



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119138110 A

(43) 申请公布日 2024.12.13

(21) 申请号 202380034332.9

(22) 申请日 2023.07.10

(30) 优先权数据

2022-111965 2022.07.12 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/025467 2023.07.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/014432 JA 2024.01.18

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京港区东新桥一丁目9番1号

(72) 发明人 大古田 耀平 正木刚史

川守崇司

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224

专利代理师 黎艳

(51) Int.Cl.

H05K 3/28 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 5/3445 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

硬化性树脂组合物、硬化性膜及层叠膜

(57) 摘要

一种硬化性树脂组合物,含有(A)橡胶成分、

(B)具有环氧基的交联成分、(C)酯系硬化剂及

(D)硬化促进剂。

1. 一种硬化性树脂组合物,含有(A)橡胶成分、(B)具有环氧基的交联成分、(C)酯系硬化剂及(D)硬化促进剂。
2. 根据权利要求1所述的硬化性树脂组合物,用于形成对电路进行被覆的保护层。
3. 根据权利要求1所述的硬化性树脂组合物,其中,所述(B)具有环氧基的交联成分的重量平均分子量为200~1000。
4. 根据权利要求1所述的硬化性树脂组合物,其中,相对于所述(A)橡胶成分、所述(B)具有环氧基的交联成分及所述(C)酯系硬化剂的合计量100质量份,所述(D)硬化促进剂的含量为0.1质量份~10质量份。
5. 一种硬化性膜,包含根据权利要求1至4中任一项所述的硬化性树脂组合物。
6. 一种层叠膜,包括:基材膜、以及设置于所述基材膜上的根据权利要求5所述的硬化性膜。

硬化性树脂组合物、硬化性膜及层叠膜

技术领域

[0001] 本公开涉及一种硬化性树脂组合物、硬化性膜及层叠膜。

背景技术

[0002] 近年来,伴随着印刷配线板中的传输信号的高速化,信号的高频化不断发展。伴随于此,关于印刷配线板,高频区域中的低介电特性(低介电常数、低介电损耗正切)的要求提高。另外,关于对印刷配线板的电路进行被覆的保护层(覆盖层)、多层印刷配线板中的层间接着剂等,除了要求具有与基材等的接着性以外,也要求具有低介电特性。作为可获得具有低介电特性的硬化物的树脂组合物,例如在专利文献1中提出了包含苯乙烯系弹性体的接着剂组合物。

[0003] [现有技术文献]

[0004] [专利文献]

[0005] 专利文献1:日本专利特开2018-150543号公报

发明内容

[0006] [发明所要解决的问题]

[0007] 然而,由专利文献1中记载的接着剂组合物形成的硬化物在高频区域中的低介电特性不可谓充分,有进一步改善的余地。

[0008] 本公开是鉴于所述情况而成,其目的在于提供一种硬化性树脂组合物、使用其的硬化性膜及层叠膜,所述硬化性树脂组合物可形成具有对被粘物的接着性并且高频区域中的低介电特性优异的硬化物。

[0009] [解决问题的技术手段]

[0010] 为了解决所述课题,本公开提供以下的硬化性树脂组合物、硬化性膜及层叠膜。

[0011] [1]一种硬化性树脂组合物,含有(A)橡胶成分、(B)具有环氧基的交联成分、(C)酯系硬化剂及(D)硬化促进剂。

[0012] [2]根据所述[1]所述的硬化性树脂组合物,用于形成对电路进行被覆的保护层。

[0013] [3]根据所述[1]或[2]所述的硬化性树脂组合物,其中,所述(B)具有环氧基的交联成分的重量平均分子量为200~1000。

[0014] [4]根据所述[1]至[3]中任一项所述的硬化性树脂组合物,其中,相对于所述(A)橡胶成分、所述(B)具有环氧基的交联成分及所述(C)酯系硬化剂的合计量100质量份,所述(D)硬化促进剂的含量为0.1质量份~10质量份。

[0015] [5]一种硬化性膜,包含根据所述[1]至[4]中任一项所述的硬化性树脂组合物。

[0016] [6]一种层叠膜,包括:基材膜、以及设置于所述基材膜上的根据所述[5]所述的硬化性膜。

[0017] [发明的效果]

[0018] 通过本公开,可提供一种硬化性树脂组合物、使用其的硬化性膜及层叠膜,所述硬

化性树脂组合物可形成具有对被粘物的接着性并且高频区域中的低介电特性优异的硬化物。

具体实施方式

[0019] 以下,对本公开的若干实施形态进行详细说明。其中,本公开并不限定于以下的实施形态。

[0020] 在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围表示分别包含“~”的前后所记载的数值作为最小值及最大值的范围。在本说明书中阶段性地记载的数值范围中,某阶段的数值范围的上限值或下限值可置换为其他阶段的数值范围的上限值或下限值。另外,在本说明书中记载的数值范围中,所述数值范围的上限值或下限值也可置换为实施例中所示的值。在本说明书中提及组合物中的各成分的量的情况下、在组合物中存在多种相当于各成分的物质(水、溶剂等)的情况下,只要无特别说明,则是指组合物中存在的所述多种物质的合计量。所谓“A或B”只要包含A及B中的任一者即可,也可两者均包含。所谓“固体成分”是指在树脂组合物中去除挥发的物质(水、溶剂等)后的不挥发成分。即,所谓“固体成分”是指在后述的树脂组合物的干燥中不挥发而残留的溶剂以外的成分,在室温(25°C)下也包含液状、糖稀状或蜡状的成分。在本说明书中,例如,所谓“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”及与其对应的“甲基丙烯酸”,关于其他类似词语,也同样。

[0021] [硬化性树脂组合物]

[0022] 本实施形态的硬化性树脂组合物含有(A)橡胶成分、(B)具有环氧基的交联成分、(C)酯系硬化剂及(D)硬化促进剂。硬化性树脂组合物也可视需要含有(E)填料。本实施形态的硬化性树脂组合物可用作对印刷配线板中的电路进行被覆的保护层(覆盖层)形成用途、多层印刷配线板中的层间接着剂等。通过本实施形态的硬化性树脂组合物,可形成具有与被粘物、例如印刷配线板的金属部分、基材等构成印刷配线板的材料的接着性并且高频区域中的低介电特性优异的硬化物(保护层及接着剂层等)。另外,本实施形态的硬化性树脂组合物含有(A)橡胶成分,因此其硬化物可具有伸缩性。因此,本实施形态的硬化性树脂组合物例如可适宜地用作挠性印刷配线板的保护层形成用途及层间接着剂。以下,对硬化性树脂组合物中可包含的各成分进行说明。

[0023] <(A)橡胶成分>

[0024] (A)橡胶成分例如可包含选自由丙烯酸橡胶、异戊二烯橡胶、丁基橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯丁烯苯乙烯橡胶、苯乙烯丙烯苯乙烯橡胶、苯乙烯烯丁烯苯乙烯橡胶、丙烯腈丁二烯橡胶、硅酮橡胶、氨基甲酸酯橡胶、氯丁二烯橡胶、乙烯丙烯橡胶、氟橡胶、硫化橡胶、表氯醇橡胶、及氯化丁基橡胶所组成的群组中的至少一种橡胶。就减少由吸湿等引起的对绝缘可靠性的影响、减少对连接可靠性的影响、以及减少对配线的损伤的观点而言,也可使用气体透过性低的橡胶成分。就所述观点而言,(A)橡胶成分也可包含选自苯乙烯丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯烯丁烯苯乙烯橡胶、及丁基橡胶中的至少一种。(A)橡胶成分也可包含苯乙烯烯丁烯苯乙烯橡胶。

[0025] 作为丙烯酸橡胶的市售品,例如可列举:日本瑞翁(ZEON)股份有限公司的“尼珀(Nipol)AR系列”,可乐丽(Kuraray)股份有限公司的“可乐丽特(KURARITY)系列”。

[0026] 作为异戊二烯橡胶的市售品,例如可列举:日本瑞翁(ZEON)股份有限公司的“尼珀

(Nipol) IR系列”。

[0027] 作为丁二烯橡胶的市售品,例如可列举:日本瑞翁(ZEON)股份有限公司的“尼珀(Nipol)BR系列”等。

[0028] 作为丙烯腈丁二烯橡胶的市售品,例如可列举:引能仕材料(ENEOS Materials)股份有限公司的“NBR系列”(旧:JSR股份有限公司的“JSR NBR系列”)。

[0029] 作为硅橡胶的市售品,例如可列举信越硅股份有限公司“KMP系列”。

[0030] 作为乙烯丙烯橡胶的市售品,例如可列举:引能仕材料(ENEOS Materials)股份有限公司的“EP系列”(旧:JSR股份有限公司的“JSR EP系列”)等。

[0031] 作为氟橡胶的市售品,例如可列举:大金(Daikin)股份有限公司的“戴艾鲁(DAIEL)系列”等。

[0032] 作为表氯醇橡胶的市售品,例如可列举:日本瑞翁(ZEON)股份有限公司的“黑得林(Hydrin)系列”。

[0033] (A) 橡胶成分也可利用合成而制作。例如,丙烯酸橡胶可通过如下方式获得:使(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、芳香族乙烯基化合物、氰化乙烯基化合物等反应。

[0034] (A) 橡胶成分也可包含具有交联基的橡胶。通过使用具有交联基的橡胶,从而存在容易提高硬化物的强度、耐热性及接着性的倾向。交联基只要为可使将(A)橡胶成分的分子链交联的反应进行的反应性基即可。作为其例,可列举:后述的(B)交联成分所具有的反应性基、酸酐基、氨基、羟基、环氧基及羧基。

[0035] (A) 橡胶成分也可包含具有酸酐基或羧基中的至少一交联基的橡胶。作为具有酸酐基的橡胶的例子,可列举利用马来酸酐而部分改性的橡胶。利用马来酸酐而部分改性的橡胶为包含源自马来酸酐的构成单元的聚合物。(A)橡胶成分也可包含利用马来酸酐而部分改性的橡胶。作为利用马来酸酐而部分改性的橡胶的市售品,例如存在旭化成股份有限公司制造的苯乙烯系弹性体“塔夫普伦(tufprene)912”。

[0036] 利用马来酸酐而部分改性的橡胶也可为利用马来酸酐而部分改性的氢化型苯乙烯系弹性体。氢化型苯乙烯系弹性体也可期待连接可靠性提高、绝缘可靠性提高、及耐候性提高等效果。氢化型苯乙烯系弹性体是使氢与具有包含不饱和双键的软链段的苯乙烯系弹性体的不饱和双键进行加成反应而获得的弹性体。作为利用马来酸酐而部分改性的氢化型苯乙烯系弹性体的市售品的例子,有日本科腾聚合物(Kraton polymers Japan)股份有限公司的“FG1901”、“FG1924GT”、旭化成股份有限公司的“塔芙泰科(TufTech)M1911”、“塔芙泰科(TufTech)M1913”、“塔芙泰科(TufTech)M1943”。利用马来酸酐而部分改性的氢化型苯乙烯系弹性体也可为利用马来酸酐而部分改性的氢化型苯乙烯丁烯苯乙烯弹性体。

[0037] 就涂膜性、电路埋入性的观点而言,(A)橡胶成分的重量平均分子量可为20000~200000、30000~150000、或50000~125000。此处的重量平均分子量(Mw)是表示通过凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography, GPC)而求出的标准聚苯乙烯换算值。

[0038] 在硬化性树脂组合中,以(A)橡胶成分、(B)交联成分及(C)酯系硬化剂的总量作为基准,(A)橡胶成分的含量优选为60质量%~95质量%,更优选为65质量%~90质量%,进而优选为70质量%~85质量%。若(A)橡胶成分的含量为60质量%以上,则存在如下倾向:橡胶成分与交联成分充分混合。若(A)橡胶成分的含量为95质量%以下,则存在如下倾向:所得的硬化物在接着性、连接可靠性、绝缘可靠性及耐热性的方面具有特别优异的特

性。以硬化物的质量作为基准,硬化物中的(A)橡胶成分的含量可处于所述范围内。

[0039] <(B)具有环氧基的交联成分>

[0040] (B)具有环氧基的交联成分是在硬化反应时交联而形成交联聚合物的成分。(B)具有环氧基的交联成分是不相当于(A)橡胶成分的成分。(B)具有环氧基的交联成分若在分子内具有环氧基则并无特别限制,例如可为通常的环氧树脂。作为环氧树脂,可为单官能、二官能或多官能(三官能以上)的任一种,并无特别限制,但就更充分地获得硬化性的观点而言,可使用二官能或多官能的环氧树脂。

[0041] 作为环氧树脂,例如可列举:双酚A型、双酚F型、苯酚酚醛清漆型、萘型、二环戊二烯型、甲酚酚醛清漆型等的环氧树脂。就低粘性、介电特性及耐热性的观点而言,作为(B)具有环氧基的交联成分,可选择萘型或二环戊二烯型的环氧树脂,也可选择二环戊二烯型的环氧树脂。这些环氧树脂可单独使用或者将两种以上组合使用。

[0042] 通过具有马来酸酐基或羧基的橡胶与具有环氧基的化合物(环氧树脂)的组合,就硬化物的耐热性、低透湿度、接着性的方面而言,存在可获得特别优异的效果的倾向。若硬化物的耐热性提高,则例如可抑制氮回流那样的加热工序中的硬化物的劣化。

[0043] (B)具有环氧基的交联成分的重量平均分子量例如可为200~2000,就树脂组合物的流动性、硬化物的介电特性的观点而言,优选为200~1000,更优选为250~800,进而优选为300~550,特别优选为350~450。

[0044] (B)具有环氧基的交联成分的数量平均分子量例如可为100~1000,就树脂组合物的流动性、硬化物的介电特性的观点而言,优选为150~500,更优选为200~400,进而优选为250~350,特别优选为250~300。

[0045] 所述重量平均分子量(M_w)及数量平均分子量(M_n)是指通过凝胶渗透色谱法(GPC)而求出的标准聚苯乙烯换算值。

[0046] (B)具有环氧基的交联成分的环氧当量例如可为200g/eq~330g/eq,就树脂组合物的流动性、硬化物的介电特性的观点而言,可为220g/eq~310g/eq、220g/eq~290g/eq、220g/eq~270g/eq或230g/eq~260g/eq。

[0047] 硬化性树脂组合物可在不显著损及本公开的效果的范围内包含(B)具有环氧基的交联成分以外的其他交联成分。就更充分地减少硬化物的介电损耗正切的观点而言,相对于(B)具有环氧基的交联成分100质量份,其他交联成分的含量优选为未满10质量份。

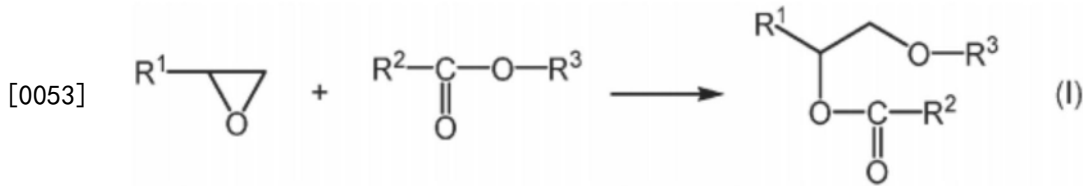
[0048] <(C)酯系硬化剂>

[0049] (C)酯系硬化剂是其自身参与硬化反应的化合物,可提高硬化物的耐热性且减少介电损耗正切。

[0050] 作为酯系硬化剂,并无特别限制,就更充分地获得耐热性的提高效果及介电损耗正切的减少效果的观点而言,可优选地使用苯酚酯类、含有二环戊二烯结构的酯类、含有萘结构的酯类、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一个或两个以上的反应活性高的酯基的化合物。作为酯系硬化剂,也可使用含有萘结构的化合物。作为酯系硬化剂,更具体而言,例如可列举“艾比克隆(EPICLON)HPC8000-65T”、“艾比克隆(EPICLON)HPC8000-L-65MT”、“艾比克隆(EPICLON)HPC8150-60T”、“艾比克隆(EPICLON)HPC8150-62T”、“艾比克隆(EPICLON)HPC8150-65T”(均为迪爱生(DIC)股份有限公司制造的商品名)等。这些可单独使用一种或者将两种以上组合使用。

[0051] 认为酯系硬化剂在硬化反应时如下述式(I)所示那样与(B)交联成分反应。认为在所述(C)酯系硬化剂与(B)交联成分的反应中不生成羟基,另外,即便发生副反应,也难以生成羟基,结果可实现低介电损耗正切。

[0052] [化1]



[0054] 式中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示一价有机基,就可更充分地获得本公开的效果的方面而言,也可为具有芳香环的一价有机基。

[0055] 硬化性树脂组合物可在不显著损及本公开的效果的范围内包含(C)酯系硬化剂以外的其他硬化剂。就更充分地减少硬化物的介电损耗正切的观点而言,相对于(C)酯系硬化剂100质量份,其他硬化剂的含量优选为未滿10质量份。

[0056] 在硬化性树脂组合物中,以(A)橡胶成分、(B)交联成分及(C)酯系硬化剂的总量作为基准,(B)交联成分及(C)酯系硬化剂的合计含量优选为5质量%~40质量%,更优选为10质量%~35质量%,进而优选为15质量%~30质量%。若(B)交联成分及(C)酯系硬化剂的合计含量为5质量%以上,则存在如下倾向:容易获得更充分的硬化且硬化物在接着性、连接可靠性、绝缘可靠性及耐热性的方面具有特别优异的特性。若(B)交联成分及(C)酯系硬化剂的合计含量为40质量%以下,则存在橡胶成分与交联成分充分混合的倾向,且存在硬化物在介电特性的方面具有更优异的特性的倾向。

[0057] 在硬化性树脂组合物中,(B)交联成分与(C)酯系硬化剂的含量比优选为以(B)环氧树脂中的环氧基与(C)酯系硬化剂中的酯键的当量比计为4:5~5:4的范围,更优选为4.5:5~5:4.5的范围。通过含量比为所述范围内,存在如下倾向:容易获得更充分的硬化且硬化物在介电特性、接着性、绝缘可靠性及耐热性的方面具有特别优异的特性。

[0058] <(D)硬化促进剂>

[0059] (D)硬化促进剂为作为硬化反应的催化剂而发挥功能的化合物。(D)硬化促进剂也可为选自三级胺、咪唑、有机酸金属盐、磷系化合物、路易斯酸、胺络合物盐及磷中的硬化促进剂。这些中,就硬化性树脂组合物的清漆的保存稳定性、硬化性、硬化物的介电特性的观点而言,可使用咪唑。在(A)橡胶成分包含利用马来酸酐而部分改性的橡胶的情况下,也可选择与其相容的咪唑。咪唑也可为1-苄基-2-甲基咪唑。

[0060] 在硬化性树脂组合物中,相对于(A)橡胶成分、(B)交联成分及(C)酯系硬化剂的合计量100质量份,(D)硬化促进剂的含量可为0.1质量份~10质量份。若(D)硬化促进剂的含量为0.1质量份以上,则存在容易获得更充分的硬化的倾向。若(D)硬化促进剂的含量为10质量份以下,则存在如下倾向:在硬化性树脂组合物的清漆、膜等的保存稳定性、硬化物的耐热性、硬化物的介电特性的方面可获得特别优异的效果。就以上的观点而言,(D)硬化促进剂的含量可为0.3质量份~7质量份、0.3质量份~5质量份、0.3质量份~2质量份、0.3质量份~1质量份、0.5质量份~5质量份、0.5质量份~2质量份、或者0.5质量份~1质量份。

[0061] <(E)填料>

[0062] 在硬化性树脂组合物含有(E)填料的情况下,可减少硬化物的线膨胀系数(CTE)。

[0063] 作为(E)填料,可为具有选自自由(甲基)丙烯酰基、乙烯基、环氧基及苯基氨基所组成的群组中的至少一种基的填料。通过具有这些基,存在如下倾向:在与填料界面处的树脂成分的相容性、填料的分散性、硬化性树脂组合物的保存稳定性、硬化物的线膨胀系数、硬化物的接着性的方面具有特别优异的特性。因此,可将硬化性树脂组合物更适宜地用作多层印刷配线板的层间接着剂。

[0064] 作为(E)填料,就线膨胀系数、接着性的观点而言,优选为包含具有选自自由(甲基)丙烯酰基、乙烯基、环氧基及苯基氨基所组成的群组中的至少一种基的填料,更优选为包含具有选自自由乙烯基、环氧基及苯基氨基所组成的群组中的至少一种基的填料,进而优选为包含具有环氧基的填料。

[0065] 作为(E)填料,就线膨胀系数及对低极性树脂基材的接着性的观点而言,进而优选为具有乙烯基或环氧基的填料,就相同的观点而言,特别优选为具有环氧基的填料。作为低极性的树脂基材,例如可列举液晶聚合物。

[0066] (E)填料可为实施了表面处理的填料。表面处理填料可通过利用有机硅烷化合物等表面处理剂对填料的表面进行处理而获得。通过对填料的表面进行处理,存在如下倾向:在与填料界面处的树脂成分的相容性、填料的分散性、硬化性树脂组合物的保存稳定性、硬化物的线膨胀系数、硬化物的接着性的方面具有特别优异的特性。因此,通过使用实施了表面处理的填料作为(E)填料,可将硬化性树脂组合物更适宜地用作多层印刷配线板的层间接着剂。作为表面处理,可为表面修饰。

[0067] 作为表面处理填料,就线膨胀系数、接着性的观点而言,优选为包含具有选自自由(甲基)丙烯酰基、乙烯基、环氧基及苯基氨基所组成的群组中的至少一种基的填料,更优选为包含具有选自自由乙烯基、环氧基及苯基氨基所组成的群组中的至少一种基的填料,进而优选为具有环氧基的填料。

[0068] 作为表面处理填料,就线膨胀系数及对低极性树脂基材的接着性的观点而言,进而优选为具有乙烯基或环氧基的填料,就相同的观点而言,特别优选为具有环氧基的填料。作为低极性的树脂基材,例如可列举液晶聚合物。

[0069] 在使用所述表面处理填料的情况下,硬化性树脂组合物的硬化物存在与构成印刷配线板的材料等的接着性进一步提高的倾向,特别是存在与具有低粗糙化或无粗糙化的表面的基材的接着性进一步提高的倾向。在现有的硬化性树脂组合物中,例如难以提高对无粗糙化的液晶聚合物膜的接着性,但含有所述表面处理填料的硬化性树脂组合物的硬化物存在可对低极性的树脂基材、例如无粗糙化的液晶聚合物膜获得良好的接着性的倾向。

[0070] 就兼顾硬化性树脂组合物的流动性与硬化物的线膨胀系数的减少的观点而言,(E)填料的含量以硬化性树脂组合物的固体成分总量为基准,可为30质量%~75质量%、30质量%~70质量%、40质量%~70质量%、或50质量%~70质量%。若(E)填料的含量为所述范围内,则可兼顾硬化性树脂组合物的流动性与硬化物的线膨胀系数减少。

[0071] 就硬化物的介电特性、接着性及膜外观优异的观点而言,(E)填料的平均粒径可为0.01 μm 以上、0.1 μm 以上或0.2 μm 以上,可为5.0 μm 以下、4.0 μm 以下、3.0 μm 以下、1.0 μm 以下或0.8 μm 以下。即,(E)填料的平均粒径为0.01 μm ~5.0 μm 、0.1 μm ~4.0 μm 、0.2 μm ~3.0 μm 、0.2 μm ~1.0 μm 或0.2 μm ~0.8 μm 。(E)填料的平均粒径是指通过激光衍射/散射法求出的粒度分布中的累计频度为50%的粒径。

[0072] 作为(E)填料,就进一步减少线膨胀系数、提高弹性系数的观点而言,也可使用无机填料。作为无机填料,例如可列举含有选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化硅、氧化镓、氮化硼、钛酸钡、碳酸钡、碳酸镁、氢氧化铝、氢氧化镁、钛酸铅、钛酸锆酸铅、钛酸锆酸镧铅、尖晶石、莫来石、堇青石、滑石、钛酸铝、含氧化钇的氧化锆、硫酸钡、硅酸钡、碳酸钙、硫酸钙、氧化锌及钛酸镁所组成的群组中的至少一种无机物的填料。无机填料可单独使用一种或将两种以上组合使用。这些中,就分散性、硬化物的耐热性的观点而言,无机填料可为含有二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或氮化硼中的任一种的无机填料。就介电特性的观点而言,无机填料也可为含有二氧化硅的无机填料。

[0073] 作为(E)填料,也可使用有机填料。有机填料一般为粒子状,不溶解于有机溶剂中而分散。另外,有机填料不相当于(A)橡胶成分。作为有机填料,可列举包含液晶聚合物(Liquid Crystal Polymers,LCP)及聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene,PTFE)等的填料。有机填料可单独使用一种或将两种以上组合使用。另外,(E)填料也可将无机填料的一种或两种以上与有机填料的一种或两种以上组合使用。

[0074] 作为(E)填料,就分散性及耐热性的观点而言,可为对二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或氮化硼进行了表面处理的无机填料,也可为对二氧化硅、氧化铝或氮化硼进行了表面处理的无机填料。就线膨胀系数及接着性的观点而言,(E)填料可为对二氧化硅进行了表面处理的表面处理二氧化硅填料。

[0075] 作为对于无机填料的表面处理剂,就线膨胀系数、接着性的观点而言,也可使用环氧硅烷化合物、氨基硅烷化合物、(甲基)丙烯酸硅烷化合物、乙烯基硅烷化合物等有机硅烷化合物。

[0076] 作为有机硅烷化合物,例如可列举:3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、二烯丙基二甲基硅烷、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甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、N-(1,3-二甲基亚丁基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、三-(三甲氧基硅烷基丙基)异氰尿酸酯及3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷。

[0077] <其他成分>

[0078] 硬化性树脂组合物除了所述成分以外,也可视需要在并不显著损及本公开的效果的范围内进而包含抗氧化剂、黄变防止剂、紫外线吸收剂、可见光吸收剂、着色剂、塑化剂、稳定剂、填充剂、阻燃剂、流平剂等。

[0079] 特别是,硬化性树脂组合物可含有选自抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、及抗水解剂所组成的群组中的至少一种抗劣化剂。抗氧化剂抑制由氧化引起的劣化。另外,抗氧化剂对硬化物赋予高温下的充分的耐热性。热稳定剂对硬化物赋予高温下的稳定性。作为光稳定剂的例子,可列举:防止由紫外线引起的劣化的紫外线吸收剂、将光阻断的光阻断剂、具有接受有机材料所吸收的光能而使有机材料稳定化的消光功能的消光剂。抗水解剂抑制

由水分引起的劣化。抗劣化剂可为选自由抗氧化剂、热稳定剂、及紫外线吸收剂所组成的群组中的至少一种。作为抗劣化剂,可从以上所例示的成分中仅使用一种,也可并用两种以上。为了获得更优异的效果,可并用两种以上的抗劣化剂。

[0080] 硬化性树脂组合物可作为将所述各成分溶解或分散于有机溶剂中的树脂清漆来制备。作为有机溶剂,并无特别限制,例如可列举:甲苯、二甲苯、均三甲苯、枯烯、对异丙基甲苯(p-cymene)等芳香族烃;四氢呋喃、1,4-二噁烷等环状醚;丙酮、甲基乙基酮(Methyl Ethyl Ketone,MEK)、甲基异丁基酮(Methyl Isobutyl Ketone,MIBK)、环己酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等酮;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯等酯;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺等。就溶解性及沸点的观点而言,也可使用甲苯、或N,N-二甲基乙酰胺。这些有机溶剂可单独使用或者将两种以上组合使用。树脂清漆中的固体成分(有机溶剂以外的成分)浓度可为20质量%~80质量%。

[0081] 所述树脂清漆的混合及混练可适宜地将通常的搅拌机、擂溃机、三辊磨机、球磨机等分散机组合来进行。

[0082] [硬化性膜及层叠膜]

[0083] 本实施形态的硬化性膜包含所述硬化性树脂组合物。硬化性膜例如可通过将含有硬化性树脂组合物的树脂清漆涂布于基材膜并从涂膜去除溶剂而容易地制造。通过所述方法,可获得包括基材膜、以及设置于所述基材膜上的硬化性膜的层叠膜。

[0084] 通过在硬化性树脂组合物不硬化的程度的温度下、且溶剂充分地挥散的条件下的干燥,从基材膜上的涂膜去除溶剂。具体而言,通常通过在60°C~180°C下加热0.1分钟~90分钟来对涂膜进行干燥。所得的硬化性膜的优选的残存挥发成分为10质量%以下。若所述残存挥发成分为10质量%以下,则容易抑制因组装加热时的溶剂挥发引起的发泡而在硬化物内部残存空隙。另外,容易抑制由加热时产生的挥发成分引起的周边材料或构件的污染。

[0085] 作为基材膜的材质,并无特别限制,例如可列举:聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate,PET)、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚硫醚、聚醚砜、聚醚酮、聚苯醚、聚苯硫醚、聚芳酯、聚砜、液晶聚合物等。这些中,就柔软性及强韧性的观点而言,优选为聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚芳酯、聚砜。

[0086] 基材膜的厚度可根据目标柔软性而适宜改变,可为3 μm ~250 μm 。若通常为3 μm 以上,则膜强度充分,若为250 μm 以下,则可获得充分的柔软性。就以上的观点而言,厚度可为5 μm ~200 μm 或7 μm ~150 μm 。就提高与硬化性膜的剥离性的观点而言,也可视需要使用利用硅酮系化合物、含氟化合物等实施了脱模处理的基材膜。

[0087] 也可视需要将保护膜贴附于硬化性膜上而制成包含基材膜、硬化性膜及保护膜的三层结构的层叠膜。

[0088] 作为保护膜的材质,并无特别限制,例如可列举:聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃等。这些中,就柔软性及强韧性的观点而言,优选为聚对苯二甲酸乙二酯等聚酯;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃。就提高与硬化性膜的剥离性的观点而言,也可视需要使用利用硅酮系化合物、含氟化合物等实施了

脱模处理的保护膜。

[0089] 保护膜的厚度可根据目标柔软性而适宜改变,可为 $10\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ 。通常,若厚度为 $10\mu\text{m}$ 以上,则膜强度充分,若为 $250\mu\text{m}$ 以下,则可获得充分的柔软性。就以上的观点而言,厚度可为 $15\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。

[0090] 硬化性膜的干燥后的厚度并无特别限定,通常为 $5\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 。若厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上,则硬化性膜或其硬化物存在可容易获得充分的强度的倾向。若厚度为 $1000\mu\text{m}$ 以下,则由于可充分地进行干燥,因此存在容易减少硬化性膜中的残留溶媒量的倾向。

[0091] 层叠膜例如可通过卷绕成卷状而容易保存。或者,也可保存从卷状的膜切成适宜尺寸的片状的层叠膜。

[0092] 本实施形态的硬化性树脂组合物、硬化性膜及层叠膜适宜作为对印刷配线板中的电路进行被覆的保护层(覆盖层)形成用途、以及多层印刷配线板中的层间接着剂,特别适宜作为保护层(覆盖层)形成用途。

[0093] [印刷配线板]

[0094] 本实施形态中的印刷配线板包含由形成电路(导体电路)的金属部分及树脂基材形成的层叠体作为构成元件。印刷配线板例如可使用覆金属层叠体并通过减成法等现有公知的方法来制造。本实施形态中的印刷配线板总称为视需要使用覆盖膜或网版印刷油墨等部分或全面地被覆由金属部分形成的导体电路而得的所谓挠性电路板(挠性印刷电路(Flexible Printed Circuit,FPC))、扁平电缆、带式自动接合(Tape Automated Bonding,TAB)用的电路板等。

[0095] 本实施形态的印刷配线板可设为可用作印刷配线板的任意的层叠结构。例如,可设为具有基材层、接着剂层、金属部分及保护层的印刷配线板。

[0096] 进而,视需要也可设为使用层间接着剂将所述印刷配线板层叠两个或三个以上的多层印刷配线板的结构。

[0097] 在本实施形态的印刷配线板中,作为基材层,能够使用现有以来作为印刷配线板的基材使用的任意的基材。

[0098] 在本实施形态的印刷配线板中,作为基材层,能够使用现有以来作为印刷配线板的基材使用的任意的树脂。作为基材层的树脂,可例示:聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、环氧树脂、马来酰亚胺树脂、液晶聚合物、聚苯硫醚、间规聚苯乙烯、聚烯烃系树脂、聚四氟乙烯(PTFE)等氟系树脂(PTFE等)等。

[0099] 本实施形态的硬化性树脂组合物能够用于印刷配线板的各接着剂层、保护层、层间接着剂。特别是若使用本实施形态的硬化性树脂组合物而形成这些层,则例如与基材层、金属部分等构成印刷配线板的材料具有高的接着性,使用硬化性树脂组合物而形成的层本身的低介电特性优异。本实施形态的硬化性树脂组合物的硬化物特别是对液晶聚合物、聚苯硫醚、间规聚苯乙烯、聚烯烃系树脂、PTFE等低极性基材也具有优异的接着性。因此,适宜作为覆盖膜、层叠板、带树脂的铜箔及接合片中使用的硬化性树脂组合物。另外,本实施形态的硬化性树脂组合物含有(A)橡胶成分,因此其硬化物可具有柔软性。因此,本实施形态的硬化性树脂组合物可适宜用作挠性印刷配线板的保护层形成用途及层间接着剂。

[0100] 在本实施形态的印刷配线板中,作为金属部分,并无特别限定,就配线形成性的观点而言,可为铜。作为形成铜的材料,并无特别限制,例如可使用覆铜层叠板及印刷配线板

等中使用的电解铜箔及轧制铜箔。作为市售的电解铜箔,例如可列举F0-WS-18(古河电气工业股份有限公司制造,商品名)、NC-WS-20(古河电气工业股份有限公司制造,商品名)、YGP-12(日本电解股份有限公司制造,商品名)、GTS-18(古河电气工业股份有限公司制造,商品名)及F2-WS-12(古河电气工业股份有限公司制造,商品名)、F2-WS-18(古河电气工业股份有限公司制造,商品名)。作为轧制铜箔,例如可列举TPC箔(JX金属股份有限公司制造,商品名)、HA箔(JX金属股份有限公司制造,商品名)、HA-V2箔(JX金属股份有限公司制造,商品名)以及C1100R(三井住友金属矿山伸铜股份有限公司制造,商品名)。就与本实施形态的硬化性树脂组合物的硬化物的接着性的观点而言,也可使用实施了粗糙化处理的铜箔。就耐折性的观点而言,也可使用轧制铜箔。另外,金属部分也可具有通过粗糙化处理而形成的粗糙化面。在使用实施了粗糙化处理的铜箔的情况下,就传输损耗的观点而言,铜箔的粗糙化处理优选为最小限度,优选为使用微细粗糙化的铜箔。作为微细粗糙化的铜箔,例如可列举FV(FHG)-WS(FV-WS/FHG-WS,铜箔制品,古河电气工业股份有限公司制造,商品名)、FZ-WS(铜箔制品,古河电气工业股份有限公司制造,商品名)。

[0101] 以上,对本公开的实施例进行了详细说明,但本公开并不限定于所述实施形态。例如,所述硬化性树脂组合物除了用于作为保护层(覆盖层)形成用的组合物或层间接着剂的用途以外,也可用于以下的用途。即,硬化性树脂组合物可用于难接着材料的底涂层、带接着层的低介电材料的接着层等用途。作为硬化性树脂组合物的涂布方法,并无特别限定,例如可使用缺角轮涂布机、棒涂机、模涂机、浸渍、旋涂等涂布方法。另外,所述硬化性膜可用于堆积膜、带树脂的铜箔的树脂层、低介电伸缩基材等用途。

[0102] [实施例]

[0103] 关于本公开,列举以下的实施例进一步进行具体说明。但,本公开并不限定于这些实施例。

[0104] (实施例1~实施例10及比较例1~比较例2)

[0105] <硬化性树脂组合物的制作>

[0106] 将表1所示的各材料以所述表所示的固体成分的比例(单位:质量份)混合,制作硬化性树脂组合物。关于硬化性树脂组合物,加入甲苯作为溶剂,制备成固体成分成为25质量%。以下示出各材料的详细情况。

[0107] (A) 橡胶成分

[0108] FG1924:马来酸酐改性苯乙烯乙烯丁烯苯乙烯弹性体(日本科腾聚合物(Kraton Polymers Japan)股份有限公司,商品名“FG1924GT”)

[0109] (B) 具有环氧基的交联成分

[0110] HP7200L:二环戊二烯型环氧树脂(迪爱生(DIC)股份有限公司制造,商品名“艾比克隆(EPICLON)HP-7200L”,环氧当量:247g/eq,数量平均分子量:288,重量平均分子量:401)

[0111] HP7200:二环戊二烯型环氧树脂(迪爱生(DIC)股份有限公司制造,商品名“艾比克隆(EPICLON)HP-7200”,环氧当量:258g/eq,数量平均分子量:323,重量平均分子量:504)

[0112] HP7200H:二环戊二烯型环氧树脂(迪爱生(DIC)股份有限公司制造,商品名“艾比克隆(EPICLON)HP-7200H”,环氧当量:276g/eq,数量平均分子量:435,重量平均分子量:917)

[0113] HP7200HHH: 二环戊二烯型环氧树脂(迪爱生(DIC)股份有限公司制造, 商品名“艾比克隆(EPICLON) HP-7200HHH”, 环氧当量: 280g/eq, 数量平均分子量: 578, 重量平均分子量: 1774)

[0114] (C) 酯系硬化剂

[0115] HPC8150-62T: 酯系硬化剂(迪爱生(DIC)股份有限公司制造, 商品名“艾比克隆(EPICLON)HPC8150-62T”, 含有萘结构的活性酯化合物, 固体成分为62质量%的甲苯溶液)

[0116] (D) 硬化促进剂

[0117] 1B2MZ: 1-苄基-2-甲基咪唑(四国化成工业股份有限公司制造, 商品名“1B2MZ”)

[0118] <层叠膜的制作>

[0119] 准备脱模处理聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜(东洋纺股份有限公司制造, 商品名“普雷克斯(Purex)A3100”, 厚度25 μm)作为基材膜。在所述PET膜的脱模处理面上, 使用刮刀涂布机(康井精机股份有限公司制造, 商品名“SNC-350”)来涂布所述硬化性树脂组合物。在干燥机(二叶科学股份有限公司制造, 商品名“MS0-80TPS”)中以80 $^{\circ}\text{C}$ 将涂膜加热15分钟来进行干燥, 形成厚度30 μm 的硬化性膜。在所形成的硬化性膜上, 以脱模处理面成为硬化性膜侧的朝向贴附与基材膜相同的脱模处理PET膜作为保护膜, 而获得层叠膜。

[0120] [接着性的测定]

[0121] 将实施例及比较例中获得的层叠膜的保护膜剥离, 在露出的硬化性膜上, 以粗糙化面成为硬化性膜侧的朝向重叠具有表面粗糙度Rz为1.8 μm 的粗糙化面的电解铜箔(古河电气工业股份有限公司制造, 商品名“F2-WS-18”, 厚度18 μm) (以下, 也称为“VLP-Cu箔”)。在所述状态下, 使用真空加压式层压机(日光材料(Nikko-Materials)股份有限公司制造, 商品名“V130”), 以压力0.5MPa、温度100 $^{\circ}\text{C}$ 以及加压时间60秒的条件将VLP-Cu箔层压于硬化性膜。继而, 将基材膜剥离, 在露出的硬化性膜上以粗糙化面成为硬化性膜侧的朝向重叠VLP-Cu箔, 在所述条件下将VLP-Cu箔层压于硬化性膜。然后, 在干燥机(二叶科学股份有限公司制造, 商品名“MS0-80TPS”)中, 以180 $^{\circ}\text{C}$ 加热60分钟, 由此获得具有VLP-Cu箔、作为硬化性膜的硬化物的硬化膜、以及VLP-Cu箔的层叠体。

[0122] 从所得的层叠体切出长度100mm、宽度5mm的大小的剥离强度测定用样品。利用环氧接着剂(日本亨斯迈(Huntsman Japan)股份有限公司制造, 商品名“爱牢达拉匹德(Araldite Rapid)”)将所述样品的其中一个VLP-Cu箔侧的面固定于玻璃板。进行如下90度剥离试验: 利用夹具抓住另一个VLP-Cu箔与硬化膜, 使用奥拓格拉福(Autograph) (岛津制作所股份有限公司制造, 商品名“EZ-LX”), 从在拉伸速度50mm/分钟的条件固定于玻璃板的VLP-Cu箔剥离硬化膜。将所得的剥离强度的测定结果示于表1中。若剥离强度为0.7kN/m以上, 则为合格。

[0123] [相对介电常数(Dk)及介电损耗正切(Df)的测定]

[0124] 通过将实施例及比较例中获得的层叠膜在180 $^{\circ}\text{C}$ 下加热60分钟而使硬化性膜硬化, 从而形成硬化膜。从硬化膜去除基材膜及保护膜, 将硬化膜切断成60mm \times 60mm的尺寸, 而获得试验片。使用所述试验片, 通过分裂柱介质共振器(Split post dielectric resonators, SPDR)法计算出相对介电常数(Dk)及介电损耗正切(Df)。测定器分别使用向量型网络分析仪E8364B(是德科技(Keysight Technologies)公司制造)、CP531(关东电子应用开发股份有限公司制造)及CPMA-V2(程序), 在环境温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、频率10GHz的条件下进行测

定。将结果示于表1中。

[0125] [表1]

[0126]

材料	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 1	比较例 2
(A) 橡胶成分	FG1924	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	HP7200L	10.4	-	-	-	-	-	10.4	10.4	10.4	20	-
(B) 交联成分	HP7200	-	10.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	HP7200H	-	-	10.9	-	10.9	10.9	-	-	-	-	20
	HP7200HHH	-	-	-	11.3	-	-	-	-	-	-	-
(C) 脂系硬化剂	HPC8150-62T	9.6	9.4	9.1	8.7	9.1	9.1	9.1	9.6	9.6	9.6	-
(D) 硬化促进剂	1B2MZ	3	3	3	3	4	1	0.5	4	1	0.5	0.5
90度剥离强度 (kN/m)		4.4	3.3	4.0	4.3	3.4	3.2	3.1	3.4	3.1	3.3	3.5
介电特性	Dk	2.31	2.29	2.36	2.38	2.39	2.34	2.18	2.30	2.28	2.26	2.23
	Df	0.0017	0.0019	0.0022	0.0022	0.0022	0.0022	0.0020	0.0016	0.0017	0.0017	0.0057
												0.0049