(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119677789 A
(43)申请公布日 2025.03.21

(21)申请号 202380058119.1
(22)申请日 2023.07.26
(30)优先权数据
2022-127086 2022.08.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/027332 2023.07.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/034398 JA 2024.02.15
(71)申请人 纳美仕有限公司
地址 日本新潟县
(72)发明人 吉田真树 黑川津与志
(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限责任公司 11290
专利代理师 孙雪 杨国强
(51)Int.Cl.
C08F 290/06(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

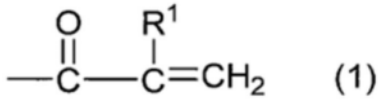
权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54)发明名称

树脂组合物、以及使用其的固化物、预浸料、印刷布线基板和高频用电子部件

(57)摘要

提供一种高频特性以及耐热可靠性优异的树脂组合物。所述树脂组合物包含:(A)在末端具有含碳碳双键的官能团的聚苯醚树脂,以及(B)在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。(其中,所述式(1)中,R^1表示氢原子或烷基。)



(1)

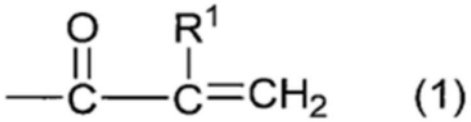
CN 119677789 A

1.一种树脂组合物,所述树脂组合物包含:

(A)在末端具有下述式(1)所示的基团的聚苯醚树脂,以及

(B)在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物,

[化1]

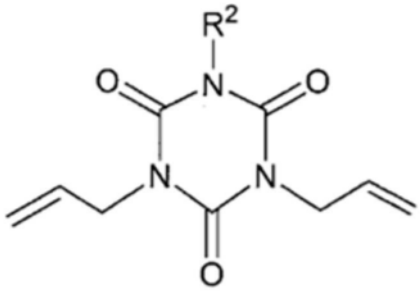


(1)

其中,所述式(1)中,R^1表示氢原子或烷基。

2.如权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述(B)成分为下述式(2)所表示的化合物,

[化2]



(2)

其中,所述式(2)中,R^2是碳原子数为4个～14个的烷基。

3.如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(C)数均分子量为30,000以上的热塑性树脂。

4.如权利要求3所述的树脂组合物,其中,所述(C)成分为在频率1GHz～100GHz的范围内具有小于0.005的介电损耗角正切(tanδ)的热塑性弹性体。

5.如权利要求3或4所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物在树脂成分的合计100质量份中包含20质量份～80质量份的所述(C)成分。

6.如权利要求1～5中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(D)无机填料。

7.如权利要求6所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物在树脂组合物中的不挥发成分100质量%中包含50质量%以上的所述(D)成分。

8.如权利要求7所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物在树脂组合物中的不挥发成分100质量%中包含60质量%～90质量%的所述(D)成分。

9.如权利要求1～8中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(E)固化催化剂。

10.如权利要求1～9中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂成分的合计100质量份,所述树脂组合物包含10质量份～50质量份的所述(A)成分。

11.如权利要求1～10中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂成分的合计100质量份,所述树脂组合物包含3质量份～40质量份的所述(B)成分。

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。

13.一种预浸料,所述预浸料使用有权利要求1～11中任一项所述的树脂组合物。

14.一种印刷布线基板,所述印刷布线基板具有由权利要求1～11中任一项所述的树脂

组合物构成的固化层。

15.一种高频用电子部件,所述高频用电子部件具有权利要求12所述的固化物。

树脂组合物、以及使用其的固化物、预浸料、印刷布线基板和高频用电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、以及使用其的固化物、预浸料、印刷布线基板和高频用电子部件。

背景技术

[0002] 近年来,对于智能型手机、平板电脑、通信基站等通信电子设备(电子基板),通信速度不断提高,5G通信网路的建设也在不断推进。随着这样的通信速度的提高,为了让用于通信电子设备的基板的电信号达到低损耗化,对材料的低介电化、基板的多层化高集成度的要求显著,为了实现该要求,使用了低介电的树脂基板、陶瓷基板、低介电的层间粘接剂等。

[0003] 作为高频用途的多层印刷布线板的粘接层、覆盖层、基板等中使用的材料,已知使用热固化性的聚苯醚(例如,参照专利文献1)。从反应性以及对溶剂的可溶性的观点出发,热固化性的聚苯醚优选低分子量化,并且优选乙烯基化合物(具有乙烯基的官能团)。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:国际公开第2008/018483号

发明内容

本发明所要解决的技术问题

[0005] 然而,本发明人等发现,使以乙烯基作为官能团的热固化性聚苯醚反应而得到的聚苯醚固化物,在高温下非常容易氧化劣化,在耐热可靠性方面存在介电损耗角正切(tanδ)的值发生大幅变动的问题。

[0006] 本发明是鉴于这样的现有技术所具有的问题点而完成的发明。本发明提供耐热可靠性优异(换言之,介电损耗角正切(tanδ)的变化率小)的树脂组合物。进一步地,本发明提供使用有这样的树脂组合物的固化物、预浸料、印刷布线基板以及高频用电子部件。

解决技术问题的技术手段

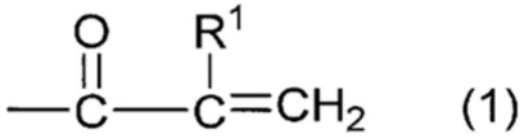
[0007] 根据本发明,提供以下所示的树脂组合物、固化物、预浸料、印刷布线基板以及高频用电子部件。

[0008] [1]一种树脂组合物,所述树脂组合物包含:

(A)在末端具有下述式(1)所示的基团的聚苯醚树脂,以及

(B)在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。

[0009] [化1]

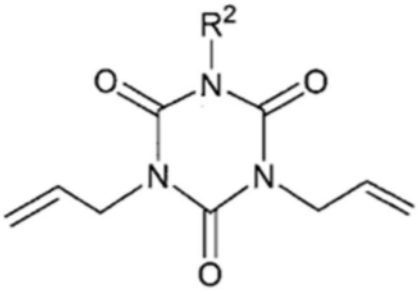


(1)

(其中,所述式(1)中,R^1表示氢原子或烷基。)

[0010] [2]如上述[1]所述的树脂组合物,其中,所述(B)成分为下述式(2)所表示的化合物。

[0011] [化2]



(2)

(其中,所述式(2)中,R^2是碳原子数为4个~14个的烷基。)

[0012] [3]如上述[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(C)数均分子量为30,000以上的热塑性树脂。

[0013] [4]如上述[3]所述的树脂组合物,其中,所述(C)成分为在频率1GHz~100GHz的范围内具有小于0.005的介电损耗角正切(tanδ)的热塑性弹性体。

[0014] [5]如上述[3]或[4]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物在树脂成分的合计100质量份中包含20质量份~80质量份的所述(C)成分。

[0015] [6]如上述[1]~[5]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(D)无机填料。

[0016] [7]如上述[6]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物在树脂组合物中的不挥发成分100质量%中包含50质量%以上的所述(D)成分。

[0017] [8]如上述[7]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物在树脂组合物中的不挥发成分100质量%中包含60质量%~90质量%的所述(D)成分。

[0018] [9]如上述[1]~[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(E)固化催化剂。

[0019] [10]如上述[1]~[9]中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂成分的合计100质量份,所述树脂组合物包含10质量份~50质量份的所述(A)成分。

[0020] [11]如上述[1]~[10]中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂成分的合计100质量份,所述树脂组合物包含3质量份~40质量份的所述(B)成分。

[0021] [12]一种上述[1]~[11]中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[0022] [13]一种预浸料,所述预浸料使用有上述[1]~[11]中任一项所述的树脂组合物。

[0023] [14]一种印刷布线基板,所述印刷布线基板具有由上述[1]~[11]中任一项所述的树脂组合物构成的固化层。

[0024] [15]一种高频用电子部件,所述高频用电子部件具有上述[12]所述的固化物。

有益效果

[0025] 本发明的树脂组合物具有耐热可靠性优异(换言之,介电损耗角正切(tanδ)的变化率小)的效果。进一步地,本发明的树脂组合物由于流动性也良好,因此对基板的埋入性良好,并且具有优异的成膜性。因此,本发明的树脂组合物能够适用于固化物、预浸料、印刷

布线基板以及高频用电子部件等。

[0026] 此外,本发明的固化物、预浸料、印刷布线基板以及高频用电子部件使用了上述的本发明的树脂组合物,具有介电特性优异、且耐热性和埋入性也优异的效果。

附图说明

[0027] [图1]是表示基板图案埋入性的评价中的图案化的平面图。

[图2]是在基板图案埋入性的评价中埋入性好时的照片实例。

[图3]是在基板图案埋入性的评价中埋入性差时的照片实例。

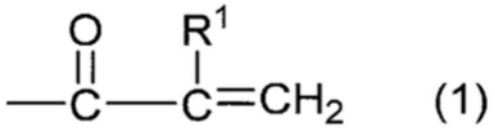
具体实施方式

[0028] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限定于以下的实施方式。因此,应理解的是,在不脱离本发明的主旨的范围内,基于本领域技术人员的常识,对以下的实施方式进行了适当变更、改良等的内容也属于本发明的范围。

[0029] [树脂组合物]

本发明的树脂组合物的一个实施方式是包含如下的树脂组合物:(A)在末端具有下述式(1)所示的基团的聚苯醚树脂,以及(B)在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。以下,有时将(A)在末端具有下述式(1)所示的基团的聚苯醚树脂称为(A)成分。同样地,有时将(B)在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物称为(B)成分。

[0030] [化3]



(1)

(其中,上述式(1)中,R^1表示氢原子或烷基。)

[0031] 本实施方式的树脂组合物的高频特性、耐热性以及耐热可靠性优异。另外,耐热可靠性优异是指耐热可靠性试验中的介电损耗角正切(tanδ)的变化小。例如,作为耐热可靠性优异的实例,可以举出在125℃的环境下放置1000小时后,与放置前相比,介电损耗角正切(tanδ)的变化率小。进一步地,本实施方式的树脂组合物由于流动性也良好,因此对基板的埋入性也良好。

[0032] 作为(A)成分的聚苯醚树脂,在其末端具有上述式(1)所示的基团,能够提高上述的耐热性以及耐热可靠性。本发明人等成功地开发出了介电特性优异且耐热性也优异的树脂组合物,作为高频用途的多层印刷布线板的粘接层、覆盖层、基板等中使用的树脂组合物(例如,日本专利特愿2021-149098号)。该树脂组合物是包含如下的树脂组合物:(A)在末端具有含碳碳双键的官能团的聚苯醚树脂,以及(B)在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。本发明人等对这样的树脂组合物进一步地深入研究后,结果发现,通过将用作(A)成分的聚苯醚树脂的末端设为特别是上述式(1)所示的基团,树脂组合物的耐热性以及耐热可靠性显著提高,从而完成了本发明。

[0033] 作为(B)成分的化合物如上所述,是在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基的化合物,能够降低树脂组合物的熔融粘度、提高对布线的埋入性。此外,作为(B)成分的化

合物通过具有2个烯丙基,能够得到极其良好的低介电特性。并且,本实施方式的树脂组合物通过使这样的(A)成分和(B)成分交联固化,能够得到高的耐热性和耐热可靠性。

[0034] 另外,本实施方式的树脂组合物除了上述的(A)成分和(B)成分以外,还可以包含(C)热塑性树脂、(D)无机填料、(E)固化催化剂等其它成分。以下,有时将上述的各成分适当地称为(C)成分~(E)成分。

[0035] [(A)成分]

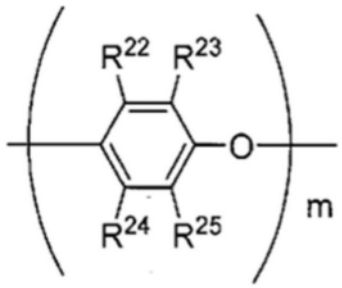
(A)成分是在末端具有上述式(1)所示的基团的聚苯醚树脂。(A)成分只要是在其末端具有上述式(1)所示的基团、且骨架中有聚苯醚,则没有特别限制。通过含有(A)成分,能够极其有效地提高耐热性和耐热可靠性。以下,有时将作为(A)成分的具有上述式(1)所示的基团的聚苯醚树脂称为改性聚苯醚。(A)成分的改性聚苯醚优选为热固化性树脂。

[0036] 上述式(1)中,R^1表示氢原子或烷基。此外,R^1的烷基例如优选碳原子数为1~3的烷基,更优选碳原子数为1的烷基。具体而言,可以举出甲基、乙基、丙基等。

[0037] 此外,作为式(1)所表示的基团,例如,可以举出丙烯酸酯基以及甲基丙烯酸酯基等。

[0038] 此外,具有式(1)所示的基团的改性聚苯醚在分子中具有聚苯醚链,例如,优选在分子中具有下述结构式(3)所表示的重复单元。

[0039] [化4]



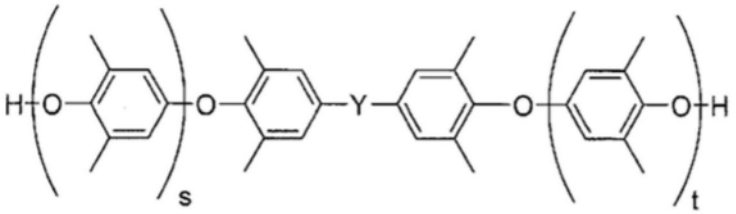
(3)

[0040] 在上述结构式(3)中,m表示1~50。此外,R^{22}~R^{25}各自独立,可以相互相同,也可以相互不同。R^{22}~R^{25}表示氢原子、烷基。

[0041] R^{22}~R^{25}中的烷基没有特别限定,例如,优选碳原子数为1~8的烷基,更优选碳原子数为1~3的烷基。具体而言,例如,可以举出甲基、乙基、丙基、己基、以及辛基等。

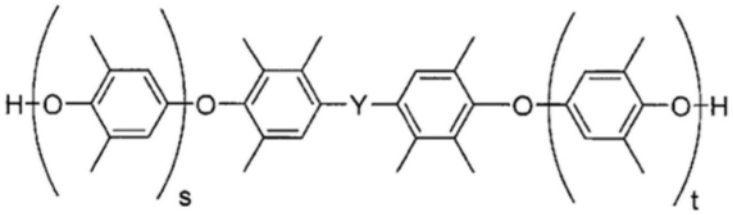
[0042] 作为具有上述式(1)所示的基团的改性聚苯醚,例如,可以举出在下述式(4)或式(5)所表示的聚苯醚的末端具有上述式(1)所表示的基团的改性聚苯醚。作为改性聚苯醚,具体而言,可以举出下述式(6)或式(7)所表示的改性聚苯醚。

[0043] [化5]



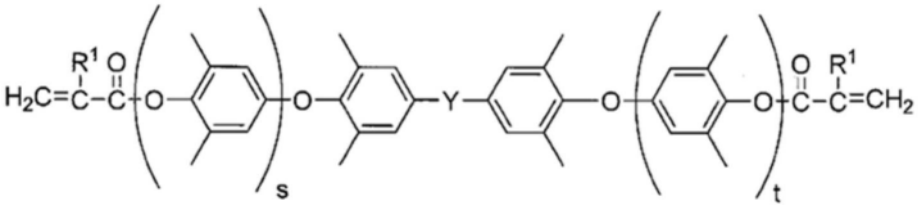
(4)

[化6]



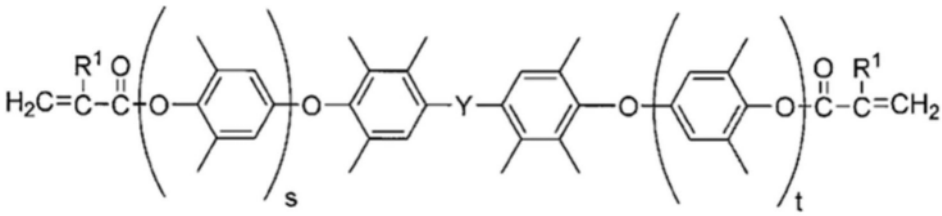
(5)

[化7]



(6)

[化8]



(7)

[0044] 式(4)～式(7)中,关于s、t,例如优选s与t的合计值为1～30。此外,优选s为0～20,优选t为0～20。即,优选s表示0～20,t表示0～20,s与t的合计表示1～30。此外,式(4)～式(7)中,Y表示碳原子数为1～3的亚烷基或直接键合,此外,作为该亚烷基,例如,可以举出二甲基亚甲基等。此外,式(6)以及式(7)中,R^1与上述式(1)中的R^1相同,表示氢原子或烷基。此外,烷基没有特别限定,例如,优选碳原子数为1～3的烷基,更优选碳原子数为1的烷基。具体而言,例如,可以举出甲基、乙基、丙基等。

[0045] 具有式(1)所示的基团的改性聚苯醚的数均分子量(Mn)没有特别限定。具体而言,优选为500～5000,更优选为800～4000,进一步优选为1000～3000。在此,数均分子量只要是以通常的分子量测定方法测定的值即可,具体而言,可以举出使用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的值等。此外,在具有式(1)所示的基团的改性聚苯醚在分子中具有式(3)所表示的重复单元的情况下,m优选为使得改性聚苯醚的重均分子量处于上述范围内的数值。具体而言,m优选为1～50。

[0046] 如果具有式(1)所示的基团的改性聚苯醚的数均分子量在上述的数值范围内,则具有来自聚苯醚的优异的介电特性的同时,对基板的埋入性优异。例如,在现有的聚苯醚中,如果其数均分子量在上述的数值范围内,则分子量比较低,存在对基板的埋入性优异的倾向。另一方面,具有上述式(1)所示的基团的改性聚苯醚由于在末端具有式(1)所表示的基团,因此能够改善固化物的耐热性以及耐热可靠性。

[0047] 此外,用作(A)成分的改性聚苯醚中,每1分子改性聚苯醚在分子末端所具有的上述式(1)所表示的基团的平均个数(末端官能团数)没有特别限定。具体而言,优选为1个～5个,更优选为1个～3个,进一步优选为1.5个～3个。如果该末端官能团数过少,则固化性变差,存在难以获得强度、粘接性、耐热性充分的固化物的倾向。此外,如果末端官能团数过多,则反应性变得过高,可能发生例如树脂组合物的保存性降低、树脂组合物的流动性降

低、固化物变脆、粘接性降低等不良状况。即,如果使用这样的改性聚苯醚,则可能会产生如下问题:例如,在多层成形时产生空洞等成形缺陷、变得容易发生基板的龟裂或层间剥离、难以获得可靠性高的印刷布线板。

[0048] 关于上述的改性聚苯醚的末端官能团数,可以举出下述平均值所表示的数值等,所述平均值为1摩尔改性聚苯醚中存在的全部改性聚苯醚的每一分子的上述式(1)所表示的基团的平均值。该末端官能团数例如可以通过测定所得改性聚苯醚中残存的羟基数并算出与改性前的聚苯醚的羟基数相比的减少量来测定。该与改性前的聚苯醚的羟基数相比的减少量即为末端官能团数。并且,改性聚苯醚中残存的羟基数的测定方法可以通过在改性聚苯醚的溶液中添加与羟基缔合的季铵盐(氢氧化四乙基铵),并测定该混合溶液的UV吸光度而求出。

[0049] 此外,关于用作(A)成分的改性聚苯醚的合成方法,只要能够合成在末端具有上述式(1)所表示的基团的改性聚苯醚,则没有特别限定。

[0050] (A)成分可以单独使用在末端具有上述式(1)所表示的基团的改性聚苯醚,也可以组合使用2种以上的在末端具有上述式(1)所表示的基团的改性聚苯醚。

[0051] 关于树脂组合物中的(A)成分的含量,没有特别限制,但相对于树脂成分的合计100质量份,优选含有10质量份~50质量份的(A)成分,进一步优选含有20质量份~45质量份,特别优选含有25质量份~40质量份。如果树脂成分的合计100质量份中的(A)成分的含量在该范围内,则存在固化性好、树脂组合物的柔软性、固化物的耐热性、成膜等的加工性提高、固化物的韧性不损失、粘接性等不降低的优点。另外,树脂成分中的(A)成分的含量可以通过例如红外分光光度计(FTIR)、气相色谱质谱分析等方法来测定。作为树脂组合物中的树脂组分,特别可以举出(A)成分、(B)成分以及作为任意成分的(C)成分。因此,(A)成分的含量相对于树脂组合物中的树脂成分的合计100质量份,例如,相对于(A)成分、(B)成分、以及(C)成分的合计质量100质量份,可以求得(A)成分的含量。另外,关于后述的(B)成分的含量相对于树脂成分的合计100质量份,也可以按照上述而计算出。

[0052] 作为(A)成分的在末端具有上述式(1)所表示的基团的改性聚苯醚,可以举出SABICイノベーティブプラスチックス社制造的商品名“Noryl SA9000”。

[0053] [(B)成分]

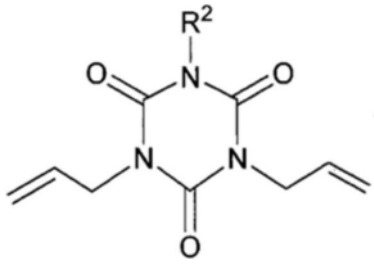
成分(B)是在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。通过含有(B)成分,能够降低树脂组合物的熔融粘度、提高对布线的埋入性。此外,作为(B)成分的化合物通过具有2个烯丙基,能够获得极其良好的低介电特性。例如,当使用在1分子中具有异氰脲酸环结构和3个烯丙基的化合物来代替(B)成分时,无法获得充分的低介电特性。据推测,当使用具有3个烯丙基的化合物时,会形成立体的交联结构,使得介电特性变得不充分,另一方面,如果是像本实施方式的树脂组合物的(B)成分那样具有双官能烯丙基的化合物,则形成线型交联结构,表示分子极化的尺度的偶极距变小,因此估计能够获得低介电特性。通过使(B)成分具有异氰脲酸环结构,估计能够提高树脂组合物的耐热性以及耐热可靠性。另外,通过使本实施方式的树脂组合物的(B)成分为在25℃下为液态的化合物,埋入性提高。另一方面,当(B)成分使用在25℃下为固态的化合物时,埋入性变差,不优选。

[0054] (B)成分的分子量优选为300~400,进一步优选为320~400。通过使(B)成分的分

子量在上述范围内,介电特性、流动性优异。

[0055] (B)成分优选为下述式(2)所表示的化合物。

[0056] [化9]



(2)

[0057] 上述式(2)中,R^2是碳原子数为4个～14个的烷基,优选是碳原子数为8个～14个的烷基,特别优选是碳原子数为10个～12个的烷基。

[0058] 相对于(A)成分100质量份,(B)成分的含量优选为20质量份～80质量份。通过以这种方式构成,能够降低树脂组合物的熔融粘度、使对布线的埋入性良好,同时还能够提高耐热性以及耐热可靠性。另外,虽然没有特别限定,但相对于(A)成分100质量份,(B)成分的含量更优选为25质量份～75质量份,进一步优选为30质量份～70质量份。

[0059] 在树脂组合物的树脂成分的合计100质量份中,优选含有3质量份～40质量份的(B)成分,进一步优选含有5质量份～30质量份,特别优选含有10质量份～25质量份。如果树脂成分的合计100质量份中的(B)成分的含有比率在该范围内,则能够降低树脂组合物的熔融粘度、使对布线的埋入性良好,同时固化物的耐热性以及耐热可靠性也不降低、介电特性也不恶化。另外,(B)成分的含有比率、树脂成分中的含量例如可以通过红外分光光度计(FTIR)、气相色谱质谱分析等方法进行测定。

[0060] 作为(B)成分的在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物,可以举出四国化成社制造的商品名“L-DAIC”。

[0061] [(C)成分]

(C)成分是热塑性树脂。作为(C)成分的热塑性树脂没有特别限定,但优选为在频率1GHz～100GHz的范围内具有小于0.005的介电损耗角正切(tanδ)的热塑性弹性体。由此,能够有助于由本实施方式的树脂组合物形成的热固化性膜在高频范围中的优异介电特性。作为“在频率1GHz～100GHz的范围内具有小于0.005的介电损耗角正切(tanδ)的热塑性弹性体”,优选为苯乙烯系热塑性弹性体。作为苯乙烯系热塑性弹性体,例如,可以举出含有苯乙烯或其类似物的嵌段作为至少1个末端嵌段、且含有共轭二烯的弹性体嵌段作为至少1个中间嵌段的嵌段共聚物。例如,可以举出苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯/乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)等。通过含有苯乙烯系热塑性弹性体,能够赋予树脂组合物柔软性、保持固化物的韧性、提高粘接性以及降低介电特性。

[0062] (C)成分的热塑性树脂更优选为苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯/乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)等。通过含有这样的苯乙烯系热塑性弹性体作为(C)成分,由于是经氢化的苯乙烯系热塑性弹性体,因此介电特性提高的同时,能够提高耐热可靠性(减小介电损耗角正切(tanδ)的变化率)。

[0063] 关于(C)成分的含量,没有特别限制,但当含有(C)成分时,在树脂组合物的树脂成

分的合计100质量份中,优选含有20质量份～80质量份的(C)成分,更优选含有30质量份～70质量份,进一步优选含有40质量份～60质量份。通过使(C)成分的含量在该范围,能够提高树脂组合物的耐热可靠性(减小介电损耗角正切(tanδ)的变化率),进一步地焊接耐热性提高。

[0064] (C)成分的热塑性树脂的数均分子量优选为30,000以上,更优选为40,000以上,进一步优选为50,000以上。此外,(C)成分的热塑性树脂的数均分子量优选为30,000～150,000,更优选为40,000～120,000,特别优选为50,000～100,000。通过使数均分子量处于该范围,焊接耐热性提高。另外,(C)成分的热塑性树脂,存在分子量越大,则树脂组合物的熔融粘度越高、对基板的埋入性越差的倾向。然而,通过含有在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物即(B)成分,即使在使用分子量大的热塑性树脂的情况下,也能够降低树脂组合物的熔融粘度、提高对布线的埋入性。

[0065] [(D)成分]

(D)成分是无机填料。对于无机填料,要求绝缘性和低热膨胀系数。作为无机填料,可以使用一般的无机填料。例如,作为无机填料,可以举出二氧化硅、氧化铝、氮化铝、碳酸钙、硅酸铝、硅酸镁、碳酸镁、硫酸钡、碳酸钡、硫酸钙、氢氧化铝、硅酸钙、钛酸钾、氧化钛、氧化锌、碳化硅、氮化硅、氮化硼等。无机填料可以单独使用,也可以并用2种以上。特别是,从低热膨胀系数、以及低介电特性的观点出发,优选二氧化硅填料。

[0066] 无机填料可以通过具有选自丙烯酸基团、甲基丙烯酸基团、苯乙烯基、氨基、环氧基、乙烯基、脲基、巯基、异氰酸酯基、硫化物基中的1种以上的官能团的硅烷偶联剂,或者通过具有长链烃基的硅烷偶联剂进行表面处理。例如,无机填料优选用氨基硅烷系偶联剂、脲基硅烷系偶联剂、环氧基硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、乙烯基硅烷系偶联剂、苯乙烯基硅烷系偶联剂、(甲基)丙烯酸酯硅烷系偶联剂、异氰酸酯硅烷系偶联剂、硫化物硅烷系偶联剂、辛基硅烷系偶联剂、辛烯基硅烷偶联剂、进一步的有机硅氮烷化合物(オルガノシラザン化合物)、钛酸酯系偶联剂等表面处理剂进行表面处理,从而提高其耐湿性、分散性等。它们可以使用1种或组合使用2种以上。更优选在经表面处理的二氧化硅填料中,优选使用通过乙烯基硅烷系偶联剂进行了表面处理的二氧化硅填料。通过使用通过乙烯基硅烷系偶联剂进行了表面处理的二氧化硅填料,能够通过与成分(A)和成分(B)反应,使固化物的韧性、粘接性良好。此外,优选使用用具有长链烃基的硅烷偶联剂进行了表面处理的二氧化硅填料。通过使用用具有长链烃基的硅烷偶联剂进行了表面处理的二氧化硅填料,能够提高固化物的耐湿性。

[0067] 无机填料的形状没有特别限定,可以举出球状、鳞片状、针状、不规则形状等。从无机填料对树脂组合物的高填充性、分散性、树脂组合物的流动性、固化物的低热膨胀系数的观点出发,优选球状。平均粒径优选为0.05μm～20μm,更优选为0.1μm～15μm,进一步优选为0.5μm～10μm。通过使无机填料的平均粒径在该范围,对基板、电子部件的微细结构间的埋入性优异。此外,可使树脂组合物薄膜化。平均粒径是通过激光衍射・散射法测定的、以体积基准计的粒度分布中的累计值50%时的粒径。平均粒径例如可以通过激光散射衍射法粒度分布测定装置:LS13320(ベックマンコールター社制造,湿式)测定。

[0068] 在含有(D)成分的情况下,没有特别限定,但在树脂组合物中的不挥发成分100质量%中,优选含有50质量%以上的(D)成分,更优选含有60质量%以上,进一步优选含有65

质量％以上。通过以这种方式构成，能够降低热膨胀系数。更具体而言，通过使(D)成分的含量比率在上述范围内，能够降低树脂组合物的固化物在小于玻璃转变温度时的线膨胀系数α1、以及固化物在玻璃转变温度以上时的线膨胀系数α2。此外，在树脂组合物中的不挥发成分100质量％中，优选含有50质量％～95质量％的(D)成分，更优选含有60质量％～90质量％，进一步优选含有65质量％～85质量％。通过使(D)成分的含有比率在上述范围内，能够降低在玻璃转变温度以上时的线膨胀系数α2，也能够减少多层基板的耐热可靠性试验时的应力的产生。

[0069] 另外，为了降低树脂组合物的热膨胀系数，如上所述，在含有50质量％以上的(D)成分的情况下，如果无机填料的填充量高，则存在树脂组合物的熔融粘度变高、对基板的埋入性变差的倾向。但是，通过含有在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物即(B)成分，即使在无机填料的填充量高的情况下，也能够降低树脂组合物的熔融粘度、提高对布线的埋入性。

[0070] 作为用于(D)成分的二氧化硅填料，可以举出熔融二氧化硅、普通硅石、球状二氧化硅、粉碎二氧化硅、结晶性二氧化硅、无定形二氧化硅等，没有特别限定。从二氧化硅填料的分散性、热固化性树脂组合物的流动性、固化物的表面平滑性、介电特性、低热膨胀系数、粘接性等观点出发，球状的熔融二氧化硅是理想的。

[0071] 使用上述的偶联剂对二氧化硅填料进行表面处理的方法没有特别限定，例如，可以举出干式法、湿式法等。

[0072] 干式法为通过下述进行表面处理的方法：将二氧化硅填料和相对于二氧化硅填料的表面积适当量的硅烷偶联剂放入搅拌装置中，在适当的条件下搅拌，或者预先将二氧化硅填料放入搅拌装置中，在适当条件下搅拌的同时，将相对于二氧化硅填料的表面积适当量的硅烷偶联剂以原液或溶液的形式通过滴加或喷雾等进行添加，通过搅拌使硅烷偶联剂均匀地附着在二氧化硅填料表面，(通过使其水解)进行表面处理。作为搅拌装置，没有特别限定，例如，可以举出ヘンシェル混合机等能够通过高速旋转进行搅拌、混合的混合机。

[0073] 湿式法为通过下述进行表面处理的方法：将相对于进行表面处理的二氧化硅填料的表面积足够量的硅烷偶联剂溶解于水或有机溶剂中得到表面处理溶液，再将二氧化硅填料添加至该表面处理溶液，搅拌成浆料状，由此，使硅烷偶联剂与二氧化硅填料充分反应后，利用过滤或离心分离等，将二氧化硅填料从表面处理溶液中分离，进行加热干燥，从而进行表面处理。

[0074] [(E)成分]

(E)成分是固化催化剂。作为(E)成分的固化催化剂是用于良好地引发(A)成分和(B)成分的反应的添加剂。通过含有这样的(E)成分，能够提高树脂组合物相对于一定的固化温度·时间的固化度。因此，本实施方式的树脂组合物优选进一步含有作为(E)成分的固化催化剂。

[0075] (E)成分的固化催化剂，只要是引发(A)成分和(B)成分的固化反应的催化剂即可，可以使用以往公知的反应引发剂(例如，聚合引发剂)。例如，作为固化催化剂，可以举出有机过氧化物、偶氮系化合物等。作为(E)成分的固化催化剂，可以举出日油社制造的有机过氧化物，商品名“パークミルD”以及商品名“パーブチルC”等。(E)成分可以单独使用也可以并用2种以上。

[0076] 此外,在含有(E)成分的情况下,相对于树脂组合物的树脂成分的合计100质量份中,(E)成分的含量优选为0.1质量份～5质量份。通过以这种方式构成,能够良好地提高耐热性、粘接性。另外,(E)成分的含量没有特别限定,但相对于树脂组合物的树脂成分的合计100质量份中,更优选为0.1质量份～4质量份,进一步优选为0.1质量份～3质量份。

[0077] [(F)成分]

(F)成分是抗氧化剂。(F)成分的抗氧化剂是用于提高耐热可靠性的添加剂。通过含有这样的成分(F),能够提高耐热可靠性。

[0078] [(G)成分]

(G)成分是硅烷偶联剂。通过添加(G)成分的硅烷偶联剂,能够提高粘着性。

[0079] [其它成分]

本实施方式的树脂组合物可以进一步包含除了此前说明的(A)成分～(E)成分以外的成分。例如,作为其它成分,可以举出溶剂、分散剂、消泡剂、流平剂、触变剂、阻燃剂、助熔剂等各种添加剂等。

[0080] [树脂组合物的制造方法]

本实施方式的树脂组合物可以通过惯用方法来制造。本实施方式的树脂组合物可以使用例如珠磨机、擂溃机(ライカイ機)、罐磨机、三辊研磨机、旋转式混合机、双轴混合机、溶解器、搅拌机等将此前说明的各成分与溶剂一同溶解混合分散,从而进行制造。

[0081] [树脂组合物的用途]

本实施方式的树脂组合物可以适合地用作电子部件中使用的保护剂、粘接剂、粘接膜用的树脂组合物。此外,本实施方式的树脂组合物也可以适合地用作多层布线基板用的层间粘接用粘结片或层间粘接剂。将本实施方式的树脂组合物用于电子部件用的各种用途时,对于作为粘接对象的电子部件没有特别限制,可以举出陶瓷基板或有机基板等各种印刷布线基板、各种电子部件、半导体芯片、半导体装置等。

[0082] 使用有本实施方式的树脂组合物的粘接膜、层间粘接用粘结片以及层间粘接剂等作为树脂组合物的固化物包含在构成电子部件等的层积板或半导体装置中。因此,在构成电子部件等的层积板或半导体装置中,优选含有本实施方式的树脂组合物的固化物。

[0083] 此外,本实施方式的树脂组合物也可以用作使用了树脂组合物的预浸料、具有树脂组合物的固化物的高频用电子部件。

[0084] [常温(25℃)的弹性模量]

本实施方式的树脂组合物的常温(25℃)的弹性模量优选为1.0GPa～15.0GPa,更优选为1.5GPa～12.0GPa,进一步优选为2.0GPa～10.0GPa,特别优选为4.1GPa～9.0GPa。通过使25℃的弹性模量在上述范围内,能够得到固化物的表面不易刮伤且硬度高的固化物。另一方面,在弹性模量低于上述范围的情况下,固化物软,在制造布线基板的过程中,有时会发生固化物刮伤、折断等不良情况。

[0085] [200℃的弹性模量]

从减少加热时的应力以及应变发生的观点出发,本实施方式的树脂组合物的200℃的弹性模量优选为0.1GPa～5.0GPa,更优选为0.1GPa～3.0GPa,进一步优选为0.1GPa～2.0GPa。

[0086] [玻璃转变点温度(Tg)]

本实施方式的树脂组合物的玻璃转变温度优选为120℃～170℃,更优选为130℃～165℃,进一步优选为135℃～160℃,特别优选为140℃～158℃。通过使玻璃转变温度在上述范围,能够得到具有能够追随变形程度的柔软性、且耐冲击性良好的固化物。在玻璃转变温度高于上述范围的情况下,固化物容易变脆,在制造布线基板的工序中,有时会发生固化物刮伤、缺口、龟裂等不良情况。另一方面,在玻璃转变温度低于上述范围的情况下,多层基板的可靠性试验(例如冷热循环试验)时的应力产生变大,在可靠性试验时有时会产生问题。

实施例

[0087] 以下,通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受这些实施例的任何限定。在以下实施例中,除非另有说明,份、%表示质量份、质量%。

[0088] (实施例1～实施例16、对比例1～对比例5)

[样品制作]

将除了(D)成分、(E)成分以外的各成分按照下述表1～表5所示的配合比例(质量份)进行计量后,将它们与规定的溶剂一起投入到使其溶解的容器,在盖上盖子的状态下使用搅拌机以旋转数100rpm～400rpm进行搅拌,同时加热至70℃并进行3～6小时的常压混合。之后,冷却至室温,投入成分(D),以旋转数100rpm～400rpm进行1小时的搅拌混合后,使用珠磨机进行分散。之后,投入成分(E),通过搅拌机以旋转数100rpm～400rpm进行1小时的搅拌混合。按照以上所述,制备含有实施例1～实施例16以及对比例1～对比例5的树脂组合物的溶解分散液。

[0089] 在实施例1～实施例16以及对比例1～对比例5中,用于制备含有树脂组合物的溶解分散液的原料如下所示。

[0090] [(A)成分]

(A1):在末端具有式(1)所示的基团的聚苯醚树脂,SABICイノベーティブプラスチックス社制造,商品名“Noryl SA9000”,Mn:1850～1950。

[(A')成分]

(A'2):在末端不具有式(1)所示的基团的聚苯醚树脂,三菱ガス化学社制造,商品名“OPE-2St 2200”,Mn:2200。

[0091] [(B)成分:在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基的化合物]

(B1):四国化成社制造,商品名“L-DAIC”,上述式(2)所表示的化合物。上述式(2)中,R^2是碳原子数为4个～14个的烷基。

[(B')成分:在1分子中具有烯丙基的(B)成分以外的化合物]

(B'2):三菱ケミカル社制造,商品名“TAIC”,在1分子中具有异氰脲酸环结构和3个烯丙基的化合物。

[0092] [(C)成分:热塑性树脂]

(C1):クレイトンポリマー社制造的氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEBS),商品名“クレイトンG1652”,Mn:54,000。

(C2):クラレ社制造的氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEEPS),商品名“セプトン4033”,Mn:74,000。

(C3):クラレ社制造的氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEBS),商品名“セプトン

8004”,Mn:76,000。

[0093] [(D)成分:无机填料]

(D1):用7-辛烯基三甲氧基硅烷(信越化学株式会社制造的硅烷偶联剂(商品名“KBM-1083”))进行了表面处理的球状二氧化硅(球状二氧化硅使用デンカ社制造、商品名“FB-3SDX(平均粒径:3μm)”)。

(D2):用辛基三乙氧基硅烷(信越化学株式会社制造的硅烷偶联剂(商品名“KBE-3083”))进行了表面处理的球状二氧化硅(球状二氧化硅使用デンカ社制造、商品名“FB-3SDX(平均粒径:3μm)”)。

(D3):未用硅烷偶联剂进行表面处理的球状二氧化硅(球状二氧化硅使用デンカ社制造、商品名“FB-3SDX(平均粒径:3μm)”)。

(D4):用硅烷偶联剂KBM-1003进行了表面处理的球状二氧化硅(使用アドマテックス社制造、商品名“10SV-C12(平均粒径1μm)”)。

(D5):用硅烷偶联剂KBM-1083进行了表面处理的球状二氧化硅(使用アドマテックス社制造、商品名“20SV-C9(平均粒径2μm)”)。

[0094] [(E)成分:固化催化剂]

(E1):日油社制造,商品名“パークミルD”。

[0095] [(F)成分:抗氧化剂]

(F1):ADEKA社制造的受阻酚系抗氧化剂(熔点220℃～222℃),商品名“AO-20”。

(F2):ADEKA社制造的受阻酚系抗氧化剂(熔点51℃～54℃),商品名“AO-50”。

[0096] [(G)成分:硅烷偶联剂]

(G1):大阪ソーダ社制造的硅烷偶联剂(双(三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物),商品名“カブラス4”。

[0097] 此外,表1～表4的“树脂成分合计”栏示出了用于制备树脂组合物的原料中与树脂成分对应的成分的合计量(质量份)。此外,表1～表4的“固体成分合计”栏示出了用于制备树脂组合物的原料中与固体成分对应的成分的合计量(质量份)。表1～表4的“填料比率(Wt%)”栏示出了用于制备树脂组合物的固体成分原料中的、(D)成分的比率(质量%)。

[0098] 对于以上述方式而得到的含有实施例1～实施例11以及对比例1～对比例5的树脂组合物的溶解分散液,通过以下所示的方法进行“耐热可靠性”、“焊接耐热性”以及“基板图案埋入性”的评价和测定。另外,在各评价和测定中,通过以下的方法制作树脂膜,并将所制作的树脂膜作为评价和测定的对象。首先,在经过剥离处理的PET膜上,通过刮刀方式涂布含有各树脂组合物的溶解分散液。之后,将PET膜上的溶解分散液在80℃～130℃的温度下进行干燥,制作厚度为50μm～100μm的树脂膜。各结果如表1～表4所示。

[0099] [耐热可靠性]

[初始值(相对介电常数(ε)以及介电损耗角正切(tanδ))]

将通过上述的方法而制作的树脂膜在温度200℃、1小时、压力1MPa的条件下固化,制作用于测定相对介电常数(ε)以及介电损耗角正切(tanδ)的样品。对于所制作的样品,使用SPDR法的10GHz谐振器来测定相对介电常数(ε)和介电损耗角正切(tanδ)。相对介电常数(ε)优选为小于3.50,更优选为小于3.25。此外,介电损耗角正切优选为小于0.003,更优选为小于0.002。

[0100] [125℃×1000小时后、以及相对于初始值的变化率(%)(相对介电常数(ε)以及介电损耗角正切(tanδ))]

将测定了上述的介电特性(初始值)的树脂膜于125℃放置1000小时后,在常温常湿下,使用SPDR法的10GHz谐振器,对125℃×1000小时后的相对介电常数(ε)以及介电损耗角正切(tanδ)进行测定。对于所测定的125℃×1000小时后的相对介电常数(ε)以及介电损耗角正切(tanδ),计算出相对于初始值的变化率(%)。另外,相对于初始值的变化率(%)是将1000小时后的各测定值与初始值的差值除以初始值后再乘以100而得到的值(%)。

[0101] [焊接耐热性(280℃、290℃、300℃)]

将通过上述的方法而制作的树脂膜用厚度为18μm的铜箔夹住,在温度200℃、1小时、压力3MPa的条件下固化,制作用于进行焊接耐热性的评价的样品(双面覆铜板)。将所制作的双面覆铜板切成25mm平方的块状,分别在280℃、290℃和300℃的锡焊浴中漂浮1分钟,在此期间通过目视确认各样品的外观,并基于以下的评价基准进行评价。将评价结果为“○”的情况视为合格。

○:无变化。

×:有膨起、铜箔剥离。

[0102] [基板图案埋入性]

使用厚度为0.1mm、铜箔厚度为35μm的FR4(パナソニック社制造),按照一般的方法,如图1所示进行图案化,来制作埋入性评价用基板。图1是表示基板图案埋入性的评价中的图案化的平面图。图1中的L/S表示线与间隔(ラインアンドスペース)。

[0103] 其次,将树脂膜和铜箔(18μm)裁切成100mm×100mm,依照铜箔、树脂膜、埋入性评价用基板、树脂膜、铜箔的顺序进行层积,将其于200℃、1小时、压力3MPa的条件下固化后,仅蚀刻去除单面铜箔,露出树脂膜的表面,通过观察其外观来评价埋入性。

[0104] 埋入性好时的照片实例如图2所示,埋入性差时的照片实例如图3所示。如图3所示,在埋入性差、图案间存在未埋入树脂膜的部分(埋入不良部位)的情况下,观察到埋入不良部位的颜色有斑驳发白。将评价结果为“○”的情况视为合格。

○:没有观察到埋入不良部位。

×:观察到埋入不良部位。

[0105] 此外,对于含有实施例7以及实施例12～实施例16的树脂组合物的溶解分散液,通过以下所示的方法,进行“常温(25℃)的弹性模量”、“200℃的弹性模量”以及“玻璃转变点(Tg)”的评价和测定。其评价结果如表5所示。

[0106] 《弹性模量的评价》

通过动态粘弹性测定(DMA)进行测定。具体而言,将膜于200℃加热固化,从支撑体剥离后,从该粘接膜裁切出试验片(10±0.5mm×40±1mm),测定试验片的宽度、厚度。之后,通过DMS6100进行测定(3℃/min 23℃-250℃10Hz)。将25℃下的储存弹性模量作为“常温(25℃)的弹性模量”,将200℃下的储存弹性模量作为“200℃的弹性模量”。

[0107] 《玻璃转变点温度(Tg)》

通过上述动态粘弹性测定(DMA)进行测定。具体而言,将膜于200℃加热固化,从支撑体剥离后,从该粘接膜裁切出试验片(10±0.5mm×40±1mm),测定试验片的宽度、厚度。之后,通过DMS6100进行测定(3℃/min 23℃-250℃10Hz)。读取tanδ的峰值温度,作为Tg。

[0108] 《耐冲击性》

进行落球冲击强度的测定。具体而言，将膜于200℃加热固化，制作20mm×30mm、厚度为1mm的试验片。将该试验片放置于铁板上，自其上方使重量25g的氧化铝球从50cm的高度落下，进行耐冲击性试验。进行3次的试验，将在任何试验中都没有发生龟裂者视为良好。

[0109] [表1]

			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
(A) 成分		SA-9000	35.0	30.0	30.0	30.0	35.0
(A´) 成分		OPE-2St 2200	-	-	-	-	-
(B) 成分		L-DAIC	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
(B´) 成分		TAIC	-	-	-	-	-
(C) 成分		クレイトン G1652	45.0	30.0	30.0	35.0	45.0
		セプトン 4033	-	20.0	-	15.0	-
		セプトン 8004	-	-	20.0	-	-
(D) 成分		FB-3SDX (KBM-1083处理)	301.0	301.0	301.0	301.0	-
		FB-3SDX (辛基处理)	-	-	-	-	301.0
		FB-3SDX	-	-	-	-	-
		10SV-C12	-	-	-	-	-
(E) 成分		パークミルD	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
(F) 成分		AO-20	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
		AO-50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(G) 成分		カプラス 4	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
树脂成分合计(A+B+C)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
固体成分合计			404.50	404.50	404.50	404.50	404.50
填料比率(Wt%)			74.4	74.4	74.4	74.4	74.4
耐热可靠性	相对介电常数 (ε)	初始值	3.10	3.14	3.12	3.08	3.14
		125℃×1000 h后	3.11	3.14	3.16	3.10	3.12
		相对于初始值的变化率(%)	0.3	0.3	1.1	0.7	-0.5
	介电损耗角正切 (tanδ)	初始值	0.00162	0.00169	0.00165	0.00171	0.00167
		125℃×1000 h后	0.00171	0.00170	0.00174	0.00182	0.00191
		相对于初始值的变化率(%)	5.6	0.6	5.5	6.4	14.4
焊接耐热性 (漂锡试验)		280℃	○	○	○	○	○
		290℃	○	○	○	○	○
		300℃	○	○	○	○	○
基板图案埋入性			○	○	○	○	○

[0110] [表2]

			实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
(A) 成分		SA-9000	35.0	35.4	35.0	20.0	40.0
(A´) 成分		OPE-2St 2200	-	-	-	-	-
(B) 成分		L-DAIC	15.0	22.9	20.0	20.0	8.0
(B´) 成分		TAIC	-	-	-		
(C) 成分		クレイトン G1652	50.0	41.7	45.0	60.0	52.0
		セプトン 4033	-	-	-	-	-
		セプトン 8004	-	-	-	-	-
(D) 成分		FB-3SDX (KBM-1083处理)	-	-	-	301.0	301.0
		FB-3SDX (辛基处理)	301.0	-	-	-	-
		FB-3SDX	-	-	301.0	-	-
		10SV-C12	-	312.5	-	-	-
(E) 成分		パークミルD	2.00	0.83	2.00	1.00	1.00
(F) 成分		AO-20	1.00	1.04	1.00	1.00	1.00
		AO-50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(G) 成分		カプラス 4	0.70	-	0.70	0.70	0.70
树脂成分合计(A+B+C)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
固体成分合计			404.50	414.88	404.50	403.50	403.50
填料比率(Wt%)			74.4	75.3	74.4	74.6	74.6
耐热可靠性	相对介电常数 (ε)	初始值	3.17	3.09	3.08	3.11	3.09
		125°C×1000 h后	3.10	3.08	3.10	3.14	3.13
		相对于初始值的变化率(%)	-2.1	-0.3	0.6	1.0	1.3
	介电损耗角正切 (tanδ)	初始值	0.00165	0.00158	0.00159	0.00151	0.00164
		125°C×1000 h后	0.00187	0.00186	0.00171	0.00170	0.00190
		相对于初始值的变化率(%)	13.3	17.7	7.5	12.6	15.9
焊接耐热性 (漂锡试验)		280°C	○	○	○	○	○
		290°C	○	○	○	○	○
		300°C	○	○	○	○	○
基板图案埋入性			○	○	○	○	○

[0111] [表3]

			对比例1	对比例2	对比例3	对比例4
（A）成分		SA-9000	-	35.0	-	-
（A´）成分		OPE-2St 2200	35.4	-	35.0	35.0
（B）成分		L-DAIC	22.9	-	20.0	-
（B´）成分		TAIC	-	20.0	-	-
（C）成分		クレイトン G1652	41.7	45.0	45.0	65.0
		セプトン 4033	-	-	-	-
		セプトン 8004	-	-	-	-
（D）成分		FB-3SDX (KBM-1083处理)	-	301.0	301.0	301.0
		FB-3SDX（ 辛基处理 ）	-	-	-	-
		FB-3SDX	-	-	-	-
		10SV-C12	312.5	-	-	-
（E）成分		パークミルD	0.83	2.00	2.00	2.00
（F）成分		AO-20	1.04	1.00	1.00	1.00
		AO-50	0.50	0.50	0.50	0.50
（G）成分		カプラス 4	-	0.70	0.70	0.70
树脂成分合计(A+B+C)			100.0	100.0	100.0	100.0
固体成分合计			414.88	404.50	404.50	404.50
填料比率(Wt%)			75.3	74.4	74.4	74.4
耐热可靠性	相对介电常数（ε）	初始值	3.15	3.11	3.09	3.10
		125℃×1000 h后	3.04	3.17	3.12	3.08
		相对于初始值的变化率(%)	-3.5	1.9	1.0	-0.6
	介电损耗角正切（tanδ）	初始值	0.00146	0.00220	0.00162	0.00159
		125℃×1000 h后	0.00232	0.00238	0.00201	0.00197
		相对于初始值的变化率(%)	58.9	8.2	24.1	23.9
焊接耐热性（ 漂锡试验 ）		280℃	○	○	×	×
		290℃	○	○	×	×
		300℃	○	○	×	×
基板图案埋入性			○	○	○	×

[0112] [表4]

			实施例11	对比例5
（A）成分		SA-9000	35.4	-
（A´）成分		OPE-2St 2200	-	35.4
（B）成分		L-DAIC	22.9	22.9
（B´）成分		TAIC	-	-
（C）成分		クレイトン G1652	41.7	41.7
		セプトン 4033	-	-
		セプトン 8004		
（D）成分		FB-3SDX (KBM-1083处理)	-	-
		FB-3SDX（ 辛基处理 ）	-	-
		FB-3SDX	-	-
		10SV-C12	-	-
（E）成分		パークミルD	0.83	0.83
（F）成分		AO-20	-	-
		AO-50	-	-
（G）成分		カプラス 4	-	-
树脂成分合计(A+B+C)			100.0	100.0
固体成分合计			100.83	100.83
填料比率 (Wt%)			0.0	0.0
耐热可靠性	相对介电常数（ε）	初始值	2.44	2.40
		125°C×1000 h后	2.42	2.39
		相对于初始值的变化率（%）	-0.8	-0.4
	介电损耗角正切（tan δ）	初始值	0.00112	0.00088
		125°C×1000 h后	0.00310	0.00293
		相对于初始值的变化率（%）	176.8	222.2
焊接耐热性（ 漂锡试验 ）		280°C	○	○
		290°C	○	○
		300°C	○	×
基板图案埋入性			○	○

[0113] [表5]

		实施例7	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
(A) 成分	SA-9000	35.4	31.5	41.3	42.5	42.5	35.4
(A´) 成分	OPE-2St 2200	-	-	-	-	-	-
(B) 成分	L-DAIC	22.9	18.5	30.0	27.5	27.5	22.9
(B´) 成分	TAIC	-	-	-	-	-	-
(C) 成分	クレイトン G1652	41.7	50.0	28.7	30.0	30.0	41.7
	セプトン 4033	-	-	-	-	-	-
	セプトン 8004	-	-	-	-	-	-
(D) 成分	FB-3SDX (KBM-1083处理)	-	-	-	-	-	-
	FB-3SDX (辛基处理)	-	-	-	-	-	-
	FB-3SDX	-	-	-	-	267.0	267.0
	10SV-C12	312.5	-	-	-	-	-
	20SV-C9	-	281.0	231.0	231.0	-	-
(E) 成分	パークミルD	0.83	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
(F) 成分	AO-20	1.04	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	AO-50	0.50	-	-	-	-	-
(G) 成分	カブラス 4	-	-	-	-	-	-
树脂成分合计(A+B+C)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
固体成分合计		414.88	384.70	334.70	334.70	370.70	370.70
填料比率(Wt%)		75.3	73.0	69.0	69.0	72.0	72.0
常温 (25℃) 的弹性模量(GPa)		7.2	3.6	6.7	5.8	3.4	5.5
200℃的弹性模量(GPa)		0.8	0.2	0.6	0.3	0.3	0.2
Tg (℃)		164	157	147	151	143	152

[0114] [结果]

如表1和表2所示,关于实施例1～实施例10,通过使用SA-9000作为(A)成分,在耐热可靠性方面,tanδ的变化率为20％以下,在焊接耐热性方面,在300℃下为合格、良好。此外,通过使用L-DAIC作为(B)成分,在基板埋入性方面为合格、良好。

[0115] 将实施例7的(A)成分置换为OPE-2ST 2200的对比例1,其耐热可靠性的tanδ的变化率大,为58.9％,在这方面差。

将实施例1的(B)成分替换为TAIC的对比例2,其tanδ的初始值大,为0.0022,在0.002以上,在这方面差。

将实施例1的(A)成分替换为OPE-2ST 2200的对比例3,其在耐热可靠性方面,tanδ的变化率大,为24.1％,在20％以上,此外在耐热可靠性方面,在280℃下也不合格,在这方面差。另外,同样使用OPE-2ST 2200的对比例1,其在焊接耐热性方面,虽然在300℃下也为合格,但这是因为:对比例3使用了(G)成分的カブラス4,因此SA-9000与OPE-2ST 2200的耐热性的差异更显著地被表现出来。

从对比例3中进一步去除(B)成分的L-DAIC并将其减少部分置换为(C)成分的对比例4,其与对比例3同样地,焊接耐热性差,进一步地基板图案埋入性为不合格。

[0116] 表4中示出了不使用(D)成分的无机填料的情况,在耐热可靠性方面,使用SA-9000作为(A)成分的实施例11中tanδ的变化率为176.8％,相比之下,使用OPE-2St 2200的对比例5中tanδ的变化率大,为222.2％,因此实施例11更为优异。此外,在焊接耐热性方面,实施例11在300℃下为合格,对比例5在300℃下为不合格。关于基板图案埋入性,由于实施例11、对比例5均使用L-DAIC作为(B)成分,因此双方均为合格。

另外,关于ε的耐热可靠性,一般来说变化小,所有的实施例、对比例均为良好。

[0117] 如表5所示,关于实施例7、以及实施例12～实施例16,其常温(25℃)的弹性模量为4.1Gpa～9.0Gpa以下,此外,200℃的弹性模量良好,为0.1Gpa～2.0Gpa以下。此外,实施例

7、以及实施例12～实施例16的玻璃转变温度为140℃～158℃的范围,为良好,另外,关于耐冲击性,在所有实施例中均未观察到龟裂等不良情况。

工业实用性

[0118] 本发明的树脂组合物能够用作电子部件中使用的粘接剂、粘接膜用树脂组合物。此外,本发明的树脂组合物能够用作多层布线基板用的层间粘接用粘合片、层间粘接剂。此外,本发明的树脂组合物还能够用作使用了树脂组合物的固化物的预浸料、具有树脂组合物的固化物的高频用电子部件。

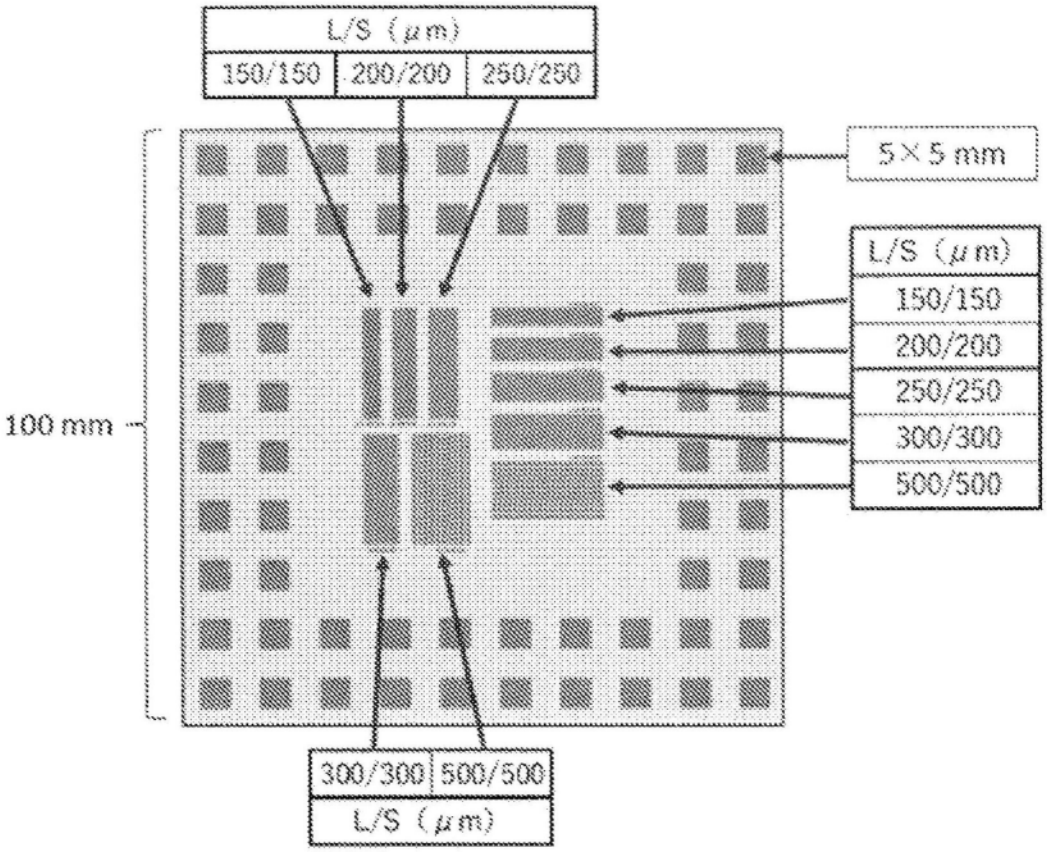

L/S（μm）
150/150
200/200
250/250
5×5 mm
L/S（μm）
150/150
200/200
250/250
300/300
500/500
100 mm
300/300
500/500
L/S（μm）

图1

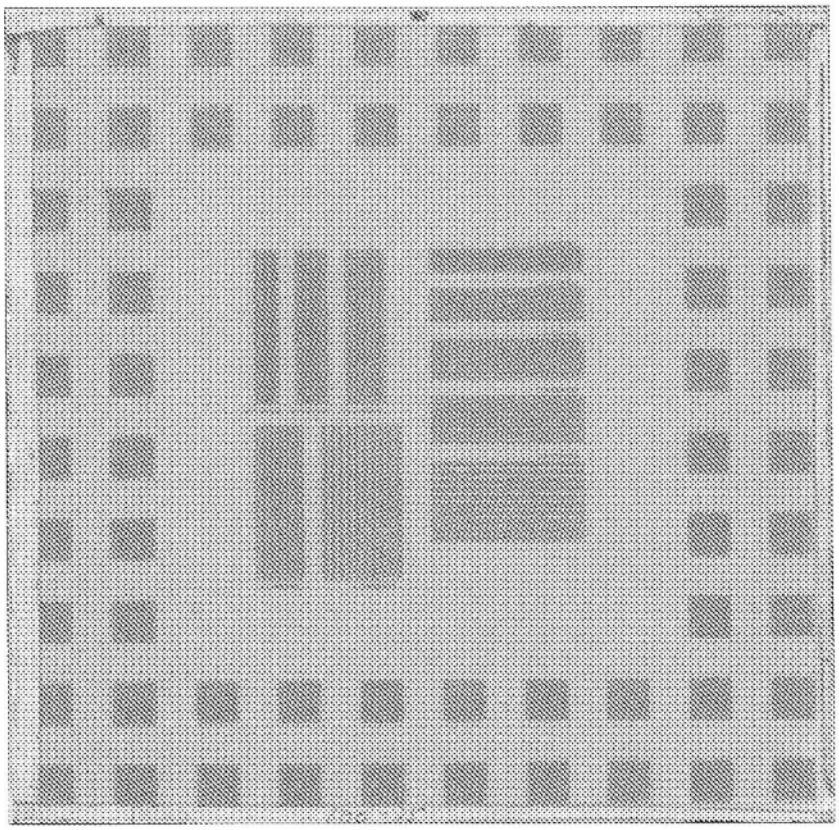


图2

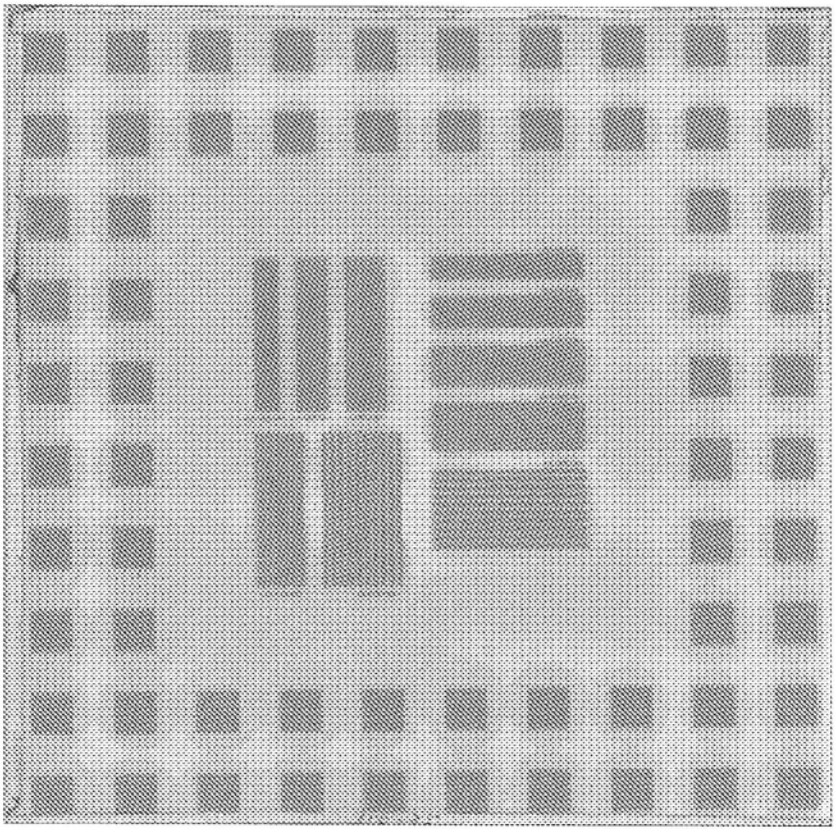


图3