明的效果的观点出发,除了式(D)所示的亚苯基醚骨架之外,(D)成分优选进一步含有有助于固化反应的自由基聚合性不饱和基团或羟基。作为自由基聚合性不饱和基团,可举出例如,乙烯基、乙烯基苯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、富马酰基、马来酰基。(D)成分优选具有2个以上的自由基聚合性不饱和基团。

[0116] 一个实施方式中,(D)成分包含下述式(D-1)所示的化合物。

[0117] [化11]



式(D-1)中,

X各自独立地表示具有自由基聚合性不饱和基团的1价的基团或可具有取代基的羟基苯基,

L^3 表示2价的连接基,

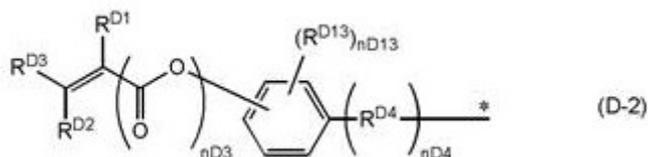
R^{D11} 和 R^{D12} 各自独立地表示取代基,

$nD11$ 和 $nD12$ 各自独立地表示0~4的整数,

$nD1$ 和 $nD2$ 在至少一者为1以上的整数的条件下各自独立地表示0~300的整数。多个存在的X可以相同或不同, R^{D11} 存在多个时,它们可以相同或不同, R^{D12} 存在多个时,它们可以相同或不同。

[0118] X各自独立地表示具有自由基聚合性不饱和基团的1价的基团或可具有取代基的羟基苯基。X所示的具有自由基聚合性不饱和基团的1价的基团只要具有自由基聚合性不饱和基团,则没有特别限定,从显著获得本发明的效果的观点出发,优选为下述式(D-2)所示的1价的基团。

[0119] [化12]



式(D-2)中,

R^{D1} 、 R^{D2} 和 R^{D3} 各自独立地表示氢原子或烷基,

R^{D4} 表示亚烷基,

R^{D13} 表示取代基,

$nD3$ 和 $nD4$ 各自独立地表示0或1,

$nD13$ 表示0~4的整数,

*表示键合部位。 R^{D1} 、 R^{D2} 、 R^{D3} 和 R^{D4} 各自独立地可以具有取代基。 R^{D13} 存在多个时,它们可以相同或不同。

[0120] R^{D1} 、 R^{D2} 和 R^{D3} 所示的烷基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6或1~4、进一步优选为1或2。该碳原子数不包含取代基的碳原子数。其中, R^{D1} 优选为氢原子或烷基, R^{D2} 和 R^{D3} 优选为氢原子。

[0121] R^{D4} 所示的亚烷基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~6、进一步优选为1~3。该碳原子数不包含取代基的碳原子数。

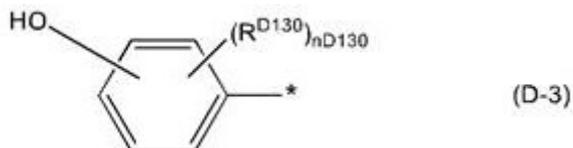
[0122] $nD13$ 优选为0~2、更优选为0或1。 $nD13$ 为1以上的整数时,作为 R^{D13} 所示的取代基,优选为烷基。

[0123] R^{D1} 为氢原子时, $nD3$ 优选为0。此外, R^{D1} 为烷基时, $nD3$ 优选为1。

[0124] 此外, $nD3$ 为0时, $nD4$ 优选为1, $nD3$ 为1时, $nD4$ 优选为0。

[0125] 从显著获得本发明的效果的观点出发, X所示的可具有取代基的羟基苯基优选为下述式(D-3)所示的1价的基团。

[0126] [化13]



式(D-3)中,

R^{D130} 表示取代基,

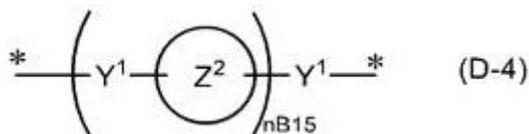
$nD130$ 表示0~4的整数,

*表示键合部位。 R^{D130} 存在多个时,它们可以相同或不同。

[0127] $nD130$ 表示0~4的整数,优选为0~2、更优选为1或2、进一步优选为2。 $nD130$ 为1以上的整数时,作为 R^{D130} 所示的取代基,优选为烷基、更优选为甲基。

[0128] 式(D-1)中,作为 L^3 所示的2价的连接基,只要是包含选自碳原子、氧原子、氮原子和硫原子中的1个以上(例如1~3000个、1~1000个、1~100个、1~50个)的骨架原子的2价的基团则没有特别限定。具体地,2价的连接基优选为下述式(D-4)所示的2价的连接基。

[0129] [化14]



式(D-4)中,

Y^1 表示单键、亚烷基、亚烯基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CONH-、-NHCO-、-COO-、或-OCO-,

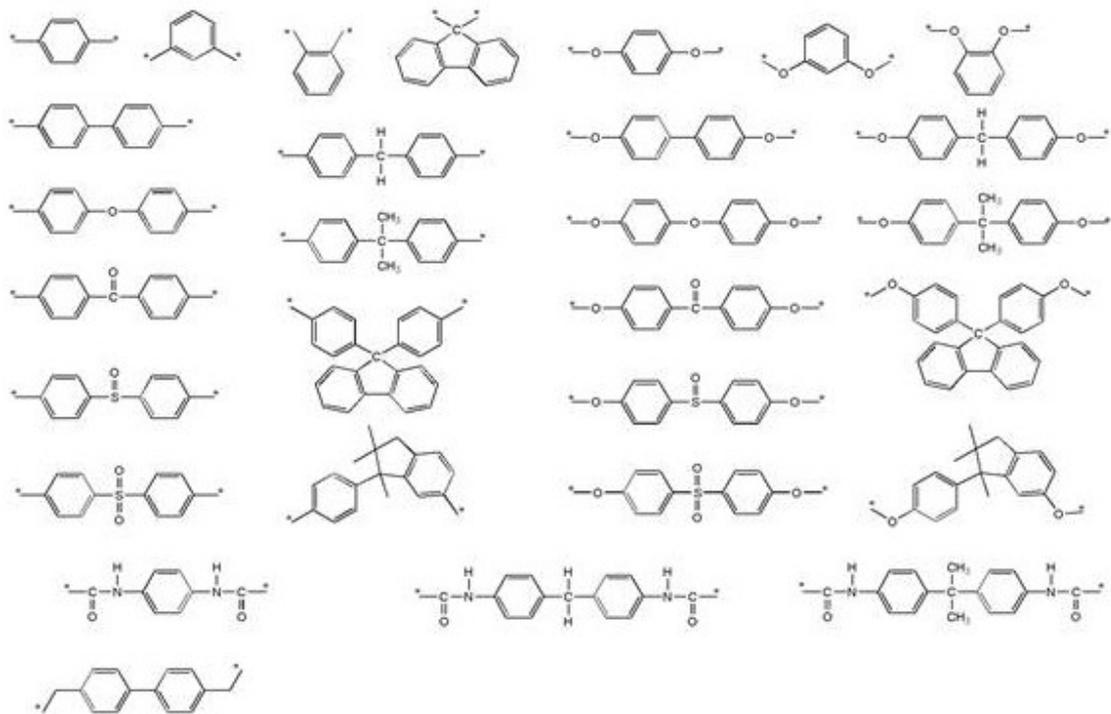
环 Z^2 表示可具有取代基的非芳香族环、或可具有取代基的芳香族环,

$nB15$ 表示0~5的整数(优选为0~3),

*表示键合部位。 Y^1 、环 Z^2 各自独立地可具有取代基。 Y^1 存在多个时,它们可以相同或不同,环 Z^2 存在多个时,它们可以相同或不同。

[0130] 作为2价的连接基的具体例,并无特别限定,除了-CH₂-、-CH(CH₃)-、-CH(CH₂CH₃)-、-C(CH₃)₂-、-C(CH₃)(CH₂CH₃)-、-C(CH₂CH₃)₂-、-O-、-CO-、-S-、-SO-、和-SO₂-之外,可举出下述所示的2价的有机基团。

[0131] [化15]



式(D-1)中, R^{D11} 和 R^{D12} 各自独立地表示取代基。作为取代基,与上述苯二胺化合物可具有的取代基相同,优选为碳原子数1~10的烷基、更优选为碳原子数1~6的烷基、进一步优选为碳原子数1~3的烷基、特别优选为甲基。

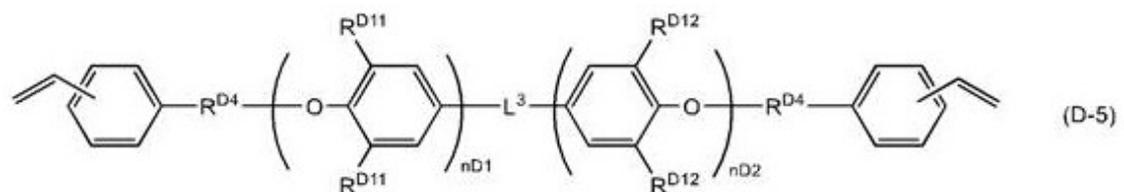
[0132] 式(D-1)中, n_{D11} 和 n_{D12} 各自独立地优选为1~4、更优选为2或3、进一步优选为2。 n_{D11} 和 n_{D12} 为1以上的整数时,作为 R^{D11} 和 R^{D12} 所示的取代基,优选为烷基。

[0133] 式(D-1)中, n_{D1} 和 n_{D2} 各自独立地优选为1以上、优选为100以下、更优选为50以下、进一步优选为20以下或10以下。

[0134] 作为(D)成分的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n),从显著获得本发明的效果的观点出发, M_w 或 M_n 优选为2500以下、更优选为2300以下、进一步优选为2200、2000以下或1900以下。该分子量的下限没有特别限定,例如,可以设为500以上、700以上等。(D)成分的 M_w 、 M_n 可以通过凝胶渗透色谱(GPC)法以聚苯乙烯换算的值的形式测定。

[0135] 作为(D)成分的优选的实例,可举出下述式(D-5)所示的化合物。

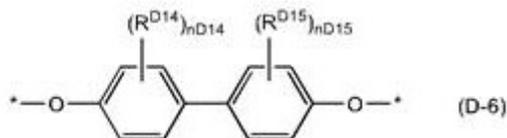
[0136] [化16]



式(D-5)中, R^{D4} 、 R^{D11} 、 R^{D12} 、 L^3 、 n_{D1} 和 n_{D2} 与之前说明的相同。

[0137] 其中, L^3 优选为下述式(D-6)所示的2价的基团。

[0138] [化17]



式 (D-6) 中,

R^{D14} 和 R^{D15} 各自独立地表示烷基或苯基,

$nD14$ 和 $nD15$ 各自独立地表示 0~4 的整数,

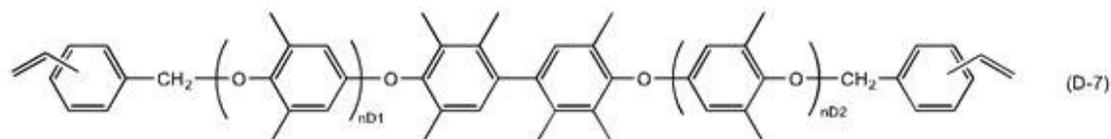
*表示键合部位。

[0139] R^{D14} 和 R^{D15} 所示的烷基的碳原子数优选为 1~6、更优选为 1~4、进一步优选为 1 或 2。
 R^{D14} 和 R^{D15} 优选为烷基。

[0140] $nD14$ 和 $nD15$ 各自独立地优选为 1~4、更优选为 2 或 3。

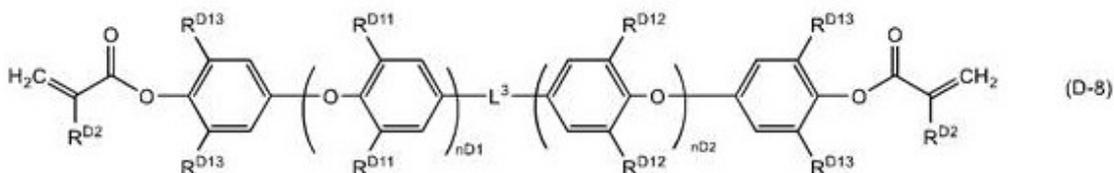
[0141] 作为式 (D-5) 所示的化合物,可举出例如,下述式 (D-7) 所示的化合物。式中, $nD1$ 和 $nD2$ 与之前说明的相同。作为式 (D-7) 所示的化合物的市售品,可举出例如,三菱瓦斯化学公司制的“OPE-2St”等。

[0142] [化18]



作为 (D) 成分的其它优选的实例,可举出下述式 (D-8) 所示的化合物。

[0143] [化19]

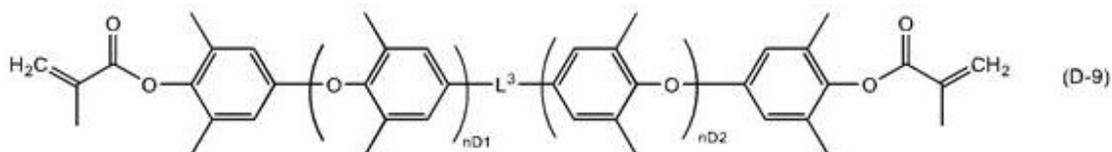


式 (D-8) 中, R^{D2} 、 R^{D11} 、 R^{D12} 、 R^{D13} 、 L^3 、 $nD1$ 和 $nD2$ 与之前说明的相同。

[0144] 其中, L^3 优选选自亚烷基、亚烯基、-O-、-CO-、-CS-、-SO-、-SO₂- ,更优选为亚烷基,进一步优选为亚异丙基(-C(CH₃)₂-)。

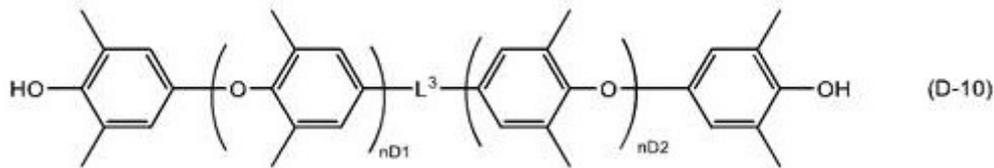
[0145] 作为式 (D-8) 所示的化合物,可举出例如,下述式 (D-9) 所示的化合物。式中, L^3 、 $nD1$ 和 $nD2$ 与之前说明的相同。作为式 (D-9) 所示的化合物的市售品,可举出例如,SABIC 公司制的“NORYL SA9000”等。

[0146] [化20]



作为 (D) 成分的其它优选的实例,可举出下述式 (D-10) 所示的化合物。式中, L^3 、 $nD1$ 和 $nD2$ 与之前说明的相同。作为式 (D-10) 所示的化合物的市售品,可举出例如,SABIC 公司制的“NORYL SA90”等。

[0147] [化21]



作为(D)成分的含量,从提高绝缘可靠性和等离子体加工性的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为5质量%以上、更优选为5.5质量%以上、进一步优选为6质量%以上,优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、进一步优选为7质量%以下。

[0148] 作为(C)成分与(D)成分的总含量,从显著获得本发明的效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,优选为10质量%以上、更优选为12质量%以上、进一步优选为15质量%以上,优选为25质量%以下、更优选为23质量%以下、进一步优选为20质量%以下。

[0149] <(E)固化剂>

树脂组合物可以含有(E)固化剂作为(E)成分。(E)成分通常具有与(A)成分反应而使树脂组合物固化的功能。(E)成分可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合2种以上使用。

[0150] 作为(E)成分,可以使用能够与(A)成分反应而使树脂组合物固化的化合物,可举出例如,活性酯系固化剂、酚系固化剂、苯并噁嗪系固化剂、碳化二亚胺系固化剂、酸酐系固化剂、胺系固化剂、氰酸酯系固化剂等。其中,从显著获得本发明效果的观点出发,优选为活性酯系固化剂、酚系固化剂、苯并噁嗪系固化剂、和碳化二亚胺系固化剂的任一者,更优选为活性酯系固化剂、酚系固化剂、和碳化二亚胺系固化剂的任一者。

[0151] 作为活性酯系固化剂,可举出1分子中具有1个以上活性酯基的固化剂。其中,作为活性酯系固化剂,苯酚酯类、噁吩酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等,在1分子中具有2个以上高反应活性的酯基的化合物。该活性酯系固化剂优选为通过羧酸化合物和/或硫代羧酸化合物与羟基化合物和/或硫醇化合物的缩合反应得到的活性酯系固化剂。特别是从提高耐热性的观点出发,优选为由羧酸化合物与羟基化合物得到的活性酯系固化剂,更优选为由羧酸化合物与苯酚化合物和/或萘酚化合物得到的活性酯系固化剂。

[0152] 作为羧酸化合物,可举出例如,苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四酸等。

[0153] 作为苯酚化合物或萘酚化合物,可举出例如,对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚酞、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、三羟基苯、双环戊二烯型二苯酚化合物、苯酚酚醛清漆等。此处,“双环戊二烯型二苯酚化合物”是指在苯酚2分子与双环戊二烯1分子缩合得到的二苯酚化合物。

[0154] 作为活性酯系固化剂的优选的具体例,可举出包含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物、包含萘结构的活性酯化合物、包含苯酚酚醛清漆的乙酰化物的活性酯化合物、包含苯酚酚醛清漆的苯甲酰化物的活性酯化合物。其中,包含萘结构的活性酯化合物、包含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物更优选。“双环戊二烯型二苯酚结构”表示包含亚苯基-双环戊烯-亚苯基的2价的结构。

[0155] 作为活性酯系固化剂的市售品,包含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物可举出“EXB9451”、“EXB9460”、“EXB9460S”、“HPC-8000”、“HPC-8000H”、“HPC-8000-65T”、“HPC-8000H-65TM”、“EXB-8000L”、“EXB-8000L-65TM”(DIC公司制);包含萘结构的活性酯化合物可举出“HPC-8150-60T”、“HPC-8150-62T”、“EXB-8150-65T”、“EXB-8100L-65T”、“EXB-8150L-65T”、“EXB9416-70BK”、“EXB-8151-62T”(DIC公司制);包含苯酚酚醛清漆的乙酰化物的活性酯化合物可举出“DC808”(三菱化学公司制);包含苯酚酚醛清漆的苯甲酰化物的活性酯化合物可举出“YLH1026”(三菱化学公司制);作为苯酚酚醛清漆的乙酰化物的活性酯系固化剂可举出“DC808”(三菱化学公司制);作为苯酚酚醛清漆的苯甲酰化物的活性酯系固化剂可举出“YLH1026”(三菱化学公司制)、“YLH1030”(三菱化学公司制)、“YLH1048”(三菱化学公司制);等。

[0156] 作为酚系固化剂,可举出在1分子中具有1个以上、优选2个以上键合于芳香环(苯环、萘环等)上的羟基的固化剂。其中,优选为具有键合于苯环上的羟基的化合物。此外,从耐热性和耐水性的观点出发,优选为具有酚醛清漆结构的酚系固化剂。进一步,从密合性的观点出发,优选为含氮酚系固化剂、更优选为含三嗪骨架的酚系固化剂。特别是从高度满足耐热性、耐水性和密合性的观点出发,优选为含三嗪骨架的苯酚酚醛清漆固化剂。

[0157] 作为酚系固化剂和萘酚系固化剂的具体例,可举出明和化成公司制的“MEH-7700”、“MEH-7810”、“MEH-7851”、“MEH-8000H”;日本化药公司制的“NHN”、“CBN”、“GPH”;日铁化学&材料公司制的“SN-170”、“SN-180”、“SN-190”、“SN-475”、“SN-485”、“SN-495”、“SN-495V”、“SN-375”、“SN-395”;DIC公司制的“TD-2090”、“TD-2090-60M”、“LA-7052”、“LA-7054”、“LA-1356”、“LA-3018”、“LA-3018-50P”、“EXB-9500”、“HPC-9500”、“KA-1160”、“KA-1163”、“KA-1165”;群荣化学公司制的“GDP-6115L”、“GDP-6115H”、“ELPC75”等。

[0158] 作为苯并噁嗪系固化剂的具体例,可举出JFE化学公司制的“ODA-BOZ”、昭和高分子公司制的“HFB2006M”、四国化成工业公司制的“P-d”、“F-a”。

[0159] 作为碳化二亚胺系固化剂的具体例,可举出日清纺化学公司制的“V-03”、“V-05”、“V-07”;ラインケミー公司制的Stabaxol(注册商标)P等。

[0160] 作为酸酐系固化剂,可举出在1分子中具有1个以上酸酐基的固化剂。作为酸酐系固化剂的具体例,可举出邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、氢化甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、5-(2,5-二氧化四氢-3-咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、氧双邻苯二甲酸二酐、3,3'-4,4'-二苯基砒四甲酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧化-3-咪喃基)-萘并[1,2-C]咪喃-1,3-二酮、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)、苯乙烯和马来酸共聚而成的苯乙烯·马来酸树脂等聚合物型的酸酐等。酸酐系固化剂可以使用市售品,可举出例如新日本理化公司制的“MH-700”等。

[0161] 作为胺系固化剂,可举出在1分子中具有1个以上氨基的固化剂,可举出例如,脂肪族胺类、聚醚胺类、脂环式胺类、芳香族胺类等,其中,从实现本发明所期望的效果的观点出发,优选为芳香族胺类。胺系固化剂优选为伯胺或仲胺,更优选为伯胺。作为胺系固化剂的具体例,可举出4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)、二苯基二氨基砒、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砒、3,3'-二氨基二苯基砒、间苯二胺、间二甲苯二胺、二乙基甲苯二

胺、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基联苯胺、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷二胺、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜等。胺系固化剂可以使用市售品,可举出例如,日本化药公司制的“KAYABOND C-200S”、“KAYABOND C-100”、“KAYAHARD A-A”、“KAYAHARD A-B”、“KAYAHARD A-S”、三菱化学公司制的“EPIKURE W”等。

[0162] 作为氰酸酯系固化剂,可举出例如,双酚A二氰酸酯、多酚氰酸酯、低聚(3-亚甲基-1,5-亚苯基氰酸酯)、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯基氰酸酯)、4,4'-亚乙基二苯基二氰酸酯、六氟双酚A二氰酸酯、2,2-双(4-氰酸酯)苯基丙烷、1,1-双(4-氰酸酯苯基甲烷)、双(4-氰酸酯-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰酸酯苯基-1-(甲基亚乙基))苯、双(4-氰酸酯苯基)硫醚、和双(4-氰酸酯苯基)醚等2官能氰酸酯树脂;由苯酚酚醛清漆和甲酚酚醛清漆等衍生的多官能氰酸酯树脂;这些氰酸酯树脂一部分三嗪化的预聚物;等。作为氰酸酯系固化剂的具体例,可举出Lonza日本公司制的“PT30”和“PT60”(均为苯酚酚醛清漆型多官能氰酸酯树脂);“ULL-950S”(多官能氰酸酯树脂);“BA230”、“BA230S75”(双酚A二氰酸酯的一部分或全部三嗪化而成为三聚物的预聚物);等。

[0163] 从显著获得本发明的效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(E)固化剂的含量优选为1质量%以上、更优选为2质量%以上、进一步优选为3质量%以上、优选为10质量%以下、更优选为8质量%以下、进一步优选为5质量%以下。

[0164] 将(A)成分的环氧基数目设为1时,(E)固化剂的活性基数目优选为0.01以上、更优选为0.05以上、进一步优选为0.1以上,优选为1以下、更优选为0.5以下、进一步优选为0.2以下。此处,“(A)成分的环氧基数目”是指将树脂组合物中存在的(A)成分的不挥发成分的质量除以环氧当量而得的值全部合计得到的值。此外,“(E)固化剂的活性基数目”是指将树脂组合物中存在的(E)固化剂的不挥发成分的质量除以活性基当量而得的值全部合计得到的值。将(A)成分的环氧基数目设为1时的(E)固化剂的活性基数目通过为前述范围内,可以显著获得本发明所期望的效果。

[0165] <(F)固化促进剂>

树脂组合物可以含有(F)固化促进剂作为(F)成分。作为固化促进剂,可举出例如,磷系固化促进剂、胺系固化促进剂、咪唑系固化促进剂、胍系固化促进剂、金属系固化促进剂等,优选为胺系固化促进剂、咪唑系固化促进剂,更优选为胺系固化促进剂。固化促进剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0166] 作为磷系固化促进剂,可举出例如,三苯基磷、磷硼酸盐化合物、四苯基磷四苯基硼酸盐、正丁基磷四苯基硼酸盐、四丁基磷癸酸盐、(4-甲基苯基)三苯基磷硫氰酸盐、四苯基磷硫氰酸盐、丁基三苯基磷硫氰酸盐等,优选为三苯基磷、四丁基磷癸酸盐。

[0167] 作为胺系固化促进剂,可举出例如,三乙基胺、三丁基胺等三烷基胺、4-二甲基氨基吡啶、苄基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一碳烯等,优选为4-二甲基氨基吡啶、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一碳烯。

[0168] 作为咪唑系固化促进剂,可举出例如,2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基

咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三嗪异氰脲酸加合物、2-苯基咪唑异氰脲酸加合物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2,3-二氢-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑、1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑鎓氯化物、2-甲基咪唑啉、2-苯基咪唑啉等咪唑化合物和咪唑化合物与环氧树脂的加合物,优选为2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑。

[0169] 作为咪唑系固化促进剂,可以使用市售品,可举出例如,三菱化学公司制的“P200-H50”等。

[0170] 作为胍系固化促进剂,可举出例如,双氰胺、1-甲基胍、1-乙基胍、1-环己基胍、1-苯基胍、1-(邻甲苯基)胍、二甲基胍、二苯基胍、三甲基胍、四甲基胍、五甲基胍、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、1-甲基双胍、1-乙基双胍、1-正丁基双胍、1-正十八烷基双胍、1,1-二甲基双胍、1,1-二乙基双胍、1-环己基双胍、1-烯丙基双胍、1-苯基双胍、1-(邻甲苯基)双胍等,优选为双氰胺、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯。

[0171] 作为金属系固化促进剂,可举出例如,钴、铜、锌、铁、镍、锰、锡等金属的有机金属络合物或有机金属盐。作为有机金属络合物的具体例,可举出乙酰丙酮钴(II)、乙酰丙酮钴(III)等有机钴络合物、乙酰丙酮铜(II)等有机铜络合物、乙酰丙酮锌(II)等有机锌络合物、乙酰丙酮铁(III)等有机铁络合物、乙酰丙酮镍(II)等有机镍络合物、乙酰丙酮锰(II)等有机锰络合物等。作为有机金属盐,可举出例如,辛酸锌、辛酸锡、环烷酸锌、环烷酸钴、硬脂酸锡、硬脂酸锌等。

[0172] 从显著获得本发明的效果的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(F)固化促进剂的含量优选为0.01质量%以上、更优选为0.05质量%以上、特别优选为0.1质量%以上,优选为3质量%以下、更优选为1质量%以下、特别优选为0.5质量%以下。

[0173] <(G)其它添加剂>

除了上述成分之外,树脂组合物还可以进一步含有其它添加剂作为任意的成分。作为这样的添加剂,可举出例如,热塑性树脂;阻燃剂;有机填充材料;有机铜化合物、有机锌化合物和有机钴化合物等有机金属化合物;增稠剂;消泡剂;流平剂;密合性赋予剂;着色剂等树脂添加剂。这些添加剂可以单独使用1种,也可以以任意的比率组合2种以上使用。各自的含量只要是本领域技术人员则可适宜设定。

[0174] 树脂组合物的制备方法没有特别限定,可举出例如,将配合成分根据需要与溶剂等一起用旋转混合器等进行混合·分散的方法等。

[0175] <树脂组合物的物性、用途>

树脂组合物是含有(A)环氧树脂、(B)平均粒径为0.1 μm 以下的无机填充材料、(C)具有式(C)所示的酰亚胺骨架的树脂、和(D)具有下述式(D)所示的亚苯基醚骨架的树脂的

树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(B)成分的含量为69质量%以下,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(C)成分的含量为1质量%以上且15质量%以下。树脂组合物由于组合含有(A)~(D)成分,因此可以得到韧性、绝缘可靠性和等离子体加工性优异的固化物。此外,前述树脂组合物通常最低熔融粘度低。进一步,前述树脂组合物的固化物通常图案嵌入性和平坦性优异。

[0176] 本发明的树脂组合物通常显示出最低熔融粘度低的特性。因此,通常提供图案嵌入性和平坦性优异的绝缘层。作为树脂组合物的最低熔融粘度,优选为5000泊以下、更优选为4500泊以下、进一步优选为4000泊以下,优选为100泊以上、更优选为500泊以上、进一步优选为1000泊以上。此处,术语“最低熔融粘度”是指60℃至200℃下的最低熔融粘度。最低熔融粘度可以使用动态粘弹性测定装置来测定。最低熔融粘度的测定可以依照后述实施例中记载的方法来测定。

[0177] 将树脂组合物在100℃下热固化30分钟、进一步在180℃下热固化30分钟而得的固化物通常显示出图案嵌入性优异的特性。因此,前述固化物通常提供图案嵌入性优异的绝缘层。具体地,将后述的树脂片材的树脂组合物层层叠在内层回路基板上。将树脂组合物层层叠于内层回路基板上后,在上述热固化条件下热固化树脂组合物层而得到绝缘层。此时,通常绝缘层充分嵌入内层回路基板。图案嵌入性的评价可以依照后述实施例中记载的方法来测定。

[0178] 将树脂组合物在100℃下热固化30分钟、进一步在180℃下热固化30分钟而得的固化物通常显示出平坦性优异的特性。因此,前述固化物通常提供前述固化物的表面的最大截面高度 R_t 低的绝缘层。作为最大截面高度 R_t ,优选为小于 $1.6\mu\text{m}$ 、更优选为 $1.3\mu\text{m}$ 以下、更优选为小于 $1.3\mu\text{m}$ 。下限没有特别限定,可以设为 $0.01\mu\text{m}$ 以上等。平坦性的评价可以依照后述实施例中记载的方法来测定。

[0179] 将树脂组合物在180℃下热固化90分钟而得的固化物显示出韧性优异的特性。因此,前述固化物提供韧性的优异的绝缘层。韧性可以通过测定MIT试验的耐折次数来进行。作为耐折次数,优选为300次以上、更优选为320次以上、进一步优选为350次以上。上限没有特别限制,可以设为10000次以下等。韧性的评价可以依照后述实施例中记载的方法来测定。

[0180] 将树脂组合物在100℃下热固化30分钟、进一步在180℃下热固化30分钟而得的固化物显示出绝缘可靠性优异的特性。因此,前述固化物提供绝缘可靠性优异的绝缘层。作为绝缘可靠性,优选为 $1.00 \times 10^8 \Omega$ 以上、更优选为 $5.00 \times 10^8 \Omega$ 以上、进一步优选为 $1.00 \times 10^9 \Omega$ 以上。上限没有特别限制,可以设为 $1.00 \times 10^{50} \Omega$ 以下等。绝缘可靠性的评价可以依照后述实施例中记载的方法来测定。

[0181] 将树脂组合物在100℃下热固化30分钟、进一步在180℃下热固化30分钟而得的固化物显示出等离子体加工性优异的特性。因此,前述固化物可以在通孔或沟槽内均匀且不间断地形成导体层。使用SEM进行绝缘层的截面观察时,可以确认在形成于绝缘层的沟槽和通孔的壁面上均匀且不间断地形成有铜层。此外,加工速度优选为 $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 以上、更优选为 $0.6\mu\text{m}/\text{min}$ 以上。等离子体加工性的评价可以依照后述实施例中记载的方法来测定。

[0182] 本发明的树脂组合物适宜作为用于在印刷配线板的绝缘层通过等离子体处理形成通孔或沟槽的树脂组合物。此外,本发明的树脂组合物适宜作为绝缘用途的树脂组合物,

其中,特别适宜作为用于形成绝缘层的树脂组合物。因此,例如,树脂组合物适宜作为用于形成印刷配线板的绝缘层的树脂组合物(印刷配线板的绝缘层形成用的树脂组合物)。此外,树脂组合物还适宜作为用于形成绝缘层的树脂组合物(用于形成导体层的绝缘层形成用的树脂组合物),该绝缘层用于形成在绝缘层上形成的导体层(包含再配线层)。此外,树脂组合物还可以广泛用于树脂片材、预浸料等片材状层叠材料、阻焊剂、底部填充材料、芯片焊接材料、半导体密封材料、填孔树脂、部件嵌入树脂、多芯片封装、封装上封装、晶片级封装、面板级封装、系统级封装等树脂组合物能够使用的用途中。

[0183] 此外,例如在经由以下(1)~(6)步骤制造半导体芯片封装件的情况下,本实施方式涉及的树脂组合物适宜作为用于形成再配线形成层(作为用于形成再配线层的绝缘层)的树脂组合物(再配线形成层形成用的树脂组合物)、和用于密封半导体芯片的树脂组合物(半导体芯片密封用的树脂组合物)。制造半导体芯片封装件时,可以在密封层上进一步形成再配线层。

[0184] (1)在基材上层叠临时固定膜的步骤、
(2)将半导体芯片临时固定于临时固定膜上的步骤、
(3)在半导体芯片上形成密封层的步骤、
(4)将基材和临时固定膜从半导体芯片剥离的步骤、
(5)在半导体芯片的剥离了基材和临时固定膜的面上形成作为绝缘层的再配线形成层的步骤、和
(6)在再配线形成层上形成作为导体层的再配线层的步骤。

[0185] 上述树脂组合物的图案嵌入性优异,因此在印刷配线板为部件内置回路板的情况中也可以使用。

[0186] [树脂片材]

树脂片材包含支撑体和设置于该支撑体上的由树脂组合物形成的树脂组合物层。树脂组合物与上述说明的相同。

[0187] 树脂组合物层由于包含绝缘可靠性优异的树脂组合物,因此可以薄膜化。从即使是薄膜也能够提供绝缘性优异的固化物的观点出发,树脂组合物层的厚度优选为100 μm 以下、更优选为50 μm 以下、进一步优选为40 μm 以下、30 μm 以下、20 μm 以下。树脂组合物层的厚度的下限没有特别限定,通常可以设为1 μm 以上、5 μm 以上等。

[0188] 作为支撑体,可举出例如,由塑料材料形成的膜、金属箔、脱模纸,优选为由塑料材料形成的膜、金属箔。

[0189] 使用由塑料材料形成的膜作为支撑体时,作为塑料材料,可举出例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PET”)、聚萘二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PEN”)等聚酯、聚碳酸酯(以下有时简称为“PC”)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸类、环状聚烯烃、三乙酰纤维素(TAC)、聚醚硫化物(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等。其中,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯,特别优选为廉价的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0190] 使用金属箔作为支撑体时,作为金属箔,可举出例如铜箔、铝箔等,优选为铜箔。作为铜箔,可以使用由铜的单金属构成的箔,也可以使用由铜与其它金属(例如锡、铬、银、镁、镍、钴、硅、钛等)的合金构成的箔。

[0191] 支撑体可以对与树脂组合物层接合的面实施消光处理、电晕处理、防静电处理。

[0192] 此外,作为支撑体,可以使用在与树脂组合物层接合的面上具有脱模层的带脱模层的支撑体。作为带脱模层的支撑体的脱模层中使用的脱模剂,可举出例如选自醇酸树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂和有机硅树脂中的1种以上的脱模剂。带脱模层的支撑体可以使用市售品,可举出例如,LINTEC公司制的“SK-1”、“AL-5”、“AL-7”、东丽公司制的“ルミラーT60”、帝人公司制的“Purex”、UNITIKA公司制的“Unipeel”等具有以醇酸树脂系脱模剂为主成分的脱模层的PET膜;Dupont Film公司制的“U2-NR1”;等。

[0193] 支撑体的厚度没有特别限定,优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $75\mu\text{m}$ 的范围、更优选为 $10\mu\text{m}$ ~ $60\mu\text{m}$ 的范围。应予说明,使用带脱模层的支撑体时,优选带脱模层的支撑体整体的厚度为上述范围。

[0194] 一个实施方式中,树脂片材可以进一步根据需要包含其它层。作为所述其它层,可举出例如,在树脂组合物层的未与支撑体接合的面(即,支撑体的相反侧的面)设置的基于支撑体的保护膜等。保护膜的厚度并无特别限定,例如为 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 。通过层叠保护膜,可以抑制树脂组合物层的表面上的灰尘等的附着或产生伤痕。

[0195] 树脂片材例如可以通过在有机溶剂中溶解树脂组合物而制备树脂清漆,将该树脂清漆使用模涂布机等涂布于支撑体上,进而进行干燥形成树脂组合物层来制造。

[0196] 作为有机溶剂,可举出例如,丙酮、甲乙酮(MEK)和环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇单甲醚乙酸酯和卡必醇乙酸酯等乙酸酯类;溶纤剂和丁基卡必醇等卡必醇类;甲苯和二甲苯等芳香族烃类;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)和N-甲基吡咯烷酮等酰胺系溶剂等。有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0197] 干燥可以通过加热、吹热风等公知的方法来实现。干燥条件没有特别限定,以树脂组合物层中的有机溶剂的含量达到10质量%以下、优选为5质量%以下的方式进行干燥。也根据树脂清漆中的有机溶剂的沸点而有所不同,例如在使用包含30质量%~60质量%的有机溶剂的树脂清漆时,可以通过在 50°C ~ 150°C 下干燥3分钟~10分钟而形成树脂组合物层。

[0198] 树脂片材可以卷成辊状来保存。树脂片材具有保护膜时,可以通过剥离保护膜来使用。

[0199] [印刷配线板的制造方法]

本发明的印刷配线板的制造方法包括:

- (A) 在内层回路基板上形成包含树脂组合物的固化物的绝缘层的步骤、和
- (B) 在绝缘层的表面进行等离子体处理而形成通孔或沟槽的步骤。

[0200] 本发明的印刷配线板由于绝缘层包含本发明的树脂组合物的固化物,因此可以通过等离子体处理在绝缘层上形成通孔或沟槽。因此,可以抑制通孔和沟槽的侧面和底面的凹凸的发生,可以提高加工速度。

[0201] 此外,本发明的印刷配线板的制造方法除了步骤(A)和步骤(B)之外,可以根据需要包括:

- (C) 将绝缘层表面进行粗糙化处理的步骤、
- (D) 在绝缘层的表面形成导体层的步骤。

[0202] 步骤(A)和步骤(B)优选依次进行,更优选依次进行步骤(A)、步骤(B)、步骤(C)和步骤(D)。以下,对印刷配线板的制造方法的各步骤进行说明。

[0203] <步骤(A)>

步骤(A)是在内层回路基板上形成包含树脂组合物的固化物的绝缘层的步骤。步

骤(A)中通常在内层回路基板的主表面上形成绝缘层。内层回路基板的主表面表示设置有绝缘层的内层回路基板的表面。

[0204] 在进行步骤(A)时,可以包括准备(A-1)内层回路基板的步骤。内层回路基板通常具有支撑基板和设置于支撑基板的表面上的金属层。金属层露出于内层回路基板的主表面上

作为支撑基板的材料,可举出例如,玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固化型聚苯醚基板等。作为金属层的材料,可举出铜箔、带载体的铜箔、后述导体层的材料等,优选为铜箔。

[0205] 此外,在进行步骤(A)时,可以包括准备(A-2)树脂片材的步骤。树脂片材与上述说明的相同。

[0206] 步骤(A)中,例如,在内层回路基板的主表面上层叠树脂片材的树脂组合物层,通过使树脂组合物层热固化而形成绝缘层。

[0207] 内层回路基板与树脂片材的层叠可以通过例如从支撑体侧将树脂片材加热压接于内层回路基板上来进行。作为将树脂片材加热压接于内层回路基板上的构件(以下,也称为“加热压接构件”),可举出例如,经加热的金属板(SUS端板等)或金属辊(SUS辊)等。应予说明,并非将加热压接构件直接压在树脂片材上,而是优选经由耐热橡胶等弹性材料进行压制,以使树脂片材充分追随内层回路基板的表面凹凸。

[0208] 内层回路基板与树脂片材的层叠可以通过真空层合法来实施。真空层合法中,加热压接温度优选为 $60^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $80^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 的范围,加热压接压力优选为 $0.098\text{MPa}\sim 1.77\text{MPa}$ 、更优选为 $0.29\text{MPa}\sim 1.47\text{MPa}$ 的范围,加热压接时间优选为20秒钟~400秒钟、更优选为30秒钟~300秒钟的范围。层叠优选在压力 26.7hPa 以下的减压条件下实施。

[0209] 层叠可以通过市售的真空层合机来进行。作为市售的真空层合机,可举出例如,名机制作所公司制的真空加压式层合机、Nikko-Materials公司制的真空敷料器、间歇式真空加压层合机等。

[0210] 在层叠后,通过在常压下(大气压下)例如从支撑体侧对加热压接构件进行加压,由此可以进行经层叠的树脂片材的平滑化处理。平滑化处理的加压条件可以设为与上述层叠的加热压接条件相同的条件。平滑化处理可以通过市售的层合机来进行。应予说明,层叠和平滑化处理可以使用上述市售的真空层合机连续地进行。

[0211] 支撑体可以在将树脂片材层叠后且热固化之前除去,也可以在步骤(A)后除去。

[0212] 将树脂片材层叠于内层回路基板上后,将树脂组合物层热固化而形成绝缘层。树脂组合物层的热固化条件没有特别限定,可以使用在形成印刷配线板的绝缘层时通常所采用的条件。

[0213] 例如,树脂组合物层的热固化条件根据树脂组合物的种类等而有所不同,固化温度优选为 $120^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、更优选为 $150^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ 、进一步优选为 $170^{\circ}\text{C}\sim 210^{\circ}\text{C}$ 。固化时间可以设为优选5分钟~120分钟、更优选10分钟~100分钟、进一步优选15分钟~100分钟。

[0214] 在将树脂组合物层热固化之前,可以将树脂组合物层在比固化温度低的温度下进行预加热。例如,在将树脂组合物层热固化之前,可以在 50°C 以上且小于 120°C (优选为 60°C 以上 115°C 以下、更优选为 70°C 以上 110°C 以下)的温度下,将树脂组合物层预加热5分钟以

上(优选为5分钟~150分钟、更优选为15分钟~120分钟、进一步优选为15分钟~100分钟)。

[0215] 绝缘层的厚度优选为100 μm 以下、更优选为50 μm 以下、进一步优选为40 μm 以下、30 μm 以下、20 μm 以下,优选为1 μm 以上、更优选为5 μm 以上。

[0216] 应予说明,也可以在内层回路基板的主表面上直接涂布树脂组合物来形成绝缘层,以替代使用树脂片材形成绝缘层,。此时形成绝缘层的条件与使用树脂片材形成绝缘层的条件相同。此外,涂布的树脂组合物与上述说明相同。

[0217] 在步骤(A)结束后且进行步骤(B)之前,为了在绝缘层上有效地形成通孔或沟槽,也可以进行在绝缘层上形成等离子体处理用掩膜的步骤。形成掩膜的步骤例如可包括:(A-3)在绝缘层上或支撑体上层合干式膜的步骤、和(A-4)使用光掩膜对干式膜进行曝光和显影而得到图案干式膜的步骤。

[0218] 步骤(A-3)中,在形成于内层回路基板的主表面上的绝缘层或支撑体上层合干式膜。绝缘层和干式膜的层叠条件与内层回路基板和树脂片材的层叠条件相同。

[0219] 作为步骤(A-3)中使用的干式膜,只要是可通过曝光和显影得到图案干式膜的即可,若是对步骤(B)中的等离子体处理具有耐性的膜则更为良好。此外,作为干式膜,可以使用由光致抗蚀剂组合物形成的感光性干式膜。作为这样的干式膜,可以使用例如通过酚醛清漆树脂、丙烯酸类树脂等树脂形成的干式膜。

[0220] 作为干式膜的厚度,从提高通孔的加工性的观点出发,优选为10 μm 以上、更优选为15 μm 以上、进一步优选为20 μm 以上,优选为100 μm 以下、更优选为70 μm 以下、进一步优选为50 μm 以下。

[0221] 步骤(A-4)中,透过具有规定图案的光掩膜照射活性能量射线进行曝光。曝光的详细情况通常是透过光掩膜对干式膜的表面照射活性能量射线,使干式膜的曝光部分光固化。作为活性能量射线,可举出例如,紫外线、可见光、电子束、X射线等,优选为紫外线。紫外线的照射量和照射时间可以根据干式膜适宜设定。作为曝光方法,可举出例如,使掩膜图案与干式膜密合而进行曝光的接触曝光法、不使掩膜图案与干式膜密合地使用平行光线进行曝光的非接触曝光法等。

[0222] 曝光后通过进行显影将干式膜的曝光部分和非曝光部分的一方(通常为非曝光部分)除去,形成图案干式膜作为掩膜。显影可以进行湿式显影、干式显影的任一者。作为显影的方式,可举出例如浸渍方式、搅拌方式、喷雾方式、刷涂方式、刮涂方式等。

[0223] 后述步骤(B)中,将图案干式膜作为掩膜进行等离子体处理,形成通孔或沟槽。

[0224] <步骤(B)>

步骤(B)是在绝缘层的表面进行等离子体处理而在绝缘层上形成通孔或沟槽的步骤。绝缘层由于包含本发明的树脂组合物的固化物,因此即使通过等离子体处理形成通孔和沟槽,也可以抑制通孔或沟槽的侧面和底面的凹凸发生。此外,还可以提高等离子体处理的加工速度。

[0225] 等离子体处理利用通过向等离子体产生装置内导入气体而产生的等离子体,对绝缘层的表面进行处理,由此在绝缘层表面形成通孔或沟槽。等离子体的产生方法没有特别限制,可举出利用微波产生等离子体的微波等离子体、使用高频的高频等离子体、在大气压下产生的大气压等离子体、在真空下产生的大气压等离子体等,优选为在真空下产生的大气压等离子体。

[0226] 此外,步骤(B)中使用的等离子体优选为以高频激发的RF等离子体。

[0227] 作为要等离子体化的气体,可以使用仅蚀刻绝缘层中的树脂成分的固化物,使无机填充材料脱落的气体。作为这样的气体,优选为由 CF_4 、Ar、 O_2 、 N_2 和它们的组合构成的气体,更优选为包含 O_2 和 CF_4 、Ar、 N_2 的混合气体,进一步优选为 CF_4 和 O_2 的混合气体。

[0228] 作为包含 O_2 和 CF_4 、Ar、 N_2 的混合气体的混合比(CF_4 、Ar、 N_2 / O_2 :单位为sccm),从使形成于通孔或沟槽内的导体层的厚度均匀的观点出发,优选为0.1/10~1/1、更优选为0.5/10~1/2、更优选为1/10~1/2。

[0229] 从显著获得本发明的效果的观点出发,等离子体处理中的腔室容器内的压力优选为50Pa以上、更优选为75Pa以上、进一步优选为100Pa以上,优选为300Pa以下、更优选为250Pa以下、进一步优选为200Pa以下。

[0230] 作为等离子体处理中的照射时间,由于绝缘层包含等离子体加工性优异的树脂混合物,因此优选为1分钟以上,更优选为2分钟以上,进一步优选为3分钟以上。上限没有特别限定,优选为20分钟以下、进一步优选为15分钟以下、更优选为10分钟以下。

[0231] 本发明由于通过等离子体处理形成通孔或沟槽,因此可以减小通孔或沟槽的开口径。前述开口径优选为50 μm 以下、更优选为40 μm 以下、进一步优选为30 μm 以下、20 μm 以下。下限没有特别限定,可以设为1 μm 以上等。

[0232] <步骤(C)>

步骤(C)是对绝缘层表面进行粗糙化处理的步骤,详细而言,是利用处理液将因步骤(B)而脱落的无机填充材料等杂质从通孔或沟槽中除去的步骤。步骤(B)后的绝缘层的表面可以存在杂质。该杂质中可包含例如通过等离子体处理而挖出的无机填充材料。该杂质可能成为导体层的密合强度降低的原因。因此,为了除去这些杂质而进行步骤(C)。步骤(C)具体是在步骤(B)结束后,使绝缘层表面与处理液接触而除去前述杂质的步骤。步骤(C)可以进行1次,也可以进行多次。

[0233] 步骤(C)的步骤、条件没有特别限定,可以采用在形成印刷配线板的绝缘层时所通常使用的公知的步骤、条件。例如,可以依次实施利用溶胀液的溶胀处理、利用氧化剂的粗糙化处理、利用中和液的中和处理,对绝缘层进行粗糙化处理。粗糙化处理中使用的溶胀液没有特别限定,可举出碱溶液、表面活性剂溶液等,优选为碱溶液,作为该碱溶液,更优选为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液。作为市售的溶胀液,可举出例如,ATOTECH JAPAN公司制的“Swelling Dip Securiganth P”、“Swelling Dip Securiganth SBU”、“Swelling Dip Securiganth P”等。利用溶胀液的溶胀处理没有特别限定,例如,可通过将绝缘层在30 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$ 的溶胀液中浸渍1分钟~20分钟来进行。从将绝缘层的树脂的溶胀抑制在适度水平的观点出发,优选将绝缘层在40 $^{\circ}\text{C}$ ~80 $^{\circ}\text{C}$ 的溶胀液中浸渍5分钟~15分钟。作为粗糙化处理中使用的氧化剂,没有特别限定,可举出例如在氢氧化钠的水溶液中溶解高锰酸钾、高锰酸钠而得的碱性高锰酸溶液。利用碱性高锰酸溶液等氧化剂的粗糙化处理优选通过将绝缘层在加热至60 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化剂溶液中浸渍10分钟~30分钟来进行。此外,碱性高锰酸溶液中的高锰酸盐的浓度优选为5质量%~10质量%。作为市售的氧化剂,可举出例如ATOTECH JAPAN公司制的“Concentrate Compact CP”、“Dosing Solution Securiganth P”等碱性高锰酸溶液。此外,作为粗糙化处理中使用的中和液,优选为酸性的水溶液,作为市售品,可举出例如,ATOTECH JAPAN公司制的“Reduction Solution Securiganth P”。利用中和液的处

理可以通过将进行了利用氧化剂的粗糙化处理的处理面在30℃~80℃的中和液中浸渍1分钟~30分钟来进行。从操作性等的观点出发,优选将进行了利用氧化剂的粗糙化处理的对象物在40℃~70℃的中和液中浸渍5分钟~20分钟的方法。

[0234] 一个实施方式中,粗糙化处理后的绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)优选为500nm以下、更优选为400nm以下、进一步优选为300nm以下。下限没有特别限定,优选为30nm以上、更优选为40nm以上、进一步优选为50nm以上。绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)可以使用非接触型表面粗糙度计来测定。

[0235] <步骤(D)>

步骤(D)是在绝缘层的表面形成导体层的步骤。导体层中使用的导体材料没有特别限定。优选的实施方式中,导体层包含选自金、铂、钯、银、铜、铝、钴、铬、锌、镍、钛、钨、铁、锡和铟中的1种以上金属。导体层可以是单金属层,也可以是合金层,合金层可举出例如由选自上述中的2种以上的金属的合金(例如,镍·铬合金、铜·镍合金和铜·钛合金)形成的层。其中,从导体层形成的通用性、成本、图案化的容易性等观点出发,优选为铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或者镍·铬合金、铜·镍合金、铜·钛合金的合金层,更优选为铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或镍·铬合金的合金层,进一步优选为铜的单金属层。

[0236] 导体层即使为单层结构,也可以是由不同种类的金属或合金形成的单金属层或合金层层叠2层以上而得的多层结构。导体层为多层结构时,与固化体相接的层优选为铬、锌或钛的单金属层、或镍·铬合金的合金层。

[0237] 导体层的厚度取决于所期望的印刷配线板的设计,通常为3 μ m~35 μ m、优选为5 μ m~30 μ m。

[0238] 作为步骤(D)的优选的一个实施方式,导体层通过溅射形成。本发明中,由于树脂组合物包含平均粒径为0.1 μ m以下的无机填充材料,因此通孔的底面和侧壁无机填充材料被挖出的部位的凹凸差减小。结果可以使得形成在通孔或沟槽内的导体层的厚度均匀。

[0239] 通过溅射形成导体层时,通常首先通过溅射在绝缘层表面形成导体种子层,然后通过溅射在该导体种子层上形成导体溅射层。在通过溅射形成导体种子层前,可以通过反溅射清洁绝缘层表面。作为该反溅射中使用的气体,可以使用各种气体,其中优选为Ar、O₂、N₂。种子层为Cu和Cu合金时优选Ar或O₂、或者Ar、O₂混合气体,种子层为Ti时优选Ar或N₂、或者Ar、N₂混合气体,种子层为Cr和Cr合金(镍铬合金等)时优选Ar或O₂、或者Ar、O₂混合气体。溅射可以使用磁控溅射、镜控溅射(ミラートロン Sputter)等各种溅射装置来进行。作为形成导体种子层的金属,可举出Cr、Ni、Ti、镍铬合金等。特别优选为Cr、Ti。导体种子层的厚度通常形成为优选5nm以上、更优选10nm以上、优选1000nm以下、更优选500nm以下。作为形成导体溅射层的金属,可举出Cu、Pt、Au、Pd等。特别优选为Cu。导体溅射层的厚度通常形成为优选50nm以上、更优选100nm以上、优选3000nm以下、更优选1000nm以下。

[0240] 通过溅射形成导体层后,可以在该导体层上进一步通过电解镀铜形成镀铜层。镀铜层的厚度通常形成为优选5 μ m以上、更优选8 μ m以上、优选75 μ m以下、更优选35 μ m以下。回路形成中可以使用减成法、半加成法等公知的方法。

[0241] [半导体装置]

本发明的半导体装置包含印刷配线板。本发明的半导体装置可以使用通过本发明

的制造方法得到的印刷配线板来制造。

[0242] 作为半导体装置,可举出供于电气制品(例如,计算机、移动电话、数码相机和电视等)和交通工具(例如,摩托车、汽车、电车、船舶和飞机等)等的各种半导体装置。

[0243] 本发明的半导体装置可以通过在印刷配线板的导通部位安装部件(半导体芯片)来制造。“导通部位”是指“传输印刷配线板中的电信号的部位”,其位置可以是表面,也可以是嵌入的部位。此外,半导体芯片只要是以半导体为材料的电路元件则没有特别限定。

[0244] 制造半导体装置时的半导体芯片的安装方法只要是半导体芯片有效发挥功能,则没有特别限定,具体可举出引线接合安装方法、倒装芯片安装方法、利用无凹凸增层(BBUL)的安装方法、利用各向异性导电膜(ACF)的安装方法、利用非导电性膜(NCF)的安装方法等。此处,“利用无凹凸增层(BBUL)的安装方法”是指“将半导体芯片直接嵌入印刷配线板的凹部,使半导体芯片与印刷配线板上的配线连接的安装方法”。

实施例

[0245] 以下,通过实施例具体说明本发明。本发明并不受这些实施例限定。应予说明,以下,表示量的“份”和“%”若无另外说明则分别意指“质量份”和“质量%”。

[0246] <合成例1:聚酰亚胺树脂1的合成>

在具备氮导入管、搅拌装置的500ml可拆卸烧瓶中投入4-氨基苯甲酸5-氨基-1,1'-联苯-2-基酯(式(C-3)的化合物)9.13g(30毫摩尔)、4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐15.61g(30毫摩尔)、N-甲基-2-吡咯烷酮94.64g、吡啶0.47g(6毫摩尔)、甲苯10g,在氮气氛下,在180℃,中途将甲苯移除至体系外的同时进行4小时酰亚胺化反应,由此得到包含聚酰亚胺树脂1的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)。在聚酰亚胺溶液中,未见合成的聚酰亚胺树脂1的析出。聚酰亚胺树脂1的重均分子量为45,000。

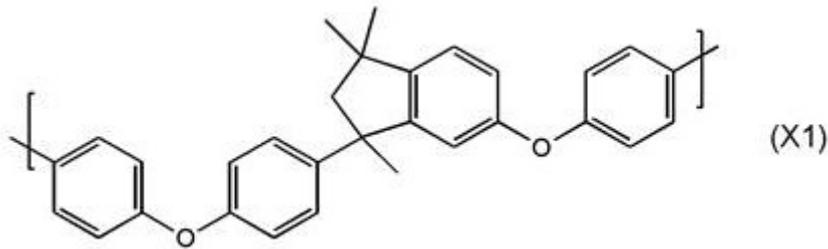
[0247] <合成例2:聚酰亚胺树脂2的合成>

在具备搅拌机、分水器、温度计和氮气导入管的反应容器中,加入芳香族四羧酸二酐(SABIC日本公司制“BisDA-1000”、4,4'-(4,4'-亚异丙基二苯氧基)双邻苯二甲酸酐)65.0g、环己酮266.5g、和甲基环己烷44.4g,将溶液加热至60℃。接着,滴加二聚体二胺(Croda日本公司制“PRIAMINE 1075”)43.7g、和1,3-双(氨基甲基)环己烷5.4g,然后在140℃下用1小时进行酰亚胺化反应。籍此,得到包含聚酰亚胺树脂2的聚酰亚胺溶液(不挥发成分30质量%)。此外,聚酰亚胺树脂2的重均分子量为25,000。

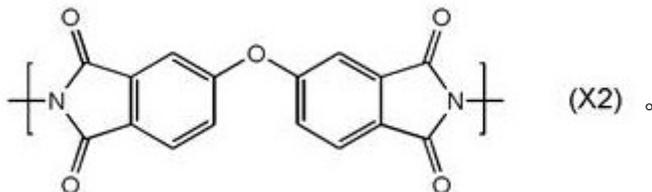
[0248] <合成例3:聚酰亚胺树脂3的合成>

准备500mL的可拆卸烧瓶,其具备连接有环流冷却器的水分定量接受器、氮导入管、和搅拌器。在该烧瓶中加入4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(OPDA)20.3g、 γ -丁内酯200g、甲苯20g、和5-(4-氨基苯氧基)-3-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,3-三甲基茛满29.6g,在氮气流下于45℃搅拌2小时,进行反应。接着,将该反应溶液升温,保持于约160℃的同时,在氮气流下将缩合水与甲苯一起共沸除去。确认到水分定量接受器中积存有规定量的水,以及已观察不到水的流出。确认后,将反应溶液进一步升温,在200℃下搅拌1小时。然后冷却,得到包含具有1,1,3-三甲基茛满骨架的聚酰亚胺树脂3的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)。所得聚酰亚胺树脂3具有下述式(X1)所示的重复单元和下述式(X2)所示的重复单元。此外,前述聚酰亚胺树脂3的重均分子量为12,000。

[0249] [化22]



[化23]



[0250] <使用的无机填充材料>

无机填充材料1:相对于球状二氧化硅(Denka公司制“UFP-30”、平均粒径0.078 μm 、比表面积30.7 m^2/g)100份,用N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业公司制、KBM573)2份进行了表面处理的物质。

[0251] 无机填充材料2:相对于球形二氧化硅(Admatechs公司制“SC2500SQ”、平均粒径0.63 μm 、比表面积11.2 m^2/g)100份,用N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(信越化学工业公司制、KBM573)1份进行了表面处理的物质。

[0252] <实施例1:树脂组合物1的制备>

将联二甲酚型环氧树脂(三菱化学公司制“YX4000HK”、环氧当量约185)5份、萘型环氧树脂(新日铁住金化学公司制“ESN475V”、环氧当量约332)5份、萘醌型环氧树脂(DIC公司制“HP6000L”、环氧当量约213)10份、环己烷型环氧树脂(三菱化学公司制“ZX1658GS”、环氧当量约135)2份、合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)100份在溶剂石脑油20份和环己酮10份的混合溶剂中一边搅拌一边加热溶解。冷却至室温后,在其中混合活性酯系固化剂(DIC公司制“EXB-8151-62T”、活性基当量238、固体成分62%的甲苯溶液)6份、聚苯醚树脂(SABIC公司制“NORYL SA90”)10份、胺系固化促进剂(4-二甲基氨基吡啶(DMAP))0.2份,用高速旋转混合器均匀分散后,用筒式过滤器(ROKITECHNO公司制“SHP020”)过滤,制备树脂组合物1。

[0253] <实施例2:树脂组合物2的制备>

实施例1中,将聚苯醚树脂(SABIC公司制“NORYL SA90”)10份改变为低聚亚苯基醚·苯乙烯树脂(三菱瓦斯化学公司制、“OPE-2st1200”)10份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物2。

[0254] <实施例3:树脂组合物3的制备>

实施例1中,将合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)的量由100份改变为30份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物3。

[0255] <实施例4:树脂组合物4的制备>

实施例1中,将聚苯醚树脂(SABIC公司制“NORYL SA90”)的量由10份改变为7份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物4。

[0256] <实施例5:树脂组合物5的制备>

实施例1中,将合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)100份改变为合成例2中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分30质量%)67份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物5。

[0257] <实施例6:树脂组合物6的制备>

实施例1中,将合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)100份改变为合成例3中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)100份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物6。

[0258] <比较例1:树脂组合物7的制备>

实施例1中,
将无机填充材料1的量由90份改变为75份,
将合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)的量由100份改变为85份,
不使用聚苯醚树脂(SABIC公司制“NORYL SA90”)。

[0259] 除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物7。

[0260] <比较例2:树脂组合物8的制备>

实施例1中,将无机充填剂1的量由90份改变为130份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物8。

[0261] <比较例3:树脂组合物9的制备>

实施例1中,
将无机充填剂1的量由90份改变为125份,
将合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)的量由100份改变为225份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物9。

[0262] <比较例4:树脂组合物10的制备>

实施例1中,
将无机充填剂1的量由90份改变为55份,
不使用合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)100份,
将聚苯醚树脂(SABIC公司制“NORYL SA90”)的量由10份改变为7份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物10。

[0263] <比较例5:树脂组合物11的制备>

实施例1中,
不使用合成例1中得到的聚酰亚胺溶液(不挥发成分20质量%)100份,
将聚苯醚树脂(SABIC公司制“NORYL SA90”)10份改变为苯氧树脂(三菱化学公司制“YX7553BH30”、固体成分30质量%的环己酮:甲乙酮(MEK)的1:1溶液)100份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物11。

[0264] <比较例6:树脂组合物12的制备>

实施例1中,将无机充填剂1 90份改变为无机填充材料2 90份。除了以上事项之外,与实施例1相同地制备树脂组合物12。

[0265] <树脂片材的制作>

作为支撑体,准备用醇酸树脂系脱模剂(LINTEC公司制“AL-5”)进行了脱模处理的PET膜(东丽公司制“ルミラーR80”、厚度38 μm 、软化点130 $^{\circ}\text{C}$ 、“脱模PET”)。利用模涂布机将树脂组合物1~12分别均匀涂布于支撑体的脱模剂上,以使干燥后的树脂组合物层的厚度达到20 μm ,在70 $^{\circ}\text{C}$ 至95 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥2分钟,由此在脱模PET上得到树脂组合物层。接着,在树脂组合物层的未与支撑体接合的面上,作为保护膜,以与树脂组合物层接合的方式层叠聚丙烯膜(王子F-TEX公司制“ALPHAN MA-411”、厚度15 μm)的粗糙面。籍此,得到依次由脱模PET(支撑体)、树脂组合物层和保护膜构成的树脂片材A。此外,相同地制作干燥后的树脂组合物层的厚度为10 μm 的树脂片材B。

[0266] < 试验例1:最低熔融粘度、图案嵌入性和平坦性的评价 >

(试验例1-1:最低熔融粘度的测定)

对于预先制作的各树脂片材A的树脂组合物层,使用动态粘弹性测定装置(UBM公司制“Rheosol-G3000”)测定最低熔融粘度。对于由树脂组合物层采取的试样树脂组合物1g,使用直径18mm的平行板,从起始温度60 $^{\circ}\text{C}$ 以升温速度5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟升温至200 $^{\circ}\text{C}$,在测定温度间隔2.5 $^{\circ}\text{C}$ 、频率1Hz、应变1deg的测定条件下测定动态粘弹性模量,测定最低熔融粘度(泊),通过以下的基准进行评价。

[0267] ○:最低熔融粘度为5000泊以下。

[0268] ×:最低熔融粘度超过5000泊。

[0269] (试验例1-2:图案嵌入性的评价)

作为内层回路基板,准备在两面具有以1mm见方的网格配线图案(残铜率为59%)形成的回路导体(铜)的玻璃布基材环氧树脂两面覆铜层叠板(铜箔的厚度18 μm 、基板厚度0.15mm、三菱瓦斯化学公司制“HL832NSF LCA”、255 \times 340mm尺寸)。将该内层回路基板的两面用メック公司制“CZ8201”进行铜表面的粗糙化处理(铜蚀刻量0.5 μm)。

[0270] 将树脂片材A使用间歇式真空加压层合机(Nikko-Materials公司制、2阶段增层层合机、CVP700),以树脂组合物层与内层回路基板相接的方式层合于内层回路基板的两面。层合是通过进行30秒钟减压使气压为13hPa以下,在130 $^{\circ}\text{C}$ 、压力0.74MPa下进行45秒钟压接来实施。接着,在120 $^{\circ}\text{C}$ 、压力0.5MPa下进行75秒钟热压。

[0271] 将层合有树脂片材A的内层回路基板在100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下投入100 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中后30分钟,接着在180 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下转移至180 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中后30分钟,进行热固化形成绝缘层。将其作为“评价用基板A”。

[0272] 从评价用基板A剥离支撑体,用微光学显微镜观察绝缘层的表面,通过以下基准评价图案嵌入性。

[0273] ○:绝缘层充分嵌入内层回路基板中。

[0274] ×:绝缘层的嵌入不充分。

[0275] (试验例1-3:平坦性的评价)

对于评价用基板A的露出的绝缘层,利用非接触型表面粗糙度计(维易科精密仪器制“WYKO NT3300”)测定配线图案的回路导体上的区域中的绝缘层的平坦性。在倍率10倍、0.82mm \times 1.1mm的4处区域测定最大截面高度Rt,算出平均值,用以下基准进行评价。

[0276] ○:Rt的平均值小于1.3 μm 。

[0277] △:Rt的平均值为1.3 μm 以上且小于1.6 μm 。

[0278] ×:Rt的平均值为1.6 μ m以上。

[0279] <试验例2:韧性的评价>

(1)评价用固化物的准备

以脱模PET膜(LINTEC公司制“501010”、厚度38 μ m、240mm见方)的未处理面与玻璃布基材环氧树脂两面覆铜层叠板(松下电工公司制“R5715ES”、厚度0.7mm、255mm见方)相接的方式,设置于玻璃布基材环氧树脂两面覆铜层叠板上,将该脱模PET膜的四边用聚酰亚胺粘接胶带(宽10mm)固定。

[0280] 将实施例和比较例中制作的各树脂片材A(167 \times 107mm见方)使用间歇式真空加压层合机(Nikko-Materials公司制、2阶段增层层合机、CVP700),以树脂组合物层与脱模PET膜的脱模面相接的方式在中央进行层合处理。层合处理是通过进行30秒钟减压使气压为13hPa以下,然后在100 $^{\circ}$ C、压力0.74MPa下进行30秒钟压接来实施。接着,剥离支撑体,在180 $^{\circ}$ C下90分钟的固化条件下将树脂组合物层热固化。

[0281] 热固化后,剥离聚酰亚胺粘接胶带,将使树脂组合物层热固化而得的固化物层从玻璃布基材环氧树脂两面覆铜层叠板上取下。进而从固化物层剥离脱模PET膜,得到片材状的固化物(评价用固化物)。

[0282] (2)MIT试验

将评价用固化物切断为宽15mm、长度110mm的试验片,使用MIT试验装置(东洋精机制作所公司制、MIT耐折疲劳试验机“MIT-DA”),依照JIS C-5016,在荷重2.5N、弯折角90度、弯折半径1.0mm、弯折速度175次/分钟的测定条件下测定评价用固化物直至断裂为止的耐折次数。应予说明,测定对5个样品进行,算出前3分数的平均值,通过以下基准进行评价。

[0283] ○:耐折次数为300次以上。

[0284] ×:耐折次数小于300次。

[0285] <试验例3:绝缘可靠性的评价>

(1)内层回路基板的衬底处理

作为内层回路基板,准备在两面具有1mm见方的网格配线图案(残铜率为59%)的回路导体(铜)的玻璃布基材环氧树脂两面覆铜层叠板(铜箔的厚度3 μ m、基板厚度0.15mm、三菱瓦斯化学公司制“HL832NSF LCA”、255 \times 340mm尺寸)。将该内层回路基板的两面用メック公司制“FlatBOND-FT”进行铜表面的有机被膜处理。

[0286] (2)树脂片材的层合

将保护膜从实施例和比较例中制作的各树脂片材B剥离,使用间歇式真空加压层合机(Nikko-Materials公司制、2阶段增层层合机、CVP700),以树脂组合物层与内层回路基板相接的方式层合于内层回路基板的两面。层合是通过进行30秒钟减压使气压为13hPa以下,在130 $^{\circ}$ C、压力0.74MPa下进行45秒钟压接来实施。接着,在120 $^{\circ}$ C、压力0.5MPa下进行75秒钟热压。

[0287] (3)树脂组合物层的热固化

将层合有树脂片材B的内层回路基板投入100 $^{\circ}$ C的烘箱后30分钟、接着转移至180 $^{\circ}$ C的烘箱中后30分钟,进行热固化形成绝缘层,将脱模PET剥离。

[0288] (4)粗糙化处理

对形成了绝缘层的内层回路基板进行作为粗糙化处理的去污(Desmear)处理。应

予说明,作为去污处理,实施下述湿式去污处理。

[0289] 湿式去污处理:

在溶胀液(ATOTECH JAPAN公司制“SwellingDip Securiganth P”、乙二醇单丁基醚和氢氧化钠的水溶液)中于60℃浸渍5分钟,接着在氧化剂溶液(ATOTECH JAPAN公司制“Concentrate Compact CP”、高锰酸钾浓度约6%、氢氧化钠浓度约4%的水溶液)中于80℃浸渍10分钟,最后在中和液(ATOTECH JAPAN公司制“Reduction Solution Securiganth P”、硫酸水溶液)中于40℃浸渍5分钟后,在80℃下进行15分钟干燥。将其作为“粗糙化基板A”。

[0290] (5) 通孔的形成

(5-1) 干式膜的图案形成

在上述粗糙化基板A的绝缘层表面贴合厚度20μm的干式膜(Nikko-Materials公司制、“ALPHO 20A263”)。干式膜的层叠是使用间歇式真空加压层合机(名机制作所公司制“MVLP-500”),进行30秒钟减压使气压为13hPa以下后,在压力0.1MPa、温度70℃下进行20秒钟加压来进行。然后,将具有通孔图案的玻璃掩膜置于作为干式膜的保护层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,利用UV灯以照射强度150mJ/cm²进行UV照射。UV照射后,使用30℃的1%碳酸钠水溶液以喷射压0.15MPa进行30秒钟喷射处理。然后进行水洗,进行图案化以形成配线宽度为20μm的通孔图案,籍此得到通孔加工基板。

[0291] (5-2) 等离子体加工

使用真空等离子体蚀刻装置(ニッシン公司制M120W),在CF₄/O₂以混合比1:7(sccm)、压力120Pa的条件下,进行5分钟处理,在通孔加工基板上的绝缘层上形成宽度约20μm的沟槽结构,进行15分钟处理,在通孔加工基板的绝缘层上形成顶径(直径)为约15μm的通孔,然后剥离抗蚀剂,得到通孔基板。

[0292] (6) 导体层形成

(6-1) 无电解电镀

为了在进行了上述通孔基板的粗糙化处理的表面上形成导体层,进行包括下述1~6的步骤的镀敷步骤(使用ATOTECH JAPAN公司制的药液的镀铜步骤)而形成导体层。

[0293] 1. 碱清洗(绝缘层的表面的洗涤和电荷调整)

将粗糙化基板A的表面使用Cleaning Cleaner Securiganth 902(商品名)在60℃下进行5分钟洗涤。

[0294] 2. 软蚀刻(通孔内的洗涤)

将粗糙化基板A的表面使用硫酸酸性过二硫酸钠水溶液,在30℃下进行1分钟处理。

[0295] 3. 预浸(用于Pd赋予的绝缘层的表面的电荷的调整)

将粗糙化基板A的表面使用Pre. Dip Neoganth B(商品名)在室温下进行1分钟处理。

[0296] 4. 赋予活化剂(对绝缘层的表面赋予Pd)

将粗糙化基板A的表面使用Activator Neoganth 834(商品名),在35℃下进行5分钟处理。

[0297] 5. 还原(还原赋予绝缘层的Pd)

将粗糙化基板A的表面使用Reducer Neoganth WA(商品名)与Reducer

Accerlator 810 mod.(商品名)的混合液,在30℃下进行5分钟处理。

[0298] 6.无电解镀铜(将Cu析出于绝缘层的表面(Pd表面))

使用Basic Solution Printganth MSK-DK(商品名)、Copper solution Printganth MSK(商品名)、Stabilizer Printganth MSK-DK(商品名)和Reducer Cu(商品名)的混合液,将粗糙化基板A的表面在35℃下进行20分钟处理,形成无电解镀铜层。形成的无电解镀铜层的厚度为0.8μm。

[0299] (6-2)电解电镀

接着,使用ATOTECH JAPAN公司制的药液,在铜填充于通孔内的条件下进行电解镀铜步骤。然后,作为用于利用蚀刻进行图案化的抗蚀剂图案,使用与下层导体导通的直径1mm的焊盘图案、以及不与下层导体连接的直径10mm的圆形导体图案,在绝缘层的表面以10μm的厚度形成具有焊盘和导体图案的导体层。接着,在200℃下进行90分钟退火处理。将该基板作为“评价用基板B”。

[0300] (7)绝缘层的绝缘可靠性的评价

将评价用基板B的直径10mm的圆形导体侧作为+电极,将与直径1mm的焊盘连接的内层回路基板的网格回路导体(铜)侧作为-电极,使用高度加速寿命试验装置(ETAC公司制“PM422”),用电化学迁移测试器(J-RAS公司制“ECM-100”)测定在110℃、85%相对湿度、施加20V直流电压的条件下经过100小时时的绝缘电阻值。该测定进行6次,通过以下基准进行评价。应予说明,下述表中记载的绝缘电阻值是6个试验片的绝缘电阻值的最低值。

[0301] ○:6个试验片的电阻值全部为 $1.00 \times 10^8 \Omega$ 以上。

[0302] ×:6个试验片中即使有1个的电阻值小于 $1.00 \times 10^8 \Omega$ 。

[0303] <试验例4:等离子体加工性的评价>

(1)覆铜层叠板的准备

作为覆铜层叠板,准备在两面层叠了铜箔层的玻璃布基材环氧树脂两面覆铜层叠板(铜箔的厚度3μm、基板厚度0.15mm、三菱瓦斯化学公司制“HL832NSF LCA”、255×340mm尺寸)。

[0304] (2)树脂片材的层合

将保护膜从实施例和比较例中制作的各树脂片材B剥离,使用间歇式真空加压层合机(Nikko-Materials公司制、2阶段增层层合机、CVP700),以树脂组合物层与覆铜层叠板相接的方式层合于覆铜层叠板的两面。层合是通过进行30秒钟减压使气压为13hPa以下,在130℃、压力0.74MPa下进行45秒钟压接来实施。接着,在120℃、压力0.5MPa下进行75秒钟热压。

[0305] (3)树脂组合物层的热固化

将层合有树脂片材的覆铜层叠板投入100℃的烘箱后30分钟,接着转移至180℃的烘箱中后30分钟,进行热固化形成绝缘层,将支撑体剥离。籍此得到形成有10μm的绝缘层的覆铜层叠板A。

[0306] (4)干式膜的图案形成

在上述形成有绝缘层的覆铜层叠板A的绝缘层表面贴合厚度20μm的干式膜(Nikko-Materials公司制、“ALPHO 20A263”)。干式膜的层叠是使用间歇式真空加压层合机(名机制作所公司制“MVL-500”),进行30秒钟减压使气压为13hPa以下后,在压力0.1MPa、

温度70℃下进行20秒钟加压来进行。然后,将具有沟槽图案的玻璃掩膜置于作为干式膜的保护层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,通过UV灯以照射强度150mJ/cm²进行UV照射。UV照射后,使用30℃的1%碳酸钠水溶液以喷射压0.15MPa进行30秒钟喷射处理。然后进行水洗,进行图案化以形成配线宽度为20μm的沟槽图案,籍此得到沟槽加工基板。此外,使用具有通孔图案的玻璃掩膜,与沟槽加工基板的制作相同地进行图案化以形成顶径为15μm的通孔,得到通孔加工基板。

[0307] (5) 等离子体加工

使用真空等离子体蚀刻装置(ニッシン公司制M120W),在CF₄/O₂以混合比1:7(sccm)、压力120Pa的条件下,进行5分钟处理,在沟槽加工基板上的绝缘层上形成宽度约20μm的沟槽结构,进行15分钟处理,在通孔加工基板的绝缘层上形成顶径(直径)为约15μm的通孔,然后剥离抗蚀剂,得到沟槽评价基板和通孔评价基板。

[0308] (6) 等离子体加工后的沟槽、通孔壁面的观察

将沟槽评价基板、通孔评价基板在150℃下进行30分钟加热后,使用溅射装置(CANON-ANELVA公司制“E-400S”),在绝缘层上形成铜层(厚度200nm)。然后使用FIB-SEM复合装置(SII NANOTECHNOLOGY公司制“SMI3050SE”),进行截面观察,通过以下基准进行评价。

[0309] ○:形成于绝缘层上的沟槽和通孔的壁面上均匀且不间断地形成有铜层。

[0310] ×:由于绝缘层上的沟槽和通孔的壁面的凹凸,铜层未均匀形成。

[0311] (7) 等离子体处理的加工速度的评价

对使用真空等离子体蚀刻装置的通孔评价基板的加工时的加工速度进行观察。测定深度方向10μm的加工所花费的时间,通过以下基准进行评价。

[0312] ○:加工速度为0.6μm/min以上。

[0313] △:加工速度为0.5μm/min以上且小于0.6μm/min。

[0314] ×:加工速度小于0.5μm/min。

[表1]

(表1)		实施例						比较例						
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
(A)成分	YX4000HK	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ESN475V	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	HP8000L	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ZX1658GS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(B)成分	无机填充材料1	90	90	90	90	90	90	75	130	125	55	90	90	90
	无机填充材料2													
(C)成分	合成例1	20	20	6	20			17	20	45				20
	合成例2					20								
	合成例3						20							
(D)成分	NORYL SA90	10		10	7	10	10		10	10	7			10
	OPE-2St		10											
(E)成分	EXB-8151-62T	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
(F)成分	DMAp	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)成分	YX7553													30
	不挥发成分总计(质量份)	145.9	145.9	131.9	142.9	145.9	145.9	117.9	185.9	205.9	87.9	145.9	145.9	145.9
	(A)成分的含量(质量%)	15.1	15.1	16.7	15.4	15.1	15.1	18.7	11.8	10.7	25.0	15.1	15.1	15.1
	无机填充材料的含量(质量%)	61.7	61.7	68.2	63.0	61.7	61.7	63.6	69.9	60.7	62.6	61.7	61.7	61.7
	(C)成分的含量(质量%)	13.7	13.7	4.5	14.0	13.7	13.7	14.4	10.8	21.9	0.0	0.0	0.0	13.7
	(D)成分的含量(质量%)	6.9	6.9	7.6	4.9	6.9	6.9	0.0	5.4	4.9	8.0	0.0	0.0	6.9
	(C)成分和(D)成分的总计含量(质量%)	20.6	20.6	12.1	18.9	20.6	20.6	14.4	16.1	26.7	8.0	0.0	0.0	20.6
	(E)成分的含量(质量%)	2.5	2.5	2.8	2.6	2.5	2.5	3.1	2.0	1.8	4.2	2.5	2.5	2.5
	(F)成分的含量(质量%)	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
试验例1	最低熔融粘度	3,800	3,500	2,800	3,200	3,500	2,500	2,000	6,500	6,000	2,700	4,500	1,500	1,500
	评价	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○
试验例1	图案嵌入性													
	平坦性	1.2	1.2	1.1	1.2	1.3	1.1	1.1	2.1	1.9	1.2	1.5	1.1	1.1
	评价	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	△	○	○
试验例2	耐折次数(次)	380	320	300	390	500	420	400	150	800	100	250	350	350
	评价	○	○	△	○	○	○	○	×	○	×	×	○	○
试验例3	电阻值(Ω)	1.2×10^9	2.3×10^{10}	1.5×10^{11}	9.0×10^8	1.9×10^{11}	4.1×10^{10}	1.0×10^{10}	1.2×10^9	1.2×10^7	3.5×10^9	2.0×10^9	5.0×10^7	5.0×10^7
	评价	○	○	○	△	○	○	×	○	×	○	○	×	×
试验例4	绝缘可靠性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	通孔壁面	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
试验例4	等离子体加工性	○	○	△	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○
	加工速度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(不挥发成分换算)

[0315] 在实施例1~6中,即使是不含(E)成分~(F)成分的情况,虽然程度上有差异,但确认得到与上述实施例相同的结果。