202307049

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202307049 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 02 月 16 日

(21)申請案號：111112262 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 03 月 30 日

(51)Int. Cl.： *C08G12/40 (2006.01)* *C08G73/10 (2006.01)*
C08L61/32 (2006.01) *C08L79/08 (2006.01)*
C08K5/14 (2006.01) *C08K5/3445 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01) *H01L23/29 (2006.01)*
H01L23/31 (2006.01) *H01L23/522 (2006.01)*

(30)優先權：2021/03/30 日本 2021-056835

(71)申請人：日商日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：水口貴文 MIZUGUCHI, TAKAFUMI (JP) ；竹田麻央 TAKEDA, MAO (JP) ；山本和義 YAMAMOTO, KAZUYOSHI (JP) ；西村謙吾 NISHIIMURA, KENGO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 81 頁

(54)名稱

硬化樹脂組成物及其硬化物

(57)摘要

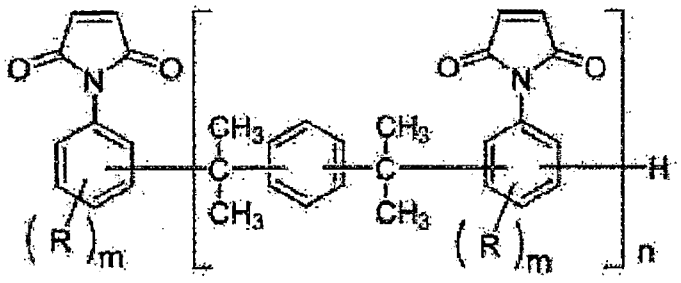
本發明之硬化性樹脂組成物係包含：

具有環狀醯亞胺鍵結之馬來醯亞胺樹脂(A)，該環狀醯亞胺鍵結係使衍生自二聚體酸之二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)、與馬來酸酐反應所得到者；

下述式(1)所示之馬來醯亞胺樹脂(B)；以及

硬化促進劑(D)；且，

成分(A)、(B)及(D)為相溶者。



(1)

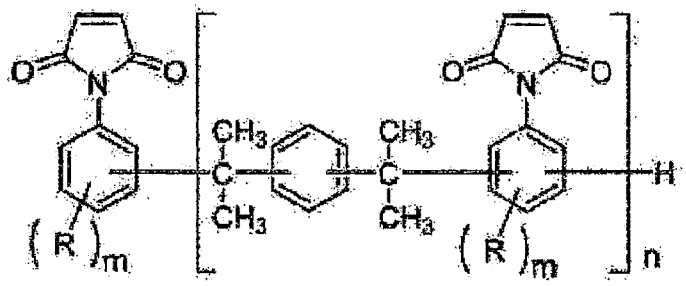
(式(1)中，存在複數個之 R 係分別獨立地表示氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基。m 係表示 0 至 3 之整數。n 係重複數，其平均值係 1<n<5。)

A curable resin composition of the present invention comprises a maleimide resin (A) having a cyclic imide bond obtained by reacting a diamine (a-1) derived from dimer acid, a tetracarboxylic acid dianhydride (a-2), and a maleic acid anhydride,

a maleimide resin (B) represented by the following formula (1), and

a curing accelerator (D),

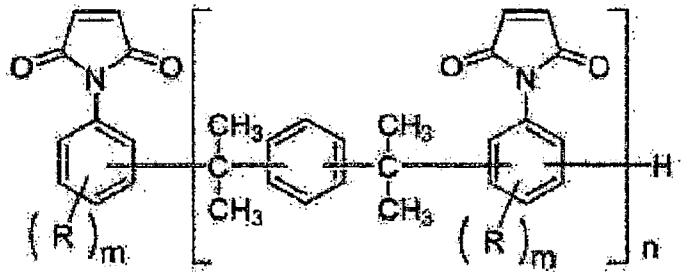
wherein the components (A), (B) and (D) are compatible.



(1)

(In the formula (1), each of a plurality of R independently represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms. M represents an integer of 0 to 3; n is a repetition number and its average value is 1<n<5.)

特徵化學式：



(1)

202307049

【發明摘要】

【中文發明名稱】　硬化樹脂組成物及其硬化物

【英文發明名稱】　CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURED ARTICLE THEREOF

【中文】

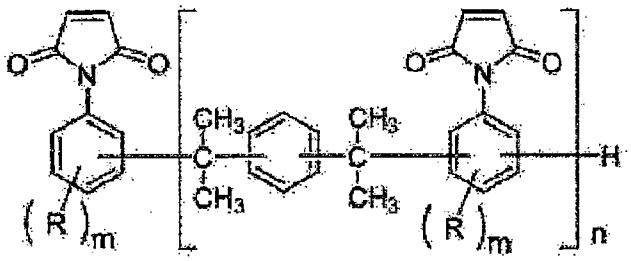
本發明之硬化性樹脂組成物係包含:

具有環狀醯亞胺鍵結之馬來醯亞胺樹脂(A)，該環狀醯亞胺鍵結係使衍生自二聚體酸之二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)、與馬來酸酐反應所得到者；

下述式(1)所示之馬來醯亞胺樹脂(B)；以及

硬化促進劑(D)；且，

成分(A)、(B)及(D)為相溶者。



(1)

(式(1)中，存在複數個之 R 係分別獨立地表示氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基。m 係表示 0 至 3 之整數。n 係重複數，其平均值係 1＜n＜5。)

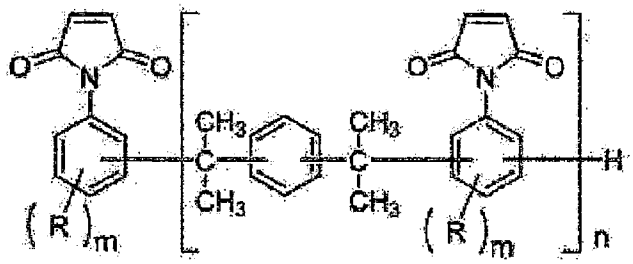
【英文】

A curable resin composition of the present invention comprises a maleimide resin (A) having a cyclic imide bond obtained by reacting a diamine (a-1) derived from dimer acid, a tetracarboxylic acid dianhydride (a-2), and a maleic acid anhydride,

a maleimide resin (B) represented by the following formula (1), and

a curing accelerator (D),

wherein the components (A), (B) and (D) are compatible.



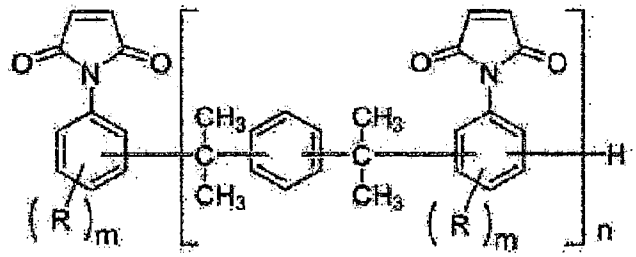
(1)

(In the formula (1), each of a plurality of R independently represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms. M represents an integer of 0 to 3; n is a repetition number and its average value is 1 <n <5.)

【指定代表圖】　無。

【代表圖之符號簡單說明】本案無圖式。

【特徵化學式】



(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化樹脂組成物及其硬化物

【英文發明名稱】 CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURED ARTICLE THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於硬化樹脂組成物、其硬化物。

本發明之硬化性樹脂組成物係可應用於能使用在半導體元件及半導體基板等保護膜、層間絕緣膜、再配線層之絕緣膜、及底部填充劑等。

【先前技術】

【0002】 近年，搭載電性電子構件之積層板由於其利用領域之擴大，故其要求特性也逐漸廣泛化且高度化。例如，在以往，半導體晶片雖然以搭載於金屬製之導線架為主流，但 CPU 等具有高度的處理能力之半導體晶片係較多被搭載於以高分子材料所製作的積層板。隨著 CPU 等元件之高速化之進展而時脈頻率變高，訊號傳遞延遲或傳遞損失之問題被視為很重要，配線板漸被要求低介電率化、低介電正切化。同時伴隨元件之高速化，晶片之發熱變大，故亦必須提高耐熱性。又，隨著行動電話等攜帶型電子機器之普及化，精密電子機器為了能在屋外環境或極靠近人體被使用/攜帶，故對於外在環境(尤其，耐濕熱環境)的耐性為必要者。再者，在汽車領域中，電子化係急速地進展，有時亦會在引擎之附近配置精密電子機器，故要求要有更高水準之耐熱/耐濕性。

【0003】 在專利文獻 1 所揭示之使用併用了雙酚 A 型氰酸酯化合物與雙馬來醯亞胺化合物的樹脂之 BT 樹脂的配線板，因耐熱性或耐藥品、電性特性等優異，故於以往已被廣泛使用來作為高性能配線板，但如上述般在要求更高性能之狀況下，必須進行改善。

【0004】 如此之中，可在市場取得的馬來醯亞胺化合物較多為低分子量且有剛性的雙馬來醯亞胺化合物，因為有融點高的結晶，故必須以溶液之形態來使用。然而，此等係難以溶解於汎用之有機溶劑中，具有僅溶解於 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮等高沸點且吸濕性高的溶劑等缺點。又，雙馬來醯亞胺化合物之硬化物係耐熱性為良好，但具有脆弱性且吸濕性高之缺點。

【0005】 相對於此，如專利文獻 2、3，亦已開發出具有分子量分布，軟化點為比較低，且溶劑溶解性亦比習知之雙馬來醯亞胺化合物更良好的馬來醯亞胺樹脂。然而，在高溫環境下之對基材的密著性，尤其，對於使用來作為元件或基板之原材料的如矽或銅之材料，其在高溫時之密著性仍具有問題， 故至今仍難謂充分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]日本特公昭 54-30440 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 3-100016 號公報

[專利文獻 3]日本特許第 5030297 號公報

[專利文獻 4]日本特許第 6689475 號公報

[專利文獻 5]日本特公平 4-75222 號公報

[專利文獻 6]日本特許第 6752390 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0007】 一般而言，就提升耐熱性之目的而言，欲提高樹脂組成物之 Tg 時，較多係使用具有環構造之樹脂，但此時隨著分子中之環構造增加，對溶劑之溶解性有降低之傾向。又，樹脂彼此間之相溶性亦低，其不限於假設即便為馬來醯亞胺樹脂彼此間亦相溶的情況，尤其是在具有複數個長鏈脂肪鏈及環構造的樹脂，一般亦係不相溶的組合。由使用了不相溶的諸樹脂的樹脂組成物所構成的硬化物係耐熱性差，而成為產生龜裂的原因，故不適合於使用在可使用於半導體元件及半導體基板等之保護膜、層間絕緣膜、再配線層之絕緣膜、及底部填充劑等用途。

【0008】 本發明係有鑑於如此的狀況而構成者，有關於包含在主骨架為互相相異時亦相溶之馬來醯亞胺樹脂的樹脂組成物者，且目的在於提供一種顯示優異的耐熱性、機械特性、低介電特性之硬化性樹脂組成物、及其硬化物。

藉由使用在主骨架為互相相異時亦相溶之 2 種以上的馬來醯亞胺樹脂，則可活用依據各別之母骨架而得之優點，亦即，活用以長鏈骨架所產生的柔軟性或以具有複數個環狀構造所產生的高耐熱性等特性，同時可獲得機械特性或低介電特性亦優異的硬化物。

【0009】 再者，即使為溶液狀態，安定且相溶性亦優異之樹脂組成物係可提升樹脂組成物製造時之作業性，以及因可混合其他之多種材料，故可擴展材料設計之廣度。

[解決課題的手段]

【0010】 本發明人等為了解決上述課題，經致力研究之結果，終於完成本發明。亦即，本發明係有關於以下之[1]至[15]。

[1]

一種硬化性樹脂組成物，係包含:

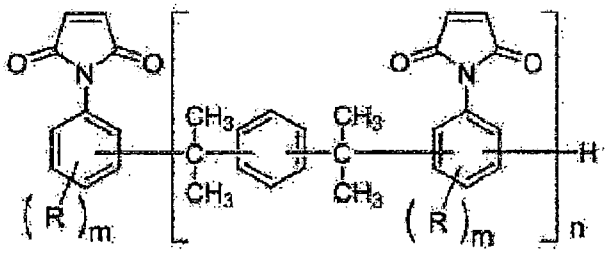
具有環狀醯亞胺鍵結之馬來醯亞胺樹脂(A)，該環狀醯亞胺鍵結係使衍生自二聚體酸之二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)、與馬來酸酐反應所得到者；

下述式(1)所示之馬來醯亞胺樹脂(B)；以及

硬化促進劑(D)；且，

成分(A)、(B)及(D)為相溶者。

【0011】

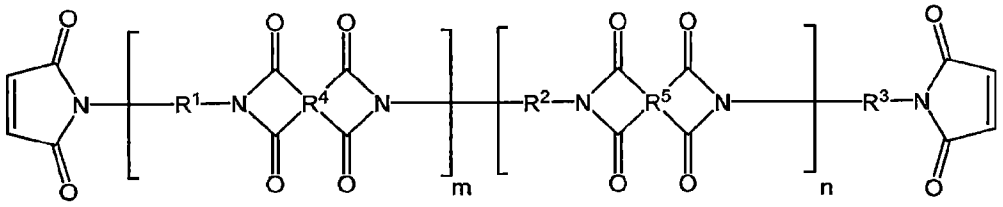


(1)

【0012】 式(1)中，存在複數個之 R 係分別獨立地表示氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基。m 係表示 0 至 3 之整數。n 係重複數，其平均值係 1＜n＜5。)

[2]如前項[1]所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(A)為下述式(2)所示者。

【0013】

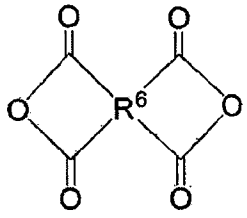


(2)

【0014】(式(2)中，R^1係表示源自於二聚體酸的2價烴基(a)，R^2係表示源自於二聚體酸的2價烴基(a)以外之2價有機基(b)，R^3係表示選自由源自於二聚體酸的2價烴基(a)、及源自於二聚體酸的2價烴基(a)以外之2價有機基(b)所組成的群組中之任一種，將R^4及R^5之總量設為100莫耳%時，R^4及R^5係分別獨立地含有5至95莫耳%之選自具有單環式或縮合多環式之脂環構造的碳數6至40之4價有機基、具有單環式之脂環構造的有機基直接或隔著交聯構造相互連結而成的碳數4至40之4價有機基、及具有脂環構造與芳香環兩者之具有半脂環構造的碳數4至40之4價有機基中之1種以上的有機基，m係1至30之整數，n係0至30之整數，m為2以上時，複數個R^4及R^5係可分別為相同，亦可為相異，n為2以上時，複數個R^2及R^5係分別可為相同，亦可為相異)

[3]如前項[1]或[2]所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(a-2)為下述式(3-a)所示者。

【0015】

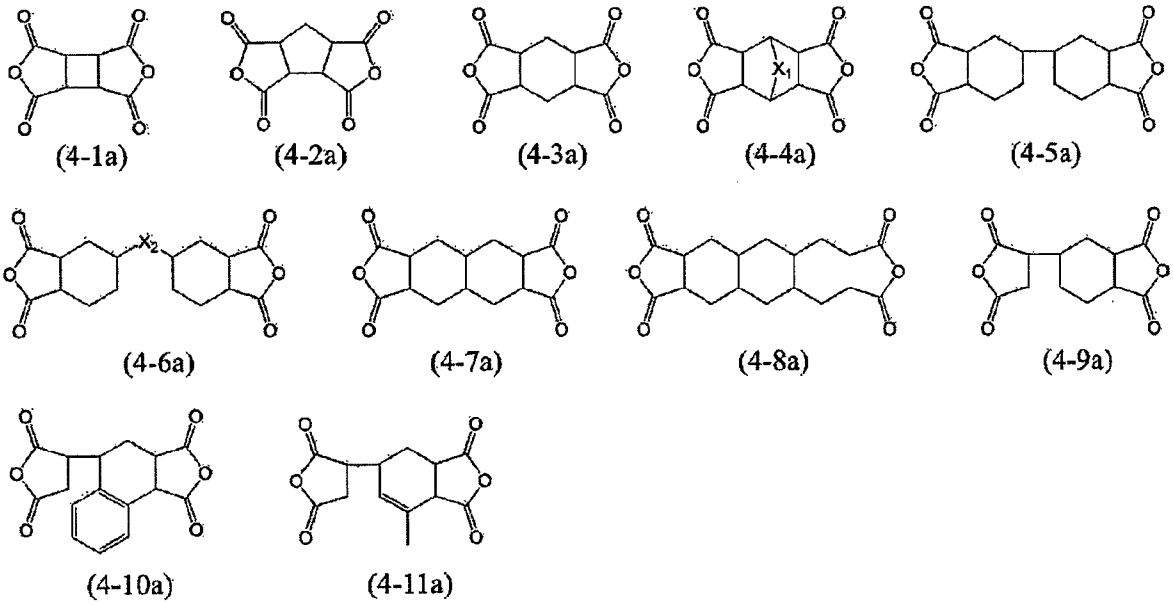


(3-a)

【0016】(式(3-a)中，R^6係包含烴環之碳數4至40的4價有機基，該有機基亦可包含芳香族環。)

[4]如前項[3]所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(a-2)為選自下述式(4-1a)至(4-11a)所組成的群組中者。

【0017】



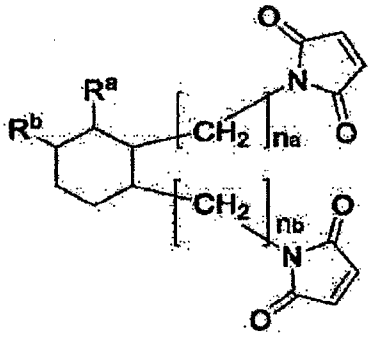
【0018】(式(4-4a)中，X_1係直接鍵結、氧原子、硫原子、磺醯基或者碳數1至3之2價有機基。在式(4-6a)中，X_2係直接鍵結、氧原子、硫原子、磺醯基、碳數1至3之2價有機基或者伸芳基。)

[5]如前項[1]至[4]中任一項所述之硬化性樹脂組成物，係更包含成分(A)及成分(B)以外之熱硬化樹脂(C)，且成分(A)至(D)為相溶者。

[6]如前項[5]所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(C)為選自由前述成分(A)及成分(B)以外之馬來醯亞胺化合物、氰酸酯化合物、酚樹脂、環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、苯并噁嗪化合物、碳二醯亞胺化合物、及具有乙烯性不飽和基的化合物所構成的群中之1種以上。

[7]如前項[5]或[6]所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(C)為下述式(5)所示之化合物。

【0019】

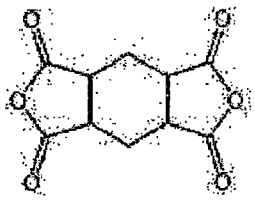


(5)

【0020】(式(5)中，Ra、Rb 係分別獨立地為碳數 1 至 16 之直鏈狀或者分枝狀之烷基、或碳數 1 至 16 之直鏈狀或者分枝狀之烯基。na 係表示 1 至 16 之數，nb 係表示 1 至 16 之數。na 與 nb 係可為相同，亦可為相異。)

[8]如前項[1]至[7]中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(a-2)為下述式(6)所示之化合物。

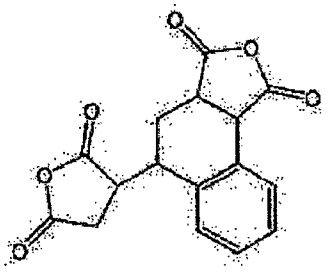
【0021】



(6)

【0022】[9]如前項[1]至[7]中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(a-2)為下述式(7)所示之化合物。

【0023】



(7)

【0024】 [10]如前項[1]至[9]中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(D)為包含選自熱自由基聚合起始劑、及咪唑化合物中之至少 1 種。

[11]如前項[10]所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述熱自由基聚合起始劑為有機過氧化物。

[12]如前項[1]至[11]中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，在硬化性樹脂組成物總量中，前述成分(A)之含量為 30 重量%以上且未達 95 重量%，前述成分(B)之含量為 3 重量%以上且未達 60 重量%，前述成分(A)之含量為大於前述成分(B)。

[13]如前項[1]至[12]中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其依據 JIS K7136 而測定出之在光成長 10 mm 的霧度值為未達 50。

[14]一種樹脂片，係包含前項[1]至[13]中任一項所述之硬化性樹脂組成物。

[15]一種硬化物，其係使前項[1]至[13]中任一項所述之硬化性樹脂組成物硬化而成者。

[16]一種半導體元件及半導體基板，係具備將前項[15]所述之硬化物作為選自由表面保護膜、層間絕緣膜、再配線層之絕緣膜、及底部填充劑所組成的群組中之至少一種。

[發明效果]

【0025】 本發明之硬化性樹脂組成物係溶液安定性、相溶性優異，且作業性大幅度提升，同時，其硬化物係機械特性或低介電特性亦優異。

【實施方式】

【0026】 以下，詳細說明本發明。

首先，說明有關於本發明之馬來醯亞胺樹脂的製造方法。

【0027】 本發明之馬來醯亞胺樹脂(A)係具有源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)與環狀醯亞胺鍵結。如此的馬來醯亞胺樹脂(A)係可使衍生自二聚體酸之二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)與馬來酸酐反應而得到。

【0028】 所謂前述源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)係指從在二聚體酸所含有的二羧酸去除 2 個羧基而得到之 2 價殘基。在本發明中，如此的源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)係可藉由使在二聚體酸所含有的二羧酸具有的 2 個羧基取代成胺基所得到的二胺(a-1)與後述之四羧酸二酐(a-2)及馬來酸酐反應而形成醯亞胺鍵結，而導入於馬來醯亞胺樹脂中。

【0029】 在本發明中，前述二聚體酸係以碳數 20 至 60 之二羧酸為較佳。前述二聚體酸之具體例係可列舉使亞麻油酸、油酸、次亞麻油酸等使不飽和羧酸的不飽和鍵結二聚體化，在此之後，進行蒸餾純化所得到者。有關於上述具體例之二聚體酸主要係含有碳數 36 個之二羧酸，通常，分別含有以碳數 54 個之三羧酸及單羧酸約 5 質量%為限。本發明之從二聚體酸所衍生出的二胺(a-1)(以下，視情況而稱為源自二聚體酸的二胺(a-1))係藉由將前述二聚體酸所含有的各二羧酸所具有之 2 個羧基取代成胺基所得到的二胺，通常為混合物。在本發明中，如此的源自二聚體酸的二胺(a-1)係例如，可列舉含有[3,4-雙(1-胺基庚基)6-己基-5-(1-辛烯基)]環己烷等二胺、或在此等二胺再進行氫化以使不飽和鍵結飽和而成的二胺者。

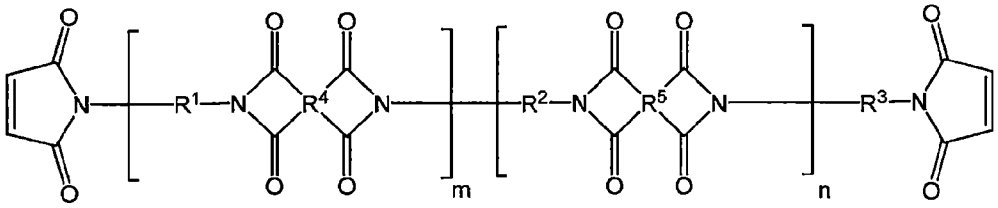
【0030】 使用如此的衍生自二聚體酸的二胺(a-1)而導入於馬來醯亞胺樹脂中之本發明之源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)較佳係從衍生自前述二聚體酸的二胺(a-1)去除 2 個胺基之殘基。又，使用衍生自前述二聚體酸的二胺(a-1)而獲得

本發明之馬來醯亞胺樹脂(A)時，就衍生自前述二聚體酸的二胺(a-1)而言，可單獨使用 1 種，亦可使組成相異之 2 種以上組合而使用。再者，就如此的衍生自二聚體酸的二胺(a-1)而言，例如，可使用「PRIAMINE1074」(CRODA JAPAN 股份有限公司製)等市售品。

【0031】 在本發明中，所謂四羧酸二酐(a-2)係具有鄰接於酐基之脂環構造者，反應後形成為馬來醯亞胺樹脂時，具有醯亞胺環隣接部位成為脂環構造之構造的四羧酸二酐。若醯亞胺環隣接部位成為脂環構造，其他可在其構造內含有芳香環。

【0032】 在本發明中，馬來醯亞胺樹脂(A)係以下述式(2)為較佳。在式(2)中，R^4及R^5係源自於四羧酸二酐(a-2)的構造。

【0033】



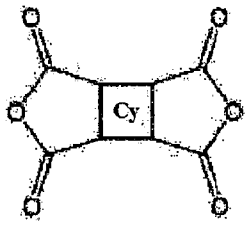
(2)

【0034】 (式(2)中，R^1係表示源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)，R^2係表示源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)以外之 2 價有機基(b)，R^3係表示選自由源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)、及源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)以外之 2 價有機基(b)所組成的群組中之任一種，R^4及 R^5係分別獨立地表示選自具有單環式或縮合多環式之脂環構造的碳數 4 至 40(較佳係碳數 6 至 40)之 4 價有機基、具有單環式之脂環構造的有機基直接或隔著交聯構造相互連結而成的碳數 8 至 40 之 4 價有機基、及具有脂環構造與芳香環兩者之具有半脂環構造的碳數 8 至 40 之 4 價有機

基中的 1 個以上之有機基。m 係 1 至 30 之整數，n 係 0 至 30 之整數，R^4 及 R^5 係分別可為相同，亦可為相異。)

【0035】 在本發明中，四羧酸二酐(a-2)較佳係下述式(3)所示之具有脂環構造的四羧酸二酐(a-2)。下述式(3)所示之具有脂環構造的四羧酸二酐(a-2)係具有鄰接於酐基之脂環構造。

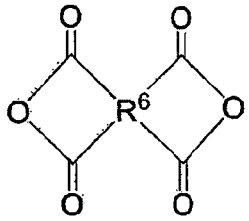
【0036】



(3)

【0037】 (式(3)中，Cy 係包含烴環之碳數 4 至 40 之 4 價有機基，該有機基亦可包含芳香族環。)

【0038】 上述式(3)所示之具有脂環構造的四羧酸二酐(a-2)具體而言，係可表示為下述式(3-a)。



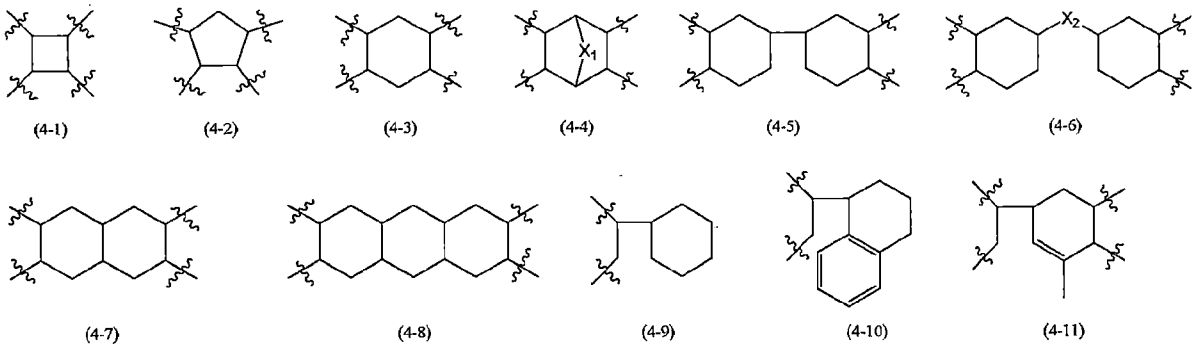
(3-a)

(式(3-a)中，R^6 係包含烴環之碳數 4 至 40 之 4 價有機基，該有機基亦可包含芳香族環。)

【0039】 在本發明中，四羧酸二酐(a-2)較佳係下述式(4-1)至(4-11)所示之具有脂環構造的四羧酸二酐(a-2)。式(4-1)至(4-11)所示之四羧酸二酐(a-2)係具有包含下列之構造: 具有單環式或縮合多環式之脂環構造的碳數 4 至 40(較佳係碳數 6 至 40)之 4 價有機基、具有單環式之脂環構造的有機基直接或隔著交聯構造

相互地連結而成的碳數 8 至 40 之 4 價有機基、或者、具有脂環構造與芳香環兩者之具有半脂環構造的碳數 8 至 40 之 4 價有機基。

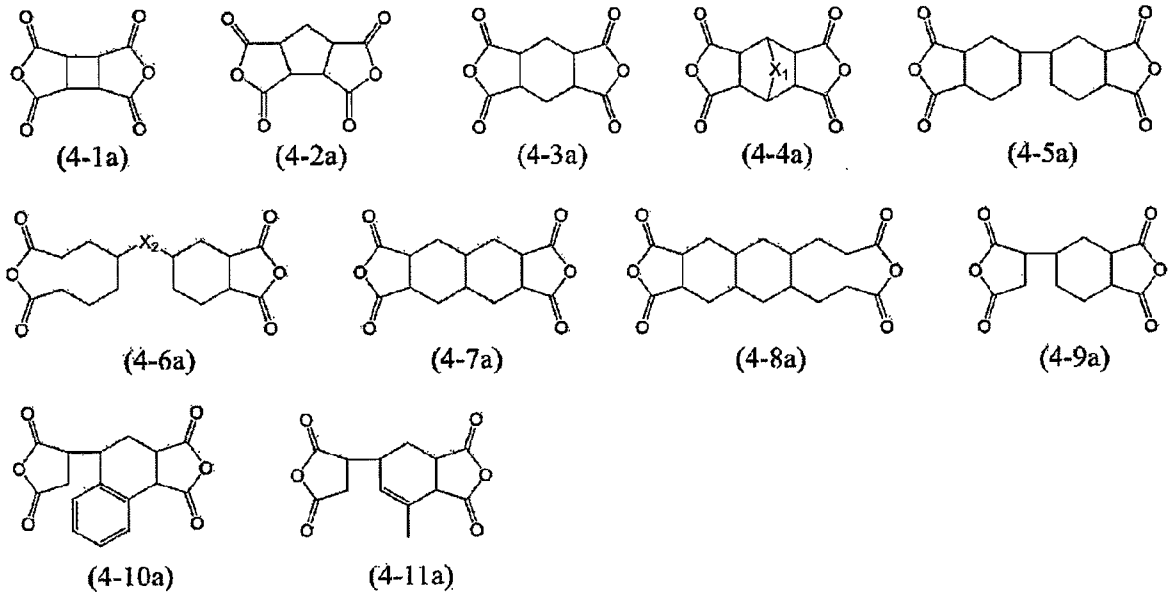
【0040】



【0041】(式(4-4)中，X_1係直接鍵結、氧原子、硫原子、磺醯基或者碳數 1 至 3 之 2 價有機基。式(4-6)中，X_2係直接鍵結、氧原子、硫原子、磺醯基、或、碳數 1 至 3 之 2 價有機基或者伸芳基。)

【0042】上述式(4-1)至(4-11)所示之具有脂環構造的四羧酸二酐(a-2)具體而言，係可表示為下述式(4-1a)至(4-11a)。

【0043】

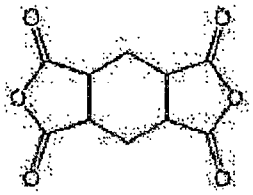


【0044】(式(4-4a)中，X_1係直接鍵結、氧原子、硫原子、磺醯基或者碳數1至3之2價有機基。式(4-6a)中，X_2係直接鍵結、氧原子、硫原子、磺醯基、碳數1至3之2價有機基或者伸芳基。)

【0045】使用於本發明之四羧酸二酐(a-2)係具有單環式或縮合多環式之脂環構造的碳數4至40(較佳係碳數6至40)之4價有機基、具有單環式之脂環構造的有機基直接或隔著交聯構造相互地連結而成的碳數8至40之4價有機基、或者、具有脂環構造與芳香環兩者之具有半脂環構造的碳數8至40之4價有機基。具有脂環構造之四羧酸二酐(a-2)具體而言，係可列舉1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(CBDA)、1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐(H-PMDA)、1,1'-聯環己烷-3,3',4,4'-四羧酸-3,4：3',4'-二酐(H-BPDA)、4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐、5-(2,5-二側氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、2,3,4,5-四氫呋喃四羧酸二酐、3,5,6-三羧基-2-降莰烷乙酸二酐之各種的脂環式四羧酸二酐或者此等芳香族環以烷基或鹵素原子取代成的化合物、如1,3,3a,4,5,9b-六氫-5(四氫-2,5-二側氧-3-呋喃基)萘[1,2-c]呋喃-1,3-二酮之各種的半脂環式四羧酸二酐或者此等芳香族環的氫原子以烷基或鹵素原子取代成的化合物。

【0046】本發明中，四羧酸二酐(a-2)較佳係下述式(6)所示之具有脂環構造的四羧酸二酐(a-2)。

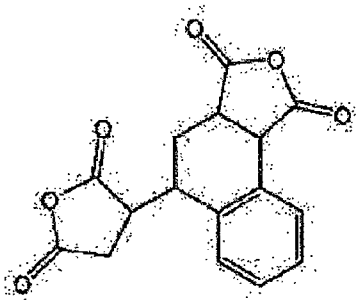
【0047】



(6)

【0048】 本發明中，四羧酸二酐(a-2)較佳係下述式(7)所示之具有脂環構造的四羧酸二酐(a-2)。

【0049】



(7)

【0050】 在本發明中，在具有脂環構造之四羧酸二酐(a-2)之外，尚可加入不具有脂環構造之酸二酐、或鄰接於酐基而包含芳香環之酸二酐。在酸二酐總量中，四羧酸二酐(a-2)之下限值係以 40 莫耳%以上為較佳，以 80 莫耳%以上為再更佳，以 90 莫耳%以上為特別佳。上限係可為 100 莫耳%以下。酸二酐總量中之四羧酸二酐(a-2)的含量為未達 40 莫耳%時，有集光率低、且無法獲得小圖案之開口的傾向，故有所得到的圖案之解析度降低之虞。

【0051】 前述四羧酸二酐(a-2)以外之鄰接於酐基並包含芳香環的酸二酐具體而言，可列舉均苯四甲酸二酐、4,4'-氧二酞酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、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-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙

(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(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、或雙(3,4-二羧基苯基)碸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)醚二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐或者此等化合物之芳香族環以烷基或鹵素原子取代而成的化合物、及具有醯胺基之酸二酐等芳香族酸二酐。此等係可與碳數為 4 至 40 之脂環構造、或含有半脂環構造之酸二酐組合 2 種以上而使用。

【0052】 再者，馬來醯亞胺樹脂(A)亦可為使前述源自二聚體酸的二胺(a-1)、前述源自二聚體酸的二胺(a-1)以外之二胺(a-3)、前述四羧酸二酐(a-2)、與前述馬來酸酐反應所得到的雙馬來醯亞胺化合物。藉由使前述源自二聚體酸的二胺(a-1)以外之有機二胺(a-3)共聚合，可控制如使所得到的硬化物之拉伸彈性係數更降低之依需要的要求物性。

【0053】 所謂前述衍生自二聚體酸的二胺(a-1)以外之有機二胺(a-3)(以下，視情形而僅稱為有機二胺(a-3))係指在本發明中前述衍生自二聚體酸的二胺(a-1)所含有的二胺以外之二胺。如此的有機二胺(a-3)並無特別限制，例如，可列舉 1,6-六亞甲基二胺等脂肪族二胺；1,4-二胺基環己烷、1,3-雙(胺基甲基)環己烷等脂環式二胺；4,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(胺基甲基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(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'-二胺基二苯基碸；3,3'-二胺基二苯基碸；4,4'-二胺基二苯甲酮；4,4'-二胺基二苯基硫醚；2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷。此等之中，從可獲得拉伸彈性係數更低的硬化物之觀點而言，更佳係 1,6-六亞甲基二胺等碳數 6 至 12 個之脂

肪族二胺；1,4-二胺基環己烷等二胺基環己烷；在 2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷等芳香族骨架中具有碳數 1 至 4 個之脂肪族構造的芳香族二胺。又，使用此等二胺(a-3)而獲得有關於本發明之馬來醯亞胺樹脂(A)時，可單獨使用此等有機二胺(a-3)之中的 1 種，亦可組合 2 種以上而使用。

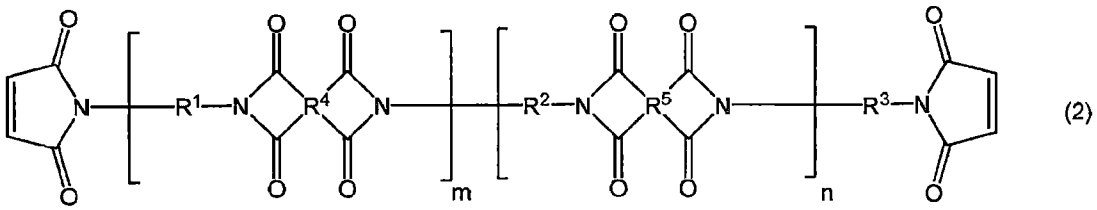
【0054】 使前述衍生自二聚體酸的二胺(a-1)、前述具有脂環構造之四羧酸二酐(a-2)、與前述馬來酸酐反應之方法，或者，使前述衍生自二聚體酸的二胺(a-1)、前述有機二胺(a-3)、前述具有脂環構造之四羧酸二酐(a-2)、與前述馬來酸酐反應之方法並無特別限制，而可採用適合公知之方法。例如，首先，使前述源自二聚體酸的二胺(a-1)、前述四羧酸二酐(a-2)、與依需要之前述有機二胺(a-3)在甲苯、二甲苯、四氫萘、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啶酮等溶劑或此等混合溶劑等的溶劑中在室溫(約 23℃)下攪拌 30 至 60 分鐘，以合成聚醯胺酸，然後，在所得到的聚醯胺酸中加入馬來酸酐而在室溫(約 23℃)下攪拌 30 至 60 分鐘，以合成在兩末端加成馬來酸之聚醯胺酸。在該聚醯胺酸中再加入甲苯等與水進行共沸之溶劑，一邊去除伴隨醯亞胺化而生成之水一邊在溫度 100 至 160℃回流 3 至 6 小時，可獲得作為目的之馬來醯亞胺樹脂(A)。又，在如此的方法中，可再添加吡啶、甲烷磺酸等觸媒。

【0055】 在前述反應中之原料的混合比較佳係使(衍生自二聚體酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺及有機二胺(a-3)之合計莫耳數)：(具有脂環構造之四羧酸二酐(a-2)的合計莫耳數＋馬來酸酐之莫耳數的 1／2)成為 1：1。又，使用前述有機二胺(a-3)時，從源自於二聚體酸的柔軟性顯現，並獲得更低彈性係數之硬化物的傾向之觀點而言，較佳係(有機二胺(a-3)之莫耳數)／(衍生自二聚體酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺之莫耳數)成為 1 以下，以成為 0.4 以下為更佳。又，使用

前述有機二胺(a-3)時，由衍生自二聚體酸的二胺(a-1)及具有脂環構造之四羧酸二酐(a-2)所構成的醯胺酸單元、與由有機二胺(a-3)及具有脂環構造之四羧酸二酐(a-2)所構成的醯胺酸單元之聚合形態係可為任意聚合，亦可為嵌段聚合。

【0056】 如此方式所得到的馬來醯亞胺樹脂(A)較佳係下述式(2)所示的馬來醯亞胺樹脂(A)。

【0057】



(2)

【0058】 (通式(2)中，R^1係表示源自於二聚體酸的2價烴基(a)，R^2係表示源自於二聚體酸的2價烴基(a)以外之2價的有機基(b)，R^3係表示選自由源自於二聚體酸的2價烴基(a)、及源自於二聚體酸的2價烴基(a)以外之2價有機基(b)所組成的群組中之任一種，R^4及R^5係分別獨立地表示選自具有單環式或縮合多環式之脂環構造的碳數4至40(較佳係碳數6至40)之4價有機基、具有單環式之脂環構造的有機基直接或隔著交聯構造相互連結而成的碳數8至40之4價有機基、及具有脂環構造與芳香環兩者之具有半脂環構造的碳數8至40之4價有機基中的1種以上之有機基。m係1至30之整數，n係0至30之整數，R^4及R^5係可分別為相同，亦可為相異。)

【0059】 前述式(2)中之前述源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)係如前述。又，在本發明中，所謂前述式(2)中之源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)以外之 2 價有機基(b)係指從前述有機二胺(a-3)去除 2 個胺基之 2 價殘基。但，在相同化合物中，

前述源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)與前述 2 價之有機基(b)係不相同。再者，所謂前述式(2)中之前述 4 價有機基係指從前述四羧酸二酐去除 2 個-CO-O-CO-所示的基之 4 價殘基。

【0060】 在前述式(2)中，m 係包含前述源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)之重複單元(以下，視情況，稱為源自二聚體酸的構造)之數，且表示 1 至 30 之整數。m 的值為超過前述上限時，對溶劑之溶解性會降低，尤其，後述之顯像時的對顯像液之溶解性有降低之傾向。又，從顯像時之對顯像液的溶解性為適合之觀點而言，作為 m 的值係以 3 至 10 為特別佳。

【0061】 在前述式(2)中，n 係包含前述 2 價之有機基(b)的重複單元(以下，視情況，稱為源自有機二胺的構造)之數，且表示 0 至 30 之整數。n 的值為超過前述上限時，所得到的硬化物之柔軟性會變差，有成為硬且脆之樹脂的傾向。又，從可獲得低彈性係數之硬化物的傾向之觀點而言，作為 n 的值係以 0 至 10 為特別佳。

【0062】 再者，前述式(2)中之 m 為 2 以上時，R^1 及 R^4 係在各別之重複單元間，可為相同，亦可為相異。又，前述式(2)中之 n 為 2 以上時，R^2 及 R^5 係在各別之重複單元間，可為相同，亦可為相異。再者，前述式(2)所示的雙馬來醯亞胺化合物係前述源自二聚體酸的構造及前述源自有機二胺的構造可為任意亦可為嵌段。

【0063】 又，從前述衍生自二聚體酸的二胺(a-1)、前述馬來酸酐、前述四羧酸二酐(a-2)及依需要之前述有機二胺(a-3)獲得本發明之馬來醯亞胺化合物(A)時，反應率為 100%時，前述 n 及 m 係可藉由在前述衍生自二聚體酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺、前述有機二胺(a-3)、前述馬來酸酐及前述四羧酸二酐(a-2)之

混合莫耳比來表示。亦即，(m＋n)：(m＋n＋2)係以(衍生自二聚體酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺及有機二胺(a-3)之合計莫耳數)：(馬來酸酐及四羧酸二酐(a-2)之合計莫耳數)表示，m：n 係以(衍生自二聚體酸的二胺(a-1)所含有的全部二胺之莫耳數)：(有機二胺(a-3)之莫耳數)表示，2：(m＋n)係以(馬來酸酐之莫耳數)：(四羧酸二酐(a-2)之莫耳數)表示。

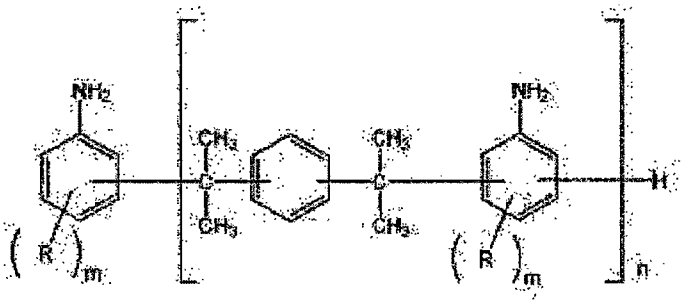
【0064】再者，在馬來醯亞胺樹脂(A)中，從可獲得更低彈性係數之硬化物的傾向之觀點而言，前述 m 與 n 之和(m＋n)係以 2 至 30 為較佳。又，從源自於二聚體酸的柔軟性顯現，並可獲得更低彈性係數之硬化物的傾向之觀點而言，前述 m 與 n 之比率(n／m)係以 1 以下為較佳，以 0.4 以下為更佳。

【0065】馬來醯亞胺樹脂(A)係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上而使用。

【0066】其次，說明有關於馬來醯亞胺樹脂(B)之製造方法。

馬來醯亞胺樹脂(B)係可使用下述式(8)所示之芳香族胺樹脂作為前驅體。

【0067】

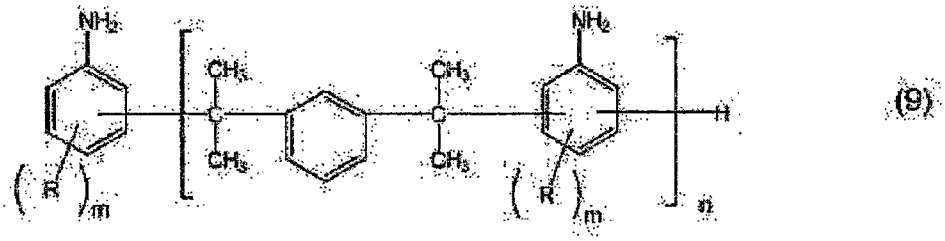


(8)

【0068】(式(8)中，存在複數個之 R 係分別獨立地表示氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基。m 係表示 0 至 3 之整數。n 係重複數，其平均值係 1＜n＜5。)

【0069】 前述式(8)所示之芳香族胺樹脂更佳係下述式(9)所示之時。此係因相較於在式(8)中碳數 1 至 5 之烷基的取代位置對未鍵結胺基之苯環為對位之時，結晶性降低之故。

【0070】



【0071】 (式(9)中，存在複數個之 R 係分別獨立地表示氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基。m 係表示 0 至 3 之整數。n 係重複數，其平均值係 1＜n＜5。)

【0072】 前述式(8)或式(9)所示之芳香族胺樹脂的製法並無特別限定。例如，R 為氫原子之時係如專利文獻 4 所記載般，使用苯胺，R 為 1 至 5 之烷基時，如專利文獻 5 所記載般，使 2-甲基苯胺、2-乙基苯胺、2-丙基苯胺、2-異丙基苯胺、2-丁基苯胺、2-第三丁基苯胺、2-戊基苯胺等 2-烷基苯胺與二異丙烯基苯或二(α-羥基異丙基)苯在酸性觸媒之存在下且在 180 至 250℃反應而得到。

【0073】 合成前述式(8)所示之芳香族胺樹脂時，所使用的酸性觸媒係可列舉鹽酸、磷酸、硫酸、甲酸、氯化鋅、氯化亞鐵、氯化鋁、對-甲苯磺酸、甲烷磺酸、活性白土、離子交換樹脂等酸性觸媒等。此等係可單獨亦可併用二種以上。相對於所使用的苯胺，觸媒之使用量通常為 0.1 至 50 重量%，較佳係 1 至 30 重量%，若過多，反應溶液之黏度過高而攪拌變困難，若過少，反應之進行變慢。

【0074】 反應係可依需要而使用甲苯、二甲苯等有機溶劑來進行，亦可以無溶劑進行。例如，在 2-烷基苯胺與溶劑之混合溶液中添加酸性觸媒之後，觸媒為包含水時，較佳係藉由共沸而使水從系統內去除。如此之後，添加二異丙烯基苯

或二(α-羥基異丙基)苯，在此之後，一邊使溶劑從系統內去除一邊進行昇溫而在140至220℃，較佳係160至200℃進行反應5至50小時，較佳係反應5至30小時。使用二(α-羥基異丙基)苯之時因水為副生成，故昇溫時，一邊與溶劑共沸一邊從系統內去除。反應終止後，以鹼水溶液中和酸性觸媒之後，在油層加入非水溶性有機溶劑而重複水洗直至廢水成為中性為止之後，在加熱減壓下去除溶劑及過剩之苯胺衍生物。使用活性白土或離子交換樹脂之時，係在反應終止後，過濾反應液而去除觸媒。

【0075】 馬來醯亞胺樹脂(B)係使藉由上述步驟所得到的前述式(8)所示之芳香族胺樹脂、與馬來酸或馬來酸酐(以下，亦稱為「馬來酸酐」。)在溶劑、觸媒之存在下加成或脫水縮合反應而獲得。

【0076】 在反應使用之溶劑因必須使在反應中生成的水從系統內去除，故較佳係使用非水溶性之溶劑。例如，可列舉甲苯、二甲苯等芳香族溶劑、環己烷、正己烷等脂肪族溶劑、二乙基醚、二異丙基醚等醚類、乙酸乙酯、乙酸丁基酯等酯系溶劑、甲基異丁基酮、環戊酮等酮系溶劑等，但不受此等所限定，可併用2種以上。

【0077】 又，除了前述非水溶性溶劑以外，尚亦可併用非質子性極性溶劑。例如，可列舉二甲基碸、二甲基亞碸、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉二酮、N-甲基-2-吡咯啶酮等，可併用2種以上。使用非質子性極性溶劑時，較佳係使用沸點比併用之非水溶性溶劑更高者。

【0078】 又，在反應使用之觸媒係酸性觸媒，且無特別限定，但例如，可列舉對甲苯磺酸、羥基對甲苯磺酸、甲烷磺酸、硫酸、磷酸等。相對於芳香族胺樹脂，酸觸媒之使用量通常為0.1至10重量%，較佳係1至5重量%。

【0079】例如，在甲苯與N-甲基-2-吡咯啶酮中溶解前述式(8)所示之芳香族胺樹脂，對此處添加馬來酸酐而生成醯胺酸，在此之後，加入對-甲苯磺酸，一邊使在回流條件下使生成之水從系統內去除一邊進行反應。

【0080】或者，使馬來酸溶解於甲苯中，在攪拌下添加前述式(8)所示之芳香族胺樹脂之N-甲基-2-吡咯啶酮溶液而生成醯胺酸，在此之後，加入對-甲苯磺酸，一邊在回流條件下使生成之水從系統內去除一邊進行反應。

【0081】或者，使馬來酸酐溶解於甲苯中，加入對-甲苯磺酸，在攪拌/回流狀態中，一邊滴入前述式(8)所示之芳香族胺樹脂的甲苯溶液，一邊在中途進行共沸出來之水係去除至系統外，甲苯係一邊返回至系統內一邊進行反應(以上，為第一段反應)。

【0082】在任一者之方法中，相對於前述式(8)所示之芳香族胺樹脂之胺基，馬來酸酐通常係使用1.0至3.0倍當量，較佳係使用1.2至2.0倍當量。

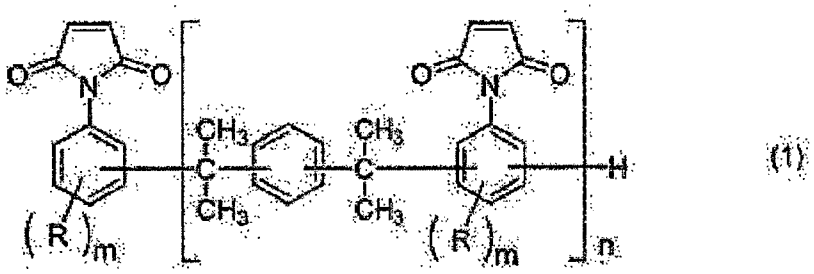
【0083】為了減少未閉環之醯胺酸，在上述列舉之馬來醯亞胺化反應後在反應溶液中加入水，並分離成樹脂溶液層及水層，由於過剩之馬來酸或馬來酸酐、非質子性極性溶劑、觸媒等會溶解於水層側，故將此進行分液去除，進一步重複同樣之操作而徹底去除過剩之馬來酸或馬來酸酐、非質子性極性溶劑、觸媒。在經去除過剩之馬來酸或馬來酸酐、非質子性極性溶劑、觸媒之有機層的馬來醯亞胺樹脂溶液中再度添加觸媒而再度進行在加熱回流條件下之殘存醯胺酸的脫水閉環反應，藉此，可獲得酸價低的馬來醯亞胺樹脂溶液(以上，為第二段反應)。

【0084】再脫水閉環反應之時間通常為1至10小時，較佳係1至5小時，可依需要而添加前述之非質子性極性溶劑。反應終止後，進行冷卻，重複水洗直

至水洗水成為中性為止。在此之後，在加熱減壓下以共沸脫水去除水後，餾去溶劑，或可加入另外之溶劑，調整成所希望之濃度的樹脂溶液，亦可使溶劑完全餾去而取出作為固體成分之樹脂。

【0085】 藉由前述之製造方法所得到的馬來醯亞胺樹脂(B)係具有下述式(1)所示之構造。

【0086】



(1)

【0087】 (式(1)中，存在複數個之 R 係分別獨立地表示氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基。n 為重複數，其平均值為 1＜n＜5。)

【0088】 前述式(1)中，m 通常為 0 至 3，較佳係 0 至 2，再更佳係 0。R 通常為氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基，但以氫原子、甲基或乙基為較佳，以氫原子為再更佳。m 大於 3 時，或 R 為碳數 6 以上之烷基時，由於烷基曝露於高頻時之分子振動，而有電性特性降低之虞。

【0089】 在式(1)中，n 的值係可從藉由馬來醯亞胺樹脂(B)之凝膠滲透層析法(GPC，檢測器：RI)之測定所求出的數平均分子量之值計算出，但可認為近似性係與從屬於原料之前述式(8)所示的芳香族胺樹脂之 GPC 的測定結果計算出之 n 的值約為同等。

【0090】 前述式(1)之 n＝1 成分的含量係可藉由凝膠滲透層析法(GPC，檢測器：RI)分析而求得。

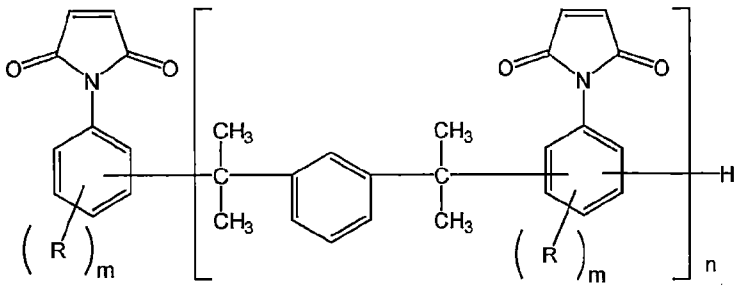
【0091】前述式(1)中，n＝1 時，對溶劑之溶解性低，又，n 為 5 以上時，成型時之流動性變差，無法充分發揮作為硬化物之特性。

【0092】馬來醯亞胺樹脂(B)係以具有分子量分布為較佳，在前述式(1)中之以 n＝1 體的 GPC 分析(RI)所得到的含量係以 98 面積%以下為較佳，更佳係 20 至 90 面積%，再更佳係 30 至 95 面積%，特別佳係 50 至 90 面積%之範圍。若 n＝1 體之含量為 98 面積%以下，耐熱性變良好，溶解性亦提高。另一方面，n＝1 體之下限值亦可為 0 面積%，但若為 30 面積%以上，樹脂溶液之黏度會降低，含浸性變良好。

【0093】馬來醯亞胺樹脂(B)之軟化點係以 50℃至 150℃為較佳，更佳係 80℃至 120℃，再更佳係 90℃至 120℃，特別佳係 95℃至 120℃。又，在 150℃之熔融黏度係 0.05 至 100Pa・s，較佳係 0.1 至 40Pa・s。

【0094】馬來醯亞胺樹脂(B)係具有式(10)所示之構造時為更佳。此係因為在式(1)中 R 為碳數 1 至 5 的烷基時，相較於丙基之取代位置對未鍵結馬來醯亞胺基之苯環為對位時，結晶性會降低之故。

【0095】



(10)

【0096】(式(10)中，存在複數個之 R 係分別獨立地表示氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基。m 係表示 0 至 3 之整數。n 係重複數，其平均值係 1＜n＜5。)

【0097】前述式(10)中之 R、m 之較佳的範圍係與前述式(1)為相同。

【0098】馬來醯亞胺樹脂(A)之含量在硬化性樹脂組成物總量中較佳係 30 重量%以上且未達 95 重量%，更佳係 40 重量%以上且未達 90 重量%，再更佳係 50 重量%以上且未達 90 重量%。又，馬來醯亞胺樹脂(B)之含量在硬化性樹脂組成物總量中較佳係 3 重量%以上且未達 60 重量%，更佳係 5 重量%以上且未達 50 重量%，再更佳係 10 重量%以上且未達 40 重量%。又，馬來醯亞胺樹脂(A)之含量係希望大於馬來醯亞胺樹脂(B)。在上述範圍之時，於硬化物之物性中雖然保持柔軟性，但機械強度高，且剝離強度亦高，再者，有耐熱性亦成為良好的傾向。又，在硬化性樹脂組成物總量中係設為不含有溶劑量。

【0099】馬來醯亞胺樹脂(A)與馬來醯亞胺樹脂(B)其特徵係相溶性優異。在本案中所謂「相溶」係形成使2種以上之樹脂均勻地混合而成之硬化性樹脂組成物時，液狀時係指溶液之霧度為未達50，又，形成硬化物時係指對於該硬化性樹脂組成物僅測定到一點之玻璃轉移溫度(Tg)的狀態。換言之，「不相溶」狀態時係液狀之情形霧度為50以上，又，在硬化物中即使樹脂彼此均勻地混合，亦可測定複數之Tg。

【0100】本發明之硬化性樹脂組成物的相溶性與霧度係如以下般進行測定。

[相溶性]

以目視觀察硬化性樹脂組成物時，無析出物等，且可對基材塗佈者係設為相溶性良好，有析出物等且對基材之塗佈等有困難者係設為相容性差。

[霧度值]

依據 JIS K7136，使硬化性樹脂組成物投入於光程長 10 mm 之四方形格室中，藉由在 25℃之條件下以色彩/濁度同時測定器(日本電色製、COH400)對硬化

性樹脂組成物照射光而顯示經穿透的光線之全量的全光線穿透率(Tt)、及藉由片材而被擴散之經穿透的擴散光線穿透率(Td)之比，以下述計算式(1)求出。前述全光線穿透率(Tt)係與入射光同軸直接穿透的平行光線穿透率(Tp)與擴散光線穿透率(Td)之和。

霧度(H)＝Td／Tt×100 ・・・(1)

【0101】 本發明之硬化性樹脂組成物係可含有熱硬化樹脂(C)作為本發明之馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)以外的熱硬化成分。

【0102】 調配熱硬化樹脂(C)時，調配量並無特別限定，但，較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之合計量的 0.1 至 10 倍，更佳係 0.2 至 4 倍之範圍。

【0103】 作為熱硬化樹脂(C)，只要為具有可與胺基、氰酸酯基、酚性羥基、醇性羥基、烯丙基、甲基烯丙基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、乙烯基、共軛二烯基等馬來醯亞胺樹脂交聯反應的官能基(或者構造)之化合物即可，並無特別限定，具體而言，係可列舉胺化合物、氰酸酯化合物、環氧樹脂、酚樹脂、氧雜環丁烷樹脂、碳二醯亞胺化合物、苯并噁嗪化合物、具有乙烯性不飽和基的化合物、具有酸酐基之化合物。又，亦可併用本發明之馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)以外之馬來醯亞胺化合物。

【0104】 可調配於本發明之硬化性樹脂組成物的胺化合物係可使用以往公知之胺化合物。胺化合物之具體例係可列舉前述式(8)所示之芳香族胺樹脂、二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、間二甲苯二胺、三甲基六亞甲基二胺、2-甲基五亞甲基二胺、二乙基胺基丙基胺、異佛酮二胺、1,3-雙胺基甲基環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、雙(4-胺基-3-甲基環己基)甲烷、降莰烯二胺、1,2-二胺基環己

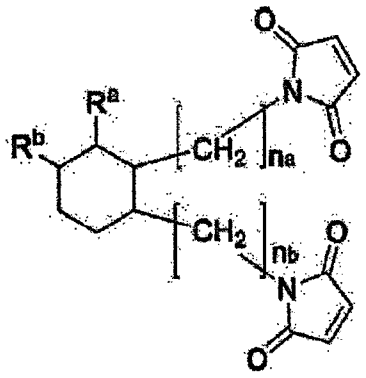
烷、二胺基二苯基甲烷、間苯二胺、二胺基二苯基碸、二氰二醯胺、聚氧丙烯二胺、聚氧丙烯三胺、N-胺基乙基哌嗪、苯胺/福馬林樹脂等，但不受此等所限定。此等係可單獨使用，亦可併用2種以上。又，已記載於專利文獻3之申請專利範圍的芳香族胺樹脂因低吸濕性、耐燃性、介電特性優異，故特別佳。

【0105】 調配胺化合物時，調配量並無特別限定，但較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之0.1至10倍，更佳係0.2至4倍之範圍。

【0106】 可調配於本發明之硬化性樹脂組成物的馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)以外之馬來醯亞胺化合物係可使用以往公知之馬來醯亞胺化合物。馬來醯亞胺化合物之具體例係只要為在分子中具有一個以上之馬來醯亞胺基的化合物即可，並無特別限定。具體例係例如，可列舉N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-羥基苯基馬來醯亞胺、N-羧基苯基馬來醯亞胺、N-(4-羧基-3-羥基苯基)馬來醯亞胺、6-馬來醯亞胺己酸、4-馬來醯亞胺丁酸、雙(4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙{4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基}丙烷、4,4-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、雙(3,5-二甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、雙(3,5-二乙基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、苯基甲烷馬來醯亞胺、鄰-伸苯基雙馬來醯亞胺、間-伸苯基雙馬來醯亞胺、對-伸苯基雙馬來醯亞胺、鄰-伸苯基雙檸康醯亞胺、間-伸苯基雙檸康醯亞胺、對-伸苯基雙檸康醯亞胺、2,2-雙(4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、1,2-雙馬來醯亞胺乙烷、1,4-雙馬來醯亞胺丁烷、1,6-雙馬來醯亞胺己烷、1,6-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、1,8-雙馬來醯亞胺-3,6-二氧辛烷、1,11-雙馬來醯亞胺-3,6,9-三氧十一烷、1,3-雙(馬來醯亞胺甲基)環己烷、1,4-雙(馬來醯亞胺甲基)環己烷、4,4-二苯基醚雙馬來醯亞胺、4,4-二苯基

碸雙馬來醯亞胺、1,3-雙(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯、1,3-雙(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯、4,4-二苯基甲烷雙檸康醯亞胺、2,2-雙[4-(4-檸康醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、雙(3,5-二甲基-4-檸康醯亞胺苯基)甲烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-檸康醯亞胺苯基)甲烷、雙(3,5-二乙基-4-檸康醯亞胺苯基)甲烷、聚苯基甲烷馬來醯亞胺、聚苯基甲烷馬來醯亞胺、下述式(5)所示之馬來醯亞胺化合物、下述式(11)所示之馬來醯亞胺化合物、下述式(12)所示之馬來醯亞胺化合物、下述式(13)所示之馬來醯亞胺化合物、下述式(14)所示之馬來醯亞胺化合物等下述式(15)所示的馬來醯亞胺化合物、下述式(16)所示之馬來醯亞胺化合物、下述式(17)所示之馬來醯亞胺化合物、下述式(18)所示之馬來醯亞胺化合物、下述式(19)所示之馬來醯亞胺化合物、及螢光素(Fluorescein)-5-馬來醯亞胺、及此等馬來醯亞胺化合物之預聚物、或馬來醯亞胺化合物與胺化合物之預聚物等。此等其他的馬來醯亞胺化合物亦可單獨1種或適當混合2種以上而使用。

【0107】



(5)

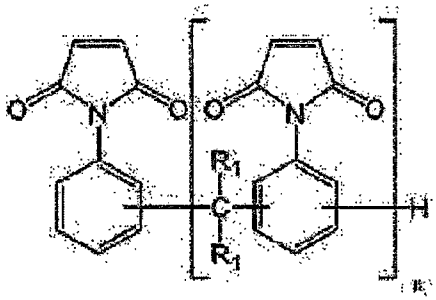
【0108】(式(5)中，R^a、R^b係分別獨立地為碳數 1 至 16 之直鏈狀或者分枝狀之烷基、或碳數 1 至 16 之直鏈狀或者分枝狀之烯基。na 係表示 1 至 16 之數，nb 係 1 至 16 之數。na 與 nb 係可為相同，亦可為相異。)

【0109】 前述式(5)中，R^a、R^b係分別獨立地為碳數 1 至 16 之直鏈狀或者分枝狀之烷基、或碳數 1 至 16 之直鏈狀或者分枝狀之烯基，以直鏈狀或者分枝狀之烷基為較佳，因可降低介電特性，故以直鏈狀之烷基為更佳。烷基之碳數係以 1 至 16 為較佳，以 4 至 12 為更佳。烯基之碳數係以 1 至 16 為較佳，以 4 至 12 為更佳。

【0110】 前述式(5)中之烷基因顯示優異的光硬化性，故以正庚基、正辛基、正壬基為較佳，以正辛基為更佳。烯基係以2-庚烯基、2-辛烯基、2-壬烯基為較佳，以2-辛烯基為更佳。

【0111】 前述式(5)中，na為1以上，較佳係2至16，更佳係3至14。nb為1以上，較佳係2至16，更佳係3至14。na與nb可為相同，亦可為相異。

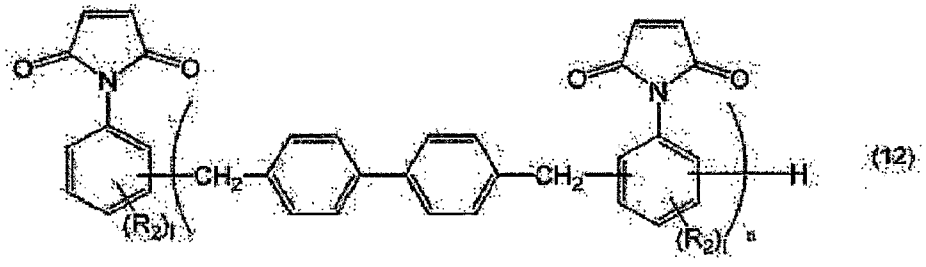
【0112】



(11)

【0113】 式(11)中，複數之R_1係分別獨立地表示氫原子或甲基。n係表示1以上之整數，較佳係表示1至10之整數，更佳係表示1至5之整數。

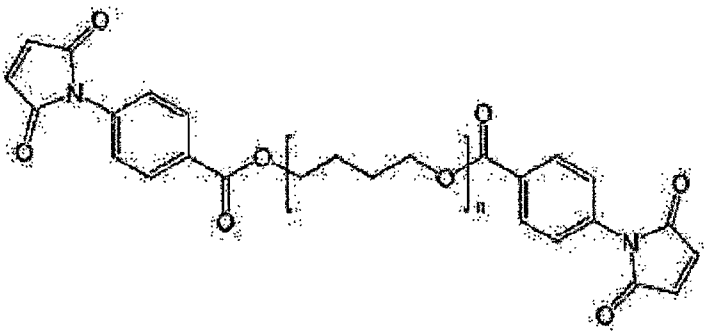
【0114】



(12)

【0115】 式(12)中，R_2係分別獨立地表示氫原子、碳數1至5之烷基、或苯基，l係分別獨立地表示1至3之整數，n係表示1至10之整數。碳數1至5之烷基係例如，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、及新戊基。

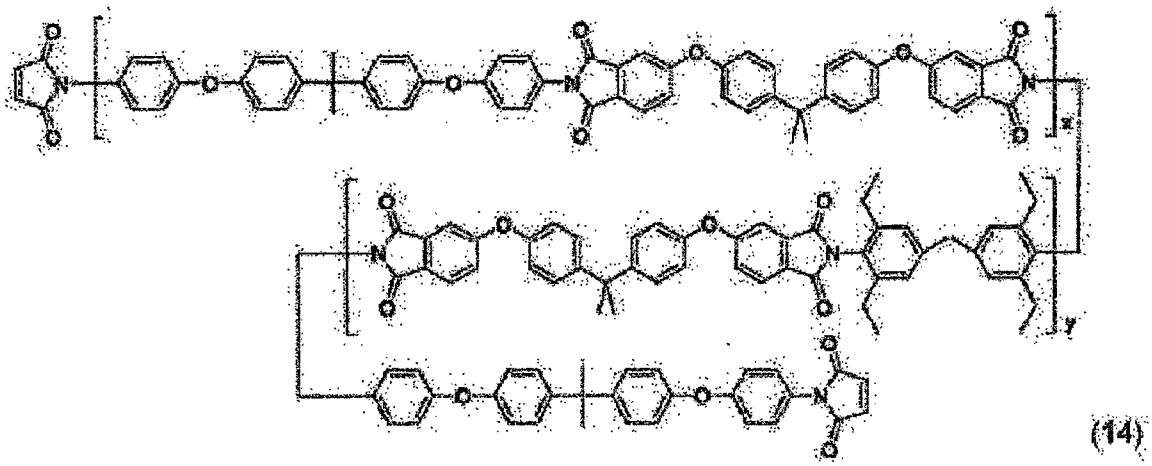
【0116】



(13)

【0117】 式(13)中，n為1以上，較佳係1至21，更佳係1至16。

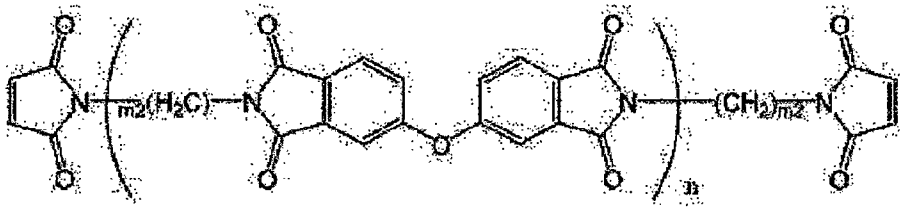
【0118】



(14)

【0119】 式(14)中，x之數為10至35，y之數為10至35。

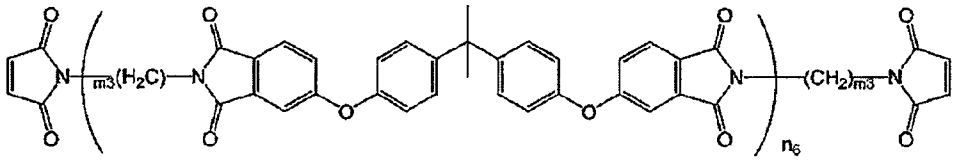
【0120】



(15)

【0121】 式(15)中，n係表示1至10之整數，m2係表示8至40之整數。

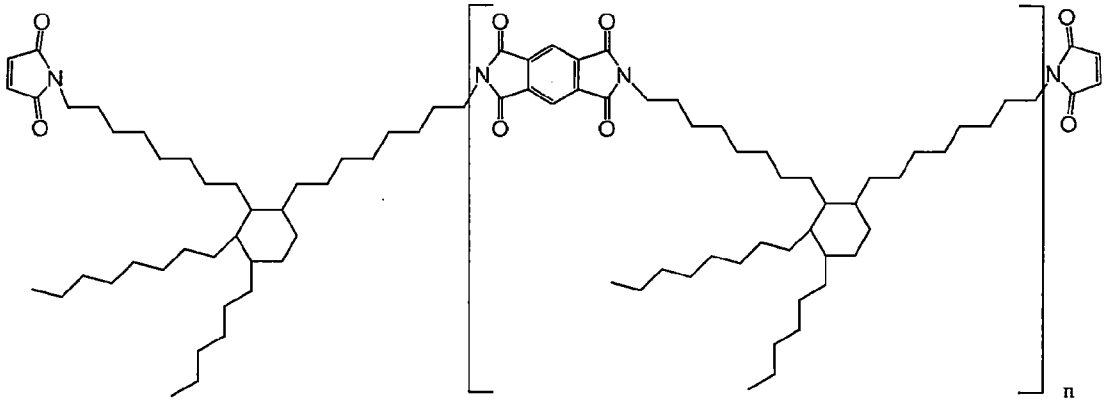
【0122】



(16)

【0123】 式(16)中，n_6係表示 1 至 10 之整數，m3 係表示 8 至 40 之整數。

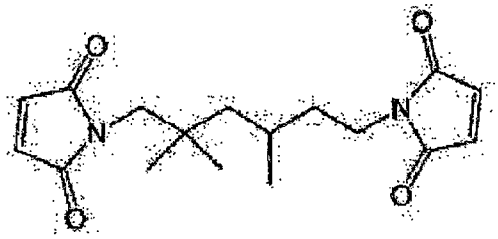
【0124】



(17)

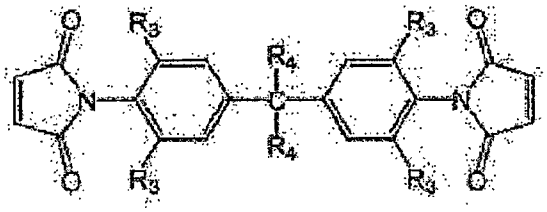
【0125】 式(17)中，n係表示1以上之整數，較佳係表示1至10之整數。

【0126】



(18)

【0127】



(19)

【0128】 式(19)中，R_3係分別獨立地表示氫原子、甲基、或乙基，R_4係分別獨立地表示氫原子或甲基。

【0129】 其他之馬來醯亞胺化合物亦可利用市售品。

式(5)所示之馬來醯亞胺化合物例如，可列舉 DESIGNER MOLECURES Inc.製 BMI-689(商品名)。

式(11)所示之馬來醯亞胺化合物例如，可列舉大和化成工業股份有限公司公司製 BMI-2300(商品名)。

式(12)所示之馬來醯亞胺化合物例如，可列舉日本化藥股份有限公司公司製 MIR-3000(商品名)。

式(13)所示之馬來醯亞胺化合物例如，可列舉 KI 化成股份有限公司製 BMI-1000P(商品名，式(13)中之 n＝13.6(平均))、KI 化成股份有限公司製 BMI-650P(商品名，式(13)中之 n＝8.8(平均))、KI 化成股份有限公司製 BMI-250P(商品名，式(13)中之 n＝3 至 8(平均))、KI 化成股份有限公司製 CUA-4(商品名，式(13)中之 n＝1)等。

式(14)所示之馬來醯亞胺化合物例如，可列舉 Designer Molecules Inc.製 BMI-6100(商品名，式(14)中之 x＝18、y＝18)等。

式(15)所示之馬來醯亞胺化合物例如，可列舉 Designer Molecules Inc.製 BMI-1500(商品名，式(15)中之 n＝1.3、官能基當量：754g／eq.)等。

式(16)所示之馬來醯亞胺化合物亦可利用市售品，例如，可列舉 Designer Molecules Inc.(DMI)製 BMI-1700(商品名)。

式(17)所示之馬來醯亞胺化合物亦可利用市售品，例如，可列舉 Designer Molecules Inc.(DMI)製 BMI-3000(商品名)、Designer Molecules Inc.(DMI)製 BMI-5000(商品名)、Designer Molecules Inc.(DMI)製 BMI-9000(商品名)。

式(18)所示之馬來醯亞胺化合物亦可利用市售品，例如，可列舉大和化成工業股份有限公司製 BMI-TMH(商品名)。

式(19)所示之馬來醯亞胺化合物亦可利用市售品，例如，可列舉 KI 化成股份有限公司製 BMI-70(商品名)。

此等其他的馬來醯亞胺化合物亦可單獨 1 種或適當混合 2 種以上而使用。

【0130】 在本發明之硬化性樹脂組成物中，上述其他之馬來醯亞胺化合物的合計之含量並無特別限定，但，從獲得與晶片及基板等更優異的接著性之觀點而言，相對於本發明之硬化性樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，以0.01至95質量份為較佳，以0.1至90質量份為更佳，以5至80質量份為再更佳，以1至50質量份為又再更佳。

【0131】 可調配於本發明之硬化性樹脂組成物的氰酸酯化合物係可使用以往公知之氰酸酯化合物。氰酸酯化合物之具體例係可列舉使酚類與各種醛之聚縮合物、酚類與各種二烯化合物之聚合物、酚類與酮類之聚縮合物及雙酚類與各種醛之聚縮合物等與鹵化氰反應所得到的氰酸酯化合物，但不受此等所限定。此等係可單獨使用亦可使用 2 種以上。上述酚類係可列舉酚、烷基取代酚、芳香族取代酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羥基苯、烷基取代二羥基苯、二羥基萘等。上述各種醛係可列舉甲醛、乙醛、烷基醛、苯醛、烷基取代苯醛、羥基苯醛、萘

醛、戊二醛、酞醛、巴豆醛、肉桂醛等。上述各種二烯化合物係可列舉二環戊二烯、萜烯類、乙烯基環己烯、降莰二烯、乙烯基降莰烯、四氫茚、二乙烯基苯、二乙烯基聯苯基、二異丙烯基聯苯基、丁二烯、異戊二烯等。上述酮類係可列舉丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯苯、二苯甲酮等。又，在日本特開 2005-264154 號公報中記載合成方法之氰酸酯化合物因低吸濕性、耐燃性、介電特性優異，故作為氰酸酯化合物為特別佳。

【0132】 可調配於本發明之硬化性樹脂組成物的氰酸酯化合物之具體例係可列舉氰氧基苯、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-異丙苯基酚之氰酸酯)、1-氰氧基-4-環己基苯、1-氰氧基-4-乙烯基苯、1-氰氧基-2-氯苯、或 1-氰氧基-3-氯苯、1-氰氧基-2,6-二氯苯、1-氰氧基-2-甲基-3-氯苯、氰氧基硝基苯、1-氰氧基-4-硝基-2-乙基苯、1-氰氧基-2-甲氧基-4-烯丙基苯(丁香酚之氰酸酯)、甲基(4-氰氧基苯基)硫醚、1-氰氧基-3-三氟甲基苯、4-氰氧基聯苯基、1-氰氧基-2-乙醯基苯、1-氰氧基-4-乙醯基苯、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-乙醯基胺基苯、4-氰氧基二苯甲酮、1-氰氧基-2,6-二-第三丁基苯、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-第三丁基苯、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'-聯苯基、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'- 二氰氧基聯苯基、4,4'-二氰氧基聯苯基、4,4'-二氰氧基八氟聯苯基、2,4'- 二氰氧基二苯基甲烷、4,4'-二氰氧基二苯基甲烷、雙(4-氰氧基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-氰氧基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-雙(2-氰氧基-5-聯苯基)丙烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)六氟丙烷、2,2-雙(4-氰氧基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)丁烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)異丁烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)戊烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)-3-甲基丁烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基丙烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)丁烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)戊烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)己烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)-3-甲基丁烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)-4-甲基戊烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)-3,3-二甲基丁烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)己烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)庚烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)辛烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)-2-甲基戊烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)-2-甲基己烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基戊烷、4,4-雙(4-氰氧基苯基)-3-甲基庚烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)-2-甲基庚烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基己烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)-2,4-二甲基己烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)-2,2,4-三甲基戊烷、2,2-雙(4-氰氧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙(4-氰氧基苯基)苯基甲烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)-1-苯基乙烷、雙(4-氰氧基苯基)聯苯基甲烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)環戊烷、1,1-雙(4-氰氧基苯基)環己烷、2,2-雙(4-氰氧基-3-異丙基苯基)丙烷、1,1-雙(3-環己基-4-氰氧基苯基)環己烷、雙(4-氰氧基苯基)二苯基甲烷、雙(4-氰氧基苯基)-2,2-二氯乙烯、1,3-雙[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,4-雙[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、

1,1-雙(4-氰氧基苯基)-3,3,5-三甲基環己烷、4-[雙(4-氰氧基苯基)甲基]聯苯基、4,4-二氰氧基二苯甲酮、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-2-丙烯-1-酮、雙(4-氰氧基苯基)醚、雙(4-氰氧基苯基)硫醚、雙(4-氰氧基苯基)碸、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)、雙-(4-氰氧基苯基)碳酸酯、1,3-雙(4-氰氧基苯基)金剛烷、1,3-雙(4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金剛烷、3,3-雙(4-氰氧基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮(酚酞之氰酸酯)、3,3-雙(4-氰氧基-3-甲基苯基)異苯并呋喃-1(3H)-酮(鄰-甲酚酞之氰酸酯)、9,9'-雙(4-氰氧基苯基)芴、9,9-雙(4-氰氧基-3-甲基苯基)芴、9,9-雙(2-氰氧基-5-聯苯基)芴、參(4-氰氧基苯基)甲烷、1,1,1-參(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1,3-參(4-氰氧基苯基)丙烷、α,α,α'-參(4-氰氧基苯基)-1-乙基-4-異丙基苯、1,1,2,2-肆(4-氰氧基苯基)乙烷、肆(4-氰氧基苯基)甲烷、2,4,6-參(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,4-雙(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-6-(N-甲基苯胺基)-1,3,5-三嗪、雙(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-氧二酞醯亞胺、雙(N-3-氰氧基-4-甲基苯基)-4,4'-氧二酞醯亞胺、雙(N-4-氰氧基苯基)-4,4'-氧二酞醯亞胺、雙(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-(六氟亞異丙基)二酞醯亞胺、參(3,5-二甲基-4-氰氧基苯甲基)三聚異氰酸酯、2-苯基-3,3-雙(4-氰氧基苯基)苄甲內醯胺(phthalimidine)、2-(4-甲基苯基)-3,3-雙(4-氰氧基苯基)苄甲內醯胺、2-苯基-3,3-雙(4-氰氧基-3-甲基苯基)苄甲內醯胺、1-甲基-3,3-雙(4-氰氧基苯基)吲哚啉-2-酮、及、2-苯基-3,3-雙(4-氰氧基苯基)吲哚啉-2-酮。

【0133】 調配氰酸酯化合物時，調配量並無特別限定，但較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之合計量的 0.1 至 10 倍，更佳係 0.2 至 4 倍之範圍。若氰酸酯化合物之調配量為 0.1 至 10 倍之範圍，硬化物之耐熱性及介電特性優異。

【0134】在本發明之硬化性樹脂組成物中，可更調配環氧樹脂。可調配之環氧樹脂係可使用以往公知之環氧樹脂的任一者。環氧樹脂之具體例係可列舉使酚類與各種醛之聚縮合物、酚類與各種二烯化合物之聚合物、酚類與酮類之聚縮合物、雙酚類與各種醛之聚縮合物及醇類等經縮水甘油基化而成的縮水甘油基醚系環氧樹脂、4-乙烯基-1-環己烯二環氧化物或 3,4-環氧基環己基甲基-3,4'-環氧基環己烷羧酸酯等為代表之脂環式環氧樹脂、以四縮水甘油基二胺基二苯基甲烷(TGDDM)或三縮水甘油基-對胺基酚等為代表之縮水甘油基胺系環氧樹脂、縮水甘油基酯系環氧樹脂等，但不限定於此等。此等係可單獨使用，亦可使用 2 種以上。又，以藉由使酚類與雙鹵化甲基芳烷基衍生物或芳烷基醇衍生物縮合反應所得到的酚芳烷基樹脂作為原料，並藉由與表氯醇脫鹽酸反應所得到的環氧樹脂因低吸濕性、耐燃性、介電特性優異，故作為環氧樹脂為特別佳。

【0135】調配環氧基樹脂時，調配量並無特別限定，但，較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂之 0.1 至 10 倍，更佳係 0.2 至 4 倍之範圍。若環氧樹脂之調配量為 0.1 至 10 倍之範圍，硬化物之強度及介電特性優異。

【0136】在本發明之硬化性樹脂組成物中，可更調配具有酚樹脂之化合物。可調配之酚樹脂係可使用以往公知之酚樹脂的任一者。酚樹脂之具體例可列舉雙酚類(雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、雙酚、雙酚 AD 等)、酚類(酚、烷基取代酚、芳香族取代酚、萘酚、烷基取代萘酚、二羥基苯、烷基取代二羥基苯、二羥基萘等)與各種醛(甲醛、乙醛、烷基醛、苯醛、烷基取代苯醛、羥基苯醛、萘醛、戊二醛、酞醛、巴豆醛、肉桂醛等)之聚縮合物、酚類與各種二烯化合物(二環戊二烯、萜烯類、乙烯基環己烯、降莰二烯、乙烯基降莰烯、四氫茚、二乙烯基苯、二乙烯基聯苯基、二異丙烯基聯苯基、丁二烯、異戊二烯等)之聚合物、酚類及

酮類(丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯苯、二苯甲酮等)之聚縮合物、酚類與芳香族二甲醇類(苯二甲醇、α,α,α',α'-苯二甲醇、聯苯基二甲醇、α,α,α',α'-聯苯基二甲醇等)之聚縮合物、酚類與芳香族二氯甲基類(α,α'-二氯二甲苯、雙氯甲基聯苯基等)之聚縮合物、雙酚類與各種醛之聚縮合物、及此等改質物，但不限定於此等。此等係可單獨使用，亦可使用2種以上。又，藉由使酚類與前述之雙鹵化甲基芳烷基衍生物或芳烷基醇衍生物縮合反應所得到的酚芳烷基樹脂因低吸濕性、耐燃性、介電特性優異，故作為酚樹脂為特別佳。又，上述之酚樹脂為具有烯丙基或甲基烯丙基者之時係因對於馬來醯亞胺基之反應性比羥基更佳，故硬化速度變快，以及因交聯點增加，因強度或耐熱性變高，故為較佳。又，亦可調配使上述酚樹脂之羥基經烯丙基而成的烯丙基醚體或經甲基烯丙基化而成的甲基烯丙基醚體，因羥基被醚化，故吸水性變低。

【0137】 調配酚樹脂時，調配量並無特別限定，但較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之合計量的0.1至10倍，更佳係0.2至4倍之範圍。若酚樹脂之調配量為0.1至10倍之範圍，硬化物之接著強度及介電特性優異。

【0138】 可調配於本發明之硬化性樹脂組成物的氧雜環丁烷樹脂一般係可使用公知者。例如，可列舉氧雜環丁烷、2-甲基氧雜環丁烷、2,2-二甲基氧雜環丁烷、3-甲基氧雜環丁烷、3,3-二甲基氧雜環丁烷等烷基氧雜環丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基氧雜環丁烷、3,3-二(三氟甲基)全氟氧雜環丁烷、2-氯甲基氧雜環丁烷、3,3-雙(氯甲基)氧雜環丁烷、聯苯基型氧雜環丁烷、OXT-101(東亞合成股份有限公司製、商品名)、及OXT-121(東亞合成股份有限公司製、商品名)等，並無特別限制。此等氧雜環丁烷樹脂亦可1種單獨或適當混合2種以上而使用。

【0139】調配氧雜環丁烷樹脂時，調配量並無特別限定，但較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之合計量的 0.1 至 10 倍，更佳係 0.2 至 4 倍之範圍。若氧雜環丁烷樹脂之調配量為 0.1 至 10 倍之範圍，硬化物之接著強度及介電特性優異。

【0140】可調配於本發明之硬化性樹脂組成物的碳二醯亞胺化合物係只要至少在分子中具有 1 個以上之碳二醯亞胺基即可，並無特別限定，可使用一般公知者。例如，可列舉二環己基碳二醯亞胺、二異丙基碳二醯亞胺、二甲基碳二醯亞胺、二異丁基碳二醯亞胺、二辛基碳二醯亞胺、第三丁基異丙基碳二醯亞胺、二苯基碳二醯亞胺、二-第三丁基碳二醯亞胺、二-β-萘基碳二醯亞胺、N,N'-二-2,6-二異丙基苯基碳二醯亞胺、2,6,2',6'-四異丙基二苯基碳二醯亞胺、環狀碳二醯亞胺、CARBODILITE(註冊商標：日清紡化學股份有限公司製)、及 STABAXOL(註冊商標：LANXESS Deutschland GmbH 製)等聚碳二醯亞胺等。此等碳二醯亞胺化合物亦可 1 種單獨或適當混合 2 種以上而使用。

【0141】調配碳二醯亞胺化合物時，調配量並無特別限定，但較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之合計量的 0.1 至 10 倍，更佳係 0.2 至 4 倍之範圍。若碳二醯亞胺化合物之調配量為 0.1 至 10 倍之範圍，硬化物之接著強度及介電特性優異。

【0142】可調配於本發明之硬化性樹脂組成物的苯并噁嗪化合物係只要為在 1 分子中具有 2 個以上之二氫苯并噁嗪環的化合物即可，可使用一般公知者。例如，可列舉雙酚 A 型苯并噁嗪(benzoxazine)BA-BXZ(小西化學股份有限公司製、商品名)、雙酚 F 型苯并噁嗪 BF-BXZ(小西化學股份有限公司製、商品名)、雙酚 S 型苯并噁嗪 BS-BXZ(小西化學股份有限公司製、商品名)、酚酞型苯并噁

嗪等，但無特別限制。此等苯并噁嗪化合物亦可 1 種單獨或適當混合 2 種以上而使用。

【0143】 調配苯并噁嗪化合物時，調配量並無特別限定，但較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之合計量的0.1至10倍，更佳係0.2至4倍之範圍。若苯并噁嗪化合物之調配量為0.1至10倍之範圍，硬化物之接著強度及介電特性優異。

【0144】 可調配於本發明之硬化性樹脂組成物的具有乙烯性不飽和基之化合物係只要為在 1 分子中具有 1 個以上之乙烯性不飽和基的化合物即可，並無特別限定，可使用一般公知者。例如，可列舉具有(甲基)丙烯醯基、及乙烯基等化合物。

【0145】 調配具有乙烯性不飽和基之化合物時，調配量並無特別限定，但，較佳係以重量比計為馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之合計量的 0.1 至 10 倍，更佳係 0.2 至 4 倍之範圍。若具有乙烯性不飽和基之化合物的調配量為 0.1 至 10 倍之範圍，硬化物之接著強度及介電特性優異。

【0146】 具有(甲基)丙烯醯基之化合物係可列舉 (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)丙烯酸酯單甲基醚、 (甲基)丙烯酸苯基乙酯、 (甲基)丙烯酸異莰酯、 (甲基)丙烯酸環己酯、 (甲基)丙烯酸苯甲基酯、 (甲基)丙烯酸四氫呋喃甲基酯、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、參(甲基)丙烯醯氧基乙基三聚異氰酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二酸環氧基二(甲基)丙烯酸酯、雙酚環氧

乙烷二(甲基)丙烯酸酯、氫化雙酚環氧乙烷(甲基)丙烯酸酯、雙酚二(甲基)丙烯酸酯、ε-己內酯改質羥基三甲基乙酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、ε-己內酯改質二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、ε-己內酯改質二新戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇聚(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥乙基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、及其環氧乙烷加成物；新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、及其環氧乙烷加成物；新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、及其環氧乙烷加成物。

【0147】 又，此外，亦可列舉在相同分子內一併具有(甲基)丙烯醯基與胺基甲酸酯鍵結之 (甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類；在相同分子內一併具有(甲基)丙烯醯基與酯鍵結的聚酯(甲基)丙烯酸酯類；衍生自環氧樹脂且一併具有(甲基)丙烯醯基之 (甲基)丙烯酸環氧酯類；複合性使用此等鍵結的反應性寡聚物等。

【0148】 所謂 (甲基)丙烯酸胺基甲酸酯類係可列舉含羥基的(甲基)丙烯酸酯、聚異氰酸酯、與依需要所使用的其他醇類之反應物。例如，可列舉(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯等羥基烷基(甲基)丙烯酸酯類；甘油單(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯等甘油(甲基)丙烯酸酯類；新戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等糖醇(甲基)丙烯酸酯類、與甲苯二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、降莰烯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、氫化二甲苯二異氰酸酯、二環己烷亞甲基二異氰酸酯、及其等三聚異氰酸酯、縮二脲反應物等聚異氰酸酯等反應而成的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類。

【0149】所謂聚酯(甲基)丙烯酸酯類係例如，可列舉己內酯改質 2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷及／或環氧丙烷改質酞酸(甲基)丙烯酸酯、環氧乙烷改質琥珀酸(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質四氫呋喃甲基(甲基)丙烯酸酯等單官能(聚)酯(甲基)丙烯酸酯類；羥基三甲基乙酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、己內酯改質羥基三甲基乙酸酯新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、表氯醇改質酞酸二(甲基)丙烯酸酯等二(聚)酯(甲基)丙烯酸酯類；在三羥甲基丙烷或甘油 1 莫耳加成 1 莫耳以上之 ε-己內酯、γ-丁內酯、δ-戊內酯等環狀內酯化合物而得到的三元醇之單、二或三(甲基)丙烯酸酯。

【0150】可列舉在新戊四醇、二羥甲基丙烷、三羥甲基丙烷、或四羥甲基丙烷 1 莫耳加成 1 莫耳以上之 ε-己內酯、γ-丁內酯、δ-戊內酯等環狀內酯化合物而得到的三元醇之單、二、三或四(甲基)丙烯酸酯；在二新戊四醇 1 莫耳加成 1 莫耳以上之 ε-己內酯、γ-丁內酯、δ-戊內酯等環狀內酯化合物而得到的三元醇之單、或聚(甲基)丙烯酸酯之三元醇、四元醇、五元醇或六元醇等多元醇之單(甲基)丙烯酸酯或聚(甲基)丙烯酸酯。

【0151】再者，可列舉(聚)乙二醇、(聚)丙二醇、(聚)四亞甲基二醇、(聚)丁二醇、3-甲基-1,5-戊烷二醇、己烷二醇等二醇成分、與馬來酸、富馬酸、琥珀酸、己二酸、酞酸、異酞酸、六氫酞酸、四氫酞酸、二聚體酸、癸二酸、壬二酸、5-鈉磺異酞酸等多質子酸、及此等的酐之反應物的聚酯多元醇之(甲基)丙烯酸酯；由前述二醇成分、多質子酸及此等酐與 ε-己內酯、γ-丁內酯、δ-戊內酯等所構成的環狀內酯改質聚酯二醇之(甲基)丙烯酸酯等多官能(聚)酯(甲基)丙烯酸酯類等。

【0152】 所謂環氧基(甲基)丙烯酸酯類係具有環氧基之化合物與(甲基)丙烯酸之羧酸酯化合物。例如，可列舉酚酚醛清漆型環氧基(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛清漆型環氧基(甲基)丙烯酸酯、參羥基苯基甲烷型環氧基(甲基)丙烯酸酯、二環戊二烯酚型環氧基(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 型環氧基(甲基)丙烯酸酯、雙酚 F 型環氧基(甲基)丙烯酸酯、聯酚型環氧基(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 酚醛清漆型環氧基(甲基)丙烯酸酯、含萘骨架的環氧基(甲基)丙烯酸酯、乙二醛型環氧基(甲基)丙烯酸酯、雜環式環氧基(甲基)丙烯酸酯等、及此等酸酐改質環氧基丙烯酸酯等。

【0153】 具有乙烯基之化合物係可列舉乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、羥基乙基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚等乙烯基醚類。苯乙烯類係可列舉苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、二乙烯基苯等。其他乙烯基化合物係三烯丙基三聚異氰酸酯、三甲基烯丙基三聚異氰酸酯、雙烯丙基納迪克醯亞胺等。

【0154】 此等具有乙烯性不飽和基的化合物亦可 1 種單獨或適當混合 2 種以上而使用。

【0155】 在本發明之硬化性樹脂組成物中，可更調配具有酸酐基之化合物。可調配之具有酸酐基的化合物係可使用以往公知之任一者。具有酸酐基的化合物之具體例係可列舉 1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、均苯四甲酸酐、5-(2,5-二氧四氫呋喃)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、4-(2,5-二氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐等。具有酸酐基之化合物係可單獨或混合 2 種以上而使用。又，酸酐基與胺反應之結果，成為醯胺酸，但再者，若在 200℃至 300℃進行加熱，藉由脫水反應成為醯亞胺構造，成為耐熱性非常優異的材料。

【0156】本發明之硬化性樹脂組成物係可更調配硬化促進劑(D)。例如，可列舉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-甲基咪唑等咪唑類、三乙基胺、三乙烯二胺、2-(二甲基胺基甲基)酚、1,8-二氮雜-雙環(5,4,0)十一烯-7、參(二甲基胺基甲基)酚、苯甲基二甲基胺等胺類、三苯基膦、三丁基膦、三辛基膦等膦類、辛基酸錫、辛基酸鋅、二丁基錫二馬來酸酯、環烷酸鋅、環烷酸鈷、油酸錫等有機金屬鹽、氯化鋅、氯化鋁、氯化錫等金屬氯化物、二-第三丁基過氧化物、二異丙苯基過氧化物等有機過氧化物、偶氮雙異丁腈、偶氮雙二甲基戊腈等偶氮化合物、鹽酸、硫酸、磷酸等無機酸、三氟化硼等路易士酸、碳酸鈉或氯化鋰等鹽類等。

【0157】硬化促進劑(D)之具體例表示於以下。

有機過氧化物系聚合起始劑係例如，可列舉甲基乙基酮過氧化物、甲基環己酮過氧化物、甲基乙醯乙酸酯過氧化物、乙醯基丙酮銅過氧化物、1,1-雙(第三丁基過氧化)3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三己基過氧化)環己烷、1,1-雙(第三己基過氧化)3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧化)環己烷、2,2-雙(4,4-二-第三丁基過氧化環己基)丙烷、1,1-雙(第三丁基過氧化)環十二烷、正丁基 4,4-雙(第三丁基過氧化)戊酸酯、2,2-雙(第三丁基過氧化)丁烷、1,1-雙(第三丁基過氧化)-2-甲基環己烷、第三丁基氫過氧化物、對薄荷烷氫過氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氫過氧化物、第三己基氫過氧化物、二異丙苯基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧化)己烷、α,α'-雙(第三丁基過氧化)二異丙基苯、第三丁基異丙苯基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧化)己炔-3、異丁醯基過氧化物、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、辛醯基過氧化物、月桂醯基過氧化物、桂皮酸過氧化物、間-甲苯醯基過氧化物、苯甲醯基過氧化物、二異丙基

過氧化二碳酸酯、雙(4-第三丁基環己基)過氧化二碳酸酯、二-3-甲氧基丁基過氧化二碳酸酯、二-2-乙基己基過氧化二碳酸酯、二-第二丁基過氧化二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)過氧化二碳酸酯、二(4-第三丁基環己基)過氧化二碳酸酯、α,α'-雙(新癸醯基過氧化)二異丙基苯、異丙苯基過氧化新癸酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化新癸酸酯、1-環己基-1-甲基乙基過氧化新癸酸酯、第三己基過氧化新癸酸酯、第三丁基過氧化新癸酸酯、第三己基過氧化三甲基乙酸酯、第三丁基過氧化三甲基乙酸酯、2,5-二甲基-2,5-雙(2-乙基己醯基過氧化)己烷、1,1,3,3-四甲基丁基過氧化-2-乙基己酸酯、1-環己基-1-甲基乙基過氧化-2-乙基己酸酯、第三己基過氧化-2-乙基己酸酯、第三丁基過氧化-2-乙基己酸酯、第三丁基過氧化異丁酸酯、第三丁基過氧化馬來酸、第三丁基過氧化月桂酸酯、第三丁基過氧化-3,5,5-三甲基己酸酯、第三丁基過氧化異丙基單碳酸酯、第三丁基過氧化-2-乙基己基單碳酸酯、2,5-二甲基-2,5-雙(苯甲醯基過氧化)己烷、第三丁基過氧化乙酸酯、第三己基過氧化苯甲酸酯、第三丁基過氧化間甲苯醯基苯甲酸酯、第三丁基過氧化苯甲酸酯、雙(第三丁基過氧化)異酞酸酯、第三丁基過氧化烯丙基單碳酸酯、3,3',4,4'-四(第三丁基過氧化羰基)二苯甲酮等。

【0158】 又，偶氮系聚合起始劑之例係可列舉 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]甲醯胺、1,1'-偶氮雙(環己烷-1-甲腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙脒)二氫氯化物、2,2'-偶氮雙(2-甲基-N-苯基丙脒)二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[N-(4-氫苯基)-2-甲基丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(苯基甲基)丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[N-(2-羥基乙基)-2-甲基丙

脒]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(4,5,6,7-四氫-1H-1,3-二氮雜環庚三烯(diazepine)-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(3,4,5,6-四氫嘧啶-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(5-羥基-3,4,5,6-四氫嘧啶-2-基)丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-[1-(2-羥基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷]二氫氯化物、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-[1,1-雙(羥基甲基)乙基]丙醯胺]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、二甲基-2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)、4,4'-偶氮雙(4-氰戊酸)、2,2'-偶氮雙[2-(羥基甲基)丙腈]等。

【0159】 再者，就硬化促進劑(D)而言，例如，可列舉膦化合物、具有鏻鹽之化合物、咪唑系化合物等，可組合此等中的一種或二種以上而使用。其中，以咪唑系化合物為較佳。咪唑系化合物係因具有作為特別優異的觸媒之功能者，故可更確實地促進馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之聚合反應。

【0160】 咪唑系化合物並無特別限定，但例如，可列舉 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-4,5-二羥基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、1-乙烯基-2-甲基咪唑、1-丙基-2-甲基咪唑、2-異丙基咪唑、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-甲基咪唑為較佳。藉使用此等化合物，可更促

進馬來醯亞胺樹脂(A)及(B)之反應，並提高所得到的硬化物之耐熱性的優點。此等係可 1 種單獨或組合 2 種以上而使用。

【0161】 膦化合物並無特別限定，但例如，可列舉如乙基膦、丙基膦之烷基膦、苯基膦等 1 級膦；如二甲基膦、二乙基膦之二烷基膦、二苯基膦、甲基苯基膦、乙基苯基膦等 2 級膦；如三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三辛基膦之三烷基膦、三環己基膦、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-對苯乙烯基膦、參(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 3 級膦等。其中，以使用三級膦為較佳。此等係可 1 種單獨或組合 2 種以上而使用。

【0162】 具有鏻鹽之化合物係可列舉具有四苯基鏻鹽、烷基三苯基鏻鹽、四烷基鏻等化合物，具體而言，可列舉四苯基鏻-硫氰酸酯、四苯基鏻-四-對甲基苯基硼酸酯、丁基三苯基鏻-硫氰酸酯、四苯基鏻-酞酸、四丁基鏻-1,2-環己基二羧酸、四丁基鏻-1,2-環己基二羧酸等。

【0163】 硬化促進劑(D)係可 1 種單獨或組合 2 種以上而使用。

【0164】 硬化促進劑(D)之含量並無特別限定，但相對於反應性樹脂成分之總量 100 質量份，以 0.1 至 10 質量份為較佳，以 0.5 至 5 質量份為更佳。

【0165】 本發明之硬化性樹脂組成物係就上述成分以外之(E)成分而言，在無損本發明之效果的範圍中，可調配例如，光聚合起始劑、無機填充材、離型劑、耐燃劑、離子捕捉劑、抗氧化劑、接著賦予劑、低應力劑、著色劑、偶合劑。

【0166】 本發明之硬化性樹脂組成物係可依需要而包含光聚合起始劑。不僅熱硬化，亦進行以紫外線照射所產生的硬化，再者，交聯密度會變高，並可提高耐熱性。

【0167】(光聚合起始劑)

本發明之光聚合起始劑並無特別限制，可適當採用以往所使用者，例如，可列舉乙醯苯、2,2-二甲氧基乙醯苯、對二甲基胺基乙醯苯、米希勒酮、苯甲基、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚、苯偶姻正丙基醚、苯偶姻異丙基醚、苯偶姻正丁基醚、苯甲基二甲基縮酮、硫雜蒽酮、2-氯硫雜蒽酮、2-甲基硫雜蒽酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基-環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-｛4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苯甲基]苯基｝-2-甲基-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基苯硫基)-2-福馬林基丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-福馬林基苯基)-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯基硫)苯基]-, 2-(O-苯甲醯基肟)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]-, 1-(O-乙醯基肟)、2,4-二甲基硫雜蒽酮等光聚合起始劑。如此的光聚合起始劑係可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上而使用。

【0168】此等中，從可使用在半導體之保護膜等的製造步驟標準上所使用的縮小投影曝光機(步進機；光源波長：365nm、436nm)而形成微細的圖案的觀點而言，本發明之光聚合起始劑較佳係使用在曝光波長 310 至 436nm(更佳係 365nm)效率佳地產生自由基者。又，馬來醯亞胺基一般係不進行以自由基所產生的均聚合，而主要藉由與產生自光聚合起始劑之自由基的反應而進行雙馬來醯亞胺化合物之二聚體化反應以形成交聯構造。因此，本發明人等推測相較於一般使用來作為光聚合性化合物之丙烯酸化合物等，雙馬來醯亞胺化合物係表觀上缺乏反應性。因此，可效率更佳地產生自由基，從在曝光波長 310 至 436nm(更

佳係 365nm)之反應性變高的觀點而言，本發明之光聚合起始劑更佳係具有肟構造或硫雜蒽酮構造之化合物。

【0169】 如此的光聚合起始劑係例如，可列舉具有肟構造之 1,2-辛烷二酮,1-[4-(苯基硫)苯基]-,2-(O-苯甲醯基肟)(BASF JAPAN 製、「IRGACURE OXE-01」)、乙酮, 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]-, 1-(O-乙醯基肟)(BASFJAPAN 製、「IRGACURE OXE-02」)、具有硫雜蒽酮構造之 2,4-二甲基硫雜蒽酮(日本化藥股份有限公司製、「DETX-S」)。以如此的光所產生的自由基生成能力高之光聚合起始劑係使用於通常之丙烯酸化合物等的光聚合時，有反應性過高而難以控制反應之傾向，但在本發明中係可適合使用。

【0170】 (填充材)

在本發明之硬化性樹脂組成物中，為了提高塗膜性或耐熱性等各種特性，可更包含填充材。填充材較佳係具有絕緣性，且不阻礙對於波長 405nm(h 線)之穿透性者。填充材並無特別限定，但例如，可列舉二氧化矽(例如，天然二氧化矽、熔融二氧化矽、非晶形二氧化矽、中空二氧化矽等)、鋁化合物(例如，水鋁石、氫氧化鋁、氧化鋁、氮化鋁等)、硼化合物(例如，氮化硼等)、鎂化合物(例如，氧化鎂、氫氧化鎂等)、鈣化合物(例如，碳酸鈣等)、鉬化合物(例如，氧化鉬、鉬酸鋅等)、鋇化合物(例如，硫酸鋇、矽酸鋇等)、滑石(例如，天然滑石、燒製滑石等)、雲母(Mica)、玻璃(例如，短纖維狀玻璃、球狀玻璃、微粉末玻璃(例如，E 玻璃、T 玻璃、D 玻璃等)等)、矽粉末、氟樹脂系填充材、胺基甲酸酯樹脂系填充材、(甲基)丙烯酸樹脂系填充材、聚乙烯系填充材、苯乙烯/丁二烯橡膠、及聚矽氧橡膠等。此等填充材係可 1 種單獨或適當混合 2 種以上而使用。

【0171】在此等中，較佳係選自由二氧化矽、水鋁石、硫酸鋇、矽粉末、氟樹脂系填充材、胺基甲酸酯樹脂系填充材、(甲基)丙烯酸樹脂系填充材、聚乙烯系填充材、苯乙烯/丁二烯橡膠、及聚矽氧橡膠所組成的群組中之一種以上。

此等填充材係可以後述之矽烷偶合劑等進行表面處理。

【0172】從提高使本發明之硬化性樹脂組成物硬化所得到的硬化物之耐熱性，又可獲得良好的塗膜性之觀點而言，以二氧化矽為較佳，以熔融二氧化矽為更佳。二氧化矽之具體例係可列舉 DENKA 股份有限公司製之 SFP-130MC 等、ADMAATECHS 股份有限公司製之 SC2050-MB、SC1050-MLE、YA010C-MFN、及 YA050C-MJA 等。

【0173】填充材之粒徑並無特別限定，但通常為 0.005 至 100 μm，較佳係 0.01 至 50 μm。

【0174】在本發明之硬化性樹脂組成物中，填充材之含量並無特別限定，但從使硬化物之耐熱性為良好之觀點而言，相對於硬化性樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份，以設為 1000 質量份以下為較佳，以設為 500 質量份以下為更佳，以設為 300 質量份以下為最佳。又，含有填充材時，下限值並無特別限定，但從可獲得提高塗膜性或耐熱性等各種特性的效果之觀點而言，相對於硬化性樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份，通常為 1 質量份。

【0175】(矽烷偶合劑及濕潤分散劑)

在本發明之硬化性樹脂組成物中，為了提高填充材之分散性、聚合物及／或樹脂、與填充材之接著強度，亦可併用矽烷偶合劑及／或濕潤分散劑。

此等矽烷偶合劑係只要為一般被使用於無機物之表面處理的矽烷偶合劑即可，並無特別限定。具體例係例如，可列舉 3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙

基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-胺基丙基二乙氧基甲基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基二甲氧基甲基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基二乙氧基甲基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、[3-(6-胺基己基胺基)丙基]三甲氧基矽烷、及[3-(N,N-二甲基胺基)-丙基]三甲氧基矽烷等胺基矽烷系；3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-環氧丙氧基丙基二乙氧基甲基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、及[8-(縮水甘油基氧)-正辛基]三甲氧基矽烷等環氧基矽烷系；乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、二甲氧基甲基乙烯基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽烷、三甲氧基(7-辛烯-1-基)矽烷、及三甲氧基(4-乙烯基苯基)矽烷等乙烯基矽烷系；3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二乙氧基甲基矽烷等甲基丙烯酸基矽烷系、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、及 3-丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等丙烯酸矽烷系；3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、及 3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等異氰酸酯矽烷系；參-(三甲氧基矽基丙基)三聚異氰酸酯等三聚異氰酸酯矽烷系；3-硫醇基丙基三甲氧基矽烷、及 3-硫醇基丙基二甲氧基甲基矽烷等硫醇基矽烷系；3-脲基丙基三乙氧基矽烷等脲基矽烷系；對苯乙烯基三甲氧基矽烷等苯乙烯基矽烷系；N-[2-(N-乙烯基苯甲基胺基)乙基]-3-胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽等陽離子矽烷系；[3-(三甲氧基矽基)丙基]琥珀酸酐等酸酐系；苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二甲氧基甲基苯基矽烷、二乙氧基甲基苯基矽烷、及對甲苯基三甲氧基矽烷等苯基矽烷系；三甲氧

基(1-萘基)矽烷等芳基矽烷系。此等矽烷偶合劑亦可 1 種單獨或適當混合 2 種以上而使用。

【0176】在本發明之硬化性樹脂組成物中，矽烷偶合劑之含量並無特別限定，但通常，相對於硬化性樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份，為 0.1 至 10 質量份。濕潤分散劑係只要為使用於塗料用之分散安定劑即可，並無特別限定。具體例係例如，可列舉 BYK CHEMIE JAPAN 股份有限公司製之 DISPERBYK(註冊商標)-110、111、118、180、161、BYK(註冊商標)-W996、W9010、W903 等濕潤分散劑。此等濕潤分散劑亦可 1 種單獨或適當混合 2 種以上而使用。

在本發明之硬化性樹脂組成物中，濕潤分散劑之含量並無特別限定，但通常，相對於硬化性樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份，為 0.1 至 10 質量份。

【0177】(有機溶劑)

在本發明之硬化性樹脂組成物中，可依需要而含有有機溶劑。若使用有機溶劑，可調整在硬化性樹脂組成物之調製時的黏度。有機溶劑之種類係只要為可使硬化性樹脂組成物中之樹脂的一部分或全部溶解即可，並無特別限定。具體例並無特別限定，但，例如，可列舉丙酮、甲基乙基酮、及甲基異丁基酮等酮類；環戊酮、及環己酮等脂環式酮類；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、丙二醇、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚乙酸酯、及丙二醇單丁基醚等溶纖劑系溶劑；乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羥基異丁酸甲酯、及 γ-丁內酯等酯系溶劑；二甲基乙醯胺、及二甲基甲醯胺等醯胺類等極性溶劑類；甲苯、及二甲苯、茴香醚等芳香族烴等的無極性

溶劑、N-甲基吡咯啶酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基咪唑啉二酮等醯胺系溶劑、四亞甲基碸等碸類。

此等有機溶劑亦可 1 種單獨或適當混合 2 種以上而使用。

【0178】 (其他之成分)

在本發明之硬化性樹脂組成物係在無損本發明之特性的範圍中，亦可併用目前未被列舉之熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂、及其寡聚物、彈性體類等各種高分子化合物；至今未被列舉之耐燃性之化合物；添加劑等。此等係只要為一般所使用者即可，並無特別限定。例如，在耐燃性之化合物中係可列舉三聚氰胺或苯并胍胺等含氮的化合物、及磷系化合物之磷酸酯化合物、芳香族縮合磷酸酯、含鹵素縮合磷酸酯等。添加劑係可列舉紫外線吸收劑、抗氧化劑、螢光增白劑、光增感劑、染料、酞菁藍、酞菁綠等顏料、碳黑、增黏劑、滑劑、消泡劑、表面調整劑、光澤劑、聚合抑制劑、硬化促進劑等。此等成分亦可 1 種單獨或適當混合 2 種以上而使用。

在本發明之硬化性樹脂組成物中，其他之成分的含量並無特別限定，但通常，相對於硬化性樹脂組成物中之樹脂固體成分 100 質量份，分別為 0.1 至 10 質量份。

【0179】 (硬化性樹脂組成物之製造方法)

本發明之硬化性樹脂組成物係可藉由適當混合前述成分(A)至(D)、及依需要之樹脂或化合物、光硬化起始劑、填充材、其他之成分、及添加劑等來調製。本發明之樹脂組成物係可適合使用來作為製作後述之本發明之樹脂片時的清漆。

【0180】 本發明之硬化性樹脂組成物之製造方法並無特別限定，例如，可列舉使前述之各成分依序調配於溶劑中，並充分攪拌之方法。

【0181】在硬化性樹脂組成物之製造時係可依需要而進行用以使各成分均勻地溶解或分散之公知的處理(攪拌、混合、混練處理等)。具體而言，係可藉由使用附設有具有適合的攪拌能力之攪拌機的攪拌槽而進行攪拌分散處理，提高填充材對硬化性樹脂組成物之分散性。前述之攪拌、混合、混練處理係例如，可使用以超音波均質機等分散作為目的之攪拌裝置、三根輥、球磨機、珠粒研磨機、砂磨機等混合作為目的之裝置、或、公轉或自轉型之混合裝置等公知之裝置而適當進行。又，在調製本發明之硬化性樹脂組成物時，可依需要而使用有機溶劑。有機溶劑之種類係只要為可溶解硬化性樹脂組成物中之樹脂即可，並無特別限定，其具體例係如前述。

【0182】本發明之硬化性樹脂組成物係可進行預聚物化。例如，藉由使馬來醯亞胺樹脂與氰酸酯化合物在觸媒之存在下或不存在下、溶劑之存在下或不存在下進行加熱來進行預聚物。同樣地，亦可追加本發明之馬來醯亞胺樹脂、及依需要之環氧樹脂、胺化合物、馬來醯亞胺系化合物、氰酸酯化合物、酚樹脂、酸酐化合物及其他添加劑而進行預聚物化。

【0183】(用途)

本發明之硬化性樹脂組成物係可使用於必須有絕緣性之樹脂組成物之用途，並無特別限定，但可使用於感光性膜、附支撐體的感光性膜、預浸物、樹脂片、電路基板(積層板用途、多層印刷配線板用途等)、阻焊劑、底部填充劑、黏晶材、半導體封裝材、填孔樹脂、構件埋入樹脂、纖維強化複合材料等用途。其等中，本發明之硬化性樹脂組成物係與晶片及基板等的接著性更優異，以及，耐熱性及熱安定性優異，故可適合使用來作為多層印刷配線板之絕緣層用、或作為阻焊劑用。

【0184】(硬化物)

本發明之硬化物係使本發明之硬化性樹脂組成物硬化而成。硬化物並無特別限定，但例如，可藉由使硬化性樹脂組成物溶解於熔融或溶劑之後，流入於模具內，使用熱或光等而在通常之條件下硬化來獲得。熱硬化之時，硬化溫度並無特別限定，但，從硬化有效率地進展，且防止所得到的硬化物的劣化之觀點而言，以 120℃至 300℃之範圍內為較佳。光硬化之時，光之波長領域並無特別限定，但，較佳係在藉由光聚合起始劑等有效率地進行硬化之 100nm 至 500nm 之範圍使其硬化。

【0185】(樹脂片)

本發明之樹脂片係具有支撐體、及配置於前述支撐體之單面或兩面的樹脂層，前述樹脂層為包含本發明之硬化性樹脂組成物之附支撐體的樹脂片。樹脂片係可使硬化性樹脂組成物塗佈於支撐體上、及進行乾燥而製造。在本發明之樹脂片中之樹脂層係具有與晶片及基板等優異的接著性、以及優異的耐熱性及熱安定性。

【0186】支撐體係可使用公知者，並無特別限定，但例如，可列舉聚醯亞胺膜、聚醯胺膜、聚酯膜、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜、聚對苯二甲酸丁二酯(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、三乙醯基乙酸酯膜、及乙烯四氟乙烯共聚物膜；銅箔、鋁箔等導體箔；玻璃板、SUS 板、及 FRP 等。

【0187】樹脂膜係為了使來自樹脂層之剝離容易化，可適合使用使剝離劑塗佈於表面者。樹脂膜之厚度係以 5 至 100 μm 之範圍為較佳，以 10 至 50 μm

之範圍為更佳。該厚度為未達 5 μm 時，支撐體剝離之時有支撐體容易破裂的傾向，若厚度為超過 100 μm，從支撐體上進行曝光時之解析度有降低的傾向。

【0188】再者，本發明之樹脂片中，其樹脂層可被保護膜保護。藉由在樹脂層側以保護膜進行保護，可防止對樹脂層表面之塵埃等附著或刮傷。保護膜係可使用藉由與樹脂膜相同之材料所構成的膜。保護膜之厚度並無特別限定，但以 1 至 50 μm 之範圍為較佳，以 5 至 40 μm 之範圍為更佳。厚度為未達 1 μm 時，保護膜之處理性有降低之傾向，若超過 50 μm，有廉價性變差之傾向。又，相對於樹脂層與支撐體之接著力，保護膜係以樹脂層與保護膜之接著力小者為較佳。

【0189】本發明之樹脂片的製造方法並無特別限定，但例如，可列舉藉由使本發明之硬化性樹脂組成物塗佈於支撐體，並進行乾燥而去除有機溶劑，以製造樹脂片之方法等。

塗佈方法係例如，可使用輥塗佈器、缺角輪塗佈器、凹版塗佈器、模縫塗佈器、桿塗佈器、模唇塗佈器、刮刀塗佈器、及擠壓塗佈器等公知方法來進行。前述乾燥係例如，可藉由在 60 至 200℃之乾燥機中加熱 1 至 60 分鐘的方法等來進行。

【0190】從防止在後面之步驟的有機溶劑之擴散的觀點而言，相對於樹脂層之總質量，殘存於樹脂層中之有機溶劑量較佳係設為 5 質量%以下。從提高處理性之觀點而言，樹脂層之厚度係以設為 1 至 50 μm 為較佳。

【0191】本發明之樹脂片係可使用來作為多層印刷配線板之絕緣層的製造用。

【0192】(預浸物)

在本發明中，預浸物係包含基材、及被含浸或塗佈於前述基材之硬化性樹脂組成物。預浸物之製造方法係只要為組合本發明之硬化性樹脂組成物與基材而製造預浸物之方法即可，並無特別限定。例如，藉由使本發明之硬化性樹脂組成物含浸或塗佈於基材之後，在 120 至 220℃之乾燥機中，乾燥約 2 至 15 分鐘之方法而使其半硬化(B 階段化)，以製造本發明之預浸物。此時，對基材之硬化性樹脂組成物的附著量，亦即，相對於半硬化後之預浸物的 100 質量份，硬化性樹脂組成物之含量(包含填充材。)係以 20 至 99 質量份之範圍為較佳。

【0193】 製造預浸物時所使用的基材係可使用被使用於各種印刷配線板材料之公知者。基材並無特別限定，但例如，可列舉玻璃纖維、石英等玻璃以外之無機纖維；聚醯亞胺、聚醯胺、聚酯等有機纖維；液晶聚酯等織布。基材之形狀係已知有織布、不織布、摩擦、切股氈、及表面氈等，可為此等任一者。基材係可 1 種類單獨或組合 2 種類以上而使用。在織布之中，從尺寸安定性之觀點而言，特別以施予超開纖處理或塞孔處理之織布為適合。從電性特性之面而言，液晶聚酯織布為較佳。基材之厚度並無特別限定，但若為積層板用途，以 0.01 至 0.2 mm 之範圍為較佳。

【0194】 (金屬箔張積層板)

在本發明中，貼金屬箔的積層板係具有: 包含由選自由本發明之樹脂片及預浸物所組成的群組中之至少 1 種的層、及配置於前述層之單面或兩面的金屬箔，且前述層為包含本發明之硬化性樹脂組成物的硬化物。使用預浸物之時，例如，可藉由對於前述之預浸物 1 片，或對於重疊複數片之預浸物者，在其單面或兩面配置銅或鋁等金屬箔，而進行積層成形來製作。在此所使用的金屬箔係只要為被使用於印刷配線板材料者即可，並無特別限定，但，以壓延銅箔及電解銅箔等銅

箔為較佳。金屬箔之厚度並無特別限定，但以 2 至 70 μm 為較佳，以 3 至 35 μm 為更佳。成形條件係可採用在通常之印刷配線板用積層板及多層板之製作時所使用的手法。例如，可使用多段擠出機、多段真空擠出機、連續成形機、或高壓釜成形機等，並在溫度 180 至 350℃、加熱時間 100 至 300 分鐘、面壓 20 至 100kg／cm^2 之條件進行積層成形以製造本發明之貼金屬箔的積層板。又，亦可藉由組合前述之預浸物、與另外製作之內層用的配線板而進行積層成形，以製作多層板。多層板之製造方法係例如，在前述之預浸物 1 片的兩面配置 35 μm 之銅箔，以前述條件經積層形成之後，形成內層電路，在該電路實施黑化處理而形成內層電路板。再者，可交互地 1 片一片地配置該內層電路板與前述之預浸物，再於最外層配置銅箔，以前述條件較佳係在真空下進行積層成形。如此方式，可製作多層板。

【0195】 貼金屬箔的積層板係進一步可藉由圖案形成，適合使用來作為印刷配線板。印刷配線板係可依據常用方法而製造，其製造方法並無特別限定。以下，表示印刷配線板之製造方法的一例。

首先，準備前述之貼金屬箔的積層板。其次，藉由在貼金屬箔的積層板之表面施予蝕刻處理而形成內層電路，製作內層基板。在該內層基板之內層電路表面依需要而施予用以提高接著強度之表面處理，然後，在其內層電路表面重疊所需要片數之前述預浸物。再者，在其外側積層外層電路用之金屬箔，進行加熱及加壓而進行一體成形。如此方式，製造多層之積層板，該多層之積層板係在內層電路與外層電路用的金屬箔之間，形成由基材、及硬化性樹脂組成物之硬化物所構成的絕緣層。然後，在該多層之積層板施予貫穿孔或通孔用之開孔加工後，在該

孔之壁面形成導通內層電路與外層電路用之金屬箔的鍍敷金屬皮膜。再者，在外層電路用之金屬箔施予蝕刻處理而形成外層電路，以製造印刷配線板。

【0196】 在前述之製造例所得到的印刷配線板係成為下列構成: 具有絕緣層、及形成於該絕緣層之單面或兩面的導體層，且絕緣層為包含本發明之硬化性樹脂組成物。例如，本發明之預浸物(基材及被含浸或塗佈於基材之本發明的硬化性樹脂組成物)、本發明之貼金屬箔的積層板的硬化性樹脂組成物之層(由本發明之硬化性樹脂組成物所構成的層)可設為構成包含本發明之硬化性樹脂組成物的絕緣層者。

【0197】 (多層印刷配線板)

在本發明中，多層印刷配線板係具有絕緣層、及形成於前述絕緣層之單面或兩面的導體層，且前述絕緣層為包含本發明之硬化性樹脂組成物。絕緣層係例如，可重疊 1 片以上之樹脂片硬化而得到。亦可使用本發明之預浸物取代本發明之樹脂片。本發明之多層印刷配線板係可依據常用方法來製造，其製造方法並無特別限定。以下，表示多層印刷配線板之製造方法的一例。

首先，準備前述之貼金屬箔的積層板。其次，藉由在貼金屬箔的積層板之表面施予蝕刻處理而形成內層電路，以製作內層基板。在該內層基板之內層電路表面，依需要而施予用以提高接著強度之表面處理，然後，在其內層電路表面重疊所需要片數之前述預浸物。再者，在其外側積層外層電路用之金屬箔，進行加熱及加壓而一體成形。如此方式，製造多層之積層板，該多層之積層板係在內層電路與外層電路用之金屬箔之間，形成由基材及硬化性樹脂組成物之硬化物所構成的絕緣層。然後，在該多層之積層板施予貫穿孔或通孔用之開孔加工後，在該

孔之壁面形成導通內層電路與外層電路用之金屬箔的鍍敷金屬皮膜。再者，在外層電路用之金屬箔施予蝕刻處理而形成外層電路，以製造印刷配線板。

【0198】在前述之製造例所得到的印刷配線板係成為下列構造: 具有絕緣層、及形成於該絕緣層之單面或兩面的導體層，且絕緣層為包含本發明之硬化性樹脂組成物。例如，本發明之預浸物(基材及被含浸或塗佈於基材之本發明的硬化性樹脂組成物)、本發明之貼金屬箔的積層板之硬化性樹脂組成物之層(由本發明之硬化性樹脂組成物所構成的層)可設為構成包含本發明之硬化性樹脂組成物的絕緣層者。

【0199】(封裝用材料)

在本發明中，封裝用材料係包含本發明之硬化性樹脂組成物。封裝用材料之製造方法一般係可適宜應用公知之方法，並無特別限定。例如，使用公知之混合機而混合本發明之硬化性樹脂組成物、與在封裝材料用途一般所使用的各種公知之添加劑或者溶劑等，以製造封裝用材料。又，混合之時的本發明之馬來醯亞胺化合物、各種添加劑、溶劑之添加方法係可適宜應用一般公知之方法，並無特別限定。

【0200】(纖維強化複合材料)

在本發明中，纖維強化複合材料係包含本發明之硬化性樹脂組成物、及強化纖維。強化纖維係可使用一般公知者，並無特別限定。例如，可列舉 E 玻璃、D 玻璃、L 玻璃、S 玻璃、T 玻璃、Q 玻璃、UN 玻璃、NE 玻璃、球狀玻璃等玻璃纖維；碳纖維；芳醯胺纖維；硼纖維；PBO 纖維；高強力聚乙烯纖維；氧化鋁纖維；碳化矽纖維。對於強化纖維之形態或排列並無特別限定，而可自織物、不織布、氈、針織物、組紐、單方向股、粗紗、及切股等適當選擇。又，亦可應用預

織物(使由強化纖維所構成的織物基布經積層者、或使此藉由針織線經縫合一體化者、或者立體織物或編組物等纖維構造物)作為強化纖維之形態。

【0201】此等纖維強化複合材料之製造方法係可適宜應用一般公知之方法，並無特別限定。例如，可列舉液態複材成型法(Liquid composite molding method)、樹脂膜浸漬法、絲捲繞法、手積法。此等中，屬於液態複合成型法之一的樹脂轉移成型法因可使金屬板、發泡芯材、蜂巢芯材等、預織物以外之原材料預先安置在成形模具內，可對應於各種之用途，故較佳係使用於以比較短時間大量生產形狀複雜的複合材料之情形。

【0202】(接著劑)

在本發明中，接著劑係包含本發明之硬化性樹脂組成物。接著劑之製造方法係可適宜應用一般公知之方法，並無特別限定。例如，可使用公知之混合機而混合本發明之硬化性樹脂組成物、與在接著劑用途一般所使用的各種公知之添加劑或者溶劑等，以製造接著劑。又，混合時之本發明的馬來醯亞胺化合物、各種添加劑、溶劑之添加方法係可適宜應用一般公知之方法，並無特別限定。

【0203】(半導體裝置)

在本發明中，半導體裝置係具有本發明之硬化性樹脂組成物。具體而言，係可藉由以下之方法進行製造。可在本發明之多層印刷配線板之導通處藉由封裝半導體晶片，製造半導體裝置。在此，所謂導通處係在多層印刷配線板中之傳達電性訊號之處，且其情形可為表面，亦可為埋入之處。又，半導體晶片係只要為以半導體作為材料之電性電路元件即可，並無無特別限定。

【0204】製造半導體裝置時之半導體晶片的封裝方法只要半導體晶片係有效地發揮功能即可，並無特別限定，但具體而言，係可列舉引線接合封裝方法、

覆晶封裝方法、以無凸塊增建層(BBUL)所進行的封裝方法、以異向性導電膜(ACF)所進行的封裝方法、及以非導電性膜(NCF)所進行的封裝方法等。

【0205】 又，藉由在半導體晶片或搭載半導體晶片之基板上形成包含本發明之硬化性樹脂組成物的絕緣層，亦可製造半導體裝置。搭載半導體晶片之基板的形狀係可為晶圓狀亦可為面板狀。形成後係可使用與前述之多層印刷配線板為相同之方法來進行製造。

[實施例]

【0206】 以下，依據實施例及比較例而更具體地說明本發明，但本發明係不限定於以下之實施例。合成例 3、4 係參照專利文獻 4，合成例 5、6 係參照專利文獻 6。又，本文中「份」及「%」係分別表示「重量份」及「重量%」。

合成例 1、2 之 GPC(凝膠滲透層析法)測定條件係如以下。

- 機種：GPC　TOSOH　HLC-8220GPC
- 管柱：Super　HZM-N
- 溶離液：THF(四氫呋喃)；0.35ml／分鐘、40℃
- 檢測器：RI(示差折射計)
- 分子量標準：聚苯乙烯

【0207】 ＜馬來醯亞胺樹脂(A)之合成＞

[合成例 1(A-1)]

在裝備塗敷有鐵氟龍(註冊商標)之攪拌棒的 500ml 之圓底燒瓶中，投入 110g 之甲苯與 36g 之 N-甲基吡咯啶酮，其次，加入 PRIAMINE 1074(CRODA JAPAN 股份有限公司製)之 85.6g(0.16mol)，然後，徐緩地加入無水甲烷磺酸 15.4g (0.16mol)，形成鹽。攪拌約 10 分鐘並混合，然後，將 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐

(24.5g、0.08mol)徐緩地加入於經攪拌之混合物中。使 DEAN-STARK 捕集器與冷凝器安裝於燒瓶。使混合物加熱回流 6 小時，形成胺末端之二醯亞胺。至此時為止可得到來自該縮合之生成水的理論量。反應混合物係被冷卻至室溫以下，在燒瓶中加入馬來酸酐之 18.8g(0.19mol)。混合物係再回流 8 小時，獲得被期待之量的生成水。冷卻至室溫之後，再於燒瓶中加入甲苯 200ml。其次，以水(100ml×3)洗淨所稀釋的有機層，去除鹽或未反應之原料。在此之後，在真空下去除溶劑，獲得琥珀色蠟狀之馬來醯亞胺樹脂(A-1)108g(收率 90%、Mw=3,600)。

【0208】 [合成例 2(A-2)]

在裝備塗敷有鐵氟龍(註冊商標)之攪拌棒的 500ml 之圓底燒瓶中，投入 100g 之甲苯與 33g 之 N-甲基吡咯啶酮。其次，加入 PRIAMINE 1075(CRODA JAPAN 股份有限公司製)之 80.2g(0.16mol)，然後，徐緩地加入無水甲烷磺酸 14.4g(0.16mol)，形成鹽。攪拌約 10 分鐘並混合，然後，將 4-(2,5-二氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐(22.5g、0.08mol)徐緩地加入於經攪拌之混合物中。使 DEAN-STARK 捕集器與冷凝器安裝於燒瓶。使混合物加熱回流 6 小時，形成胺末端之二醯亞胺。至此時為止可得到來自該縮合之生成水的理論量。反應混合物係被冷卻至室溫以下，在燒瓶中加入馬來酸酐之 17.6g(0.19mol)。混合物係再回流 8 小時，獲得被期待之量的生成水。冷卻至室溫之後，再於燒瓶中加入甲苯 200ml。其次，以水(100ml×3)洗淨所稀釋的有機層，去除鹽或未反應之原料。在此之後，在真空下去除溶劑，獲得暗琥珀色液狀之馬來醯亞胺樹脂(A-2)104g(收率 93%、Mw=3,700)。

【0209】 合成例 3 至 6 之各種測定條件係如以下。

・軟化點：以依據 JIS　K-7234 之方法測定

・酸價：以依據 JIS　K-0700：1992 之方法測定

・GPC(凝膠滲透層析法)分析

管柱：SHODEXGPC　KF-601(2 根)、KF-602、KF-602.5、KF-603

流速：0.5ml／min.

管柱溫度：40℃

使用溶劑：THF(四氫呋喃)

檢出器：RI(示差折射檢測器)

・HPLC(高速液體層析法)分析

管柱：InertsilODS-2

流速：1.0ml／min.

管柱溫度：40℃

使用溶劑：乙腈/水

檢測器：光二極體陣列(200nm)

【0210】[合成例 3]

在安裝有溫度計、冷卻管、DEAN-STARK 共沸蒸餾捕集器、攪拌機之燒瓶中裝填苯胺 279 份、甲苯 100 份、間-二(α-羥基異丙基)苯 146 份、與活性白土 50 份，一邊餾去水、甲苯，一邊在系統內歷經 6 小時升溫至 170℃，以該溫度進行反應 13 小時。在此之後，冷卻至室溫，加入甲苯 230 份，藉由過濾去除活性白土。然後，以旋轉蒸發器從油層在加熱減壓下餾去過剩之苯胺與甲苯，藉此，獲得前述(9)所示之芳香族胺樹脂(A1)241 份。芳香族胺樹脂(a1)之胺當量為 179g／eq、軟化點為 46.5℃。藉由 GPC 分析(RI)，n＝1 體為 73%，以 HPLC 分析所

得到的 n＝1 體中之 1,3-雙(對胺基異丙苯基)苯為 49%，故芳香族胺樹脂中之 1,3-雙(對胺基異丙苯基)苯為 36%。

【0211】[合成例 4(B-1)]

在安裝有溫度計、冷卻管、DEAN-STARK 共沸蒸餾捕集器、攪拌機之燒瓶中裝填馬來酸酐 147 份、甲苯 300 份、甲烷磺酸 4 份，形成為加熱回流狀態。其次，使芳香族胺樹脂(a1)197 份溶解於 N-甲基-2-吡咯啶酮 95 份與甲苯 100 份而成之樹脂溶液，一邊保持回流狀態，一邊歷經 3 小時而滴下。在此之際，以回流條件進行共沸起來之縮合水與甲苯在 DEAN-STARK 共沸蒸餾捕集器內經冷卻/分液之後，屬於有機層之甲苯係返回至系統內，水係排出系統外。在樹脂溶液之滴下終止後，保持回流狀態，一邊進行脫水操作，一邊進行反應 6 小時。

反應終止後，重複水洗 4 次，去除甲烷磺酸及過剩之馬來酸酐，在 70℃以下之加熱減壓下藉由甲苯與水之共沸，從系統內去除水。然後，加入甲烷磺酸 2 份，以加熱回流狀態進行反應 2 小時。反應終止後，重複水洗 4 次直至水洗水成為中性為止之後，在 70℃以下之加熱減壓下藉由甲苯與水之共沸，從系統內去除水之後，藉由在加熱減壓下完全餾去甲苯，獲得前述式(10)所示之馬來醯亞胺樹脂(B-1)。所得到的馬來醯亞胺樹脂(B-1)之軟化點為 100℃，酸價為 9mgKOH／g。

【0212】[合成例 5]

在安裝有溫度計、冷卻管、DEAN-STARK 共沸蒸餾捕集器、攪拌機之燒瓶中裝填 2-乙基苯胺 290 份、甲苯 120 份、間二(α-羥基異丙基)苯 117 份、活性白土 24 份，一邊餾去水、甲苯一邊以 140℃反應 8 小時，以 170℃反應 16 小時。在此之後，冷卻至室溫，加入甲苯 320 份，藉由過濾去除活性白土。然後，以旋

轉蒸發器從油層在加熱減壓下餾去過剩之 2-乙基苯胺與甲苯，藉此，獲得前述(9)所示之芳香族胺樹脂(a2)222 份。芳香族胺樹脂之胺當量為 201g／eq，且為室溫。藉由 GPC 分析(RI)，n＝1 體為 89%。

【0213】[合成例 6(B-2)]

在安裝有溫度計、冷卻管、DEAN-STARK 共沸蒸餾捕集器、攪拌機之燒瓶中裝填馬來酸酐 147 份、甲苯 300 份、甲烷磺酸 4 份，形成為加熱回流狀態。其次，使合成例 5 製作出的芳香族胺樹脂(a2)201 份溶解於甲苯 140 份而成之樹脂溶液，一邊保持回流狀態一邊歷經 7 小時而滴下。在此之際，以回流條件進行共沸起來之縮合水與甲苯在 DEAN-STARK 共沸蒸餾捕集器內經冷卻/分液之後，屬於有機層之甲苯係返回至系統內，水係排出系統外。在樹脂溶液之滴下終止後，保持回流狀態，一邊進行脫水操作，一邊進行反應 6 小時。

反應終止後，重複水洗 4 次，而去除甲烷磺酸及過剩之馬來酸酐，在 70℃以下之加熱減壓下藉由甲苯與水之共沸，從系統內去除水。然後，加入甲烷磺酸 2 份，以加熱回流狀態進行反應 4 小時。反應終止後，重複水洗 3 次直至水洗水成為中性為止之後，在 70℃以下之加熱減壓下藉由甲苯與水之共沸，從系統內去除水之後，藉由在加熱減壓下完全餾去甲苯，獲得前述式(10)所示之馬來醯亞胺樹脂(B-2)。所得到的馬來醯亞胺樹脂(B-2)之軟化點為 93℃，酸價為 9mgKOH／g。藉由 GPC 分析(RI)，n＝1 體為 87%。

【0214】[合成例 7(C-2)]

在安裝有溫度計、冷卻管、攪拌機之燒瓶中加入 XD-1000(日本化藥股份有限公司製、軟化點 74.8℃、環氧基當量 255g／eq.)225g、丙烯酸 72.1g、作為觸

媒之三苯基膦 3g、作為溶劑之丙二醇單甲基醚單乙酸酯以使固體成分含量成為80%，在 100℃反應 24 小時，獲得屬於反應中間體之環氧基羧酸酯化合物溶液。

繼而，在所得到的反應性環氧基羧酸酯化合物溶液中，置入作為多質子酸酐之 1,2,3,6-四氫酞酸酐(THPA)(商品名：RIKACID TH、新日本理化股份有限公司製)140g，加入丙二醇單甲基醚單乙酸酯作為溶劑以使固體成分含量成為 65%，以 100℃反應 6 小時，獲得反應性聚羧酸化合物(C-2)。所得到的反應性聚羧酸化合物(C-2)之固體成分酸價(AV：mgKOH／g)為 110。

【0215】〔實施例 1 至 5〕

＜硬化性樹脂組成物及樹脂膜之製作＞

以表 1 所示的組成調配下述所示的各成分，調製實施例 1 至 5 之硬化性樹脂組成物。使用薄塗器，在經加熱至 60℃之加熱板上，在 12 μm 之超低租度電解銅箔(CF-T4X-SV(商品名)、福田金屬箔粉工業股份有限公司製)之上塗佈上述硬化性樹脂組成物，使用烘箱進行 120℃、30 分鐘之加熱處理，製作厚度 100 μm 之 B 階段狀態的樹脂膜。

在此之後，在所得到的 B 階段狀態之樹脂膜上使用積層機再貼合 12 μm 之超低租度電解銅箔(CF-T4X-SV(商品名)、福田金屬箔粉工業股份有限公司製)，在 220℃加溫 2 小時，並使熱硬化終止。

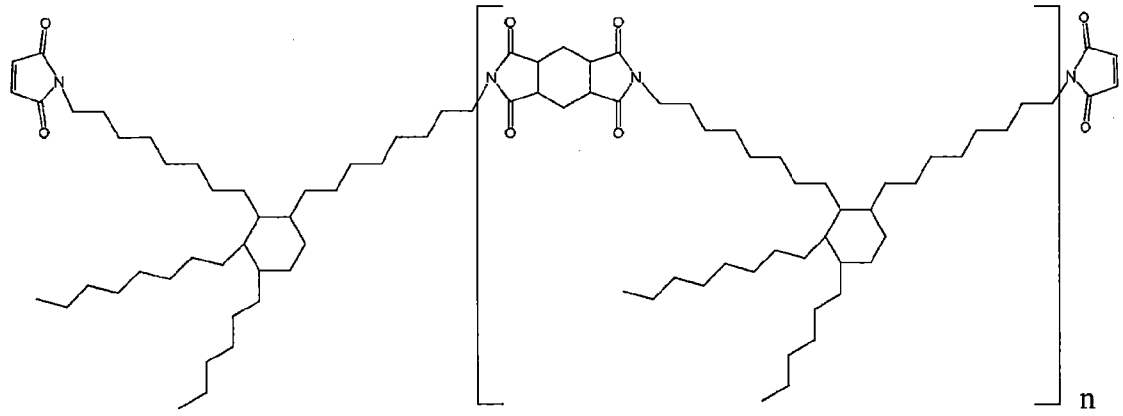
對於實施例 4 係在 B 階段狀態之樹脂膜上以超高壓水銀灯(USHIO 電機股份有限公司製：USH-500BY1)曝光 100mJ／cm^2(照射強度 10mW／cm^2、10 秒鐘)之後，使用積層機貼合 12 μm 之超低租度電解銅箔(CF-T4X-SV(商品名)、福田金屬箔粉工業股份有限公司製)，在 220℃加溫 2 小時，並使熱硬化終止。

【0216】＜(A)馬來醯亞胺樹脂＞

(A-1)式(2)所示之馬來醯亞胺樹脂

合成例 1 之馬來醯亞胺樹脂(A-1)(下述式(20)所示之化合物，在 25℃為高黏度液體)

【0217】

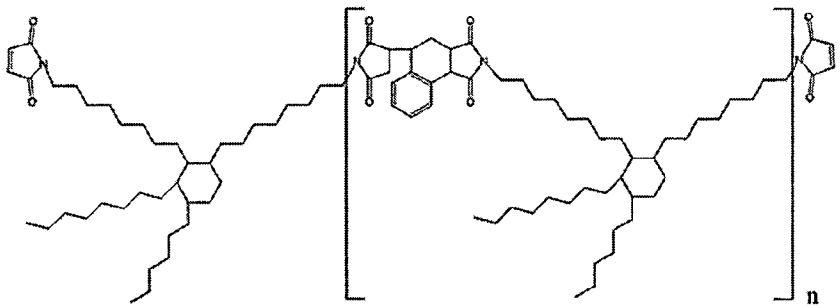


(20)

【0218】 (A-2)式(2)所示之馬來醯亞胺樹脂

合成例 2 之馬來醯亞胺樹脂(A-2)(下述式(21)所示之化合物，在 25℃為高黏度液體)

【0219】



(21)

【0220】 <(B)馬來醯亞胺樹脂>

(B-1)式(10)所示之馬來醯亞胺樹脂。(式(10)中之 R 為氫原子)

合成例 4 之馬來醯亞胺樹脂(B-1)

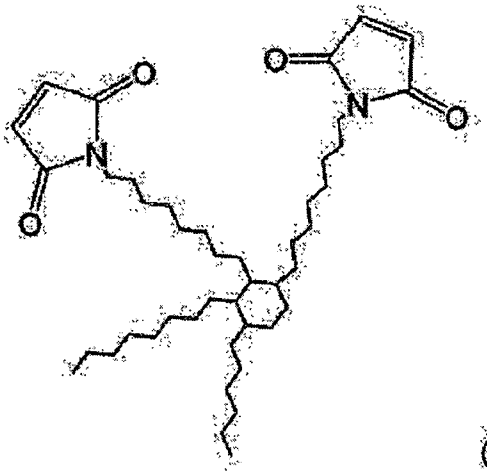
(B-2)式(10)所示之馬來醯亞胺樹脂。(式(10)中之 R 為乙基)

合成例 6 之馬來醯亞胺樹脂(B-2)

【0221】 <(C)熱硬化樹脂>

(C-1)BMI-689(下述式(22)所示之化合物，DESIGNER MOLECURES Inc.製，在 25℃為液狀)

【0222】

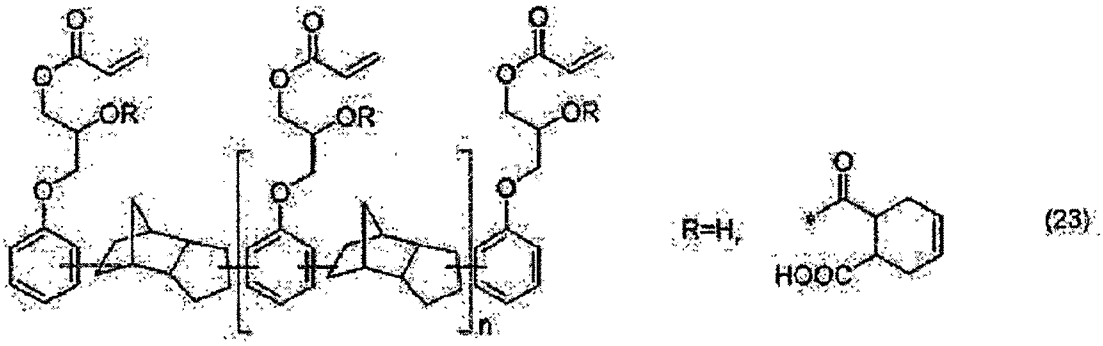


(22)

【0223】 (C-2)下述式(23)所示之化合物

合成例 7 之化合物(C-2)

【0224】



(23)

【0225】 <(D)硬化促進劑>

(D-1)過氧化異丙苯基 D(二異丙苯基過氧化物(日本油脂股份有限公司製)

(D-2)2-乙基-4-甲基咪唑(四國化成股份有限公司製)

【0226】 <(E)光聚合起始劑>

(E-1)乙酮，1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]-，1-(O-乙醯基肟)(BASF JAPAN製、「IRGACURE OXE-02」)

【0227】 <銅箔積層體之製作>

使藉由蝕刻經剝離之樹脂膜、與2片銅箔(CF-T4X-SV(商品名)、福田金屬箔粉工業股份有限公司製)以銅箔之鏡面與樹脂膜為相向之方式進行積層，以熱壓機在220℃、1.0 MPa、2小時之條件進行熱壓接，獲得銅箔、樹脂膜之硬化物、銅箔依序積層而成的銅箔積層體。

【0228】 <特性評估>

對於所製作之硬化性樹脂組成物及銅箔積層體，測定下述之各種特性。結果表示於表1中。

【0229】 [相溶性]

所謂目視之相溶性係指調配成分(A)至(D)，並以目視觀察經攪拌之後的硬化性樹脂組成物的狀態。相溶性為良好時，指無析出物等，且可對基材塗佈等，相溶性差時，指有析出物等，且對基材之塗佈等有困難。

(評估基準)

○：無析出物

x：有析出物

【0230】 [霧度值]

霧度係依據JIS K7136，使硬化性樹脂組成物投入於光程長10 mm之四方形格室中，藉由在25℃之條件以色彩/濁度同時測定器(日本電色製、COH400)對硬化性樹脂組成物照射光而顯示經穿透的光線之全量的全光線穿透率(Tt)、及藉由

片材而被擴散之經穿透的擴散光線穿透率(Td)之比，以下述計算式(1)求出。前述全光線穿透率(Tt)係與入射光同軸直接穿透的平行光線穿透率(Tp)與擴散光線穿透率(Td)之和。

霧度(H)＝Td／Tt×100 ・・・(1)

使藉此所得到的硬化性樹脂組成物之霧度分開成 4 段階而進行評估。

◎：霧度為未達 30

○：霧度為 30 以上、且未達 50

△：霧度為 50 以上、且未達 70

×：霧度為 70 以上

【0231】 [介電特性]

藉由蝕刻去除銅箔積層體之兩面的銅箔，在 130℃乾燥 30 分鐘之後，切割樹脂膜之硬化物而製作 10 cm×5 cm 之試驗片。對於所得到的試驗片，以空洞共振器法介電率測定裝置(AET 股份有限公司製)，測定在 10 GHz 之比介電率及介電正切。測定後，使試驗片浸漬於水中 24 小時而吸水後，從水取出並拭去水分，在 25℃20%之環境中放置一日之後，再測定在 10GHz 之比介電率及介電正切。

【0232】 [拉伸彈性係數]

藉由蝕刻去除銅箔積層體之兩面的銅箔，在 130℃乾燥 30 分鐘之後，切割樹脂膜之硬化物而製作 6 cm×5 mm 之試驗片。對於所得到的試驗片，以拉伸試驗機(商品名「RTG-1201」A&D 股份有限公司製)，在 25℃以 5 mm／min 之速度測定拉伸彈性係數與伸度。

【0233】 [耐熱性]

藉由蝕刻去除銅箔積層體之兩面的銅箔，在 130℃乾燥 30 分鐘之後，使樹脂膜之硬化物切出成 4 mm 見方，在測定用之盤子上量取 1.0 至 5.0 mg，以空氣流量 100 mL／sec、昇溫速度 10℃／min 之條件測定 5%重量減少率(Td5)。測定裝置係使用 TGA／DSC1(METTLER　TOLEDO 製)。

[玻璃轉移溫度]

藉由蝕刻去除銅箔積層體之兩面的銅箔，在 130℃乾燥 30 分鐘之後，切割樹脂膜之硬化物而製作 5 cm×5 mm 之試驗片。對於所得到的試驗片，藉由動態黏彈性試驗機(DMA：商品名「RSA-G2」、TA Instruments 製))進行測定，求出 tanδ 為最大值時之溫度作為玻璃轉移溫度。再者，從相溶性之觀點驗證 tanδ 尖峰波形，計數尖峰之數。

【0234】 [吸水率]

藉由蝕刻去除銅箔積層體之兩面的銅箔，在 130℃乾燥 30 分鐘之後，切割樹脂膜之硬化物而製作 10 cm×5 mm 之試驗片。使所得到的試驗片浸漬於 24 小時水而吸水後，從水取出並拭去水分之後，以試驗片之重量增加率作為吸水率。

【0235】 [HAST 耐性]

使硬化性樹脂組成物藉由網版印刷法塗佈於形成有 L／S＝100 μm／100 μm 之梳型圖案的 ESPANEX M 系列(新日鐵化學製：基材醯亞胺厚度 25 μm Cu 厚度 18 μm)上成為 25 μm 之厚度，以 120℃之熱風乾燥器乾燥塗膜 60 分鐘。然後，使 AFLEX(Grade：25N　NT)(AGC 股份有限公司製)被覆於樹脂面，藉由在 220℃加熱 2 小時，獲得 HAST 評估用之試驗基板。使所得到的基板之電極部分以焊料進行配線連接，放置於 130℃、85%RH 之環境下，施加 100V 之電壓，測定電阻值成為 $1\times10^{8}\Omega$ 以下為至止之時間。

對於實施例 4 係在溶劑乾燥後，以超高壓水銀灯(USHIO 電機股份有限公司製：USH-500BY1)曝光 100mJ／cm^2(照射強度 10mW／cm^2、10 秒鐘)之後，使用積層機貼合 AFLEX(Grade：25N　NT)(AGC 股份有限公司製)，在 220℃加溫 2 小時並使熱硬化終止。

○‥100 小時以上

△‥比 20 小時更長且未達 100 小時

×‥20 小時以下

【0236】[表1]

成分	材料	實施例				
		1	2	3	4	5
(A) 馬來醯亞胺樹脂	A-1	88		57	46	46
	A-2		80			
(B) 馬來醯亞胺樹脂	B-1	10	20	40	8	
	B-2					8
(C) 熱硬化樹脂	C-1	2		3		
	C-2				42	42
(D) 硬化促進劑	D-1	1	1		1	1
	D-2			1		
(E) 光聚合起始劑	OXE-02				0.5	0.5
溶劑	甲苯	30	30	30		
	丙二醇單甲基醚單乙酸酯				34	34
合計		131	131	131	131.5	131.5
液相溶性	目視	○	○	○	○	○
	霧度值	◎	◎	◎	◎	◎
介電特性	介電率 Dk	2.3	2.3	2.4	2.7	2.6
	介電正切 Df	0.0013	0.0013	0.0015	0.0068	0.0071
	吸水後介電率 Dk	2.3	2.4	2.5	2.8	2.7
	吸水後介電正切 Df	0.0014	0.0014	0.0019	0.0073	0.0075
機械特性	拉伸彈性係數 (MPa)	132	189	420	284	274
	破裂點拉伸度 (%)	120	113	84	115	100
接著強度	90° 剝離(kN/m)	1	1.2	1.2	0.9	0.9
熱特性	Tg (℃)	63	70	95	134	130
		1尖峰	1尖峰	1尖峰	1尖峰	1尖峰
	5%重量減少溫度 (Td5)	401	405	420	389	388
	耐焊接性	○	○	○	○	○
絕緣可靠性	吸水率 (%)	0.02	0.03	0.04	0.11	0.11
	耐HAST	○	○	○	○	○

【0237】 從表 1 所示之結果明顯可知，實施例 1 至 5 之硬化性樹脂組成物係與基材具有良好的接著性，其硬化物之特性係可確認出具有低介電特性、低彈性係數、高耐熱性、低吸水率。因此，可將本發明之硬化性樹脂組成物使用於例如，感光性膜、附支撐體的感光性膜、預浸物、樹脂片、電路基板(積層板用途、多層印刷配線板用途等)、阻焊劑、底部填充劑、黏晶材、半導體封裝材、填孔樹脂、構件埋入樹脂、纖維強化複合材料等用途。藉此，可使印刷基板等積層板、及、半導體裝置等電子構件的特性急遽地提升。

【0238】 參照特定之態樣而詳細說明本發明，但不脫離本發明之精神與範圍，可為各種的變更及修正係發明所屬技術領域者明確可知的。

又，本案係依據 2021 年 3 月 30 日所申請之日本專利申請案(日本特願 2021-056834)，藉由引用而援引其全部內容。又，在此應被引用之全部的內容係整體被摘入。

【發明申請專利範圍】

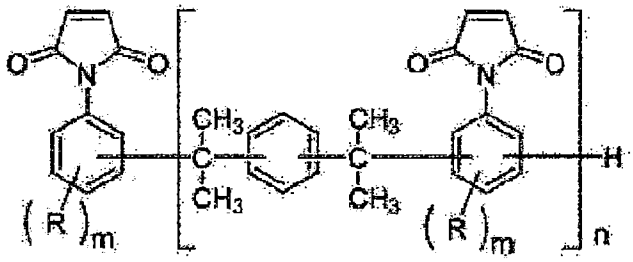
【請求項1】 一種硬化性樹脂組成物，係包含:

具有環狀醯亞胺鍵結之馬來醯亞胺樹脂(A)，該環狀醯亞胺鍵結係使衍生自二聚體酸之二胺(a-1)、四羧酸二酐(a-2)、與馬來酸酐反應所得到者；

下述式(1)所示之馬來醯亞胺樹脂(B)；以及

硬化促進劑(D)；且，

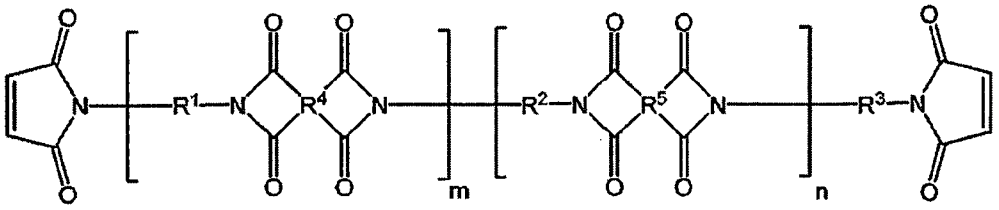
成分(A)、(B)及(D)為相溶者；



(1)

式(1)中，存在複數個之 R 係分別獨立地表示氫原子、或碳數 1 至 5 之烷基；m 係表示 0 至 3 之整數；n 係重複數，其平均值係 $1<n<5$。

【請求項2】 如請求項 1 所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(A)為下述式(2)所示者；

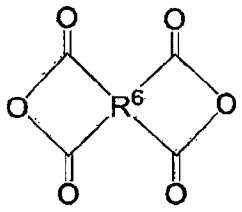


(2)

式(2)中，R^1 係表示源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)，R^2 係表示源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)以外之 2 價有機基(b)，R^3 係表示選自由源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)、及源自於二聚體酸的 2 價烴基(a)以外之 2 價有機基(b)所組成的群組中之任一種，將 R^4 及 R^5 之總量設為 100 莫耳%時，R^4 及 R^5 係分別獨立地含有 5 至

95莫耳%之選自具有單環式或縮合多環式之脂環構造的碳數6至40之4價有機基、具有單環式之脂環構造的有機基直接或隔著交聯構造相互連結而成的碳數4至40之4價有機基、及具有脂環構造與芳香環兩者之具有半脂環構造的碳數4至40之4價有機基中之1種以上的有機基；m係1至30之整數，n係0至30之整數，m為2以上時，複數個R^4及R^5係可分別為相同，亦可為相異，n為2以上時，複數個R^2及R^5係分別可為相同，亦可為相異。

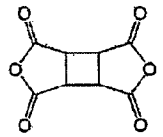
【請求項3】 如請求項1或2所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(a-2)為下述式(3-a)所示者，

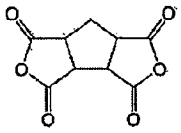


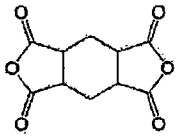
(3-a)

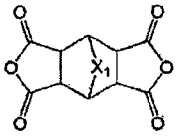
式(3-a)中，R^6為包含烴環之碳數4至40的4價有機基，該有機基亦可包含芳香族環。

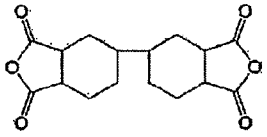
【請求項4】 如請求項3所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(a-2)為選自由下述式(4-1a)至(4-11a)所組成的群組中者，

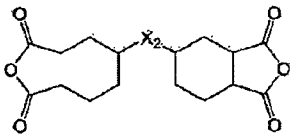

(4-1a)

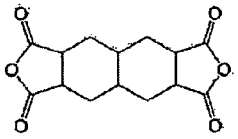

(4-2a)

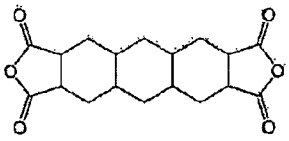

(4-3a)

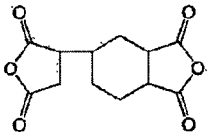

(4-4a)

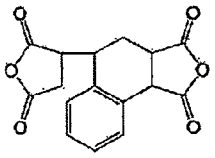

(4-5a)

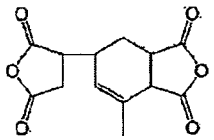

(4-6a)


(4-7a)


(4-8a)


(4-9a)


(4-10a)

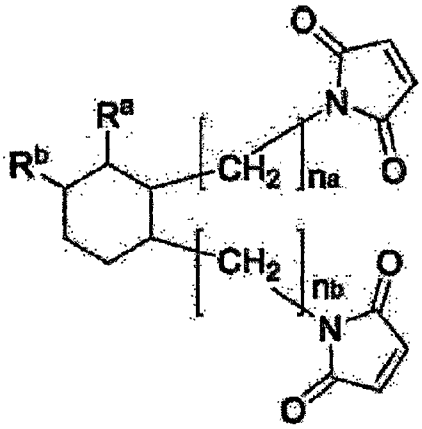

(4-11a)

在式(4-4a)中，X_1係直接鍵結、氧原子、硫原子、磺醯基或者碳數1至3之2價有機基，在式(4-6a)中，X_2係直接鍵結、氧原子、硫原子、磺醯基、碳數1至3之2價有機基或伸芳基。

【請求項5】 如請求項1至4中任一項所述之硬化性樹脂組成物，係更包含成分(A)及成分(B)以外之熱硬化樹脂(C)，且成分(A)至(D)為相溶者。

【請求項6】 如請求項5所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(C)為選自由前述成分(A)及成分(B)以外之馬來醯亞胺化合物、氰酸酯化合物、酚樹脂、環氧樹脂、氧雜環丁烷樹脂、苯并噁嗪化合物、碳二醯亞胺化合物、及具有乙烯性不飽和基之化合物所組成的群組中之1種以上。

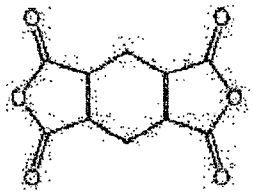
【請求項7】 如請求項5或6所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(C)為下述式(5)所示之化合物，



(5)

式(5)中，R^a、R^b係分別獨立地為碳數 1 至 16 之直鏈狀或者分枝狀之烷基、或碳數 1 至 16 之直鏈狀或者分枝狀之烯基，na 係表示 1 至 16 之數，nb 係表示 1 至 16 之數，na 與 nb 可為相同，亦可為相異。

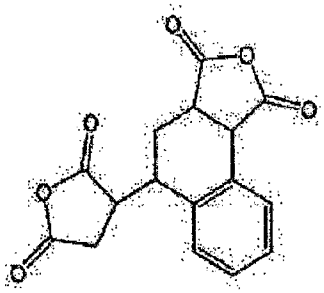
【請求項8】 如請求項1至7中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(a-2)為下述式(6)所示之化合物，



(6)

。

【請求項9】 如請求項1至7中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(a-2)為下述式(7)所示之化合物，



(7)

。

【請求項10】 如請求項 1 至 9 中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述成分(D)係包含選自熱自由基聚合起始劑、及咪唑化合物之至少 1 種。

【請求項11】如請求項 10 所述之硬化性樹脂組成物，其中，前述熱自由基聚合起始劑為有機過氧化物。

【請求項12】如請求項 1 至 11 中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，在硬化性樹脂組成物總量中，前述成分(A)之含量為 30 重量%以上且未達 95 重量%，前述成分(B)之含量為 3 重量%以上且未達 60 重量%，且前述成分(A)之含量為大於前述成分(B)。

【請求項13】如請求項 1 至 12 中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其依據 JIS K7136 而測定出之在光程長 10 mm 的霧度值為未達 50。

【請求項14】一種樹脂片，係包含請求項 1 至 13 中任一項所述之硬化性樹脂組成物。

【請求項15】一種硬化物，係使請求項 1 至 13 中任一項所述之硬化性樹脂組成物硬化而成者。

【請求項16】一種半導體元件及半導體基板，係具備請求項 15 所述之硬化物作為選自由表面保護膜、層間絕緣膜、再配線層之絕緣膜、及底部填充劑所組成的群組中之至少一種。