(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117222682 A
(43)申请公布日 2023.12.12

(21)申请号 202280025578.5
(22)申请日 2022.03.25
(30)优先权数据
2021-056835 2021.03.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/014726 2022.03.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/210442 JA 2022.10.06
(71)申请人 日本化药株式会社
地址 日本东京都千代田区丸之内二丁目1番1号
(72)发明人 水口贵文 竹田麻央 山本和义 西村谦吾
(74)专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司 11314
专利代理师 程伟
(51)Int.Cl.
*C08F 222/40*(2006.01)

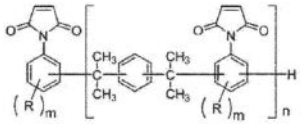
权利要求书3页 说明书40页

(54)发明名称

硬化树脂组合物及其硬化物

(57)摘要

本发明的硬化性树脂组合包含:使衍生自二聚体酸的二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)、与马来酸酐反应所得到的具有环状酰亚胺键结的马来酰亚胺树脂(A);下述式(1)所示的马来酰亚胺树脂(B);以及硬化促进剂(D);且,成分(A)、(B)及(D)为相溶。



(1)

(式(1)中,存在多个的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为1<n<5)。

CN 117222682 A

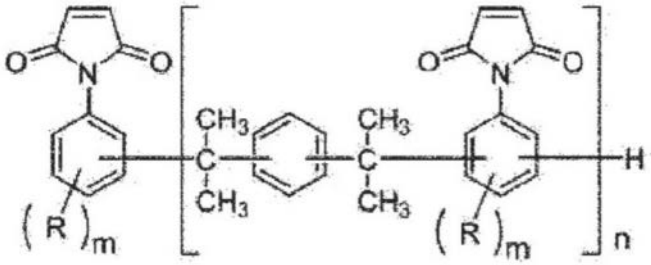
1.一种硬化性树脂组合物,包含:

使衍生自二聚体酸的二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)、与马来酸酐反应所得到的具有环状酰亚胺键结的马来酰亚胺树脂(A);

下述式(1)所示的马来酰亚胺树脂(B);以及

硬化促进剂(D);且,

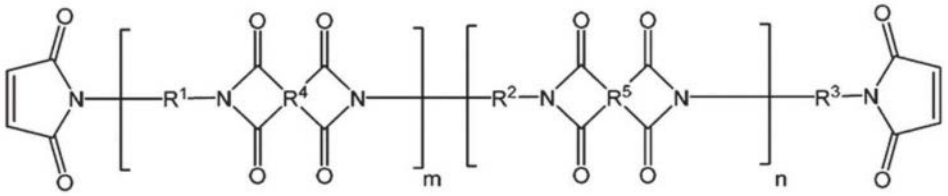
成分(A)、(B)及(D)为相溶;



(1)

式(1)中,存在多个的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基;m表示0至3的整数;n为重复数,其平均值为1＜n＜5。

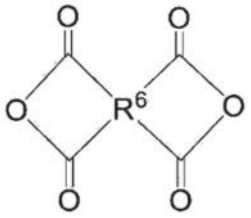
2.根据权利要求1所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(A)为下述式(2)所示者;



(2)

式(2)中,$R^1$表示源自于二聚体酸的2价烃基(a),$R^2$表示源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价有机基(b),$R^3$表示选自由源自于二聚体酸的2价烃基(a)、及源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价有机基(b)所组成的群组中的任一种,将$R^4$及$R^5$的总量设为100摩尔%时,$R^4$及$R^5$分别独立地含有5至95摩尔%的选自具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数6至40的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基直接或隔着交联结构相互连结而成的碳数4至40的4价有机基、及具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数4至40的4价有机基中的1种以上的有机基;m为1至30的整数,n为0至30的整数,m为2以上时,多个$R^4$及$R^5$可分别为相同,也可为相异,n为2以上时,多个$R^2$及$R^5$可分别为相同,也可为相异。

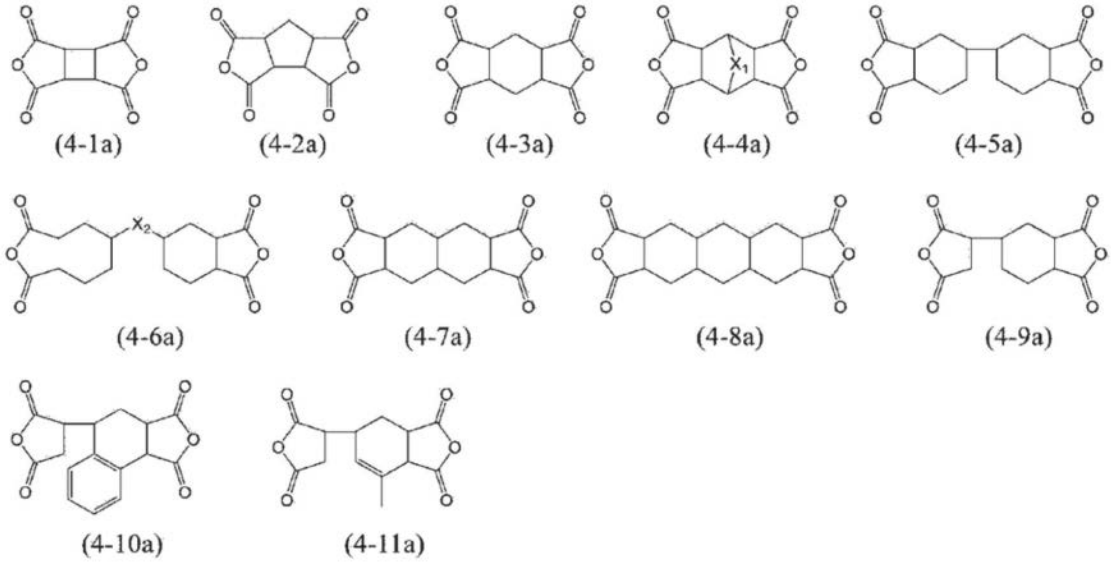
3.根据权利要求1或2所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(a-2)为下述式(3-a)所示者,



(3-a)

式(3-a)中,$R^6$为包含烃环的碳数4至40的4价有机基,该有机基也可包含芳香族环。

4.根据权利要求3所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(a-2)为选自由下述式(4-1a)至(4-11a)所组成的群组中者,

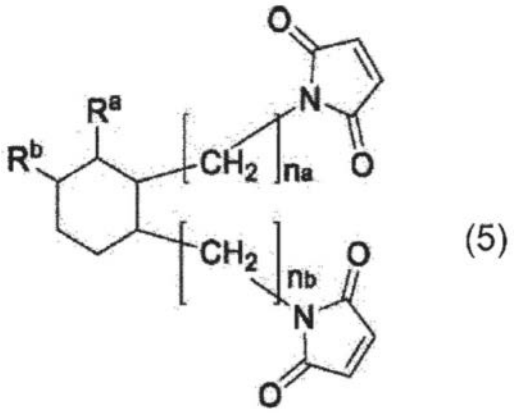



在式(4-4a)中,$X_1$为直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基或者碳数1至3的2价有机基,在式(4-6a)中,$X_2$为直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基、碳数1至3的2价有机基或亚芳基。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的硬化性树脂组合物,更包含成分(A)及成分(B)以外的热硬化树脂(C),且成分(A)至(D)为相溶。

6.根据权利要求5所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(C)为选自由前述成分(A)及成分(B)以外的马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚树脂、环氧树脂、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、碳二酰亚胺化合物、及具有乙烯性不饱和基的化合物所组成的群组中的1种以上。

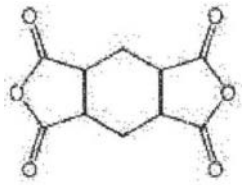
7.根据权利要求5或6所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(C)为下述式(5)所示的化合物,




(5)

式(5)中,$R^a$、$R^b$分别独立地为碳数1至16的直链状或者分枝状的烷基、或碳数1至16的直链状或者分枝状的烯基,na表示1至16的数,nb表示1至16的数,na与nb可为相同,也可为相异。

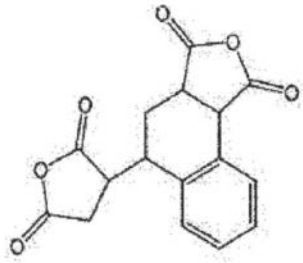
8.根据权利要求1至7中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(a-2)为下述式(6)所示的化合物,



(6)

。

9.根据权利要求1至7中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(a-2)为下述式(7)所示的化合物,



(7)

。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(D)包含选自热自由基聚合引发剂、及咪唑化合物的至少一种。

11.根据权利要求10所述的硬化性树脂组合物,其中,前述热自由基聚合引发剂为有机过氧化物。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,在硬化性树脂组合物总量中,前述成分(A)的含量为30重量%以上且未达95重量%,前述成分(B)的含量为3重量%以上且未达60重量%,且前述成分(A)的含量为大于前述成分(B)。

13.根据权利要求1至12中任一项所述的硬化性树脂组合物,其依据JIS K7136而测定出的在光程长10mm的雾度值为未达50。

14.一种树脂片,包含权利要求1至13中任一项所述的硬化性树脂组合物。

15.一种硬化物,为使权利要求1至13中任一项所述的硬化性树脂组合物硬化而成者。

16.一种半导体元件及半导体基板,具备权利要求15所述的硬化物作为选自由表面保护膜、层间绝缘膜、再配线层的绝缘膜、及底部填充剂所组成的群组中的至少一种。

# 硬化树脂组合物及其硬化物

## 技术领域

[0001] 本发明有关于硬化树脂组合物、其硬化物。

[0002] 本发明的硬化性树脂组合物可应用于能使用在半导体元件及半导体基板等的保护膜、层间绝缘膜、再配线层的绝缘膜、及底部填充剂等。

## 背景技术

[0003] 近年,搭载电性电子构件的层叠板由于其利用领域的扩大,故其要求特性也逐渐广泛化且高度化。例如,在以往,半导体芯片(chip)虽然以搭载于金属制的导线架为主流,但CPU等具有高度的处理能力的半导体芯片(chip)较多被搭载于以高分子材料所制作的层叠板。随着CPU等元件的高速化的进展而时脉频率变高,凸显了信号传递延迟或传递损失的问题,配线板渐被要求低介电率化、低介电正切化。同时伴随元件的高速化,芯片(chip)的发热变大,故也必须提高耐热性。另外,随着移动电话等携带型电子机器的普及化,精密电子机器为了能在屋外环境或极靠近人体被使用/携带,故对于外在环境(尤其,耐湿热环境)的耐性为必要者。另外,在汽车领域中,电子化急速地进展,有时也会在引擎的附近配置精密电子机器,故要求要有更高水平的耐热/耐湿性。

[0004] 在专利文献1所揭示的使用并用了双酚A型氰酸酯化合物与双马来酰亚胺化合物的树脂的BT树脂的配线板,因耐热性或耐药品、电性特性等优异,故于以往已被广泛使用来作为高性能配线板,但如上述般在要求更高性能的状况下,必须进行改善。

[0005] 如此之中,可在市场取得的马来酰亚胺化合物较多为低分子量且有刚性的双马来酰亚胺化合物,因为有融点高的结晶,故必须以溶液的形态来使用。然而,这些难以溶解于通用的有机溶剂中,具有仅溶解于N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone)等高沸点且吸湿性高的溶剂等缺点。另外,双马来酰亚胺化合物的硬化物的耐热性为良好,但具有脆弱性且吸湿性高的缺点。

[0006] 相对于此,如专利文献2、3,也已开发出具有分子量分布,软化点为比较低,且溶剂溶解性也比熟知的双马来酰亚胺化合物更良好的马来酰亚胺树脂。然而,在高温环境下对基材的密合性,尤其是对于使用来作为元件或基板的原材料的如硅或铜的材料,其在高温时的密合性仍具有问题,故至今仍难谓充分。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] [专利文献1]日本特公昭54-30440号公报

[0010] [专利文献2]日本特开平3-100016号公报

[0011] [专利文献3]日本特许第5030297号公报

[0012] [专利文献4]日本特许第6689475号公报

[0013] [专利文献5]日本特公平4-75222号公报

[0014] [专利文献6]日本特许第6752390号公报。

## 发明内容

[0015] [发明所欲解决的课题]

[0016] 一般而言,就提升耐热性的目的而言,欲提高树脂组合物的Tg时,较多为使用具有环结构的树脂,但此时随着分子中的环结构增加,对溶剂的溶解性有降低的倾向。另外,树脂彼此间的相溶性也低,其不限于假设即便为马来酰亚胺树脂彼此间也相溶的情况,尤其是在具有多个长链脂肪链及环结构的树脂,一般也为不相溶的组合。由使用了不相溶的诸树脂的树脂组合物所构成的硬化物的耐热性差,而成为产生龟裂的原因,故不适合于使用在可使用于半导体元件及半导体基板等的保护膜、层间绝缘膜、再配线层的绝缘膜、及底部填充剂等用途。

[0017] 本发明有鉴于如此的状况而构成,有关于包含在主骨架为互相相异时也相溶的马来酰亚胺树脂的树脂组合物,且目的在于提供一种显示优异的耐热性、机械特性、低介电特性的硬化性树脂组合物、及其硬化物。

[0018] 通过使用在主骨架为互相相异时也相溶的2种以上的马来酰亚胺树脂,则可活用基于各别的母骨架而得的优点,也就是,活用以长链骨架所产生的柔软性或以具有多个环状结构所产生的高耐热性等特性,同时可获得机械特性或低介电特性也优异的硬化物。

[0019] 另外,即使为溶液状态,稳定且相溶性也优异的树脂组合物可提升树脂组合物制造时的作业性,以及因可混合其它的多种材料,故可扩展材料设计的广度。

[0020] [解决课题的手段]

[0021] 本发明人等为了解决上述课题,经致力研究的结果,终于完成本发明。也就是,本发明有关于以下的[1]至[15]。

[0022] [1]

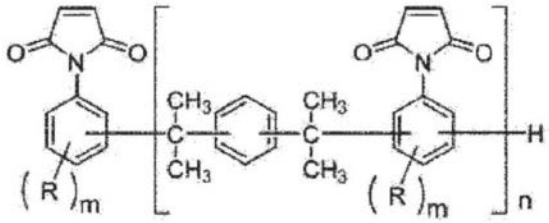
[0023] 一种硬化性树脂组合物,包含:

[0024] 使衍生自二聚体酸的二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)、与马来酸酐反应所得到的具有环状酰亚胺键结的马来酰亚胺树脂(A);

[0025] 下述式(1)所示的马来酰亚胺树脂(B);以及

[0026] 硬化促进剂(D);且,

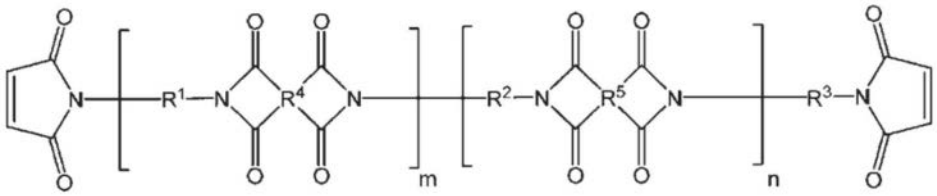
[0027] 成分(A)、(B)及(D)为相溶。

[0028] 

(1)

[0029] 式(1)中,存在多个的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为1<n<5。)

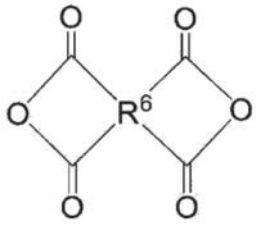
[0030] [2]如前项[1]所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(A)为下述式(2)所示;

[0031] 

(2)

[0032] (式(2)中,$R^1$表示源自于二聚体酸的2价烃基(a),$R^2$表示源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价有机基(b),$R^3$表示选自由源自于二聚体酸的2价烃基(a)、及源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价有机基(b)所组成的群组中的任一种,将$R^4$及$R^5$的总量设为100摩尔%时,$R^4$及$R^5$分别独立地含有5至95摩尔%的选自具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数6至40的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基直接或隔着交联结构相互连结而成的碳数4至40的4价有机基、及具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数4至40的4价有机基中的1种以上的有机基,m为1至30的整数,n为0至30的整数,m为2以上时,多个$R^4$及$R^5$可分别为相同,也可为相异,n为2以上时,多个$R^2$及$R^5$可分别为相同,也可为相异)

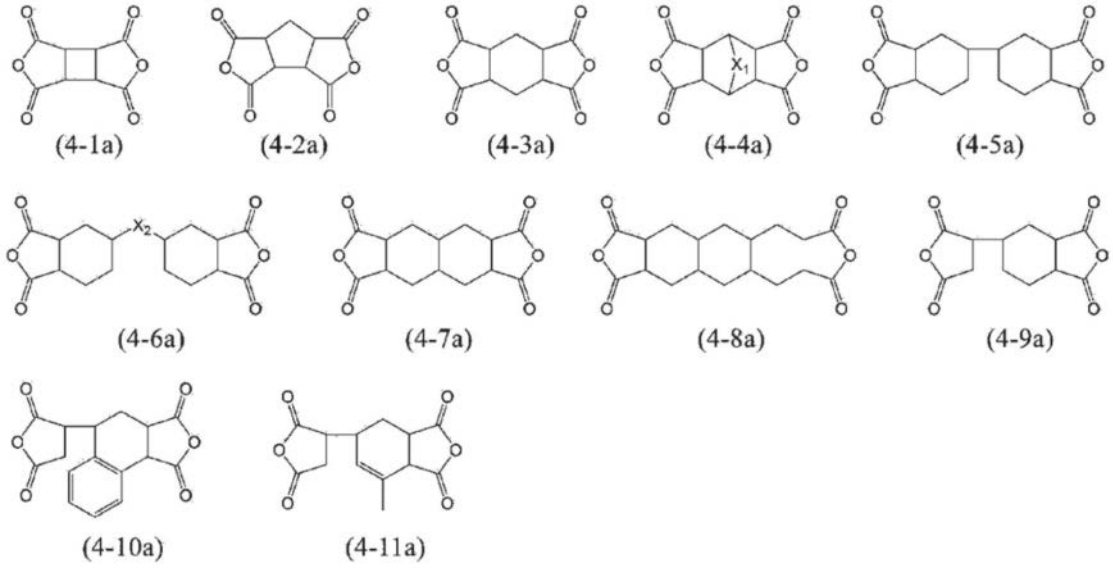
[0033] [3]如前项[1]或[2]所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(a-2)为下述式(3-a)所示;

[0034] 

(3-a)

[0035] (式(3-a)中,$R^6$包含烃环的碳数4至40的4价有机基,该有机基也可包含芳香族环。)

[0036] [4]如前项[3]所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(a-2)选自下述式(4-1a)至(4-11a)所组成的群组中;

[0037] 

(4-1a) (4-2a) (4-3a) (4-4a) (4-5a)

(4-6a) (4-7a) (4-8a) (4-9a)

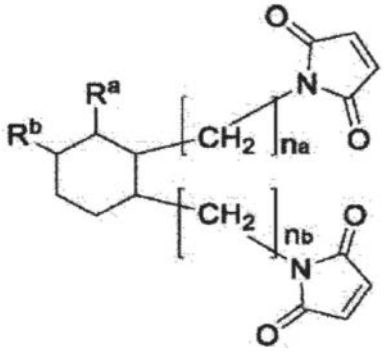
(4-10a) (4-11a)

[0038] (式(4-4a)中,$X_1$为直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基或者碳数1至3的2价有机基。在式(4-6a)中,$X_2$为直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基、碳数1至3的2价有机基或者亚芳基。)

[0039] [5]如前项[1]至[4]中任一项所述的硬化性树脂组合物,更包含成分(A)及成分(B)以外的热硬化树脂(C),且成分(A)至(D)为相溶。

[0040] [6]如前项[5]所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(C)为选自由前述成分(A)及成分(B)以外的马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚树脂、环氧树脂、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、碳二酰亚胺化合物、及具有乙烯性不饱和基的化合物所构成的群中的1种以上。

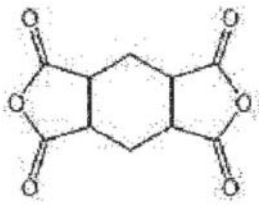
[0041] [7]如前项[5]或[6]所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(C)为下述式(5)所示的化合物。

[0042] 

(5)

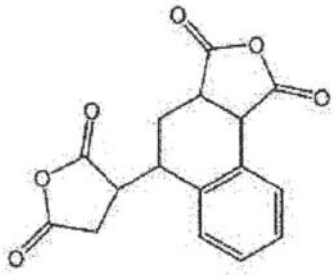
[0043] (式(5)中,Ra、Rb分别独立地为碳数1至16的直链状或者分枝状的烷基、或碳数1至16的直链状或者分枝状的烯基。na表示1至16的数,nb表示1至16的数。na与nb可为相同,也可为相异。)

[0044] [8]如前项[1]至[7]中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(a-2)为下述式(6)所示的化合物。

[0045] 

(6)

[0046] [9]如前项[1]至[7]中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(a-2)为下述式(7)所示的化合物。

[0047] 

(7)

[0048] [10]如前项[1]至[9]中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,前述成分(D)为包含选自热自由基聚合引发剂、及咪唑化合物中的至少一种。

[0049] [11]如前项[10]所述的硬化性树脂组合物,其中,前述热自由基聚合引发剂为有机过氧化物。

[0050] [12]如前项[1]至[11]中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,在硬化性树脂组

合物总量中,前述成分(A)的含量为30重量%以上且未达95重量%,前述成分(B)的含量为3重量%以上且未达60重量%,前述成分(A)的含量为大于前述成分(B)。

[0051] [13]如前项[1]至[12]中任一项所述的硬化性树脂组合物,其依据JIS K7136而测定出的在光程长10mm的雾度值为未达50。

[0052] [14]一种树脂片,包含前项[1]至[13]中任一项所述的硬化性树脂组合物。

[0053] [15]一种硬化物,其为使前项[1]至[13]中任一项所述的硬化性树脂组合物硬化而成。

[0054] [16]一种半导体元件及半导体基板,具备将前项[15]所述的硬化物作为选自由表面保护膜、层间绝缘膜、再配线层的绝缘膜、及底部填充剂所组成的群组中的至少一种。

[0055] [发明效果]

[0056] 本发明的硬化性树脂组合物为溶液稳定性、相溶性优异,且作业性大幅度提升,同时,其硬化物的机械特性或低介电特性也优异。

## 具体实施方式

[0057] 以下,详细说明本发明。

[0058] 首先,说明有关于本发明的马来酰亚胺树脂的制造方法。

[0059] 本发明的马来酰亚胺树脂(A)具有源自于二聚体酸的2价烃基(a)与环状酰亚胺键结。如此的马来酰亚胺树脂(A)可使衍生自二聚体酸的二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)与马来酸酐反应而得到。

[0060] 所谓前述源自于二聚体酸的2价烃基(a)是指从在二聚体酸所含有的二羧酸去除2个羧基而得到的2价残基。在本发明中,如此的源自于二聚体酸的2价烃基(a)可通过使在二聚体酸所含有的二羧酸具有的2个羧基取代成胺基所得到的二胺(a-1)与后述的四羧酸二酐(a-2)及马来酸酐反应而形成酰亚胺键结,而导入于马来酰亚胺树脂中。

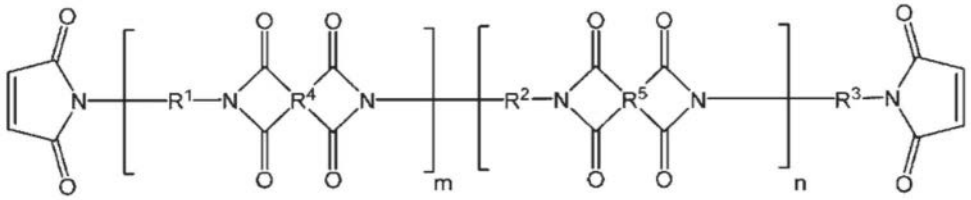
[0061] 在本发明中,前述二聚体酸以碳数20至60的二羧酸为较优选。前述二聚体酸的具体例可列举使亚麻油酸、油酸、次亚麻油酸等使不饱和羧酸的不饱和键结二聚体化,在此之后,进行蒸馏纯化所得到。有关于上述具体例的二聚体酸主要含有碳数36个的二羧酸,通常,以约5质量%为限而分别含有碳数54个的三羧酸及单羧酸。本发明的从二聚体酸所衍生出的二胺(a-1)(以下,视情况而称为源自二聚体酸的二胺(a-1))是通过将前述二聚体酸所含有的各二羧酸所具有的2个羧基取代成胺基所得到的二胺,通常为混合物。在本发明中,如此的源自二聚体酸的二胺(a-1)例如,可列举含有[3,4-双(1-胺基庚基)6-己基-5-(1-辛烯基)]环己烷等二胺、或在这些二胺再进行氢化以使不饱和键结饱和而成的二胺。

[0062] 使用如此的衍生自二聚体酸的二胺(a-1)而导入于马来酰亚胺树脂中的本发明的源自于二聚体酸的2价烃基(a)较优选为从衍生自前述二聚体酸的二胺(a-1)去除2个胺基的残基。另外,使用衍生自前述二聚体酸的二胺(a-1)而获得本发明的马来酰亚胺树脂(A)时,就衍生自前述二聚体酸的二胺(a-1)而言,可单独使用1种,也可使组成相异的2种以上组合而使用。另外,就如此的衍生自二聚体酸的二胺(a-1)而言,例如,可使用“PRIAMINE1074”(CRODA JAPAN股份有限公司制)等市面贩卖品。

[0063] 在本发明中,所谓四羧酸二酐(a-2)具有邻接于酐基的脂环结构,反应后形成为马来酰亚胺树脂时,具有酰亚胺环邻接部位成为脂环结构的结构的四羧酸二酐。若酰亚胺环

邻接部位成为脂环结构,其它可在其结构内含有芳香环。

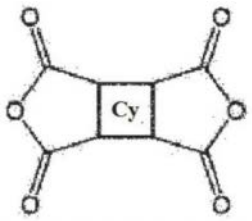
[0064] 在本发明中,马来酰亚胺树脂(A)以下述式(2)为较优选。在式(2)中,$R^4$及$R^5$为源自于四羧酸二酐(a-2)的结构。

[0065] 

(2)

[0066] (式(2)中,$R^1$表示源自于二聚体酸的2价烃基(a),$R^2$表示源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价有机基(b),$R^3$表示选自由源自于二聚体酸的2价烃基(a)、及源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价有机基(b)所组成的群组中的任一种,$R^4$及$R^5$分别独立地表示选自具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40(较优选为碳数6至40)的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基直接或隔着交联结构相互连结而成的碳数8至40的4价有机基、及具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基中的1个以上的有机基。m为1至30的整数,n为0至30的整数,$R^4$及$R^5$可分别为相同,也可为相异。)

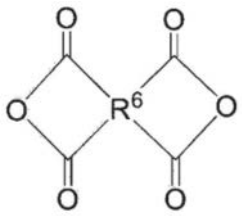
[0067] 在本发明中,四羧酸二酐(a-2)较优选为下述式(3)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)。下述式(3)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)具有邻接于酐基的脂环结构。

[0068] 

(3)

[0069] (式(3)中,Cy包含烃环的碳数4至40的4价有机基,该有机基也可包含芳香族环。)

[0070] 上述式(3)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)具体而言,可表示为下述式(3-a)。

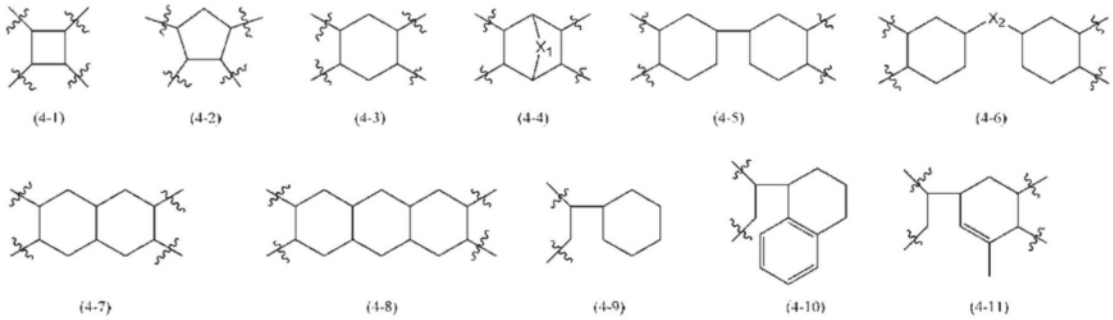
[0071] 

(3-a)

[0072] (式(3-a)中,$R^6$包含烃环的碳数4至40的4价有机基,该有机基也可包含芳香族环。)

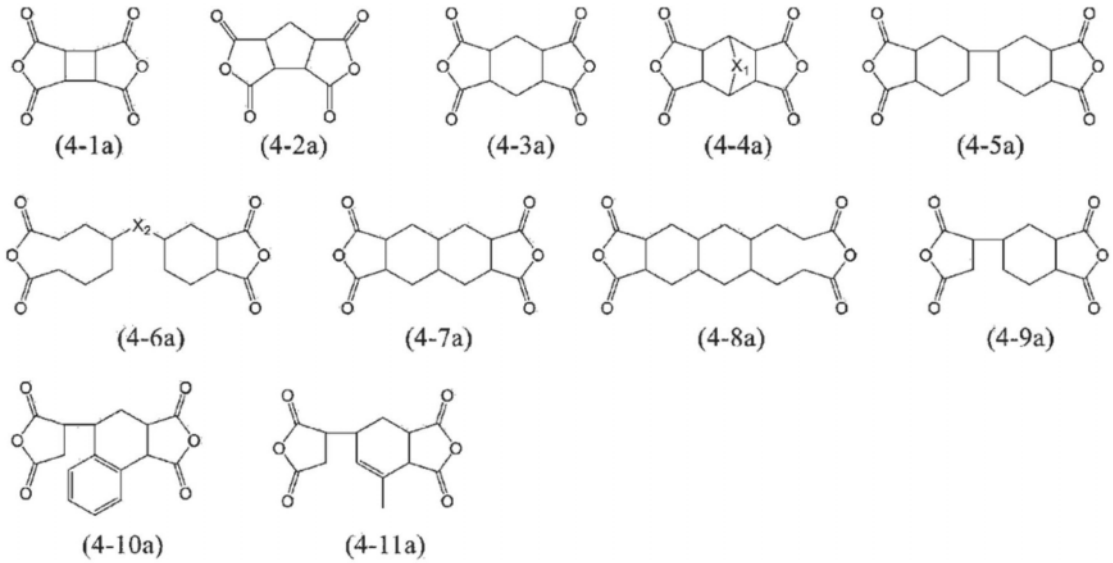
[0073] 在本发明中,四羧酸二酐(a-2)较优选为下述式(4-1)至(4-11)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)。式(4-1)至(4-11)所示的四羧酸二酐(a-2)具有包含下列的结构:具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40(较优选为碳数6至40)的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基直接或隔着交联结构相互地连结而成的碳数8至40的4价有机基、或者、具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基。

[0074]




[0075] (式(4-4)中,$X_1$为直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基或者碳数1至3的2价有机基。式(4-6)中,$X_2$为直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基、或、碳数1至3的2价有机基或者亚芳基。)

[0076] 上述式(4-1)至(4-11)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)具体而言,可表示为下述式(4-1a)至(4-11a)。




[0077]



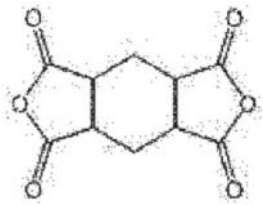




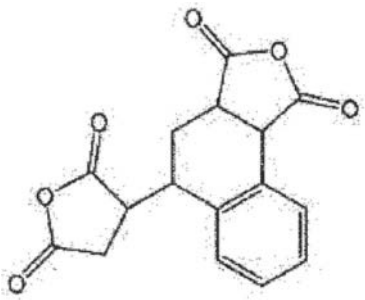
[0078] (式(4-4a)中,$X_1$为直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基或者碳数1至3的2价有机基。式(4-6a)中,$X_2$为直接键结、氧原子、硫原子、磺酰基、碳数1至3的2价有机基或者亚芳基。)

[0079] 使用于本发明的四羧酸二酐(a-2)具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40(较优选为碳数6至40)的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基直接或隔着交联结构相互地连结而成的碳数8至40的4价有机基、或者、具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基。具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)具体而言,可列举1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐(H-PMDA)、1,1'-联环己烷-3,3',4,4'-四羧酸-3,4:3',4'-二酐(H-BPDA)、4-(2,5-二侧氧四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二侧氧四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、双环[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、3,5,6-三羧基-2-降莰烷乙酸二酐的各种的脂环式四羧酸二酐或者这些芳香族环以烷基或卤素原子取代成的化合物、如1,3,3a,4,5,9b-六氢-5(四氢-2,5-二侧氧-3-呋喃基)萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮的各种的半脂环式四羧酸二酐或者这些芳香族环的氢原子以烷基或卤素原子取代成的化合物。

[0080] 本发明中,四羧酸二酐(a-2)较优选为下述式(6)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)。

[0081]  (6)

[0082] 本发明中,四羧酸二酐(a-2)较优选为下述式(7)所示的具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)。

[0083]  (7)

[0084] 在本发明中,在具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)之外,尚可加入不具有脂环结构的酸二酐、或邻接于酐基而包含芳香环的酸二酐。在酸二酐总量中,四羧酸二酐(a-2)的下限值为以40摩尔%以上为较优选,以80摩尔%以上为再更优选,以90摩尔%以上为特别优选。上限可为100摩尔%以下。酸二酐总量中的四羧酸二酐(a-2)的含量为未达40摩尔%时,有集光率低、且无法获得小图案的开口的倾向,故有所得到的图案的分辨率降低之忧。

[0085] 前述四羧酸二酐(a-2)以外的邻接于酐基并包含芳香环的酸二酐具体而言,可列举均苯四甲酸二酐、4,4'-氧二酞酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-双(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-双(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-双(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、双(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、双(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-苝四羧酸二酐等芳香族四羧酸二酐、或双(3,4-二羧基苯基)砜二酐、双(3,4-二羧基苯基)醚二酐、2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐或者这些化合物的芳香族环以烷基或卤素原子取代而成的化合物、及具有酰胺基的酸二酐等芳香族酸二酐。这些可与碳数为4至40的脂环结构、或含有半脂环结构的酸二酐组合2种以上而使用。

[0086] 另外,马来酰亚胺树脂(A)也可为使前述源自二聚体酸的二胺(a-1)、前述源自二聚体酸的二胺(a-1)以外的二胺(a-3)、前述四羧酸二酐(a-2)、与前述马来酸酐反应所得到的双马来酰亚胺化合物。通过使前述源自二聚体酸的二胺(a-1)以外的有机二胺(a-3)共聚合,可控制如使所得到的硬化物的拉伸弹性模数更降低的依需要的要求物性。

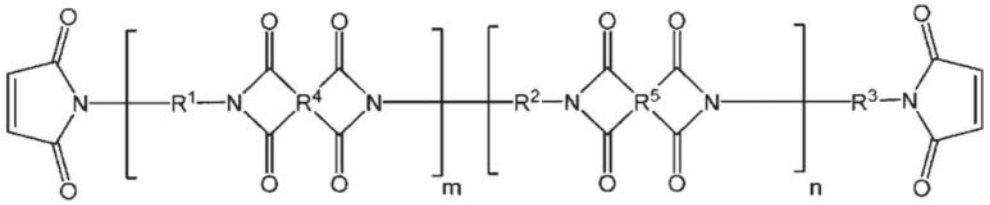
[0087] 所谓前述衍生自二聚体酸的二胺(a-1)以外的有机二胺(a-3)(以下,视情形而仅称为有机二胺(a-3))是指在本发明中前述衍生自二聚体酸的二胺(a-1)所含有的二胺以外的二胺。如此的有机二胺(a-3)并无特别限制,例如,可列举1,6-六亚甲基二胺等脂肪族二胺;1,4-二胺基环己烷、1,3-双(胺基甲基)环己烷等脂环式二胺;4,4'-二胺基二苯基醚、3,

4'-二胺基二苯基醚、1,4-双(4-胺基苯氧基)苯、1,3-双(胺基甲基)苯、1,3-双(4-胺基苯氧基)苯、1,3-双(3-胺基苯氧基)苯、1,4-二胺基苯、1,3-二胺基苯、2,4-二胺基甲苯、4,4'-二胺基二苯基甲烷等芳香族二胺;4,4'-二胺基二苯基砜;3,3'-二胺基二苯基砜;4,4'-二胺基二苯甲酮;4,4'-二胺基二苯基硫醚;2,2-双[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷。这些之中,从可获得拉伸弹性模数更低的硬化物的观点而言,更优选为1,6-六亚甲基二胺等碳数6至12个的脂肪族二胺;1,4-二胺基环已烷等二胺基环已烷;在2,2-双[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷等芳香族骨架中具有碳数1至4个的脂肪族结构的芳香族二胺。另外,使用这些二胺(a-3)而获得有关于本发明的马来酰亚胺树脂(A)时,可单独使用这些有机二胺(a-3)之中的1种,也可组合2种以上而使用。

[0088] 使前述衍生自二聚体酸的二胺(a-1)、前述具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)、与前述马来酸酐反应的方法,或者,使前述衍生自二聚体酸的二胺(a-1)、前述有机二胺(a-3)、前述具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)、与前述马来酸酐反应的方法并无特别限制,而可采用适合公开已知的方法。例如,首先,使前述源自二聚体酸的二胺(a-1)、前述四羧酸二酐(a-2)、与依需要的前述有机二胺(a-3)在甲苯、二甲苯、四氢萘、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂或这些混合溶剂等的溶剂中在室温(约23℃)下搅拌30至60分钟,以合成聚酰胺酸,然后,在所得到的聚酰胺酸中加入马来酸酐而在室温(约23℃)下搅拌30至60分钟,以合成在两末端加成马来酸的聚酰胺酸。在该聚酰胺酸中再加入甲苯等与水进行共沸的溶剂,一边去除伴随酰亚胺化而生成的水一边在温度100至160℃回流3至6小时,可获得作为目的的马来酰亚胺树脂(A)。另外,在如此的方法中,可再添加吡啶、甲烷磺酸等催化剂。

[0089] 在前述反应中的原料的混合比较优选为使(衍生自二聚体酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺及有机二胺(a-3)的合计摩尔数):(具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)的合计摩尔数+马来酸酐的摩尔数的1/2)成为1:1。另外,使用前述有机二胺(a-3)时,从源自于二聚体酸的柔软性显现,并获得更低弹性模数的硬化物的倾向的观点而言,较优选为(有机二胺(a-3)的摩尔数)/(衍生自二聚体酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺的摩尔数)成为1以下,以成为0.4以下为更优选。另外,使用前述有机二胺(a-3)时,由衍生自二聚体酸的二胺(a-1)及具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)所构成的酰胺酸单元、与由有机二胺(a-3)及具有脂环结构的四羧酸二酐(a-2)所构成的酰胺酸单元的聚合形态可为任意聚合,也可为嵌段聚合。

[0090] 如此方式所得到的马来酰亚胺树脂(A)较优选为下述式(2)所示的马来酰亚胺树脂(A)。

[0091] 
(2)

[0092] (通式(2)中,$R^1$表示源自于二聚体酸的2价烃基(a),$R^2$表示源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价的有机基(b),$R^3$表示选自由源自于二聚体酸的2价烃基(a)、及源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价有机基(b)所组成的群组中的任一种,$R^4$及$R^5$分别独立地表

示选自具有单环式或缩合多环式的脂环结构的碳数4至40(较优选为碳数6至40)的4价有机基、具有单环式的脂环结构的有机基直接或隔着交联结构相互连结而成的碳数8至40的4价有机基、及具有脂环结构与芳香环两者的具有半脂环结构的碳数8至40的4价有机基中的1种以上的有机基。m为1至30的整数,n为0至30的整数,$R^4$及$R^5$可分别为相同,也可为相异。)

[0093] 前述式(2)中的前述源自于二聚体酸的2价烃基(a)如前述。另外,在本发明中,所谓前述式(2)中的源自于二聚体酸的2价烃基(a)以外的2价有机基(b)是指从前述有机二胺(a-3)去除2个胺基的2价残基。但是,在相同化合物中,前述源自于二聚体酸的2价烃基(a)与前述2价的有机基(b)并不相同。另外,所谓前述式(2)中的前述4价有机基是指从前述四羧酸二酐去除2个-CO-O-CO-所示的基的4价残基。

[0094] 在前述式(2)中,m为包含前述源自于二聚体酸的2价烃基(a)的重复单元(以下,视情况,称为源自二聚体酸的结构)的数,且表示1至30的整数。m的值为超过前述上限时,对溶剂的溶解性会降低,尤其,后述的显像时的对显像液的溶解性有降低的倾向。另外,从显像时的对显像液的溶解性为适合的观点而言,作为m的值为以3至10为特别优选。

[0095] 在前述式(2)中,n为包含前述2价的有机基(b)的重复单元(以下,视情况,称为源自有机二胺的结构)的数,且表示0至30的整数。n的值为超过前述上限时,所得到的硬化物的柔软性会变差,有成为硬且脆的树脂的倾向。另外,从可获得低弹性模数的硬化物的倾向的观点而言,作为n的值以0至10为特别优选。

[0096] 另外,前述式(2)中的m为2以上时,$R^1$及$R^4$在各别的重复单元间,可为相同,也可为相异。另外,前述式(2)中的n为2以上时,$R^2$及$R^5$在各别的重复单元间,可为相同,也可为相异。另外,就前述式(2)所示的双马来酰亚胺化合物而言,前述源自二聚体酸的结构及前述源自有机二胺的结构可为无规也可为嵌段。

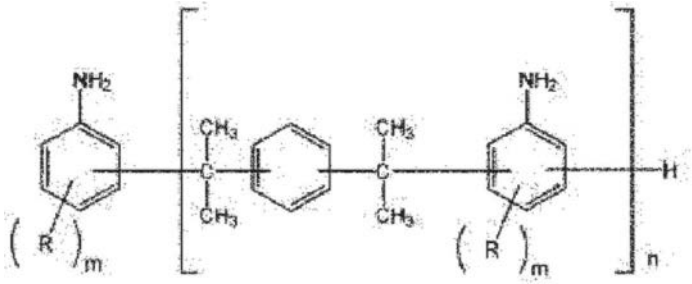
[0097] 另外,从前述衍生自二聚体酸的二胺(a-1)、前述马来酸酐、前述四羧酸二酐(a-2)及依需要的前述有机二胺(a-3)获得本发明的马来酰亚胺化合物(A)时,反应率为100%时,前述n及m可通过在前述衍生自二聚体酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺、前述有机二胺(a-3)、前述马来酸酐及前述四羧酸二酐(a-2)的混合摩尔比来表示。也就是,(m+n):(m+n+2)以(衍生自二聚体酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺及有机二胺(a-3)的合计摩尔数):(马来酸酐及四羧酸二酐(a-2)的合计摩尔数)表示,m:n为以(衍生自二聚体酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺的摩尔数):(有机二胺(a-3)的摩尔数)表示,2:(m+n)为以(马来酸酐的摩尔数):(四羧酸二酐(a-2)的摩尔数)表示。

[0098] 另外,在马来酰亚胺树脂(A)中,从可获得更低弹性模数的硬化物的倾向的观点而言,前述m与n的和(m+n)为以2至30为较优选。另外,从源自于二聚体酸的柔软性显现,并可获得更低弹性模数的硬化物的倾向的观点而言,前述m与n的比率(n/m)以1以下为较优选,以0.4以下为更优选。

[0099] 马来酰亚胺树脂(A)可单独使用1种,也可组合2种以上而使用。

[0100] 其次,说明有关于马来酰亚胺树脂(B)的制造方法。

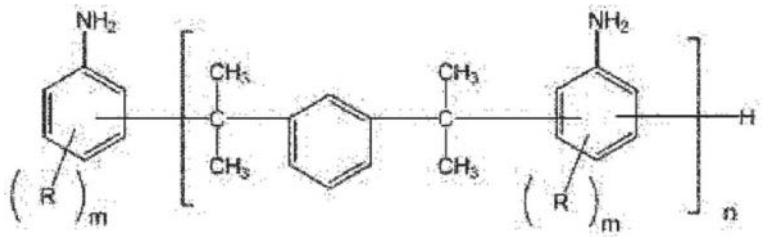
[0101] 马来酰亚胺树脂(B)可使用下述式(8)所示的芳香族胺树脂作为前躯体。

[0102] 

(8)

[0103] (式(8)中,存在多个的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为1＜n＜5。)

[0104] 前述式(8)所示的芳香族胺树脂更优选为下述式(9)所示之时。这是因为相比于在式(8)中碳数1至5的烷基的取代位置对未键结胺基的苯环为对位之时,结晶性降低之故。

[0105] 

(9)

[0106] (式(9)中,存在多个的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为1＜n＜5。)

[0107] 前述式(8)或式(9)所示的芳香族胺树脂的制法并无特别限定。例如,R为氢原子时如专利文献4所记载般,使用苯胺,R为1至5的烷基时,如专利文献5所记载般,使2-甲基苯胺、2-乙基苯胺、2-丙基苯胺、2-异丙基苯胺、2-丁基苯胺、2-叔丁基苯胺、2-戊基苯胺等2-烷基苯胺与二异丙烯基苯或二(α-羟基异丙基)苯在酸性催化剂的存在下且在180至250℃反应而得到。

[0108] 合成前述式(8)所示的芳香族胺树脂时,所使用的酸性催化剂可列举盐酸、磷酸、硫酸、甲酸、氯化锌、氯化亚铁、氯化铝、对-甲苯磺酸、甲烷磺酸、活性白土、离子交换树脂等酸性催化剂等。这些可单独也可并用二种以上。相对于所使用的苯胺,催化剂的使用量通常为0.1至50重量%,较优选为1至30重量%,若过多,反应溶液的黏度过高而搅拌变困难,若过少,反应的进行变慢。

[0109] 反应可依需要而使用甲苯、二甲苯等有机溶剂来进行,也可以无溶剂进行。例如,在2-烷基苯胺与溶剂的混合溶液中添加酸性催化剂之后,催化剂为包含水时,较优选为通过共沸而使水从系统内去除。如此之后,添加二异丙烯基苯或二(α-羟基异丙基)苯,在此之后,一边使溶剂从系统内去除一边进行升温而在140至220℃,较优选为160至200℃进行反应5至50小时,较优选为反应5至30小时。使用二(α-羟基异丙基)苯时因水为副生成,故升温时,一边与溶剂共沸一边从系统内去除。反应终止后,以碱水溶液中和酸性催化剂之后,在油层加入非水溶性有机溶剂而重复水洗直至废水成为中性为止之后,在加热减压下去除溶剂及过剩的苯胺衍生物。使用活性白土或离子交换树脂之时,在反应终止后,过滤反应液而去除催化剂。

[0110] 马来酰亚胺树脂(B)为使通过上述步骤所得到的前述式(8)所示的芳香族胺树脂、与马来酸或马来酸酐(以下,也称为“马来酸酐”。)在溶剂、催化剂的存在下加成或脱水缩合

反应而获得。

[0111] 在反应使用的溶剂因必须使在反应中生成的水从系统内去除,故较优选为使用非水溶性的溶剂。例如,可列举甲苯、二甲苯等芳香族溶剂、环己烷、正己烷等脂肪族溶剂、二乙基醚、二异丙基醚等醚类、乙酸乙酯、乙酸丁基酯等酯系溶剂、甲基异丁基酮、环戊酮等酮系溶剂等,但不受这些所限定,可并用2种以上。

[0112] 另外,除了前述非水溶性溶剂以外,尚也可并用非质子性极性溶剂。例如,可列举二甲基砜、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉二酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,可并用2种以上。使用非质子性极性溶剂时,较优选为使用沸点比并用的非水溶性溶剂更高的非质子性极性溶剂。

[0113] 另外,在反应使用的催化剂为酸性催化剂,且无特别限定,但例如,可列举对甲苯磺酸、羟基对甲苯磺酸、甲烷磺酸、硫酸、磷酸等。相对于芳香族胺树脂,酸催化剂的使用量通常为0.1至10重量%,较优选为1至5重量%。

[0114] 例如,在甲苯与N-甲基-2-吡咯烷酮中溶解前述式(8)所示的芳香族胺树脂,对此处添加马来酸酐而生成酰胺酸,在此之后,加入对-甲苯磺酸,一边使在回流条件下使生成的水从系统内去除一边进行反应。

[0115] 或者,使马来酸溶解于甲苯中,在搅拌下添加前述式(8)所示的芳香族胺树脂的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液而生成酰胺酸,在此之后,加入对-甲苯磺酸,一边在回流条件下使生成的水从系统内去除一边进行反应。

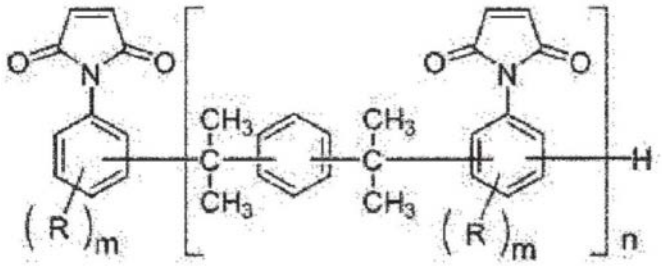
[0116] 或者,使马来酸酐溶解于甲苯中,加入对-甲苯磺酸,在搅拌/回流状态中,一边滴入前述式(8)所示的芳香族胺树脂的甲苯溶液,一边在中途将共沸出来的水去除至系统外,并将甲苯返回至系统内而进行反应(以上,为第一段反应)。

[0117] 在任一方法中,相对于前述式(8)所示的芳香族胺树脂的胺基,马来酸酐通常为使用1.0至3.0倍当量,较优选为使用1.2至2.0倍当量。

[0118] 为了减少未闭环的酰胺酸,在上述列举的马来酰亚胺化反应后在反应溶液中加入水,并分离成树脂溶液层及水层,由于过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶剂、催化剂等会溶解于水层侧,故将此进行分液去除,进一步重复同样的操作而彻底去除过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶剂、催化剂。在经去除过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶剂、催化剂的有机层的马来酰亚胺树脂溶液中再度添加催化剂而再度进行在加热回流条件下的残存酰胺酸的脱水闭环反应,据此,可获得酸价低的马来酰亚胺树脂溶液(以上,为第二段反应)。

[0119] 再脱水闭环反应的时间通常为1至10小时,较优选为1至5小时,可依需要而添加前述的非质子性极性溶剂。反应终止后,进行冷却,重复水洗直至水洗水成为中性为止。在此之后,在加热减压下以共沸脱水去除水后,馏去溶剂,或可加入另外的溶剂,调整成所希望的浓度的树脂溶液,也可使溶剂完全馏去而取出作为固体成分的树脂。

[0120] 通过前述的制造方法所得到的马来酰亚胺树脂(B)具有下述式(1)所示的结构。

[0121] 

(1)

[0122] (式(1)中,存在多个的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。n为重复数,其平均值为1＜n＜5。)

[0123] 前述式(1)中,m通常为0至3,较优选为0至2,再更优选为0。R通常为氢原子、或碳数1至5的烷基,但以氢原子、甲基或乙基为较优选,以氢原子为再更优选。m大于3时,或R为碳数6以上的烷基时,由于烷基曝露于高频时的分子振动,而有电性特性降低之忧。

[0124] 在式(1)中,n的值可从通过马来酰亚胺树脂(B)的凝胶渗透层析法(GPC,检测器:RI)的测定所求出的数平均分子量的值计算出,但可认为近似性地与从属于原料的前述式(8)所示的芳香族胺树脂的GPC的测定结果计算出的n的值约为同等。

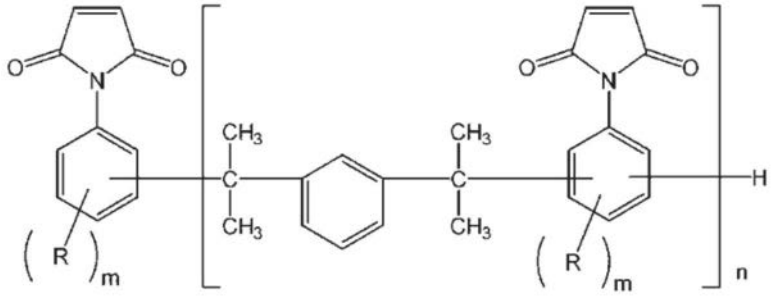
[0125] 前述式(1)的n＝1成分的含量可通过凝胶渗透层析法(GPC,检测器:RI)分析而求得。

[0126] 前述式(1)中,n＝1时,对溶剂的溶解性低,另外,n为5以上时,成型时的流动性变差,无法充分发挥作为硬化物的特性。

[0127] 马来酰亚胺树脂(B)以具有分子量分布为较优选,在前述式(1)中的以n＝1体的GPC分析(RI)所得到的含量以98面积%以下为较优选,更优选为20至90面积%,再更优选为30至95面积%,特别优选为50至90面积%的范围。若n＝1体的含量为98面积%以下,耐热性变良好,溶解性也提高。另一方面,n＝1体的下限值也可为0面积%,但若为30面积%以上,树脂溶液的黏度会降低,含浸性变良好。

[0128] 马来酰亚胺树脂(B)的软化点以50℃至150℃为较优选,更优选为80℃至120℃,再更优选为90℃至120℃,特别优选为95℃至120℃。另外,在150℃的熔融黏度係0.05至100Pa·s,較优选係0.1至40Pa·s。

[0129] 马来酰亚胺树脂(B)具有式(10)所示的结构时为更优选。这是因为在式(1)中R为碳数1至5的烷基时,相比于丙基的取代位置对未键结马来酰亚胺基的苯环为对位时,结晶性会降低之故。

[0130] 

(10)

[0131] (式(10)中,存在多个的R分别独立地表示氢原子、或碳数1至5的烷基。m表示0至3的整数。n为重复数,其平均值为1＜n＜5。)

[0132] 前述式(10)中的R、m的较优选的范围与前述式(1)为相同。

[0133] 马来酰亚胺树脂(A)的含量在硬化性树脂组合物总量中较优选为30重量%以上且未达95重量%,更优选为40重量%以上且未达90重量%,再更优选为50重量%以上且未达90重量%。另外,马来酰亚胺树脂(B)的含量在硬化性树脂组合物总量中较优选为3重量%以上且未达60重量%,更优选为5重量%以上且未达50重量%,再更优选为10重量%以上且未达40重量%。另外,马来酰亚胺树脂(A)的含量理想为大于马来酰亚胺树脂(B)。在上述范围之时,于硬化物的物性中虽然保持柔软性,但机械强度高,且剥离强度也高,另外,有耐热性也成为良好的倾向。另外,在硬化性树脂组合物总量是设为不包括含溶剂量。

[0134] 马来酰亚胺树脂(A)与马来酰亚胺树脂(B)相溶性优异。在本申请中所谓“相溶”是形成使2种以上的树脂均匀地混合而成的硬化性树脂组合物时,液状时是指溶液的雾度为未达50,另外,形成硬化物时是指对于该硬化性树脂组合物仅测定到一点的玻璃转移温度(Tg)的状态。换言之,在“不相溶”状态时,则液状的情形雾度为50以上,另外,在硬化物中即使树脂彼此均匀地混合,也可测定多的Tg。

[0135] 本发明的硬化性树脂组合物的相溶性与雾度为如以下般进行测定。

[0136] [相溶性]

[0137] 以目视观察硬化性树脂组合物时,无析出物等,且可对基材涂布则设为相溶性良好,有析出物等且对基材的涂布等有困难则设为相容性差。

[0138] [雾度值]

[0139] 依据JIS K7136,使硬化性树脂组合物投入于光程长10mm的四方形格室中,通过在25℃的条件下以色彩/浊度同时测定器(日本电色制、COH400)对硬化性树脂组合物照射光而显示经穿透的光线的全量的全光线穿透率(Tt)、及通过片材而被扩散的经穿透的扩散光线穿透率(Td)的比,以下述计算式(1)求出。前述全光线穿透率(Tt)为与入射光同轴直接穿透的平行光线穿透率(Tp)与扩散光线穿透率(Td)的和。

[0140] 雾度(H)=Td/Tt×100・・・(1)

[0141] 本发明的硬化性树脂组合物可含有热硬化树脂(C)作为本发明的马来酰亚胺树脂(A)及(B)以外的热硬化成分。

[0142] 调配热硬化树脂(C)时,调配量并无特别限定,但是,较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂(A)及(B)的合计量的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。

[0143] 作为热硬化树脂(C),只要为具有可与胺基、氰酸酯基、酚性羟基、醇性羟基、烯丙基、甲基烯丙基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、共轭二烯基等马来酰亚胺树脂交联反应的官能团(或者结构)的化合物即可,并无特别限定,具体而言,可列举胺化合物、氰酸酯化合物、环氧树脂、酚树脂、氧杂环丁烷树脂、碳二酰亚胺化合物、苯并噁嗪化合物、具有乙烯性不饱和基的化合物、具有酸酐基的化合物。另外,也可并用本发明的马来酰亚胺树脂(A)及(B)以外的马来酰亚胺化合物。

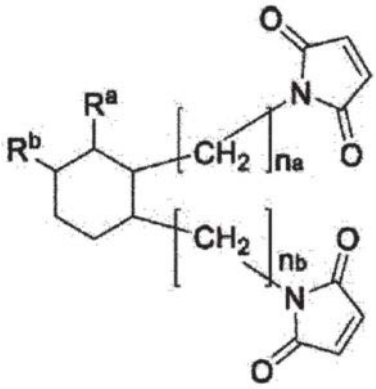
[0144] 可调配于本发明的硬化性树脂组合物的胺化合物可使用以往公开已知的胺化合物。胺化合物的具体例可列举前述式(8)所示的芳香族胺树脂、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、间二甲苯二胺、三甲基六亚甲基二胺、2-甲基五亚甲基二胺、二乙基胺基丙基胺、异佛酮二胺、1,3-双胺基甲基环己烷、双(4-胺基环己基)甲烷、双(4-胺基-3-甲基环己基)甲烷、降莰烯二胺、1,2-二胺基环己烷、二胺基二苯基甲烷、间苯二胺、二胺基二苯基砜、二氰二酰胺、聚氧丙烯二胺、聚氧丙烯三胺、N-胺基乙基哌嗪、苯胺/福马林树脂等,但不受这些所限

定。这些可单独使用,也可并用2种以上。另外,已记载于专利文献3的权利要求的芳香族胺树脂因低吸湿性、耐燃性、介电特性优异,故特别优选。

[0145] 调配胺化合物时,调配量并无特别限定,但较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂(A)及(B)的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。

[0146] 可调配于本发明的硬化性树脂组合物的马来酰亚胺树脂(A)及(B)以外的马来酰亚胺化合物可使用以往公开已知的马来酰亚胺化合物。马来酰亚胺化合物的具体例只要为在分子中具有一个以上的马来酰亚胺基的化合物即可,并无特别限定。具体例例如,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-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-苯撑基双马来酰亚胺、间-苯撑基双马来酰亚胺、对-苯撑基双马来酰亚胺、邻-苯撑基双柠康酰亚胺、间-苯撑基双柠康酰亚胺、对-苯撑基双柠康酰亚胺、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-苯撑基双马来酰亚胺、1,2-双马来酰亚胺乙烷、1,4-双马来酰亚胺丁烷、1,6-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-3,6-二氧辛烷、1,11-双马来酰亚胺-3,6,9-三氧十一烷、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、聚苯基甲烷马来酰亚胺、下述式(5)所示的马来酰亚胺化合物、下述式(11)所示的马来酰亚胺化合物、下述式(12)所示的马来酰亚胺化合物、下述式(13)所示的马来酰亚胺化合物、下述式(14)所示的马来酰亚胺化合物等下述式(15)所示的马来酰亚胺化合物、下述式(16)所示的马来酰亚胺化合物、下述式(17)所示的马来酰亚胺化合物、下述式(18)所示的马来酰亚胺化合物、下述式(19)所示的马来酰亚胺化合物、及荧光素(Fluorescein)-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。这些其它的马来酰亚胺化合物也可单独1种或适当混合2种以上而使用。

[0147]




(5)

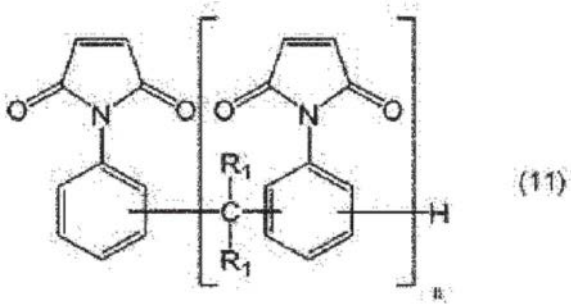
[0148] (式(5)中,$R^a$、$R^b$分别独立地为碳数1至16的直链状或者分枝状的烷基、或碳数1至

16的直链状或者分枝状的烯基。na表示1至16的数，nb为1至16的数。na与nb可为相同，也可为相异。)

[0149] 前述式(5)中，$R^a$、$R^b$分别独立地为碳数1至16的直链状或者分枝状的烷基、或碳数1至16的直链状或者分枝状的烯基，以直链状或者分枝状的烷基为较优选，因可降低介电特性，故以直链状的烷基为更优选。烷基的碳数以1至16为较优选，以4至12为更优选。烯基的碳数以1至16为较优选，以4至12为更优选。

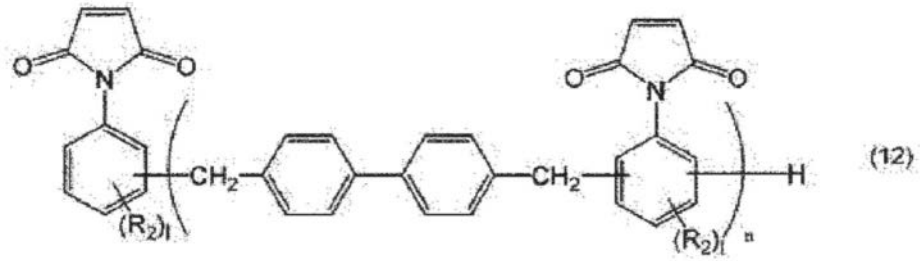
[0150] 前述式(5)中的烷基因显示优异的光硬化性，故以正庚基、正辛基、正壬基为较优选，以正辛基为更优选。烯基以2-庚烯基、2-辛烯基、2-壬烯基为较优选，以2-辛烯基为更优选。

[0151] 前述式(5)中，na为1以上，较优选为2至16，更优选为3至14。nb为1以上，较优选为2至16，更优选为3至14。na与nb可为相同，也可为相异。

[0152] 

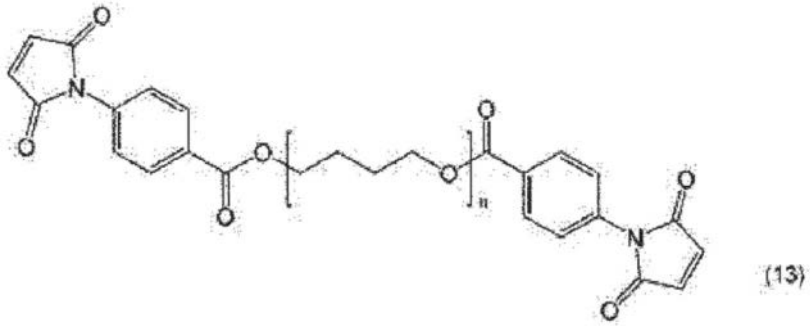
(11)

[0153] 式(11)中，多的$R_1$分别独立地表示氢原子或甲基。n表示1以上的整数，较优选为表示1至10的整数，更优选为表示1至5的整数。

[0154] 

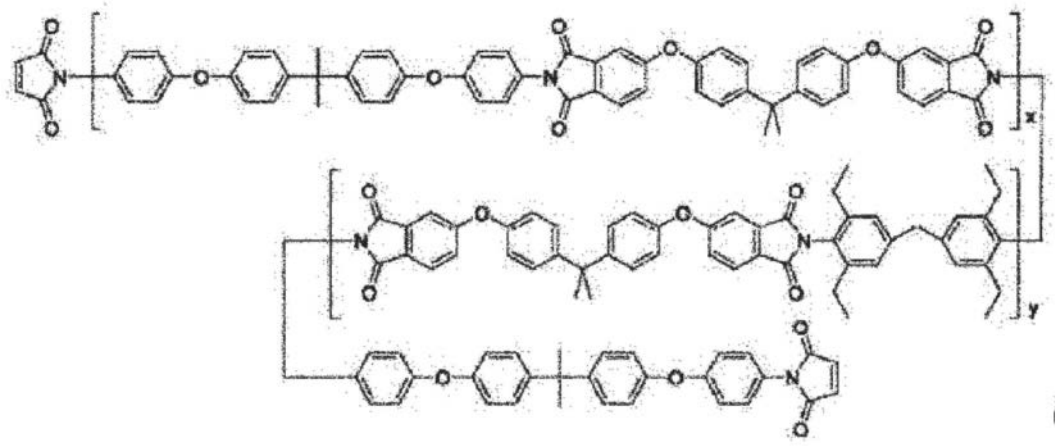
(12)

[0155] 式(12)中，$R_2$分别独立地表示氢原子、碳数1至5的烷基、或苯基，l分别独立地表示1至3的整数，n表示1至10的整数。碳数1至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。

[0156] 

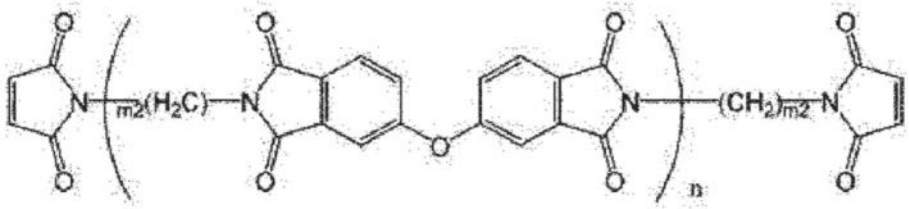
(13)

[0157] 式(13)中，n为1以上，较优选为1至21，更优选为1至16。

[0158] 

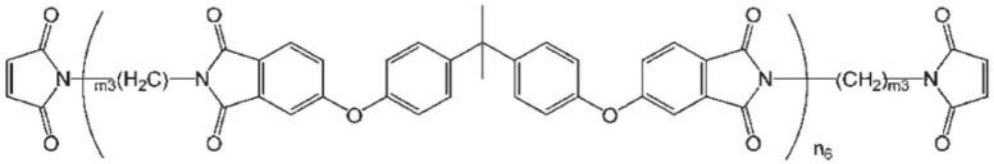
(14)

[0159] 式(14)中,x的数为10至35,y的数为10至35。

[0160] 

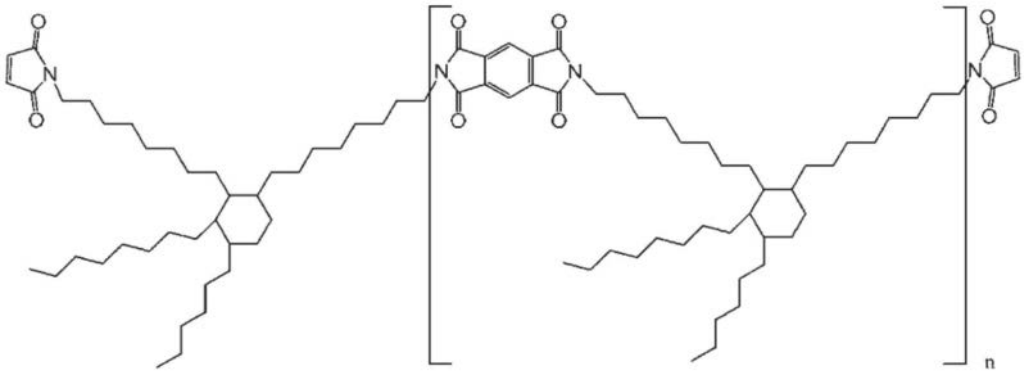
(15)

[0161] 式(15)中,n表示1至10的整数,m2表示8至40的整数。

[0162] 

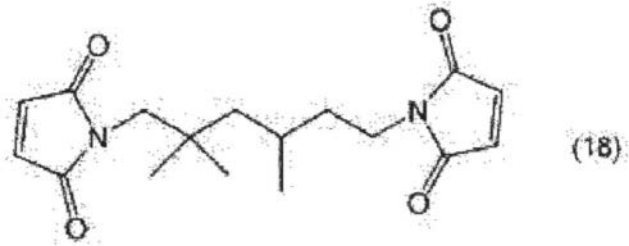
(16)

[0163] 式(16)中,$n_6$表示1至10的整数,m3表示8至40的整数。

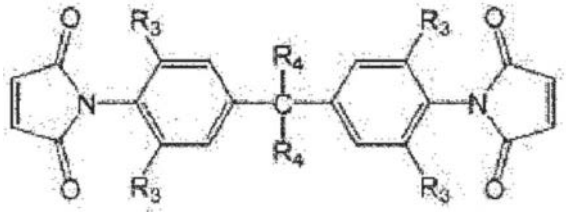
[0164] 

(17)

[0165] 式(17)中,n表示1以上的整数,较优选为表示1至10的整数。

[0166] 

(18)

[0167]  (19)

[0168] 式(19)中,$R_3$分别独立地表示氢原子、甲基、或乙基,$R_4$分别独立地表示氢原子或甲基。

[0169] 其它的马来酰亚胺化合物也可利用市面贩卖品。

[0170] 式(5)所示的马来酰亚胺化合物例如,可列举DESIGNER MOLECURES Inc.制BMI-689(商品名)。

[0171] 式(11)所示的马来酰亚胺化合物例如,可列举大和化成工业股份有限公司公司制BMI-2300(商品名)。

[0172] 式(12)所示的马来酰亚胺化合物例如,可列举日本化药股份有限公司公司制MIR-3000(商品名)。

[0173] 式(13)所示的马来酰亚胺化合物例如,可列举KI化成股份有限公司制BMI-1000P(商品名,式(13)中的n=13.6(平均))、KI化成股份有限公司制BMI-650P(商品名,式(13)中的n=8.8(平均))、KI化成股份有限公司制BMI-250P(商品名,式(13)中的n=3至8(平均))、KI化成股份有限公司制CUA-4(商品名,式(13)中的n=1)等。

[0174] 式(14)所示的马来酰亚胺化合物例如,可列举Designer Molecules Inc.制BMI-6100(商品名,式(14)中的x=18、y=18)等。

[0175] 式(15)所示的马来酰亚胺化合物例如,可列举Designer Molecules Inc.制BMI-1500(商品名,式(15)中的n=1.3、官能团当量:754g/eq.)等。

[0176] 式(16)所示的马来酰亚胺化合物也可利用市面贩卖品,例如,可列举Designer Molecules Inc.(DMI)制BMI-1700(商品名)。

[0177] 式(17)所示的马来酰亚胺化合物也可利用市面贩卖品,例如,可列举Designer Molecules Inc.(DMI)制BMI-3000(商品名)、Designer Molecules Inc.(DMI)制BMI-5000(商品名)、Designer Molecules Inc.(DMI)制BMI-9000(商品名)。

[0178] 式(18)所示的马来酰亚胺化合物也可利用市面贩卖品,例如,可列举大和化成工业股份有限公司制BMI-TMH(商品名)。

[0179] 式(19)所示的马来酰亚胺化合物也可利用市面贩卖品,例如,可列举KI化成股份有限公司制BMI-70(商品名)。

[0180] 这些其它的马来酰亚胺化合物也可单独1种或适当混合2种以上而使用。

[0181] 在本发明的硬化性树脂组合物中,上述其它的马来酰亚胺化合物的合计的含量并无特别限定,但是,从获得与芯片(chip)及基板等更优异的接着性的观点而言,相对于本发明的硬化性树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,以0.01至95质量份为较优选,以0.1至90质量份为更优选,以5至80质量份为再更优选,以1至50质量份为又再更优选。

[0182] 可调配于本发明的硬化性树脂组合物的氰酸酯化合物可使用以往公开已知的氰酸酯化合物。氰酸酯化合物的具体例可列举使酚类与各种醛的聚缩合物、酚类与各种二烯化合物的聚合物、酚类与酮类的聚缩合物及双酚类与各种醛的聚缩合物等与卤化氰反应所

得到的氰酸酯化合物,但不受这些所限定。这些可单独使用也可使用2种以上。上述酚类可列举酚、烷基取代酚、芳香族取代酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羟基苯、烷基取代二羟基苯、二羟基萘等。上述各种醛可列举甲醛、乙醛、烷基醛、苯醛、烷基取代苯醛、羟基苯醛、萘醛、戊二醛、酞醛、巴豆醛、肉桂醛等。上述各种二烯化合物可列举二环戊二烯、萜烯类、乙烯基环已烯、降莰二烯、乙烯基降莰烯、四氢茚、二乙烯基苯、二乙烯基联苯基、二异丙烯基联苯基、丁二烯、异戊二烯等。上述酮类可列举丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰苯、二苯甲酮等。另外,在日本特开2005-264154号公报中记载合成方法的氰酸酯化合物因低吸湿性、耐燃性、介电特性优异,故作为氰酸酯化合物为特别优选。

[0183] 可调配于本发明的硬化性树脂组合物的氰酸酯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-氰基苯基)-2-苯基丙烷(4-α-异丙苯基酚的氰酸酯)、1-氰氧基-4-环已基苯、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-氰氧基联苯基、1-氰氧基-2-乙酰基苯、1-氰氧基-4-乙酰基苯、4-氰氧基苯醛、4-氰氧基苯甲酸甲基酯、4-氰氧基苯甲酸苯基酯、1-氰氧基-4-乙酰基胺基苯、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、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’-联苯基、1,3-二氰氧基萘、1,4-二氰氧基萘、1,5-二氰氧基萘、1,6-二氰氧基萘、1,7-二氰氧基萘、2,3-二氰氧基萘、2,6-二氰氧基萘、2,7-二氰氧基萘、2,2’-二氰氧基联苯基、4,4’-二氰氧基联苯基、4,4’-二氰氧基八氟联苯基、2,4’-二氰氧基二苯基甲烷、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)已烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-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)已烷、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-甲基已烷、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)-2,2-二甲基已烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,4-二甲基已烷、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)联苯基甲烷、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)-3,3,5-三甲基环己烷、4-[双(4-氰氧基苯基)甲基]联苯基、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-氰氧基苯基酯(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(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、参(4-氰氧基苯基)甲烷、1,1,1-参(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1,3-参(4-氰氧基苯基)丙烷、α,α,α'-参(4-氰氧基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯、1,1,2,2-肆(4-氰氧基苯基)乙烷、肆(4-氰氧基苯基)甲烷、2,4,6-参(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'-氧二酞酰亚胺、双(N-3-氰氧基-4-甲基苯基)-4,4'-氧二酞酰亚胺、双(N-4-氰氧基苯基)-4,4'-氧二酞酰亚胺、双(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-(六氟亚异丙基)二酞酰亚胺、参(3,5-二甲基-4-氰氧基苯甲基)三聚异氰酸酯、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基苯基)苄甲内酰胺(phthalimidine)、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)吲哚啉-2-酮、及、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基苯基)吲哚啉-2-酮。

[0184] 调配氰酸酯化合物时,调配量并无特别限定,但较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂(A)及(B)的合计量的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。若氰酸酯化合物的调配量为0.1至10倍的范围,硬化物的耐热性及介电特性优异。

[0185] 在本发明的硬化性树脂组合物中,可更调配环氧树脂。可调配的环氧树脂可使用以往公开已知的任意环氧树脂的。环氧树脂的具体例可列举使酚类与各种醛的聚缩合物、酚类与各种二烯化合物的聚合物、酚类与酮类的聚缩合物、双酚类与各种醛的聚缩合物及醇类等经缩水甘油基化而成的缩水甘油基醚系环氧树脂、4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物或3,4-环氧基环己基甲基-3,4'-环氧基环己烷羧酸酯等为代表的脂环式环氧树脂、以四缩水甘油基二胺基二苯基甲烷(TGDDM)或三缩水甘油基-对胺基酚等为代表的缩水甘油基胺系环氧树脂、缩水甘油基酯系环氧树脂等,但不限定于这些。这些可单独使用,也可使用2种以上。另外,以通过使酚类与双卤化甲基芳烷基衍生物或芳烷基醇衍生物缩合反应所得到的酚芳烷基树脂作为原料,并通过与表氯醇脱盐酸反应所得到的环氧树脂因低吸湿性、耐燃性、介电特性优异,故作为环氧树脂为特别优选。

[0186] 调配环氧基树脂时,调配量并无特别限定,但是,较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。若环氧树脂的调配量为0.1至10倍的范围,硬化物的强度及介电特性优异。

[0187] 在本发明的硬化性树脂组合物中,可更调配具有酚树脂的化合物。可调配的酚树脂可使用以往公开已知的任意的酚树脂。酚树脂的具体例可列举双酚类(双酚A、双酚F、双

酚S、双酚、双酚AD等)、酚类(酚、烷基取代酚、芳香族取代酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羟基苯、烷基取代二羟基苯、二羟基萘等)与各种醛(甲醛、乙醛、烷基醛、苯醛、烷基取代苯醛、羟基苯醛、萘醛、戊二醛、酞醛、巴豆醛、肉桂醛等)的聚缩合物、酚类与各种二烯化合物(二环戊二烯、萜烯类、乙烯基环己烯、降莰二烯、乙烯基降莰烯、四氢茚、二乙烯基苯、二乙烯基联苯基、二异丙烯基联苯基、丁二烯、异戊二烯等)的聚合物、酚类及酮类(丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙酰苯、二苯甲酮等)的聚缩合物、酚类与芳香族二甲醇类(苯二甲醇、α,α,α',α'-苯二甲醇、联苯基二甲醇、α,α,α',α'-联苯基二甲醇等)的聚缩合物、酚类与芳香族二氯甲基类(α,α'-二氯二甲苯、双氯甲基联苯基等)的聚缩合物、双酚类与各种醛的聚缩合物、及这些改质物,但不限定于这些。这些可单独使用,也可使用2种以上。另外,通过使酚类与前述的双卤化甲基芳烷基衍生物或芳烷基醇衍生物缩合反应所得到的酚芳烷基树脂因低吸湿性、耐燃性、介电特性优异,故作为酚树脂为特别优选。另外,上述的酚树脂为具有烯丙基或甲基烯丙基的酚树脂时,因对于马来酰亚胺基的反应性比羟基更优选,故硬化速度变快,以及因交联点增加,因强度或耐热性变高,故为较优选。另外,也可调配使上述酚树脂的羟基经烯丙基而成的烯丙基醚体或经甲基烯丙基化而成的甲基烯丙基醚体,因羟基被醚化,故吸水性变低。

[0188] 调配酚树脂时,调配量并无特别限定,但较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂(A)及(B)的合计量的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。若酚树脂的调配量为0.1至10倍的范围,硬化物的接着强度及介电特性优异。

[0189] 可调配于本发明的硬化性树脂组合物的氧杂环丁烷树脂一般来说可使用公开已知的氧杂环丁烷树脂。例如,可列举氧杂环丁烷、2-甲基氧杂环丁烷、2,2-二甲基氧杂环丁烷、3-甲基氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷等烷基氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基氧杂环丁烷、3,3-二(三氟甲基)全氟氧杂环丁烷、2-氯甲基氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、联苯基型氧杂环丁烷、OXT-101(东亚合成股份有限公司制、商品名)、及OXT-121(东亚合成股份有限公司制、商品名)等,并无特别限制。这些氧杂环丁烷树脂也可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0190] 调配氧杂环丁烷树脂时,调配量并无特别限定,但较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂(A)及(B)的合计量的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。若氧杂环丁烷树脂的调配量为0.1至10倍的范围,硬化物的接着强度及介电特性优异。

[0191] 可调配于本发明的硬化性树脂组合物的碳二酰亚胺化合物只要至少在分子中具有1个以上的碳二酰亚胺基即可,并无特别限定,可使用一般公开已知的碳二酰亚胺化合物。例如,可列举二环己基碳二酰亚胺、二异丙基碳二酰亚胺、二甲基碳二酰亚胺、二异丁基碳二酰亚胺、二辛基碳二酰亚胺、叔丁基异丙基碳二酰亚胺、二苯基碳二酰亚胺、二-叔丁基碳二酰亚胺、二-β-萘基碳二酰亚胺、N,N'-二-2,6-二异丙基苯基碳二酰亚胺、2,6,2',6'-四异丙基二苯基碳二酰亚胺、环状碳二酰亚胺、CARBODILITE(注册商标:日清纺化学股份有限公司制)、及STABAXOL(注册商标:LANXESSDeutschland GmbH制)等聚碳二酰亚胺等。这些碳二酰亚胺化合物也可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0192] 调配碳二酰亚胺化合物时,调配量并无特别限定,但较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂(A)及(B)的合计量的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。若碳二酰亚胺化合物的调配量为0.1至10倍的范围,硬化物的接着强度及介电特性优异。

[0193] 可调配于本发明的硬化性树脂组合物的苯并噁嗪化合物只要为在1分子中具有2个以上的二氢苯并噁嗪环的化合物即可,可使用一般公开已知的苯并噁嗪化合物。例如,可列举双酚A型苯并噁嗪(benzoxazine)BA-BXZ(小西化学股份有限公司制、商品名)、双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ(小西化学股份有限公司制、商品名)、双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ(小西化学股份有限公司制、商品名)、酚酞型苯并噁嗪等,但无特别限制。这些苯并噁嗪化合物也可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0194] 调配苯并噁嗪化合物时,调配量并无特别限定,但较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂(A)及(B)的合计量的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。若苯并噁嗪化合物的调配量为0.1至10倍的范围,硬化物的接着强度及介电特性优异。

[0195] 可调配于本发明的硬化性树脂组合物的具有乙烯性不饱和基的化合物只要为在1分子中具有1个以上的乙烯性不饱和基的化合物即可,并无特别限定,可使用一般公开已知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、及乙烯基等化合物。

[0196] 调配具有乙烯性不饱和基的化合物时,调配量并无特别限定,但是,较优选为以重量比计为马来酰亚胺树脂(A)及(B)的合计量的0.1至10倍,更优选为0.2至4倍的范围。若具有乙烯性不饱和基的化合物的调配量为0.1至10倍的范围,硬化物的接着强度及介电特性优异。

[0197] 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)丙烯酸酯单甲基醚、(甲基)丙烯酸苯基乙酯、(甲基)丙烯酸异莰酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯甲基酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃甲基酯、丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、参(甲基)丙烯酰氧基乙基三聚异氰酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二酸环氧基二(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、ε-己内酯改质羟基三甲基乙酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、ε-己内酯改质二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、ε-己内酯改质二季戊四醇聚(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;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、及其环氧乙烷加成物;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、及其环氧乙烷加成物。

[0198] 另外,此外,也可列举在相同分子内一并具有(甲基)丙烯酰基与氨酯键结的(甲基)丙烯酸氨酯类;在相同分子内一并具有(甲基)丙烯酰基与酯键结的聚酯(甲基)丙烯酸酯类;衍生自环氧树脂且一并具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸环氧酯类;复合性使用这些键结的反应性低聚物等。

[0199] 所谓(甲基)丙烯酸氨酯类可列举含羟基的(甲基)丙烯酸酯、聚异氰酸酯、与依需要所使用的其它醇类的反应物。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)丙烯酸羟基丁酯等羟基烷基(甲基)丙烯酸酯类;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;季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等糖醇(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、降莰烯二异氰酸酯、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、及其等三聚异氰酸酯、缩二脲反应物等聚异氰酸酯等反应而成的氨酯(甲基)丙烯酸酯类。

[0200] 所谓聚酯(甲基)丙烯酸酯类例如,可列举己内酯改质2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷和/或环氧丙烷改质酞酸(甲基)丙烯酸酯、环氧乙烷改质琥珀酸(甲基)丙烯酸酯、己内酯改质四氢呋喃甲基(甲基)丙烯酸酯等单官能(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、己内酯改质羟基三甲基乙酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、表氯醇改质酞酸二(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摩尔加成1摩尔以上的ε-己内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯等环状内酯化合物而得到的三元醇的单、二或三(甲基)丙烯酸酯。

[0201] 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摩尔加成1摩尔以上的ε-己内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯等环状内酯化合物而得到的三元醇的单、二、三或四(甲基)丙烯酸酯;在二季戊四醇1摩尔加成1摩尔以上的ε-己内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯等环状内酯化合物而得到的三元醇的单、或聚(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。

[0202] 另外,可列举(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、(聚)四亚甲基二醇、(聚)丁二醇、3-甲基-1,5-戊烷二醇、己烷二醇等二醇成分、与马来酸、富马酸、琥珀酸、己二酸、酞酸、异酞酸、六氢酞酸、四氢酞酸、二聚体酸、癸二酸、壬二酸、5-钠磺异酞酸等多质子酸、及这些的酐的反应物的聚酯多元醇的(甲基)丙烯酸酯;由前述二醇成分、多质子酸及这些酐与ε-己内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯等所构成的环状内酯改质聚酯二醇的(甲基)丙烯酸酯等多官能(聚)酯(甲基)丙烯酸酯类等。

[0203] 所谓环氧基(甲基)丙烯酸酯类为具有环氧基的化合物与(甲基)丙烯酸的羧酸酯化合物。例如,可列举酚酚醛清漆型环氧基(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛清漆型环氧基(甲基)丙烯酸酯、参羟基苯基甲烷型环氧基(甲基)丙烯酸酯、二环戊二烯酚型环氧基(甲基)丙烯酸酯、双酚A型环氧基(甲基)丙烯酸酯、双酚F型环氧基(甲基)丙烯酸酯、联酚型环氧基(甲基)丙烯酸酯、双酚A酚醛清漆型环氧基(甲基)丙烯酸酯、含萘骨架的环氧基(甲基)丙烯酸酯、乙二醛型环氧基(甲基)丙烯酸酯、杂环式环氧基(甲基)丙烯酸酯等、及这些酸酐改质环氧基丙烯酸酯等。

[0204] 具有乙烯基的化合物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。苯乙烯类可列举苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙烯基苯等。其它乙烯基化合物为三烯丙基三聚异氰酸酯、三甲基烯丙基三聚异氰酸酯、双烯丙基纳迪克酰亚胺等。

[0205] 这些具有乙烯性不饱和基的化合物也可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0206] 在本发明的硬化性树脂组合物中,可更调配具有酸酐基的化合物。可调配的具有酸酐基的化合物可使用以往公开已知的任意的具有酸酐基的化合物。具有酸酐基的化合物的具体例可列举1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、均苯四甲酸酐、5-(2,5-二氧四氢呋喃)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、4-(2,5-二氧四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐等。具有酸酐基的化合物可单独或混合2种以上而使用。另外,酸酐基与胺反应的结果,成为

酰胺酸,但另外,若在200℃至300℃进行加热,通过脱水反应成为酰亚胺结构,成为耐热性非常优异的材料。

[0207] 本发明的硬化性树脂组合物可更调配硬化促进剂(D)。例如,可列举2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-苯基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类、三乙基胺、三乙烯二胺、2-(二甲基胺基甲基)酚、1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一烯-7、参(二甲基胺基甲基)酚、苯甲基二甲基胺等胺类、三苯基膦、三丁基膦、三辛基膦等膦类、辛基酸锡、辛基酸锌、二丁基锡二马来酸酯、环烷酸锌、环烷酸钴、油酸锡等有机金属盐、氯化锌、氯化铝、氯化锡等金属氯化物、二-叔丁基过氧化物、二异丙苯基过氧化物等有机过氧化物、偶氮双异丁腈、偶氮双二甲基戊腈等偶氮化合物、盐酸、硫酸、磷酸等无机酸、三氟化硼等路易斯酸、碳酸钠或氯化锂等盐类等。

[0208] 硬化促进剂(D)的具体例表示于以下。

[0209] 有机过氧化物系聚合引发剂例如,可列举甲基乙基酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物、甲基乙酰乙酸酯过氧化物、乙酰基丙酮铜过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔己基过氧化)环己烷、1,1-双(叔己基过氧化)3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、2,2-双(4,4-二-叔丁基过氧化环己基)丙烷、1,1-双(叔丁基过氧化)环十二烷、正丁基4,4-双(叔丁基过氧化)戊酸酯、2,2-双(叔丁基过氧化)丁烷、1,1-双(叔丁基过氧化)-2-甲基环己烷、叔丁基氢过氧化物、对薄荷烷氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、叔己基氢过氧化物、二异丙苯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷、α,α'-双(叔丁基过氧化)二异丙基苯、叔丁基异丙苯基过氧化物、二-叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己炔-3、异丁酰基过氧化物、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、辛酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、桂皮酸过氧化物、间-甲苯酰基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、二异丙基过氧化二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、二-3-甲氧基丁基过氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、二-仲丁基过氧化二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)过氧化二碳酸酯、二(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、α,α'-双(新癸酰基过氧化)二异丙基苯、异丙苯基过氧化新癸酸酯、1,1,3,3,-四甲基丁基过氧化新癸酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔己基过氧化三甲基乙酸酯、叔丁基过氧化三甲基乙酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(2-乙基己酰基过氧化)己烷、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化-2-乙基己酸酯、1-环己基-1-甲基乙基过氧化-2-乙基己酸酯、叔己基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、叔丁基过氧化马来酸、叔丁基过氧化月桂酸酯、叔丁基过氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧化异丙基单碳酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-双(苯甲酰基过氧化)己烷、叔丁基过氧化乙酸酯、叔己基过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化间甲苯酰基苯甲酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、双(叔丁基过氧化)异酞酸酯、叔丁基过氧化烯丙基单碳酸酯、3,3',4,4'-四(叔丁基过氧化羰基)二苯甲酮等。

[0210] 另外,偶氮系聚合引发剂的例子可列举2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈、1-[(1-氰-1-甲基乙基)偶氮]甲酰胺、1,1'-偶氮双(环己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二氢氯化物、2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二氢氯化物、2,2'-偶氮双[N-(4-氯苯基)-2-

甲基丙脒]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[N-(4-氢苯基)-2-甲基丙脒]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(苯基甲基)丙脒]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙脒]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[N-(2-羟基乙基)-2-甲基丙脒]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二氮杂环庚三烯(diazepine)-2-基)丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二氢氯化物、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)乙基]丙酰胺]、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)丙酰胺]、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙烷)、二甲基-2,2-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮双(4-氰戊酸)、2,2'-偶氮双[2-(羟基甲基)丙腈]等。

[0211] 另外,就硬化促进剂(D)而言,例如,可列举膦化合物、具有鏻盐的化合物、咪唑系化合物等,可组合这些中的一种或二种以上而使用。其中,以咪唑系化合物为较优选。咪唑系化合物因为具有作为特别优异的催化剂的功能,故可更确实地促进马来酰亚胺树脂(A)及(B)的聚合反应。

[0212] 咪唑系化合物并无特别限定,但例如,可列举2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2,4-二甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苯甲基-2-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、1-乙烯基-2-甲基咪唑、1-丙基-2-甲基咪唑、2-异丙基咪唑、1-氰甲基-2-甲基-咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑等。其中,以2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、及2-乙基-4-甲基咪唑为较优选。藉使用这些化合物,可更促进马来酰亚胺树脂(A)及(B)的反应,并提高所得到的硬化物的耐热性的优点。这些可1种单独或组合2种以上而使用。

[0213] 膦化合物并无特别限定,但例如,可列举如乙基膦、丙基膦的烷基膦、苯基膦等伯膦;如二甲基膦、二乙基膦的二烷基膦、二苯基膦、甲基苯基膦、乙基苯基膦等仲膦;如三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三辛基膦的三烷基膦、三环己基膦、三苯基膦、烷基二苯基膦、二烷基苯基膦、三苯甲基膦、三甲苯基膦、三-对苯乙烯基膦、参(2,6-二甲氧基苯基)膦、三-4-甲基苯基膦、三-4-甲氧基苯基膦、三-2-氰乙基膦等叔膦等。其中,以使用叔膦为较优选。这些可1种单独或组合2种以上而使用。

[0214] 具有鏻盐的化合物可列举具有四苯基鏻盐、烷基三苯基鏻盐、四烷基鏻等化合物,具体而言,可列举四苯基鏻-硫氰酸酯、四苯基鏻-四-对甲基苯基硼酸酯、丁基三苯基鏻-硫氰酸酯、四苯基鏻-酞酸、四丁基鏻-1,2-环己基二羧酸、四丁基鏻-1,2-环己基二羧酸等。

[0215] 硬化促进剂(D)可1种单独或组合2种以上而使用。

[0216] 硬化促进剂(D)的含量并无特别限定,但相对于反应性树脂成分的总量100质量份,以0.1至10质量份为较优选,以0.5至5质量份为更优选。

[0217] 本发明的硬化性树脂组合物就上述成分以外的(E)成分而言,在无损本发明的效果的范围中,可调配例如,光聚合引发剂、无机填充材、离型剂、耐燃剂、离子捕捉剂、抗氧化

剂、接着赋予剂、低应力剂、着色剂、偶联剂。

[0218] 本发明的硬化性树脂组合物可依需要而包含光聚合引发剂。不仅热硬化，也进行以紫外线照射所产生的硬化，另外，交联密度会变高，并可提高耐热性。

[0219] (光聚合引发剂)

[0220] 本发明的光聚合引发剂并无特别限制，可适当采用以往所使用的光聚合引发剂，例如，可列举乙酰苯、2,2-二甲氧基乙酰苯、对二甲基胺基乙酰苯、米希勒酮、苯甲基、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻正丙基醚、苯偶姻异丙基醚、苯偶姻正丁基醚、苯甲基二甲基缩酮、硫杂蒽酮、2-氯硫杂蒽酮、2-甲基硫杂蒽酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯甲基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基苯硫基)-2-福马林基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-福马林基苯基)-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯基硫)苯基]-,2-(O-苯甲酰基肟)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(O-乙酰基肟)、2,4-二甲基硫杂蒽酮等光聚合引发剂。如此的光聚合引发剂可单独使用1种，也可组合2种以上而使用。

[0221] 这些中，从可使用在半导体的保护膜等的制造步骤标准上所使用的缩小投影曝光机(步进机；光源波长：365nm、436nm)而形成微细的图案的观点而言，本发明的光聚合引发剂较优选为使用在曝光波长310至436nm(更优选为365nm)效率优选地产生自由基的光聚合引发剂。另外，马来酰亚胺基一般来说并不进行自由基所造成的均聚合，而是主要通过与产生自光聚合引发剂的自由基的反应来进行双马来酰亚胺化合物的二聚体化反应以形成交联结构。因此，本发明人等推测相比于一般使用来作为光聚合性化合物的丙烯酸化合物等，双马来酰亚胺化合物在表观上缺乏反应性。因此，可效率更优选地产生自由基，从在曝光波长310至436nm(更优选为365nm)的反应性变高的观点而言，本发明的光聚合引发剂更优选为具有肟结构或硫杂蒽酮结构的化合物。

[0222] 如此的光聚合引发剂例如，可列举具有肟结构的1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯基硫)苯基]-,2-(O-苯甲酰基肟)(BASF JAPAN制、“IRGACURE OXE-01”)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(O-乙酰基肟)(BASFJAPAN制、“IRGACURE OXE-02”)、具有硫杂蒽酮结构的2,4-二甲基硫杂蒽酮(日本化药股份有限公司制、“DETX-S”)。以如此的光所产生的自由基生成能力高的光聚合引发剂为使用于通常的丙烯酸化合物等的光聚合时，有反应性过高而难以控制反应的倾向，但在本发明中可适合使用。

[0223] (填充材)

[0224] 在本发明的硬化性树脂组合物中，为了提高涂膜性或耐热性等各种特性，可更包含填充材。填充材较优选为具有绝缘性，且不阻碍对于波长405nm(h射线)的穿透性的填充材。填充材并无特别限定，但例如，可列举二氧化硅(例如，天然二氧化硅、熔融二氧化硅、非晶形二氧化硅、中空二氧化硅等)、铝化合物(例如，水铝石、氢氧化铝、氧化铝、氮化铝等)、硼化合物(例如，氮化硼等)、镁化合物(例如，氧化镁、氢氧化镁等)、钙化合物(例如，碳酸钙等)、钼化合物(例如，氧化钼、钼酸锌等)、钡化合物(例如，硫酸钡、硅酸钡等)、滑石(例如，天然滑石、烧制滑石等)、云母(Mica)、玻璃(例如，短纤维状玻璃、球状玻璃、微粉末玻璃(例

如,E玻璃、T玻璃、D玻璃等)等)、硅粉末、氟树脂系填充材、氨酯树脂系填充材、(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、及聚硅氧橡胶等。这些填充材可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0225] 在这些中,较优选为选自由二氧化硅、水铝石、硫酸钡、硅粉末、氟树脂系填充材、氨酯树脂系填充材、(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、及聚硅氧橡胶所组成的群组中的一种以上。

[0226] 这些填充材可以后述的硅烷偶联剂等进行表面处理。

[0227] 从提高使本发明的硬化性树脂组合物硬化所得到的硬化物的耐热性,又可获得良好的涂膜性的观点而言,以二氧化硅为较优选,以熔融二氧化硅为更优选。二氧化硅的具体例可列举DENKA股份有限公司制的SFP-130MC等、ADMAATECHS股份有限公司制的SC2050-MB、SC1050-MLE、YA010C-MFN、及YA050C-MJA等。

[0228] 填充材的粒径并无特别限定,但通常为0.005至100μm,较优选为0.01至50μm。

[0229] 在本发明的硬化性树脂组合物中,填充材的含量并无特别限定,但从使硬化物的耐热性为良好的观点而言,相对于硬化性树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,以设为1000质量份以下为较优选,以设为500质量份以下为更优选,以设为300质量份以下为最优选。另外,含有填充材时,下限值并无特别限定,但从可获得提高涂膜性或耐热性等各种特性的效果的观点而言,相对于硬化性树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,通常为1质量份。

[0230] (硅烷偶联剂及湿润分散剂)

[0231] 在本发明的硬化性树脂组合物中,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,也可并用硅烷偶联剂和/或湿润分散剂。

[0232] 这些硅烷偶联剂只要为一般被使用于无机物的表面处理的硅烷偶联剂即可,并无特别限定。具体例例如,可列举3-胺基丙基三甲氧基硅烷、3-胺基丙基三乙氧基硅烷、3-胺基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-胺基丙基二乙氧基甲基硅烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基二甲氧基甲基硅烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基二乙氧基甲基硅烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-胺基丙基三乙氧基硅烷、[3-(6-胺基己基胺基)丙基]三甲氧基硅烷、及[3-(N,N-二甲基胺基)-丙基]三甲氧基硅烷等胺基硅烷系;3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-环氧丙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)-正辛基]三甲氧基硅烷等环氧基硅烷系;乙烯基参(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酸基硅烷系、3-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丙烯酸硅烷系;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;参-(三甲氧基硅烷基丙基)三聚异氰酸酯等三聚异氰酸酯硅烷系;3-硫醇基丙基三甲氧基硅烷、及3-硫醇基丙基二甲氧基甲基硅烷等硫醇基硅烷系;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-[2-(N-乙烯基苯甲基胺基)乙基]-3-胺基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等阳离子硅烷系;[3-(三甲氧基硅烷基)丙基]琥珀酸酐等酸酐系;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。这些硅烷偶联剂也可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0233] 在本发明的硬化性树脂组合物中,硅烷偶联剂的含量并无特别限定,但通常,相对于硬化性树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,为0.1至10质量份。湿润分散剂只要为使用于涂料用的分散稳定剂即可,并无特别限定。具体例例如,可列举BYK CHEMIE JAPAN股份有限公司制的DISPERBYK(注册商标)-110、111、118、180、161、BYK(注册商标)-W996、W9010、W903等湿润分散剂。这些湿润分散剂也可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0234] 在本发明的硬化性树脂组合物中,湿润分散剂的含量并无特别限定,但通常,相对于硬化性树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,为0.1至10质量份。

[0235] (有机溶剂)

[0236] 在本发明的硬化性树脂组合物中,可依需要而含有有机溶剂。若使用有机溶剂,可调整在硬化性树脂组合物的调制时的黏度。有机溶剂的种类只要为可使硬化性树脂组合物中的树脂的一部分或全部溶解即可,并无特别限定。具体例并无特别限定,但是,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;二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、及丙二醇单丁基醚等溶纤剂系溶剂;乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯、及γ-丁内酯等酯系溶剂;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、及二甲苯、茴香醚等芳香族烃等的无极性溶剂、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基咪唑啉二酮等酰胺系溶剂、四亚甲基砜等砜类。

[0237] 这些有机溶剂也可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0238] (其它的成分)

[0239] 本发明的硬化性树脂组合物在无损本发明的特性的范围中,也可并用目前未被列举的热硬化性树脂、热塑性树脂、及其低聚物、弹性体类等各种高分子化合物;至今未被列举的耐燃性的化合物;添加剂等。这些只要为一般所使用的并用物即可,并无特别限定。例如,在耐燃性的化合物中可列举三聚氰胺或苯并胍胺等含氮的化合物、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。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、酞菁蓝、酞菁绿等颜料、炭黑、增黏剂、滑剂、消泡剂、表面调整剂、光泽剂、聚合抑制剂、硬化促进剂等。这些成分也可1种单独或适当混合2种以上而使用。

[0240] 在本发明的硬化性树脂组合物中,其它的成分的含量并无特别限定,但通常,相对于硬化性树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,分别为0.1至10质量份。

[0241] (硬化性树脂组合物的制造方法)

[0242] 本发明的硬化性树脂组合物可通过适当混合前述成分(A)至(D)、及依需要的树脂或化合物、光硬化引发剂、填充材、其它的成分、及添加剂等来调制。本发明的树脂组合物可适合使用来作为制作后述的本发明的树脂片时的清漆。

[0243] 本发明的硬化性树脂组合物的制造方法并无特别限定,例如,可列举使前述的各成分依次调配于溶剂中,并充分搅拌的方法。

[0244] 在硬化性树脂组合物的制造时可依需要而进行用以使各成分均匀地溶解或分散的公开已知的处理(搅拌、混合、混练处理等)。具体而言,可通过使用附设有具有适合的搅拌能力的搅拌机的搅拌槽而进行搅拌分散处理,提高填充材对硬化性树脂组合物的分散性。前述的搅拌、混合、混练处理例如,可使用以超声波均质机等分散作为目的的搅拌装置、三根辊、球磨机、珠粒研磨机、砂磨机等混合作为目的的装置、或、公转或自转型的混合装置等公开已知的装置而适当进行。另外,在调制本发明的硬化性树脂组合物时,可依需要而使用有机溶剂。有机溶剂的种类只要为可溶解硬化性树脂组合物中的树脂即可,并无特别限定,其具体例如前述。

[0245] 本发明的硬化性树脂组合物可进行预聚物化。例如,通过使马来酰亚胺树脂与氰酸酯化合物在催化剂的存在下或不存在下、溶剂的存在下或不存在下进行加热来进行预聚物。同样地,也可追加本发明的马来酰亚胺树脂、及依需要的环氧树脂、胺化合物、马来酰亚胺系化合物、氰酸酯化合物、酚树脂、酸酐化合物及其它添加剂而进行预聚物化。

[0246] (用途)

[0247] 本发明的硬化性树脂组合物可使用于必须有绝缘性的树脂组合物的用途,并无特别限定,但可使用于感光性膜、附支撑体的感光性膜、预浸物、树脂片、电路基板(层叠板用途、多层印刷配线板用途等)、阻焊剂、底部填充剂、黏晶材、半导体封装材、填孔树脂、构件埋入树脂、纤维强化复合材料等用途。其等中,本发明的硬化性树脂组合物与芯片(chip)及基板等的接着性更优异,以及,耐热性及热稳定性优异,故可适合使用来作为多层印刷配线板的绝缘层用、或作为阻焊剂用。

[0248] (硬化物)

[0249] 本发明的硬化物为使本发明的硬化性树脂组合物硬化而成。硬化物并无特别限定,但例如,可通过使硬化性树脂组合物溶解于熔融或溶剂之后,流入于模具内,使用热或光等而在通常的条件下硬化来获得。热硬化之时,硬化温度并无特别限定,但是,从硬化有效率地进展,且防止所得到的硬化物的劣化的观点而言,以120℃至300℃的范围内为较优选。光硬化之时,光的波长区域并无特别限定,但是,较优选为在通过光聚合引发剂等有效率地进行硬化的100nm至500nm的范围使其硬化。

[0250] (树脂片)

[0251] 本发明的树脂片具有支撑体、及配置于前述支撑体的单面或两面的树脂层,前述树脂层为包含本发明的硬化性树脂组合物的附支撑体的树脂片。树脂片可使硬化性树脂组合物涂布于支撑体上、及进行干燥而制造。在本发明的树脂片中的树脂层具有与芯片(chip)及基板等优异的接着性、以及优异的耐热性及热稳定性。

[0252] 支撑体可使用公开已知的支撑体,并无特别限定,但例如,可列举聚酰亚胺膜、聚酰胺膜、聚酯膜、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)膜、聚丙烯(PP)膜、聚乙烯(PE)膜、聚萘二甲酸乙二酯膜、聚乙烯醇膜、三乙酰基乙酸酯膜、及乙烯四氟乙烯共聚物膜;铜箔、铝箔等导体箔;玻璃板、SUS板、及FRP等。

[0253] 树脂膜为了使从树脂层的剥离容易化,可适合使用于表面涂布剥离剂的树脂膜。树脂膜的厚度以5至100μm的范围为较优选,以10至50μm的范围为更优选。该厚度为未达5μm

时,支撑体剥离之时有支撑体容易破裂的倾向,若厚度为超过100μm,从支撑体上进行曝光时的分辨率有降低的倾向。

[0254] 另外,本发明的树脂片中,其树脂层可被保护膜保护。通过在树脂层侧以保护膜进行保护,可防止对树脂层表面的尘埃等附着或刮伤。保护膜可使用通过与树脂膜相同的材料所构成的膜。保护膜的厚度并无特别限定,但以1至50μm的范围为较优选,以5至40μm的范围为更优选。厚度为未达1μm时,保护膜的处理性有降低的倾向,若超过50μm,有廉价性变差的倾向。另外,相对于树脂层与支撑体的接着力,保护膜以树脂层与保护膜的接着力小为较优选。

[0255] 本发明的树脂片的制造方法并无特别限定,但例如,可列举通过使本发明的硬化性树脂组合物涂布于支撑体,并进行干燥而去除有机溶剂,以制造树脂片的方法等。

[0256] 涂布方法例如,可使用辊涂布器、缺角轮涂布器、凹版涂布器、模缝涂布器、杆涂布器、模唇涂布器、刮刀涂布器、及挤压涂布器等公开已知方法来进行。前述干燥例如,可通过在60至200℃的干燥机中加热1至60分钟的方法等来进行。

[0257] 从防止在后面的步骤的有机溶剂的扩散的观点而言,相对于树脂层的总质量,残存于树脂层中的有机溶剂量较优选为设为5质量%以下。从提高处理性的观点而言,树脂层的厚度以设为1至50μm为较优选。

[0258] 本发明的树脂片可使用来作为多层印刷配线板的绝缘层的制造用。

[0259] (预浸物)

[0260] 在本发明中,预浸物包含基材、及被含浸或涂布于前述基材的硬化性树脂组合物。预浸物的制造方法只要为组合本发明的硬化性树脂组合物与基材而制造预浸物的方法即可,并无特别限定。例如,通过使本发明的硬化性树脂组合物含浸或涂布于基材之后,在120至220℃的干燥机中,干燥约2至15分钟的方法而使其半硬化(B阶段化),以制造本发明的预浸物。此时,对基材的硬化性树脂组合物的附着量,也就是,相对于半硬化后的预浸物的100质量份,硬化性树脂组合物的含量(包含填充材。)以20至99质量份的范围为较优选。

[0261] 制造预浸物时所使用的基材可使用被使用于各种印刷配线板材料的公开已知的基材。基材并无特别限定,但例如,可列举玻璃纤维、石英等玻璃以外的无机纤维;聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯等有机纤维;液晶聚酯等织布。基材的形状已知有织布、无纺布、粗纱(roving)、切股毡、及表面毡等,可为这些任一者。基材可1种类单独或组合2种类以上而使用。在织布之中,从尺寸稳定性的观点而言,特别以施予超开纤处理或塞孔处理的织布为适合。从电性特性的面而言,液晶聚酯织布为较优选。基材的厚度并无特别限定,但若为层叠板用途,以0.01至0.2mm的范围为较优选。

[0262] (金属箔张层叠板)

[0263] 在本发明中,贴金属箔的层叠板具有:包含由选自由本发明的树脂片及预浸物所组成的群组中的至少一种的层、及配置于前述层的单面或两面的金属箔,且前述层为包含本发明的硬化性树脂组合物的硬化物。使用预浸物之时,例如,可通过对于前述的预浸物1片,或对于重叠多片的预浸物,在其单面或两面配置铜或铝等金属箔,而进行层叠成形来制作。在此所使用的金属箔只要为被使用于印刷配线板材料的金属箔即可,并无特别限定,但是,以压延铜箔及电解铜箔等铜箔为较优选。金属箔的厚度并无特别限定,但以2至70μm为较优选,以3至35μm为更优选。成形条件可采用在通常的印刷配线板用层叠板及多层板的制

作时所使用的手法。例如,可使用多段挤出机、多段真空挤出机、连续成形机、或高压釜成形机等,并在温度180至350℃、加热时间100至300分钟、面压20至100kg/cm$^2$的条件进行层叠成形以制造本发明的贴金属箔的层叠板。另外,也可通过组合前述的预浸物、与另外制作的内层用的配线板而进行层叠成形,以制作多层板。多层板的制造方法例如,在前述的预浸物1片的两面配置35μm的铜箔,以前述条件经层叠形成之后,形成内层电路,在该电路实施黑化处理而形成内层电路板。另外,可交互地1片一片地配置该内层电路板与前述的预浸物,再于最外层配置铜箔,以前述条件较优选为在真空下进行层叠成形。如此方式,可制作多层板。

[0264] 贴金属箔的层叠板可通过进一步形成图案而适合作为印刷配线板使用。印刷配线板可依据常用方法而制造,其制造方法并无特别限定。以下,表示印刷配线板的制造方法的一例。

[0265] 首先,准备前述的贴金属箔的层叠板。其次,通过在贴金属箔的层叠板的表面施予蚀刻处理而形成内层电路,制作内层基板。在该内层基板的内层电路表面依需要而施予用以提高接着强度的表面处理,然后,在其内层电路表面重叠所需要片数的前述预浸物。另外,在其外侧层叠外层电路用的金属箔,进行加热及加压而进行一体成形。如此方式,制造多层的层叠板,该多层的层叠板为在内层电路与外层电路用的金属箔之间,形成由基材、及硬化性树脂组合物的硬化物所构成的绝缘层。然后,在该多层的层叠板施予贯穿孔或通孔用的开孔加工后,在该孔的壁面形成导通内层电路与外层电路用的金属箔的镀敷金属皮膜。另外,在外层电路用的金属箔施予蚀刻处理而形成外层电路,以制造印刷配线板。

[0266] 在前述的制造例所得到的印刷配线板为下列结构:具有绝缘层、及形成于该绝缘层的单面或两面的导体层,且绝缘层为包含本发明的硬化性树脂组合物。例如,本发明的预浸物(基材及被含浸或涂布于基材的本发明的硬化性树脂组合物)、本发明的贴金属箔的层叠板的硬化性树脂组合物的层(由本发明的硬化性树脂组合物所构成的层)可设为结构包含本发明的硬化性树脂组合物的绝缘层。

[0267] (多层印刷配线板)

[0268] 在本发明中,多层印刷配线板具有绝缘层、及形成于前述绝缘层的单面或两面的导体层,且前述绝缘层为包含本发明的硬化性树脂组合物。绝缘层例如,可重叠1片以上的树脂片硬化而得到。也可使用本发明的预浸物取代本发明的树脂片。本发明的多层印刷配线板可依据常用方法来制造,其制造方法并无特别限定。以下,表示多层印刷配线板的制造方法的一例。

[0269] 首先,准备前述的贴金属箔的层叠板。其次,通过在贴金属箔的层叠板的表面施予蚀刻处理而形成内层电路,以制作内层基板。在该内层基板的内层电路表面,依需要而施予用以提高接着强度的表面处理,然后,在其内层电路表面重叠所需要片数的前述预浸物。另外,在其外侧层叠外层电路用的金属箔,进行加热及加压而一体成形。如此方式,制造多层的层叠板,该多层的层叠板为在内层电路与外层电路用的金属箔之间,形成由基材及硬化性树脂组合物的硬化物所构成的绝缘层。然后,在该多层的层叠板施予贯穿孔或通孔用的开孔加工后,在该孔的壁面形成导通内层电路与外层电路用的金属箔的镀敷金属皮膜。另外,在外层电路用的金属箔施予蚀刻处理而形成外层电路,以制造印刷配线板。

[0270] 在前述的制造例所得到的印刷配线板为下列结构:具有绝缘层、及形成于该绝缘

层的单面或两面的导体层,且绝缘层为包含本发明的硬化性树脂组合物。例如,本发明的预浸物(基材及被含浸或涂布于基材的本发明的硬化性树脂组合物)、本发明的贴金属箔的层叠板的硬化性树脂组合物的层(由本发明的硬化性树脂组合物所构成的层)可设为结构包含本发明的硬化性树脂组合物的绝缘层。

[0271] (封装用材料)

[0272] 在本发明中,封装用材料包含本发明的硬化性树脂组合物。封装用材料的制造方法一般来说可适宜应用公开已知的方法,并无特别限定。例如,使用公开已知的混合机而混合本发明的硬化性树脂组合物、与在封装材料用途一般所使用的各种公开已知的添加剂或者溶剂等,以制造封装用材料。另外,混合之时的本发明的马来酰亚胺化合物、各种添加剂、溶剂的添加方法可适宜应用一般公开已知的方法,并无特别限定。

[0273] (纤维强化复合材料)

[0274] 在本发明中,纤维强化复合材料包含本发明的硬化性树脂组合物、及强化纤维。强化纤维可使用一般公开已知的强化纤维,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;芳酰胺纤维;硼纤维;PBO纤维;高强力聚乙烯纤维;氧化铝纤维;碳化硅纤维。对于强化纤维的形态或排列并无特别限定,而可自织物、无纺布、毡、针织物、组纽、单方向股、粗纱、及切股等适当选择。另外,也可应用预织物(使由强化纤维所构成的织物基布层叠而成的物体、或将所述物体通过缝合线而缝合一体化的物体、或者立体织物或编组物等纤维结构物)作为强化纤维的形态。

[0275] 这些纤维强化复合材料的制造方法可适宜应用一般公开已知的方法,并无特别限定。例如,可列举液态复材成型法(Liquid composite molding method)、树脂膜浸渍法、丝卷绕法、手积法。这些中,属于液态复合成型法的一的树脂转移成型法因可使金属板、发泡芯材、蜂巢芯材等、预织物以外的原材料预先安置在成形模具内,可对应于各种的用途,故较优选为使用于以比较短时间大量生产形状复杂的复合材料的情形。

[0276] (接着剂)

[0277] 在本发明中,接着剂包含本发明的硬化性树脂组合物。接着剂的制造方法可适宜应用一般公开已知的方法,并无特别限定。例如,可使用公开已知的混合机而混合本发明的硬化性树脂组合物、与在接着剂用途一般所使用的各种公开已知的添加剂或者溶剂等,以制造接着剂。另外,混合时的本发明的马来酰亚胺化合物、各种添加剂、溶剂的添加方法可适宜应用一般公开已知的方法,并无特别限定。

[0278] (半导体装置)

[0279] 在本发明中,半导体装置具有本发明的硬化性树脂组合物。具体而言,可通过以下的方法进行制造。可在本发明的多层印刷配线板的导通处通过封装半导体芯片(chip),制造半导体装置。在此,所谓导通处为在多层印刷配线板中的传达电性信号之处,且其情形可为表面,也可为埋入之处。另外,半导体芯片(chip)只要为以半导体作为材料的电性电路元件即可,并无无特别限定。

[0280] 制造半导体装置时的半导体芯片(chip)的封装方法只要半导体芯片(chip)有效地发挥功能即可,并无特别限定,但具体而言,可列举引线接合封装方法、覆晶封装方法、以无凸块增建层(BBUL)所进行的封装方法、以异向性导电膜(ACF)所进行的封装方法、及以非导电性膜(NCF)所进行的封装方法等。

[0281] 另外,通过在半导体芯片(chip)或搭载半导体芯片(chip)的基板上形成包含本发明的硬化性树脂组合物的绝缘层,也可制造半导体装置。搭载半导体芯片(chip)的基板的形状可为晶圆状也可为面板状。形成后可使用与前述的多层印刷配线板为相同的方法来进行制造。

[0282] [实施例]

[0283] 以下,依据实施例及比较例而更具体地说明本发明,但本发明不限定于以下的实施例。合成例3、4是参照专利文献4,合成例5、6是参照专利文献6。另外,本文中“份”及“%”分别表示“重量份”及“重量%”。

[0284] 合成例1、2的GPC(凝胶渗透层析法)测定条件如下。

[0285] •机种:GPC TOSOH HLC-8220GPC

[0286] •管柱:Super HZM-N

[0287] •溶离液:THF(四氢呋喃);0.35ml/分钟、40℃

[0288] •检测器:RI(示差折射计)

[0289] <马来酰亚胺树脂(A)的合成>

[0290] [合成例1(A-1)]

[0291] 在装备涂敷有特氟龙(Teflon)(注册商标)的搅拌棒的500ml的圆底烧瓶中,投入110g的甲苯与36g的N-甲基吡咯烷酮,其次,加入PRIAMINE 1074(CRODA JAPAN股份有限公司制)的85.6g(0.16mol),然后,徐缓地加入无水甲烷磺酸15.4g(0.16mol),形成盐。搅拌约10分钟并混合,然后,将1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐(24.5g、0.08mol)徐缓地加入于经搅拌的混合物中。使DEAN-STARK捕集器与冷凝器安装于烧瓶。使混合物加热回流6小时,形成胺末端的二酰亚胺。至此时为止可得到来自该缩合的生成水的理论量。反应混合物被冷却至室温以下,在烧瓶中加入马来酸酐的18.8g(0.19mol)。混合物再回流8小时,获得被期待的量的生成水。冷却至室温之后,再于烧瓶中加入甲苯200ml。其次,以水(100ml×3)洗涤所稀释的有机层,去除盐或未反应的原料。在此之后,在真空下去除溶剂,获得琥珀色蜡状的马来酰亚胺树脂(A-1)108g(收率90%、Mw=3,600)。

[0292] [合成例2(A-2)]

[0293] 在装备涂敷有特氟龙(Teflon)(注册商标)的搅拌棒的500ml的圆底烧瓶中,投入100g的甲苯与33g的N-甲基吡咯烷酮。其次,加入PRIAMINE 1075(CRODA JAPAN股份有限公司制)的80.2g(0.16mol),然后,徐缓地加入无水甲烷磺酸14.4g(0.16mol),形成盐。搅拌约10分钟并混合,然后,将4-(2,5-二氧四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐(22.5g、0.08mol)徐缓地加入于经搅拌的混合物中。使DEAN-STARK捕集器与冷凝器安装于烧瓶。使混合物加热回流6小时,形成胺末端的二酰亚胺。至此时为止可得到来自该缩合的生成水的理论量。反应混合物被冷却至室温以下,在烧瓶中加入马来酸酐的17.6g(0.19mol)。混合物再回流8小时,获得被期待的量的生成水。冷却至室温之后,再于烧瓶中加入甲苯200ml。其次,以水(100ml×3)洗涤所稀释的有机层,去除盐或未反应的原料。在此之后,在真空下去除溶剂,获得暗琥珀色液状的马来酰亚胺树脂(A-2)104g(收率93%、Mw=3,700)。

[0294] 合成例3至6的各种测定条件如下。

[0295] •软化点:以依据JIS K-7234的方法测定

[0296] • 酸价:以依据JIS K-0700:1992的方法测定

[0297] • GPC(凝胶渗透色谱法)分析

[0298] 管柱:SHODEXGPC KF-601(2根)、KF-602、KF-602.5、KF-603流速:0.5ml/min.

[0299] 管柱温度:40℃

[0300] 使用溶剂:THF(四氢呋喃)

[0301] 检测器:RI(示差折射检测器)

[0302] • HPLC(高速液体色谱法)分析

[0303] 管柱:InertsilODS-2

[0304] 流速:1.0ml/min.

[0305] 管柱温度:40℃

[0306] 使用溶剂:乙腈/水

[0307] 检测器:光二极管阵列(200nm)

[0308] [合成例3]

[0309] 在安装有温度计、冷却管、DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器、搅拌机的烧瓶中装填苯胺279份、甲苯100份、间-二(α-羟基异丙基)苯146份、与活性白土50份,一边馏去水、甲苯,一边在系统内历经6小时升温至170℃,以该温度进行反应13小时。在此之后,冷却至室温,加入甲苯230份,通过过滤去除活性白土。然后,以旋转蒸发器从油层在加热减压下馏去过剩的苯胺与甲苯,据此,获得前述(9)所示的芳香族胺树脂(A1)241份。芳香族胺树脂(a1)的胺当量为179g/eq、软化点为46.5℃。通过GPC分析(RI),n=1体为73%,以HPLC分析所得到的n=1体中的1,3-双(对胺基异丙苯基)苯为49%,故芳香族胺树脂中的1,3-双(对胺基异丙苯基)苯为36%。

[0310] [合成例4(B-1)]

[0311] 在安装有温度计、冷却管、DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器、搅拌机的烧瓶中装填马来酸酐147份、甲苯300份、甲烷磺酸4份,形成为加热回流状态。其次,使芳香族胺树脂(a1)197份溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮95份与甲苯100份而成的树脂溶液,一边保持回流状态,一边历经3小时而滴下。在此之际,以回流条件进行共沸起来的缩合水与甲苯在DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器内经冷却/分液之后,属于有机层的甲苯返回至系统内,水排出系统外。在树脂溶液的滴下终止后,保持回流状态,一边进行脱水操作,一边进行反应6小时。

[0312] 反应终止后,重复水洗4次,去除甲烷磺酸及过剩的马来酸酐,在70℃以下的加热减压下通过甲苯与水的共沸,从系统内去除水。然后,加入甲烷磺酸2份,以加热回流状态进行反应2小时。反应终止后,重复水洗4次直至水洗水成为中性为止之后,在70℃以下的加热减压下通过甲苯与水的共沸,从系统内去除水之后,通过在加热减压下完全馏去甲苯,获得前述式(10)所示的马来酰亚胺树脂(B-1)。所得到的马来酰亚胺树脂(B-1)的软化点为100℃,酸价为9mgKOH/g。

[0313] [合成例5]

[0314] 在安装有温度计、冷却管、DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器、搅拌机的烧瓶中装填2-乙基苯胺290份、甲苯120份、间二(α-羟基异丙基)苯117份、活性白土24份,一边馏去水、甲苯一边以140℃反应8小时,以170℃反应16小时。在此之后,冷却至室温,加入甲苯320份,通过过滤去除活性白土。然后,以旋转蒸发器从油层在加热减压下馏去过剩的2-乙基苯胺与甲

苯,据此,获得前述(9)所示的芳香族胺树脂(a2)222份。芳香族胺树脂的胺当量为201g/eq,且为室温。通过GPC分析(RI),n=1体为89%。

[0315] [合成例6(B-2)]

[0316] 在安装有温度计、冷却管、DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器、搅拌机的烧瓶中装填马来酸酐147份、甲苯300份、甲烷磺酸4份,形成为加热回流状态。其次,使合成例5制作出的芳香族胺树脂(a2)201份溶解于甲苯140份而成的树脂溶液,一边保持回流状态一边历经7小时而滴下。在此之际,以回流条件进行共沸起来的缩合水与甲苯在DEAN-STARK共沸蒸馏捕集器内经冷却/分液之后,属于有机层的甲苯返回至系统内,水排出系统外。在树脂溶液的滴下终止后,保持回流状态,一边进行脱水操作,一边进行反应6小时。

[0317] 反应终止后,重复水洗4次,而去除甲烷磺酸及过剩的马来酸酐,在70℃以下的加热减压下通过甲苯与水的共沸,从系统内去除水。然后,加入甲烷磺酸2份,以加热回流状态进行反应4小时。反应终止后,重复水洗3次直至水洗水成为中性为止之后,在70℃以下的加热减压下通过甲苯与水的共沸,从系统内去除水之后,通过在加热减压下完全馏去甲苯,获得前述式(10)所示的马来酰亚胺树脂(B-2)。所得到的马来酰亚胺树脂(B-2)的软化点为93℃,酸价为9mgKOH/g。通过GPC分析(RI),n=1体为87%。

[0318] [合成例7(C-2)]

[0319] 在安装有温度计、冷却管、搅拌机的烧瓶中加入XD-1000(日本化药股份有限公司制、软化点74.8℃、环氧基当量255g/eq.)225g、丙烯酸72.1g、作为催化剂的三苯基膦3g、作为溶剂的丙二醇单甲基醚单乙酸酯以使固体成分含量成为80%,在100℃反应24小时,获得属于反应中间体的环氧基羧酸酯化合物溶液。

[0320] 继而,在所得到的反应性环氧基羧酸酯化合物溶液中,置入作为多质子酸酐的1,2,3,6-四氢酞酸酐(THPA)(商品名:RIKACID TH、新日本理化股份有限公司制)140g,加入丙二醇单甲基醚单乙酸酯作为溶剂以使固体成分含量成为65%,以100℃反应6小时,获得反应性聚羧酸化合物(C-2)。所得到的反应性聚羧酸化合物(C-2)的固体成分酸价(AV:mgKOH/g)为110。

[0321] 〔实施例1至5〕

[0322] <硬化性树脂组合物及树脂膜的制作>

[0323] 以表1所示的组成调配下述所示的各成分,调制实施例1至5的硬化性树脂组合物。使用薄涂器,在经加热至60℃的加热板上,在12μm的超低粗度电解铜箔(CF-T4X-SV(商品名)、福田金属箔粉工业股份有限公司制)的上涂布上述硬化性树脂组合物,使用烘箱进行120℃、30分钟的加热处理,制作厚度100μm的B阶段状态的树脂膜。

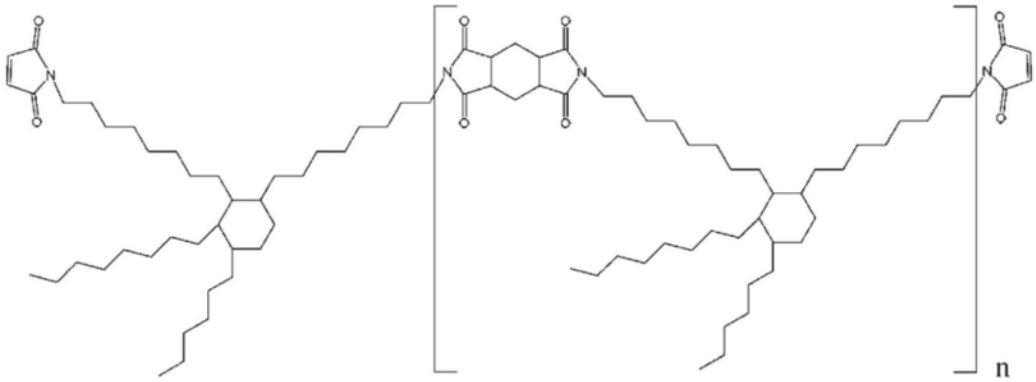
[0324] 在此之后,在所得到的B阶段状态的树脂膜上使用层叠机再贴合12μm的超低粗度电解铜箔(CF-T4X-SV(商品名)、福田金属箔粉工业股份有限公司制),在220℃加温2小时,并使热硬化终止。

[0325] 对于实施例4为在B阶段状态的树脂膜上以超高压水银灯(USHIO电机股份有限公司制:USH-500BY1)曝光100mJ/$cm^2$(照射强度10mW/$cm^2$、10秒钟)之后,使用层叠机贴合12μm的超低粗度电解铜箔(CF-T4X-SV(商品名)、福田金属箔粉工业股份有限公司制),在220℃加温2小时,并使热硬化终止。

[0326] <(A)马来酰亚胺树脂>

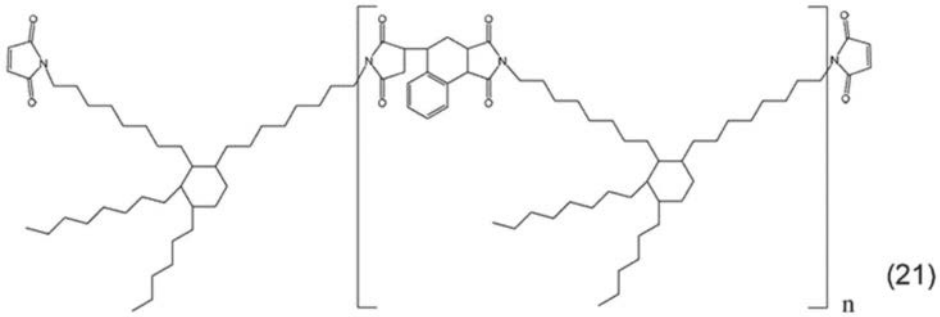
[0327] (A-1)式(2)所示的马来酰亚胺树脂

[0328] 合成例1的马来酰亚胺树脂(A-1)(下述式(20)所示的化合物,在25℃为高黏度液体)

[0329] 
(20)

[0330] (A-2)式(2)所示的马来酰亚胺树脂

[0331] 合成例2的马来酰亚胺树脂(A-2)(下述式(21)所示的化合物,在25℃为高黏度液体)

[0332] 
(21)

[0333] <(B)马来酰亚胺树脂>

[0334] (B-1)式(10)所示的马来酰亚胺树脂。(式(10)中的R为氢原子)

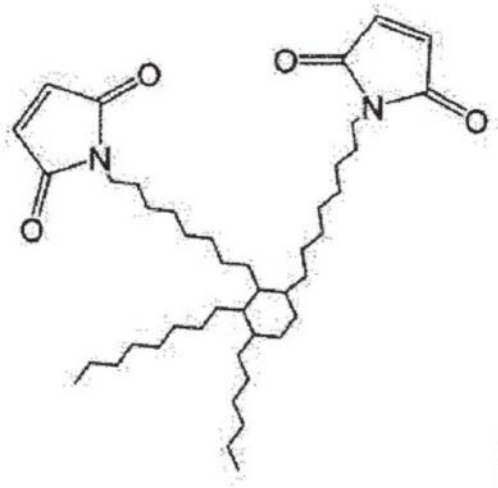
[0335] 合成例4的马来酰亚胺树脂(B-1)

[0336] (B-2)式(10)所示的马来酰亚胺树脂。(式(10)中的R为乙基)

[0337] 合成例6的马来酰亚胺树脂(B-2)

[0338] <(C)热硬化树脂>

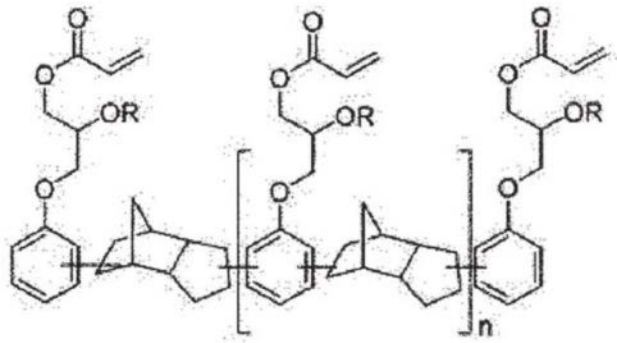
[0339] (C-1)BMI-689(下述式(22)所示的化合物,DESIGNER MOLECURES Inc.制,在25℃为液状)

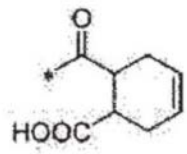
[0340] 

(22)

[0341] (C-2)下述式(23)所示的化合物

[0342] 合成例7的化合物(C-2)

[0343] 

R=H, 

(23)

[0344] ＜(D)硬化促进剂＞

[0345] (D-1)过氧化异丙苯基D(二异丙苯基过氧化物(日本油脂股份有限公司制)

[0346] (D-2)2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成股份有限公司制)

[0347] ＜(E)光聚合引发剂＞

[0348] (E-1)乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(O-乙酰基肟)(BASF JAPAN制、“IRGACURE OXE-02”)

[0349] ＜铜箔层叠体的制作＞

[0350] 使通过蚀刻经剥离的树脂膜、与2片铜箔(CF-T4X-SV(商品名)、福田金属箔粉工业股份有限公司制)以铜箔的镜面与树脂膜为相向的方式进行层叠,以热压机在220℃、1.0MPa、2小时的条件进行热压接,获得铜箔、树脂膜的硬化物、铜箔依次层叠而成的铜箔层叠体。

[0351] ＜特性评估＞

[0352] 对于所制作的硬化性树脂组合物及铜箔层叠体,测定下述的各种特性。结果表示于表1中。

[0353] [相溶性]

[0354] 所谓目视的相溶性是指调配成分(A)至(D),并以目视观察经搅拌之后的硬化性树脂组合物的状态。相溶性为良好时,是指无析出物等,且可对基材涂布等,相溶性差时,是指有析出物等,且对基材的涂布等有困难。

[0355] (评估基准)

[0356] ○:无析出物

[0357] ×:有析出物

[0358] [雾度值]

[0359] 雾度是依据JIS K7136,使硬化性树脂组合物投入于光程长10mm的四方形格室中,通过在25℃的条件以色彩/浊度同时测定器(日本电色制、COH400)对硬化性树脂组合物照射光而显示经穿透的光线的全量的全光线穿透率(Tt)、及通过片材而被扩散的经穿透的扩散光线穿透率(Td)的比,以下述计算式(1)求出。前述全光线穿透率(Tt)为与入射光同轴直接穿透的平行光线穿透率(Tp)与扩散光线穿透率(Td)的和。

[0360] 雾度(H)=Td/Tt×100・・・(1)

[0361] 使据此所得到的硬化性树脂组合物的雾度分开成4段阶而进行评估。

[0362] ◎:雾度为未达30

[0363] ○:雾度为30以上、且未达50

[0364] △:雾度为50以上、且未达70

[0365] ×:雾度为70以上

[0366] [介电特性]

[0367] 通过蚀刻去除铜箔层叠体的两面的铜箔,在130℃干燥30分钟之后,切割树脂膜的硬化物而制作10cm×5cm的试验片。对于所得到的试验片,以空洞共振器法介电率测定装置(AET股份有限公司制),测定在10GHz的比介电率及介电正切。测定后,使试验片浸渍于水中24小时而吸水后,从水取出并拭去水分,在25℃20%的环境中放置一日之后,再测定在10GHz的比介电率及介电正切。

[0368] [拉伸弹性模数]

[0369] 通过蚀刻去除铜箔层叠体的两面的铜箔,在130℃干燥30分钟之后,切割树脂膜的硬化物而制作6cm×5mm的试验片。对于所得到的试验片,以拉伸试验机(商品名“RTG-1201”A&D股份有限公司制),在25℃以5mm/min的速度测定拉伸弹性模数与伸长率。

[0370] [耐热性]

[0371] 通过蚀刻去除铜箔层叠体的两面的铜箔,在130℃干燥30分钟之后,使树脂膜的硬化物切出成4mm见方,在测定用的盘子上量取1.0至5.0mg,以空气流量100mL/sec、升温速度10℃/min的条件测定5%重量减少率(Td5)。测定装置为使用TGA/DSC1(METTLER TOLEDO制)。

[0372] [玻璃转移温度]

[0373] 通过蚀刻去除铜箔层叠体的两面的铜箔,在130℃干燥30分钟之后,切割树脂膜的硬化物而制作5cm×5mm的试验片。对于所得到的试验片,通过动态黏弹性试验机(DMA:商品名“RSA-G2”、TA Instruments制))进行测定,求出tanδ为最大值时的温度作为玻璃转移温度。另外,从相溶性的观点验证tanδ尖峰波形,计数尖峰的数。

[0374] [吸水率]

[0375] 通过蚀刻去除铜箔层叠体的两面的铜箔,在130℃干燥30分钟之后,切割树脂膜的硬化物而制作10cm×5mm的试验片。使所得到的试验片浸渍于24小时水而吸水后,从水取出并拭去水分之后,以试验片的重量增加率作为吸水率。

[0376] [HAST耐性]

[0377] 使硬化性树脂组合物通过网版印刷法涂布于形成有L/S＝100μm/100μm的梳型图案的ESPANEX M系列(新日铁化学制:基材酰亚胺厚度25μm Cu厚度18μm)上成为25μm的厚度,以120℃的热风干燥器干燥涂膜60分钟。然后,使AFLEX(Grade:25N NT)(AGC股份有限公司制)包覆于树脂面,通过在220℃加热2小时,获得HAST评估用的试验基板。使所得到的基板的电极部分以焊料进行配线连接,放置于130℃、85％RH的环境下,施加100V的电压,测定电阻值成为$1\times10^{8}\Omega$以下为至止的时间。

[0378] 对于实施例4为在溶剂干燥后,以超高压水银灯(USHIO电机股份有限公司制:USH-500BY1)曝光100mJ/$cm^2$(照射强度10mW/$cm^2$、10秒钟)之后,使用层叠机贴合AFLEX(Grade:25N NT)(AGC股份有限公司制),在220℃加温2小时并使热硬化终止。

[0379] ○··100小时以上

[0380] △··比20小时更长且未达100小时

[0381] ×··20小时以下

[0382] [表1]

| 成分 | 材料 | 实施例 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| (A)马来酰亚胺树脂 | A-1 | 88 | | 57 | 46 | 46 |
| | A-2 | | 80 | | | |
| (B)马来酰亚胺树脂 | B-1 | 10 | 20 | 40 | 8 | |
| | B-2 | | | | | 8 |
| (C)热硬化树脂 | C-1 | 2 | | 3 | | |
| | C-2 | | | | 42 | 42 |
| (D)硬化促进剂 | D-1 | 1 | 1 | | 1 | 1 |
| | D-2 | | | 1 | | |
| (E)光聚合引发剂 | OXE-02 | | | | 0.5 | 0.5 |
| 溶剂 | 甲苯 | 30 | 30 | 30 | | |
| | 丙二醇单甲基醚单乙酸酯 | | | | 34 | 34 |
| 合计 | | 131 | 131 | 131 | 131.5 | 131.5 |

[0383]

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 液相溶性 | 目视 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 雾度值 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 介电特性 | 介电率 Dk | 2.3 | 2.3 | 2.4 | 2.7 | 2.6 |
| | 介电正切 Df | 0.0013 | 0.0013 | 0.0015 | 0.0068 | 0.0071 |
| | 吸水后介电率 Dk | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.8 | 2.7 |
| | 吸水后介电正切 Df | 0.0014 | 0.0014 | 0.0019 | 0.0073 | 0.0075 |
| 机械特性 | 拉伸弹性模数(MPa) | 132 | 189 | 420 | 284 | 274 |
| | 破裂点伸长率(%) | 120 | 113 | 84 | 115 | 100 |
| 接着强度 | 90°剥离(kN/m) | 1 | 1.2 | 1.2 | 0.9 | 0.9 |
| 热特性 | Tg (℃) | 63 | 70 | 95 | 134 | 130 |
| | | 1尖峰 | 1尖峰 | 1尖峰 | 1尖峰 | 1尖峰 |
| | 5%重量减少温度(Td5) | 401 | 405 | 420 | 389 | 388 |
| | 耐焊接性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 绝缘可靠性 | 吸水率(%) | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.11 | 0.11 |
| | 耐HAST | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0384] 从表1所示的结果明显可知,实施例1至5的硬化性树脂组合物与基材具有良好的接着性,其硬化物的特性可确认出具有低介电特性、低弹性模数、高耐热性、低吸水率。因此,可将本发明的硬化性树脂组合物使用于例如,感光性膜、附支撑体的感光性膜、预浸物、树脂片、电路基板(层叠板用途、多层印刷配线板用途等)、阻焊剂、底部填充剂、黏晶材、半

导体封装材、填孔树脂、构件埋入树脂、纤维强化复合材料等用途。据此,可使印刷基板等层叠板、及、半导体装置等电子构件的特性飞跃性地提升。

[0385] 参照特定的态样而详细说明本发明,但不脱离本发明的精神与范围,可为各种的变更及修正是发明所属技术领域的人员明确可知的。

[0386] 另外,本申请是依据2021年3月30日所申请的日本专利申请案(日本特愿2021-056834),通过引用而援引其全部内容。另外,在此将本申请所引用的全部参考内容并入至本申请。