



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116829619 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202180092691.0

(22) 申请日 2021.11.04

(30) 优先权数据

2021-052293 2021.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/040619 2021.11.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/201620 JA 2022.09.29

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本东京千代田区丸之内二丁目1番1号

(72) 发明人 山本和义 水口贵文 吉泽惠理

竹田麻央

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 章慷 臧建明

(51) Int.Cl.

C08G 73/12 (2006.01)

权利要求书2页 说明书43页

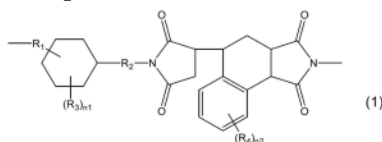
## (54) 发明名称

树脂组合物、硬化物、树脂片材、预浸体、覆金属箔层叠板、多层印刷配线板、密封用材料、纤维加强复合材料、接着剂及半导体装置

## (57) 摘要

本发明的树脂组合物是包含双马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)、以及光硬化引发剂(C)的树脂组合物,所述双马来酰亚胺化合物(A)包含式(1)所表示的结构单元,且在分子链的两末端包含马来酰亚胺基,所述树脂或化合物(B)为选自由双马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、苯并噁嗪化合物、环氧树脂、碳二亚胺化合物、及具有乙烯性不饱和基的化合物所组成的群组中的至少一种以上。式(1)中,R<sub>1</sub>表示碳数1~16的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的亚烯基。R<sub>2</sub>表示碳数1~16的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的亚烯基。R<sub>3</sub>各自独立地表示氢原子、碳数1~16的直链状或分支状的烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的烯基。n<sub>1</sub>各自独立地表示1~4的整

数。n<sub>2</sub>各自独立地表示1~4的整数。

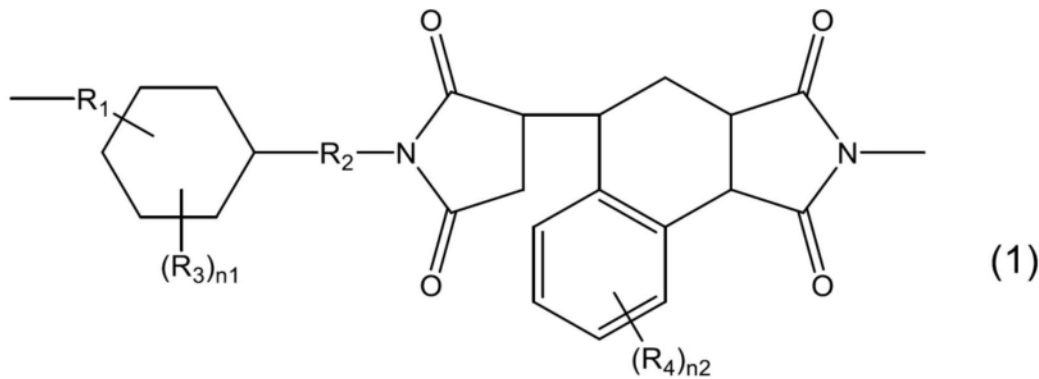


1. 一种树脂组合物, 包含:

双马来酰亚胺化合物 (A), 包含下述式 (1) 所表示的结构单元, 且在分子链的两末端包含马来酰亚胺基;

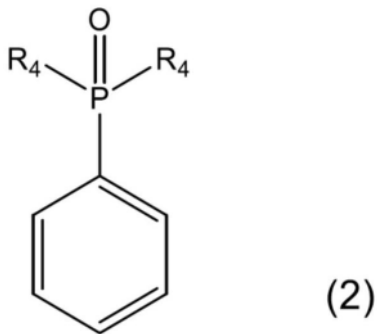
树脂或化合物 (B), 为选自所述双马来酰亚胺化合物 (A) 以外的马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、苯并噁嗪化合物、环氧树脂、碳二亚胺化合物、及具有乙烯性不饱和基的化合物所组成的群组中的至少一种以上; 以及

光硬化引发剂 (C),

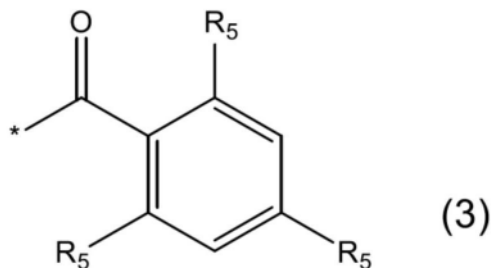


式 (1) 中, R<sub>1</sub> 表示碳数 1~16 的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数 2~16 的直链状或分支状的亚烯基; R<sub>2</sub> 表示碳数 1~16 的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数 2~16 的直链状或分支状的亚烯基; R<sub>3</sub> 各自独立地表示氢原子、碳数 1~16 的直链状或分支状的烷基、或者碳数 2~16 的直链状或分支状的烯基; R<sub>4</sub> 各自独立地表示氢原子、碳数 1~6 的直链状或分支状的烷基、卤素原子、羟基、或者碳数 1~6 的直链状或分支状的烷氧基; n<sub>1</sub> 各自独立地表示 1~4 的整数; n<sub>2</sub> 各自独立地表示 1~4 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 其中, 所述光硬化引发剂 (C) 包含下述式 (2) 所表示的化合物,



式 (2) 中, R<sub>4</sub> 各自独立地表示下述式 (3) 所表示的取代基或苯基;



式 (3) 中, - \* 表示键结键, R<sub>5</sub> 各自独立地表示氢原子或甲基。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物, 其中, 在将所述双马来酰亚胺化合物(A)、所述树脂或化合物(B)以及所述光硬化引发剂(C)的总量设为100质量份的情况下, 所述式(1)所表示的双马来酰亚胺树脂的含量为5质量份~99.4质量份。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的树脂组合物, 还包含填充材。

5. 一种硬化物, 包含如权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物。

6. 一种树脂片材, 具有:

支撑体; 以及

树脂层, 配置于所述支撑体的单面或两面,

所述树脂层包含如权利要求1或2所述的树脂组合物。

7. 根据权利要求6所述的树脂片材, 其中, 所述树脂层的厚度为 $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 。

8. 一种预浸体, 包含:

基材; 以及

如权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物, 含浸或涂布于所述基材。

9. 一种覆金属箔层叠板, 具有:

层, 包含选自由如权利要求7所述的树脂片材、及如权利要求8所述的预浸体所组成的群组中的至少一种; 以及

金属箔, 配置于所述层的单面或两面, 所述层包含所述树脂组合物的硬化物。

10. 一种多层印刷配线板, 具有:

绝缘层; 以及

导体层, 形成于所述绝缘层的单面或两面,

所述绝缘层包含如权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物。

11. 一种密封用材料, 包含如权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物。

12. 一种纤维加强复合材料, 包含如权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物、以及加强纤维。

13. 一种接着剂, 包含如权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物。

14. 一种半导体装置, 具有如权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物。

## 树脂组合物、硬化物、树脂片材、预浸体、覆金属箔层叠板、多层印刷配线板、密封用材料、纤维加强复合材料、接着剂及半导体装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物、硬化物、树脂片材、预浸体、覆金属箔层叠板、多层印刷配线板、密封用材料、纤维加强复合材料、接着剂及半导体装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,特别是随着尖端材料领域的进步,要求开发更高性能的材料。例如,就适合于大容量通信设备、智能手机的天线模块、及笔记型计算机的缆线系统的材料;适合于毫米波雷达(millimeter wave radar)的材料;以及车的自动制动装置相关设备等的用途而言,对电子电路基板的更优异的介电特性、耐热性、低应力、耐水性、接着性等的要求变高。

[0003] 由于多层印刷配线板的小型化及高密度化,将多层印刷配线板中使用的层叠板薄型化的研究盛行。随着薄型化,关于绝缘层也要求薄型化,从而要求不包含玻璃布的树脂片材。作为绝缘层的材料的树脂组合物以热硬化性树脂为主流,且用于在绝缘层间获得导通的开孔一般是通过激光加工来进行。

[0004] 另一方面,通过激光加工进行的开孔有在孔数越多的高密度基板中加工时间越长的的问题。因此,近年来,寻求一种通过使用曝光部因光线等的照射而硬化(曝光工序)、未曝光部能够被去除(显影工序)的树脂组合物,能够在曝光及显影工序中进行批次开孔加工的树脂片材。

[0005] 作为曝光的方法,使用的是将水银灯作为光源并介隔光掩模进行曝光的方法,从而寻求一种可在所述水银灯的光源中适宜地曝光的材料。将所述水银灯作为光源的曝光方法使用的是ghi混合线(g射线的波长436nm、h射线的波长405nm、i射线的波长365nm)等,从而可选择通用的光硬化引发剂。另外,近年来,作为曝光方法,也正在推进直接描绘曝光法的导入,所述直接描绘曝光法基于图案的数字数据且不介隔光掩模而直接在感光性树脂组合物层上进行描绘。所述直接描绘曝光法与介隔有光掩模的曝光法相比,对位精度良好,且可获得高精度的图案,因此,特别推进在需要形成高密度的配线的基板中导入。其光源使用激光等单色光,其中,在能够形成高精度的抗蚀剂图案的数字微镜元件(Digital Micro mirror Device,DMD)方式的装置中,使用的是波长405nm(h射线)的光源。

[0006] 在用于所述层叠板或树脂片材的感光性的树脂组合物中,为了能够在曝光工序中迅速硬化,使用了(甲基)丙烯酸酯等具有乙烯性不饱和基的化合物。

[0007] 例如,在专利文献1中记载了一种感光性热硬化型树脂组合物,包含羧基改性环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、联苯型环氧树脂、光硬化引发剂以及稀释剂,所述羧基改性环氧(甲基)丙烯酸酯树脂是使双酚型环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应后使酸酐反应而得。

[0008] 另外,在专利文献2中记载了一种树脂组合物,包含:能够光硬化的粘合剂聚合物、具有乙烯性不饱和键的光聚合化合物、光聚合(硬化)引发剂、增感剂、以及作为热硬化剂的双烯丙基耐地酰亚胺化合物及双马来酰亚胺化合物。

[0009] 在专利文献3中,作为用于层叠板或树脂片材的感光性的树脂组合物,记载了一种包含双马来酰亚胺化合物(硬化性树脂)、以及光自由基聚合引发剂(硬化剂)的树脂组合物。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本专利特开2005-62450号公报

[0013] 专利文献2:日本专利特开2010-204298号公报

[0014] 专利文献3:W02018/56466A1

## 发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 然而,使用了现有的(甲基)丙烯酸酯系树脂的硬化物无法获得充分的物性,在形成优异的保护膜及层间绝缘层的方面存在极限。

[0017] 在由专利文献1所记载的树脂组合物获得的硬化物中,有作为阻焊剂而具有优异的可挠性及耐折性、耐热性也优异的记载,但关于耐热性并未示出具体的值,在用作层间绝缘层时有耐热性及热稳定性劣化的问题。

[0018] 在专利文献2中记载了使用双马来酰亚胺化合物,然而作为热硬化剂被记载,作为光聚合性化合物使用的是(甲基)丙烯酸酯。因此,在用作层间绝缘层时有耐热性及热稳定性劣化的问题。

[0019] 在专利文献3中,使用了双马来酰亚胺化合物作为硬化性树脂,但通常马来酰亚胺化合物的光透过性差,因此若包含马来酰亚胺化合物,则光不会充分到达光硬化引发剂,光硬化引发剂难以产生自由基,其反应性非常低。因此,在专利文献3中,通过在显影前进行追加加热而使马来酰亚胺化合物硬化,但由于伴随加热,故无法获得高精度的抗蚀剂图案。另外,在专利文献3中,关于作为能够照射包含波长405nm(h射线)的活性能量线的光源来使用的情况,未进行任何记载。

[0020] 因此,本发明是鉴于所述问题点而成,其提供一种树脂组合物、使用了所述树脂组合物的树脂片材、多层印刷配线板、以及半导体装置,所述树脂组合物当用于多层印刷配线板时具有优异的光硬化性,可获得耐热性、热稳定性及绝缘可靠性均衡地优异的硬化物。

[0021] 解决问题的技术手段

[0022] 本发明人等人发现,通过使用包含特定的双马来酰亚胺化合物(A)、特定的树脂或化合物(B)、以及光硬化引发剂(C)的树脂组合物,可解决所述课题,从而完成了本发明。

[0023] 即,本发明包含以下内容。

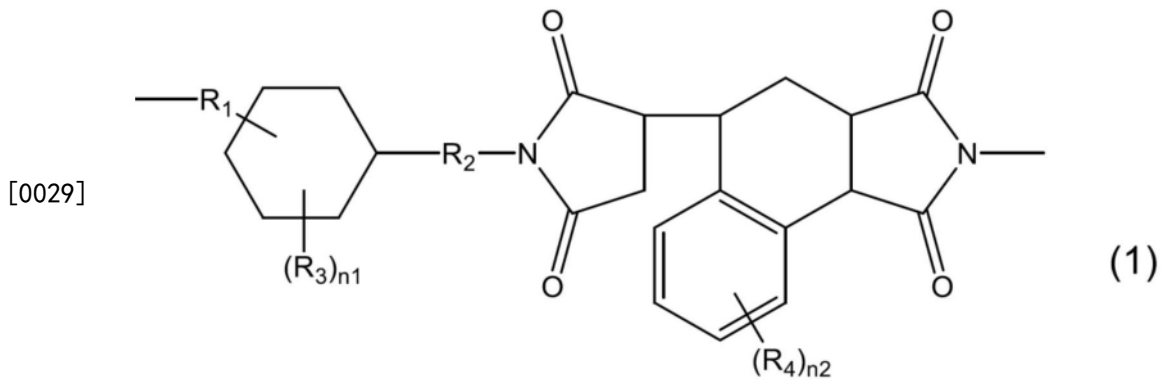
[0024] [1]一种树脂组合物,包含:

[0025] 双马来酰亚胺化合物(A),包含下述式(1)所表示的结构单元,且在分子链的两末端包含马来酰亚胺基;

[0026] 树脂或化合物(B),为选自所述双马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、苯并噁嗪化合物、环氧树脂、碳二亚胺化合物、及具有乙烯性不饱和基的化合物所组成的群组中的至少一种以上;以及

[0027] 光硬化引发剂(C)。

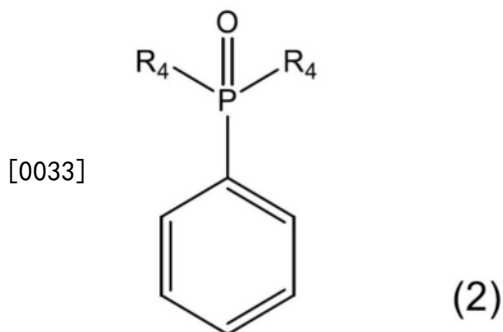
[0028] [化1]



[0030] (式(1)中,  $R_1$ 表示碳数1~16的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的亚烯基。 $R_2$ 表示碳数1~16的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的亚烯基。 $R_3$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~16的直链状或分支状的烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的烯基。 $R_4$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~6的直链状或分支状的烷基、卤素原子、羟基、或者碳数1~6的直链状或分支状的烷氧基。 $n_1$ 各自独立地表示1~4的整数。 $n_2$ 各自独立地表示1~4的整数。)

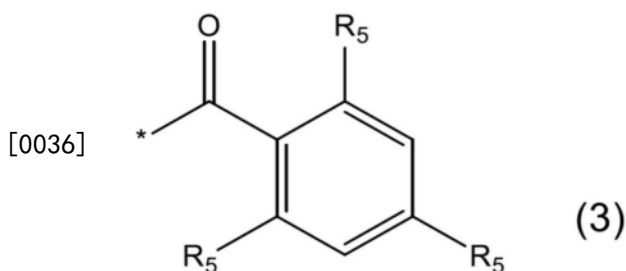
[0031] [2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,所述光硬化引发剂(C)包含下述式(2)所表示的化合物。

[0032] [化2]



[0034] (式(2)中,  $R_4$ 各自独立地表示下述式(3)所表示的取代基或苯基。)

[0035] [化3]



[0037] (式(3)中, - \* 表示键结键,  $R_5$ 各自独立地表示氢原子或甲基。)

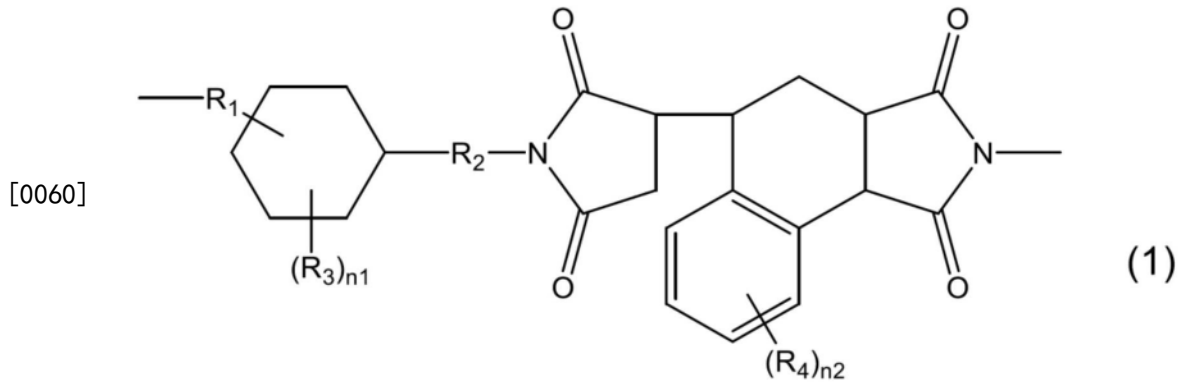
[0038] [3]根据[1]或[2]中任一项所述的树脂组合物,其中,在将所述双马来酰亚胺化合物(A)、所述树脂或化合物(B)以及所述光硬化引发剂(C)的总量设为100质量份的情况下,所述(A)通式(1)所表示的双马来酰亚胺树脂的含量为5质量份~99.4质量份。

[0039] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的树脂组合物,还包含填充材。

- [0040] [5]一种硬化物,包含根据[1]至[3]中任一项所述的树脂组合物。
- [0041] [6]一种树脂片材,具有:支撑体;以及树脂层,配置于所述支撑体的单面或两面,所述树脂层包含根据[1]至[3]中任一项所述的树脂组合物。
- [0042] [7]根据[6]所述的树脂片材,其中,所述树脂层的厚度为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。
- [0043] [8]一种预浸体,包含:基材;以及根据[1]至[4]中任一项所述的树脂组合物,含浸或涂布于所述基材。
- [0044] [9]一种覆金属箔层叠板,具有:层,包含选自由根据[7]所述的树脂片材、及根据[8]所述的预浸体所组成的群组中的至少一种;以及金属箔,配置于所述层的单面或两面,所述层包含所述树脂组合物的硬化物。
- [0045] [10]一种多层印刷配线板,具有:绝缘层;以及导体层,形成于所述绝缘层的单面或两面,
- [0046] 所述绝缘层包含根据[1]至[4]中任一项所述的树脂组合物。
- [0047] [11]一种密封用材料,包含根据[1]至[4]中任一项所述的树脂组合物。
- [0048] [12]一种纤维加强复合材料,包含根据[1]至[4]中任一项所述的树脂组合物、以及加强纤维。
- [0049] [13]一种接着剂,包含根据[1]至[4]中任一项所述的树脂组合物。
- [0050] [14]一种半导体装置,具有根据[1]至[4]中任一项所述的树脂组合物。
- [0051] 发明的效果
- [0052] 根据本发明,可提供一种树脂组合物、使用了所述树脂组合物的树脂片材、多层印刷配线板、以及半导体装置,所述树脂组合物当用于多层印刷配线板时具有优异的光硬化性,可获得耐热性、热稳定性及绝缘可靠性均衡地优异的硬化物。

### 具体实施方式

- [0053] 以下,对用于实施本发明的方式(以下,称为“本实施方式”。)进行详细说明。以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,主旨并不在于将本发明限定于以下内容。本发明可在其要旨的范围内适当进行变形来实施。
- [0054] 再者,本说明书中的所谓“(甲基)丙烯酰氧基”是指“丙烯酰氧基”及与其对应的“甲基丙烯酰氧基”两者,所谓“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”及与其对应的“甲基丙烯酸酯”两者,所谓“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”及与其对应的“甲基丙烯酸”两者。
- [0055] [树脂组合物]
- [0056] 本实施方式的树脂组合物包含:特定的双马来酰亚胺化合物(A)(也称为“成分(A)”);选自由双马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、苯并噁嗪化合物、环氧树脂、碳二亚胺化合物、及具有乙烯性不饱和基的化合物所组成的群组中的至少一种以上的树脂或化合物(B)(也称为“成分(B)”、或者“树脂或化合物(B)”);以及光硬化引发剂(C)(也称为“成分(C)”)。以下,对各成分进行说明。
- [0057] (双马来酰亚胺化合物(A))
- [0058] 树脂组合物包含双马来酰亚胺化合物(A)(也称为成分(A))。双马来酰亚胺化合物(A)包含式(1)所表示的结构单元、且在分子链的两末端包含马来酰亚胺基。
- [0059] [化4]



[0061] 所述式(1)中, $R_1$ 表示碳数1~16的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的亚烯基。 $R_2$ 表示碳数1~16的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的亚烯基。 $R_3$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~16的直链状或分支状的烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的烯基。 $n_1$ 各自独立地表示1~4的整数。 $n_2$ 各自独立地表示1~4的整数。

[0062] 通常,马来酰亚胺化合物的光透过性差,因此若包含马来酰亚胺化合物,则光不会充分到达在树脂组合物中分散的光硬化引发剂,光硬化引发剂难以产生自由基。因此,一般而言,马来酰亚胺化合物的光自由基反应难以进行,即便进行马来酰亚胺单体的自由基聚合或二聚化反应,其反应性也非常低。但是,双马来酰亚胺化合物(A)包含式(1)所表示的结构单元,故光透过性非常优异。因此,光充分到达光硬化引发剂,从而有效率地引起马来酰亚胺的光自由基反应,双马来酰亚胺化合物(A)可与后述的树脂或化合物(B)及光硬化引发剂(C)一起使用各种活性能量线进行光硬化。

[0063] 在本实施方式中,双马来酰亚胺化合物(A)在制备以1质量%包含双马来酰亚胺化合物(A)的氯仿溶液、并使用包含波长365nm(i射线)的活性能量线对以1质量%包含双马来酰亚胺化合物(A)的氯仿溶液测定透过率的情况下,其透过率为5%以上而示出非常优异的光透过性。另外,在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量线(光线)对以1质量%包含双马来酰亚胺化合物(A)的氯仿溶液测定透过率的情况下,其透过率为5%以上而示出非常优异的光透过性。因此,例如,在使用直接描绘曝光法制造具有高密度且高精度的配线形成(图案)的印刷配线板时,即便在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量线的情况下,也有效率地引起马来酰亚胺的光自由基反应。就示出更优异的光透过性的方面而言,波长365nm(i射线)下的透过率优选为8%以上,更优选为10%以上。就制造具有更高密度且高精度的配线形成(图案)的印刷配线板的方面而言,波长405nm(h射线)下的透过率优选为8%以上,更优选为10%以上。在波长365nm(i射线)下的透过率、及波长405nm(h射线)下的透过率中,各自的上限例如为99.9%以下。

[0064] 通常,光硬化引发剂处于若使用长波长的光线则吸光度降低的倾向。例如,在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量线的情况下,所述波长的光为相对较长的波长,因此在通常的光硬化引发剂中不会被吸收,若不使用可适宜地吸收所述光而产生自由基的光硬化引发剂,则聚合不会进行。因此,作为后述的光硬化引发剂(C),优选为使用如下的光硬化引发剂:在测定以0.01质量%包含光硬化引发剂(C)的氯仿溶液的吸光度的情况下,相对于波长405nm(h射线)的光,其吸光度为0.1以上而示出非常优异的吸收性。

[0065] 由于所述双马来酰亚胺化合物(A)如上所述那样光透过性优异,因此,例如,在使

用包含波长365nm的活性能量线、或包含波长405nm的活性能量线的情况下,光也充分到达光硬化引发剂,使用了由光硬化引发剂产生的自由基的自由基反应进行,在大量调配了双马来酰亚胺化合物(A)的组合中,也能够进行光硬化。因此,本实施方式的树脂组合物的光硬化性优异。

[0066] 另一方面,双马来酰亚胺化合物(A)即便进行光硬化,也具有刚直的酰亚胺环,因此具有高耐热性及热稳定性,但当对双马来酰亚胺化合物光硬化后的硬化物在曝光工序结束后或显影工序结束后进行的后烘烤工序等中通过加热进一步进行硬化时,会产生褶皱。因此,使双马来酰亚胺化合物(A)进行均聚合而获得的硬化物不适合于多层印刷配线板的用途。但是,通过将双马来酰亚胺化合物(A)与后述的树脂或化合物(B)以及光硬化引发剂(C)一起调配,而具有优异的光硬化性及绝缘可靠性,同时具有更高的耐热性及热稳定性。因此,由本实施方式的树脂组合物获得的硬化物的耐热性、热稳定性、及绝缘可靠性优异,根据本实施方式,可适宜地形成多层印刷配线板及半导体装置中的保护膜及绝缘层。

[0067] 就获得适宜的粘度、可抑制清漆粘度上升的方面而言,所述马来酰亚胺化合物(A)的质量平均分子量优选为100~6000,更优选为300~5500。再者,“质量平均分子量”是指通过凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography,GPC)法而得的、聚苯乙烯标准换算的质量平均分子量。

[0068] 继而,对双马来酰亚胺化合物(A)的结构进行说明。

[0069] 双马来酰亚胺化合物(A)的式(1)中, $R_1$ 表示碳数1~16的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的亚烯基。作为 $R_1$ ,就获得适宜的粘度、可控制清漆粘度上升的方面而言,优选为直链状或分支状的亚烷基,更优选为直链状的亚烷基。

[0070] 作为亚烷基的碳数,就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言,优选为2~14,更优选为4~12。

[0071] 作为直链状或分支状的亚烷基,例如可列举:亚甲基、亚乙基、亚丙基、2,2-二甲基亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十二基、亚十一基、亚十三基、亚十四基、亚十五基、亚十六基、亚新戊基、二甲基亚丁基、甲基亚己基、乙基亚己基、二甲基亚己基、三甲基亚己基、甲基亚庚基、二甲基亚庚基、三甲基亚庚基、四甲基亚庚基、乙基亚庚基、甲基亚辛基、甲基亚壬基、甲基亚癸基、甲基亚十二基、甲基亚十一基、甲基亚十三基、甲基亚十四基、及甲基亚十五基。

[0072] 作为亚烯基的碳数,就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言,优选为2~14,更优选为4~12。

[0073] 作为直链状或分支状的亚烯基,例如可列举:亚乙烯基、1-甲基亚乙烯基、亚稀丙基、亚丙烯基、亚异丙烯基、1-亚丁烯基、2-亚丁烯基、1-亚戊烯基、2-亚戊烯基、亚异戊烯基、亚环戊烯基、亚环己烯基、及亚二环戊二烯基等。

[0074] 所述式(1)中, $R_2$ 表示碳数1~16的直链状或分支状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的亚烯基。作为 $R_2$ ,就获得适宜的粘度、可控制清漆粘度上升的方面而言,优选为直链状或分支状的亚烷基,更优选为直链状的亚烷基。

[0075] 作为亚烷基的碳数,就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言,优选为2~14,更优选为4~12。

[0076] 作为直链状或分支状的亚烷基,可参照 $R_1$ 。

[0077] 作为亚烯基的碳数,就获得更适宜的粘度、更能控制清漆粘度上升的方面而言,优选为2~14,更优选为4~12。

[0078] 作为直链状或分支状的亚烯基,可参照 $R_1$ 。

[0079] 在所述式(1)中, $R_1$ 与 $R_2$ 可相同也可不同,但就可更容易地合成双马来酰亚胺化合物(A)的方面而言,优选为相同。

[0080] 所述式(1)中, $R_3$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~16的直链状或分支状的烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的烯基。就获得适宜的粘度、可控制清漆粘度上升的方面而言, $R_3$ 优选为各自独立地为氢原子、或者碳数1~16的直链状或分支状的烷基,更优选为 $R_3$ 中一个~四个基( $R_3$ )为碳数1~16的直链状或分支状的烷基、其余的基( $R_3$ )为氢原子,进而优选为 $R_3$ 中一个~三个基( $R_3$ )为碳数1~16的直链状或分支状的烷基、其余的基( $R_3$ )为氢原子。

[0081] 作为烷基的碳数,就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言,优选为2~14,更优选为4~12。

[0082] 作为直链状或分支状的烷基,例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、1-乙基丙基、正丁基、2-丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、叔戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、正己基、2-己基、3-己基、正庚基、正辛基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、2-甲基戊烷-3-基、及正壬基。

[0083] 作为烯基的碳数,就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言,优选为2~14,更优选为4~12。

[0084] 作为直链状或分支状的烯基,例如可列举:乙烯基、烯丙基、4-戊烯基、异丙烯基、异戊烯基、2-庚烯基、2-辛烯基、及2-壬烯基。

[0085] 所述式(1)中, $R_4$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~6的直链状或分支状的烷基、卤素原子、羟基、或者碳数1~6的直链状或分支状的烷氧基。就介电特性的方面而言, $R_4$ 优选为氢原子、碳数1~6的直链状或分支状的烷基。

[0086] 作为烷基的碳数,就获得更适宜的粘度的方面而言,优选为1~6,更优选为1~3。

[0087] 作为直链状或分支状的烷基,例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基。

[0088] 作为卤素原子,例如可列举:氟原子、氯原子、溴原子及碘原子。

[0089] 作为烷氧基的碳数,就获得更适宜的粘度的方面而言,优选为1~6,更优选为1~3。

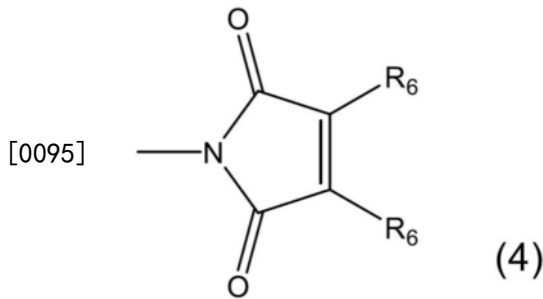
[0090] 作为直链状或分支状的烷氧基,例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基。

[0091] 所述式(1)中, $n_1$ 各自独立地表示1~4的整数。 $n_2$ 各自独立地表示1~4的整数。

[0092] 所述双马来酰亚胺化合物(A)在分子链的两末端具有马来酰亚胺基。在本实施方式中,所谓两末端是指在双马来酰亚胺化合物(A)的分子链中的两个末端,例如,在式(1)所表示的结构单元位于双马来酰亚胺化合物(A)的分子链的末端的情况下,是指马来酰亚胺基存在于 $R_1$ 的分子链的末端、或存在于马来酰亚胺环的N原子处的分子链的末端、或存在于两个末端。双马来酰亚胺化合物(A)也可在分子链的两末端以外具有马来酰亚胺基。

[0093] 在本实施方式中,马来酰亚胺基由式(4)表示,且N原子键结于所述式(1)的分子链。另外,与所述式(1)键结的马来酰亚胺基可全部相同也可不同,但分子链的两末端的马来酰亚胺基优选为相同。

[0094] [化5]



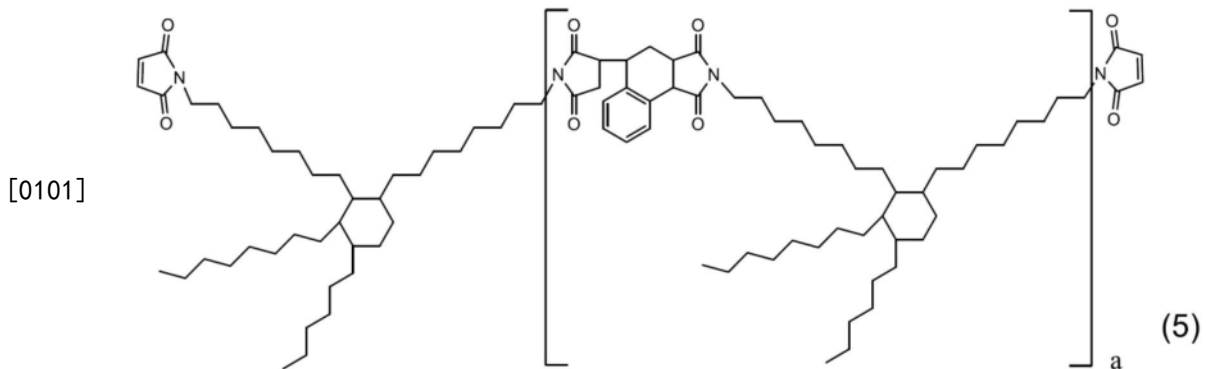
[0096] 所述式(4)中,  $R_6$ 各自独立地表示氢原子、或者碳数1~4的直链状或分支状的烷基。就适宜地进行光硬化的方面而言,  $R_6$ 优选为两者均为氢原子。

[0097] 作为烷基的碳数,就适宜地进行光硬化的方面而言,优选为1~3,更优选为1~2。

[0098] 作为直链状或分支状的烷基,可参照 $R_3$ 。

[0099] 作为所述双马来酰亚胺化合物(A),例如可列举式(5)所表示的双马来酰亚胺化合物。这些也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0100] [化6]



[0102] 所述式(5)中,  $a$ 表示1~10的整数。就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言,  $a$ 优选为1~6的整数。

[0103] 在本实施方式的树脂组合物中,关于所述双马来酰亚胺化合物(A)的含量,就能够获得以双马来酰亚胺化合物为主要成分的硬化物、可均衡地提高光硬化性、耐热性及介电特性的观点而言,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、后述的树脂或化合物(B)及后述的光硬化引发剂(C)的合计100质量份,优选为5质量份~99.4质量份,更优选为8质量份~98质量份,进而优选为13质量份~93质量份。

[0104] 所述双马来酰亚胺化合物(A)也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0105] (双马来酰亚胺化合物(A)的制造方法)

[0106] 所述双马来酰亚胺化合物(A)可通过已知的方法制造。例如,使4-(2,5-二氧四氢咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二羧酸酐、包含包括二聚物二胺等二胺的单体、以及马来酰亚胺酸酐等马来酰亚胺化合物在通常为 $80^{\circ}\text{C}$ ~ $250^{\circ}\text{C}$ 左右、优选为 $100^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下进行通常为0.5小时~50小时左右、优选为1小时~20小时左右的加成聚合反应而获得加成聚合物,然后,在通常为 $60^{\circ}\text{C}$ ~ $120^{\circ}\text{C}$ 左右、优选为 $80^{\circ}\text{C}$ ~ $100^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下,使加成聚合物进行通常为0.1小时~2小时左右、优选为0.1小时~0.5小时左右的酰亚胺化反应、即脱水闭环反应,由此可获得双马来酰亚胺化合物(A)。

[0107] 二聚物二胺例如通过二聚酸的还原氨基化反应而获得,氨基化反应例如可通过使用氨及催化剂的还原法等已知的方法(例如,日本专利特开平9-12712号公报中记载的方法)进行。所谓二聚酸是指不饱和脂肪酸通过分子间聚合反应等进行二聚化而获得的二元酸。虽然也取决于合成条件及精制条件,但通常除了包含二聚酸以外也少量包含单体酸或三聚酸等。反应后,在获得的分子内残存双键,但在本实施方式中,通过氢化反应而分子内存在的双键被还原而成为饱和二元酸者也包含于二聚酸中。二聚酸例如通过使用路易斯酸(Lewis acid)及布忍斯特酸(Bronsted acid)作为催化剂来进行不饱和脂肪酸的聚合而获得。二聚酸可通过已知的方法(例如,日本专利特开平9-12712号公报中记载的方法)来制造。作为不饱和脂肪酸,例如可列举:巴豆酸、肉豆蔻油酸、棕榈油酸、油酸、反油酸、牛油酸(vaccenic acid)、鳕油酸(gadoleic acid)、二十烯酸(eicosenoic acid)、芥子酸(erucic acid)、二十四碳烯酸(nervonic acid)、亚麻油酸、皮诺敛酸(pinolenic acid)、桐酸(eleostearic acid)、米德酸(mead acid)、二高- $\gamma$ -次亚麻油酸(dihomo- $\gamma$ -linolenic acid)、二十碳三烯酸(eicosatrienoic acid)、硬脂四烯酸(stearidonic acid)、花生四烯酸(arachidonic acid)、二十碳四烯酸(eicosatetraenoic acid)、肾上腺酸(adrenic acid)、十八碳五烯酸(bosseopentaenoic acid)、二十二碳五烯酸(osbond acid)、鯊油酸(clupanodonic acid)、四十碳五烯酸、二十二碳六烯酸、及鲱酸(nisinic acid)。不饱和脂肪酸的碳数通常为4~24,优选为14~20。

[0108] 在双马来酰亚胺化合物(A)的制造中,包含二胺的单体优选为预先在例如氩、氮等惰性环境中溶解或呈浆料状分散于有机溶媒中,制成包含二胺的单体溶液。而且,4-(2,5-二氧四氢咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二羧酸酐优选为在溶解或呈浆料状分散于有机溶媒中后、或在固体的状态下添加至所述包含二胺的单体溶液中。

[0109] 通过对4-(2,5-二氧四氢咪喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二羧酸酐的摩尔数、以及其与包含二胺的单体及马来酰亚胺化合物的总量的摩尔数进行调整,可获得任意的双马来酰亚胺化合物(A)。

[0110] 当进行加成聚合反应及酰亚胺化反应时,可使用各种已知的溶媒。作为溶媒,例如可列举:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺及N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮及异佛尔酮等酮类; $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\delta$ -戊内酯、 $\gamma$ -己内酯、 $\epsilon$ -己内酯、 $\alpha$ -甲基- $\gamma$ -丁内酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯及乙酸丁酯等酯类;甲醇、乙醇及丙醇等碳数1~10的脂肪族醇类;苯酚及甲酚等含芳香族基的酚类;苄基醇等含芳香族基的醇类;乙二醇及丙二醇等二醇类、或者这些二醇类与甲醇、乙醇、丁醇、己醇、辛醇、苄基醇、苯酚及甲酚等的单醚或二醚、或者这些单醚的酯类等二醇醚类;二噁烷及四氢咪喃等醚类;碳酸亚乙酯及碳酸亚丙酯等环状碳酸酯类;脂肪族以及甲苯、及二甲苯等芳香族烃类;二甲基亚砜等非质子性极性溶媒。这些溶媒视需要可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0111] 另外,在酰亚胺化反应中,优选为使用催化剂。作为催化剂,例如可使用三级胺及脱水催化剂。作为三级胺,优选为杂环式的三级胺,例如可列举:吡啶、甲吡啶(picolin)、喹啉及异喹啉等。作为脱水催化剂,例如可列举:乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐及三氟乙酸酐等。

[0112] 催化剂的添加量例如优选为使酰亚胺化剂相对于酰胺基成为0.5倍摩尔~5.0倍

摩尔当量左右,且使脱水催化剂相对于酰胺基成为0.5倍摩尔~10.0倍摩尔当量。

[0113] 酰亚胺化反应完成后,可将所述溶液用作双马来酰亚胺化合物(A)溶液,也可在反应溶媒中投入不良溶媒而将双马来酰亚胺化合物(A)制成固体成分。作为不良溶媒,例如可列举:水、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙二醇、三乙二醇、2-丁醇、2-戊醇、2-己醇、环戊醇、环己醇、酚、叔丁醇等。

[0114] (树脂或化合物(B))

[0115] 在本实施方式的树脂组合物中,包含选自由双马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、苯并噁嗪化合物、环氧树脂、碳二亚胺化合物、及具有乙烯性不饱和基的化合物所组成的群组中的至少一种以上的树脂或化合物(B)(也称为成分(B))。这些树脂或化合物(B)根据获得的硬化物的物性及用途,也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0116] 在本实施方式中,若与双马来酰亚胺化合物(A)及后述的光硬化引发剂一起使用树脂或化合物(B),则光硬化性、耐热性及热稳定性优异。其理由并未确定,但本发明人等人推断其原因在于:双马来酰亚胺化合物(A)所具有的光硬化性及绝缘可靠性、与树脂或化合物(B)所具有的耐热性及热稳定性能够并存。另外,也能够对获得的硬化物赋予双马来酰亚胺化合物(A)以及树脂或化合物(B)所具有的各种物性。双马来酰亚胺化合物(A)的光透过性非常优异,因此即便使用树脂或化合物(B),光也充分到达光硬化引发剂,从而有效率地引起马来酰亚胺的光自由基反应,可使用各种活性能量线进行光硬化。因此,例如,即便使用包含波长365nm的活性能量线、或包含波长405nm的活性能量线,光也充分到达光硬化引发剂,使用了由光硬化引发剂产生的自由基的自由基反应进行,在调配了树脂或化合物(B)的组合物中,也能够进行光硬化。

[0117] 可使用各种活性能量线使树脂或化合物(B)与双马来酰亚胺化合物(A)及光硬化引发剂(C)一起进行光硬化而获得硬化物。

[0118] 在本实施方式中,树脂或化合物(B)在分别制备以1质量%包含树脂或化合物(B)的N-甲基吡咯烷酮溶液、并使用包含波长365nm(i射线)的活性能量线对以1质量%包含含有一个以上的羧基的化合物(B)的N-甲基吡咯烷酮溶液测定透过率的情况下,其透过率优选为5%以上。所述树脂或化合物(B)示出非常优异的光透过性。另外,在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量线分别对以1质量%包含树脂或化合物(B)的N-甲基吡咯烷酮溶液测定透过率的情况下,其透过率优选为5%以上,所述情况下也示出非常优异的光透过性。若使用所述树脂或化合物(B),则例如在使用直接描绘曝光法制造具有高密度且高精度的配线形成(图案)的印刷配线板时,即便在使用了包含波长405nm(h射线)的活性能量线的情况下,也有效率地引起马来酰亚胺的光自由基反应。再者,就可获得光硬化性更优异的树脂组合物而言,波长365nm(i射线)下的透过率更优选为8%以上,进而优选为10%以上。就可获得光硬化性更优异的树脂组合物而言,波长405nm(h射线)下的透过率更优选为8%以上,进而优选为10%以上。再者,在波长365nm(i射线)下的透过率、及波长405nm(h射线)下的透过率中,各自的上限例如为99.9%以下。

[0119] 就可抑制清漆粘度上升的观点而言,树脂或化合物(B)的分子量分别优选为100~5,000。另外,虽然只要发挥本发明的效果则并无特别限定,但就可抑制清漆粘度上升的观点而言,树脂或化合物(B)的质量平均分子量分别优选为100~50,000。再者,在本实施方式

中,所谓“质量平均分子量”是指通过凝胶渗透色谱(GPC)法而得的、聚苯乙烯标准换算的质量平均分子量。

[0120] 在树脂组合物中,关于树脂或化合物(B)的合计的含量,就能够获得以双马来酰亚胺化合物为主要成分的硬化物、提高光硬化性的观点而言,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)及后述的光硬化引发剂(C)的合计100质量份,优选为0.5质量份~85质量份,更优选为1质量份~84质量份,进而优选为5质量份~80质量份。

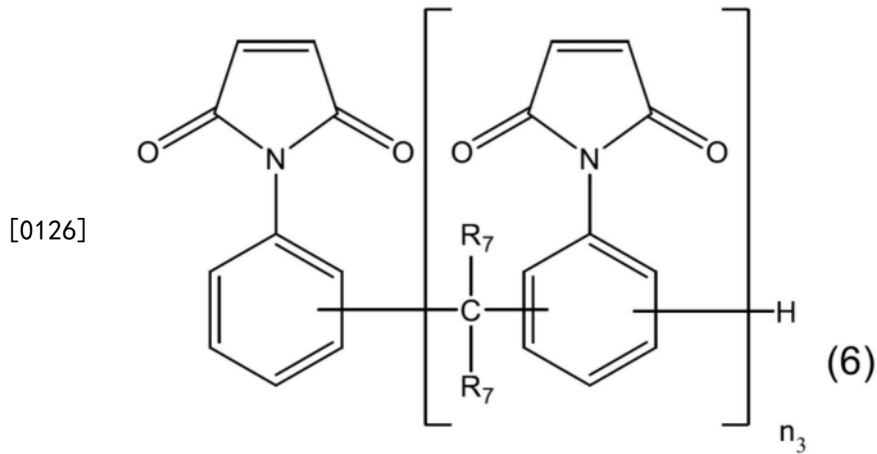
[0121] (双马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物)

[0122] 在树脂组合物中,可使用双马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(B1)(也称为成分(B1))。以下对马来酰亚胺化合物(B1)进行叙述。

[0123] 马来酰亚胺化合物(B-1)只要是马来酰亚胺化合物(A)以外的、在分子中具有一个以上的马来酰亚胺基的化合物,则并无特别限定。作为其具体例,可列举:N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、N-苯胺基苯基马来酰亚胺、N-羧基苯基马来酰亚胺、N-(4-羧基-3-羟基苯基)马来酰亚胺、6-马来酰亚胺己酸、4-马来酰亚胺丁酸、双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基]丙烷、4,4-二苯基甲烷双马来酰亚胺、双(3,5-二甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二乙基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、苯基甲烷马来酰亚胺、邻亚苯基双马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、对亚苯基双马来酰亚胺、邻亚苯基双柠康酰亚胺、间亚苯基双柠康酰亚胺、对亚苯基双柠康酰亚胺、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,2-双马来酰亚胺乙烷、1,4-双马来酰亚胺丁烷、1,5-双马来酰亚胺戊烷、1,5-双马来酰亚胺-2-甲基戊烷、1,6-双马来酰亚胺己烷、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、1,8-双马来酰亚胺-3,6-二氧杂辛烷、1,11-双马来酰亚胺-3,6,9-三氧杂十一烷、1,3-双(马来酰亚胺甲基)环己烷、1,4-双(马来酰亚胺甲基)环己烷、4,4-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、4,4-二苯基甲烷双柠康酰亚胺、2,2-双[4-(4-柠康酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷、双(3,5-二甲基-4-柠康酰亚胺苯基)甲烷、双(3-乙基-5-甲基-4-柠康酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二乙基-4-柠康酰亚胺苯基)甲烷、聚苯基甲烷马来酰亚胺等下述式(6)所表示的马来酰亚胺化合物、下述式(7)所表示的马来酰亚胺化合物、荧光素-5-马来酰亚胺、及这些马来酰亚胺化合物的预聚物、或马来酰亚胺化合物与胺化合物的预聚物等。这些马来酰亚胺化合物(B-1)也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

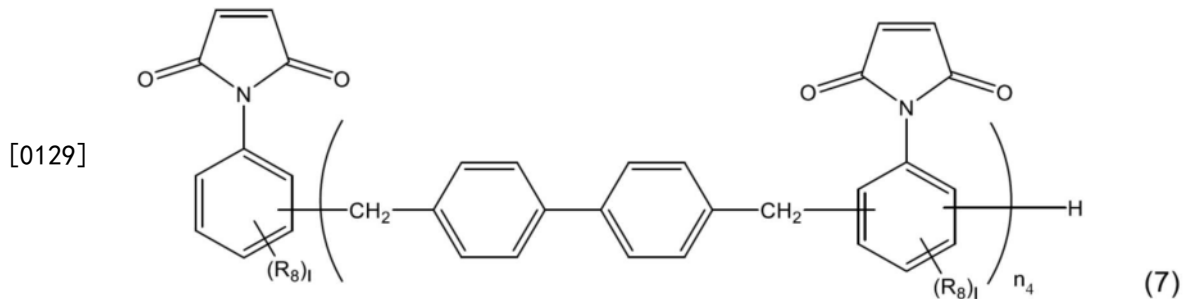
[0124] 作为下述式(6)所表示的马来酰亚胺化合物,也可利用市售品,例如可列举大和化成工业(股)公司制造的BMI-2300(商品名)。作为下述式(7)所表示的马来酰亚胺化合物,也可利用市售品,例如可列举日本化药(股)公司制造的MIR-3000(商品名)。作为下述式(8)所表示的马来酰亚胺化合物,也可利用市售品,例如可列举日本化药(股)公司制造的MIR-5000(商品名)。

[0125] [化7]



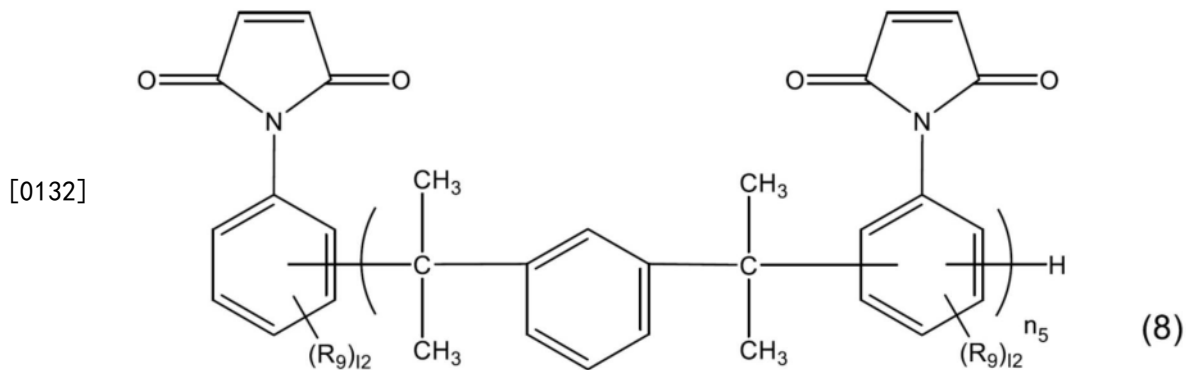
[0127] 所述式(6)中, $R_7$ 各自独立地表示氢原子或甲基。 $n_3$ 表示1以上的整数,优选为表示1~10的整数,更优选为表示1~5的整数。

[0128] [化8]



[0130] 所述式(7)中, $R_8$ 各自独立地表示氢原子或甲基。 $n_4$ 表示1以上的整数,优选为表示1~5的整数。

[0131] [化9]



[0133] 所述式(8)中, $R_9$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基或苯基, $n_5$ 各自独立地表示1~3的整数, $n_5$ 表示1~10的整数。

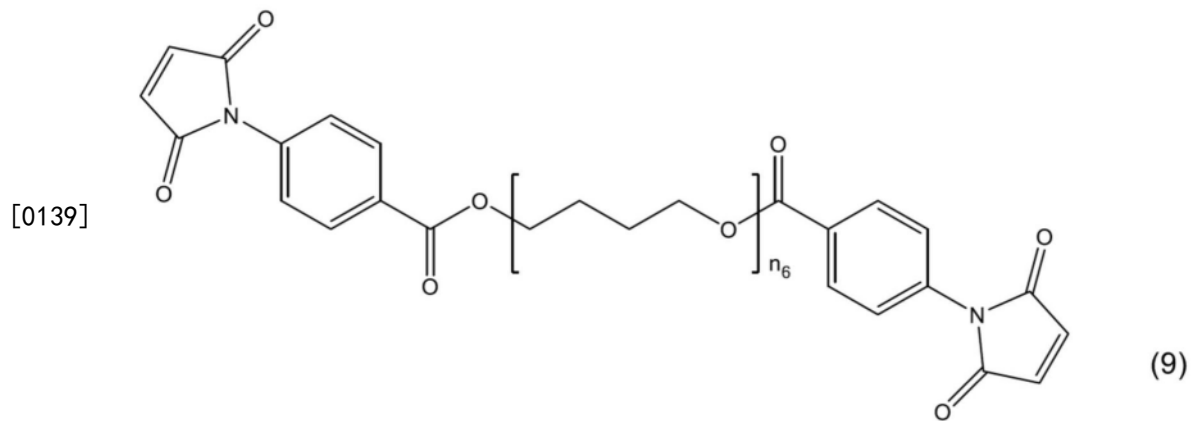
[0134] 作为碳数1~5的烷基,例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、及新戊基。

[0135] 在本实施方式中,为了有效率地引起双马来酰亚胺化合物(A)的光自由基反应,在制备以1质量%包含马来酰亚胺化合物(B1)的氯仿溶液、并使用包含波长365nm(i射线)的活性能量线对所述氯仿溶液测定透过率的情况下,优选为示出透过率为5%以上的光透过性。所述情况下的透过率更优选为8%以上,进而优选为10%以上。

[0136] 另外,为了有效率地引起双马来酰亚胺化合物(A)的光自由基反应,在制备以1质量%包含马来酰亚胺化合物(B1)的氯仿溶液、并使用包含波长405nm(h射线)的活性能量线对所述氯仿溶液测定透过率的情况下,优选为示出透过率为5%以上的光透过性。通过使用所述马来酰亚胺化合物(B1),例如在使用直接描绘曝光法制造具有高密度且高精细的配线形成(图案)的印刷配线板时,即便在使用了包含波长405nm(h射线)的活性能量线的情况下,也有有效率地引起马来酰亚胺的光自由基反应。就可获得光硬化性更优异的树脂组合物而言,透光率更优选为8%以上,进而优选为10%以上。

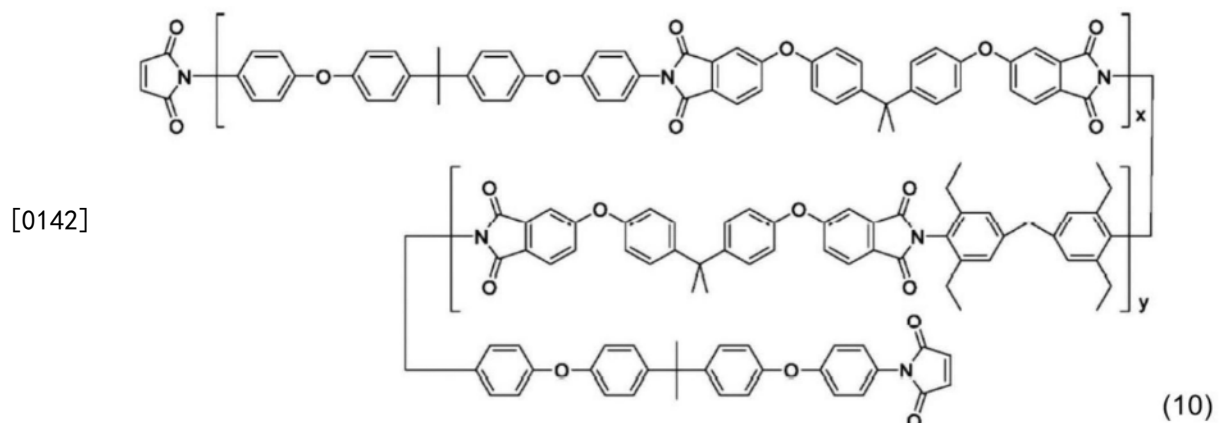
[0137] 作为所述马来酰亚胺化合物(B-1),例如可列举下述式(9)所表示的马来酰亚胺化合物、下述式(10)所表示的马来酰亚胺化合物、下述式(17)所表示的马来酰亚胺化合物等下述式(11)所表示的马来酰亚胺化合物、下述式(12)所表示的马来酰亚胺化合物、下述式(13)所表示的马来酰亚胺化合物、下述式(14)所表示的马来酰亚胺化合物、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷(下述式(14)所表示的马来酰亚胺化合物)、下述式(16)所表示的马来酰亚胺化合物、及荧光素-5-马来酰亚胺。

[0138] [化10]



[0140] 所述式(9)中, $n_6$ (平均)为1以上,优选为1~21,就示出优异的光硬化性的观点而言,更优选为1~16。

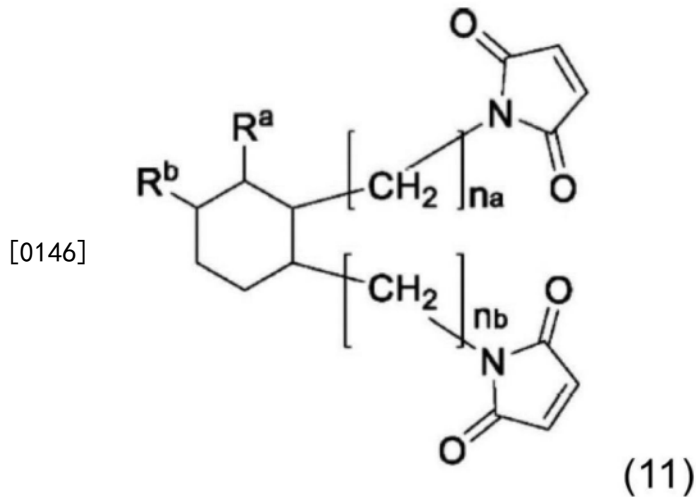
[0141] [化11]



[0143] 所述式(10)中,x的数量为10~35。

[0144] 所述式(10)中,y的数量为10~35。

[0145] [化12]



[0147] 所述式(11)中, $R^a$ 表示碳数1~16的直链状或分支状的烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的烯基。作为 $R^a$ ,优选为直链状或分支状的烷基,就示出优异的光硬化性而言,更优选为直链状的烷基。

[0148] 作为烷基的碳数,就示出优异的光硬化性而言,优选为4~12。

[0149] 作为烯基的碳数,就示出优异的光硬化性而言,优选为4~12。

[0150] 作为直链状或分支状的烷基,可参照双马来酰亚胺化合物(A)中的 $R_3$ 。这些中,就示出优异的光硬化性而言,优选为正庚基、正辛基、正壬基,更优选为正辛基。

[0151] 作为直链状或分支状的烯基,可参照双马来酰亚胺化合物(A)中的 $R_3$ 。这些中,就示出优异的光硬化性而言,优选为2-庚烯基、2-辛烯基、2-壬烯基,更优选为2-辛烯基。

[0152] 所述式(11)中, $R^b$ 表示碳数1~16的直链状或分支状的烷基、或者碳数2~16的直链状或分支状的烯基。作为 $R^b$ ,优选为直链状或分支状的烷基,就示出优异的光硬化性而言,更优选为直链状的烷基。

[0153] 作为烷基的碳数,就示出优异的光硬化性而言,优选为4~12。

[0154] 作为烯基的碳数,就示出优异的光硬化性而言,优选为4~12。

[0155] 作为烷基的具体例,可参照 $R^a$ 中的烷基。其中,就示出优异的光硬化性而言,优选为正庚基、正辛基、正壬基,更优选为正辛基。

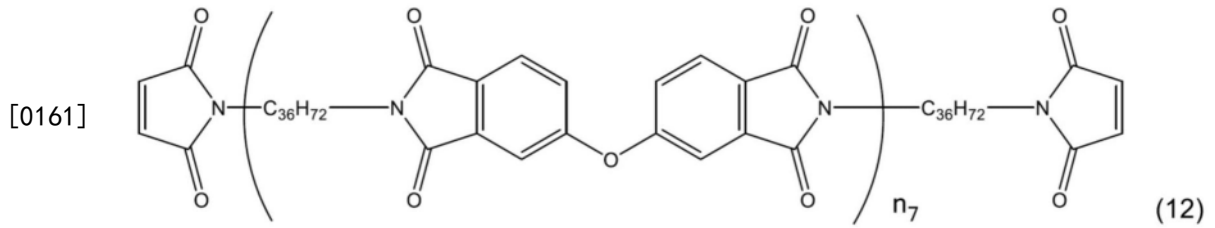
[0156] 作为烯基的具体例,可参照 $R^a$ 中的烯基。其中,就示出优异的光硬化性而言,优选为2-庚烯基、2-辛烯基、2-壬烯基,更优选为2-辛烯基。

[0157] 所述式(11)中, $n_a$ 的数量为1以上,优选为2~16,就示出优异的光硬化性的观点而言,更优选为3~14。

[0158] 所述式(11)中, $n_b$ 的数量为1以上,优选为2~16,就示出优异的光硬化性的观点而言,更优选为3~14。

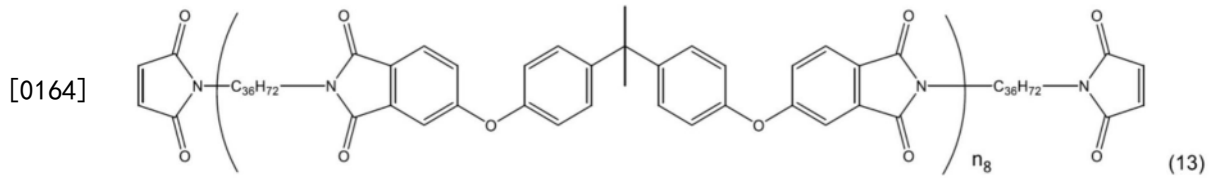
[0159]  $n_a$ 与 $n_b$ 的数量可相同,也可不同。

[0160] [化13]



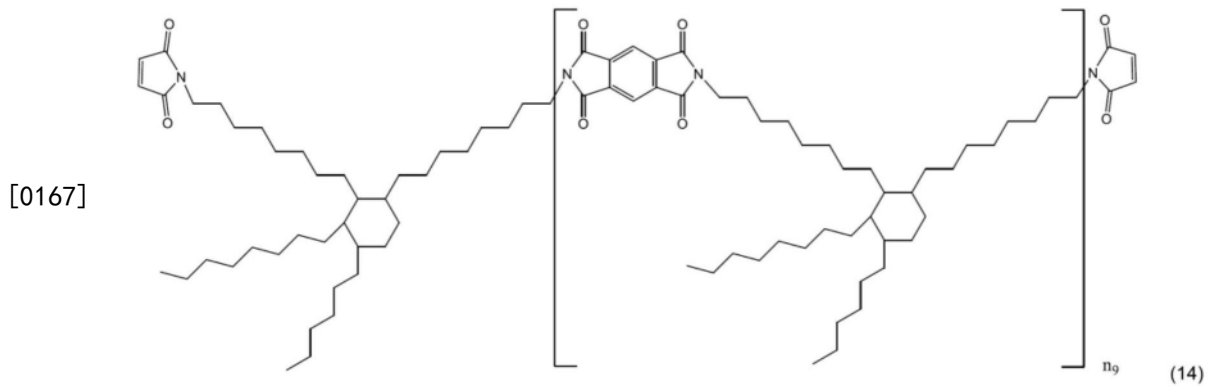
[0162] 所述式(12)中, $n_7$ (平均)为0.5以上,优选为0.8~10,就示出优异的光硬化性的观点而言,更优选为1~8。

[0163] [化14]



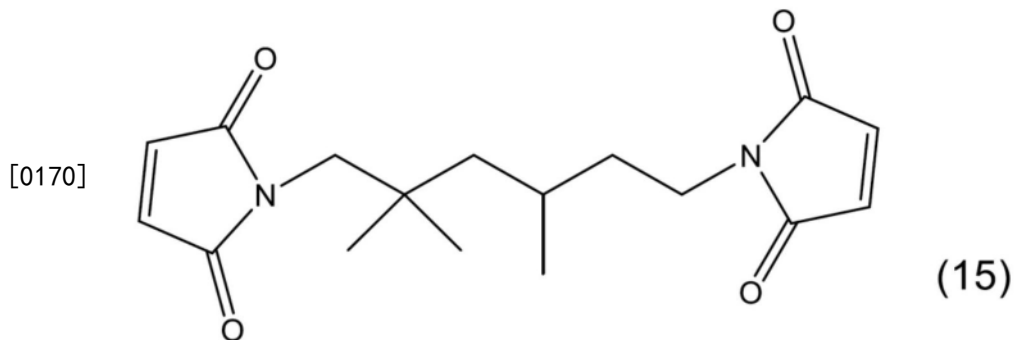
[0165] 所述式(13)中, $n_8$ 表示1以上的整数,优选为表示1~10的整数。

[0166] [化15]

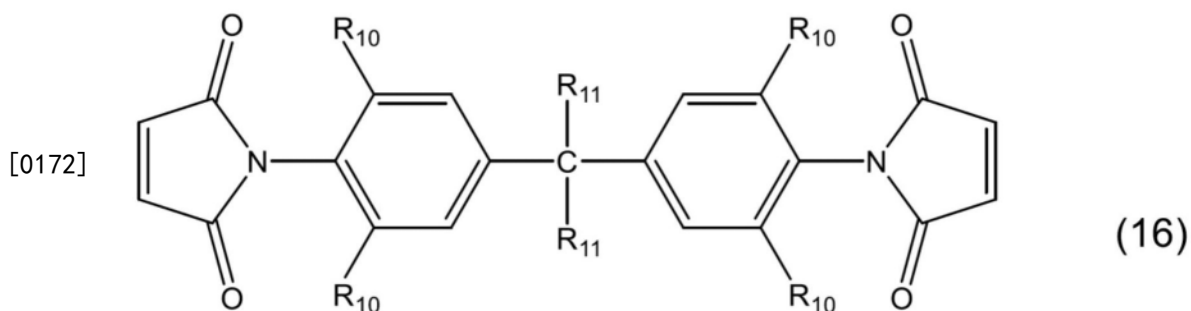


[0168] 所述式(14)中, $n_9$ 表示1以上的整数,优选为表示1~10的整数。

[0169] [化16]



[0171] [化17]



[0173] 所述式(16)中,  $R_{10}$ 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,  $R_{11}$ 各自独立地表示氢原子或甲基。

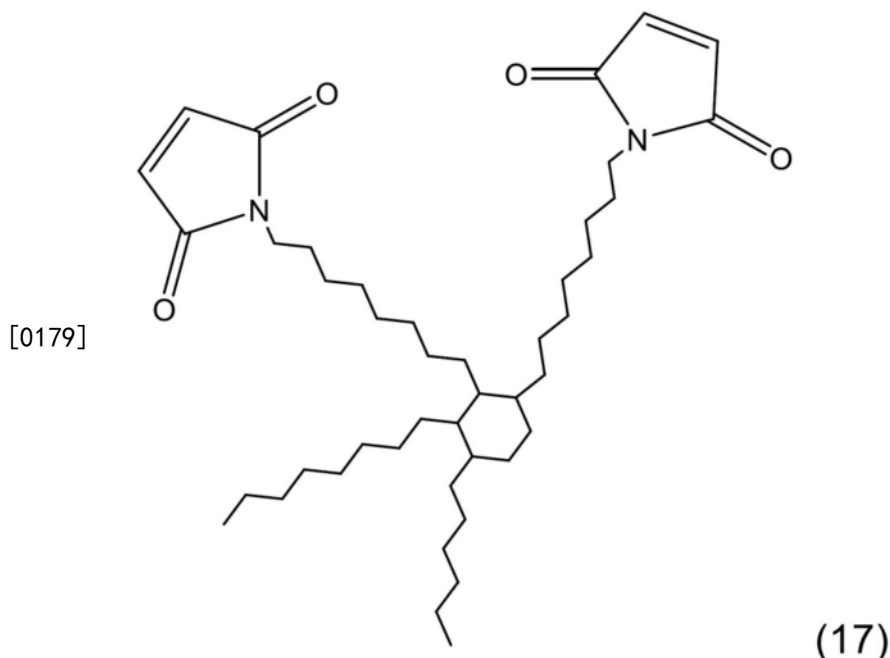
[0174] 马来酰亚胺化合物(B-1)也可利用市售品。

[0175] 作为式(9)所表示的马来酰亚胺化合物,例如可列举K.I化成(K.I Chemical)(股)制造的BMI-1000P(商品名,所述式(9)中的 $n_6=13.6$ (平均))、K.I化成(K.I Chemical)(股)公司制造的BMI-650P(商品名,所述式(9)中的 $n_6=8.8$ (平均))、K.I化成(K.I Chemical)(股)公司制造的BMI-250P(商品名,所述式(9)中的 $n_6=3\sim 8$ (平均))、K.I化成(K.I Chemical)(股)公司制造的CUA-4(商品名,所述式(9)中的 $n_6=1$ )等。

[0176] 作为所述式(10)所表示的马来酰亚胺化合物,例如可列举人工分子公司(Designer Molecules Inc.)制造的BMI-6100(商品名,所述式(10)中的 $x=18$ 、 $y=18$ )等。

[0177] 作为所述式(11)所表示的马来酰亚胺化合物,例如可列举人工分子公司(Designer Molecules Inc.)制造的BMI-689(商品名,下述式(17),官能基当量:346g/eq.)等。

[0178] [化18]



[0180] 作为所述式(12)所表示的马来酰亚胺化合物,例如可列举人工分子公司(Designer Molecules Inc.)制造的BMI-1500(商品名,所述式(12)中的 $n_7=1.3$ ,官能基当量:754g/eq.)等。

[0181] 作为所述式(13)所表示的马来酰亚胺化合物,也可利用市售品,例如可列举人工

分子公司(Designer Molecules Inc.,DMI)制造的BMI-1700(商品名)。

[0182] 作为所述式(14)所表示的马来酰亚胺化合物,也可利用市售品,例如,可列举人工分子公司(DMI)制造的BMI-3000(商品名)、人工分子公司(DMI)制造的BMI-5000(商品名)、人工分子公司(DMI)制造的BMI-9000(商品名)。

[0183] 作为所述式(15)所表示的马来酰亚胺化合物,也可利用市售品,例如可列举大和化成工业股份有限公司制造的BMI-TMH(商品名)。

[0184] 作为所述式(16)所表示的马来酰亚胺化合物,也可利用市售品,例如可列举K.I化成(K.I Chemical)(股)制造的BMI-70(商品名)。

[0185] 这些马来酰亚胺化合物(B1)也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0186] 在树脂组合物中,优选为相对于双马来酰亚胺化合物(A)、马来酰亚胺化合物(B-1)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,马来酰亚胺化合物(B1)的含量优选为0.5质量份~85质量份。

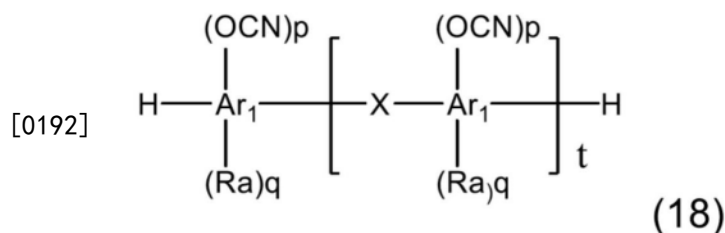
[0187] (氰酸酯化合物)

[0188] 在树脂组合物中,可使用氰酸酯化合物(B-2)(也称为成分(B-2))。以下对氰酸酯化合物(B-2)进行叙述。

[0189] 作为氰酸酯化合物,只要是在分子内具有取代有至少一个氰氧基(氰酸酯基)的芳香族部分的树脂,则并无特别限定。

[0190] 例如,可列举下述式(18)所表示的氰酸酯化合物。

[0191] [化19]



[0193] 所述式(18)中,Ar<sub>1</sub>表示苯环、萘环或两个苯环进行单键键结而成。Ar<sub>1</sub>在存在多个的情况下相互可相同也可不同。Ar<sub>1</sub>优选为萘环。Ra各自独立地表示氢原子、碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数6~12的芳基、碳数1~4的烷氧基、碳数1~6的烷基与碳数6~12的芳基键结而成的基。Ra优选为氢原子。Ra中的芳香环可具有取代基,Ar<sub>1</sub>及Ra中的取代基可选择任意的位。p表示键结于Ar<sub>1</sub>的氰氧基的数量,且各自独立地为1~3的整数,优选为1。q表示键结于Ar<sub>1</sub>的Ra的数量,且当Ar<sub>1</sub>为苯环时为4-p,当Ar<sub>1</sub>为萘环时为6-p,当Ar<sub>1</sub>为两个苯环进行单键键结而成时为8-p。t表示平均重复数,且为0~50的整数,优选为1~30的整数,更优选为1~10的整数。氰酸酯化合物可为t不同的化合物的混合物。X在存在多个的情况下各自独立地为单键、碳数1~50的二价有机基(氢原子可被取代为杂原子)、氮数1~10的二价有机基(例如-N-R-N-(此处R表示有机基。))、羰基(-CO-)、羧基(-C(=O)O-)、羰基二氧化碳(-OC(=O)O-)、磺酰基(-SO<sub>2</sub>-)、二价硫原子或二价氧原子中的任一者。

[0194] 所述式(18)的Ra中的烷基可具有直链或分支的链状结构、及环状结构(例如环烷基等)中的任一者。

[0195] 另外,所述式(18)中的烷基及Ra中的芳基中的氢原子也可经氟原子、氯原子等卤素原子;甲氧基、苯氧基等烷氧基;或氰基等取代。

[0196] 作为烷基的具体例,可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、环戊基、己基、环己基、及三氟甲基等。

[0197] 作为烯基的具体例,可列举:乙烯基、(甲基)烯丙基、异丙烯基、1-丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1,3-丁二烯基、2-甲基-2-丙烯基、2-戊烯基、及2-己烯基等。

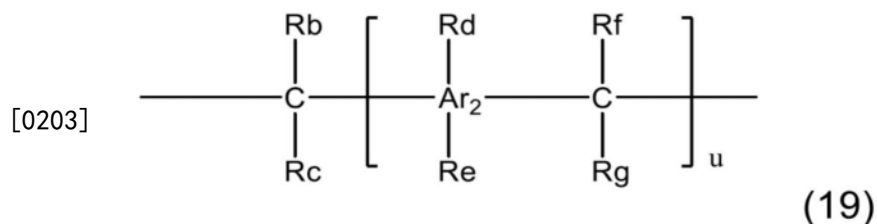
[0198] 作为芳基的具体例,可列举:苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、苯氧基苯基、乙基苯基、邻氟苯基、间氟苯基或对氟苯基、二氯苯基、二氰基苯基、三氟苯基、甲氧基苯基、及邻甲苯基、间甲苯基或对甲苯基等。进而,作为烷氧基,例如可列举:甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、及叔丁氧基等。

[0199] 作为式(18)的X中的碳数1~50的二价有机基的具体例,可列举:亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚环戊基、亚环己基、三甲基亚环己基、联苯基亚甲基、二甲基亚甲基-亚苯基-二甲基亚甲基、亚甲基-亚苯基-亚甲基、茱二基、及酞内酯二基等。这些中,优选为亚甲基-亚苯基-亚甲基。二价有机基中的氢原子可经氟原子、氯原子等卤素原子;甲氧基、苯氧基等烷氧基;氰基等取代。

[0200] 作为所述式(18)的X中的氮数1~10的二价有机基,可列举亚氨基、聚酰亚胺基等。

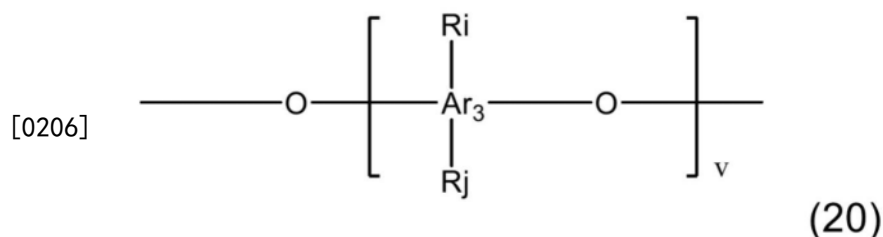
[0201] 另外,作为所述式(18)中的X的有机基,例如可列举为下述式(19)或下述式(20)所表示的结构有机基。

[0202] [化20]



[0204] 所述式(19)中,Ar<sub>2</sub>表示苯二基、萘二基或联苯二基,在u为2以上的整数的情况下,Ar<sub>2</sub>相互可相同也可不同。Rb、Rc、Rf及Rg各自独立地表示氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、三氟甲基、或具有至少一个酚性羟基的芳基。Rd及Re各自独立地选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、碳数1~4的烷氧基、或羟基中的任一种。u表示0~5的整数。

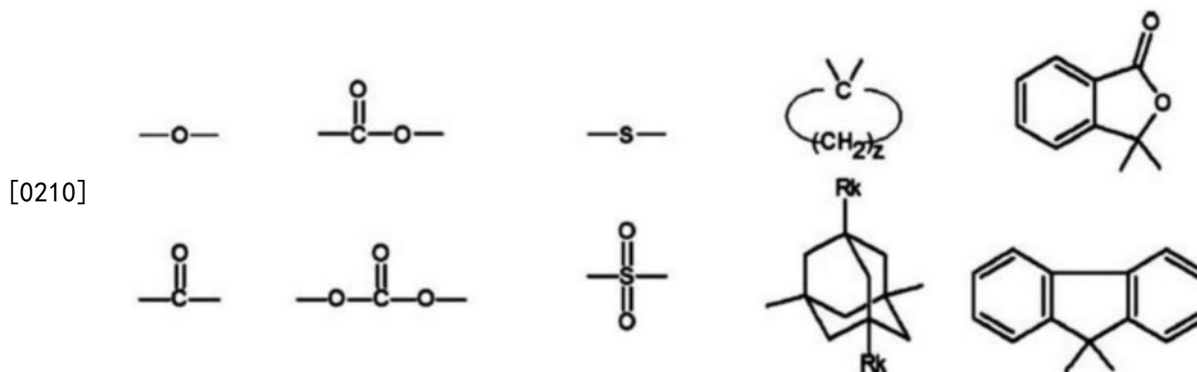
[0205] [化21]



[0207] 所述式(20)中,Ar<sub>3</sub>表示苯二基、萘二基或联苯二基,在v为2以上的整数的情况下,Ar<sub>3</sub>相互可相同也可不同。Ri及Rj各自独立地表示氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、苄基、碳数1~4的烷氧基、羟基、三氟甲基、或氰氧基中的至少一个经取代的芳基。v表示0~5的整数,但也可v不同的化合物的混合物。

[0208] 进而,作为所述式(18)中的X,可列举下述式所表示的二价基。

[0209] [化22]



[0211] 此处,所述式中, $z$ 表示4~7的整数。 $R_k$ 各自独立地表示氢原子或碳数1~6的烷基。

[0212] 作为所述式(19)的 $Ar_2$ 及所述式(20)的 $Ar_3$ 的具体例,可列举:所述式(19)中示出的两个碳原子或所述式(20)中示出的两个氧原子键结于1,4位或1,3位的苯二基;两个碳原子或两个氧原子键结于4,4'位、2,4'位、2,2'位、2,3'位、3,3'位、或3,4'位的联苯二基;及两个碳原子或两个氧原子键结于2,6位、1,5位、1,6位、1,8位、1,3位、1,4位、或2,7位的萘二基。

[0213] 所述式(19)的 $R_b$ 、 $R_c$ 、 $R_d$ 、 $R_e$ 、 $R_f$ 及 $R_g$ 、以及所述式(20)的 $R_i$ 、 $R_j$ 中的烷基及芳基与所述式(18)中的烷基及芳基为相同含义。

[0214] 作为所述式(18)所表示的氰氧基取代芳香族化合物的具体例,可列举:氰氧基苯、1-氰氧基-2-甲基苯、1-氰氧基-3-甲基苯、或1-氰氧基-4-甲基苯、1-氰氧基-2-甲氧基苯、1-氰氧基-3-甲氧基苯、或1-氰氧基-4-甲氧基苯、1-氰氧基-2,3-二甲基苯、1-氰氧基-2,4-二甲基苯、1-氰氧基-2,5-二甲基苯、1-氰氧基-2,6-二甲基苯、1-氰氧基-3,4-二甲基苯或1-氰氧基-3,5-二甲基苯、氰氧基乙基苯、氰氧基丁基苯、氰氧基辛基苯、氰氧基壬基苯、2-(4-氰氧基)-2-苯基丙烷(4- $\alpha$ -枯基苯酚的氰酸酯)、1-氰氧基-4-环己基苯、1-氰氧基-4-乙烯基苯、1-氰氧基-2-氯苯或1-氰氧基-3-氯苯、1-氰氧基-2,6-二氯苯、1-氰氧基-2-甲基-3-氯苯、氰氧基硝基苯、1-氰氧基-4-硝基-2-乙基苯、1-氰氧基-2-甲氧基-4-烯丙基苯(丁香酚的氰酸酯)、甲基(4-氰氧基苯基)硫醚、1-氰氧基-3-三氟甲基苯、4-氰氧基联苯、1-氰氧基-2-乙酰基苯或1-氰氧基-4-乙酰基苯、4-氰氧基苯甲醛、4-氰氧基苯甲酸甲酯、4-氰氧基苯甲酸苯酯、1-氰氧基-4-乙酰胺基苯、4-氰氧基二苯甲酮、1-氰氧基-2,6-二叔丁基苯、1,2-二氰氧基苯、1,3-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基-2-叔丁基苯、1,4-二氰氧基-2,4-二甲基苯、1,4-二氰氧基-2,3,4-二甲基苯、1,3-二氰氧基-2,4,6-三甲基苯、1,3-二氰氧基-5-甲基苯、1-氰氧基萘或2-氰氧基萘、1-氰氧基-4-甲氧基萘、2-氰氧基-6-甲氧基萘、2-氰氧基-7-甲氧基萘、2,2'-二氰氧基-1,1'-联萘、1,3-、1,4-、1,5-、1,6-、1,7-、2,3-、2,6-或2,7-二氰氧基萘、2,2'-或4,4'-二氰氧基联苯、4,4'-二氰氧基八氟联苯、2,4,4'-或4,4'-二氰氧基二苯基甲烷、双(4-氰氧基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(2-氰氧基-5-联苯基)丙烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氰氧基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)丁烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)异丁烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)戊烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-3-甲基丁烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基丙烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)丁烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)戊烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)己烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)庚烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)辛烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)壬烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)癸烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)二十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)三十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)四十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)五十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)七十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)八十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十一烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十二烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十三烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十四烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十五烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十六烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十七烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十八烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)九十九烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)一百烷。

基)-3-甲基丁烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-4-甲基戊烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-3,3-二甲基丁烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)庚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)辛烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基戊烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基戊烷、4,4-双(4-氰氧基苯基)-3-甲基庚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基庚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,4-二甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2,4-三甲基戊烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双(4-氰氧基苯基)苯基甲烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-1-苯基乙烷、双(4-氰氧基苯基)联苯甲烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)环戊烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)环己烷、2,2-双(4-氰氧基-3-异丙基苯基)丙烷、1,1-双(3-环己基-4-氰氧基苯基)环己烷、双(4-氰氧基苯基)二苯基甲烷、双(4-氰氧基苯基)-2,2-二氯乙烯、1,3-双[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,4-双[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,1-双(4-氰氧基苯基)-3,3,5-三甲苯环己烷、4-[双(4-氰氧基苯基)甲基]联苯、4,4-二氰氧基二苯甲酮、1,3-双(4-氰氧基苯基)-2-丙烯-1-酮、双(4-氰氧基苯基)醚、双(4-氰氧基苯基)硫醚、双(4-氰氧基苯基)砜、4-氰氧基苯甲酸-4-氰氧基苯酯(4-氰氧基苯基-4-氰氧基苯甲酸酯)、双-(4-氰氧基苯基)碳酸酯、1,3-双(4-氰氧基苯基)金刚烷、1,3-双(4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金刚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮(苯酚酞的氰酸酯)、3,3-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮(邻甲酚酞的氰酸酯)、9,9'-双(4-氰氧基苯基)芴、9,9-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)芴、9,9-双(2-氰氧基-5-联苯基)芴、三(4-氰氧基苯基)甲烷、1,1,1-三(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1,3-三(4-氰氧基苯基)丙烷、 $\alpha,\alpha,\alpha'$ -三(4-氰氧基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯、1,1,2,2-四(4-氰氧基苯基)乙烷、四(4-氰氧基苯基)甲烷、2,4,6-三(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-6-(N-甲基苯胺基)-1,3,5-三嗪、双(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-氧二邻苯二甲酰亚胺、双(N-3-氰氧基-4-甲基苯基)-4,4'-氧二邻苯二甲酰亚胺、双(N-4-氰氧基苯基)-4,4'-氧二邻苯二甲酰亚胺、双(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酰亚胺、三(3,5-二甲基-4-氰氧基苄基)异氰尿酸酯、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基苯基)苄甲内酰胺、2-(4-甲基苯基)-3,3-双(4-氰氧基苯基)苄甲内酰胺、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)苄甲内酰胺、1-甲基-3,3-双(4-氰氧基苯基)吡啶啉-2-酮、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基苯基)吡啶啉-2-酮、及 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯树脂。这些中,就硬化物的耐热性提高的理由而言,优选为下述式(28)所表示的 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯树脂(包括后述的式(28)中 $n_{18}$ 为1~4的 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯树脂)。

[0215] 这些氰酸酯化合物也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0216] 作为所述式(18)所表示的氰酸酯化合物的另一具体例,可列举使如下的酚树脂通过与上述相同的方法进行氰酸酯化而成者等、以及这些的预聚物等:苯酚酚醛清漆树脂及甲酚酚醛清漆树脂(通过已知的方法,使苯酚、烷基取代苯酚或卤素取代苯酚、与福尔马林、聚甲醛(paraformaldehyde)等甲醛化合物在酸性溶液中反应而成者)、三苯酚酚醛清漆树脂(使羟基苯甲醛与苯酚在酸性催化剂的存在下反应而成者)、芴酚醛清漆树脂(使芴酮化合物与9,9-双(羟基芳基)芴类在酸性催化剂的存在下反应而成者)、苯酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂及联苯芳烷基树脂(通过已知的方法,使如 $\text{Ar}_4-(\text{CH}_2\text{Y})_2$ ( $\text{Ar}_4$ 表示苯基,Y表示卤素原子。以下,在所述段落中相同。)所表示的双卤代甲基化合物与酚化合

物在酸性催化剂或无催化剂下反应而成者、使如 $\text{Ar}_4-(\text{CH}_2\text{OR})_2$  (R表示烷基)所表示的双(烷氧基甲基)化合物与酚化合物在酸性催化剂的存在下反应而成者、或使如 $\text{Ar}_4-(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 所表示的双(羟基甲基)化合物与酚化合物在酸性催化剂的存在下反应而成者、或者使芳香族醛化合物与芳烷基化合物以及酚化合物缩聚而成者)、苯酚改性二甲苯甲醛树脂(通过已知的方法,使二甲苯甲醛树脂与酚化合物在酸性催化剂的存在下反应而成者)、改性萘甲醛树脂(通过已知的方法,使萘甲醛树脂与羟基取代芳香族化合物在酸性催化剂的存在下反应而成者)、苯酚改性二环戊二烯树脂、具有聚亚萘醚结构的酚树脂(通过已知的方法,使在一分子中具有两个以上的酚性羟基的多元羟基萘化合物在碱性催化剂的存在下脱水缩合而成者)等。这些氰酸酯化合物也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0217] 这些氰酸酯化合物的制造方法并无特别限定,可使用已知的方法。作为所述制法的例子,可列举以下方法:获取或合成具有所需骨架的含羟基的化合物,并通过已知的手法对羟基进行修饰而予以氰酸酯化。作为将羟基予以氰酸酯化的手法,例如可列举在伊安·哈默顿、《氰酸酯树脂的化学及技术》、布莱基学术&专业(Ian Hamerton, Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Blackie Academic&Professional)中记载的手法。

[0218] 使用了这些氰酸酯化合物的硬化物具有玻璃化温度、低热膨胀性及镀敷密接性等优异的特性。

[0219] 在树脂组合物中,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、氰酸酯化合物(B-2)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,氰酸酯化合物的含量优选为0.5质量份~85质量份。

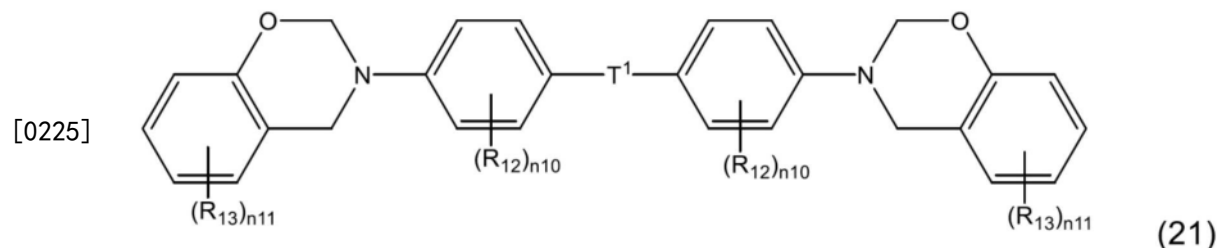
[0220] (苯并噁嗪化合物)

[0221] 在树脂组合物中,可使用苯并噁嗪化合物(B-3)(也称为成分(B-3))。以下对苯并噁嗪化合物(B-3)进行叙述。

[0222] 作为苯并噁嗪化合物(B-3),只要具有噁嗪环作为基本骨架,则可使用一般已知的苯并噁嗪化合物。苯并噁嗪化合物也包含萘并噁嗪化合物等具有多环噁嗪骨架的化合物。

[0223] 作为苯并噁嗪化合物(B-3),就获得良好的光硬化性的方面而言,优选为式(21)所表示的化合物、及式(22)所表示的化合物。

[0224] [化23]



[0226] 所述式(21)中, $R_{12}$ 各自独立地表示氢原子、芳基、芳烷基、烯基、烷基、或环烷基。 $n_{10}$ 各自独立地表示1~4的整数。 $R_{13}$ 各自独立地表示氢原子、芳基、芳烷基、烯基、烷基、或环烷基。 $n_{11}$ 各自独立地表示1~4的整数。 $T^1$ 表示亚烷基、式(22)所表示的基、式“ $-\text{SO}_2-$ ”所表示的基、“ $-\text{CO}-$ ”所表示的基、氧原子、或单键。

[0227]  $R_{12}$ 及 $R_{13}$ 作为芳基均优选为碳数6~18的芳基。作为所述芳基,例如可列举:苯基、萘基、茛基、联苯基、及蒽基。其中,更优选为苯基。这些芳基可以一个以上、优选为一个~三

个的范围具有碳原子数1至4的低级烷基。作为具有此种低级烷基的芳基,例如可列举:甲基、二甲苯基及甲基萘基等。

[0228]  $R_{12}$ 及 $R_{13}$ 的芳烷基均优选为苄基及苯乙基。这些可在其苯基上以一个以上、优选为一个~三个的范围具有碳原子数1至4的低级烷基。

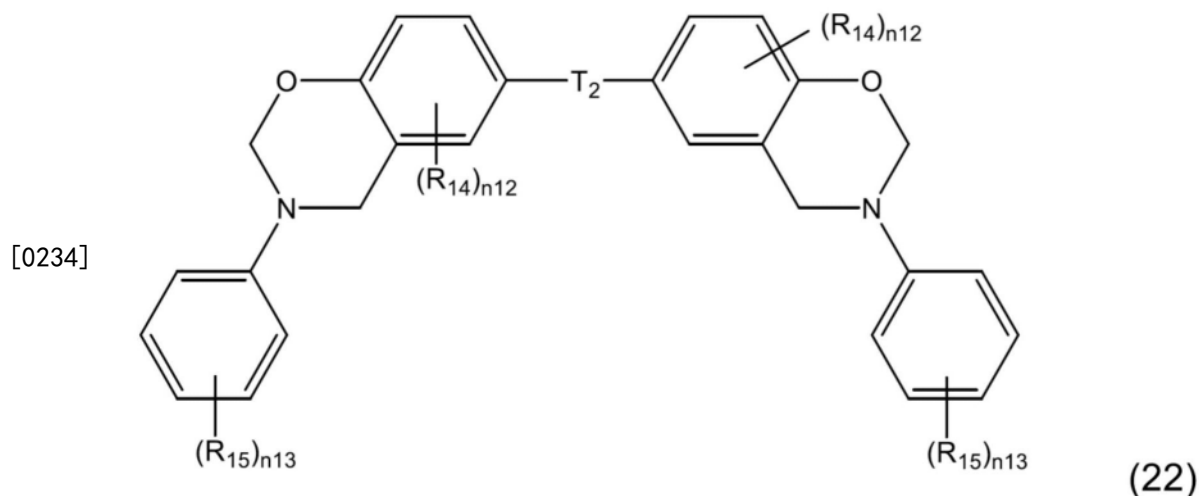
[0229]  $R_{12}$ 及 $R_{13}$ 作为烯基均例如可列举:乙烯基、(甲基)烯丙基、丙烯基、丁烯基、及己烯基。这些中,优选为乙烯基、烯丙基、及丙烯基,更优选为烯丙基。

[0230]  $R_{12}$ 及 $R_{13}$ 作为烷基均优选为碳原子数1~20的烷基,更优选为碳原子数1~10的烷基。碳原子数3以上的烷基可为直链状也可为支链状。例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、叔己基、正庚基、正辛基、正乙基己基、正壬基、及正癸基。

[0231]  $R_{12}$ 及 $R_{13}$ 作为环烷基均例如可列举:环戊基、环己基、及环庚基。优选为环己基。

[0232] 作为 $T^1$ 中的亚烷基,优选为直链状或支链状的亚烷基。作为直链状的亚烷基,例如可列举:亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、及六亚甲基。作为支链状的亚烷基,例如可列举: $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$ 、及 $-C(CH_2CH_3)_2-$ 的烷基亚甲基; $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ 、及 $-C(CH_2CH_3)_2-CH_2-$ 的烷基亚乙基。

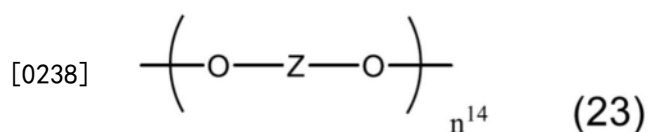
[0233] [化24]



[0235] 所述式(22)中, $R_{14}$ 各自独立地表示氢原子、芳基、芳烷基、烯基、烷基、或环烷基。 $n_{12}$ 各自独立地表示1~3的整数。 $R_{15}$ 各自独立地表示氢原子、芳基、芳烷基、烯基、烷基、或环烷基。 $n_{13}$ 各自独立地表示1~5的整数。 $T_2$ 表示亚烷基、式(22)所表示的基、式“ $-SO_2-$ ”所表示的基、“ $-CO-$ ”所表示的基、氧原子、或单键。

[0236] 关于 $R_{14}$ 及 $R_{15}$ 的芳基、芳烷基、链烯基、烷基、及环烷基,均如上所述。关于 $T_2$ 中的亚烷基,如上所述。

[0237] [化25]



[0239] 所述式(23)中,Z为亚烷基或具有芳香族环的碳数6以上且30以下的烃基。 $n_{14}$ 表示0以上且5以下的整数。 $n_{14}$ 优选为1以上且3以下的整数,更优选为1或2。

[0240] 关于Z中的亚烷基,如上所述。

[0241] 作为具有芳香族环的碳数6以上且30以下的烃基,例如可列举从苯、联苯、萘、蒽、芴、菲、二环戊二烯并苯(indacene)、三联苯、茚、及非那烯的具有芳香族性的化合物的核中除去两个氢原子后的二价基。

[0242] 作为苯并噁嗪化合物(B-3),可使用市售品,例如可列举:P-d型苯并噁嗪(四国化成工业公司制造,3,3'-(亚甲基-1,4-二亚苯基)双(3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪),式(20)所表示的化合物)、F-a型苯并噁嗪(四国化成工业公司制造,2,2-双(3,4-二氢-2H-3-苯基-1,3-苯并噁嗪基)甲烷,式(21)所表示的化合物)、双酚A型苯并噁嗪BA-BXZ(小西化学工业(股)制造,商品名)、双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ(小西化学工业(股)制造,商品名)、双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ(小西化学工业(股)制造,商品名)、及苯酚酞型苯并噁嗪等。

[0243] 这些苯并噁嗪化合物(B-3)也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0244] 就具有良好的耐热性的理由而言,苯并噁嗪化合物优选为式(20)所表示的化合物及式(21)所表示的化合物,更优选为3,3'-(亚甲基-1,4-二亚苯基)双(3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪)。

[0245] 在树脂组合物中,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、苯并噁嗪化合物(B-3)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,苯并噁嗪化合物的含量优选为0.5质量份~85质量份。

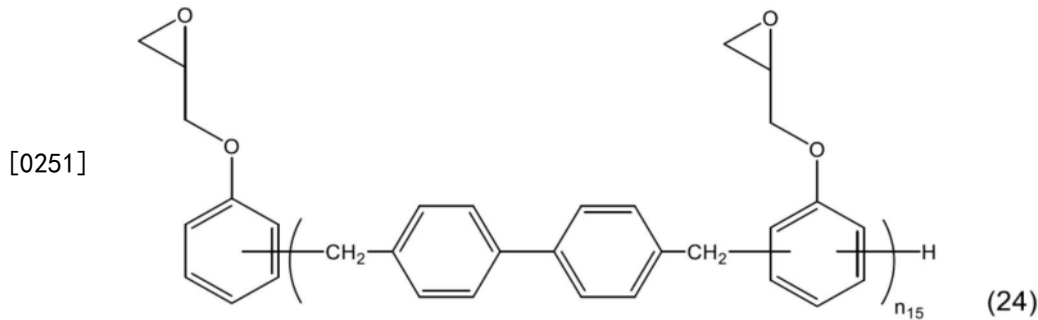
[0246] (环氧树脂)

[0247] 在树脂组合物中,可使用环氧树脂(B-4)(也称为成分(B-4))。以下对环氧树脂(B-4)进行叙述。

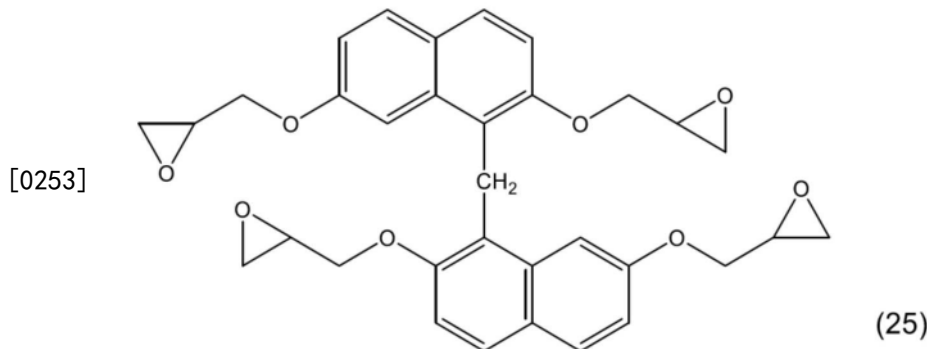
[0248] 作为环氧树脂(B-4),可使用一般已知的环氧树脂。例如可列举:双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、二甲苯酚醛清漆型环氧树脂、多官能酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘骨架改性酚醛清漆型环氧树脂、亚萘醚型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、蒽型环氧树脂、三官能酚型环氧树脂、四官能酚型环氧树脂、三缩水甘油基异氰尿酸酯、缩水甘油酯型环氧树脂、脂环式环氧树脂、二环戊二烯酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含磷的环氧树脂、缩水甘油基胺、将丁二烯等的双键予以环氧化而成的化合物、通过含羟基的硅酮树脂类与表氯醇的反应而得的化合物、及这些的卤化物。这些环氧树脂也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0249] 作为环氧树脂,也可利用市售品。作为市售品,例如可列举下述式(24)所表示的环氧树脂(日本化药(股)制造的NC-3000FH(商品名),下述式(24)中, $n_{15}$ 为3~5,约为4)、及下述式(25)所表示的萘型环氧树脂(迪爱生(DIC)(股)制造的HP-4710(商品名))。

[0250] [化26]



[0252] [化27]



[0254] 这些环氧树脂也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0255] 就硬化物的耐热性优异的理由而言,环氧树脂优选为所述式(23)所表示的环氧树脂及所述式(24)所表示的环氧树脂,更优选为所述式(23)所表示的环氧树脂。

[0256] 在树脂组合物中,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、环氧树脂(B4)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,环氧树脂的含量优选为0.5质量份~85质量份。

[0257] (碳二亚胺化合物)

[0258] 在树脂组合物中,可使用碳二亚胺化合物(B-5)(也称为成分(B-5))。以下对碳二亚胺化合物(B-5)进行叙述。

[0259] 作为碳二亚胺化合物(B-5),只要至少在分子中具有一个以上的碳二亚胺基,则可使用一般已知的碳二亚胺化合物。例如可列举:N,N'-二环己基碳二亚胺、二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、二甲基碳二亚胺、二异丁基碳二亚胺、二辛基碳二亚胺、叔丁基异丙基碳二亚胺、二苯基碳二亚胺、二-叔丁基碳二亚胺、二-β-萘基碳二亚胺、N,N'-二-2,6-二异丙基苯基碳二亚胺、2,6,2',6'-四异丙基二苯基碳二亚胺、环状碳二亚胺、卡保迪来(Carbodilite)(注册商标)B-01(日清纺化学(股)制造)、及斯塔巴克索(Stabaxol)(注册商标:莱茵化学(Rhein Chemie)公司制造)等聚碳二酰亚胺等。

[0260] 这些碳二亚胺化合物(B-5)也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0261] 就具有良好的耐热性、且当用于印刷配线板的绝缘层时与导体层具有良好的密接性的理由而言,碳二亚胺化合物优选为卡保迪来(Carbodilite)(注册商标)B-01、V-03、V05(以上为商品名,日清纺化学(股)制造),更优选为卡保迪来(Carbodilite)(注册商标)B-01(商品名,日清纺化学(股)制造)。

[0262] 在树脂组合物中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,碳二亚胺化合物的含量优选为0.5质量份~85质量份。

[0263] (具有乙烯性不饱和基的化合物)

[0264] 在树脂组合物中,可使用具有乙烯性不饱和基的化合物(B-6)(也称为成分(B-6))。以下对具有乙烯性不饱和基的化合物(B-6)进行叙述。

[0265] 作为具有乙烯性不饱和基的化合物(B-6),只要是在一分子中具有一个以上的乙烯性不饱和基的化合物,则可使用一般已知的具有乙烯性不饱和基的化合物。例如可列举具有(甲基)丙烯酰基及乙烯基等的化合物。

[0266] 作为具有(甲基)丙烯酰基的化合物,可列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯单甲醚、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、二(甲基)丙烯酸丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸己二醇酯、二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯、二(甲基)丙烯酸壬二醇酯、二(甲基)丙烯酸二醇酯、二(甲基)丙烯酸二乙烯酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰尿酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二酸环氧二(甲基)丙烯酸酯、双酚环氧乙烷二(甲基)丙烯酸酯、氢化双酚环氧乙烷(甲基)丙烯酸酯、双酚二(甲基)丙烯酸酯、 $\epsilon$ -己内酯改性羟基三甲基乙酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、 $\epsilon$ -己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、 $\epsilon$ -己内酯改性二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟乙基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、及其环氧乙烷加成物;三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、及其环氧乙烷加成物;四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、及其环氧乙烷加成物。

[0267] 另外,除此以外也可列举在同一分子内同时具有(甲基)丙烯酰基与氨基甲酸酯键的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类;在同一分子内同时具有(甲基)丙烯酰基与酯键的聚酯(甲基)丙烯酸酯类;从环氧树脂衍生且同时具有(甲基)丙烯酰基的环氧(甲基)丙烯酸酯类;复合地使用了这些键的反应性寡聚物等。

[0268] 所谓氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类,可列举:含羟基的(甲基)丙烯酸酯与聚异氰尿酸酯、以及视需要使用的其他醇类的反应物。例如可列举:(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯类;甘油单(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯等甘油(甲基)丙烯酸酯类;二(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯等糖醇(甲基)丙烯酸酯类与甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、二环己烷亚甲基二异氰酸酯、及这些的异氰尿酸酯、双缩脲反应物(biuret reaction)等聚异氰尿酸酯等反应而成的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类。

[0269] 所谓聚酯(甲基)丙烯酸酯类,例如可列举:己内酯改性(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、环氧乙烷和/或环氧丙烷改性(甲基)丙烯酸邻苯二甲酸酯、环氧乙烷改性(甲基)丙烯酸丁二酸酯、己内酯改性(甲基)丙烯酸酯四氢糠酯等单官能(聚)酯(甲基)丙烯酸酯类;羟基三甲基乙酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性羟基三甲基乙酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、表氯醇改性邻苯二甲酸二(甲基)丙烯酸酯等二(聚)酯(甲基)丙烯酸酯类;在三羟甲基丙烷或甘油1摩尔中加成1摩尔以上的 $\epsilon$ -己内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯等环状内酯化合物而得的三元醇的单、二或三(甲基)丙烯酸酯。

[0270] 可列举:在季戊四醇、二羟甲基丙烷、三羟甲基丙烷、或四羟甲基丙烷1摩尔中加成

1摩尔以上的 $\epsilon$ -己内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯等环状内酯化合物而得的三元醇的单、二、三或四(甲基)丙烯酸酯;在二季戊四醇1摩尔中加成1摩尔以上的 $\epsilon$ -己内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯等环状内酯化合物而得的三元醇的单(甲基)丙烯酸酯、或者聚(甲基)丙烯酸酯的三元醇、四元醇、五元醇或六元醇等多元醇的单(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯。

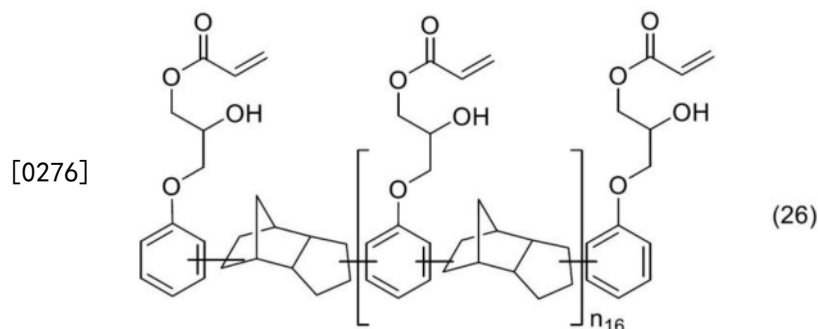
[0271] 进而,可列举:作为(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、(聚)四亚甲基二醇、(聚)丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、己二醇等二醇成分与马来酸、富马酸、丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、二聚酸、癸二酸、壬二酸、5-间苯二甲酸磺酸钠等多元酸及这些的酸酐的反应物的聚酯多元醇的(甲基)丙烯酸酯;包含二醇成分与多元酸及这些的酸酐以及 $\epsilon$ -己内酯、 $\gamma$ -丁内酯、 $\delta$ -戊内酯等的环状内酯改性聚酯二醇的(甲基)丙烯酸酯等多官能(聚)酯(甲基)丙烯酸酯类等。

[0272] 所谓环氧(甲基)丙烯酸酯类,是指具有环氧基的化合物与(甲基)丙烯酸的羧酸酯化合物。例如可列举:苯酚酚醛清漆型环氧(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛清漆型环氧(甲基)丙烯酸酯、三羟基苯基甲烷型环氧(甲基)丙烯酸酯、二环戊二烯苯酚型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚F型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚A酚醛清漆型环氧(甲基)丙烯酸酯、含萘骨架的环氧(甲基)丙烯酸酯、乙二醛型环氧(甲基)丙烯酸酯、杂环式环氧(甲基)丙烯酸酯等、及这些的酸酐改性环氧丙烯酸酯等。

[0273] 作为具有乙烯基的化合物,例如可列举:乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、羟基乙基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚等乙烯基醚类;苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙烯基苯等苯乙烯类。作为其他乙烯基化合物,可列举:三烯丙基异氰脲酸酯、三甲基烯丙基异氰脲酸酯、及双烯丙基耐地酰亚胺等。

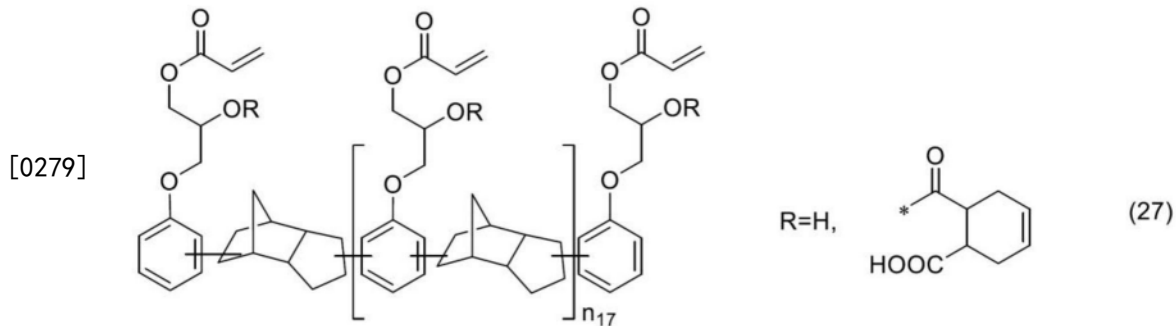
[0274] 作为具有乙烯性不饱和基的化合物,可利用市售品,例如,可列举:作为式(26)所表示的化合物的二环戊二烯苯酚型环氧丙烯酸酯(日本化药(股)制造的卡亚拉得(KAYARAD)(注册商标)ZXA-101H(商品名))、作为下述式(27)所表示的化合物的酸改性二环戊二烯苯酚型环氧丙烯酸酯(日本化药(股)制造的卡亚拉得(KAYARAD)(注册商标)ZXA-1807H(商品名)、卡亚拉得(KAYARAD)(注册商标)ZXR-1810H(商品名)、卡亚拉得(KAYARAD)(注册商标)ZXR-1816H(商品名)、及卡亚拉得(KAYARAD)(注册商标)ZXR-1889H(商品名))。

[0275] [化28]



[0277] 所述式(26)中, $n_{16}$ 表示0~10的整数。就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言, $n_{16}$ 优选为0~5的整数。

[0278] [化29]



[0280] 所述式(27)中,  $n_{17}$ 表示0~10的整数。就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言,  $n_{17}$ 优选为0~5的整数。

[0281] 这些具有乙烯性不饱和基的化合物(B-6)也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0282] 作为具有乙烯性不饱和基的化合物,就具有良好的热稳定性的理由而言,优选为二环戊二烯苯酚型环氧丙烯酸酯化合物的丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0283] 在树脂组合物中,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、苯并噁嗪化合物(B-3)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,具有乙烯性不饱和基的化合物的含量优选为0.5质量份~85质量份。

[0284] (光硬化引发剂(C))

[0285] 在本实施方式的树脂组合物中包含光硬化引发剂(C)(也称为成分(C))。光硬化引发剂(C)可使用通常在光硬化性树脂组合物中使用的领域中已知的光硬化引发剂。光硬化引发剂(C)可用于使用各种活性能量线而与双马来酰亚胺化合物(A)、及树脂或化合物(B)一起进行光硬化。

[0286] 作为光硬化引发剂(C),例如可列举:安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香丙醚、及安息香异丁醚等安息香类、由过氧化苯甲酰、月桂酰基过氧化物、乙酰基过氧化物、对氯苯甲酰基过氧化物、及二过氧化邻苯二甲酸二-叔丁酯等例示的有机过氧化物;2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等氧化膦类;苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、2-羟基-2-甲基-苯基丙烷-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮、及2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1等苯乙酮类;2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、2-氯蒽醌、及2-戊基蒽醌等蒽醌类;2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、及2-氯噻吨酮等噻吨酮类;苯乙酮二甲基缩酮、及苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、及4,4'-双甲基氨基二苯甲酮等二苯甲酮类;1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯硫基)-2-(0-苯甲酰基苄基)]、及1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-乙酮-1-(0-乙酰基苄基)等脲酯类等自由基型光硬化引发剂,

[0287] 或者氟磷酸对甲氧基苯基重氮盐、及六氟磷酸N,N-二乙基氨基苯基重氮盐等路易斯酸的重氮盐;六氟磷酸二苯基碘盐、及六氟磷酸二苯基碘盐等路易斯酸的碘盐;六氟磷酸三苯基铊盐、及六氟磷酸三苯基铊盐等路易斯酸的铊盐;六氟磷酸三苯基磷盐等路易斯酸的磷盐;其他的卤化物;三嗪系引发剂;硼酸盐系引发剂;其他的光酸产生剂等阳离子系光硬化引发剂。

[0288] 作为光硬化引发剂(C),也可利用市售品。作为市售品,例如可列举:IGM树脂(IGM

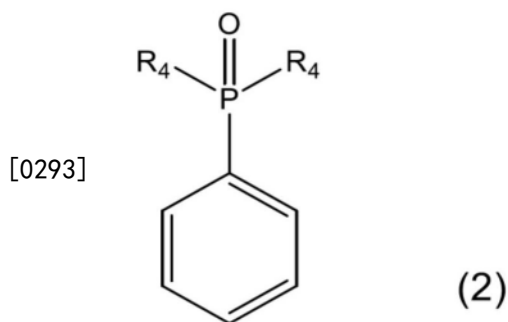
Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)369(商品名)、IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)819(商品名)、IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)819DW(商品名)、IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)907(商品名)、IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)TP0(商品名)、IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)TP0-L(商品名)、IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)784(商品名)、日本巴斯夫(BASF Japan)股份有限公司制造的艳佳固(Irgacure)(注册商标)0XE01(商品名)、日本巴斯夫(BASF Japan)股份有限公司制造的艳佳固(Irgacure)(注册商标)0XE02(商品名)、日本巴斯夫(BASF Japan)股份有限公司制造的艳佳固(Irgacure)(注册商标)0XE03(商品名)、及日本巴斯夫(BASF Japan)股份有限公司制造的艳佳固(Irgacure)(注册商标)0XE04(商品名)等。

[0289] 这些光硬化引发剂(C)也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0290] 在本实施方式中,光硬化引发剂(C)在制备以0.01质量%包含光硬化引发剂(C)的氯仿溶液、并使用包含波长365nm(i射线)的活性能量线对以0.01质量%包含光硬化引发剂(C)的氯仿溶液测定吸光度的情况下,其吸光度优选为0.1以上,所述光硬化引发剂(C)示出非常优异的吸光性。另外,在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量线对以0.01质量%包含光硬化引发剂(C)的氯仿溶液测定吸光度的情况下,优选为其吸光度为0.1以上,所述情况下,也示出非常优异的吸光性。若使用所述光硬化引发剂(C),则例如在使用直接描绘曝光法制造具有高密度且高精细的配线形成(图案)的印刷配线板时,即便在使用了包含波长405nm(h射线)的活性能量线的情况下,也有效率地引起马来酰亚胺的光自由基反应。再者,就可获得光硬化性更优异的树脂组合物而言,波长365nm(i射线)下的吸光度更优选为0.15以上。就可获得光硬化性更优异的树脂组合物而言,波长405nm(h射线)下的吸光度更优选为0.15以上。再者,在波长365(i射线)下的吸光度、及波长405nm(h射线)下的吸光度中,各自的上限例如为99.9以下。

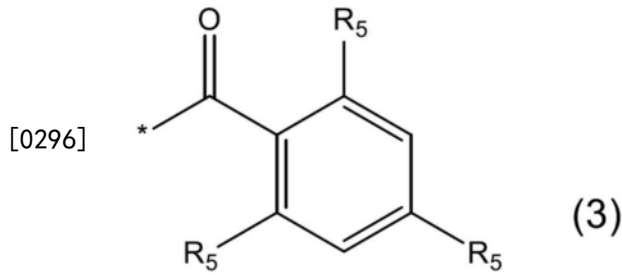
[0291] 作为所述光硬化引发剂(C),优选为下述式(2)所表示的化合物。

[0292] [化30]



[0294] 在所述式(2)中, $R_4$ 各自独立地表示下述式(3)所表示的取代基或苯基。

[0295] [化31]



[0297] 所述式(3)中,  $R_5$ 各自独立地表示氢原子或甲基。式(3)中, - \* 表示与式(2)中的磷原子(P)的键结键。

[0298] 所述式(2)所表示的化合物在制备以0.01质量%包含所述化合物的氯仿溶液、并使用包含波长365nm(i射线)的活性能量线对所述氯仿溶液测定吸光度的情况下,吸光度为0.1以上而相对于波长365nm(i射线)的光显示出非常优异的吸收性。因此,所述化合物相对于波长365nm(i射线)的光适宜地产生自由基。吸光度优选为0.15以上。上限值例如为5.0以下,也可为10.0以下。

[0299] 另外,所述式(2)所表示的化合物在制备以0.01质量%包含所述化合物的氯仿溶液、并使用包含波长405nm(h射线)的活性能量线对所述氯仿溶液测定吸光度的情况下,吸光度为0.1以上而相对于波长405nm(h射线)的光显示出非常优异的吸收性。因此,所述化合物相对于波长405nm(h射线)的光适宜地产生自由基。吸光度优选为0.15以上。上限值例如为5.0以下,也可为10.0以下。

[0300] 式(2)中,  $R_4$ 各自独立地表示式(3)所表示的取代基或苯基。 $R_4$ 中,优选为一个以上为式(3)所表示的取代基。

[0301] 式(3)中,  $R_5$ 各自独立地表示氢原子或甲基。 $R_5$ 中,优选为一个以上为甲基,更优选为全部为甲基。

[0302] 作为所述式(2)所表示的化合物,例如可列举2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化磷、及双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化磷等氧化磷类。这些中,就具有优异的光透过性而言,优选为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化磷等苯基氧化磷。这些化合物也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0303] 酰基氧化磷类相对于包含波长405nm(h射线)的活性能量线示出非常优异的吸收性,例如,可使波长405nm(h射线)的透过率为5%以上的双马来酰亚胺化合物(A)适宜地进行自由基聚合。因此,能够适宜地制造特别是当用于多层印刷配线板时具有优异的光硬化性、可获得耐热性、热稳定性及绝缘可靠性均衡地优异的硬化物的树脂组合物、树脂片材、使用了这些的多层印刷配线板、及半导体装置。

[0304] 在树脂组合物中,关于光硬化引发剂(C)的含量,就使双马来酰亚胺化合物(A)及树脂或化合物(B)的光硬化充分进行而获得更优异的耐热性及热稳定性的观点而言,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,优选为0.1质量份~10质量份,更优选为1质量份~8质量份,进而优选为2质量份~7质量份。

[0305] (填充材)

[0306] 在本实施方式的树脂组合物中,为了提高涂膜性、耐热性等各特性,也可包含填充材(D)(也称为成分(D))。作为填充材(D),优选为具有绝缘性、且不会阻碍相对于光硬化中使用的各种活性能量线的透过性,更优选为不会阻碍相对于包含波长365nm(i射线)和/或

波长405nm(h射线)的活性能量线的透过性。

[0307] 作为填充材(D),例如可列举:二氧化硅(例如,天然二氧化硅、熔融二氧化硅、合成二氧化硅、及中空二氧化硅等)、铝化合物(例如,水铝石、氢氧化铝、氧化铝、及氮化铝等)、硼化合物(例如,氮化硼等)、镁化合物(例如,氧化镁、及氢氧化镁等)、钙化合物(例如,碳酸钙等)、钼化合物(例如,氧化钼、及钼酸锌等)、钡化合物(例如,硫酸钡、及硅酸钡等)、滑石(例如,天然滑石、及煅烧滑石等)、云母、玻璃(例如,玻璃短纤维、球状玻璃、玻璃微粉末、E玻璃、T玻璃、及D玻璃等)、硅酮粉末、氟树脂系填充材、氨基甲酸酯树脂系填充材、(甲基)丙烯酸树脂系填充材、聚乙烯系填充材、苯乙烯-丁二烯橡胶、以及硅酮橡胶等。这些填充材(D)也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0308] 这些中,优选为二氧化硅、水铝石、硫酸钡、硅酮粉末、氟树脂系填充材、氨基甲酸酯树脂系填充材、(甲基)丙烯酸树脂系填充材、聚乙烯系填充材、苯乙烯-丁二烯橡胶、及硅酮橡胶。

[0309] 这些填充材(D)也可利用后述的硅烷偶合剂等进行表面处理。

[0310] 就提高硬化物的耐热性、且获得良好的涂膜性的观点而言,优选为二氧化硅,更优选为熔融二氧化硅。作为二氧化硅的具体例,可列举:电化(Denka)(股)制造的SFP-130MC(商品名)、雅都玛(Admatechs)(股)制造的SC2050-MB(商品名)、SC1050-MLE(商品名)、YA010C-MFN(商品名)、及YA050C-MJA(商品名)等。

[0311] 就树脂组合物的紫外光透过性的观点而言,填充材(D)的粒径通常为 $0.005\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ,优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

[0312] 在本实施方式的树脂组合物中,关于填充材(D)的含量,就使树脂组合物的光透过性、硬化物的耐热性良好的观点而言,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,优选为设为300质量份以下,更优选为设为200质量份以下,进而优选为设为100质量份以下。上限值可为30质量份以下,也可为20质量份以下,也可为10质量份以下。再者,在含有填充材(D)的情况下,就获得提高涂膜性、耐热性等各特性的效果的观点而言,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,下限值通常为1质量份。

[0313] (硅烷偶合剂及湿润分散剂)

[0314] 在本实施方式的树脂组合物中,为了提高填充材的分散性、聚合物和/或树脂与填充材的接着强度,可并用硅烷偶合剂和/或湿润分散剂。

[0315] 作为这些硅烷偶合剂,只要是一般用于无机物的表面处理的硅烷偶合剂,则并无限定。作为具体例,可列举:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、[3-(6-氨基己基氨基)丙基]三甲氧基硅烷、及[3-(N,N-二甲基氨基)-丙基]三甲氧基硅烷等氨基硅烷系; $\gamma$ -缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基二乙氧基甲基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、及[8-(缩水甘油基氧基)-正辛基]三甲氧基硅烷等环氧基硅烷系;乙烯基三(2-甲氧

基乙氧基)硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基乙烯基硅烷、二乙氧基甲基乙烯基硅烷、三甲氧基(7-辛烯-1-基)硅烷、及三甲氧基(4-乙烯基苯基)硅烷等乙烯基硅烷系;3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基甲基硅烷等甲基丙烯酰基硅烷系;γ-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、及3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等(甲基)丙烯酰基硅烷系;3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷、及3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等异氰酸酯硅烷系;三-(三甲氧基硅烷基丙基)异氰脲酸酯等异氰脲酸酯硅烷系;3-巯基丙基三甲氧基硅烷、及3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷等巯基硅烷系;3-脲基丙基三乙氧基硅烷等脲基硅烷系;对苯乙烯基三甲氧基硅烷等苯乙烯基硅烷系;N-β-(N-乙烯基苄氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等阳离子性硅烷系;[3-(三甲氧基硅烷基)丙基]丁二酸酐等酸酐系;苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、二乙氧基甲基苯基硅烷、及对甲苯基三甲氧基硅烷等苯基硅烷系;三甲氧基(1-萘基)硅烷等芳基硅烷系。这些硅烷偶合剂也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0316] 在本实施方式的树脂组合物中,相对于马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,硅烷偶合剂的含量通常为0.1质量份~10质量份。

[0317] 作为湿润分散剂,只要是在涂料用途中使用的分散稳定剂,则并无特别限定。作为具体例,可列举:日本毕克化学(BYK Chemie Japan)(股)制造的迪斯帕毕克(DISPERBYK)(注册商标)-110(商品名)、111(商品名)、118(商品名)、180(商品名)、161(商品名)、毕克(BYK)(注册商标)-W996(商品名)、W9010(商品名)、W903(商品名)等湿润分散剂。这些湿润分散剂也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0318] 在本实施方式的树脂组合物中,相对于马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,湿润分散剂的含量通常为0.1质量份~10质量份。

[0319] (硬化促进剂)

[0320] 在本实施方式的树脂组合物中,为了视需要适当调节硬化速度,优选为包含硬化促进剂。作为硬化促进剂,可使用氰酸酯化合物等一般用作硬化促进剂的化合物。作为硬化促进剂,例如可列举:辛酸锌、环烷酸锌、环烷酸钴、环烷酸铜、乙酰基丙酮铁、辛酸镍、及辛酸锰等有机金属盐类;苯酚、二甲酚、甲酚、间苯二酚、儿茶酚、辛基酚、及壬基酚等酚化合物;1-丁醇、及2-乙基己醇等醇类;2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、及2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑等咪唑类及这些咪唑类的羧酸或其酸酐类的加成物等衍生物;二氰二胺、苄基二甲基胺、及4-甲基-N,N-二甲基苄基胺等胺类;膦系化合物、氧化膦系化合物、膦盐系化合物、及二膦系化合物等磷化合物;环氧-咪唑加成物系化合物;过氧化苯甲酰、对氯过氧化苯甲酰、二-叔丁基过氧化物、过氧化碳酸二异丙酯、及过氧化碳酸二-2-乙基己酯等过氧化物;2,2'-偶氮双异丁腈(以下,也称为“AIBN(azobisisobutyronitrile)”)等偶氮化合物。这些硬化促进剂也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0321] 在本实施方式的树脂组合物中,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,硬化促进剂的含量通常为0.1质量份~20质量份。

[0322] (有机溶剂)

[0323] 在本实施方式的树脂组合物中,视需要可包含有机溶剂。若使用有机溶剂,则可调整树脂组合物的制备时的粘度。关于有机溶剂的种类,只要能够溶解树脂组合物中的树脂的一部分或全部,则并无特别限定。作为有机溶剂,例如可列举:丙酮、甲基乙基酮、及甲基异丁基酮等酮类;环戊酮及环己酮等脂环式酮类;丙二醇单甲醚、及丙二醇单甲醚乙酸酯等溶纤剂系溶媒;乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯、及 $\gamma$ -丁内酯等酯系溶媒;二甲基乙酰胺、及二甲基甲酰胺等酰胺类等极性溶剂类;甲苯、二甲苯、及苯甲醚等芳香族烃等无极性溶剂。

[0324] 这些有机溶剂也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0325] (其他成分)

[0326] 在本实施方式的树脂组合物中,在无损本实施方式的特性的范围内,也能够并用至今未列举的热硬化性树脂、热塑性树脂、及其寡聚物、以及弹性体等各种高分子化合物;至今未列举的阻燃性的化合物;添加剂等。这些若为一般使用者,则并无特别限定。例如,阻燃性的化合物可列举三聚氰胺、苯并胍胺等含氮的化合物、含噁嗪环的化合物、及磷系化合物的磷酸酯化合物、芳香族缩合磷酸酯、含卤素缩合磷酸酯等。作为添加剂,可列举:紫外线吸收剂、抗氧化剂、荧光增白剂、光增感剂、染料、颜料、增粘剂、润滑剂、消泡剂、表面调整剂、光泽剂、聚合抑制剂、热硬化促进剂等。这些成分也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0327] 在本实施方式的树脂组合物中,相对于双马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)及光硬化引发剂(C)的合计100质量份,其他成分的含量通常分别为0.1质量份~10质量份。

[0328] (树脂组合物的制造方法)

[0329] 本实施方式的树脂组合物通过将双马来酰亚胺化合物(A)、树脂或化合物(B)、光硬化引发剂(C)、与视需要的填充材(D)、其他树脂、其他化合物、及添加剂等适当混合来制备。树脂组合物可适宜地用作制作后述本实施方式的树脂片材时的清漆。再者,清漆的制备中使用的有机溶媒并无特别限定,其具体例如上所述。

[0330] 树脂组合物的制造方法例如可列举将上述各成分依次调配至溶剂中并充分搅拌的方法。树脂组合物的光硬化性优异,由树脂组合物获得的硬化物的耐热性、热稳定性、及绝缘可靠性优异。

[0331] 在制造树脂组合物时,视需要可进行用于使各成分均匀地溶解或分散的已知的处理(搅拌、混合、混练处理等)。具体而言,通过使用附设了具有恰当的搅拌能力的搅拌机的搅拌槽进行搅拌分散处理,可提高树脂组合物中的各成分的分散性。搅拌、混合、混练处理例如可使用超声波均质机等以分散为目的的搅拌装置、三辊、球磨机、珠磨机、砂磨机等以混合为目的的装置、以及公转或自转型的混合装置等已知的装置适当进行。另外,在制备树脂组合物时,视需要可使用有机溶剂。关于有机溶剂的种类,只要能够溶解树脂组合物中的树脂,则并无特别限定,其具体例如上所述。

[0332] 树脂组合物可适宜地用作制作后述本实施方式的树脂片材时的清漆。清漆可通过已知的方法获得。例如,清漆可通过以下方式获得:相对于本实施方式的树脂组合物中的除有机溶媒以外的成分100质量份,加入有机溶剂10质量份~900质量份,并进行所述已知的混合处理(搅拌、混练处理等)。

[0333] [用途]

[0334] 树脂组合物可优选地用于需要绝缘可靠性的树脂组合物的用途。作为用途,例如可用于感光性膜、带支撑体的感光性膜、预浸体、树脂片材、电路基板(层叠板用途、多层印刷配线板用途等)、阻焊剂、底部填充(underfill)材、粘晶材、半导体密封材、孔填埋树脂、及零件埋入树脂等。这些中,树脂组合物由于光硬化性、耐热性及热稳定性优异,因此可适宜地用作多层印刷配线板的绝缘层用途、或阻焊剂用途。

[0335] [硬化物]

[0336] 硬化物是使本实施方式的树脂组合物硬化而成。硬化物例如可通过使树脂组合物熔融或溶解于溶媒后流入模具内、并使用光在通常的条件下使其硬化而获得。关于光的波长区域,优选为在通过光聚合引发剂等有效率地进行硬化的100nm~500nm的范围内加以硬化。

[0337] [树脂片材]

[0338] 本实施方式的树脂片材是具有支撑体、以及配置于支撑体的单面或两面的树脂层且树脂层包含树脂组合物的、带支撑体的树脂片材。可将树脂组合物涂布于支撑体上并进行干燥来制造树脂片材。树脂片材中的树脂层具有优异的耐热性、热稳定性及绝缘可靠性。

[0339] 支撑体可使用已知的支撑体,但优选为树脂膜。作为树脂膜,例如可列举:聚酰亚胺膜、聚酰胺膜、聚酯膜、聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)膜、聚对苯二甲酸丁二酯(polybutylene terephthalate, PBT)膜、聚丙烯(polypropylene, PP)膜、聚乙烯(polyethylene, PE)膜、聚萘二甲酸乙二酯膜、聚乙烯基醇膜、及三乙酰基乙酸酯膜等。这些中,优选为PET膜。

[0340] 为了容易从树脂层剥离,树脂膜优选为在表面涂布剥离剂。树脂膜的厚度优选为5 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 的范围,更优选为10 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 的范围。若所述厚度小于5 $\mu\text{m}$ ,则有在显影前进行支撑体剥离时支撑体容易破裂的倾向,若厚度超过100 $\mu\text{m}$ ,则有从支撑体上曝光时的分辨率降低的倾向。

[0341] 另外,为了减少曝光时的光散射,树脂膜优选为透明性优异的膜。

[0342] 进而,在本实施方式的树脂片材中,其树脂层也可由保护膜保护。

[0343] 通过利用保护膜保护树脂层侧,可防止在树脂层表面附着灰尘等或产生损伤。作为保护膜,可使用由与树脂膜同样的材料构成的膜。保护膜的厚度优选为1 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 的范围,更优选为5 $\mu\text{m}$ ~40 $\mu\text{m}$ 的范围。在厚度小于1 $\mu\text{m}$ 时,处于保护膜的操作性降低的倾向,若超过50 $\mu\text{m}$ ,则处于廉价性变差的倾向。再者,保护膜优选为相对于树脂层与支撑体的接着力,树脂层与保护膜的接着力较小。

[0344] 本实施方式的树脂片材的制造方法例如可列举以下方法等:将本实施方式的树脂组合物涂布于PET膜等支撑体,通过干燥来去除有机溶剂,由此制造树脂片材。

[0345] 关于涂布方法,例如可通过使用辊涂机、逗点涂布机、凹版涂布机、模涂机、棒涂机、唇涂布机、刮刀涂布机、及挤压涂布机等的方法进行。干燥例如可通过在60 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中加热1分钟~60分钟的方法等进行。

[0346] 关于树脂层中残存的有机溶剂量,就防止在后续的工序中有机溶剂扩散的观点而言,相对于树脂层的总质量,优选为设为5质量%以下。就提高操作性的观点而言,树脂层的厚度优选为设为1 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 。

[0347] 树脂片材可优选地用作多层印刷配线板的绝缘层的制造用途。

[0348] [多层印刷配线板]

[0349] 本实施方式的多层印刷配线板具有绝缘层、以及形成于绝缘层的单面或两面的导体层,且绝缘层包含树脂组合物。例如也可将一片以上的树脂片材重叠并进行硬化而获得绝缘层。绝缘层与导体层各自的层叠数并无特别限定,可根据目标用途适当设定层叠数。另外,绝缘层与导体层的顺序也无特别限定。作为导体层,可为用于各种印刷配线板材料的金属箔,例如可列举铜及铝等的金属箔。作为铜的金属箔,可列举轧制铜箔及电解铜箔等铜箔。导体层的厚度通常为 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。具体而言,可通过以下的方法制造。

[0350] (层压工序)

[0351] 在层压工序中,使用真空层压机将树脂片材的树脂层侧层压于电路基板的单面或两面。作为电路板,例如可列举:玻璃环氧基板、金属基板、陶瓷基板、硅基板、半导体密封树脂基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、双马来酰亚胺-三嗪(bismaleimide triazine,BT)树脂基板、及热硬化型聚苯醚基板等。再者,所谓电路板是指在基板的单面或两面形成有进行了图案加工的导体层(电路)的基板。另外,在将导体层与绝缘层交替层叠而成的多层印刷配线板中,多层印刷配线板的最外层的单面或两面成为进行了图案加工的导体层(电路)的基板也包含于电路板中。再者,层叠于所述多层印刷配线板的绝缘层可为将本实施方式的树脂片材重叠一片以上并进行硬化而获得的绝缘层,也可为将本实施方式的树脂片材与不同于本实施方式的树脂片材的已知的树脂片材分别重叠一片以上而获得的绝缘层。再者,本实施方式的树脂片材与不同于本实施方式的树脂片材的已知的树脂片材的重叠方法并无特别限定。在导体层表面,也可通过黑化处理和/或铜蚀刻等预先实施粗糙化处理。在层压工序中,在树脂片材具有保护膜的情况下,在将保护膜剥离去除后视需要对树脂片材及电路板进行预加热,且将树脂片材的树脂层一边加压及加热一边压接于电路板。在本实施方式中,可适宜地使用通过真空层压法在减压下将树脂片材的树脂层层压于电路板的方法。

[0352] 关于层压工序的条件,例如优选为将压接温度(层压温度)设为 $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、将压接压力设为 $1\text{kgf}/\text{cm}^2\sim 15\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、将压接时间设为5秒 $\sim 300$ 秒、将空气压设为20mmHg以下的减压下进行层压。另外,层压工序可为批次式,也可为使用辊的连续式。真空层压法可使用市售的真空层压器进行。作为市售的真空层压机,例如可列举日矿材料(Nikko Materials)(股)制造的两阶段增建层压机(2stage build-up laminator)(商品名)等。

[0353] (曝光工序)

[0354] 在曝光工序中,在通过层压工序而在电路基板上设置了树脂层后,向树脂层的规定部分照射作为光源的活性能量线,使照射部的树脂层硬化。

[0355] 照射可经由掩模图案,也可使用直接照射的直接描绘法。作为活性能量线,例如可列举:紫外线、可见光线、电子束、及X射线等。作为活性能量线的波长,例如为200nm $\sim 600$ nm的范围。在使用紫外线的情况下,其照射量大致为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。另外,在使用步进机曝光法制造具有高密度且高精细的配线形成(图案)的印刷配线板时,作为活性能量线,例如优选为使用包含波长365nm(i射线)的活性能量线。在使用包含波长365nm(i射线)的活性能量线的情况下,其照射量大致为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。在使用直接描绘曝光法制造具有高密度且高精细的配线形成(图案)的印刷配线板时,作为活性能量线,例如优选为使

用包含波长405nm(h射线)的活性能量线。在使用包含波长405nm(h射线)的活性能量线的情况下,其照射量大致为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0356] 经由掩模图案的曝光方法有使掩模图案与多层印刷配线板密接而进行的接触曝光法、以及不密接而使用平行光线进行曝光的非接触曝光法,使用哪一方法均可。另外,在树脂层上存在支撑体的情况下,可从支撑体上曝光,也可在将支撑体剥离后曝光。

[0357] (显影工序)

[0358] 在本实施方式中,视需要也可包括显影工序。

[0359] 即,在树脂层上不存在支撑体的情况下,曝光工序后,通过湿式显影将未光硬化的部分(未曝光部)去除而进行显影,由此可形成绝缘层的图案。另外,在树脂层上存在支撑体的情况下,在曝光工序后,在将所述支撑体去除后通过湿式显影将未光硬化的部分(未曝光部)去除而进行显影,由此可形成绝缘层的图案。

[0360] 在湿式显影的情况下,作为显影液,只要是将未曝光部分选择性地溶出的显影液,则并无特别限定。例如可使用环己酮、环戊酮、及 $\gamma$ -丁内酯等有机溶媒;四甲基氢氧化铵水溶液、碳酸钠水溶液、碳酸钾水溶液、氢氧化钠水溶液、及氢氧化钾水溶液等碱性显影液。这些显影液也能够单独使用一种或适当混合使用两种以上。

[0361] 另外,作为显影方法,例如可通过浸渍、覆液、喷雾、摇动浸渍、刷洗、刮擦(scraping)等已知的方法进行。在图案形成中,视需要也可并用这些显影方法。另外,作为显影方法,使用高压喷雾时会进一步提高分辨率,因此适宜。作为采用喷雾方式时的喷雾压力,优选为 $0.02\text{MPa}\sim 0.5\text{MPa}$ 。

[0362] (后烘烤工序)

[0363] 在曝光工序结束后、或显影工序结束后进行后烘烤工序,形成绝缘层(硬化物)。作为后烘烤工序,可列举利用高压水银灯的紫外线照射工序、利用洁净烘箱的加热工序等,也能够并用这些工序。在照射紫外线的情况下,可视需要调整其照射量,例如可以 $50\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右的照射量进行照射。另外,加热的条件可视需要适当选择,但优选为在 $150^\circ\text{C}\sim 220^\circ\text{C}$ 且20分钟 $\sim$ 180分钟的范围、更优选为在 $160^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 且30分钟 $\sim$ 150分钟的范围选择。

[0364] (导体层形成工序)

[0365] 在形成绝缘层(硬化物)后,通过干式镀敷在绝缘层表面形成导体层。作为干式镀敷,可使用蒸镀法、溅射法、离子镀敷法等已知的方法。蒸镀法(真空蒸镀法)例如是将多层印刷配线板放入真空容器内而将金属加热蒸发,由此可在绝缘层上形成金属膜。溅射法例如是也将多层印刷配线板放入真空容器内,导入氩等惰性气体并施加直流电压,使离子化的惰性气体与靶金属碰撞,利用敲击出的金属而可在绝缘层上形成金属膜。

[0366] 继而,通过无电解镀敷或电解镀敷等形成导体层。作为之后的图案形成的方法,例如可使用减成(subtractive)法、半加成(semi-additive)法等。

[0367] [密封用材料]

[0368] 本实施方式的密封用材料包含本实施方式的树脂组合物。作为密封用材料的制造方法,可适当应用一般已知的方法,并无特别限定。例如,可通过使用已知的混合器将本实施方式的树脂组合物与密封材料用途中一般使用的各种已知的添加剂或溶媒等混合来制造密封用材料。再者,混合时,本实施方式的马来酰亚胺化合物、各种添加剂、溶媒的添加方

法可适当应用一般已知的方法,并无特别限定。

[0369] [纤维加强复合材料]

[0370] 本实施方式的纤维加强复合材料包含本实施方式的树脂组合物以及加强纤维。作为加强纤维,可使用一般已知的加强纤维,并无特别限定。例如可列举:E玻璃、D玻璃、L玻璃、S玻璃、T玻璃、Q玻璃、UN玻璃、NE玻璃、球状玻璃等玻璃纤维;碳纤维;聚芳酰胺纤维;硼纤维;聚对亚苯基苯并二噁唑(poly-p-phenylene benzobisoxazole,PBO)纤维;高强度聚乙烯纤维;氧化铝纤维;碳化硅纤维。关于加强纤维的形态及排列,并无特别限定,可从织物、不织布、毡、针织物、丝带、单向股线、粗纱、及短切材等中适当选择。另外,作为加强纤维的形态,也可应用预成形体(将包含加强纤维的织物基布层叠而成者或利用缝线将其缝合一体化而成者、或者立体织物或编织物等纤维结构物)。

[0371] 作为这些纤维加强复合材料的制造方法,可适当应用一般已知的方法,并无特别限定。例如可列举液态复材成型(liquid composite molding)法、树脂膜浸渍(resin film infusion)法、绕线(filament winding)法、手层叠(hand lay-up)法、及拉挤(pultrusion)法。这些中,作为液态复材成型法之一的树脂转注成形(resin transfer molding)法可将金属板、泡沫芯、蜂窝芯等预成形体以外的原材料预先设置于成形模内,因此能够应对各种用途,故可优选地用于以短时间大量生产形状相对较复杂的复合材料的情况。

[0372] [接着剂]

[0373] 本实施方式的接着剂包含本实施方式的树脂组合物。作为接着剂的制造方法,可适当应用一般已知的方法,并无特别限定。例如,可通过使用已知的混合器将本实施方式的树脂组合物与接着剂用途中一般使用的各种已知的添加剂或溶媒等进行混合来制造接着剂。再者,混合时,本实施方式的马来酰亚胺化合物、各种添加剂、溶媒的添加方法可适当应用一般已知的方法,并无特别限定。

[0374] [半导体装置]

[0375] 本实施方式的半导体装置包含树脂组合物。具体而言,可通过以下方法制造。可通过将半导体芯片安装于多层印刷配线板的导通部位来制造半导体装置。此处,所谓导通部位是指多层印刷配线板中的传递电性信号的部位,所述场所可为表面,也可为被埋入的部位。另外,半导体芯片只要是以半导体为材料的电性回路元件,则并无特别限定。

[0376] 只要半导体芯片有效地发挥功能,则制造半导体装置时的半导体芯片的安装方法并无特别限定。具体而言,可列举打线接合(wire bonding)安装方法、覆晶(flip chip)安装方法、利用无凸块增建层(bumpless build-up layer, BBUL)的安装方法、利用各向异性导电膜(anisotropic conductive film, ACF)的安装方法、及利用非导电性膜(non-conductive film, NCF)的安装方法等。

[0377] 另外,也可通过在半导体芯片或搭载有半导体芯片的基板形成包含树脂组合物的绝缘层来制造半导体装置。搭载有半导体芯片的基板的形状可为晶片状也可为面板状。形成所述绝缘层后可使用与多层印刷配线板同样的方法进行制造。

[0378] 实施例

[0379] 以下,使用实施例及比较例更具体地说明本实施方式。本实施方式不受以下实施例的任何限定。

[0380] 分子量的测定条件如下所述。

[0381] 机型:GPC东曹(TOSOH)HLC-8220GPC

[0382] 管柱:Super HZM-N

[0383] 洗脱液:四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF); 0.35ml/min、40℃

[0384] 检测器:示差折射计(refractive index, RI)

[0385] 分子量标准:聚苯乙烯

[0386] <双马来酰亚胺化合物的合成>

[0387] [合成例1]

[0388] 在配备有经氟树脂涂敷的搅拌棒的500ml圆底烧瓶中,投入100g的甲苯与33g的N-甲基吡咯烷酮。接着,加入普瑞阿明(PRIAMINE)1075(日本禾大(Croda Japan)股份有限公司制造)80.2g(0.16mol),继而缓慢加入无水甲磺酸14.4g(0.16mol)而形成盐。搅拌大致10分钟而加以混合,继而向搅拌而成的混合物中缓慢加入4-(2,5-二氧四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二羧酸酐(22.5g,0.08mol)。在烧瓶中安装有迪安-斯塔克捕集器(Dean-Stark trap)与冷凝器。将混合物加热回流6小时,形成了胺末端的二酰亚胺。至此时,获得了来自所述缩合的生成水的理论量。反应混合物被冷却至室温以下,并向烧瓶中加入马来酸酐17.6g(0.19mol)。将混合物进一步回流8小时,获得期望量的生成水。冷却至室温后,进而向烧瓶中加入甲苯200ml。接着,利用水(100ml×三次)清洗稀释后的有机层,将盐及未反应的原料去除。然后,将溶剂在真空下去除,获得暗琥珀色液状的双马来酰亚胺化合物104g(产率93%, $M_w=3,700$ )(A-1)。

[0389] [比较合成例1]

[0390] 在配备有经氟树脂涂敷的搅拌棒的500ml圆底烧瓶中,投入110g的甲苯与36g的N-甲基吡咯烷酮。接着,加入普瑞阿明(PRIAMINE)1075(日本禾大(Croda Japan)股份有限公司制造)90.5g(0.17mol),继而缓慢加入无水甲磺酸16.3g(0.17mol)而形成盐。搅拌大致10分钟而加以混合,继而向搅拌而成的混合物中缓慢加入1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐(18.9g,0.08mol)。在烧瓶中安装有迪安-斯塔克捕集器与冷凝器。将混合物加热回流6小时,形成了胺末端的二酰亚胺。至此时,获得了来自所述缩合的生成水的理论量。反应混合物被冷却至室温以下,并向烧瓶中加入马来酸酐19.9g(0.20mol)。将混合物进一步回流8小时,获得期望量的生成水。冷却至室温后,进而向烧瓶中加入甲苯200ml。接着,利用水(100ml×三次)清洗稀释后的有机层,将盐及未反应的原料去除。然后,将溶剂在真空下去除,获得琥珀色蜡状的双马来酰亚胺化合物110g(产率93%, $M_w=3,000$ )(A'-3)。

[0391] <氰酸酯化合物的合成>

[0392] [合成例2]

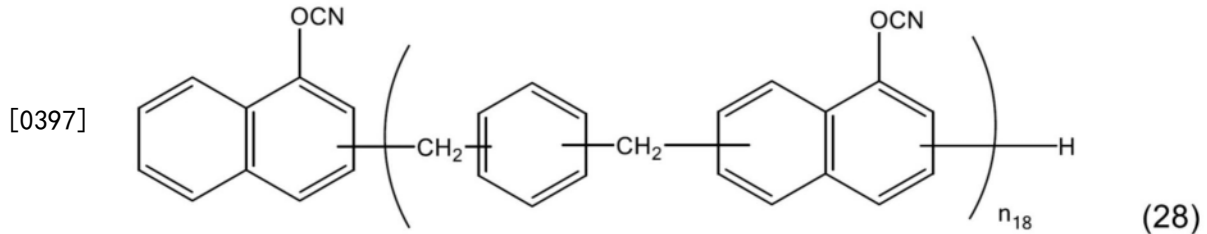
[0393] 使 $\alpha$ -萘酚芳烷基型酚树脂(包含新日铁化学(股)制造的SN495V(商品名)、OH基当量:236g/eq.、萘酚芳烷基的重复单元数n为1~5的 $\alpha$ -萘酚芳烷基型酚树脂)0.47mol(OH基换算)溶解于氯仿500mL中,向所述溶液中添加三乙基胺0.7mol(溶液1)。

[0394] 一边将温度保持于-10℃,一边历时1.5小时对0.93mol的氯化氰的氯仿溶液300g滴加溶液1,滴加结束后,搅拌30分钟。

[0395] 然后,进而向反应器内滴加0.1mol的三乙基胺与氯仿30g的混合溶液,搅拌30分钟而使反应结束。将副生的三乙基胺的盐酸盐从反应液中过滤分离后,利用0.1N盐酸500mL清

洗所得的滤液,然后利用水500mL重复进行四次清洗。对其利用硫酸钠进行干燥后,在75℃下蒸发,进而在90℃下进行减压脱气,由此获得褐色固体的 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯树脂(包含SNCN、式(28)、 $n_{18}$ 为1~4的 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯树脂)(B-2)。利用红外吸收光谱对所得的 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯树脂进行了分析,结果确认到 $2264\text{cm}^{-1}$ 附近的氰酸酯基的吸收。

[0396] [化32]



[0398] <具有乙烯性不饱和基的化合物的合成>

[0399] [合成例3]

[0400] 向安装有温度计、冷却管、搅拌机的烧瓶中加入XD-1000(日本化药(股)制造,软化点 $74.8^\circ\text{C}$ ,环氧当量 $255\text{g}/\text{eq.}$ ) 225g、丙烯酸72.1g、作为催化剂的三苯基磷3g、使固体成分含量成为80%的作为溶剂的丙二醇单甲醚单乙酸酯,在 $100^\circ\text{C}$ 下反应24小时,获得作为反应中间物的环氧羧酸酯化合物溶液。

[0401] 继而,向所得的反应性环氧羧酸酯化合物溶液中放入作为多元酸酐的1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐(1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride,THPA)(商品名:理化西多(Rikacid)TH,新日本理化(股)制造)140g、使固体成分含量成为65%的作为溶剂的丙二醇单甲醚单乙酸酯,在 $100^\circ\text{C}$ 下反应6小时,获得具有乙烯性不饱和基的化合物(B-6)。所得的具有乙烯性不饱和基的化合物(B-6)的固体成分酸价(AV: $\text{mgKOH}/\text{g}$ )为110。

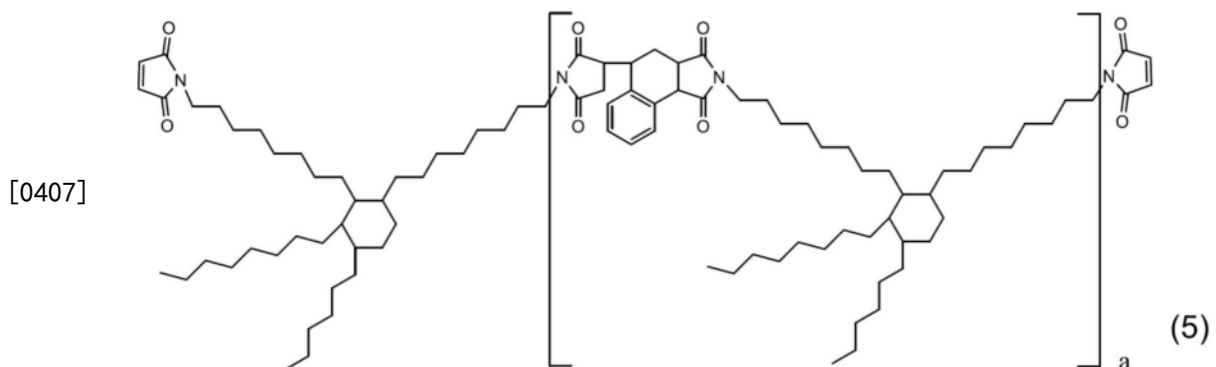
[0402] 示出本实施例中使用的材料。

[0403] <(A)双马来酰亚胺化合物>

[0404] (A-1)包含通式(1)所表示的结构单元且在分子链的两末端包含马来酰亚胺基的双马来酰亚胺树脂

[0405] 合成例1的双马来酰亚胺树脂A-1(下述式(3)所表示的化合物, $25^\circ\text{C}$ 下为高粘度液体)

[0406] [化33]



[0408] 式(5)中, $a$ 表示1~10的整数。就获得更适宜的粘度、更能够控制清漆粘度上升的方面而言, $a$ 优选为1~6的整数。

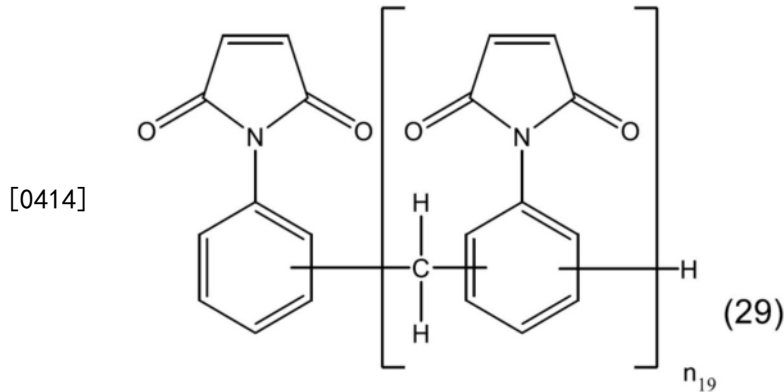
[0409] < (A') 不满足通式(1)的双马来酰亚胺化合物 >

[0410] (A'-1) BMI-2300 (聚苯基甲烷马来酰亚胺、下述式(29)所表示的化合物,大和化成(股)制造,25°C下为固体)

[0411] (A'-2) BMI-3000 (下述式(14)所表示的化合物,人工分子公司 (DESIGNER MOLECULES Inc.) 制造,25°C下为固体)

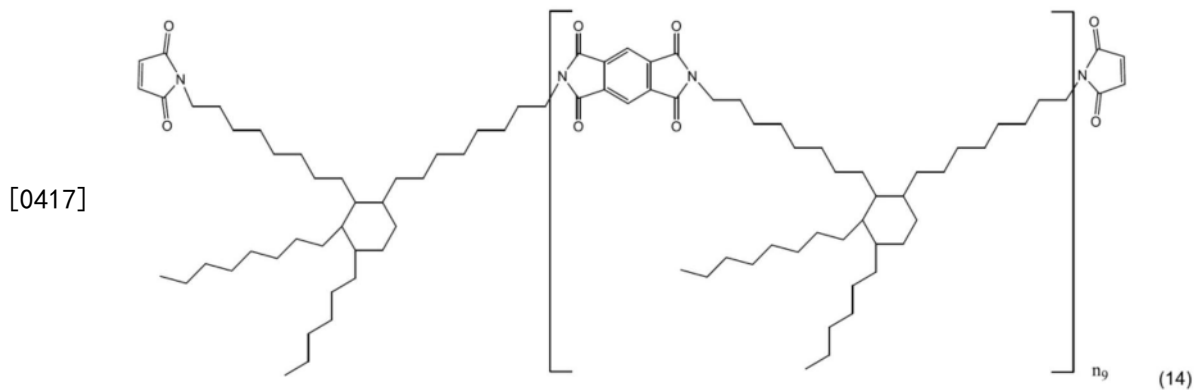
[0412] (A'-3) 比较合成例1 (下述式(30)所表示的化合物,25°C下为液状)

[0413] [化34]



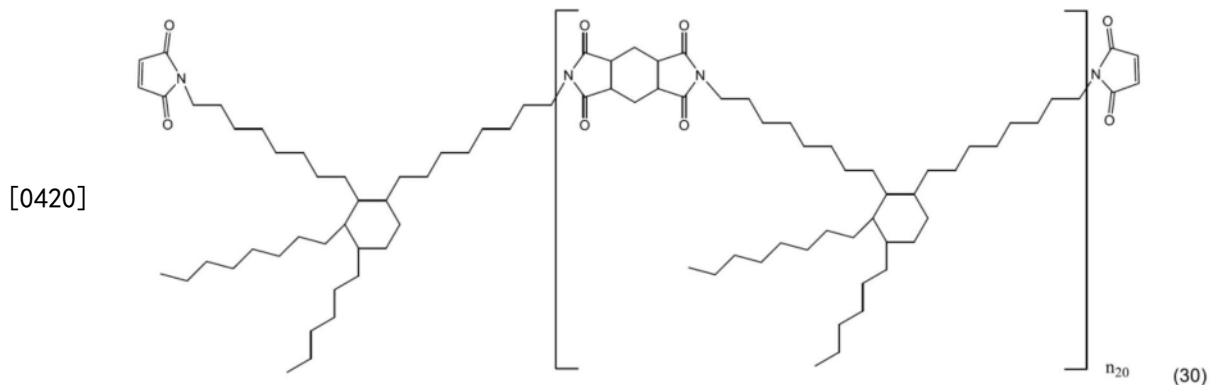
[0415] 所述式(29)中, $n_{19}$ 表示1以上的整数,优选为表示1~10的整数,更优选为表示1~5的整数。

[0416] [化35]



[0418] 所述式(14)中, $n_9$ 表示1以上的整数,优选为表示1~10的整数。

[0419] [化36]



[0421] 所述式(30)中, $n_{20}$ 表示1以上的整数,优选为表示1~6的整数。

[0422] < (B) 树脂或化合物 >

[0423] (B-1) 作为双马来酰亚胺树脂的MIR-5000(下述式(31)所表示的化合物,日本化药(股)制造,25℃下为固体)

[0424] (B-2) 合成例2中所得的 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯树脂(SNCN, 氰酸酯树脂)

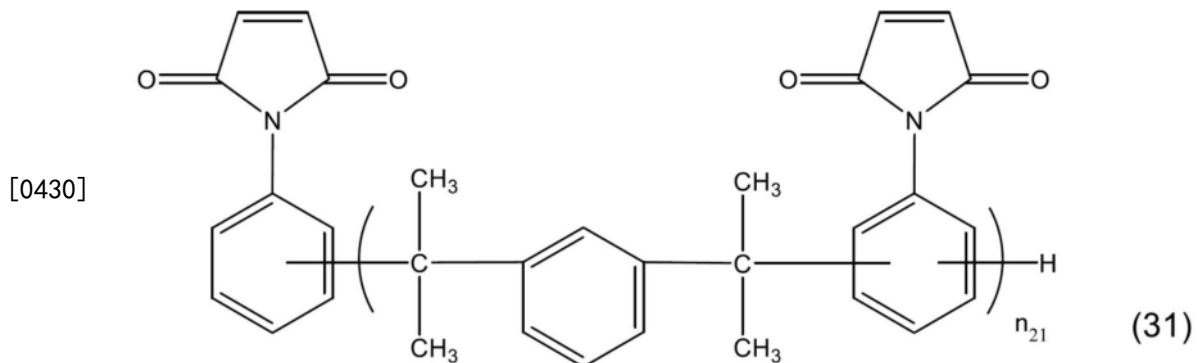
[0425] (B-3) P-d型苯并噁嗪化合物(四国化成工业(股)制造,3,3'-(亚甲基-1,4-二亚苯基)双(3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪),苯并噁嗪化合物)

[0426] (B-4) 联苯基芳烷基型环氧树脂(日本化药(股)制造的NC-3000H(商品名),环氧树脂)

[0427] (B-5) 碳二亚胺化合物(日清纺化学(股)制造的卡保迪来(Carbodilite)B-01(商品名))

[0428] (B-6) 合成例3中所得的酸改性二环戊二烯苯酚型环氧丙烯酸酯化合物(日本化药(股)制造的卡亚拉得(KAYARAD)(注册商标)ZXR-1889H(商品名),具有乙烯性不饱和基的化合物)

[0429] [化37]



[0431] 所述式(31)中, $n_{21}$ 表示1~10的整数。

[0432] < (C) 光聚合引发剂 >

[0433] (C-1) 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)819(商品名))

[0434] (C-2) 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1(IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)369(商品名))

[0435] (C-3) 2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮(IGM树脂(IGM Resins)公司制造的欧米拉得(Omnirad)(注册商标)907(商品名))

[0436] < 树脂组合物的评价 >

[0437] 对实施例1~实施例8及比较例1~比较例3的树脂组合物进行以下所示的评价。将其结果汇总示于表1中。

[0438] [灵敏度]

[0439] 利用涂敷器(applicator)将实施例1~实施例8及比较例1~比较例3中所得的感光性树脂组合物涂布于贴铜层叠板(住友培科(Sumitomo Bakelite)(股)ELC4762)上,在温度80℃下加热30分钟,形成膜厚20 $\mu$ m的涂膜。继而,使用能够照射包含波长405nm(h射线)的活性能量线的光源(牛尾(USHIO)(股)制造的超高压水银灯USH-500BY1(商品名)),且使用21阶阶段式曝光表,以显影后的残存级数为7级的曝光量利用投影曝光机进行曝光。

[0440] 按照以下基准对灵敏度进行评价,将评价结果示于表1中。

[0441] [评价基准]

[0442] ◎:曝光量小于 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 且残存7级

[0443] ○:曝光量为 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 且残存7级

[0444] △:曝光量为 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 且残存7级

[0445] ×:即便曝光量为 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上也未硬化

[0446] [拉伸弹性系数]

[0447] 首先,使用涂敷器将各实施例及比较例中获得的感光性树脂组合物涂布于厚度 $12\mu\text{m}$ 的超低粗糙度电解铜箔(CF-T4X-SV(商品名),福田金属箔粉工业股份有限公司制造)上后,在温度 $80^\circ\text{C}$ 下干燥30分钟,在铜箔上形成膜状感光性树脂组合物。调整感光性树脂组合物的涂布厚度,以使干燥后的膜状感光性树脂组合物的膜厚成为 $20\mu\text{m}$ 。使用能够照射包含波长 $405\text{nm}$ (h射线)的活性能量线的光源(牛尾(USHIO)(股)制造的超高压水银灯500W多光(MultiLight)(商品名)),以曝光量 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 对所述膜状感光性树脂组合物进行曝光,继而,在温度 $180^\circ\text{C}$ 下进行60分钟加热而使其硬化后,通过蚀刻将铜箔去除,由此获得硬化膜。

[0448] 继而,将所得的硬化膜切断为 $6\text{cm}\times 5\text{mm}$ 的试验片,通过拉伸试验机(商品名“RTG-1201”A&D股份有限公司制造),在 $25^\circ\text{C}$ 下以 $5\text{mm}/\text{min}$ 的速度测定拉伸弹性系数(MPa)与断裂伸长率(%)。

[0449] [介电特性]

[0450] 通过蚀刻将铜箔层叠体的铜箔去除,在 $130^\circ\text{C}$ 下干燥30分钟后,将树脂膜的硬化物切断而制作 $10\text{cm}\times 5\text{cm}$ 的试验片。通过空腔谐振器法介电常数测定装置(AET股份有限公司制造),对所得的试验片测定 $10\text{GHz}$ 下的相对介电常数及介电损耗角正切。测定后,将试验片浸渍于水中吸水达24小时后,从水中取出并擦去水分,在 $25^\circ\text{C}$ 、30%的环境中放置一天后,再次测定 $10\text{GHz}$ 下的相对介电常数及介电损耗角正切。

[0451] [玻璃化温度]

[0452] 通过蚀刻将铜箔层叠体的两面的铜箔去除,在 $130^\circ\text{C}$ 下干燥30分钟后,将树脂膜的硬化物切断而制作 $5\text{cm}\times 5\text{mm}$ 的试验片。利用动态粘弹性试验机(动态机械分析仪(dynamic mechanical analyzer,DMA):商品名“RSA-G2”,TA仪器(TA Instruments)制造)对所得的试验片进行测定,求出 $\tan\delta$ 为最大值时的温度作为玻璃化温度。

[0453] [吸水率]

[0454] 通过蚀刻将铜箔层叠体的两面的铜箔去除,在 $130^\circ\text{C}$ 下干燥30分钟后,将树脂膜的硬化物切断而制作 $10\text{cm}\times 5\text{cm}$ 的试验片。将所得的试验片浸渍于水中吸水达24小时后,从水中取出并擦去水分后,将试验片的重量增加率作为吸水率。

[0455] [高加速应力试验(High Accelerated Stress Test,HAST)耐受性]

[0456] 通过网版印刷法,将各组合物以成为 $25\mu\text{m}$ 的厚度的方式涂布于形成有 $L/S=100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ 的梳型图案的埃斯帕奈斯M系列(ESPANEX M series)(新日铁化学制造:基底酰亚胺厚度 $25\mu\text{m}$  Cu厚度 $18\mu\text{m}$ )上,利用 $80^\circ\text{C}$ 的热风干燥机将涂膜干燥60分钟。继而,将阿福莱库斯(AFREX)(等级(Grade):25N NT)(AGC股份有限公司制造)被覆于树脂面,在 $220^\circ\text{C}$ 下加热2小时,由此获得HAST评价用的试验基板。对所得的基板的电极部分利用焊料进行配线连接,放置于 $130^\circ\text{C}$ 、85%RH的环境下并施加 $100\text{V}$ 的电压,测定直至电阻值成为 $1\times 10^8\Omega$ 以下的时

间。

[0457] ○•• 300小时以上

[0458] △•• 30小时~300小时

[0459] ×•• 30小时以下

[0460] [表1]

[0461]

成分	材料	实施例								比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
双马来酰亚胺化合物(A)	A-1	85	85	85	85	85	85	85	85			
	A'-1									85		
	A'-2										85	
	A'-3											85
树脂或化合物(B)	B-1 双马来酰亚胺化合物	10							10	10	10	10
	B-2 氰酸酯树脂		10									
	B-3 苯并噁嗪化合物			10								
	B-4 环氧树脂				10							
	B-5 碳二酰亚胺化合物					10						
	B-6 具有乙烯性不饱和基的化合物							10				
光聚合引发剂(C)	C-1 欧米拉得(Omnirad) 819	5	5	5	5	5	5			5	5	5
	C-2 欧米拉得(Omnirad) 369							5				
	C-3 欧米拉得(Omnirad) 907								5			
溶剂	甲苯	30	30	30	30	30	30	30	30			30
光硬化性	灵敏度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	× * 1	○	◎
介电特性	介电常数 Dk	2.2	2.3	2.3	2.4	2.3	2.5	2.2	2.2	- * 2	2.4	2.3
	介电损耗角正切 Df	0.0032	0.0034	0.0034	0.0043	0.0035	0.0044	0.0035	0.0036	- * 2	0.0035	0.0034
	吸水后介电常数 Dk	2.2	2.3	2.3	2.5	2.3	2.5	2.2	2.2	- * 2	2.4	2.3
	吸水后介电损耗角正切 Df	0.0033	0.0034	0.0035	0.0048	0.0035	0.0050	0.0037	0.0038	- * 2	0.0052	0.0054
机械物性	拉伸弹性系数 (MPa)	675	710	688	632	540	607	666	658	- * 2	520	470
	断裂点伸长率 (%)	72	68	69	70	73	71	67	66	- * 2	58	51
耐热性	Tg (°C)	111	114	110	96	92	98	108	106	- * 2	86	77
绝缘可靠性	吸水率 (%)	0.05	0.05	0.06	0.18	0.04	0.16	0.05	0.06	- * 2	0.34	0.23
	HAST 耐受性	○	○	○	○	○	○	○	○	- * 2	△	△

[0462] \* 1:即便在3000mJ/cm<sup>2</sup>曝光下也未获得硬化膜。

[0463] \* 2: 由于无法获得硬化膜, 因此未测定。

[0464] 如根据表1而明确, 根据本实施方式, 在利用包含波长200nm~600nm的活性能量线的任一光线进行曝光的情况下, 均能够良好地感光而进行光硬化。

[0465] 另外, 可确认到实施例1~实施例8的树脂组合物就其硬化物的特性而言, 介电特性低且吸水后的介电特性变化小, 为低弹性且高伸长率、高耐热且低吸水率, 具有优异的绝缘可靠性。

[0466] 产业上的可利用性

[0467] 本实施方式的树脂组合物由于光硬化性及碱显影性优异, 因此可有效用于工业中, 例如, 可用于感光性膜、带支撑体的感光性膜、预浸体、树脂片材、电路基板(层叠板用途、多层印刷配线板用途等)、阻焊剂、底部填充材、粘晶材、半导体密封材、孔填充树脂、零件埋入树脂、纤维加强复合材料等用途。