



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116615489 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 18

(21) 申请号 202280008170.7

(22) 申请日 2022.02.25

(30) 优先权数据

2021-028150 2021.02.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/007840 2022.02.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/181758 JA 2022.09.01

(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 関允谕 桥本昌典 土方大地

(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 卢浩 黄健

(51) Int.Cl.

C08J 5/24 (2006.01)

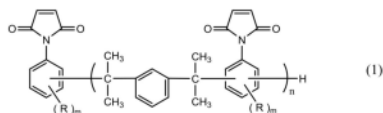
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

硬化性树脂组合物、预浸体及其硬化物

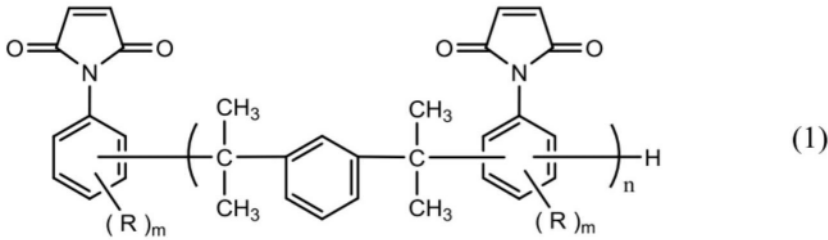
(57) 摘要

本发明提供一种显示出优异的耐热性、铜箔剥离强度、介电特性、耐湿性的硬化性树脂组合物及其硬化物。一种硬化性树脂组合物,含有下述式(1)所表示的马来酰亚胺化合物(A)、以及具有不饱和双键的聚苯醚化合物(B),成分(A)与成分(B)的重量比率为50/50~5/95。(式(1)中,R表示氢原子或甲基。m表示0~3的整数。n为重复数,其平均值为1<n<5。)



1. 一种硬化性树脂组合物, 含有下述式 (1) 所表示的马来酰亚胺化合物 (A)、以及具有不饱和双键的聚苯醚化合物 (B), 成分 (A) 与成分 (B) 的重量比率为 50/50~5/95,

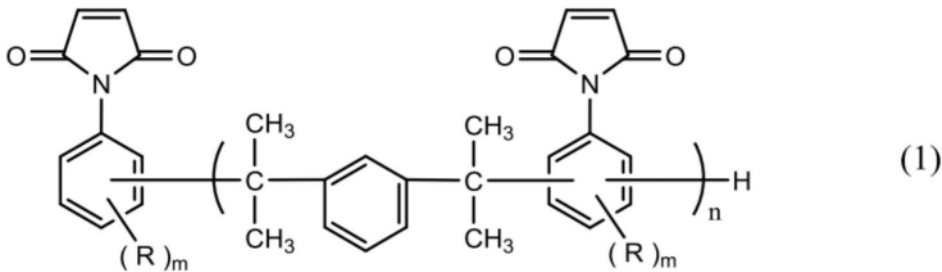
[化1]



(式(1)中,R表示氢原子或甲基;m表示0~3的整数;n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$)。

2. 一种硬化性树脂组合物, 含有下述式 (1) 所表示的马来酰亚胺化合物 (A)、以及具有不饱和双键的聚苯醚化合物 (B), 相对于成分 (A) 1 当量, 成分 (B) 为 0.20 当量~4.2 当量,

[化2]

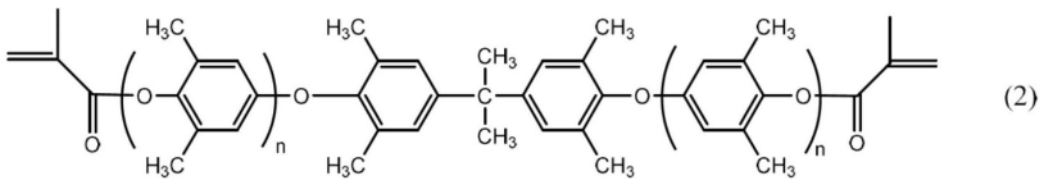


(式(1)中,R表示氢原子或甲基;m表示0~3的整数;n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$)。

3. 根据权利要求1或2所述的硬化性树脂组合物, 其中, 所述成分 (B) 为具有 (甲基) 丙烯酸基的聚苯醚化合物。

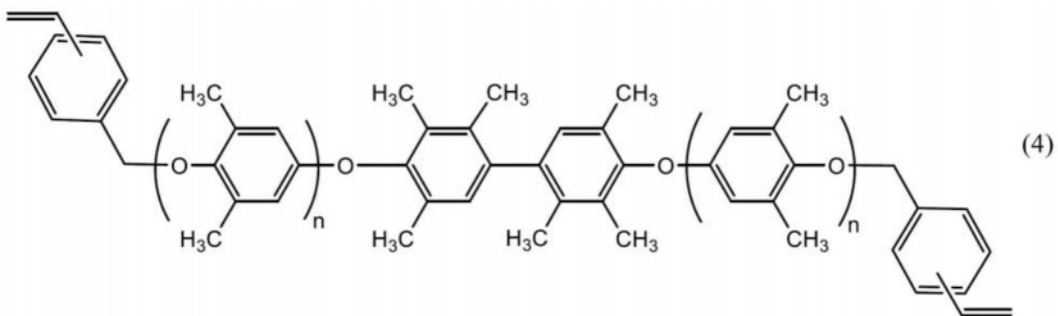
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的硬化性树脂组合物, 其中, 所述成分 (B) 为下述式 (2) 所表示的化合物或下述式 (4) 所表示的化合物,

[化3]



(式(2)中,n为重复数,其平均值为 $1 < n < 10$)

[化4]



(式(4)中,n为重复数,其平均值为 $1 < n < 10$)。

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,还含有硬化促进剂。
6. 一种预浸体,将如权利要求1至5中任一项所述的硬化性树脂组合物保持于片状的纤维基材中而成。
7. 一种硬化物,将如权利要求1至5中任一项所述的硬化性树脂组合物、或如权利要求6所述的预浸体硬化而得。

硬化性树脂组合物、预浸体及其硬化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种硬化性树脂组合物、预浸体及其硬化物，可优选地用于半导体密封材、印刷配线基板、增层层叠板等电气/电子零件、碳纤维强化塑料、玻璃纤维强化塑料等轻量高强度材料、三维(three dimensional, 3D)打印用途中。

背景技术

[0002] 近年来，搭载电气/电子零件的层叠板由于其利用领域的扩大，要求特性广泛且高度化。例如，之前，半导体芯片的主流为搭载于金属制的引线框架，但中央处理器(central processing unit, CPU)等具有高处理能力的半导体芯片大多搭载于由高分子材料制成的层叠板。随着CPU等元件的高速化发展而时钟频率变高，信号传播延迟或传输损耗成为问题，对配线板要求低介电常数化或低介电损耗角正切化。

[0003] 就通信技术发展的方面而言，近年来的第五代移动通信(fifth generation, 5G)的时机正在形成，预期不仅使用Sub6的通信器件、而且使用10GHz以上、特别是28GHz以上的准毫米波、毫米波的通信器件将爆发式地增加，在基站、天线、通信器件中，需要对应于高频的基板材料。在这些基板材料等中，为了不使传输速度降低，重视高度的介电特性(特别是介电损耗角正切)，要求可在这些区域中稳定地使用的材料。

[0004] 另外，近年来，由于移动电话等移动电子设备的普及，精密电子设备开始被携带至室外环境或在人体的极近处使用，因此需要具有对外部环境(特别是耐湿热环境)的耐性。进而，在汽车领域中，电子化迅速发展，有时也会在发动机的附近配置精密电子设备，对耐热/耐湿性有更高水平的要求。

[0005] 使用了如专利文献1那样的并用双酚A型氰酸酯化合物与双马来酰亚胺化合物的树脂即BT树脂的配线板由于耐热性、耐化学品、介电特性等优异，因此，被广泛用作高性能配线板，但为了应对如上所述的进一步的高性能，需要加以改善。

[0006] 在此种情况下，可在市场上获取的马来酰亚胺树脂与上述用途中以往所使用的环氧树脂等相比，耐热性大幅提高，在高频区域下发挥优异的介电特性，但具有高耐热性的马来酰亚胺树脂具有以下缺点：耐湿性低，另外由于为刚性而脆，对铜箔的接着力也低。

[0007] 相对于此，也对如专利文献2、专利文献3那样的马来酰亚胺树脂进行了开发，但尚不可谓之充分。

[0008] 另外，提出了如专利文献4那样的包含马来酰亚胺树脂与含丙烯基的酚树脂的组合物，但在硬化反应时不参与反应的酚性羟基会残存，因此除了介电特性不充分以外，也有吸水率高的问题。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1：日本专利特公昭54-30440号公报

[0012] 专利文献2：日本专利特开平3-100016号公报

[0013] 专利文献3：日本专利第5030297号公报

[0014] 专利文献4:日本专利特开平04-359911号公报

[0015] 专利文献5:日本专利特公平4-75222号公报

[0016] 专利文献6:日本专利特公平6-37465号公报

发明内容

[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 本发明是鉴于此种状况而成,其目的在于提供一种显示出优异的耐热性、铜箔剥离强度、介电特性、耐湿性的硬化性树脂组合物及其硬化物。

[0019] 解决问题的技术手段

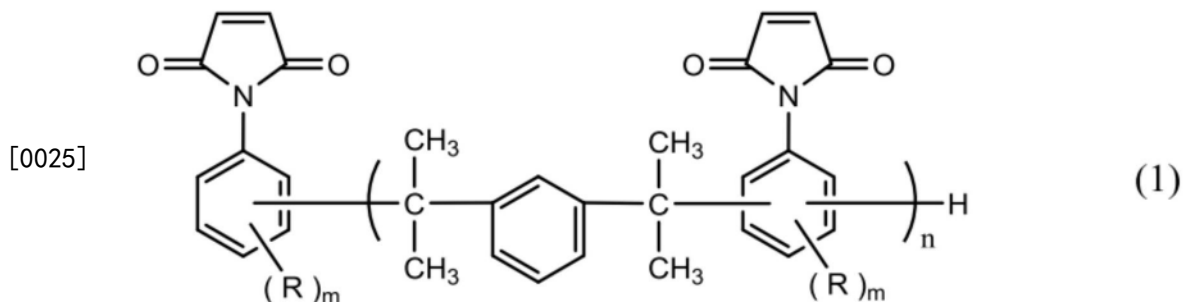
[0020] 本发明人等人为解决上述课题进行了努力研究,结果发现,包含具有特定结构的马来酰亚胺化合物与具有不饱和双键的聚苯醚化合物的硬化性树脂组合物的硬化物的耐热性、铜箔剥离强度、介电特性、耐湿性优异,从而完成了本发明。

[0021] 即,本发明涉及以下的[1]~[7]。

[0022] [1]

[0023] 一种硬化性树脂组合物,含有下述式(1)所表示的马来酰亚胺化合物(A)、以及具有不饱和双键的聚苯醚化合物(B),成分(A)与成分(B)的重量比率为50/50~5/95。

[0024] [化1]

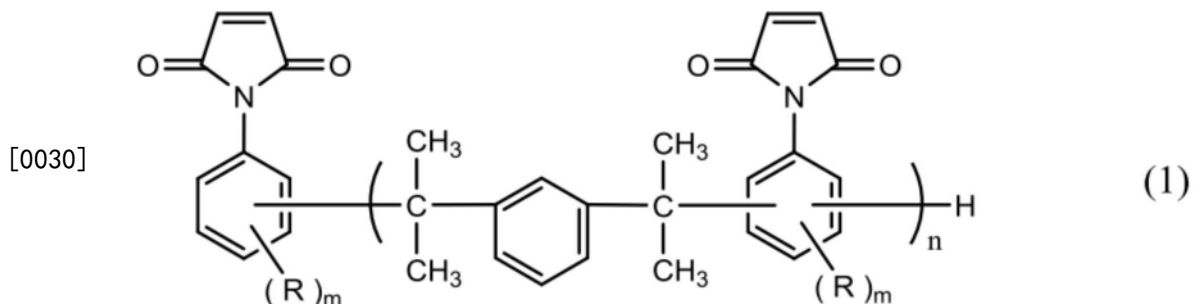


[0026] (式(1)中,R表示氢原子或甲基。m表示0~3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

[0027] [2]

[0028] 一种硬化性树脂组合物,含有下述式(1)所表示的马来酰亚胺化合物(A)、以及具有不饱和双键的聚苯醚化合物(B),相对于成分(A)1当量,成分(B)为0.20当量~4.2当量。

[0029] [化2]



[0031] (式(1)中,R表示氢原子或甲基。m表示0~3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

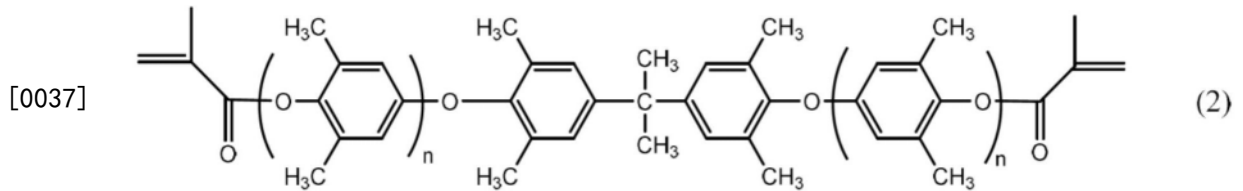
[0032] [3]

[0033] 根据前项[1]或[2]所述的硬化性树脂组合物,其中,所述成分(B)为具有(甲基)丙烯酸基的聚苯醚化合物。

[0034] [4]

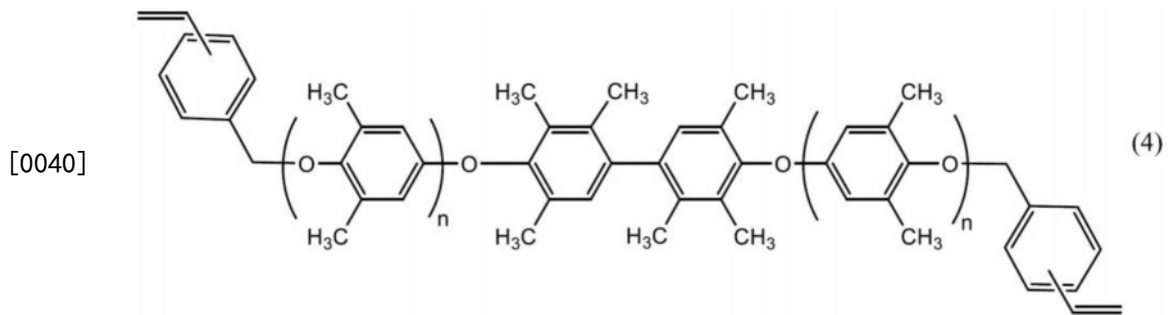
[0035] 根据前项[1]至[3]中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,所述成分(B)为下述式(2)所表示的化合物或下述式(4)所表示的化合物。

[0036] [化3]



[0038] (式(2)中,n为重复数,其平均值为 $1 < n < 10$ 。)

[0039] [化4]



[0041] (式(4)中,n为重复数,其平均值为 $1 < n < 10$ 。)

[0042] [5]

[0043] 根据前项[1]至[4]中任一项所述的硬化性树脂组合物,还含有硬化促进剂。

[0044] [6]

[0045] 一种预浸体,将根据前项[1]至[5]中任一项所述的硬化性树脂组合物保持于片状的纤维基材中而成。

[0046] [7]

[0047] 一种硬化物,将根据前项[1]至[5]中任一项所述的硬化性树脂组合物、或根据前项[6]所述的预浸体硬化而得。

[0048] 发明的效果

[0049] 本发明的硬化性树脂组合物的硬化物具有耐热性、铜箔剥离强度、介电特性、耐湿性优异的效果。

附图说明

[0050] [图1]是合成例1的凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography,GPC)图。

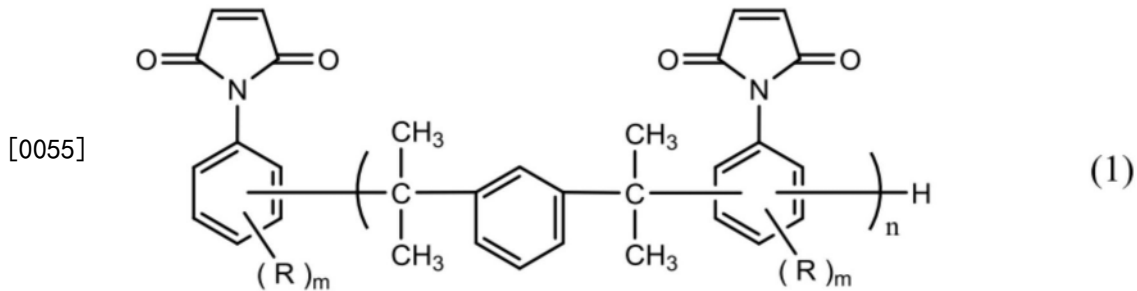
[0051] [图2]是合成例2的GPC图。

具体实施方式

[0052] 以下对本发明的硬化性树脂组合物进行说明。

[0053] 本发明的硬化性树脂组合物含有下述式(1)所表示的马来酰亚胺化合物(以下,也称为成分(A。))、具有不饱和双键的聚苯醚化合物(以下,也称为成分(B。))。

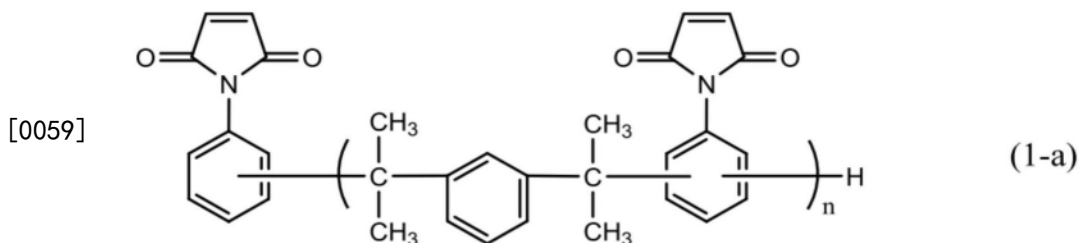
[0054] [化5]



[0056] (式(1)中,R表示氢原子或甲基。m表示0~3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$)

[0057] 所述式(1)所表示的化合物特别优选为由下述式(1-a)表示时。

[0058] [化6]



[0060] 所述式(1)中,n的值可根据通过马来酰亚胺树脂的凝胶渗透色谱法(GPC,检测器:RI(折射率(refractive index)))的测定而求出的数量平均分子量的值、或者分离出的峰各自的面积比来算出。

[0061] 所述式(1)中,在 $n=1$ 的情况下,在溶剂中的溶解性低,另外,在 n 为5以上的情况下,成型时的流动性变差,无法充分发挥作为硬化物的特性。

[0062] 成分(A)优选为具有分子量分布,所述式(1)中, $n=1$ 体的通过GPC分析(RI)而得的含量优选为98面积%以下、更优选为20面积%~90面积%、进而优选为30面积%~80面积%、特别优选为40面积%~80面积%的范围。若 $n=1$ 体的含量为98面积%以下,则耐热性变得良好。另外,结晶性降低,溶剂溶解性变得良好。另一方面,若 $n=1$ 体的下限值为20面积%以上,则树脂溶液的粘度降低,含浸性变得良好。另外,作为固体取出时可在低温下将溶剂去除,因此不易发生自聚合,操作变得容易。

[0063] 成分(A)通过增加相对于马来酰亚胺基的取向性不同的非对称结构的比例,溶剂溶解性变得良好,另外,在其硬化物中可提高介电特性。所述式(1)的 $n=1$ 体中的取向比可根据高效液相色谱法(high performance liquid chromatography,HPLC)分析(225nm)来求出,邻-对位体优选为在 $n=1$ 体总量中为30面积%以上且小于60面积%,进而优选为35面积%以上且小于55面积%,特别优选为40面积%以上且小于55面积%。

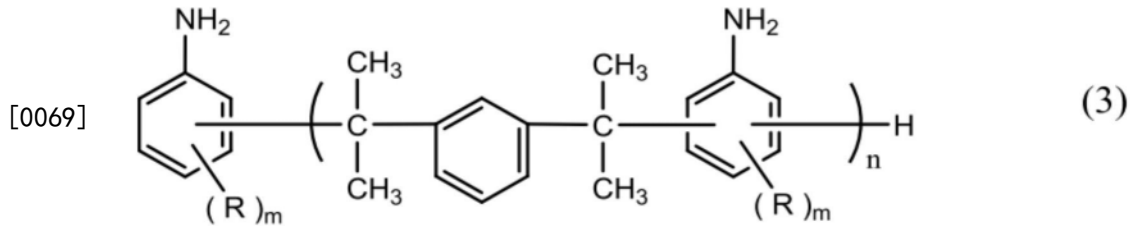
[0064] 成分(A)的软化点优选为 50°C ~ 150°C ,更优选为 80°C ~ 120°C ,进而优选为 90°C ~ 120°C ,特别优选为 95°C ~ 120°C 。另外, 150°C 下的熔融粘度为 $0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ ~ $100\text{Pa}\cdot\text{s}$,优选为 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ ~ $40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0065] 以下,对成分(A)的制造方法进行说明,但并不限于本制法。

[0066] [芳香族胺树脂的制造方法]

[0067] 成分(A)可使用下述式(3)所表示的芳香族胺树脂作为前体。

[0068] [化7]



[0070] (式(3)中,R表示氢原子或甲基。m表示0~3的整数。n为重复数,其平均值为 $1 < n < 5$ 。)

[0071] 所述式(3)所表示的芳香族胺树脂的制法并无特别限定,例如,在专利文献5中,通过使苯胺与间二异丙烯基苯或间二(α -羟基异丙基)苯在酸性催化剂的存在下、在 $180^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 下进行反应而获得所述式(3)中的 $n=1$ 体作为主成分。在 $n=1$ 体中,包含如1,3-双(对氨基枯基)苯、1,3-双(邻氨基枯基)苯那样的相对于苯胺2分子的取向性相同的对称结构的化合物;如1-(邻氨基枯基)-3-(对氨基枯基)苯那样的相对于苯胺2分子的取向性不同的非对称结构的化合物的三个异构体。进而,也生成 $n=2 \sim 5$ 体作为副成分,但在专利文献5中,通过晶析对这些进行精制而获得了纯度98%的1,3-双(对氨基枯基)苯。另外,在专利文献6中,将1,3-双(对氨基枯基)苯加以马来酰亚胺化来合成 N,N' -(1,3-亚苯基-二-(2,2-亚丙基)-二-对亚苯基)双马来酰亚胺,获得了作为结晶的生成物,但为了将其溶解于溶剂中而需要加热,且若在加热后放置于室温下,则在数小时内结晶析出。因此,在对树脂组合物进行调整的情况下也有析出结晶的可能性, N,N' -(1,3-亚苯基-二-(2,2-亚丙基)-二-对亚苯基)双马来酰亚胺的浓度越高,结晶化的可能性越高。为了制作印刷配线板或复合材料而使玻璃布或碳纤维含浸于清漆中并使树脂附着,但若结晶析出,则无法进行含浸作业,另一方面,若为了保持溶解状态而提高温度,则组合物的反应会加快,清漆的可使用时间变短。

[0072] 当合成所述式(3)所表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、氯化铁、氯化铝、对甲苯磺酸、甲磺酸等酸性催化剂等。在本发明中,优选为盐酸、对甲苯磺酸、甲磺酸等质子酸。这些可单独使用也可并用两种以上。相对于所使用的苯胺100重量%,催化剂的使用量优选为1重量%~12重量%,进而优选为1重量%~10重量%,特别优选为1重量%~7重量%,若多于12重量%,则作为目标的非对称结构的化合物少,具有对称结构的化合物优先形成。另一方面,若小于1%,则不仅反应的进行变慢,而且也存在反应无法完结的情况,因此欠佳。

[0073] 反应视需要可使用甲苯、二甲苯等有机溶剂进行,也可在无溶剂下进行。例如,于在苯胺与溶剂的混合溶液中添加酸性催化剂后,催化剂含有水的情况下,优选为通过共沸而从系统内除去水。然后添加二异丙烯基苯或二(α -羟基异丙基)苯,之后一边从系统内除去溶剂一边升温,在 $140^{\circ}\text{C} \sim 190^{\circ}\text{C}$ 、优选为 $160^{\circ}\text{C} \sim 190^{\circ}\text{C}$ 下进行5小时~50小时、优选为5小时~30小时反应。在反应温度过高的情况下,在生成非对称结构后会进行再键结,对称结构优先形成,因此无法发挥作为目标的溶剂溶解性、电特性。使用二(α -羟基异丙基)苯时会副生成水,因此在升温时在与溶剂共沸的同时从系统内去除。反应结束后,利用碱水溶液中和酸性催化剂后,向油层加入非水溶性有机溶剂,反复水洗直至废水变为中性,之后在加热减

压下去除溶剂及过剩的苯胺衍生物。在使用活性白土或离子交换树脂的情况下,反应结束后过滤反应液,去除催化剂。

[0074] 另外,根据反应温度或催化剂的种类会副生成二苯胺,因此优选为根据需要而去除。在高温/高真空下,或者使用水蒸气蒸馏等手段,将二苯基胺衍生物去除至1重量%以下、优选为0.5重量%以下、更优选为0.2重量%以下。

[0075] [马来酰亚胺树脂的制造方法]

[0076] 成分(A)可通过以下方式获得:使通过以上工序而获得的所述式(3)所表示的芳香族胺树脂、与马来酸或马来酸酐(以下,也称为“马来酸无水物”)在溶剂、催化剂的存在下进行加成或脱水缩合反应。

[0077] 反应中使用的溶剂需要从系统内去除反应中生成的水,因此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;二乙醚、二异丙醚等醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂;甲基异丁基酮、环戊酮等酮系溶剂等,但并不限于这些,也可并用两种以上。

[0078] 另外,除了所述非水溶性溶剂以外,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-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等,也可并用两种以上。在使用非质子性极性溶剂的情况下,优选为使用沸点比并用的非水溶性溶剂高的非质子性极性溶剂。

[0079] 另外,反应中使用的催化剂为酸性催化剂,并无特别限定,例如可列举对甲苯磺酸、羧基-对甲苯磺酸、甲磺酸、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重量%~10重量%,优选为1重量%~5重量%。

[0080] 例如,在甲苯与N-甲基-2-吡咯烷酮中溶解由所述式(3)所表示的芳香族胺树脂,向其中添加马来酸无水物而生成酰胺酸,然后加入对甲苯磺酸,一边从系统内去除在回流条件下生成的水一边进行反应。

[0081] 或者,将马来酸无水物溶解于甲苯中,在搅拌下添加所述式(3)所表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,然后加入对甲苯磺酸,一边从系统内除去在回流条件下生成的水一边进行反应。

[0082] 或者,将马来酸无水物溶解于甲苯中,加入对甲苯磺酸,一边在搅拌/回流状态下滴加所述式(3)所表示的芳香族胺树脂的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液,一边在中途向系统外除去共沸时生成的水,甲苯返回系统内的同时进行反应(以上为第一阶段反应)。

[0083] 在任一种方法中,相对于所述式(3)所表示的芳香族胺树脂的氨基,马来酸无水物均通常使用1.0倍当量~3.0倍当量,优选为使用1.2倍当量~2.0倍当量。

[0084] 为了减少未闭环的酰胺酸,在以上所列出的马来酰亚胺化反应后向反应溶液中加入水,使其分离为树脂溶液层及水层,由于过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶媒、催化剂等溶解于水层侧,故将其分液去除,进而反复进行同样的操作,将过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶媒、催化剂彻底去除。在去除了过剩的马来酸或马来酸酐、非质子性极性溶媒、催化剂的有机层的马来酰亚胺树脂溶液中再次添加催化剂,并再次进行加热回流条件下的残存酰胺酸的脱水闭环反应,由此获得酸价低的马来酰亚胺树脂溶液(以上为第二阶段反应)。

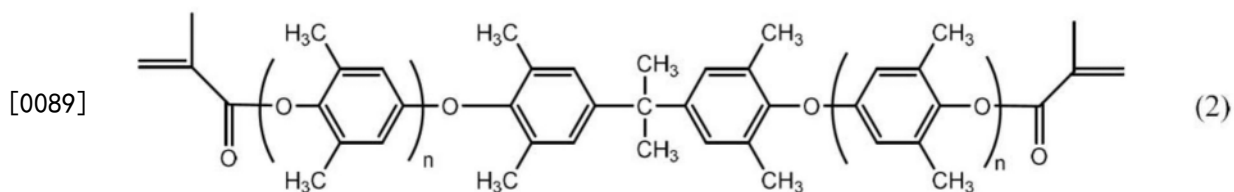
[0085] 再脱水闭环反应的时间通常为1小时~5小时,优选为1小时~3小时,视需要也可

添加所述非质子性极性溶剂。在反应结束后冷却,反复水洗直至水洗水变为中性。然后,在加热减压下通过共沸脱水而除去水后,可蒸馏去除溶剂、或者加入其他溶剂而调整为所期望浓度的树脂溶液,也可完全蒸馏去除溶剂而以固体树脂的形式取出。

[0086] 接下来,对成分(B)进行说明。

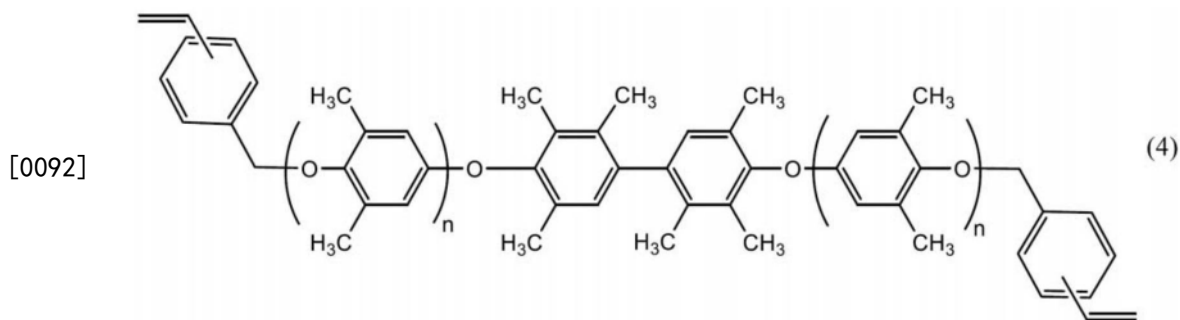
[0087] 成分(B)只要具有不饱和双键及聚苯醚结构,则并无特别限定。作为成分(B)中的不饱和双键,可列举:(甲基)丙烯酸基、苯乙烯基、烯丙基、乙烯基、甲基烯丙基(methallyl),优选为(甲基)丙烯酸基。作为市售品,可列举下述式(2)所表示的SA-9000-111(沙特基础工业公司(Saudi Basic Industries Corporation,Sabic)公司制造,具有甲基丙烯酸基的聚苯醚化合物)或下述式(4)所表示的OPE-2St 1200(三菱瓦斯化学公司制造,具有苯乙烯基的聚苯醚化合物)等。特别是就介电特性的观点而言,优选为下述式(2)所表示的化合物。

[0088] [化8]



[0090] (式(2)中,n为重复数,其平均值为 $1 < n < 10$)

[0091] [化9]



[0093] (式(4)中,n为重复数,其平均值为 $1 < n < 10$)

[0094] 成分(B)的重量平均分子量(Mw)优选为500~5000,更优选为2000~5000,进而优选为2000~4000。若分子量为500以上,则硬化物的耐热性提高。若分子量为5000以下,则熔融粘度降低,可获得充分的流动性,成形性良好。另外,由于反应性提高,故可缩短硬化时间,硬化物的耐热性也提高。具体而言,重量平均分子量可使用凝胶渗透色谱法等进行测定。

[0095] 关于成分(B),可通过使聚苯醚化合物与甲基丙烯酰氯、丙烯酰氯、氯甲基苯乙烯等具有不饱和双键的化合物反应而赋予自由基聚合性。

[0096] 聚苯醚化合物可通过聚合反应而获得,也可通过使重量平均分子量10000~30000的高分子量的聚苯醚化合物进行再分配反应而获得。再分配反应例如是将高分子量的聚苯醚化合物在甲苯等溶媒中,在酚化合物与自由基引发剂的存在下进行加热而使其进行再分配反应。如此般通过再分配反应而获得的聚苯醚化合物由于在分子链的两末端具有有助于硬化的源自酚系化合物的羟基,因此可维持更高的耐热性,就所述方面而言优选。另外,就显示出优异的流动性的方面而言,优选为通过聚合反应而得的聚苯醚化合物。

[0097] 在通过聚合反应而得的聚苯醚化合物的情况下,聚苯醚化合物的分子量的调整可通过调整聚合条件等来进行。另外,在通过再分配反应而得的聚苯醚化合物的情况下,可通过调整再分配反应的条件等来调整分子量。更具体而言,可考虑调整再分配反应中使用的酚系化合物的调配量等。即,酚系化合物的调配量越多,所获得的成分聚苯醚化合物的分子量越低。

[0098] 另外,聚苯醚化合物具体而言例如可列举聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯醚)等。即,在通过再分配反应而得的成分(B)的情况下,作为高分子量的聚苯醚化合物,可列举使用聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯醚)而得的聚苯醚化合物等。另外,所述再分配反应中使用的酚系化合物并无特别限定,例如可优选地使用如双酚A、苯酚酚醛清漆、甲酚酚醛清漆等那样在分子中具有两个以上酚性羟基的多官能的酚系化合物。这些可单独使用,也可组合使用两种以上。

[0099] 本发明的硬化性树脂组合物中的成分(A)与成分(B)的重量比率优选为50/50~5/95,更优选为30/70~5/95,进而优选为25/75~5/95,特别优选为25/75~10/90。另外,作为成分(A)与成分(B)的官能基当量比率,相对于成分(A)1当量,成分(B)优选为0.2当量~4.2当量,更优选为0.5当量~4.2当量,进而优选为0.7当量~4.2当量,特别优选为0.7当量~2.0当量。在成分(B)小于0.2当量的情况下,由于马来酰亚胺基增大而吸水特性劣化,硬化物变脆,因此铜箔剥离强度降低。另一方面,在成分(B)多于4.2当量的情况下,交联密度降低,耐热性变差。

[0100] 在本发明的硬化性树脂组合物中,除成分(A)与成分(B)以外,也可使用公知的任何树脂材料。具体而言,可列举:酚树脂、环氧树脂、胺树脂、含活性烯烃的树脂、异氰酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、丙烯酸树脂、甲基烯丙基树脂、活性酯树脂等,可使用一种,也可并用多种。另外,也可并用成分(A)以外的马来酰亚胺化合物。

[0101] 作为酚树脂、环氧树脂、胺树脂、含活性烯烃的树脂、异氰酸酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、活性酯树脂,分别可使用以下例示的树脂,但并不限于这些。

[0102] 酚树脂:酚类(苯酚、烷基取代苯酚、芳香族取代苯酚、对苯二酚、间苯二酚、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、苯甲醛、烷基取代苯甲醛、羟基苯甲醛、萘醛、戊二醛、邻苯二甲醛、巴豆醛、肉桂醛(cinnamaldehyde)、糠醛等)的缩聚物;酚类与各种二烯化合物(二环戊二烯、萘烯类、乙烯基环己烯、降冰片二烯、乙烯基降冰片烯、四氢茛、二乙烯基苯、二乙烯基联苯、二异丙烯基联苯、丁二烯、异戊二烯等)的聚合物;酚类与酮类(丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、苯乙酮、二苯甲酮等)的缩聚物;通过酚类与取代联苯类(4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯及4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯等)、或者取代苯基类(1,4-双(氯甲基)苯、1,4-双(甲氧基甲基)苯及1,4-双(羟基甲基)苯等)等的缩聚而获得的酚树脂;双酚类与各种醛的缩聚物;聚苯醚。

[0103] 环氧树脂:所述酚树脂;将醇类等加以缩水甘油基化而得的缩水甘油醚系环氧树脂;以4-乙烯基-1-环己烯二环氧化物或3,4-环氧环己基甲基-3,4'-环氧环己烷羧酸酯等为代表的脂环式环氧树脂;以四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷(tetraglycidyl diamino diphenylmethane, TGDDM)或三缩水甘油基-对氨基苯酚等为代表的缩水甘油胺系环氧树脂;缩水甘油酯系环氧树脂。

[0104] 胺树脂:二氨基二苯基甲烷;二氨基二苯基砷;异佛尔酮二胺;萘二胺;苯胺酚醛清漆;邻乙基苯胺酚醛清漆;通过苯胺与二氯二甲苯(xylylene chloride)的反应而获得的苯胺树脂;通过日本专利第6429862号公报中记载的苯胺与取代联苯类(4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯及4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯等)、或者取代苯基类(1,4-双(氯甲基)苯、1,4-双(甲氧基甲基)苯及1,4-双(羟基甲基)苯等)的反应而获得的胺树脂。

[0105] 含活性烯烃的树脂:所述酚树脂与含活性烯烃的卤素系化合物(氯甲基苯乙烯、氯化烯丙基(allyl chloride)、氯化甲基烯丙基、丙烯酰氯等)的缩聚物;含活性烯烃的酚类(2-烯丙基苯酚、2-丙烯基苯酚、4-烯丙基苯酚、4-丙烯基苯酚、丁香酚(eugenol)、异丁香酚(isoeugenol)等)与卤素系化合物(4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯、1,4-双(氯甲基)苯、4,4'-二氟二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-二溴二苯甲酮、三聚氯化氰(cyanuric chloride)等)的缩聚物;环氧树脂或者醇类与经取代或未经取代的丙烯酸酯类(丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等)的缩聚物;马来酰亚胺树脂(4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、聚苯甲烷马来酰亚胺、间亚苯基双马来酰亚胺、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、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砷双马来酰亚胺、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)。

[0106] 异氰酸酯树脂:对苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对二甲苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、萘二异氰酸酯等的芳香族二异氰酸酯类;异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、氢化二甲苯二异氰酸酯、降冰片烯二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯等脂肪族或脂环结构的二异氰酸酯类;异氰酸酯单体的一种以上的缩二脲体或将所述二异氰酸酯化合物三聚化而成的异氰酸酯体等多异氰酸酯;通过所述异氰酸酯化合物与多元醇化合物的氨基甲酸酯化反应而获得的多异氰酸酯。

[0107] 聚酰胺树脂:以选自氨基酸(6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、对氨基甲基苯甲酸等)、内酰胺(ϵ -己内酰胺、 ω -十一烷内酰胺、 ω -月桂内酰胺)及二胺(乙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、癸二胺、十一烷二胺、十二烷二胺、十三烷二胺、十四烷二胺、十五烷二胺、十六烷二胺、十七烷二胺、十八烷二胺、十九烷二胺、二十烷二胺、2-甲基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,8-二氨基辛烷等脂肪族二胺;环己烷二胺、双-(4-氨基环己基)甲烷、双(3-甲基-4-氨基环己基)甲烷等脂环式二胺;二甲苯二胺等芳香族二胺等)与二羧酸(草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸等脂肪族二羧酸;对苯二甲酸、间苯二甲酸、2-氯对苯二甲酸、2-甲基对苯二甲酸、5-甲基间苯二甲酸、间苯二甲酸-5-磺酸钠、六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸等芳香族二羧酸;环己烷二羧酸等脂环族二羧酸;这些二羧酸的二烷基酯以及二氯化物)的混合物中的一种以上为主要原料的聚合物。

[0108] 聚酰亚胺树脂:所述二胺与四羧酸二酐(4,4'-(六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧代四氢-3-咪喃基)-3-甲基-环己烯-1,2-二羧酸酐、均苯四甲酸二酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、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、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砷四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯基四羧酸

二酐、亚甲基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,1-亚乙基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、2,2'-亚丙基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,2-亚乙基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,3-三亚甲基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,4-四亚甲基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,5-五亚甲基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐、硫代-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、磺酰基-4,4'-二邻苯二甲酸二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)苯二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,3-双[2-(3,4-二羧基苯基)-2-丙基]苯二酐、1,4-双[2-(3,4-二羧基苯基)-2-丙基]苯二酐、双[3-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]甲烷二酐、双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]甲烷二酐、2,2-双[3-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、双(3,4-二羧基苯氧基)二甲基硅烷二酐、1,3-双(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐、乙烯四羧酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、环戊烷四羧酸二酐、环己烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、环己烷-1,2,4,5-四羧酸二酐、3,3',4,4'-双环己基四羧酸二酐、羰基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、亚甲基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,2-亚乙基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、2,2-亚丙基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、氧基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、硫代-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、磺酰基-4,4'-双(环己烷-1,2-二羧酸)二酐、双环[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、rel-[1S,5R,6R]-3-氧杂双环[3,2,1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氢呋喃-2',5'-二酮)、4-(2,5-二氧化四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐、乙二醇-双-(3,4-二羧酸酐苯基)醚、4,4'-联苯基双(偏苯三酸单酯酸酐)、9,9'-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐)的缩聚物。

[0109] 氰酸酯树脂:为通过使酚树脂与卤化氰反应而获得的氰酸酯化合物,作为具体例,可列举:二氰氧基苯(dicyanatotobenzene)、三氰氧基苯、二氰氧基萘、二氰氧基联苯、2,2'-双(4-氰氧基苯基)丙烷、双(4-氰氧基苯基)甲烷、双(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷、2,2'-双(3,5-二甲基-4-氰氧基苯基)丙烷、2,2'-双(4-氰氧基苯基)乙烷、2,2'-双(4-氰氧基苯基)六氟丙烷、双(4-氰氧基苯基)砜、双(4-氰氧基苯基)硫醚、苯酚酚醛清漆氰酸酯、将苯酚-二环戊二烯共缩合物的羟基转换为氰酸酯基者等,但并不限于这些。

[0110] 另外,日本专利特开2005-264154号公报中记载有合成方法的氰酸酯化合物由于低吸湿性、阻燃性、介电特性优异,因此作为氰酸酯化合物而言特别优选。

[0111] 为了根据需要使氰酸酯基三聚化而形成均三嗪(sym-triazine)环,氰酸酯树脂也可含有环烷酸锌、环烷酸钴、环烷酸铜、环烷酸铅、辛酸锌、辛酸锡、乙酰丙酮铅、马来酸二丁基锡等催化剂。相对于硬化性树脂组合物的合计质量100质量份,催化剂通常使用0.0001质量份~0.10质量份,优选为使用0.00015质量份~0.0015质量份。

[0112] 活性酯树脂:可根据需要使用一分子中具有一个以上的活性酯基的化合物作为环氧树脂等硬化性树脂的硬化剂。作为活性酯系硬化剂,优选为苯酚酯类、苯硫酚酯类、N-羟基胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等在一分子中具有两个以上的反应活性高的酯基的化合物。所述活性酯系硬化剂优选为通过羧酸化合物及硫代羧酸化合物中的至少任一种化合物、与羟基化合物及硫醇化合物中的至少任一种化合物的缩合反应而获得。特别是就耐热性提高的观点而言,优选为由羧酸化合物与羟基化合物获得的活性酯系硬化剂,优选为由

羧酸化合物与苯酚化合物及萘酚化合物中的至少任一种化合物获得的活性酯系硬化剂。

[0113] 作为羧酸化合物,例如可列举:苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四甲酸等。

[0114] 作为苯酚化合物或萘酚化合物,例如可列举:对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酸式酚酞(phenolphthalin)、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、儿茶酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚(phloroglucin)、苯三酚、二环戊二烯型二苯酚化合物、苯酚酚醛清漆等。此处,所谓“二环戊二烯型二苯酚化合物”是指在二环戊二烯一分子中二分子的苯酚缩合而获得的二苯酚化合物。

[0115] 作为活性酯系硬化剂的优选的具体例,可列举包含二环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物、包含萘结构的活性酯化合物、包含苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯化合物、包含苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯化合物。其中,更优选为包含萘结构的活性酯化合物、包含二环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物。所谓“二环戊二烯型二苯酚结构”,表示包含亚苯基-二环亚戊基-亚苯基的二价结构单元。

[0116] 作为活性酯系硬化剂的市售品,例如可列举:作为包含二环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物的“EXB9451”、“EXB9460”、“EXB9460S”、“HPC-8000-65T”、“HPC-8000H-65TM”、“EXB-8000L-65TM”、“EXB-8150-65T”(迪爱生(DIC)公司制造);作为包含萘结构的活性酯化合物的“EXB9416-70BK”(迪爱生(DIC)公司制造);作为包含苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯化合物的“DC808”(三菱化学公司制造);作为包含苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物的活性酯化合物的“YLH1026”、“YLH1030”、“YLH1048”(三菱化学公司制造);作为为苯酚酚醛清漆的乙酰基化物的活性酯系硬化剂的“DC808”(三菱化学公司制造);作为含磷原子的活性酯系硬化剂的迪爱生(DIC)公司制造的“EXB-9050L-62M”等。

[0117] 本发明的硬化性树脂组合物进而也可并用硬化促进剂(硬化催化剂)来提高硬化性。作为可使用的硬化促进剂的具体例,优选为以促进烯烃树脂或马来酰亚胺树脂等能够自由基聚合的硬化性树脂的自聚合或与其他成分的自由基聚合为目的而使用自由基聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂,可列举:过氧化甲基乙基酮、过氧化乙酰丙酮等酮过氧化物类;过氧化苯甲酰等二酰基过氧化物类;二枯基过氧化物、1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯等二烷基过氧化物类;过氧化苯甲酸叔丁酯、1,1-二-叔丁基过氧化环己烷等过氧化缩酮类; α -枯基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化三甲基乙酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔戊基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔戊基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、叔戊基过氧苯甲酸酯等烷基过氧酸酯类;二-2-乙基己基过氧化二碳酸酯、双(4-叔丁基环己基)过氧化二碳酸酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、1,6-双(叔丁基过氧化羰基氧基)己烷等过氧化碳酸酯类;叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢、叔丁基过氧化辛酸酯、过氧化月桂酰等有机过氧化物或偶氮二异丁腈、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮系化合物的公知的硬化促进剂,但并不特别限定于这些。优选为酮过氧化物类、二酰基过氧化物类、氢过氧化物类、二烷基过氧化物类、过氧化缩酮类、烷基过氧酸酯类、过氧化碳酸酯(peroxycarbonate)类等,更优选为二烷基过氧化物类。作为自由基聚合引发剂的添加量,相对于硬化性树脂组合物的100质量份,优选为0.01质量份~5质量份,特别优选为0.01质

量份~3质量份。若所使用的自由基聚合引发剂的量多,则硬化物的介电特性劣化。

[0118] 本发明的硬化性树脂组合物根据需要添加或并用自由基聚合引发剂以外的硬化促进剂也无妨。作为可使用的硬化促进剂的具体例,可列举:2-(二甲基氨基甲基)苯酚或1,8-二氮杂-双环(5,4,0)十一烯-7等三级胺类;三苯基磷等磷类;四丁基铵盐、三异丙基甲基铵盐、三甲基癸基铵盐、鲸蜡基三甲基铵盐、十六烷基三甲基氢氧化铵等四级铵盐;三苯基苄基磷盐、三苯基乙基磷盐、四丁基磷盐等四级磷盐(四级盐的抗衡离子为卤素、有机酸根离子、氢氧化物离子等,并无特别指定,特别优选为有机酸根离子、氢氧化物离子。)、辛酸锡、羧酸锌(2-乙基己酸锌、硬脂酸锌、山萘酸锌、肉豆蔻酸锌)或磷酸酯锌(辛基磷酸酯、硬脂基磷酸酯等)等锌化合物等过渡金属化合物(过渡金属盐)等。关于硬化促进剂的调配量,相对于硬化性树脂组合物100重量份,根据需要可使用0.01重量份~5.0重量份。

[0119] 进而,在本发明的硬化性树脂组合物中,也可含有含磷化合物作为阻燃性赋予成分。作为含磷化合物,可为反应型的含磷化合物也可为添加型的含磷化合物。作为含磷化合物的具体例,可列举:三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三(二甲苯基)磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、甲苯基-2,6-二(二甲苯基)磷酸酯、1,3-亚苯基双(二(二甲苯基)磷酸酯)、1,4-亚苯基双(二(二甲苯基)磷酸酯)、4,4'-联苯基(二(二甲苯基)磷酸酯)等磷酸酯类;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等磷烷(phosphane)类;使环氧树脂与上述磷烷类的活性氢反应而获得的含磷环氧化合物、红磷等,优选为磷酸酯类、磷烷类或含磷环氧化合物,特别优选为1,3-亚苯基双(二(二甲苯基)磷酸酯)、1,4-亚苯基双(二(二甲苯基)磷酸酯)、4,4'-联苯基(二(二甲苯基)磷酸酯)或含磷环氧化合物。含磷化合物的含量优选为(含磷化合物)/硬化性树脂组合物中的树脂成分为0.1~0.6(重量比)的范围。若为0.1以下,则阻燃性不充分,若为0.6以上,则有对硬化物的吸湿性、介电特性造成不良影响之虞。

[0120] 进而,在本发明的硬化性树脂组合物中,根据需要也可添加光稳定剂。作为光稳定剂,优选为受阻胺系的光稳定剂,特别优选为受阻胺光稳定剂(Hindered Amine Light Stabilizer,HALS)等。作为HALS,并无特别限定,作为具代表性的HALS,可列举:二丁胺-1,3,5-三嗪-N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物、琥珀酸二甲基-1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物、聚({6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}六亚甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基})、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基){(3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基}甲基)丁基丙二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、2-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苄基)-2-正丁基丙二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯等。HALS可仅使用一种,也可将两种以上并用。

[0121] 进而,在本发明的硬化性树脂组合物中,根据需要也可调配粘合剂树脂。作为粘合剂树脂,可列举缩丁醛系树脂、缩醛系树脂、丙烯酸系树脂、环氧-尼龙系树脂、腈基丁二烯橡胶(nitrile butadiene rubber,NBR)-酚系树脂、环氧-NBR系树脂、聚酰胺系树脂、聚酰胺亚胺系树脂、硅酮系树脂等,但并不限定于这些。粘合剂树脂的调配量优选为不损及硬化物的阻燃性、耐热性的范围,相对于树脂成分100质量份,优选为0.05质量份~50质量份,进而优选为0.05质量份~20质量份。

[0122] 进而,在本发明的硬化性树脂组合物中,根据需要可添加熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、多孔质二氧化硅、氧化铝、锆石、硅酸钙、碳酸钙、石英粉、碳化硅、氮化硅、氮化硼、氧化锆、氮化铝、石墨、镁橄榄石(forsterite)、块滑石(steatite)、尖晶石(spinel)、莫来石(mullite)、二氧化钛、滑石(talc)、黏土、氧化铁、石棉(asbestos)、玻璃粉末等粉体,或将这些制成球状或破碎状的无机填充材。另外,特别是在获得半导体封装用的硬化性树脂组合物,在硬化性树脂组合物中,所述无机填充材的使用量通常为80质量%~92质量%、优选为83质量%~90质量%的范围。

[0123] 进而,在本发明的硬化性树脂组合物中,根据需要可调配公知的添加剂。作为可使用的添加剂的具体例,可列举聚丁二烯及其改性物、丙烯腈共聚物的改性物、聚苯醚、聚苯乙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、氟树脂、硅酮凝胶、硅油、硅烷偶合剂那样的填充材的表面处理剂、脱模剂、碳黑、酞青蓝、酞青绿等着色剂。相对于树脂成分100质量份,这些添加剂的调配量优选为1,000质量份以下,更优选为700质量份以下的范围。

[0124] 本发明的硬化性树脂组合物可通过以规定的比例均匀地混合所述各成分而获得,通常在130℃~180℃下以30秒~500秒的范围预硬化,进而在150℃~200℃下后硬化2小时~15小时,由此进行充分的硬化反应,获得本发明的硬化物。另外,也可使硬化性树脂组合物成分均匀地分散或溶解于溶剂等中,除去溶媒后使其硬化。

[0125] 以所述方式获得的本发明的硬化性树脂组合物具有耐湿性、耐热性、高接着性、低介电常数、低介电损耗角正切。因此,本发明的硬化性树脂组合物可在要求耐湿性、耐热性、高接着性、低介电常数、低介电损耗角正切的广泛的领域中使用。具体而言,可有效用作绝缘材料、层叠板(印刷配线板、球栅阵列(ball grid array,BGA)用基板、多层基板等)、密封材料、抗蚀剂等所有电气/电子零件用材料。另外,除了成形材料、复合材料以外,也可用于涂料材料、接着剂、3D打印等领域中。特别是在半导体密封中,耐焊料回流性有益。

[0126] 半导体装置具有利用本发明的硬化性树脂组合物来密封的半导体装置。作为半导体装置,例如可列举:双列直插式封装(dual in-line package,DIP)、四面扁平封装(quad flat package,QFP)、球栅阵列(ball grid array,BGA)、芯片尺寸封装(chip size package,CSP)、小外形封装(small outline package,SOP)、薄小外形封装(thin small outline package,TSOP)、薄四面扁平封装(thin quad flat package,TQFP)等。

[0127] 本发明的硬化性树脂组合物的制备方法并无特别限定,可如上文所记载那样通过使各成分分散或溶解于溶剂等中并均匀地混合、根据需要将溶剂蒸馏去除来制备,或者也可进行预聚物化。例如在存在或不存在催化剂的情况下、在存在或不存在溶剂的情况下对成分(A)与成分(B)进行加热,由此进行预聚物化。同样地,除了成分(A)与成分(B)以外,也可追加环氧树脂、胺化合物、马来酰亚胺系化合物、氰酸酯化合物、酚树脂、酸酐化合物等硬化剂及其他添加剂而进行预聚物化。关于各成分的混合或预聚物化,在不存在溶剂的情况下使用例如挤出机、捏合机、辊等,在存在溶剂的情况下使用带有搅拌装置的反应釜等。

[0128] 作为在不使用溶剂等的情况下均匀地混合的方法,以在50℃~100℃的范围内的温度下,使用捏合机、辊、行星式混合机等装置融合的方式进行混合,制成均匀的硬化性树脂组合物。所得的硬化性树脂组合物也可在粉碎后,利用压锭机(tablet machine)等成型机成型为圆柱的锭状,或者制成颗粒状的粉体、或粉状的成型体,或者将这些组合物在表面支撑体上熔融而成型为厚度0.05mm~10mm的片状,制成硬化性树脂组合物成型体。所得的

成型体成为在0℃~20℃下无粘性的成型体,即使在-25℃~0℃下保管1周以上,流动性、硬化性也几乎不降低。

[0129] 对于所得的成型体,可利用转注成型机、压缩成型机而成型为硬化物。

[0130] 也可在本发明的硬化性树脂组合中添加有机溶剂而制成清漆状的组合物(以下,也简称为清漆。)。根据需要使本发明的硬化性树脂组合物溶解于甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等溶剂中制成清漆,含浸于玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维、纸等基材中并进行加热干燥,对所得的预浸体进行热压成形,由此可制成本发明的硬化性树脂组合物的硬化物。此时的溶剂使用在本发明的硬化性树脂组合物与所述溶剂的混合物中通常占10重量%~70重量%、优选为占15重量%~70重量%的量。若溶剂量少于所述范围,则清漆粘度变高,作业性劣化,若溶剂量多,则成为使硬化物中产生空隙的原因。另外,若为液状组合物,则也可直接例如通过树脂转注成形(resin transfer molding,RTM)方式获得含有碳纤维的硬化性树脂硬化物。

[0131] 另外,也可将本发明的硬化性组合物用作膜型组合物的改质剂。具体而言,可在提高B-阶段的可挠性等的情况下使用。此种膜型的树脂组合物是将本发明的硬化性树脂组合物制成所述硬化性树脂组合物清漆并涂布于剥离膜上,在加热下除去溶剂后,进行B-阶段化,由此作为片状的接着剂而获得。所述片状接着剂可用作多层基板等的层间绝缘层。

[0132] 本发明的硬化性树脂组合物可加热熔融、低粘度化而含浸于玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、氧化铝纤维等强化纤维中,由此获得预浸体。作为其具体例,例如可列举E玻璃布、D玻璃布、S玻璃布、Q玻璃布、球状玻璃布、NE玻璃布、及T玻璃布等玻璃纤维,进而可列举玻璃以外的无机物的纤维或聚对苯二甲酰对苯二胺(polyparaphenylene terephthalamide)(凯夫拉(kevlar)(注册商标),杜邦(Dupont)股份有限公司制造)、全芳香族聚酰胺、聚酯;以及聚对亚苯基苯并噁唑(polyparaphenylene benzoxazole)、聚酰亚胺及碳纤维等有机纤维,但并不特别限定于这些。作为基材的形状,并无特别限定,例如可列举织布、不织布、粗纱(roving)、切股毡(chopped strand mat)等。另外,作为织布的织法,已知有平纹组织、方平组织(basket weave)、斜纹组织(twill weave)等,可从这些公知的织法中根据目标用途或性能适当选择来使用。另外,优选为使用对织布进行了开纤处理的织布或利用硅烷偶合剂等进行了表面处理的玻璃织布。基材的厚度并无特别限定,优选为0.01mm~0.4mm左右。另外,也可通过将所述清漆含浸于强化纤维中并进行加热干燥而获得预浸体。

[0133] 本实施方式的层叠板包括一片以上的所述预浸体。层叠板只要为包括一片以上的预浸体的层叠板则并无特别限定,也可具有其他的任何层。作为层叠板的制造方法,可适当应用一般公知的方法,并无特别限定。例如,在贴有金属箔的层叠板的成形时,可使用多段压制机、多段真空压制机、连续成形机、高压釜成形机等,可通过将所述预浸体彼此层叠并进行加热加压成形而获得层叠板。此时,加热的温度并无特别限定,优选为65℃~300℃,更优选为120℃~270℃。另外,加压的压力并无特别限定,若加压过大则层叠板的树脂的固体成分调整困难,品质不稳定,另外若压力过小,则气泡或层叠间的密接性变差,因此优选为2.0MPa~5.0MPa,更优选为2.5MPa~4.0MPa。本实施方式的层叠板通过包括具有金属箔的层,可优选地用作后述的贴有金属箔的层叠板。

[0134] 将所述预浸体裁断为所期望的形状,视需要与铜箔等层叠后,一边利用压制成形法或高压釜成形法、片卷曲(sheet winding)成形法等对层叠物施加压力,一边使硬化性树脂组合物加热硬化,由此可获得电气电子用层叠板(印刷配线板)或碳纤维强化材。

[0135] 本发明的硬化物可用于成型材料、接着剂、复合材料、涂料等各种用途。本发明记载的硬化性树脂组合物的硬化物显示出优异的耐热性及介电特性,因此可优选地用于半导体元件用密封材、液晶显示元件用密封材、有机电致发光(electroluminescence, EL)元件用密封材、印刷配线基板、增层层叠板等电气电子零件或碳纤维强化塑料、玻璃纤维强化塑料等轻量高强度结构材用复合材料中。

[0136] 实施例

[0137] 以下,通过实施例、比较例来具体说明本发明。再者,本文中“份”及“%”分别表示“重量份”及“重量%”。软化点及熔融粘度是通过下述方法进行测定。

[0138] • 软化点:通过依据日本工业标准(Japanese Industrial Standards, JIS) K-7234的方法进行测定

[0139] • 熔融粘度:通过ICI熔融粘度(150℃)锥板法测定,单位为Pa·s。

[0140] • 凝胶渗透色谱法(GPC)分析

[0141] 制造商:沃特世(Waters)

[0142] 管柱:索得克斯(SHODEX) GPC KF-601(两根)、KF-602、KF-602.5、KF-603

[0143] 流速:0.5ml/min.

[0144] 管柱温度:40℃

[0145] 使用溶剂:四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)

[0146] 检测器:RI(示差折射检测器)

[0147] • 高效液相色谱法(HPLC)分析

[0148] 管柱:因纳兹(Inertsil) ODS-2

[0149] 流速:1.0ml/min.

[0150] 管柱温度:40℃

[0151] 使用溶剂:乙腈/水

[0152] 检测器:光二极管阵列(225nm)

[0153] • 示差扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)分析

[0154] 制造商:TA仪器(TA Instrument)

[0155] 装置:DSC2500

[0156] 升温速度:10℃/min

[0157] 测定温度范围:30℃~350℃

[0158] • 动态机械分析(dynamic mechanical analysis, DMA)

[0159] 制造商:TA仪器(TA Instrument)

[0160] 装置:DMAQ800

[0161] 测定模式:拉伸

[0162] 升温速度:2℃/min.

[0163] 测定温度范围:25℃~350℃

[0164] 测定频率:10Hz

- [0165] 将 $\tan\delta$ 的值最大时的温度设为 T_g 。
- [0166] • Td5分析
- [0167] 制造商:精工仪器(Seiko Instruments)股份有限公司
- [0168] 装置:热重-差热分析(thermogravimetric-differential thermal analysis, TG/DTA)6200
- [0169] 测定温度范围:30℃~580℃
- [0170] 升温速度:10℃/min
- [0171] • 热机械分析(thermomechanical analysis, TMA)
- [0172] 制造商:TA仪器(TA Instrument)
- [0173] 装置:TMAQ400
- [0174] 测定模式:拉伸
- [0175] 升温速度:2℃/min.
- [0176] 测定温度范围:25℃~330℃
- [0177] • 机械强度
- [0178] 制造商:岛津制作所
- [0179] 装置:奥拓古拉福(Autograph)AGS-X
- [0180] 拉伸速度:0.5mm/min
- [0181] 以试验片的长度成为5cm的方式进行夹持,在180°方向上以所述试验速度进行拉伸测定。
- [0182] • 剥离强度试验
- [0183] 制造商:岛津制作所
- [0184] 装置:奥拓古拉福(Autograph)AGS-X
- [0185] 剥离试验拉伸速度:50mm/min
- [0186] 利用厚度18 μm 电解铜箔(CF-T4X-SV-18:福田金属箔粉工业股份有限公司制造)的粗糙面与厚度35 μm 的电解铜箔(CF-T9B-HTE:福田金属箔粉工业股份有限公司制造)的粗糙面夹持硬化性树脂组合物,在1MPa的压力下以220℃、2小时的条件下使其硬化而制作试验片。将所获得的试验片切断为宽度2cm后,将厚度18 μm 的电解铜箔以残留宽度1cm的方式切断去除。对宽度1cm且厚度18 μm 的电解铜箔沿90°方向以所述试验速度进行拉伸,测定剥离强度。
- [0187] • 吸水率试验
- [0188] 在水中浸渍24小时后取出,并在25℃、30%的环境下放置24小时,然后测定重量来算出。
- [0189] • 介电常数试验、介电损耗角正切试验
- [0190] 制造商:AET股份有限公司
- [0191] 装置:10GHz空腔谐振器
- [0192] 利用干燥机,对宽度2.5mm、长度5cm的试验片进行120℃、2小时干燥后进行测定。进而,将试验片在水中浸渍24小时后取出,在25℃、30%的环境下放置24小时后,再次进行测定。
- [0193] [合成例1]

[0194] 芳香族胺树脂(A-1)的合成

[0195] 向安装有温度计、冷却管、迪安斯塔克(Dean-Stark)共沸蒸馏捕集器、搅拌机的烧瓶中装入苯胺192份与甲苯112份、1,3-双(2-羟基-2-丙基)苯100份,历时10分钟滴加35%盐酸21.5份。将系统内升温至160℃,一边蒸馏去除水、甲苯,一边在所述温度下进行17小时反应。然后冷却至80℃后,加入甲苯124份,历时10分钟滴加30%氢氧化钠水溶液30份。其后,在所述温度下搅拌2小时,静置30分钟。将分离出的下层的水层去除,反复进行反应液的水洗直至清洗液变为中性。继而,利用旋转蒸发器在加热减压下从油层蒸馏去除过剩的苯胺与甲苯,由此获得所述式(2)所表示的芳香族胺树脂(A-1)158份。芳香族胺树脂(A-1)的胺当量为186.1g/eq,软化点为58.8℃。根据GPC分析(RI),n=1体为62.5面积%。GPC图示于图1。

[0196] [合成例2]

[0197] 马来酰亚胺树脂(M-1)的合成

[0198] 向安装有温度计、冷却管、迪安斯塔克共沸蒸馏捕集器、搅拌机的烧瓶中装入马来酸酐73.5份与甲苯126份、甲磺酸1.86份、N-甲基-2-吡咯烷酮12.6份,设为加热回流状态。接着,一边保持回流状态,一边历时4小时滴加将芳香族胺树脂(A-1)93份溶解于甲苯55.8份中所得的树脂溶液。在此期间,将在回流条件下共沸的缩合水及甲苯在迪安斯塔克共沸蒸馏捕集器内冷却/分液后,作为有机层的甲苯返回至系统内,水排出至系统外。在树脂溶液的滴加结束后,保持回流状态,一边进行脱水操作一边进行10小时反应。

[0199] 反应结束后,反复进行4次水洗而去除甲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而从系统内去除水。继而,加入甲磺酸2份,在加热回流状态下进行4小时反应。反应结束后,反复进行3次水洗直至水洗水变为中性,之后在70℃以下的加热减压下,通过甲苯与水的共沸而从系统内去除水后,在加热减压下蒸馏去除溶剂直至甲苯成为约70%-80%左右的树脂浓度后,追加甲苯进行调整至树脂浓度60%。由此获得含有本发明的马来酰亚胺(M-1)的马来酰亚胺溶液(V-1)。根据GPC分析(RI),所获得的马来酰亚胺树脂(M-1)的n=1体为57.4面积%,n=2体为21.3面积%,n=3体以上为21.3面积%。根据HPLC分析(225nm),n=1体中的取向比(邻位-邻位体/对位-对位体/邻位-对位体)为32.0%/25.4%/42.6%。另外,软化点为115.5℃,粘度为6.0Pa·s。GPC图示于图2。

[0200] [实施例1~实施例5、比较例1~比较例6]

[0201] 以表1所表示的比例量取马来酰亚胺化合物与具有不饱和双键的聚苯醚化合物,加入甲苯以使树脂固体成分成为50%,然后在70℃下进行1小时加热混合,由此制作清漆。以目视确认此时的树脂的溶解性与相容性,在后述的条件下进行评价。结果示于表1。

[0202] 进而,将作为硬化促进剂的过氧化二异丙苯(DCP(dicumyl peroxide),化药诺力昂(Nouryon)公司制造)溶解于清漆中。利用真空干燥机,对溶解有硬化促进剂的清漆在80℃下加热30分钟、在120℃下加热1小时,由此制备硬化性树脂组合物。利用铜箔夹持所获得的硬化性树脂组合物,在真空下施加1MPa的压力,在220℃下硬化2小时。确认此时的硬化性,并利用后述的条件进行评价。对所获得的硬化物进行各种测定的结果示于表1。

[0203] 溶解性判定条件:○…溶液中无沉淀

[0204] ×…溶液中有沉淀

[0205] 相容性判定条件:○…相容

- [0206] ×…不相容(相分离)
- [0207] 220℃硬化性判定条件:○…可获得硬化物
- [0208] ×…未获得硬化物(硬化物脆,无法取出)
- [0209] • M-1(通过加热减压将合成例2中所得物的溶剂蒸馏去除而成者)
- [0210] • MIR-3000(通过加热减压将MIR-3000-70MT(日本化药股份有限公司制造)的溶剂蒸馏去除而成者)
- [0211] • BMI-70(KI化成股份有限公司制造)
- [0212] • BMI-2300(大和化成股份有限公司制造)
- [0213] • SA-9000-111(沙特基础工业公司(Saudi Basic Industries Corporation, Sabic)制造)Mw:3653,Mn:2648
- [0214] • OPE-2st1200(三菱瓦斯化学公司制造)Mn:1200
- [0215] [表1]

[0216]

| | | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 | 实施例 5 | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 | 比较例 4 | 比较例 5 | 比较例 6 |
|------------------------------|---------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 马来酰亚胺化 化合物 | M-1 | 50 | 25 | 10 | 5 | 50 | 75 | 100 | | | | |
| | MIR-3000 | | | | | | | | | 50 | | |
| | BMI-70 | | | | | | | | | | 50 | |
| | BMI-2300 | | | | | | | | | | | 50 |
| 具有聚苯醚结 构的化合物 | SA-9000-111 | 50 | 75 | 90 | 95 | | 25 | | 100 | 50 | 50 | 50 |
| | OPE-2st 1200 | | | | | 50 | | | | | | |
| 相对于M-11当量的SA-9000-111的 当量 | | 0.2 | 0.7 | 2 | 4.2 | 0.5 | 0.1 | - | - | - | - | - |
| 硬化促进剂 | DCP | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 溶剂溶解性 | 甲苯 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | × |
| 相容性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × |
| 220℃硬化性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| 耐热性 | Tg[℃] | 255.9 | 237.9 | 211.9 | 209.3 | 283.3 | 276.6 | 280.3 | - | 213.6 | 257.1 | 235.5 |
| | 弹性系数降低温度 [℃] | 191.8 | 192.2 | 159.0 | 151.3 | 233.6 | 204.4 | 158.1 | - | 191.0 | 218.5 | 210.4 |
| 机械强度 | 拉伸弹性系数[GPa] | 2.12 | 1.77 | 1.92 | 1.96 | 1.83 | 2.64 | 2.98 | - | 1.96 | 1.94 | 2.1 |
| | 最大点应力[MPa] | 64.1 | 71.8 | 60.8 | 32.3 | 73 | 46.3 | 36.4 | - | 58.1 | 41.6 | 36.3 |
| | 最大点伸长率[%] | 3.69 | 4.79 | 4.02 | 2.47 | 1.67 | 1.99 | 1.92 | - | 3.20 | 2.56 | 2.05 |
| | 铜箔剥离强度 [N/mm] | 0.45 | 0.54 | 0.51 | 0.35 | 0.38 | 0.33 | 0.24 | - | 0.38 | 0.51 | 0.32 |
| 吸水特性 | 吸水率[%] | 0.33 | 0.05 | 0.11 | 0.08 | 0.22 | 0.51 | 0.65 | - | 0.21 | 0.78 | 0.88 |
| 介电特性(10 GHZ) | 介电常数 Dk[-] | 2.657 | 2.475 | 2.479 | 2.487 | 2.524 | 2.697 | 2.573 | - | 2.717 | 2.595 | 2.727 |
| | 24 h 吸水后介电常 数 Dk[-] | 2.692 | 2.493 | 2.492 | 2.501 | 2.554 | 2.733 | 2.672 | - | 2.753 | 2.666 | 2.838 |
| | 介电损耗角正切 Df[-] | 0.0026 | 0.0029 | 0.0028 | 0.0030 | 0.0028 | 0.0023 | 0.0017 | - | 0.0029 | 0.0026 | 0.0022 |
| | 24 h 吸水后介电损 耗角正切 Df[-] | 0.0038 | 0.0036 | 0.0032 | 0.0033 | 0.0040 | 0.0045 | 0.0043 | - | 0.0043 | 0.0062 | 0.0074 |

[0217] 实施例1~实施例5中均确认到溶剂溶解性、相容性良好,在220℃、2小时下硬化反应良好地进行,耐热性、铜箔剥离强度、耐湿性、介电特性优异。比较例1由于大量使用了马来酰亚胺化合物(M-1),因此确认到吸水率、介电特性高(差)。在如比较例2那样单独使用马来酰亚胺化合物(M-1)的情况下,确认到耐热性、介电损耗角正切良好,但由于铜箔剥离强度低、进而吸水率高,因此吸水后的介电损耗角正切也劣化。当如比较例3那样单独使用具有不饱和双键的聚苯醚化合物的情况下,在220℃、2小时的硬化条件下未硬化。在如比较例4~比较例6那样使用其他马来酰亚胺树脂的情况下,成为溶剂溶解性或相容性差、介电特性及吸水后的介电特性高(差)的结果。

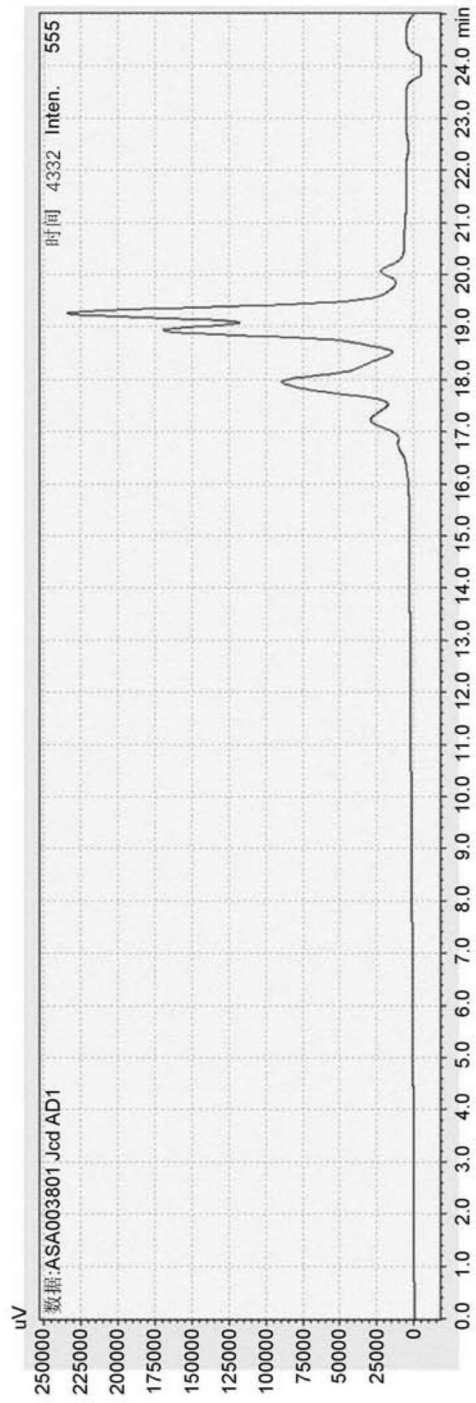


图1

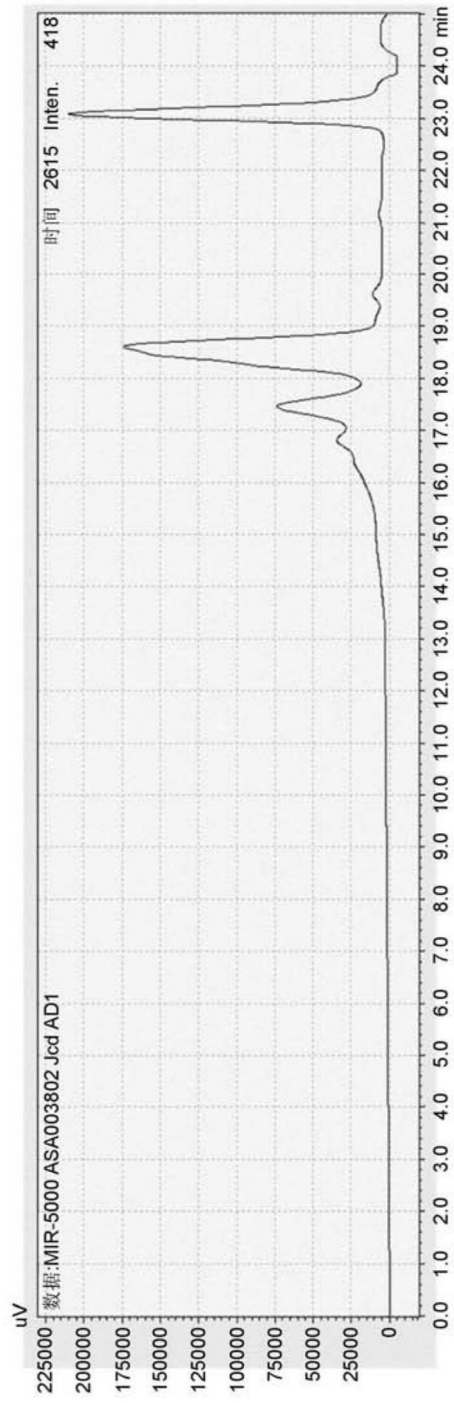


图2