(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118076697 A
(43)申请公布日 2024.05.24

(21)申请号 202280068015.4
(22)申请日 2022.10.07
(30)优先权数据
2021-169102 2021.10.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.04.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/037690 2022.10.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/063266 JA 2023.04.20
(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 西村嘉生 长冈二朗
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 卢曼 张华
(51)Int.Cl.
C08L 63/00(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
C08G 59/42(2006.01)
C08G 59/62(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
H05K 1/03(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

一种树脂组合物,其是包含(A)联苯芳烷基型酚树脂、(B)环氧树脂、(C)活性酯化合物、及(D)无机填充材料的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(C)活性酯化合物的量为10质量%以上;相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(D)无机填充材料的量为60质量%以上,或者,相对于树脂组合物的不挥发成分100体积%,(D)无机填充材料的量为45体积%以上。

CN 118076697 A

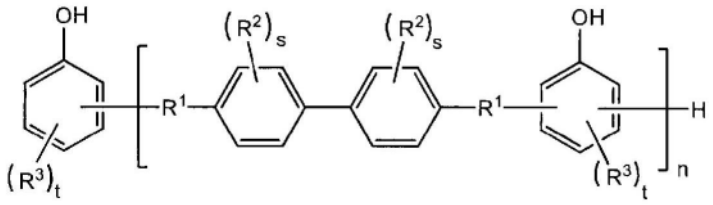
1.一种树脂组合物,其是包含(A)联苯芳烷基型酚树脂、(B)环氧树脂、(C)活性酯化合物、及(D)无机填充材料的树脂组合物,其中,

相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(C)活性酯化合物的量为10质量%以上,

相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(D)无机填充材料的量为60质量%以上;或者,相对于树脂组合物的不挥发成分100体积%,(D)无机填充材料的量为45体积%以上。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(A)联苯芳烷基型酚树脂的量为0.01质量%以上且5质量%以下。

3.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)联苯芳烷基型酚树脂以下述式(A-1)表示,



(A-1)

式(A-1)中,

R^1分别独立地表示亚烷基,

R^2分别独立地表示一价烃基,

R^3分别独立地表示一价烃基,

n表示1～20的整数,

s分别独立地表示0～4的整数,

t分别独立地表示0～3的整数。

4.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,进一步包含(E)固化剂,所述(E)固化剂包含碳二亚胺类固化剂。

5.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,包含(F)固化促进剂。

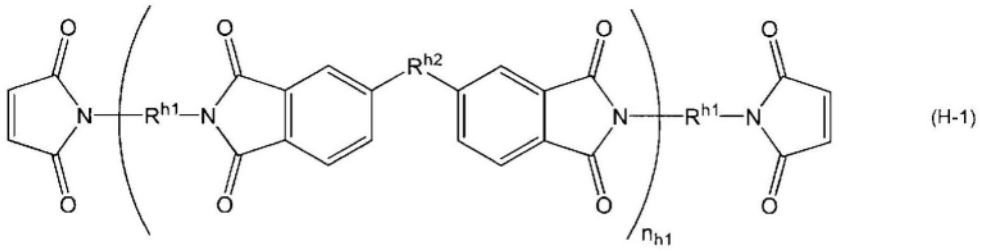
6.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,包含(G)热塑性树脂。

7.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(C)活性酯化合物包含萘型活性酯化合物。

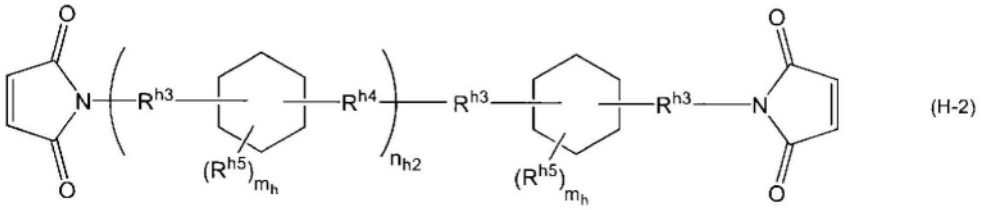
8.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(C)活性酯化合物包含双环戊二烯型活性酯化合物及萘型活性酯化合物。

9.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,包含(H)马来酰亚胺树脂。

10.根据权利要求9所述的树脂组合物,其中,(H)马来酰亚胺树脂包含选自式(H-1)所示的马来酰亚胺树脂和式(H-2)所示的马来酰亚胺树脂中的1种以上,



(H-1)



(H-2)

式(H-1)中,

R^{h1}分别独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团,

R^{h2}分别独立地表示氧原子、亚芳基、亚烷基、或由这些基团中的2个以上的基团组合而成的二价基团,

n_{h1}表示1～15的整数;

式(H-2)中,

R^{h3}分别独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团,

R^{h4}分别独立地表示任选具有取代基的具有芳香环的二价基团,

R^{h5}分别独立地表示碳原子数为5以上的烷基,

n_{h2}表示0～10的整数,

m_h分别独立地表示0～4的整数。

11.根据权利要求1所述的树脂组合物,其用于形成绝缘层。

12.一种权利要求1～11中任一项所述的树脂组合物的固化物。

13.一种片状层叠材料,其中,含有权利要求1～11中任一项所述的树脂组合物。

14.一种树脂片材,其中,具有支承体、以及设置于该支承体上的由权利要求1～11中任一项所述的树脂组合物形成的树脂组合物层。

15.一种印刷布线板,其中,具备绝缘层,所述绝缘层包含权利要求1～11中任一项所述的树脂组合物的固化物。

16.一种半导体装置,其中,具备权利要求15所述的印刷布线板。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物。

背景技术

[0002] 作为印刷布线板的制造技术,已知采用交替重叠绝缘层和导体层的堆叠(build-up)方式的制造方法。采用堆叠方式的制造方法中,一般绝缘层利用使树脂组合物固化而得的固化物来形成(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本专利特开2020-23714号公报。

发明内容

[0004] 发明所要解决的技术问题

绝缘层所含的固化物被要求降低其介质损耗角正切。作为获得介质损耗角正切低的固化物的方法之一,可举出在树脂组合物中以高浓度掺入活性酯化合物和无机填充材料的方法。但是,在使用以高浓度掺入活性酯化合物和无机填充材料的树脂组合物的情况下,存在固化物容易产生裂纹(龟裂)或固化物的断裂伸长率变小的倾向。

[0005] 本发明是鉴于上述的课题而提出的发明,其目的是提供:可获得介质损耗角正切低、能抑制裂纹、且断裂伸长率大的固化物的树脂组合物;该树脂组合物的固化物;含有该树脂组合物的片状层叠材料;具有由该树脂组合物形成的树脂组合物层的树脂片材;具备包含该树脂组合物的固化物的绝缘层的印刷布线板;以及具备该印刷布线板的半导体装置。

[0006] 解决技术问题所采用的技术手段

本发明人为了解决上述的课题而进行了认真研究。其结果是,本发明人发现包含(A)联苯芳烷基型酚树脂、(B)环氧树脂、特定范围的量的(C)活性酯化合物、及特定范围的量的(D)无机填充材料的树脂组合物可解决上述的课题,从而完成了本发明。

即,本发明包括下述的内容。

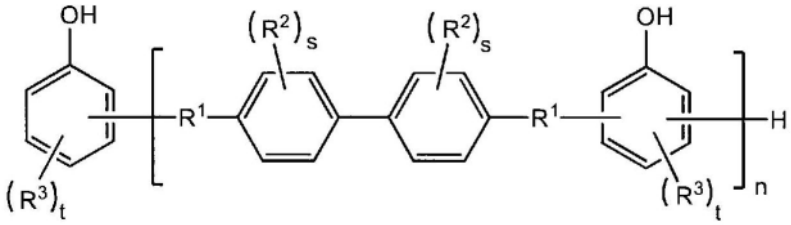
[0007] [1]一种树脂组合物,其是包含(A)联苯芳烷基型酚树脂、(B)环氧树脂、(C)活性酯化合物、及(D)无机填充材料的树脂组合物,其中,

相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(C)活性酯化合物的量为10质量%以上,相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(D)无机填充材料的量为60质量%以上;或者,相对于树脂组合物的不挥发成分100体积%,(D)无机填充材料的量为45体积%以上。

[2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(A)联苯芳烷基型酚树脂的量为0.01质量%以上且5质量%以下。

[3]根据[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,(A)联苯芳烷基型酚树脂以下述式(A-1)表示,

[化学式1]



(A-1)

式(A-1)中,

R^1分别独立地表示亚烷基,

R^2分别独立地表示一价烃基,

R^3分别独立地表示一价烃基,

n表示1～20的整数,

s分别独立地表示0～4的整数,

t分别独立地表示0～3的整数。

[4]根据[1]～[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,进一步包含(E)固化剂,所述(E)固化剂包含碳二亚胺类固化剂。

[5]根据[1]～[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,包含(F)固化促进剂。

[6]根据[1]～[5]中任一项所述的树脂组合物,其中,包含(G)热塑性树脂。

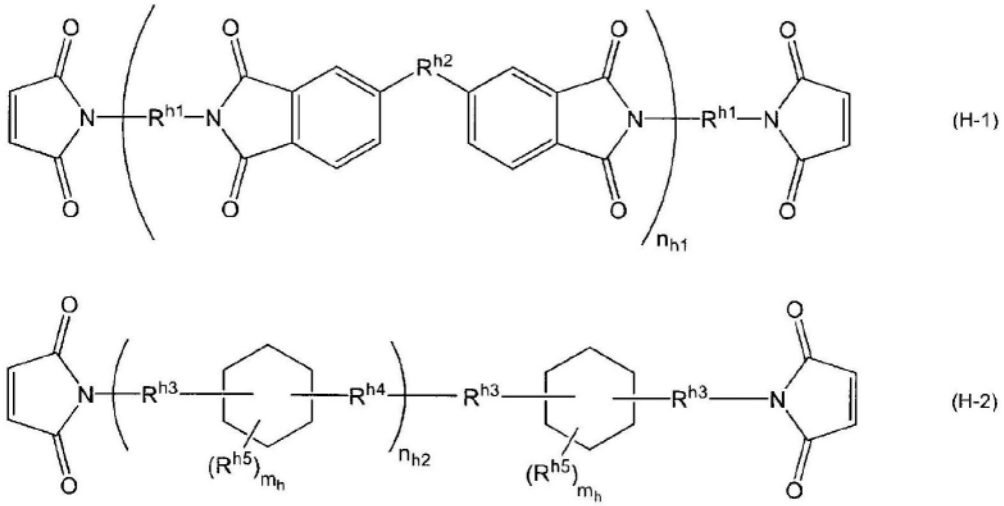
[7]根据[1]～[6]中任一项所述的树脂组合物,其中,(C)活性酯化合物包含萘型活性酯化合物。

[8]根据[1]～[7]中任一项所述的树脂组合物,其中,(C)活性酯化合物包含双环戊二烯型活性酯化合物及萘型活性酯化合物。

[9]根据[1]～[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,包含(H)马来酰亚胺树脂。

[10]根据[9]所述的树脂组合物,其中,(H)马来酰亚胺树脂包含选自式(H-1)所示的马来酰亚胺树脂和式(H-2)所示的马来酰亚胺树脂中的1种以上,

[化学式2]



(H-1)

(H-2)

式(H-1)中,

R^{h1}分别独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团,

R^{h2}分别独立地表示氧原子、亚芳基、亚烷基、或由这些基团中的2个以上的基团组

合而成的二价基团，

n_{h1}表示1～15的整数；

式(H-2)中，

R^{h3}分别独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团，

R^{h4}分别独立地表示任选具有取代基的具有芳香环的二价基团，

R^{h5}分别独立地表示碳原子数为5以上的烷基，

n_{h2}表示0～10的整数，

m_h分别独立地表示0～4的整数。

[11]根据[1]～[10]中任一项所述的树脂组合物，其中，该树脂组合物用于形成绝缘层。

[12]一种[1]～[11]中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[13]一种片状层叠材料，其中，含有[1]～[11]中任一项所述的树脂组合物。

[14]一种树脂片材，其中，具有支承体、以及设置于该支承体上的由[1]～[11]中任一项所述的树脂组合物形成的树脂组合物层。

[15]一种印刷布线板，其中，具备绝缘层，所述绝缘层包含[1]～[11]中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[16]一种半导体装置，其中，具备[15]所述的印刷布线板。

[0008] 发明的效果

根据本发明，能够提供：可获得介质损耗角正切低、能抑制裂纹、且断裂伸长率大的固化物的树脂组合物；该树脂组合物的固化物；含有该树脂组合物的片状层叠材料；具有由该树脂组合物形成的树脂组合物层的树脂片材；具备包含该树脂组合物的固化物的绝缘层的印刷布线板；以及具备该印刷布线板的半导体装置。

具体实施方式

[0009] 以下，关于本发明示出实施方式及示例物进行说明。但是，本发明并不限定于下述所示的实施方式及示例物，可在不脱离权利要求书及其均等范围的范围内任意进行变更来实施。

[0010] [1.树脂组合物的概要]

本发明的一个实施方式所涉及的树脂组合物中组合包含(A)联苯芳烷基型酚树脂、(B)环氧树脂、特定范围的量的(C)活性酯化合物、及特定范围的量的(D)无机填充材料。根据该树脂组合物，可获得介质损耗角正切低、能抑制裂纹、且断裂伸长率大的固化物。该固化物适合作为例如印刷布线板的绝缘层的材料。

[0011] [2.(A)联苯芳烷基型酚树脂]

本实施方式所涉及的树脂组合物包含作为(A)成分的(A)联苯芳烷基型酚树脂。(A)联苯芳烷基型酚树脂在分子中组合包含联苯芳烷基结构和酚结构，通常可发挥与(B)环氧树脂反应而使树脂组合物固化的功能。将该(A)联苯芳烷基型酚树脂如前所述与(B)～(D)成分组合使用的情况下，可获得介质损耗角正切低、能抑制裂纹、且断裂伸长率大的固化物。

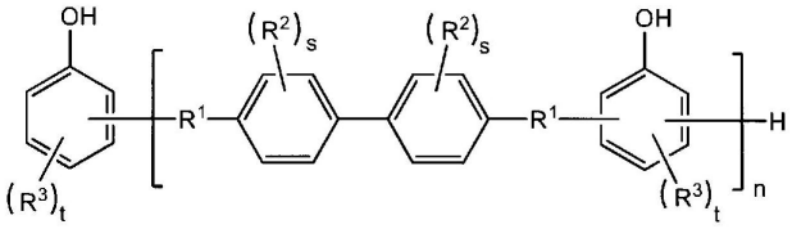
[0012] 联苯芳烷基结构是指除亚烷基链的两末端外的部分碳链被替换为联苯骨架的结

构。只要不显著破坏本发明的效果,联苯骨架上可结合有1个或2个以上的取代基。作为取代基,可举出烷基、芳基等烃基。

[0013] 酚结构是指在苯环上结合了羟基的结构。只要不显著破坏本发明的效果,酚结构的苯环上可结合有1个或2个以上的取代基。作为取代基,可举出烷基、芳基等烃基。

[0014] 作为优选的(A)联苯芳烷基型酚树脂,可举出例如以下述式(A-1)表示的化合物。

[0015] [化学式3]



(A-1) 。

[0016] 式(A-1)中,R^1分别独立地表示亚烷基,R^2分别独立地表示一价烃基,R^3分别独立地表示一价烃基,n表示1～20的整数,s分别独立地表示0～4的整数,t分别独立地表示0～3的整数。

[0017] 式(A-1)中,R^1分别独立表示亚烷基。亚烷基可以是直链状,也可以是支链状。亚烷基的碳原子数较好是1～10,更好是1～8,特别好是1～5。作为亚烷基,可举出例如亚甲基、亚乙基、亚丙基等。

[0018] 式(A-1)中,R^2分别独立地表示一价烃基。一价烃基可以是脂肪族烃基,也可以是芳香族烃基。此外,一价烃基可以是直链状或支链状的烃基,也可以是包含环的烃基。一价烃基的碳原子数较好是1～20,更好是1～10,特别好是1～6。作为一价烃基,可举出例如:甲基、乙基、丙基、丁基等烷基;苯基、萘基等芳基。

[0019] 式(A-1)中,R^3分别独立地表示一价烃基。R^3的范围可与前述的R^2相同。

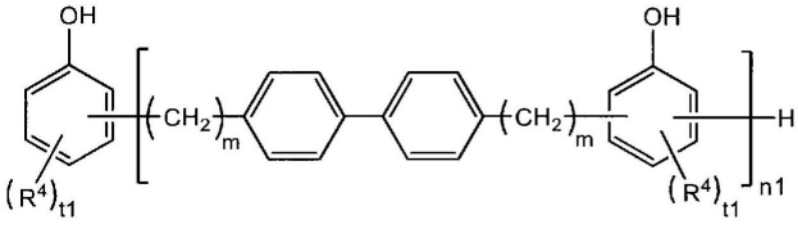
[0020] 式(A-1)中,n表示1～20的整数。n较好是1～10,更好是1～6。

[0021] 式(A-1)中,s分别独立地表示0～4的整数。s较好是0或1,特别好是0。

[0022] 式(A-1)中,t分别独立地表示0～3的整数。t较好是0或1,特别好是0。

[0023] 作为(A)联苯芳烷基型酚树脂,尤其好是以下述式(A-2)表示的化合物。

[0024] [化学式4]



(A-2) 。

[0025] 式(A-2)中,R^4分别独立地表示碳原子数1～5的烷基或苯基,m分别独立地表示1～5的整数,n1表示1～20的整数,t1分别独立地表示0或1。

[0026] 式(A-2)中,R^4分别独立地表示碳原子数1～5的烷基、或苯基。作为烷基,可举出例如甲基、乙基等。

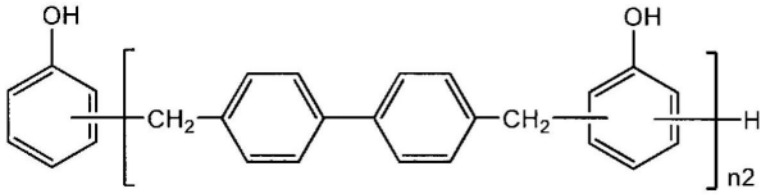
[0027] 式(A-2)中,m分别独立地表示1～5的整数。m较好是1～4,更好是1～3,特别好是1。

[0028] 式(A-2)中,n1分别独立地表示1～20的整数。n1可与式(A-1)中的n相同。

[0029] 式(A-2)中,t1分别独立地表示0或1。t1较好是0。

[0030] 作为特别优选的(A)联苯芳烷基型酚树脂的例子,可举出以下述式(A-3)表示的化合物。式(A-3)中,n2通常表示1～20的整数,较好是表示1～6的整数。

[0031] [化学式5]



(A-3) 。

[0032] 作为(A)联苯芳烷基型酚树脂,可使用市售品。作为市售的(A)联苯芳烷基型酚树脂,可举出例如日本化药株式会社制的“KAYAHARD GPH-65”、“KAYAHARD GPH-78”、“KAYAHARD GPH-103”(均为以上述式(A-3)表示的化合物)。

[0033] (A)联苯芳烷基型酚树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0034] (A)联苯芳烷基型酚树脂的羟基当量较好是50g/eq.～500g/eq.,更好是50g/eq.～400g/eq.,进一步更好是100g/eq.～300g/eq.。羟基当量表示每1当量的羟基的树脂的质量。

[0035] 将(B)环氧树脂的环氧基数设为1的情况下,(A)联苯芳烷基型酚树脂的羟基数较好是0.01以上,更好是0.02以上,进一步更好是0.05以上,较好是1.5以下,更好是1.0以下,进一步更好是0.9以下,特别好是0.8以下。“(A)联苯芳烷基型酚树脂的羟基数”表示对将存在于树脂组合物中的(A)联苯芳烷基型酚树脂的不挥发成分的质量除以羟基当量而得的值全部进行合计得到的值。此外,“(B)环氧树脂的环氧基数”表示对将存在于树脂组合物中的(B)环氧树脂的不挥发成分的质量除以环氧当量而得的值全部进行合计得到的值。

[0036] 树脂组合物中的(A)联苯芳烷基型酚树脂的质量W_A与(B)环氧树脂的质量W_B的质量比W_A/W_B较好是在特定的范围内。具体来说,质量比W_A/W_B较好是0.01以上,更好是0.03以上,特别好是0.05以上,较好是1.0以下,更好是0.7以下,特别好是0.6以下。质量比W_A/W_B在所述的范围内的情况下,可显著地获得树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大这样的效果。

[0037] 树脂组合物中的(A)联苯芳烷基型酚树脂的质量W_A与(C)活性酯化合物的质量W_C的质量比W_A/W_C较好是在特定的范围内。具体来说,质量比W_A/W_C较好是0.01以上,更好是0.02以上,特别好是0.03以上,较好是0.80以下,更好是0.50以下,特别好是0.40以下。质量比W_A/W_C在所述的范围内的情况下,可显著地获得树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大这样的效果。

[0038] 相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,树脂组合物中的(A)联苯芳烷基型酚树脂的量较好是0.01质量%以上,更好是0.1质量%以上,特别好是0.5质量%以上,较好是10质量%以下,更好是6质量%以下,特别好是5质量%以下。(A)联苯芳烷基型酚树脂的量在所述范围内的情况下,可显著地获得树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大这样的效果。

[0039] 相对于树脂组合物的树脂成分100质量%,树脂组合物中的(A)联苯芳烷基型酚树脂的量较好是0.1质量%以上,更好是1质量%以上,特别好是2质量%以上,较好是30质量%以下,更好是20质量%以下,特别好是15质量%以下。树脂组合物的树脂成分是指树脂组合物的不挥发成分中除(D)无机填充材料以外的成分。(A)联苯芳烷基型酚树脂的量在所

述范围内的情况下,可显著地获得树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大这样的效果。

[0040] [3.(B)环氧树脂]

本实施方式所涉及的树脂组合物包含作为(B)成分的(B)环氧树脂。(B)环氧树脂可以是具有环氧基的固化性树脂。(B)环氧树脂中不包括属于上述的(A)成分的物质。

[0041] 作为(B)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、叔丁基儿茶酚型环氧树脂、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、苯酚芳烷基型环氧树脂、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、脂环族环氧树脂、杂环型环氧树脂、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、萘醚型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、异氰脲酸酯型环氧树脂、苯酚苯并吡咯酮(phenol phthalimidine)型环氧树脂等。(B)环氧树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0042] 从获得耐热性优异的固化物的观点来看,(B)环氧树脂较好是包括含有芳香族结构的环氧树脂。芳香族结构是指一般被定义为芳香族的化学结构,也包括多环芳香族及芳香族杂环。作为含有芳香族结构的环氧树脂,可举出例如双酚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、叔丁基儿茶酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、联二甲酚(bixylenol)型环氧树脂、具有芳香族结构的缩水甘油胺型环氧树脂、具有芳香族结构的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、具有芳香族结构的线性脂肪族环氧树脂、具有芳香族结构的具有丁二烯结构的环氧树脂、具有芳香族结构的脂环族环氧树脂、杂环型环氧树脂、具有芳香族结构的含螺环的环氧树脂、具有芳香族结构的环己烷二甲醇型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、具有芳香族结构的三羟甲基型环氧树脂、具有芳香族结构的四苯基乙烷型环氧树脂等。

[0043] 树脂组合物中较好是作为(B)环氧树脂包含在1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂。相对于(B)环氧树脂的不挥发成分100质量%,在1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂的比例较好是50质量%以上,更好是60质量%以上,特别好是70质量%以上。

[0044] 环氧树脂有在温度20℃时呈液态的环氧树脂(以下也称“液态环氧树脂”)和在温度20℃时呈固态的环氧树脂(以下也称“固态环氧树脂”)。树脂组合物中作为环氧树脂可仅包含液态环氧树脂,或者也可仅包含固态环氧树脂,或者也可组合包含液态环氧树脂和固态环氧树脂。

[0045] 作为液态环氧树脂,较好是在1分子中具有2个以上的环氧基的液态环氧树脂。

[0046] 作为液态环氧树脂,较好是双酚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、具有酯骨架的脂环族环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、及具有丁二烯结构的环氧树脂。

[0047] 作为液态环氧树脂的具体例子,可举出DIC株式会社制的“HP4032”、“HP4032D”、“HP4032SS”(萘型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“828US”、“828EL”、“jER828EL”、

“825”、“EPIKOTE 828EL”(双酚A型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“jER807”、“1750”(双酚F型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“jER152”(苯酚酚醛清漆型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“630”、“630LSD”、“604”(缩水甘油胺型环氧树脂),ADEKA株式会社制的“ED-523T”(GLYCIROL型环氧树脂),ADEKA株式会社制的“EP-3950L”、“EP-3980S”(缩水甘油胺型环氧树脂),ADEKA株式会社制的“EP-4088S”(双环戊二烯型环氧树脂),日铁化学材料株式会社制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合品),Nagase ChemteX株式会社制的“EX-721”(缩水甘油酯型环氧树脂),大赛璐株式会社制的“CELLOXIDE 2021P”(具有酯骨架的脂环族环氧树脂),大赛璐株式会社制的“PB-3600”、日本曹达株式会社制的“JP-100”、“JP-200”(具有丁二烯结构的环氧树脂),日铁化学材料株式会社制的“ZX1658”、“ZX1658GS”(液态1,4-缩水甘油基环已烷型环氧树脂)等。这些树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0048] 作为固态环氧树脂,较好是在1分子中具有3个以上的环氧基的固态环氧树脂,更好是在1分子中具有3个以上的环氧基的芳香族类的固态环氧树脂。

[0049] 作为固态环氧树脂,较好是联二甲酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘型四官能环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、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、苯酚芳烷基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂、苯酚苯并吡咯酮型环氧树脂。

[0050] 作为固态环氧树脂的具体例子,可举出DIC株式会社制的“HP4032H”(萘型环氧树脂),DIC株式会社制的“HP-4700”、“HP-4710”(萘型四官能环氧树脂),DIC株式会社制的“N-690”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂),DIC株式会社制的“N-695”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂),DIC株式会社制的“HP-7200”、“HP-7200HH”、“HP-7200H”、“HP-7200L”(双环戊二烯型环氧树脂),DIC株式会社制的“EXA-7311”、“EXA-7311-G3”、“EXA-7311-G4”、“EXA-7311-G4S”、“HP6000”(萘醚型环氧树脂),日本化药株式会社制的“EPPN-502H”(三酚型环氧树脂),日本化药株式会社制的“NC7000L”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂),日本化药株式会社制的“NC3000H”、“NC3000”、“NC3000L”、“NC3000FH”、“NC3100”(联苯型环氧树脂),日铁化学材料株式会社制的“ESN475V”、“ESN4100V”(萘型环氧树脂),日铁化学材料株式会社制的“ESN485”(萘酚型环氧树脂),日铁化学材料株式会社制的“ESN375”(二羟基萘型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“YX4000H”、“YX4000”、“YX4000HK”、“YL7890”(联二甲酚型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“YL6121”(联苯型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“YX8800”(蒽型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“YX7700”(苯酚芳烷基型环氧树脂),大阪燃气化学株式会社制的“PG-100”、“CG-500”,三菱化学株式会社制的“YL7760”(双酚AF型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“YL7800”(芴型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“jER1010”(双酚A型环氧树脂),三菱化学株式会社制的“jER1031S”(四苯基乙烷型环氧树脂),日本化药株式会社制的“WHR991S”(苯酚苯并吡咯酮型环氧树脂)等。这些树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0051] (B)环氧树脂的环氧当量较好是50g/eq.～5000g/eq.,更好是60g/eq.～3000g/eq.,进一步更好是80g/eq.～2000g/eq.,特别好是110g/eq.～1000g/eq.。环氧当量表示每1当量的环氧基的树脂的质量。该环氧当量可按照JIS K7236进行测定。

[0052] (B)环氧树脂的重均分子量(Mw)较好是100～5000,更好是250～3000,进一步更好是400～1500。树脂的重均分子量可通过凝胶渗透色谱(GPC)法,作为聚苯乙烯换算的值进行测定。

[0053] 相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量%,树脂组合物中的(B)环氧树脂的量较好是1质量%以上,更好是2质量%以上,特别好是4质量%以上,较好是25质量%以下,更好是20质量%以下,特别好是10质量%以下。(B)环氧树脂的量在所述范围内的情况下,可显著地获得树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大这样的效果。

[0054] 相对于树脂组合物中的树脂成分100质量%,树脂组合物中的(B)环氧树脂的量较好是5质量%以上,更好是10质量%以上,特别好是20质量%以上,较好是60质量%以下,更好是50质量%以下,特别好是40质量%以下。(B)环氧树脂的量在所述范围内的情况下,可显著地获得树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大这样的效果。

[0055] [4.(C)活性酯化合物]

本实施方式所涉及的树脂组合物以特定范围的含量包含作为(C)成分的(C)活性酯化合物。(C)活性酯化合物中不包括属于上述的(A)～(B)成分的物质。(C)活性酯化合物可具有作为与(B)环氧树脂反应而使树脂组合物固化的环氧树脂固化剂的功能。(C)活性酯化合物可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0056] 作为(C)活性酯化合物,一般优选使用酚酯类、硫酚酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等的在1分子中具有2个以上的反应活性高的酯基的化合物。该活性酯化合物较好是通过羧酸化合物和/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获得的化合物。特别是从耐热性提高的观点来看,较好是由羧酸化合物与羟基化合物获得的活性酯化合物,更好是由羧酸化合物与苯酚化合物和/或萘酚化合物获得的活性酯化合物。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。作为苯酚化合物或萘酚化合物,可举出例如氢醌、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚酞啉、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、儿茶酚、α-萘酚、β-萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯酮、三羟基二苯酮、四羟基二苯酮、间苯三酚、苯三酚、双环戊二烯型二苯酚化合物、线型酚醛树脂(Phenolic Novolac)等。在此,“双环戊二烯型二苯酚化合物”是指1分子双环戊二烯缩合2分子苯酚而得的二苯酚化合物。

[0057] 具体来说,作为(C)活性酯化合物,较好是双环戊二烯型活性酯化合物、含萘结构的萘型活性酯化合物、含线型酚醛树脂的乙酰基化物的活性酯化合物、含线型酚醛树脂的苯甲酰基化物的活性酯化合物,其中更好是选自双环戊二烯型活性酯化合物和萘型活性酯化合物中的至少1种,特别好是包含萘型活性酯化合物。作为双环戊二烯型活性酯化合物,较好是含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物。此外,作为本发明的一种形态,较好是包含双环戊二烯型活性酯化合物和萘型活性酯化合物。

[0058] 作为(C)活性酯化合物的市售品,例如,作为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”、“EXB-8000L”、“EXB-8000L-65M”、“EXB-8000L-65TM”、“HPC-8000L-65TM”、“HPC-8000”、“HPC-8000-65T”、“HPC-8000H”、“HPC-

8000H-65TM”(DIC株式会社制);作为含萘结构的活性酯化合物,可举出“HP-B-8151-62T”、“EXB-8100L-65T”、“EXB-8150-60T”、“EXB-8150-62T”、“EXB-9416-70BK”、“HPC-8150-60T”、“HPC-8150-62T”、“EXB-8”(DIC株式会社制);作为含磷的活性酯化合物,可举出“EXB9401”(DIC株式会社制);作为是线型酚醛树脂的乙酰基化物的活性酯化合物,可举出“DC808”(三菱化学株式会社制);作为是线型酚醛树脂的苯甲酰基化物的活性酯化合物,可举出“YLH1026”、“YLH1030”、“YLH1048”(三菱化学株式会社制);作为含苯乙烯基和萘结构的活性酯化合物,可举出“PC1300-02-65MA”(爱沃特(AIR WATER)株式会社制)等。

[0059] (C)活性酯化合物的活性酯基当量较好是50g/eq.～500g/eq.,更好是50g/eq.～400g/eq.,进一步更好是100g/eq.～300g/eq.。活性酯基当量为每1当量的活性酯基的活性酯化合物的质量。

[0060] 将(B)环氧树脂的环氧基数设为1的情况下,(C)活性酯化合物的活性酯基数较好是0.1以上,更好是0.5以上,进一步更好是0.8以上,较好是6.0以下,更好是5.0以下,特别好是4.0以下。“(C)活性酯化合物的活性酯基数”表示对于将存在于树脂组合物中的(C)活性酯化合物的不挥发成分的质量除以活性酯基当量而得的值全部进行合计得到的值。

[0061] 将(A)联苯芳烷基型酚树脂的羟基数设为1的情况下,(C)活性酯化合物的活性酯基数较好是1.0以上,更好是1.5以上,特别好是2.0以上,较好是50以下,更好是40以下,特别好是30以下。

[0062] 相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,树脂组合物中的(C)活性酯化合物的量通常为10质量%以上,较好是11质量%以上,特别好是12质量%以上,较好是30质量%以下,更好是25质量%以下,特别好是20质量%以下。(C)活性酯化合物的量在所述范围内的情况下,可实现树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大。

[0063] 相对于树脂组合物的树脂成分100质量%,树脂组合物中的(C)活性酯化合物的量较好是20质量%以上,更好是30质量%以上,特别好是40质量%以上,较好是80质量%以下,更好是70质量%以下,特别好是60质量%以下。(C)活性酯化合物的量在所述范围内的情况下,可显著地获得树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大这样的效果。

[0064] [5.(D)无机填充材料]

本实施方式所涉及的树脂组合物以特定范围的含量包含作为(D)成分的(D)无机填充材料。(D)无机填充材料通常以粒子的状态含于树脂组合物。

[0065] 作为(D)无机填充材料的材料,使用无机化合物。作为(D)无机填充材料的材料,可举出例如二氧化硅、氧化铝、玻璃、堇青石、硅氧化物、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。

[0066] 此外,作为(D)无机填充材料的材料,可使用无机复合氧化物。无机复合氧化物是指包含选自金属原子和半金属原子中的2种以上的原子的氧化物。作为这样的无机复合氧化物,较好是包含“硅”与“选自除硅以外的金属原子和半金属原子中的1种以上的原子”的组合的氧化物。作为与硅组合的金属原子,可举出铝、铅、镍、钴、铜、锌、锆、铁、锂、镁、钡、

钾、钙、钛、硼、钠等,其中特别好是铝。因此,作为无机复合氧化物,较好是包含硅和铝的氧化物,特别好是铝硅酸盐。

[0067] 这些(D)无机填充材料的材料中,优选二氧化硅、氧化铝和铝硅酸盐,特别优选二氧化硅。作为二氧化硅,可举出无定形二氧化硅、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,较好是球形二氧化硅。(D)无机填充材料可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0068] (D)无机填充材料可分类为内部具有空孔的中空无机填充材料、和内部不具有空孔的实心无机填充材料。作为(D)无机填充材料,可仅使用中空无机填充材料,也可仅使用实心无机填充材料,也可组合使用中空无机填充材料和实心无机填充材料。在使用中空无机填充材料的情况下,通常可降低树脂组合物的固化物的相对介电常数。

[0069] 中空无机填充材料具有空孔,所以通常具有大于0体积%的空孔率。从降低包含树脂组合物的固化物的绝缘层的相对介电常数的观点来看,中空无机填充材料的空孔率较好是10体积%以上,更好是15体积%以上,特别好是20体积%以上。此外,从树脂组合物的固化物的机械强度的观点来看,中空无机填充材料的空孔率较好是95体积%以下,更好是90体积%以下,特别好是85体积%以下。

[0070] 粒子的空孔率(体积%)被定义为相对于以粒子的外表面为基准的粒子整体的体积的存在于粒子内部的1个或2个以上的空孔的合计体积的体积基准比例(空孔的合计体积/粒子的体积)。该空孔率P可使用粒子的实际的密度的测定值D_M(g/cm^3)和形成粒子的材料的物质密度的理论值D_T(g/cm^3)根据下述式(X1)算出。

[0071] [数学式1]

$$P[vol\%] = \left(1 - \frac{D_M}{D_T}\right) \times 100 \quad \cdots (X1) \text{ 。}$$

[0072] 中空无机填充材料的制造方法无特别限定,可通过常规方法制造。

[0073] 作为(D)无机填充材料的市售品,可举出例如新日铁住金材料株式会社制的“SP60-05”、“SP507-05”,株式会社雅都玛制的“YC100C”、“YA050C”、“YA050C-MJE”、“YA010C”、“SC2500SQ”、“SO-C4”、“SO-C2”、“SO-C1”,DENKA株式会社制的“UFP-30”、“DAW-03”、“FB-105FD”,株式会社德山制的“SILFIL NSS-3N”、“SILFIL NSS-4N”、“SILFIL NSS-5N”,日挥触媒化成株式会社制的“エスフェリーク”、“BA-1”,太平洋水泥株式会社制的“MG-005”、“MGH-005”等。

[0074] 从显著获得本发明的所期望的效果的观点来看,(D)无机填充材料的平均粒径较好是0.01μm以上,更好是0.05μm以上,进一步更好是0.1μm以上,特别好是0.2μm以上,较好是10μm以下,更好是5μm以下,进一步更好是3μm以下。

[0075] (D)无机填充材料的平均粒径可通过基于米氏(Mie)散射理论的激光衍射散射法进行测定。具体来说,可通过激光衍射散射式粒径分布测定装置,以体积基准制成无机填充材料的粒径分布,将其中值粒径作为平均粒径来进行测定。测定样品可使用将无机填充材料100mg、甲基乙基酮10g称量至管瓶中并通过超声波分散10分钟而得的样品。对于测定样品,可使用激光衍射式粒径分布测定装置,使用光源波长采用蓝色和红色,以流动池方式测定无机填充材料的体积基准的粒径分布,根据所得的粒径分布作为中值粒径算出平均粒径。作为激光衍射式粒径分布测定装置,可举出例如株式会社堀场制作所制“LA-960”等。

[0076] 从显著获得本发明的所期望的效果的观点来看,(D)无机填充材料的比表面积较好是0.1m^2/g以上,更好是0.5m^2/g以上,进一步更好是1m^2/g以上,特别好是3m^2/g以上,较好是100m^2/g以下,更好是70m^2/g以下,进一步更好是50m^2/g以下,特别好是40m^2/g以下。无机填充材料的比表面积可通过根据BET法使用比表面积测定装置(Mountech株式会社制Macsorb HM-1210)使氮气吸附于试样表面,用BET多点法算出比表面积来进行测定。

[0077] 从提高耐湿性和分散性的观点来看,(D)无机填充材料较好是通过表面处理剂进行过处理。作为表面处理剂,可举出例如含氟硅烷偶联剂、氨基硅烷类偶联剂、环氧基硅烷类偶联剂、巯基硅烷类偶联剂、硅烷类偶联剂、烷氧基硅烷、有机硅氮烷化合物、钛酸酯类偶联剂等。表面处理剂可单独使用1种,也可将2种以上任意组合使用。

[0078] 作为表面处理剂的市售品,可举出例如信越化学工业株式会社制“KBM403”(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBM803”(3-巯基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBE903”(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“SZ-31”(六甲基二硅氮烷)、信越化学工业株式会社制“KBM103”(苯基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBM-4803”(长链环氧型硅烷偶联剂)、信越化学工业株式会社制“KBM-7103”(3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷)等。

[0079] 从无机填充材料的分散性提高的观点来看,通过表面处理剂进行的表面处理的程度较好是在特定的范围内。具体来说,对于无机填充材料100质量%,较好是通过0.2质量%～5质量%的表面处理剂进行了表面处理,更好是通过0.2质量%～3质量%的表面处理剂进行了表面处理,进一步更好是通过0.3质量%～2质量%的表面处理剂进行了表面处理。

[0080] 通过表面处理剂进行的表面处理的程度可通过无机填充材料的每单位表面积的碳量进行评价。从无机填充材料的分散性提高的观点来看,无机填充材料的每单位表面积的碳量较好是0.02mg/m^2以上,更好是0.1mg/m^2以上,进一步更好是0.2mg/m^2以上。另一方面,从防止树脂组合物的熔融粘度的上升的观点来看,较好是1.0mg/m^2以下,更好是0.8mg/m^2以下,进一步更好是0.5mg/m^2以下。

[0081] (D)无机填充材料的每单位表面积的碳量可在将表面处理后的无机填充材料通过溶剂(例如甲基乙基酮(MEK))进行清洗处理后进行测定。具体来说,向通过表面处理剂进行了表面处理的无机填充材料中加入足量的MEK作为溶剂,在25℃超声波清洗5分钟。除去上清液,使固体成分干燥后,可使用碳分析仪测定无机填充材料的每单位表面积的碳量。作为碳分析仪,可使用株式会社堀场制作所制“EMIA-320V”等。

[0082] 树脂组合物中的(D)无机填充材料的量满足下述的条件(i)和条件(ii)中的至少一者:条件(i):相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(D)无机填充材料的量(质量%)为60质量%以上;

条件(ii):相对于树脂组合物的不挥发成分100体积%,(D)无机填充材料的量(体积%)为45体积%以上。

[0083] 对于条件(i)进行详细说明。相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,(D)无机填充材料的量(质量%)通常为60质量%以上,更好是63质量%以上,进一步更好是65质量%以上,特别好是67质量%以上,较好是85质量%以下,更好是80质量%以下,特别好是75质量%以下。

[0084] 对于条件(ii)进行详细说明。相对于树脂组合物的不挥发成分100体积%,(D)无机填充材料的量(体积%)通常为45体积%以上,较好是50体积%以上,更好是55体积%以上,较好是80体积%以下,更好是70体积%以下,特别好是65体积%以下。

[0085] 在(D)无机填充材料的量满足条件(i)和条件(ii)中的至少一者的情况下,可实现树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的下降、裂纹的抑制、和断裂伸长率的增大。

[0086] [6.(E)任意的固化剂]

本实施方式所涉及的树脂组合物中,可与上述的(A)~(D)成分加以组合而作为任意的成分进一步包含(E)任意的固化剂。作为该(E)成分的(E)任意的固化剂中不包括属于上述的(A)~(D)成分的物质。(E)任意的固化剂与上述的(A)联苯芳烷基型酚树脂和(C)活性酯化合物同样地可具有作为与(B)环氧树脂反应而使树脂组合物固化的环氧树脂固化剂的功能。(E)任意的固化剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0087] 作为(E)任意的固化剂,可举出例如酚类固化剂、碳二亚胺类固化剂、酸酐类固化剂、胺类固化剂、苯并噁嗪类固化剂、氰酸酯类固化剂和硫醇类固化剂。其中,被分类为(E)任意的固化剂的酚类固化剂中不包括属于(A)联苯芳烷基型酚树脂的物质。其中,较好是使用选自酚类固化剂和碳二亚胺类固化剂中的1种以上的固化剂,特别好是碳二亚胺类固化剂。因此,(E)任意的固化剂特别好是包含碳二亚胺类固化剂。

[0088] 作为碳二亚胺类固化剂,可使用在1分子内具有1个以上、较好是2个以上的碳二亚胺结构的固化剂。作为碳二亚胺类固化剂的具体例子,可举出:四亚甲基-双(叔丁基碳二亚胺)、环己烷双(亚甲基-叔丁基碳二亚胺)等脂肪族双碳二亚胺;亚苯基-双(二甲苯基碳二亚胺)等芳族双碳二亚胺等双碳二亚胺;聚六亚甲基碳二亚胺、聚三甲基六亚甲基碳二亚胺、聚亚环己基碳二亚胺、聚(亚甲基双亚环己基碳二亚胺)、聚(异佛尔酮碳二亚胺)等脂肪族聚碳二亚胺;聚(亚苯基碳二亚胺)、聚(亚萘基碳二亚胺)、聚(亚甲苯基碳二亚胺)、聚(甲基二异丙基亚苯基碳二亚胺)、聚(三乙基亚苯基碳二亚胺)、聚(二乙基亚苯基碳二亚胺)、聚(三异丙基亚苯基碳二亚胺)、聚(二异丙基亚苯基碳二亚胺)、聚(亚二甲苯基碳二亚胺)、聚(四甲基亚二甲苯基碳二亚胺)、聚(亚甲基二亚苯基碳二亚胺)、聚[亚甲基双(甲基亚苯基)碳二亚胺]等芳族聚碳二亚胺等聚碳二亚胺。作为碳二亚胺类固化剂的市售品,可举出例如日清纺化学株式会社制的“CARBODILITE V-02B”、“CARBODILITE V-03”、“CARBODILITE V-04K”、“CARBODILITE V-07”和“CARBODILITE V-09”,莱茵化学公司制的“Stabaxol P”、“Stabaxol P400”、“Hycasyl 510”等。

[0089] 作为酚类固化剂,可使用在1分子中具有1个以上、较好是2个以上的与苯环、萘环等芳香环结合的羟基的固化剂。从耐热性和耐水性的观点来看,较好是具有酚醛结构的酚类固化剂。此外,从密合性的观点来看,较好是含氮的酚类固化剂,更好是含三嗪骨架的酚类固化剂。其中,从高度满足耐热性、耐水性及密合性的观点来看,较好是含三嗪骨架的线型酚醛树脂。作为酚类固化剂的具体例子,可举出例如明和化成株式会社制的“MEH-7700”、“MEH-7810”、“MEH-7851”,日本化药株式会社制的“NHN”、“CBN”,日铁化学材料株式会社制的“SN-170”、“SN-180”、“SN-190”、“SN-475”、“SN-485”、“SN-495”、“SN-375”、“SN-395”,DIC株式会社制的“LA-7052”、“LA-7054”、“LA-3018”、“LA-3018-50P”、“LA-1356”、“TD2090”、“TD-2090-60M”等。

[0090] 作为酸酐类固化剂,可使用在1分子内具有1个以上的酸酐基的固化剂,较好是在1

分子内具有2个以上的酸酐基的固化剂。作为酸酐类固化剂的具体例子,可举出例如: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、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、十二碳烯基琥珀酸酐、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、氧二邻苯二甲酸二酐、3,3'-4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、乙二醇双(偏苯三甲酸酐酯)、苯乙烯与马来酸进行共聚而得到的苯乙烯-马来酸树脂等聚合物型的酸酐等。作为酸酐类固化剂的市售品,可举出例如新日本理化株式会社制的“HNA-100”、“MH-700”、“MTA-15”、“DDSA”、“OSA”;三菱化学株式会社制的“YH-306”、“YH-307”;日立化成株式会社制的“HN-2200”、“HN-5500”;克雷威利公司制“EF-30”、“EF-40”、“EF-60”、“EF-80”等。

[0091] 作为胺类固化剂,可使用在1分子内具有1个以上、较好是2个以上的氨基的固化剂。作为胺类固化剂,可举出例如脂肪族胺类、聚醚胺类、脂环族胺类、芳香族胺类等,其中,较好是芳香族胺类。胺类固化剂较好是伯胺或仲胺,更好是伯胺。作为胺类固化剂的具体例子,可举出:4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、间苯二胺、间苯二甲胺、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。作为胺类固化剂的市售品,可举出例如SEIKA株式会社制“SEIKACURE-S”;日本化药株式会社制的“KAYABOND C-200S”、“KAYABOND C-100”、“KAYAHARD A-A”、“KAYAHARD A-B”、“KAYAHARD A-S”、三菱化学株式会社制的“Epicure(エピキュア)W”;住友精化株式会社制的“DTDA”等。

[0092] 作为苯并噁嗪类固化剂的具体例子,可举出JFE化工株式会社制的“JBZ-OP100D”“ODA-BOZ”、昭和高分子株式会社制的“HFB2006M”、四国化成工业株式会社制的“P-d”、“F-a”等。

[0093] 作为氰酸酯类固化剂,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'-乙叉基二苯基二氰酸酯、六氟双酚A二氰酸酯、2,2-双(4-氰氧基)苯基丙烷、1,1-双(4-氰氧基苯基甲烷)、双(4-氰氧基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰氧基苯基-1-(甲基乙叉基))苯、双(4-氰氧基苯基)硫醚和双(4-氰氧基苯基)醚等双官能氰酸酯树脂,由苯酚酚醛清漆树脂和甲酚酚醛清漆树脂等衍生的多官能氰酸酯树脂,这些氰酸酯树脂的一部分发生三嗪化而得的预聚物等。作为氰酸酯类固化剂的具体例子,可举出Lonza Japan株式会社制的“PT30”和“PT60”(均为苯酚酚醛清漆型多官能氰酸酯树脂)、“BA230”、“BA230S75”(双酚A二氰酸酯的一部分或全部被三嗪化而形成了三聚体的预聚物)等。

[0094] 作为硫醇类固化剂,可举出例如三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、三(3-巯基丙基)异氰脲酸酯等。

[0095] (E)任意的固化剂的活性基团当量较好是50g/eq.～3000g/eq.,更好是100g/eq.

～1000g/eq.,进一步更好是100g/eq.～500g/eq.,特别好是100g/eq.～300g/eq.。活性基团当量表示每1当量的活性基团的固化剂的质量。

[0096] 相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,树脂组合物中的(E)任意的固化剂的量可为0质量%,也可大于0质量%,较好是0.01质量%以上,更好是0.1质量%以上,特别好是1.0质量%以上,较好是20质量%以下,更好是10质量%以下,特别好是5质量%以下。

[0097] 相对于树脂组合物的树脂成分100质量%,树脂组合物中的(E)任意的固化剂的量可为0质量%,也可大于0质量%,较好是0.1质量%以上,更好是1.0质量%以上,特别好是5.0质量%以上,较好是50质量%以下,更好是40质量%以下,特别好是30质量%以下。

[0098] [7.(F)固化促进剂]

本实施方式所涉及的树脂组合物中,可与上述的(A)～(E)成分加以组合而作为任意的成分进一步包含(F)固化促进剂。作为该(F)成分的(F)固化促进剂中不包括属于上述的(A)～(E)成分的物质。(F)固化促进剂具有作为促进(B)环氧树脂的固化的固化催化剂的功能。

[0099] 作为(F)固化促进剂,可举出例如磷类固化促进剂、脲类固化促进剂、胍类固化促进剂、咪唑类固化促进剂、金属类固化促进剂、胺类固化促进剂等。其中,较好是咪唑类固化促进剂。(F)固化促进剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0100] 作为磷类固化促进剂,可举出例如:四丁基鏻溴化物、四丁基鏻氯化物、四丁基鏻乙酸盐、四丁基鏻癸酸盐、四丁基鏻月桂酸盐、双(四丁基鏻)均苯四甲酸盐、四丁基鏻六氢邻苯二甲酸氢盐、四丁基鏻2,6-双[(2-羟基-5-甲基苯基)甲基]-4-甲基苯酚盐、二叔丁基二甲基鏻四苯基硼酸盐等脂肪族鏻盐;甲基三苯基鏻溴化物、乙基三苯基鏻溴化物、丙基三苯基鏻溴化物、丁基三苯基鏻溴化物、苄基三苯基鏻氯化物、四苯基鏻溴化物、对甲苯基三苯基鏻四对甲苯基硼酸盐、四苯基鏻四苯基硼酸盐、四苯基鏻四对甲苯基硼酸盐、三苯基乙基鏻四苯基硼酸盐、三(3-甲基苯基)乙基鏻四苯基硼酸盐、三(2-甲氧基苯基)乙基鏻四苯基硼酸盐、(4-甲基苯基)三苯基鏻硫氰酸盐、四苯基鏻硫氰酸盐、丁基三苯基鏻硫氰酸盐等芳族鏻盐;三苯基膦-三苯基硼烷等芳族膦-硼烷配合物;三苯基膦-对苯醌加成反应物等芳族膦-醌加成反应物;三丁基膦、三叔丁基膦、三辛基膦、二叔丁基(2-丁烯基)膦、二叔丁基(3-甲基-2-丁烯基)膦、三环己基膦等脂肪族膦;二丁基苯基膦、二叔丁基苯基膦、甲基二苯基膦、乙基二苯基膦、丁基二苯基膦、二苯基环己基膦、三苯基膦、三邻甲苯基膦、三间甲苯基膦、三对甲苯基膦、三(4-乙基苯基)膦、三(4-丙基苯基)膦、三(4-异丙基苯基)膦、三(4-丁基苯基)膦、三(4-叔丁基苯基)膦、三(2,4-二甲基苯基)膦、三(2,5-二甲基苯基)膦、三(2,6-二甲基苯基)膦、三(3,5-二甲基苯基)膦、三(2,4,6-三甲基苯基)膦、三(2,6-二甲基-4-乙氧基苯基)膦、三(2-甲氧基苯基)膦、三(4-甲氧基苯基)膦、三(4-乙氧基苯基)膦、三(4-叔丁氧基苯基)膦、二苯基-2-吡啶基膦、1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,3-双(二苯基膦基)丙烷、1,4-双(二苯基膦基)丁烷、1,2-双(二苯基膦基)乙炔、2,2'-双(二苯基膦基)二苯基醚等芳族膦等。

[0101] 作为脲类固化促进剂,可举出例如:1,1-二甲基脲;1,1,3-三甲基脲、3-乙基-1,1-二甲基脲、3-环己基-1,1-二甲基脲、3-环辛基-1,1-二甲基脲等脂肪族二甲基脲;3-苯基-1,1-二甲基脲、3-(4-氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(3,4-二氯苯基)-1,1-二甲基脲、3-(3-氯-4-甲基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(2-甲基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-甲基苯基)-1,1-二甲

基脲、3-(3,4-二甲基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-异丙基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-甲氧基苯基)-1,1-二甲基脲、3-(4-硝基苯基)-1,1-二甲基脲、3-[4-(4-甲氧基苯氧基)苯基]-1,1-二甲基脲、3-[4-(4-氯苯氧基)苯基]-1,1-二甲基脲、3-[3-(三氟甲基)苯基]-1,1-二甲基脲、N,N-(1,4-亚苯基)双(N',N'-二甲基脲)、N,N-(4-甲基-1,3-亚苯基)双(N',N'-二甲基脲)〔甲苯双二甲基脲〕等芳族二甲基脲等。

[0102] 作为胍类固化促进剂,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。

[0103] 作为咪唑类固化促进剂,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甲酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三甲酸盐、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-均三嗪异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑异氰脲酸加成物、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、及咪唑化合物与环氧树脂的加合物。作为咪唑类固化促进剂的市售品,可举出例如四国化成工业株式会社制的“1B2PZ”、“2E4MZ”、“2MZA-PW”、“2MZ-OK”、“2MA-OK”、“2MA-OK-PW”、“2PHZ”、“2PHZ-PW”、“C11Z”、“C11Z-CN”、“C11Z-CNS”、“C11Z-A”,三菱化学株式会社制的“P200-H50”等。

[0104] 作为金属类固化促进剂,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。

[0105] 作为胺类固化促进剂,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。作为胺类固化促进剂,可使用市售品,可举出例如味之素精细化学株式会社制的“MY-25”等。

[0106] 相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,树脂组合物中的(F)固化促进剂的量可为0质量%,也可大于0质量%,较好是0.01质量%以上,更好是0.02质量%以上,特别好是0.03质量%以上,较好是1.0质量%以下,更好是0.5质量%以下,特别好是0.1质量%以下。

[0107] 相对于树脂组合物的树脂成分100质量%,树脂组合物中的(F)固化促进剂的量可

为0质量%,也可大于0质量%,较好是0.01质量%以上,更好是0.05质量%以上,特别好是0.1质量%以上,较好是2.0质量%以下,更好是1.5质量%以下,特别好是1.0质量%以下。

[0108] [8.(G)热塑性树脂]

本实施方式所涉及的树脂组合物中,可与上述的(A)~(F)成分加以组合而作为任意的成分进一步包含(G)热塑性树脂。作为该(G)成分的(G)热塑性树脂中不包括属于上述的(A)~(F)成分的物质。

[0109] 作为(G)热塑性树脂,可举出例如苯氧树脂、聚酰亚胺树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚烯烃树脂、聚丁二烯树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮、聚酯树脂等。(G)热塑性树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0110] 作为苯氧树脂,可举出例如具有选自双酚A骨架、双酚F骨架、双酚S骨架、双酚乙酰苯骨架、酚醛骨架、联苯骨架、芴骨架、双环戊二烯骨架、降冰片烯骨架、萘骨架、蒽骨架、金刚烷骨架、萜烯骨架和三甲基环己烷骨架中的1种以上的骨架的苯氧树脂。苯氧树脂的末端可以是酚式羟基、环氧基等的任一种官能团。作为苯氧树脂的具体例子,可举出三菱化学株式会社制的“1256”和“4250”(均为含双酚A骨架的苯氧树脂),三菱化学株式会社制的“YX8100”(含双酚S骨架的苯氧树脂),三菱化学株式会社制的“YX6954”(含双酚乙酰苯骨架的苯氧树脂),新日铁住金化学株式会社制的“FX280”和“FX293”,三菱化学株式会社制的“YL7500BH30”、“YX6954BH30”、“YX7553”、“YX7553BH30”、“YL7769BH30”、“YL6794”、“YL7213”、“YL7290”、“YL7482”和“YL7891BH30”等。

[0111] 聚酰亚胺树脂的具体例子,可举出信越化学工业株式会社制“SLK-6100”、新日本理化株式会社制的“RIKACOAT SN20”和“RIKACOAT PN20”等。

[0112] 作为聚乙烯醇缩醛树脂,可举出例如聚乙烯醇缩甲醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂,较好是聚乙烯醇缩丁醛树脂。作为聚乙烯醇缩醛树脂的具体例子,可举出电气化学工业株式会社制的“电化缩丁醛(Denka Butyral)4000-2”、“电化缩丁醛5000-A”、“电化缩丁醛6000-C”、“电化缩丁醛6000-EP”,积水化学工业株式会社制的S-LEC BH系列、BX系列(例如BX-5Z)、KS系列(例如KS-1)、BL系列、BM系列等。

[0113] 作为聚烯烃树脂,可举出例如,低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物等乙烯类共聚树脂,聚丙烯、乙烯-丙烯嵌段共聚物等聚烯烃类聚合物等。

[0114] 作为聚丁二烯树脂,可举出例如含氢化聚丁二烯骨架的树脂、含羟基的聚丁二烯树脂、含酚式羟基的聚丁二烯树脂、含羧基的聚丁二烯树脂、含酸酐基的聚丁二烯树脂、含环氧基的聚丁二烯树脂、含异氰酸酯基的聚丁二烯树脂、含氨基甲酸酯基的聚丁二烯树脂、聚苯醚-聚丁二烯树脂等。

[0115] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例子,还可举出东洋纺株式会社制的“VYLOMAX HR11NN”和“VYLOMAX HR16NN”。作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例子,还可举出日立化成株式会社制的“KS9100”、“KS9300”(含聚硅氧烷骨架的聚酰胺酰亚胺)等改性聚酰胺酰亚胺。

[0116] 作为聚醚砜树脂的具体例子,可举出住友化学株式会社制的“PES5003P”等。

[0117] 作为聚砜树脂的具体例子,可举出索尔维高性能聚合物株式会社制的聚砜“P1700”、“P3500”等。

[0118] 作为聚苯醚树脂的具体例子,可举出沙伯基础创新塑料公司(SABIC)制的“NORYL SA90”等。作为聚醚酰亚胺树脂的具体例子,可举出GE塑料集团制的“ULTEM”等。

[0119] 作为聚碳酸酯树脂,可举出例如含羟基的碳酸酯树脂、含酚式羟基的碳酸酯树脂、含羧基的碳酸酯树脂、含酸酐基的碳酸酯树脂、含异氰酸酯基的碳酸酯树脂、含氨基甲酸酯基的碳酸酯树脂等。作为聚碳酸酯树脂的具体例子,可举出三菱瓦斯化学株式会社制的“FPC0220”,旭化成化学品株式会社制的“T6002”、“T6001”(聚碳酸酯二醇),株式会社可乐丽制的“C-1090”、“C-2090”、“C-3090”(聚碳酸酯二醇)等。作为聚醚醚酮树脂的具体例子,可举出住友化学株式会社制的“SUMIPLOY K”等。

[0120] 作为聚酯树脂,可举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸环已二甲酯树脂等。

[0121] (G)热塑性树脂的重均分子量(Mw)较好是大于5000,更好是8000以上,进一步更好是10000以上,特别好是20000以上,较好是100000以下,更好是70000以下,进一步更好是60000以下,特别好是50000以下。

[0122] 相对于树脂组合物的不挥发成分100质量%,树脂组合物中的(G)热塑性树脂的量可为0质量%,也可大于0质量%,较好是0.01质量%以上,更好是0.02质量%以上,特别好是0.03质量%以上,较好是1.0质量%以下,更好是0.5质量%以下,特别好是0.1质量%以下。

[0123] 相对于树脂组合物的树脂成分100质量%,树脂组合物中的(G)热塑性树脂的量可为0质量%,也可大于0质量%,较好是0.01质量%以上,更好是0.05质量%以上,特别好是0.1质量%以上,较好是2.0质量%以下,更好是1.5质量%以下,特别好是1.0质量%以下。

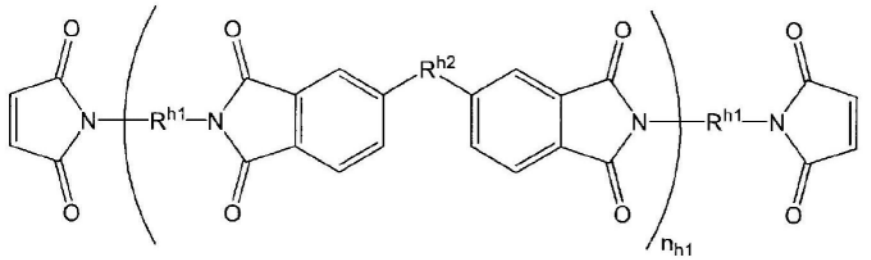
[0124] [9.(H)马来酰亚胺树脂]

本实施方式所涉及的树脂组合物中,可与上述的(A)~(G)成分加以组合而作为任意的成分进一步包含(H)马来酰亚胺树脂。作为该(H)成分的(H)马来酰亚胺树脂中不包括属于上述的(A)~(G)成分的物质。作为马来酰亚胺树脂,可使用在1分子中含有至少1个、较好是2个以上的马来酰亚胺基(2,5-二氢-2,5-二氧代-1H-吡咯-1-基)的化合物。(H)马来酰亚胺树脂可在咪唑化合物等适当的催化剂的存在下与(B)环氧树脂反应。此外,(H)马来酰亚胺树脂的马来酰亚胺基所含的烯属性双键可产生自由基聚合。因此,(H)马来酰亚胺树脂可通过这些反应使树脂组合物热固化。使用(H)马来酰亚胺树脂的情况下,可特别有效地降低树脂组合物的固化物的介质损耗角正切。

[0125] 作为(H)马来酰亚胺树脂,可使用包含脂肪族胺骨架的脂肪族马来酰亚胺树脂,也可使用包含芳香族胺骨架的芳香族马来酰亚胺树脂,也可使用它们的组合。此外,(H)马来酰亚胺树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

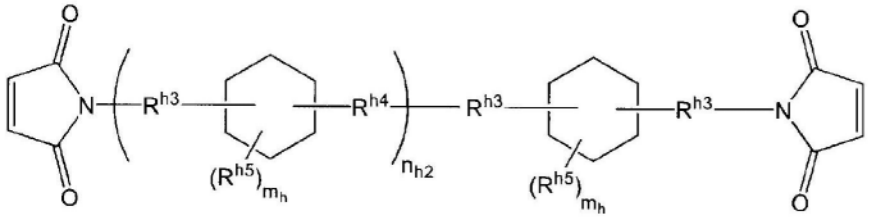
[0126] (H)马来酰亚胺树脂较好是选自以下述式(H-1)表示的马来酰亚胺树脂和以下述式(H-2)表示的马来酰亚胺树脂中的1种以上。

[0127] [化学式6]



(H-1)

。



(H-2)

[0128] 式(H-1)中,R^{h1}分别独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团,R^{h2}分别独立地表示氧原子、亚芳基、亚烷基、或由这些基团中的2个以上的基团组合而成的二价基团,n_{h1}表示1～15的整数;

式(H-2)中,R^{h3}分别独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团,R^{h4}分别独立地表示任选具有取代基的具有芳香环的二价基团,R^{h5}分别独立地表示碳原子数为5以上的烷基,n_{h2}表示0～10的整数,m_h分别独立地表示0～4的整数。

[0129] R^{h1}分别独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团。碳原子数为5以上的二价脂肪族基团的碳原子数较好是6以上,更好是8以上,较好是50以下,更好是45以下,进一步更好是40以下。该二价脂肪族基团可以是直链状、支链状、环状中的任一种,其中较好是直链状。在此,环状的脂肪族基团是指包括仅由环状的脂肪族基团形成的情况、以及包含直链状的脂肪族基团和环状的脂肪族基团这两者的情况的概念。作为二价脂肪族基团,可举出亚烷基、亚烯基等。

[0130] 作为这样的亚烷基,可举出例如亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十三烷基、亚十七烷基、亚三十六烷基(hexatriacontylene)、具有亚辛基-亚环己基结构的基团、具有亚辛基-亚环己基-亚辛基结构的基团、具有亚丙基-亚环己基-亚辛基结构的基团等,较好是亚三十六烷基。

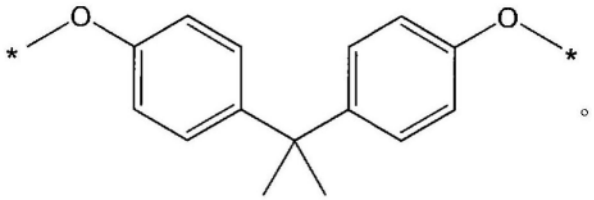
[0131] 作为亚烯基,可举出例如亚戊烯基、亚己烯基、亚庚烯基、亚辛烯基、亚壬烯基、亚癸烯基、亚十一碳烯基、亚十二碳烯基、亚十三碳烯基、亚十七碳烯基、亚三十六碳烯基、具有亚辛烯基-亚环己烯基结构的基团、具有亚辛烯基-亚环己烯基-亚辛烯基结构的基团、具有亚丙烯基-亚环己烯基-亚辛烯基结构的基团等,较好是亚三十六碳烯基。

[0132] 作为二价脂肪族基团的取代基,可举出例如卤素原子、-OH、-O-C_{1-10}烷基、-N(C_{1-10}烷基)$_2$、C_{1-10}烷基、C_{2-30}烯基、C_{2-30}炔基、C_{6-10}芳基、-NH_2、-CN、-C(O)O-C_{1-10}烷基、-COOH、-C(O)H、-NO_2等。在此,术语"C_{x-y}"(x和y为正整数,满足x＜y)表示紧接该术语后记载的有机基团的碳原子数为x～y。例如,"C_{1-10}烷基"这一表现表示碳原子数1～10的烷基。这些取代基可相互结合而形成环,环结构也包括螺环或稠环。取代基较好是碳原子数为5以上的烷基。

[0133] R^{h2}分别独立地表示氧原子、亚芳基、亚烷基或由这些基团中的2个以上的基团组合而成的二价基团。作为R^{h2},较好是由这些基团中的2个以上的基团组合而成的二价基团或氧原子。

[0134] 作为由这些基团中的2个以上的基团组合而成的二价基团,可举出氧原子、亚芳基和亚烷基的组合。作为由这些基团中的2个以上的基团组合而成的二价基团的具体例子,可举出以下的基团。式中,“*”表示化学键。

[0135] [化学式7]



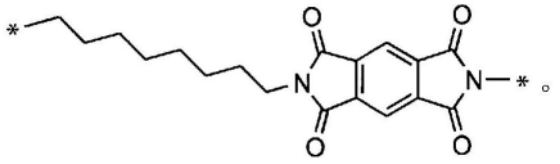
[0136] n_{h1}表示1～15的整数,较好是表示1～10的整数。

[0137] R^{h3}分别独立地表示任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团。R^{h3}与R^{h1}表示的任选具有取代基的碳原子数为5以上的二价脂肪族基团相同,较好是亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基,更好是亚辛基。

[0138] R^{h4}分别独立地表示任选具有取代基的具有芳香环的二价基团。R^{h4}较好是由亚烷基及来源于均苯四甲酸二酰亚胺的二价基团组合而成的基团、由来源于邻苯二甲酰亚胺的二价基团及亚烷基组合而成的基团,更好是由亚烷基及来源于均苯四甲酸二酰亚胺的二价基团组合而成的基团。

[0139] 作为R^{h4}表示的基团的具体例子,可举出例如以下的基团。式中,“*”表示化学键。

[0140] [化学式8]

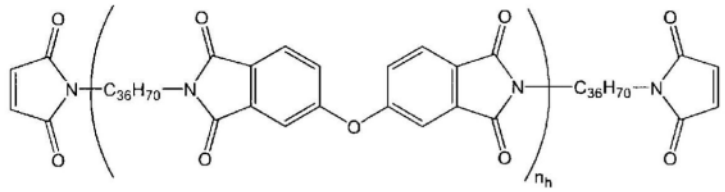


[0141] R^{h5}分别独立地表示碳原子数为5以上的烷基。碳原子数为5以上的烷基的碳原子数较好是6以上,更好是8以上,较好是50以下,更好是45以下,进一步更好是40以下。该烷基可以是直链状、支链状、环状中的任一种,其中较好是直链状。作为这样的烷基,可举出例如戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等。碳原子数为5以上的烷基可作为碳原子数为5以上的亚烷基的取代基具有。其中,较好是己基、庚基、辛基、壬基、癸基,更好是己基、辛基。

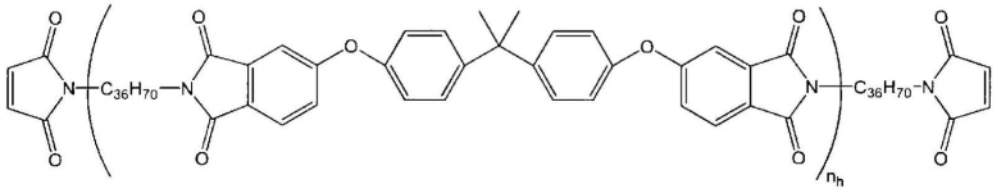
[0142] m_h表示0～4的整数,较好是1～3的整数,更好是2。

[0143] 作为(H)马来酰亚胺树脂的具体例子,可举出以下的(h-1)～(h-4)的化合物。但是,(H)马来酰亚胺树脂并不局限于这些具体例子。式中,n_h表示1～10的整数。

[0144] [化学式9]

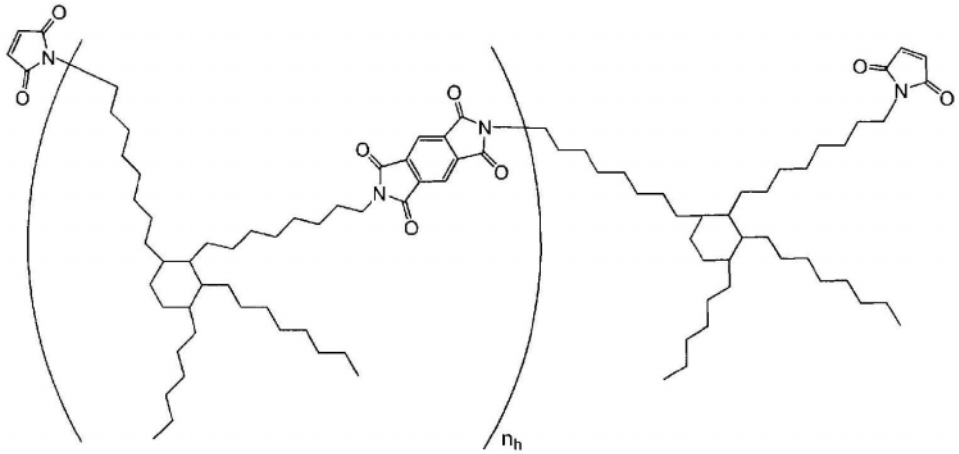


(h-1)

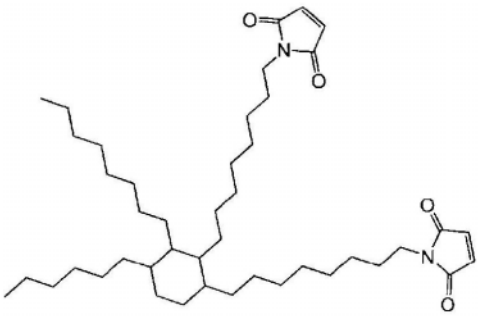


(h-2)

[0145] [化学式10]



(h-3)



(h-4)

[0146] 作为(H)马来酰亚胺树脂的具体例子,可举出设计分子公司(Designer Molecules Inc.)制的“BMI1500”、信越化学工业株式会社制的“SLK-1500-T80”(式(h-1)的化合物),“BMI1700”(式(h-2)的化合物),“BMI3000J”(式(h-3)的化合物),设计分子公司制的“BMI689”和信越化学工业株式会社制“SLK-6895-T90”(式(h-4)的化合物),信越化学工业株式会社制的“SLK-2600”、设计分子公司制的“BMI-2500”(含二聚二胺结构的马来酰亚胺树脂),设计分子公司制的“BMI-6100”(芳香族马来酰亚胺树脂),日本化药株式会社制的“MIR-5000-60T”、“MIR-3000-70MT”(联苯芳烷基型马来酰亚胺树脂),KI化成株式会社制的“BMI-70”、“BMI-80”,大和化成工业株式会社制的“BMI-2300”、“BMI-TMH”等。此外,作为(H)马来酰亚胺树脂,还可举出例如日本发明协会公开技报公技编号2020-500211号中所揭示的马来酰亚胺树脂(含茚满环骨架的马来酰亚胺树脂)。

[0147] (H)马来酰亚胺树脂的重均分子量(Mw)较好是150～5000,更好是300～2500。

[0148] (H)马来酰亚胺树脂的马来酰亚胺基当量较好是50g/eq.～2000g/eq.,更好是100g/eq.～1000g/eq.,进一步更好是150g/eq.～500g/eq.。马来酰亚胺基当量表示包含1当量的马来酰亚胺基的(H)马来酰亚胺树脂的质量。

[0149] 相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量%,树脂组合物中的(H)马来酰亚胺树脂的量可为0质量%,也可大于0质量%,较好是0.01质量%以上,更好是0.02质量%以上,特别好是0.03质量%以上,较好是5质量%以下,更好是2质量%以下,特别好是1质量%以下。(H)马来酰亚胺树脂的量在上述范围内的情况下,可特别有效地降低树脂组合物的固化物的介质损耗角正切。

[0150] 相对于树脂组合物的树脂成分100质量%,树脂组合物中的(H)马来酰亚胺树脂的量可为0质量%,也可大于0质量%,较好是0.01质量%以上,更好是0.05质量%以上,特别好是0.1质量%以上,较好是5质量%以下,更好是2质量%以下,特别好是1质量%以下。(H)马来酰亚胺树脂的量在上述范围内的情况下,可特别有效地降低树脂组合物的固化物的介质损耗角正切。

[0151] [10.(I)任意的添加剂]

本实施方式所涉及的树脂组合物中,可与上述的(A)～(H)成分加以组合而进一步作为任意的不挥发成分包含(I)任意的添加剂。作为(I)任意的添加剂,可举出例如:除环氧树脂以外的热固性树脂;橡胶粒子等有机填充材料;有机铜化合物、有机锌化合物、有机钴化合物等有机金属化合物;酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑等着色剂;氢醌、儿茶酚、连苯三酚、噻吩嗪等阻聚剂;有机硅类均平剂、丙烯酸聚合物类均平剂等均平剂;膨润土、蒙脱石等增稠剂;有机硅类消泡剂、丙烯酸类消泡剂、氟类消泡剂、乙烯基树脂类消泡剂等消泡剂;苯并三唑类紫外线吸收剂等紫外线吸收剂;脲硅烷等粘接性提高剂;三唑类密合性赋予剂、四唑类密合性赋予剂、三嗪类密合性赋予剂等密合性赋予剂;受阻酚类抗氧化剂等抗氧化剂;芪衍生物等荧光增白剂;氟类表面活性剂、有机硅类表面活性剂等表面活性剂;磷类阻燃剂(例如磷酸酯化合物、磷腈化合物、次膦酸化合物、红磷)、氮类阻燃剂(例如硫酸三聚氰胺)、卤素类阻燃剂、无机类阻燃剂(三氧化锑)等阻燃剂;磷酸酯类分散剂、聚氧化烯类分散剂、乙炔类分散剂、有机硅类分散剂、阴离子性分散剂、阳离子性分散剂等分散剂;硼酸酯类稳定剂、钛酸酯类稳定剂、铝酸酯类稳定剂、锆酸酯类稳定剂、异氰酸酯类稳定剂、羧酸类稳定剂、羧酸酐类稳定剂等稳定剂。(I)任意的添加剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0152] [11.(J)溶剂]

本实施方式所涉及的树脂组合物中,可与上述的(A)～(I)成分这些不挥发成分加以组合而进一步作为任意的挥发性成分包含(J)溶剂。作为(J)溶剂,通常采用有机溶剂。作为有机溶剂,可举出例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类溶剂,乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸异戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ-丁内酯等酯类溶剂,四氢吡喃、四氢呋喃、1,4-二噁烷、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、二苯醚、苯甲醚等醚类溶剂,甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇等醇类溶剂,乙酸2-乙氧基乙基酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、乙酸卡必醇酯、γ-丁内酯、甲氧基丙酸甲酯等醚酯类溶剂,乳酸甲酯、乳酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯等酯醇类溶剂,2-甲氧基丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、丙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚(丁基卡必醇)等醚醇类溶剂,N,N-二甲基甲酰胺、

N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类溶剂,二甲亚砜等亚砜类溶剂,乙腈、丙腈等腈类溶剂,己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂肪族烃类溶剂,苯、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯等芳香族烃类溶剂等。(J)溶剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0153] (J)溶剂的量无特别限定,相对于树脂组合物的全部成分100质量%,可以是例如60质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、15质量%以下、10质量%以下等,可为0质量%。

[0154] [12.树脂组合物的制造方法]

本实施方式所涉及的树脂组合物例如可通过将上述的成分混合来制造。上述的成分可部分或全部同时混合,也可依次混合。混合各成分的过程中,可适当设定温度,因此,可部分时间或始终进行加热和/或冷却。此外,混合各成分的过程中,可进行搅拌或振荡。

[0155] [13.树脂组合物的物性]

本实施方式所涉及的树脂组合物可获得介质损耗角正切低的固化物。例如,按照后述的实施例的[试验例1:介质损耗角正切的测定]中说明的条件进行树脂组合物的固化物的介质损耗角正切的测定的情况下,可获得较低的介质损耗角正切。固化物的介质损耗角正切较好是0.0040以下,更好是0.0035以下,进一步更好是0.0033以下,特别好是0.0030以下。下限无特别限定,可为例如0.0010以上。

[0156] 本实施方式所涉及的树脂组合物可获得能够抑制裂纹的产生的固化物。例如,按照后述的实施例的[试验例2:裂纹评价试验]中说明的条件作为树脂组合物的固化物中的裂纹的产生频率的指标而测定成品率的情况下,可使该成品率较好是40%以上,更好是60%以上,特别好是80%以上。

[0157] 本实施方式所涉及的树脂组合物可获得断裂伸长率大的固化物。例如,按照后述的实施例的[试验例3:断裂伸长率的测定]中说明的条件测定树脂组合物的固化物的断裂伸长率的情况下,可获得较大的断裂伸长率。固化物的断裂伸长率较好是1.2%以上,更好是1.4%以上,特别好是1.6%以上。上限无特别限定,可为例如10%以下。

[0158] [14.树脂组合物的用途]

本实施方式所涉及的树脂组合物可用作绝缘用途的树脂组合物,特别是可合适地作为用于形成绝缘层的树脂组合物(绝缘层形成用的树脂组合物)而使用。例如,本实施方式所涉及的树脂组合物可作为用于形成印刷布线板的绝缘层的树脂组合物而使用,可合适地作为用于形成层间绝缘层的树脂组合物(层间绝缘用途的树脂组合物)而使用。

[0159] 此外,本实施方式所涉及的树脂组合物可作为用于形成再布线形成层的树脂组合物(再布线形成层形成用的树脂组合物)而使用。再布线形成层是指用于形成再布线层的绝缘层。此外,再布线层是指在作为绝缘层的再布线形成层上形成的导体层。例如,经过以下的(1)~(6)工序来制造半导体芯片封装的情况下,本实施方式所涉及的树脂组合物可作为用于形成再布线形成层的树脂组合物而使用。此外,通过下述的(1)~(6)工序来制造半导体芯片封装时,可在密封层上进一步形成再布线层:

(1)在基材上层叠临时固定膜的工序;

(2)将半导体芯片临时固定于临时固定膜上的工序;

(3)在半导体芯片上形成密封层的工序;

(4)将基材和临时固定膜从半导体芯片剥离的工序;

(5)在半导体芯片的剥离了基材和临时固定膜的面形成作为绝缘层的再布线形成层的工序;及

(6)在再布线形成层上形成作为导体层的再布线层的工序。

[0160] 另外,本实施方式所涉及的树脂组合物可在例如树脂片材、预浸料等片状层叠材料、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、部件埋入树脂等采用树脂组合物的用途中广泛使用。

[0161] [15.片状层叠材料]

本实施方式所涉及的树脂组合物可以清漆状态涂布使用,工业上优选以含有该树脂组合物的片状层叠材料的形态使用。

[0162] 作为片状层叠材料,较好是以下所示的树脂片材、预浸料。

[0163] 一个实施方式中,树脂片材包含支承体和设置于该支承体上的树脂组合物层。树脂组合物层由本实施方式所涉及的树脂组合物形成。因而,树脂组合物层通常包含树脂组合物,较好是仅包含树脂组合物。

[0164] 从印刷布线板的薄型化和可提供该树脂组合物的固化物即使为薄膜也绝缘性优异的固化物的观点来看,树脂组合物层的厚度较好是50μm以下,更好是40μm以下。树脂组合物层的厚度的下限无特别限定,可为5μm以上、10μm以上等。

[0165] 作为支承体,可举出例如由塑料材料形成的膜、金属箔、脱模纸,较好是由塑料材料形成的膜、金属箔。

[0166] 使用由塑料材料形成的膜作为支承体的情况下,作为塑料材料,可举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下也略作“PET”)、聚萘二甲酸乙二醇酯(以下也略作“PEN”)等聚酯、聚碳酸酯(以下也略作“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,较好是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯,特别好是低价的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0167] 使用金属箔作为支承体的情况下,作为金属箔,可举出例如铜箔、铝箔等,较好是铜箔。作为铜箔,可使用由铜的单金属形成的箔,也可使用由铜与其他金属(例如锡、铬、银、镁、镍、锆、硅、钛等)的合金形成的箔。

[0168] 对于支承体而言,可在与树脂组合物层接合的面实施哑光处理、电晕放电处理、防静电处理。

[0169] 作为支承体,可使用在与树脂组合物层接合的面具有脱模层的带脱模层的支承体。作为用于带脱模层的支承体的脱模层的脱模剂,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。带脱模层的支承体可使用市售品,可举出例如作为具有以醇酸树脂类脱模剂为主要成分的脱模层的PET膜的琳得科株式会社制的“SK-1”、“AL-5”、“AL-7”、东丽株式会社制的“LUMIRROR T60”、帝人株式会社制的“Purex”、尤尼吉可株式会社制的“Unipeel”等。

[0170] 支承体的厚度无特别限定,较好是在5μm～75μm的范围内,更好是在10μm～60μm的范围内。应予说明,在使用带脱模层的支承体的情况下,较好是带脱模层的支承体整体的厚度在上述范围内。

[0171] 一个实施方式中,树脂片材可进而根据需要包含任意的层。作为所述的任意的层,可举出例如设于树脂组合物层的不与支承体接合的面(即,与支承体相反的一侧的面)的根

据支承体选用的保护膜等。保护膜的厚度无特别限定,例如为1μm～40μm。通过层叠保护膜,可抑制在树脂组合物层的表面附着垃圾或形成损伤。

[0172] 树脂片材例如可如下制造:直接制备液态(清漆状)的树脂组合物,或者将树脂组合物溶解于溶剂中制备液态(清漆状)的树脂组合物,用口模式涂布机等将其涂布于支承体上,进而使其干燥而形成树脂组合物层。

[0173] 作为溶剂,可举出与作为树脂组合物的成分所说明的溶剂同样的溶剂。溶剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0174] 干燥可通过加热、热风吹拂等方法来实施。干燥条件无特别限定,以树脂组合物层中的溶剂的含量通常为10质量%以下、较好是5质量%以下的条件进行干燥。根据树脂组合物中的溶剂的沸点而不同,例如使用含30质量%～60质量%的溶剂的树脂组合物的情况下,可通过在50℃～150℃干燥3分钟～10分钟来形成树脂组合物层。

[0175] 树脂片材可卷成卷筒状进行保存。在树脂片材具有保护膜的情况下,通常可通过剥离保护膜来使用。

[0176] 一个实施方式中,预浸料通过在片状纤维基材中浸透本实施方式所涉及的树脂组合物而形成。

[0177] 用于预浸料的片状纤维基材可使用例如玻璃布、芳纶无纺布、液晶聚合物无纺布等的作为预浸料用基材常用的材料。从印刷布线板的薄型化的观点来看,片状纤维基材的厚度较好是50μm以下,更好是40μm以下,进一步更好是30μm以下,特别好是20μm以下。片状纤维基材的厚度的下限无特别限定,通常为10μm以上。

[0178] 预浸料可通过热熔法、溶剂法等方法来制造。

[0179] 预浸料的厚度可为与上述的树脂片材中的树脂组合物层同样的范围。

[0180] 片状层叠材料可合适地用于形成印刷布线板的绝缘层(印刷布线板的绝缘层用),可更合适地用于形成印刷布线板的层间绝缘层(印刷布线板的层间绝缘层用)。

[0181] [16.印刷布线板]

本发明的一个实施方式所涉及的印刷布线板具备包含本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物的绝缘层。该印刷布线板例如可使用上述的树脂片材通过包括下述(I)和(II)的工序的方法来制造:

(I)将树脂片材以树脂片材的树脂组合物层与内层基板接合的方式层叠在内层基板上的工序;(II)将树脂组合物层固化而形成绝缘层的工序。

[0182] 工序(I)中使用的“内层基板”是指成为印刷布线板的基板的构件,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。此外,该基板可在其一面或两面具有导体层,该导体层可经过图案加工。在基板的一面或两面形成有导体层(电路)的内层基板有时称为“内层电路基板”。此外,制造印刷布线板时待进一步形成绝缘层和/或导体层的中间制造物也包含在所述的“内层基板”中。印刷布线板为部件内置电路板的情况下,可使用内置有部件的内层基板。

[0183] 内层基板与树脂片材的层叠例如可通过自支承体侧将树脂片材加热压接于内层基板来进行。作为将树脂片材加热压接于内层基板的构件(以下也称“加热压接构件”),可举出例如加热后的金属板(SUS端板等)或金属辊(SUS辊等)。应予说明,较好是不将加热压接构件直接压于树脂片材,而是介以耐热橡胶等弹性材料进行压制,使得树脂片材充分顺

应内层基板的表面凹凸。

[0184] 内层基板与树脂片材的层叠可通过真空层压法实施。真空层压法中,加热压接温度较好是在60℃～160℃、更好是80℃～140℃的范围内,加热压接压力较好是在0.098MPa～1.77MPa、更好是0.29MPa～1.47MPa的范围内,加热压接时间较好是在20秒～400秒、更好是30秒～300秒的范围内。层叠较好是在压力26.7hPa以下的减压条件下实施。

[0185] 层叠可通过市售的真空层压机进行。作为市售的真空层压机,可举出例如株式会社名机制作所制的真空加压式层压机、Nikko-Materials株式会社制的真空敷料器、分批式真空加压层压机等。

[0186] 可在层叠后,在常压下(大气压下),例如将加热压接构件自支承体侧压制来进行已层叠的树脂片材的平滑化处理。平滑化处理的压制条件可采用与上述层叠的加热压接条件同样的条件。平滑化处理可通过市售的层压机进行。应予说明,层叠和平滑化处理可使用上述的市售的真空层压机连续进行。

[0187] 支承体可在工序(I)与工序(II)之间除去,也可在工序(II)之后除去。

[0188] 工序(II)中,将树脂组合物层固化而形成由树脂组合物的固化物形成的绝缘层。树脂组合物层的固化通常通过热固化来进行。树脂组合物层的具体的固化条件可使用在形成印刷布线板的绝缘层时通常所采用的条件。

[0189] 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不同,一个实施方式中,固化温度较好是120℃～240℃,更好是150℃～220℃,进一步更好是170℃～210℃。固化时间可较好是5分钟～120分钟,更好是10分钟～100分钟,进一步更好是15分钟～100分钟。

[0190] 可在使树脂组合物层热固化之前,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,可在使树脂组合物层热固化之前,在50℃～150℃、较好是60℃～140℃、更好是70℃～130℃的温度下,将树脂组合物层预加热5分钟以上、较好是5分钟～150分钟、更好是15分钟～120分钟、进一步更好是15分钟～100分钟。

[0191] 制造印刷布线板时,进而可实施(III)在绝缘层开孔的工序、(IV)对绝缘层进行粗糙化处理的工序、(V)形成导体层的工序。这些工序(III)～工序(V)可按照印刷布线板的制造中所用的本领域技术人员公知的各种方法来实施。应予说明,在工序(II)之后除去支承体的情况下,该支承体的除去可在工序(II)与工序(III)之间、工序(III)与工序(IV)之间、或者工序(IV)与工序(V)之间实施。此外,可根据需要反复实施工序(I)～工序(V)的绝缘层和导体层的形成而形成多层布线板。

[0192] 其他实施方式中,印刷布线板可使用上述的预浸料来制造。制造方法可基本上与使用树脂片材的情况相同。

[0193] 工序(III)是在绝缘层开孔的工序,由此可在绝缘层形成通孔、过孔等孔。工序(III)可根据用于绝缘层的形成的树脂组合物的组成等,使用例如钻头、激光、等离子体等来实施。孔的尺寸和形状可根据印刷布线板的设计而适当确定。

[0194] 工序(IV)是对绝缘层进行粗糙化处理的工序。通常,该工序(IV)中,还进行沾污的除去。粗糙化处理的步骤、条件无特别限定,可采用形成印刷布线板的绝缘层时通常所使用的公知的步骤、条件。例如,可依次实施采用膨润液的膨润处理、采用氧化剂的粗糙化处理、采用中和液的中和处理来对绝缘层进行粗糙化处理。

[0195] 作为用于粗糙化处理的膨润液,可举出例如碱溶液、表面活性剂溶液等,较好是碱溶液。作为该碱溶液,更好是氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液。作为市售的膨润液,可举出例如安美特日本株式会社制的“Swelling Dip Securiganth P”、“Swelling Dip Securiganth SBU”等。采用膨润液的膨润处理例如可通过将绝缘层在30℃～90℃的膨润液中浸渍1分钟～20分钟来进行。从将绝缘层的树脂的膨润控制在适当水平的观点来看,较好是使绝缘层在40℃～80℃的膨润液中浸渍5分钟～15分钟。

[0196] 作为粗糙化处理中使用的氧化剂,可举出例如在氢氧化钠的水溶液溶解高锰酸钾或高锰酸钠而得的碱性高锰酸溶液。采用碱性高锰酸溶液等氧化剂的粗糙化处理较好是使绝缘层在加热至60℃～100℃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较好是5质量%～10质量%。作为市售的氧化剂,可举出例如安美特日本株式会社制的“Concentrate Compact CP”、“Dosing Solution Securiganth P”等碱性高锰酸溶液。

[0197] 作为粗糙化处理中使用的中和液,较好是酸性的水溶液,作为市售品,可举出例如安美特日本株式会社制的“Reduction Solution Securiganth P”。采用中和液的处理可通过使进行了采用氧化剂的粗糙化处理的处理面在30℃～80℃的中和液中浸渍5分钟～30分钟来进行。从操作性等的角度来看,较好是将进行了采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。

[0198] 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)无特别限定,较好是500nm以下,更好是400nm以下,进一步更好是300nm以下。对下限无特别限定,例如可设为1nm以上、2nm以上等。此外,粗糙化处理后的绝缘层表面的均方根粗糙度(Rq)较好是500nm以下,更好是400nm以下,进一步更好是300nm以下。对下限无特别限定,例如可设为1nm以上、2nm以上等。绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)和均方根粗糙度(Rq)可使用非接触型表面粗糙度计进行测定。

[0199] 工序(V)是形成导体层的工序,在绝缘层上形成导体层。用于导体层的导体材料无特别限定。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种以上的金属。导体层可以是单金属层、也可以是合金层,作为合金层,可举出例如由选自上述金属中的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、图案形成的容易性等观点来看,较好是铬、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,更好是铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或者镍-铬合金的合金层,更好是铜的单金属层。

[0200] 导体层可以是单层结构,也可以是由不同种类的金属或合金形成的单金属层或者合金层层叠2层以上而得的多层结构。导体层为多层结构的情况下,与绝缘层相接的层较好是铬、锌或钛的单金属层、或者镍-铬合金的合金层。

[0201] 导体层的厚度根据所期望的印刷布线板的设计而不同,但一般为3μm～35μm,较好是5μm～30μm。

[0202] 一个实施方式中,导体层可通过镀覆形成。例如,可通过半加成法、全加成法等目前公知的技术在绝缘层的表面进行镀覆,形成具有所期望的布线图案的导体层。从制造的简便性的观点来看,较好是半加成法。以下,示出通过半加成法形成导体层的例子。

[0203] 首先,在绝缘层的表面通过无电解镀覆形成镀覆晶种层。接着,在形成的镀覆晶种层上对应所期望的布线图案形成使镀覆晶种层的一部分露出的掩模图案。在露出的镀覆晶种层上通过电解镀覆形成金属层后,除去掩模图案。然后,通过蚀刻等除去不需要的镀覆晶种层,从而可形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0204] 其他实施方式中,导体层可使用金属箔形成。使用金属箔形成导体层的情况下,工序(V)优选在工序(I)与工序(II)之间实施。例如,在工序(I)之后,除去支承体,在露出的树脂组合物层的表面层叠金属箔。树脂组合物层与金属箔的层叠可通过真空层压法实施。层叠的条件可与对工序(I)说明的条件同样。接着,实施工序(II)而形成绝缘层。然后,可利用绝缘层上的金属箔,通过减成法、改良型半加成法等目前公知的技术来形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0205] 金属箔可通过例如电解法、轧制法等公知的方法来制造。作为金属箔的市售品,可举出例如JX日矿日石金属株式会社制的HLP箔、JXUT-III箔,三井金属矿山株式会社制的3EC-III箔、TP-III箔等。

[0206] [17.半导体装置]

本发明的一个实施方式所涉及的半导体装置包含上述的印刷布线板。半导体装置可使用印刷布线板来制造。

[0207] 作为半导体装置,可举出供于电气制品(例如电脑、手机、数码相机和电视机等)和交通工具(例如二轮机动车、汽车、电车、船舶和航空器等)等的各种半导体装置。

实施例

[0208] 以下,示出实施例对本发明进行具体的说明。但是,本发明并不仅限于这些实施例。以下的说明中,只要没有另行明示,表示量的“份”和“%”分别是指“质量份”和“质量%”。此外,在未特别指定温度的情况下的温度条件和压力条件为室温(25℃)和大气压(1atm)。进而,以下的实施例中,将质量除以比重而求出各成分的体积,根据这样求得的各成分的体积通过计算而求出(D)无机填充材料的体积基准的量(体积%)。

[0209] [实施例1]

将10份具有联苯芳烷基结构的酚类固化剂(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)和30份联苯型环氧树脂(日本化药株式会社制“NC-3000”,环氧当量约275g/eq.)在40份MEK中搅拌的同时,使其加热溶解,获得溶解组合物。将其冷却至室温,向该溶解组合物中混合73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”,活性酯基当量约223g/eq.,不挥发成分率65%的甲苯溶液)、260份通过硅烷偶联剂(信越化学工业株式会社制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”,平均粒径0.5μm)、15份碳二亚胺类固化剂(日清纺化学株式会社制“V-03”,活性基团当量约216g/eq.,不挥发成分率50%的甲苯溶液)、0.2份咪唑类固化促进剂(四国化成工业株式会社制“1B2PZ”,1-苄基-2-苯基咪唑)、0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量%的MEK和环己酮的1:1溶液),用高速旋转混合机均匀地分散,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0210] [实施例2]

将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至200质量份。此外,将49质量份中空铝硅酸盐粒子(太平洋水泥株式会社制“MGH-005”,平均粒径1.6μm,空孔率80体

积%)添加至树脂组合物中。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0211] [实施例3]

将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至200质量份。此外,将11.2质量份中空二氧化硅粒子(平均粒径2.6μm,空孔率25体积%)添加至树脂组合物中。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0212] [实施例4]

除使用10份具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-103”,酚当量约231g/eq.)替代10份具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0213] [实施例5]

将具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)的量减至2质量份。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至240质量份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0214] [实施例6]

除将具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)的量增至15质量份以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0215] [实施例7]

除使用30份萘型环氧树脂(DIC株式会社制“HP-4032-SS”,环氧当量约145g/eq.)替代30份联苯型环氧树脂(日本化药株式会社制“NC-3000”,环氧当量约275g/eq.)以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0216] [实施例8]

使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至255质量份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0217] [实施例9]

将10份萘型酚类固化剂(日铁化学材料株式会社制“SN-485”,酚基当量约215g/eq.)添加至树脂组合物中。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量增至288份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0218] [实施例10]

将20份含三嗪骨架的酚类固化剂(DIC株式会社制“LA-3018-50P”,活性基团当量约151g/eq.,不挥发成分率50%的2-甲氧基丙醇溶液)添加至树脂组合物中。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量增至288份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0219] [实施例11]

将具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)的量增至25份。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量增至290

份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0220] [实施例12]

除使用0.2份含环己烷环的马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-6895-T90”,不挥发成分90质量%的甲苯溶液)替代0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量%的MEK和环己酮的1:1溶液)以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0221] [实施例13]

使用10份具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-103”,酚当量约231g/eq.)替代10份具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)。此外,使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。进而,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至255质量份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0222] [实施例14]

将具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)的量增至25份。此外,使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。进而,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量增至285质量份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0223] [实施例15]

使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量增至282质量份。进而,将20份含三嗪骨架的酚类固化剂(DIC株式会社制“LA-3018-50P”,活性基团当量约151g/eq.,不挥发成分率50%的2-甲氧基丙醇溶液)添加至树脂组合物中。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0224] [实施例16]

使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至255质量份。进而,使用0.2份含环己烷环的马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-6895-T90”,不挥发成分90质量%的甲苯溶液)替代0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量%的MEK和环己酮的1:1溶液)。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0225] [实施例17]

将具有联苯芳烷基结构的酚化合物(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)的量增至25份。此外,使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-

62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62％的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。进而,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量增至285质量份。此外,使用0.2份含环己烷环的马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-6895-T90”,不挥发成分90质量％的甲苯溶液)替代0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量％的MEK和环己酮的1:1溶液)。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0226] [实施例18]

使用30份萘型环氧树脂(DIC株式会社制“HP-4032-SS”,环氧当量约145g/eq.)替代30份联苯型环氧树脂(日本化药株式会社制“NC-3000”,环氧当量约275g/eq.)。此外,使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62％的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。进而,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至255质量份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0227] [实施例19]

使用0.2份马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-1500-T80”,不挥发成分80质量％的甲苯溶液)替代0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量％的MEK和环己酮的1:1溶液)。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0228] [实施例20]

使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62％的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至255质量份。进而,使用0.2份马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-1500-T80”,不挥发成分80质量％的甲苯溶液)替代0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量％的MEK和环己酮的1:1溶液)。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0229] [实施例21]

使用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62％的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量增至285质量份。进而,将20份含三嗪骨架的酚类固化剂(DIC株式会社制“LA-3018-50P”,活性基团当量约151g/eq.,不挥发成分率50％的2-甲氧基丙醇溶液)添加至树脂组合物中。此外,使用1份马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-1500-T80”,不挥发成分80质量％的甲苯溶液)替代0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量％的MEK和环己酮的1:1溶液)。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0230] [实施例22]

使用30份萘型环氧树脂(DIC株式会社制“HP-4032-SS”,环氧当量约145g/eq.)替代30份联苯型环氧树脂(日本化药株式会社制“NC-3000”,环氧当量约275g/eq.)。此外,使

用73份不同的活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。进而,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至258质量份。此外,将苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量%的MEK和环己酮的1:1溶液)的量增至1质量份。进而,将1份马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-1500-T80”,不挥发成分80质量%的甲苯溶液)添加至树脂组合物中。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0231] [实施例23]

使用30份萘型环氧树脂(DIC株式会社制“HP-4032-SS”,环氧当量约145g/eq.)替代30份联苯型环氧树脂(日本化药株式会社制“NC-3000”,环氧当量约275g/eq.)。此外,组合使用52份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)和18份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。进而,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至255质量份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0232] [实施例24]

组合使用35份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)和36份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。进而,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量增至285质量份。此外,将20份含三嗪骨架的酚类固化剂(DIC株式会社制“LA-3018-50P”,活性基团当量约151g/eq.,不挥发成分率50%的2-甲氧基丙醇溶液)添加至树脂组合物中。进而,使用1份马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-1500-T80”,不挥发成分80质量%的甲苯溶液)替代0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量%的MEK和环己酮的1:1溶液)。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0233] [实施例25]

组合使用18份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)和54份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8150-62T”,活性酯基当量约229g/eq.,不挥发成分率62%的甲苯溶液)替代73份活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)。进而,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至255质量份。此外,使用0.2份含环己烷环的马来酰亚胺树脂(信越化学工业株式会社制“SLK-6895-T90”,不挥发成分90质量%的甲苯溶液)替代0.2份苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YX7553BH30”,不挥发成分30质量%的MEK和环己酮的1:1溶液)。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0234] [比较例1]

未使用10份具有联苯芳烷基结构的酚类固化剂(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)。此外,将10份萘型酚类固化剂(日铁化学材料株式会社制“SN-485”,酚式羟基当量约215g/eq.)添加至树脂组合物中。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0235] [比较例2]

未使用10份具有联苯芳烷基结构的酚类固化剂(日本化药株式会社制“GPH-65”,酚当量约198g/eq.)。此外,将20份含三嗪骨架的酚类固化剂(DIC株式会社制“LA-3018-50P”,活性基团当量约151g/eq.,不挥发成分率50%的2-甲氧基丙醇溶液)添加至树脂组合物中。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0236] [比较例3]

将活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)的量减至30质量份。此外,为了使树脂组合物中的无机填充材料的比例与实施例大致相同,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至182份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0237] [比较例4]

将活性酯化合物(DIC株式会社制“HPC-8000-65T”)的量减至30质量份。此外,将球形二氧化硅(株式会社雅都玛制“SO-C2”)的量减至98份。除以上的事项以外,与实施例1同样地进行操作,制成树脂组合物(树脂清漆)。

[0238] [树脂片材的制造]

作为支承体,准备在表面上实施了采用醇酸树脂类脱模剂(琳得科株式会社制“AL-5”)的脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(东丽株式会社制“LUMIRROR R80”,厚度38μm,软化点130℃)。在该支承体上以干燥后的树脂组合物层的厚度成为40μm的条件均匀地涂布树脂组合物,在90℃干燥3分钟。接着,在树脂组合物层的露出面(不与支承体接合的面)贴合作为保护膜的与支承体同样的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,获得具有支承体/树脂组合物层/保护膜的层构成的树脂片材。使用这样得到的树脂片材,通过下述的方法进行了评价。

[0239] [试验例1:介质损耗角正切的测定]

从实施例和比较例中制成的树脂片材剥离保护膜,在200℃加热90分钟而使树脂组合物层热固化后,剥离支承体,由此获得了由树脂组合物的固化物形成的固化物膜。将固化物膜切出宽2mm、长80mm而获得了评价用固化物A。

[0240] 对于所得的评价用固化物A,使用安捷伦科技有限公司制“HP8362B”,通过谐振腔微扰法以测定频率5.8GHz、测定温度23℃测定介质损耗角正切的值(Df值)。对3个试片进行测定,算出平均值。

[0241] [试验例2:裂纹评价试验]

<树脂片材的层压>

准备在两面具有以线宽/线距比(L/S)=8μm/8μm的布线图案形成的电路导体(铜)的内层基板(日立化成株式会社制“MCL-E700G”,导体层的厚度35μm,合计厚度0.4mm,残铜率40%)。从树脂片材剥离保护膜,以树脂组合物层与内层基板相接的方式,在所述的内层基板的两面层压树脂片材。所述层压通过使用真空加压式层压机(株式会社名机制作所制“MVLP-500”),在120℃的温度下抽真空30秒后,以温度120℃、压力7.0kg/cm^{2}的条件,从支承体上介以耐热橡胶压制30秒来进行。接着,在大气压下,用SUS端板以温度120℃、压力5.5kg/cm^{2}的条件进行60秒压制。

[0242] <树脂组合物层的热固化>

从经层压的树脂片材剥离支承体。使用热风循环炉,以170℃、30分钟的热固化条

件使树脂组合物层热固化,形成绝缘层。由此,获得具有内层基板/绝缘层的层构成的试样基板。接着,将试样基板放置,使其冷却至室温(25℃)。

[0243] (去沾污处理)

将试样基板在膨润液(安美特日本株式会社制“Swelling Dip Securiganth P”,pH为11)中于60℃浸渍10分钟。

[0244] 将试样基板在氧化剂(安美特日本株式会社制“Concentrate Compact CP”)中于80℃浸渍20分钟。进而,将试样基板在中和液(安美特日本株式会社制“Reduction Solution Securiganth P”)中于40℃浸渍5分钟。然后,将试样基板在80℃干燥30分钟。

[0245] ＜裂纹的评价方法＞

在去沾污处理后的试验基板的绝缘层表面中,对内层基板的L/S图案上进行观察。在内层基板的图案上的100个部分中,确认是否沿图案形状在表面产生裂纹,计数未产生裂纹的图案上的部分的数量。算出100个部分中未产生裂纹的部分的比例作为“成品率”。成品率越高越好。在此,按照以下的基准对算出的成品率进行打分:

1分:0%以上且低于20%

2分:20%以上且低于40%

3分:40%以上且低于60%

4分:60%以上且低于80%

5分:80%以上

将3分以上判定为裂纹评价“○”。此外,将2分以下判定为裂纹评价“×”。

[0246] [试验例3:断裂伸长率的测定]

对于试验例1中得到的评价用固化物A,按照日本工业标准JIS K7127,通过Tensilon万能试验机(Orientec株式会社制“RTC-1250A”)进行拉伸试验,测定了断裂伸长率(%)。

[0247] [结果]

将上述的实施例和比较例的组成及结果示于下述的表。下述的表中,简称的含义如下:

活性酯基/环氧基:将(B)环氧树脂的环氧基数设为1时的(C)活性酯化合物的活性酯基数。

[0248] [表1]

[表1.实施例1～5的组成及结果]

		固体成分率(%)	实施例				
			1	2	3	4	5
(A)	GPH-65	100	10	10	10		2
	GPH-103	100				10	
(B)	HP-4032-SS	100					
	NC-3000	100	30	30	30	30	30
(C)	HPC-8000-65T	65	73	73	73	73	73
	HPC-8150-62T	62					
(D)	SO-C2	100	260	200	200	260	240
	MGH-005	100		49			
	中空二氧化硅粒子	100			11.2		
(E)	SN-485	100					
	LA-3018-50P	50					
	V-03	50	15	15	15	15	15
(F)	1B2PZ	100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)	YX7553BH30	30	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(H)	SLK-6895-T90	90					
	SLK-1500-T80	80					
试剂 (质量份)			388.4	377.4	339.6	388.4	360.4
不挥发成分 (质量份)			355.2	344.2	306.4	355.2	327.2
(A)成分 (质量%)			2.82	2.91	3.26	2.82	0.61
(B)成分 (质量%)			8.4	8.7	9.8	8.4	9.2
(C)成分 (质量%)			13.4	13.8	15.5	13.4	14.5
(D)成分 (质量%)			73.2	72.3	68.9	73.2	73.3
(D)成分 (体积%)			4.2	59.8	59.8	59.8	59.8
(E)成分 (质量%)			2.1	2.2	2.4	2.1	2.3
活性酯基/环氧基			1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
介质损耗角正切(Df)			0.0026	0.0032	0.0027	0.0026	0.0024
裂纹评价	成品率(%)		90	96	94	98	84
	分数		5	5	5	5	5
	判定		○	○	○	○	○
断裂伸长率(%)			1.9	1.9	2	1.8	1.7

。

[0249] [表2]

[表2.实施例6～10的组成及结果]

		固体成分率(%)	实施例				
			6	7	8	9	10
(A)	GPH-65	100	15	10	10	10	10
	GPH-103	100					
(B)	HP-4032-SS	100		30			
	NC-3000	100	30		30	30	30
(C)	HPC-8000-65T	65	73	73		73	73
	HPC-8150-62T	62			73		
(D)	SO-C2	100	260	260	255	288	288
	MGH-005	100					
	中空二氧化硅粒子	100					
(E)	SN-485	100				10	
	LA-3018-50P	50					20
	V-03	50	15	15	15	15	15
(F)	1B2PZ	100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)	YX7553BH30	30	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(H)	SLK-6895-T90	90					
	SLK-1500-T80	80					
试剂 (质量份)			393.4	388.4	383.4	426.4	436.4
不挥发成分 (质量份)			360.2	355.2	348.0	393.2	393.2
(A)成分 (质量%)			4.16	2.82	2.87	2.54	2.54
(B)成分 (质量%)			8.3	8.4	8.6	7.6	7.6
(C)成分 (质量%)			13.2	13.4	13.0	12.1	12.1
(D)成分 (质量%)			72.2	73.2	73.3	73.2	73.2
(D)成分 (体积%)			59.8	59.8	59.8	59.8	59.8
(E)成分 (质量%)			2.1	2.1	2.2	4.5	4.5
活性酯基/环氧基			1.9	1	1.7	1.9	1.9
介质损耗角正切(Df)			0.0027	0.0025	0.0025	0.0024	0.0023
裂纹评价	成品率(%)		100	100	92	73	52
	分数		5	5	5	4	3
	判定		○	○	○	○	○
断裂伸长率(%)			2.2	1.7	1.9	1.7	1.7

。

[0250] [表3]

[表3.实施例11～15的组成及结果]

		固体成分率(%)	实施例				
			11	12	13	14	15
(A)	GPH-65	100	25	10		25	10
	GPH-103	100			10		
(B)	HP-4032-SS	100					
	NC-3000	100	30	30	30	30	30
(C)	HPC-8000-65T	65	73	73			
	HPC-8150-62T	62			73	73	73
(D)	SO-C2	100	290	260	255	285	282
	MGH-005	100					
	中空二氧化硅粒子	100					
(E)	SN-485	100					
	LA-3018-50P	50					20
	V-03	50	15	15	15	15	15
(F)	1B2PZ	100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)	YX7553BH30	30	0.2		0.2	0.2	0.2
(H)	SLK-6895-T90	90		0.2			
	SLK-1500-T80	80					
试剂 (质量份)			433.4	388.4	383.4	428.4	430.4
不挥发成分 (质量份)			400.2	355.3	348.0	393.0	385.0
(A)成分 (质量%)			6.25	2.81	2.87	6.36	2.60
(B)成分 (质量%)			7.5	8.4	8.6	7.6	7.8
(C)成分 (质量%)			11.9	13.4	13.0	11.5	11.8
(D)成分 (质量%)			72.5	73.2	73.3	72.5	73.2
(D)成分 (体积%)			59.8	59.8	59.8	59.8	59.8
(E)成分 (质量%)			1.9	2.1	2.2	1.9	4.5
活性酯基/环氧基			1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
介质损耗角正切(Df)			0.0034	0.0022	0.0024	0.0033	0.0022
裂纹评价	成品率(%)		100	100	99	100	85
	分数		5	5	5	5	3
	判定		○	○	○	○	○
断裂伸长率(%)			2.4	1.9	1.9	2.5	1.9

。

[0251] [表4]

[表4.实施例16～20的组成及结果]

		固体成分率(%)	实施例				
			16	17	18	19	20
(A)	GPH-65	100	10	25	10	10	10
	GPH-103	100					
(B)	HP-4032-SS	100			30		
	NC-3000	100	30	30		30	30
(C)	HPC-8000-65T	65				73	
	HPC-8150-62T	62	73	73	73		73
(D)	SO-C2	100	255	285	255	260	255
	MGH-005	100					
	中空二氧化硅粒子	100					
(E)	SN-485	100					
	LA-3018-50P	50					
	V-03	50	15	15	15	15	15
(F)	1B2PZ	100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)	YX7553BH30	30			0.2		
(H)	SLK-6895-T90	90	0.2	0.2			
	SLK-1500-T80	80				0.2	0.2
试剂 (质量份)			383.4	428.4	383.4	388.4	383.4
不挥发成分 (质量份)			348.1	393.1	348.0	355.3	348.1
(A)成分 (质量%)			2.87	6.36	2.87	2.81	2.87
(B)成分 (质量%)			8.6	7.6	8.6	8.4	8.6
(C)成分 (质量%)			13.0	11.5	13.0	13.4	13.0
(D)成分 (质量%)			73.2	72.5	73.3	73.2	73.3
(D)成分 (体积%)			59.8	59.8	59.8	59.8	59.8
(E)成分 (质量%)			2.2	1.9	2.2	2.1	2.2
活性酯基/环氧基			1.9	1.9	1	1.9	1.9
介质损耗角正切(Df)			0.0021	0.0031	0.0023	0.0022	0.0021
裂纹评价	成品率(%)		100	100	100	100	100
	分数		5	5	5	5	5
	判定		○	○	○	○	○
断裂伸长率(%)			2	2.6	1.8	1.7	1.9

。

[0252] [表5]

[表5.实施例21～25的组成及结果]

		固体成分率(%)	实施例				
			21	22	23	24	25
(A)	GPH-65	100	10	10	10	10	10
	GPH-103	100					
(B)	HP-4032-SS	100		30	30		
	NC-3000	100	30			30	30
(C)	HPC-8000-65T	65			52	35	18
	HPC-8150-62T	62	73	73	18	36	54
(D)	SO-C2	100	285	258	255	285	255
	MGH-005	100					
	中空二氧化硅粒子	100					
(E)	SN-485	100					
	LA-3018-50P	50	20			20	
	V-03	50	15	15	15	15	15
(F)	1B2PZ	100	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)	YX7553BH30	30		1	0.2		
(H)	SLK-6895-T90	90					0.2
	SLK-1500-T80	80	1	1		1	
试剂 (质量份)			434.2	388.2	380.4	432.2	382.4
不挥发成分 (质量份)			388.8	352.1	347.7	388.6	348.1
(A)成分 (质量%)			2.57	2.84	2.88	2.57	2.87
(B)成分 (质量%)			7.7	8.5	8.6	7.7	8.6
(C)成分 (质量%)			11.6	12.9	12.9	11.6	13.0
(D)成分 (质量%)			73.3	73.3	73.3	73.3	73.3
(D)成分 (体积%)			59.8	59.8	59.8	59.8	59.8
(E)成分 (质量%)			4.5	2.1	2.2	4.5	2.2
活性酯基/环氧基			1.9	1.9	1	1.9	1.9
介质损耗角正切(Df)			0.002	0.0021	0.0024	0.0021	0.0022
裂纹评价	成品率(%)		100	100	100	100	100
	分数		5	5	5	5	5
	判定		○	○	○	○	○
断裂伸长率(%)			2.2	2.3	1.7	2	1.9

。

[0253] [表6]

[表6.比较例1～4的组成及结果]

		固体成分率(%)	比较例			
			1	2	3	4
(A)	GPH-65	100			10	10
	GPH-103	100				
(B)	HP-4032-SS	100				
	NC-3000	100	30	30	30	30
(C)	HPC-8000-65T	65	73	73	30	30
	HPC-8150-62T	62				
(D)	SO-C2	100	260	260	182	98
	MGH-005	100				
	中空二氧化硅粒子	100				
(E)	SN-485	100	10			
	LA-3018-50P	50		20		
	V-03	50	15	15	15	15
(F)	1B2PZ	100	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)	YX7553BH30	30	0.2	0.2	0.2	0.2
(H)	SLK-6895-T90	90				
	SLK-1500-T80	80				
试剂 (质量份)			388.4	398.4	267.4	183.4
不挥发成分 (质量份)			355.2	355.2	249.3	165.3
(A)成分 (质量%)			0.00	0.00	4.01	6.05
(B)成分 (质量%)			8.4	8.4	12.0	18.2
(C)成分 (质量%)			13.4	13.4	7.8	11.8
(D)成分 (质量%)			73.2	73.2	73.0	59.3
(D)成分 (体积%)			59.8	59.8	59.6	44.3
(E)成分 (质量%)			4.9	4.9	3.0	4.5
活性酯基/环氧基			1.9	1.9	0.8	0.8
介质损耗角正切(Df)			0.0024	0.0023	0.0063	0.0049
裂纹评价	成品率(%)		28	6	90	38
	分数		2	1	5	2
	判定		×	×	○	×
断裂伸长率(%)			1.7	1.1	2.1	2.8

。

[0254] [讨论]

未使用(A)联苯芳烷基型酚树脂的比较例1和2中,断裂强度或裂纹试验中发现不良。此外,(C)活性酯化合物为少量的比较例3中,裂纹试验和断裂伸长率良好,但未能降低介质损耗角正切。进而,(D)无机填充材料为少量的比较例4中,断裂伸长率显示高值,但裂纹试验不良,且未能降低介质损耗角正切。

[0255] 与之相对,组合有(A)~(D)成分的实施例1~25中,均显示出介质损耗角正切、裂纹试验和断裂伸长率良好的结果。与(A)联苯芳烷基型酚树脂较多的实施例11相比,实施例1中可降低介质损耗角正切,由此来考虑时,可理解(A)联苯芳烷基型酚树脂的量在降低介质损耗角正切方面存在合适的范围。