

(21)申請案號：098132115

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08G59/20 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08J7/12 (2006.01)

C23C18/31 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/24

日本

2008-244555

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：後藤信弘 GOTO, NOBUHIRO (JP)；瓶子克 HEISHI, MASARU (JP)；村上淳之介 MURAKAMI, JUNNOSUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

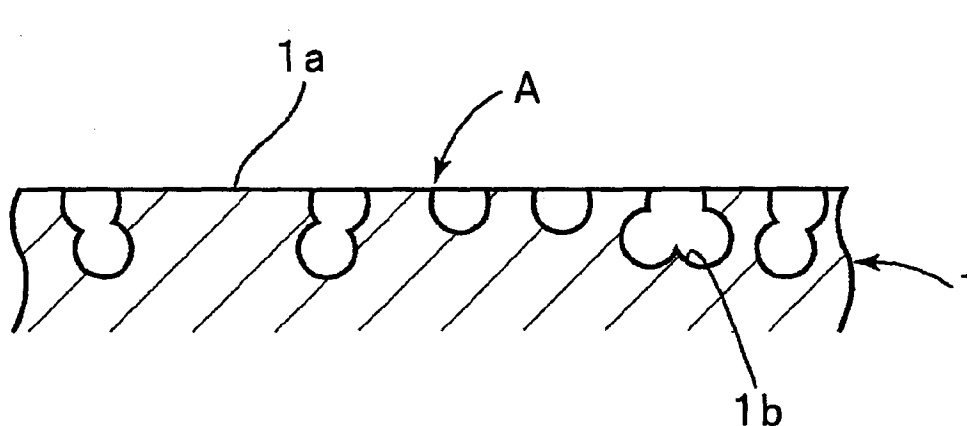
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 62 頁

(54)名稱

樹脂組合物、硬化體及積層體

(57)摘要

本發明提供一種樹脂組合物、及使用該樹脂組合物之硬化體，其可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度，且可提高硬化體與金屬層之接著強度。本發明之樹脂組合物含有環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、以及藉由矽烷偶合劑對二氧化矽粒子實施表面處理而得到之二氧化矽成分(C)。二氧化矽成分(C)含有粒徑為 0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分(C1)。於二氧化矽成分(C)100 體積%之中，二氧化矽成分(C1)之含量為 30~100 體積%之範圍內。於上述樹脂組合物 100 體積%之中，二氧化矽成分(C)之含量為 11~68 體積%之範圍內。硬化體 1 係藉由對使上述樹脂組合物反應而得之反應物進行粗化處理而獲得。硬化體 1 之經粗化處理之表面的算術平均粗糙度 Ra 為 0.3 μm 以下，且十點平均粗糙度 Rz 為 3.0 μm 以下。



1：硬化體

1a：上面

1b：孔

(21)申請案號：098132115

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C08G59/20 (2006.01)

C08G59/40 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08J7/12 (2006.01)

C23C18/31 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/24

日本

2008-244555

(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：後藤信弘 GOTO, NOBUHIRO (JP)；瓶子克 HEISHI, MASARU (JP)；村上淳之介 MURAKAMI, JUNNOSUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

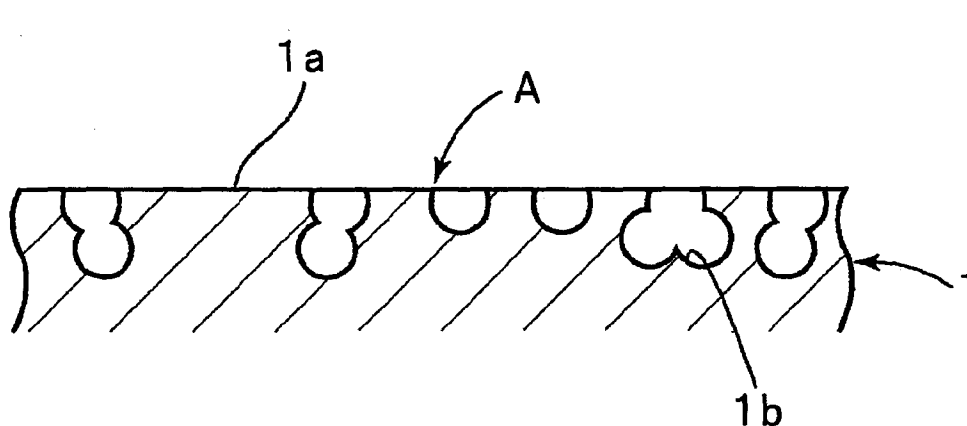
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 62 頁

(54)名稱

樹脂組合物、硬化體及積層體

(57)摘要

本發明提供一種樹脂組合物、及使用該樹脂組合物之硬化體，其可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度，且可提高硬化體與金屬層之接著強度。本發明之樹脂組合物含有環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、以及藉由矽烷偶合劑對二氧化矽粒子實施表面處理而得到之二氧化矽成分(C)。二氧化矽成分(C)含有粒徑為 0.2~1.0 μ m 之二氧化矽成分(C1)。於二氧化矽成分(C)100 體積%之中，二氧化矽成分(C1)之含量為 30~100 體積%之範圍內。於上述樹脂組合物 100 體積%之中，二氧化矽成分(C)之含量為 11~68 體積%之範圍內。硬化體 1 係藉由對使上述樹脂組合物反應而得之反應物進行粗化處理而獲得。硬化體 1 之經粗化處理之表面的算術平均粗糙度 Ra 為 0.3 μ m 以下，且十點平均粗糙度 Rz 為 3.0 μ m 以下。



1：硬化體

1a：上面

1b：孔

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種含有環氧樹脂、硬化劑及二氧化矽成分之樹脂組合物，更詳細而言，本發明係關於例如用以獲得表面形成有鍍銅層等之硬化體之樹脂組合物、以及使用該樹脂組合物之硬化體及積層體。

【先前技術】

先前，為了形成多層基板或半導體裝置等而使用各種熱硬化性樹脂組合物。

例如於下述專利文獻1中，揭示有一種環氧樹脂組合物，其係含有雙酚A型環氧樹脂、分子中具有磷雜菲類結構之改質苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、分子中含有三吡環之苯酚酚醛清漆硬化劑、以及無機填充材料。其中記載，於環氧樹脂組合物100質量%之中，無機填充材料之含量較好的是10~50質量%左右。進而記載，較好的是平均粒徑為1 μm 以下之無機填充材料，特別好的是平均粒徑為0.5 μm 以下之無機填充材料。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2008-074929號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，於專利文獻1中，存在經粗化處理之樹脂絕緣層之表面的表面粗糙度無法達到足夠小之情形。進而，藉由

鍍敷處理而在樹脂絕緣層之表面形成金屬層時，有時樹脂絕緣層與金屬層之接著強度較低。

本發明之目的在於提供一種樹脂組合物、以及使用該樹脂組合物之硬化體及積層體，其可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度，進而於在經粗化處理之硬化體表面形成有金屬層時，可提高硬化體與金屬層之接著強度。

[解決問題之技術手段]

根據本發明，提供一種樹脂組合物，其係含有環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、以及藉由矽烷偶合劑對二氧化矽粒子實施表面處理而得到之二氧化矽成分(C)，且上述二氧化矽成分(C)含有粒徑為 $0.2\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽成分(C1)，於上述二氧化矽成分(C)100體積%之中，上述二氧化矽成分(C1)之含量為30~100體積%之範圍內，於樹脂組合物100體積%之中，上述二氧化矽成分(C)之含量為11~68體積%之範圍內。

於本發明之樹脂組合物之某一特定態樣中，於上述二氧化矽成分(C)100體積%之中，上述二氧化矽成分(C1)之含量為65~100體積%之範圍內。

於本發明之樹脂組合物之又一特定態樣中，上述二氧化矽成分(C)不含粒徑超過 $1.0\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽成分(C2)、或者進而含有該二氧化矽成分(C2)，且於上述二氧化矽成分(C)100體積%之中，上述二氧化矽成分(C2)之含量為0~15體積%之範圍內。

於本發明之樹脂組合物之又一特定態樣中，上述二氧化矽成分(C)不含粒徑未達 $0.2\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽成分(C3)、或者

進而含有該二氧化矽成分(C3)，且於上述二氧化矽成分(C)100體積%之中，上述二氧化矽成分(C3)之含量為0~50體積%之範圍內。

於本發明之樹脂組合物之又一特定態樣中，上述二氧化矽成分(C)之最大粒徑為5 μm 以下。

於本發明之樹脂組合物之又一特定態樣中，上述二氧化矽成分(C)係對上述二氧化矽粒子100重量份利用上述矽烷偶合劑0.5~4.0重量份實施表面處理之二氧化矽成分。

於本發明之樹脂組合物之又一特定態樣中，上述環氧樹脂(A)係包含選自由具有萘結構之環氧樹脂、具有二環戊二烯結構之環氧樹脂、具有聯苯結構之環氧樹脂、具有蒽結構之環氧樹脂、具有三吡啶骨架之環氧樹脂、具有雙酚A結構之環氧樹脂及具有雙酚F結構之環氧樹脂所組成群中的至少一種。

於本發明之樹脂組合物之又一特定態樣中，上述硬化劑(B)為選自由具有萘結構之酚化合物、具有二環戊二烯結構之酚化合物、具有聯苯結構之酚化合物、具有胺基三吡啶結構之酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中之至少一種。

於本發明之樹脂組合物之又一特定態樣中，係相對於上述環氧樹脂(A)及上述硬化劑(B)之合計100重量份，進而於0.01~3重量份之範圍內含有咪唑矽烷化合物。

本發明之硬化體系對藉由使根據本發明而構成之樹脂組合物反應所獲得之反應物進行粗化處理而獲得者，並且經

粗化處理之表面之算術平均粗糙度Ra為0.3 μm 以下，且十點平均粗糙度Rz為3.0 μm 以下。

於本發明之硬化體之某一特定態樣中，係於50~80°C下對上述反應物進行5~30分鐘之粗化處理。

於本發明之硬化體之又一特定態樣中，係於上述粗化處理之前，對上述反應物進行膨潤處理。

於本發明之硬化體之又一特定態樣中，係於50~80°C下對上述反應物進行5~30分鐘之膨潤處理。

本發明之積層體包含根據本發明而構成之硬化體、以及於該硬化體之表面藉由鍍敷處理而形成之金屬層，且上述硬化體與上述金屬層之接著強度為4.9 N/cm以上。

[發明之效果]

本發明之樹脂組合物含有環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、以及對二氧化矽粒子利用矽烷偶合劑實施表面處理之二氧化矽成分(C)，並且於二氧化矽成分(C)100體積%中，係於30~100體積%之範圍內而含有粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分(C1)，且於樹脂組合物100體積%中，二氧化矽成分(C)之含量為11~68體積%之範圍內，因此可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度。進而，於經粗化處理之硬化體表面形成鍍銅層等金屬層時，可提高硬化體與金屬層之接著強度。

【實施方式】

本案發明者等人發現藉由採用如下組成，即含有環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、以及對二氧化矽粒子利用矽烷偶合劑

實施表面處理之二氧化矽成分(C)，並且於二氧化矽成分(C)100體積%中，於30~100體積%之範圍內而含有粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分(C1)，且於樹脂組合物100體積%中，二氧化矽成分(C)之含量為11~68體積%之範圍內，可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度，且可提高硬化體與金屬層之接著強度，從而完成本發明。

本發明之樹脂組合物含有環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、以及對二氧化矽粒子利用矽烷偶合劑實施表面處理之二氧化矽成分(C)。二氧化矽成分(C)含有粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分(C1)。於二氧化矽成分(C)100體積%中，二氧化矽成分(C1)之含量為30~100體積%之範圍內。於上述樹脂組合物100體積%中，二氧化矽成分(C)之含量為11~68體積%之範圍內。

本發明之特徵尤其在於：於二氧化矽成分(C)中以上述特定之體積分率而含有上述特定粒徑之二氧化矽成分(C1)，且於樹脂組合物中以上述特定之體積分率而含有二氧化矽成分(C)。

先前，難以滿足減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度、以及提高硬化體與金屬層之接著強度的兩個要求。

於本發明中，由於二氧化矽成分(C)中以上述特定之體積分率而含有上述特定粒徑之二氧化矽成分(C1)，且樹脂組合物中以上述特定之體積分率而含有二氧化矽成分(C)，因此可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度，並且可提高硬化體與金屬層之接著強度。又，可獲得

經粗化處理之表面之算術平均粗糙度Ra為0.3 μm 以下，且十點平均粗糙度Rz為3.0 μm 以下之硬化體。

首先，就本發明之樹脂組合物中所含之各成分說明如下。

(環氧樹脂(A))

本發明之樹脂組合物中所含之環氧樹脂(A)係含有至少一個環氧基(環氧乙烷環)之有機化合物。每一分子之環氧樹脂(A)中環氧基之數為1以上。該環氧基之數更好的是2以上。

作為環氧樹脂(A)，可使用先前公知之環氧樹脂。環氧樹脂(A)可僅使用一種，亦可併用兩種以上。又，環氧樹脂(A)亦包含環氧樹脂之衍生物或環氧樹脂之氫化物。

作為環氧樹脂(A)，例如可列舉：芳香族環氧樹脂、脂環族環氧樹脂、脂肪族環氧樹脂、縮水甘油酯型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、縮水甘油基丙烯酸型環氧樹脂或聚酯型環氧樹脂等。

作為環氧樹脂(A)，除上述環氧樹脂以外，亦可使用如下所示之環氧樹脂。

作為環氧樹脂(A)，例如可列舉：環氧化聚丁二烯、環氧化二環戊二烯或環氧化SBS(styrene butadiene styrene，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)等將以共軛二烯化合物作為主體之(共)聚合物之碳-碳雙鍵環氧化而得之化合物，或者將以共軛二烯化合物作為主體之(共)聚合物之部分氫化物的碳-碳雙鍵環氧化而得之化合物等。

作為環氧樹脂(A)，可較好地使用具有可撓性之環氧樹脂。藉由使用可撓性環氧樹脂，可提高硬化體之柔軟性。

作為上述可撓性環氧樹脂，可列舉：聚乙二醇之二縮水甘油醚、聚丙二醇之二縮水甘油醚、長鏈多元醇之聚縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與自由基聚合性單體之共聚物、含環氧基之聚酯樹脂、將以共軛二烯化合物作為主體之(共)聚合物之碳-碳雙鍵環氧化而得之化合物、將以共軛二烯化合物作為主體之(共)聚合物之部分氫化物的碳-碳雙鍵環氧化而得之化合物、胺基甲酸酯改質環氧樹脂或聚己內酯改質環氧樹脂等。

進而，作為上述可撓性環氧樹脂，可列舉：於二聚酸或二聚酸之衍生物之分子內導入環氧基之二聚酸改質環氧樹脂、或者於橡膠成分之分子內導入環氧基之橡膠改質環氧樹脂等。

作為上述橡膠成分，可列舉：NBR(acrylonitrile butadiene rubber，丁腈橡膠)、CTBN(carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile rubber，端羧基丁腈橡膠)、聚丁二烯或丙烯酸系橡膠等。

上述可撓性環氧樹脂較好的是含有丁二烯骨架。藉由使用含有丁二烯骨架之可撓性環氧樹脂，可進一步提高硬化體之柔軟性。又，可於遍及自低溫區域至高溫區域的較廣之溫度範圍中提高硬化體之伸度。

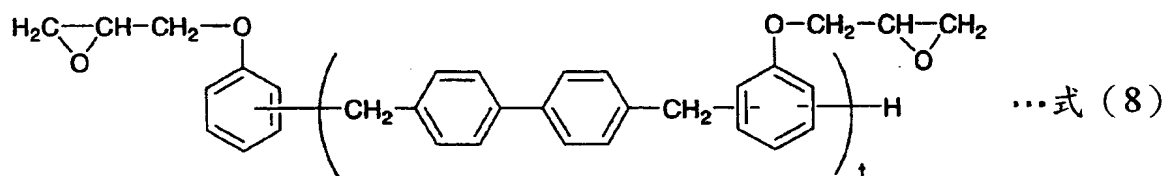
作為環氧樹脂(A)，亦可使用聯苯型環氧樹脂。作為該聯苯型環氧樹脂，可列舉：將酚化合物之一部分羥基用含

環氧基之基取代，且將剩餘之羥基用除羥基以外之氫等取代基取代的化合物等。

環氧樹脂(A)較好的是包含選自由以下樹脂所組成群中的至少一種之成分(A1)：具有萘結構之環氧樹脂(萘型環氧樹脂)、具有二環戊二烯結構之環氧樹脂(二環戊二烯型環氧樹脂)、具有聯苯結構之環氧樹脂(聯苯型環氧樹脂)、具有蒽結構之環氧樹脂(蒽型環氧樹脂)、具有三吡啶骨架之環氧樹脂(三吡啶骨架環氧樹脂)、具有雙酚A結構之環氧樹脂(雙酚A型環氧樹脂)及具有雙酚F結構之環氧樹脂(雙酚F型環氧樹脂)。於環氧樹脂(A)100重量%中，成分(A1)之含量之較佳下限為1重量份，更佳之下限為10重量份，進而更佳之下限為20重量份，進而更佳之下限為50重量份，特佳之下限為80重量份，且較佳之上限為100重量份。較好的是環氧樹脂(A)為成分(A1)。藉由使用成分(A1)，可進一步減小半硬化體及硬化體之表面之表面粗糙度。

上述聯苯型環氧樹脂較好的是以下述式(8)所表示之聯苯型環氧樹脂。藉由使用該較佳之聯苯型環氧樹脂，可進一步降低硬化體之線膨脹係數。

[化1]



上述式(8)中，t表示1~11之整數。

環氧樹脂(A)較好的是萘型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂或

二環戊二烯型環氧樹脂。藉由使用該較佳之環氧樹脂，可降低硬化體之線膨脹係數。環氧樹脂(A)更好的是蒽型環氧樹脂或三吡啶骨架環氧樹脂，其原因在於可進一步降低硬化體之線膨脹係數。

(硬化劑(B))

本發明之樹脂組合物中所含之硬化劑(B)只要可使環氧樹脂(A)硬化則並無特別限定。作為硬化劑(B)，可使用先前公知之硬化劑。

作為硬化劑(B)，例如可列舉：二氰二胺、胺化合物、胺化合物之衍生物、醯肼化合物、三聚氰胺化合物、酸酐、酚化合物(酚硬化劑)、活性酯化合物、苯并噁吡啶化合物、順丁烯二醯亞胺化合物、熱潛伏性陽離子聚合觸媒、光潛伏性陽離子聚合起始劑或氰酸酯樹脂等。亦可使用該等硬化劑之衍生物。硬化劑(B)可僅使用一種，亦可併用兩種以上。又，亦可與硬化劑(B)一同使用乙醯丙酮鐵等之硬化觸媒。

作為上述胺化合物，例如可列舉：鏈狀脂肪族胺化合物、環狀脂肪族胺化合物或芳香族胺化合物等。

作為上述胺化合物之衍生物之具體例，可列舉：聚胺基醯胺化合物、聚胺基醯亞胺化合物或酮亞胺化合物等。

作為上述聚胺基醯胺化合物，例如可列舉由上述胺化合物與羧酸合成之化合物等。作為上述羧酸，例如可列舉：丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、二氫間苯二甲酸、四氫間苯二甲酸或六

氮間苯二甲酸等。

作為上述聚胺基醯亞胺化合物，例如可列舉由上述胺化合物與順丁烯二醯亞胺化合物合成之化合物等。作為上述順丁烯二醯亞胺化合物，例如可列舉二胺基二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺等。

又，作為上述酮亞胺化合物，例如可列舉由上述胺化合物與酮化合物合成之化合物等。

作為上述酸酐，例如可列舉：鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐、乙二醇雙偏苯三甲酸酐酯、丙三醇三偏苯三甲酸酐酯、甲基四氫苯二甲酸酐、四氫苯二甲酸酐、耐地酸酐、甲基耐地酸酐、三烷基四氫苯二甲酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基六氫苯二甲酸酐、5-(2,5-二氧四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二甲酸酐、三烷基四氫苯二甲酸酐-順丁烯二酸酐加成物、十二烯基丁二酸酐、聚壬二酸酐、聚十二烷二酸酐或氯菌酸酐等。

作為上述光潛伏性陽離子聚合觸媒，例如可列舉：離子性光潛伏性陽離子聚合起始劑或非離子性光潛伏性陽離子聚合起始劑。

作為上述離子性光潛伏性陽離子聚合起始劑之具體例，可列舉鎔鹽類或有機金屬錯合物類等。作為上述鎔鹽類，例如可列舉：以六氟化銻、六氟化磷或四氟化硼等作為抗衡陰離子之芳香族重氮鎔鹽、芳香族鹵鎔鹽或芳香族銻鹽等。作為上述有機金屬錯合物類，例如可列舉：鐵-芳烴

錯合物、二茂鈦錯合物或芳基矽烷醇-鋁錯合物等。

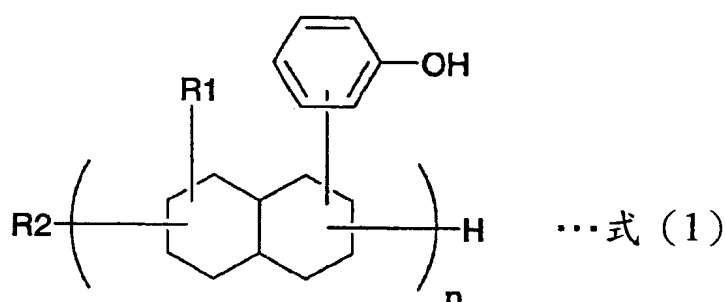
作為上述非離子性光潛伏性陽離子聚合起始劑之具體例，可列舉：硝基苄酯、磺酸衍生物、磷酸酯、苯酚磺酸酯、重氮萘醌或N-羥基醯亞胺磺酸酯等。

作為上述酚化合物，例如可列舉：苯酚酚醛清漆、鄰甲酚酚醛清漆、對甲酚酚醛清漆、第三丁基苯酚酚醛清漆、二環戊二烯甲酚、苯酚芳烷基樹脂、 α -萘酚芳烷基樹脂、 β -萘酚芳烷基樹脂或胺基三吡啶酚醛清漆樹脂等。作為酚化合物，亦可使用該等之衍生物。酚化合物可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為硬化劑(B)，可較好地使用上述酚化合物。藉由使用上述酚化合物，可提高硬化體之耐熱性及尺寸穩定性，進而可降低硬化體之吸水性。進而，可使對樹脂組合物之反應物進行粗化處理而得之硬化體之表面的表面粗糙度進一步減小。具體而言，可使硬化體表面之算術平均粗糙度Ra及十點平均粗糙度Rz進一步減小。

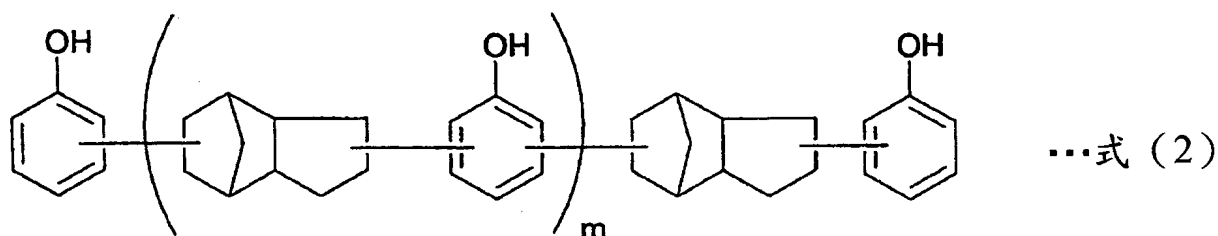
作為硬化劑(B)，可更好地使用以下述式(1)、下述式(2)及下述式(3)中之任一者所表示之酚化合物。於此情形時，可進一步減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度。

[化2]



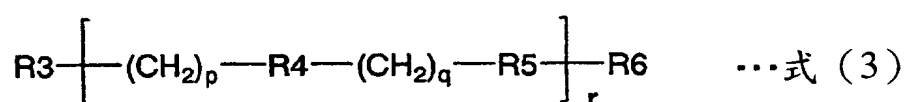
上述式(1)中，R1表示甲基或乙基，R2表示氫或烴基，n表示2~4之整數。

[化3]



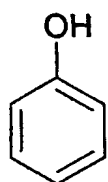
上述式(2)中，m表示0~5之整數。

[化4]

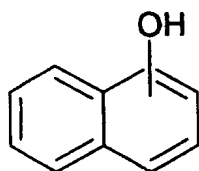


上述式(3)中，R3表示以下述式(4a)或下述式(4b)所表示之基，R4表示以下述式(5a)、下述式(5b)或下述式(5c)所表示之基，R5表示以下述式(6a)或下述式(6b)所表示之基，R6表示氫或碳數1~20之有機基，p表示1~6之整數，q表示1~6之整數，r表示1~11之整數。

[化5]

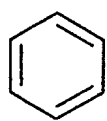


(4a)

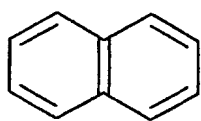


(4b)

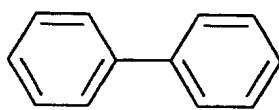
[化 6]



(5a)

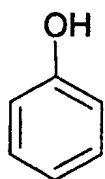


(5b)

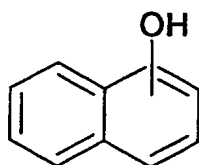


(5c)

[化 7]



(6a)

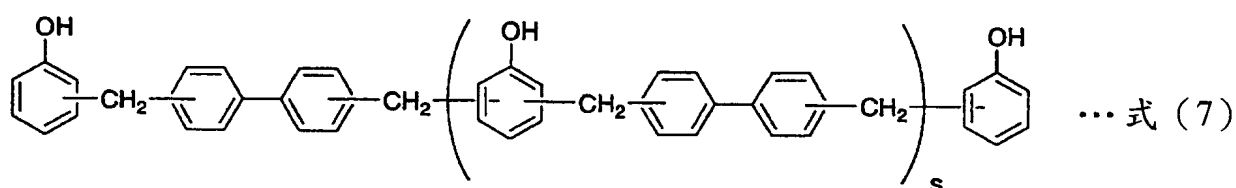


(6b)

其中，較好的是係以上述式(3)所表示之酚化合物，且上述式(3)中之R₄為以上述式(5c)所表示之基的具有聯苯結構之酚化合物。藉由使用該較佳之硬化劑，可進一步提高硬化體之電性特性及耐熱性，且可進一步降低硬化體之線膨脹係數及吸水性。進而，可進一步提高經歷受熱歷程時硬化體之尺寸穩定性。

硬化劑(B)特別好的是具有以下述式(7)所示之結構之酚化合物。於此情形時，可進一步提高硬化體之電性特性及耐熱性，且可進一步降低硬化體之線膨脹係數及吸水性。進而，可進一步提高經歷受熱歷程時硬化體之尺寸穩定性。

[化 8]



上述式(7)中，s表示1~11之整數。

作為上述活性酯化合物，例如可列舉芳香族多元酯化合物等。於使用活性酯化合物之情形時，由於活性酯基與環氧樹脂反應時不會生成OH基，因此可獲得介電常數及介電損耗正切優異之硬化體。上述活性酯化合物之具體例例如揭示於日本專利特開2002-12650號公報中。

作為上述活性酯化合物之市售品，例如可列舉：DIC公司製造之商品名「EPICLON EXB9451-65T」、「EPICLON EXB9460S-65T」等。

作為上述苯并呋喃化合物，可列舉：脂肪族苯并呋喃樹脂或芳香族苯并呋喃樹脂。

作為上述苯并呋喃化合物之市售品，例如可列舉：四國化成學工業公司製造之商品名「P-d型苯并呋喃」及「F-a型苯并呋喃」等。

作為上述氰酸酯樹脂，例如可使用：酚醛清漆型氰酸酯樹脂、雙酚型氰酸酯樹脂及一部分經三吡化之預聚物等。藉由使用氰酸酯樹脂，可進一步降低硬化體之線膨脹係數。

上述順丁烯二醯亞胺化合物較好的是選自由以下化合物所組成群中之至少一種：N,N'-4,4-二苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-1,3-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、N,N'-1,4-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、1,2-雙(順丁烯二醯亞胺)乙烷、1,6-雙順丁烯二醯亞胺己烷、雙(3-乙基-5-甲基-4-順丁烯二醯亞胺苯基)甲烷、聚苯基甲烷順丁烯二醯亞胺、雙酚A

二苯醚雙順丁烯二醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙順丁烯二醯亞胺、1,6-雙順丁烯二醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷及該等之低聚物、以及含順丁烯二醯亞胺骨架之二胺縮合物。藉由使用該等較佳之順丁烯二醯亞胺化合物，可進一步降低硬化體之線膨脹係數，且可進一步提高硬化體之玻璃轉移溫度。上述低聚物係藉由使上述順丁烯二醯亞胺化合物中之單體即順丁烯二醯亞胺化合物縮合而獲得者。

其中，上述順丁烯二醯亞胺化合物更好的是聚苯基甲烷順丁烯二醯亞胺及雙順丁烯二醯亞胺低聚物中之至少一方。上述雙順丁烯二醯亞胺低聚物較好的是使苯基甲烷雙順丁烯二醯亞胺與4,4'-二胺基二苯基甲烷縮合而獲得之低聚物。藉由使用該等較佳之順丁烯二醯亞胺化合物，可進一步降低硬化體之線膨脹係數，且可進一步提高硬化體之玻璃轉移溫度。

作為上述順丁烯二醯亞胺化合物之市售品，可列舉：聚苯基甲烷順丁烯二醯亞胺(大和化成公司製造，商品名「BMI-2300」)、以及雙順丁烯二醯亞胺低聚物(大和化成公司製造，商品名「DAIMAID-100H」)等。

硬化劑(B)較好的是選自由酚化合物、活性酯化合物、氰酸酯樹脂及苯并呋喃化合物所組成群中之至少一種。硬化劑(B)更好的是選自由酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中之至少一種。於使用該等較佳之硬化劑之情形時，對使樹脂組合物反應而得之反應物進行粗化處理時，樹脂成分不易因粗化處理而受到不良影響。

於使用活性酯化合物作為硬化劑(B)之情形時，可獲得介電常數及介電損耗正切更加優異，且微細佈線形成性優異之效果。因此，例如當使用樹脂組合物作為增層用絕緣材料時，可期待尤其是高頻區域中之訊號傳輸較為優異之效果。

於使用活性酯化合物或苯并噁吡化合物作為硬化劑(B)之情形時，可獲得介電常數及介電損耗正切更加優異之硬化體。活性酯化合物較好的是芳香族多元酯化合物。藉由使用芳香族多元酯化合物，可獲得介電常數及介電損耗正切更進一步優異之硬化體。

硬化劑(B)特別好的是自由具有萘結構之酚化合物、具有二環戊二烯結構之酚化合物、具有聯苯結構之酚化合物及具有胺基三吡結構之酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中所選的至少一種成分(B1)。藉由使用該等較佳之硬化劑，對上述反應物進行粗化處理時，樹脂成分更加不易因粗化處理而受到不良影響。具體而言，當實施粗化處理時，可使上述反應物表面之二氧化矽成分選擇性地脫離，形成微細之孔，而不會使上述反應物之表面變得過度粗糙。因此，可於硬化體之表面形成表面粗糙度非常小的微細之凹凸。其中，較好的是具有聯苯結構之酚化合物。

藉由使用具有聯苯結構之酚化合物、具有萘結構之酚化合物或氰酸酯樹脂，可獲得電性特性、尤其是介電損耗正切優異，且強度及線膨脹係數亦優異，並且吸水率較低之

硬化體。

上述環氧樹脂及上述硬化劑之分子量較大時，容易在硬化體之表面形成微細之粗糙面。環氧樹脂之重量平均分子量有時會對形成微細之粗糙面產生影響。其中，有時硬化劑之重量平均分子量會對形成微細之粗糙面產生較環氧樹脂之重量平均分子量更大的影響。硬化劑之重量平均分子量較好的是500以上，更好的是1800以上。硬化劑之重量平均分子量的較佳之上限為15000。

上述環氧樹脂之環氧當量及上述硬化劑之當量較大時，容易在硬化體之表面形成微細之粗糙面。進而，當硬化劑為固體，且硬化劑之軟化溫度為60℃以上時，容易在硬化體之表面形成微細之粗糙面。

相對於環氧樹脂(A)100重量份，硬化劑(B)之含量較好的是1~200重量份之範圍內。若硬化劑(B)之含量過少，則存在樹脂組合物無法充分硬化之情形。若硬化劑(B)之含量過多，則存在使環氧樹脂硬化之效果飽和之情形。相對於環氧樹脂(A)100重量份，硬化劑(B)之含量之較佳下限為30重量份，較佳上限為140重量份。

(硬化促進劑)

本發明之樹脂組合物較好的是含有硬化促進劑。於本發明中，硬化促進劑為任意成分。對硬化促進劑並無特別限定。

上述硬化促進劑較好的是咪唑硬化促進劑。該咪唑硬化促進劑較好的是選自由以下化合物所組成群中之至少一

種：2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、偏苯三甲酸1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎧鹽、偏苯三甲酸1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎧鹽、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三吡、2,4-二胺基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-均三吡、2,4-二胺基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三吡、2,4-二胺基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-均三吡異三聚氰酸加成物、2-苯基咪唑異三聚氰酸加成物、2-甲基咪唑異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑及2-苯基-4-甲基-5-二羥基甲基咪唑。

進而，作為上述硬化促進劑，可列舉：三苯基膦等膦化合物、二氮雜雙環十一烯(DBU, Diazabicycloundecene)、二氮雜雙環壬烯(DBN, Diazabicyclononene)、DBU之酚鹽、DBN之酚鹽、辛酸鹽、對甲苯磺酸鹽、甲酸鹽、鄰苯二甲酸鹽或苯酚酚醛清漆樹脂鹽等。

相對於環氧樹脂(A)100重量份，上述硬化促進劑之含量較好的是0.01~3重量份之範圍內。若硬化促進劑之含量過少，則存在樹脂組合物無法充分硬化之情形。

於本發明中，即使不添加硬化促進劑，亦可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度。但是，於不添加硬化促進劑之情形時，存在樹脂組合物之硬化無法充分地進行而

導致玻璃轉移溫度 T_g 降低，或者硬化體之強度無法充分地提高之情形。因此，樹脂組合物更好的是含有硬化促進劑。

若上述硬化促進劑之含量過多，則存在因反應起始點變多，故即便使樹脂組合物半硬化或硬化亦無法使分子量變得足夠大，或者會使環氧樹脂之交聯變得不均勻之情形。又，亦存在樹脂組合物之保存穩定性變差之問題。相對於環氧樹脂(A)100重量份，上述硬化促進劑之含量之較佳下限為0.5重量份，較佳上限為2.0重量份。

(二氧化矽成分(C))

本發明之樹脂組合物含有對二氧化矽粒子利用矽烷偶合劑實施表面處理之二氧化矽成分(C)。二氧化矽成分(C)可僅使用一種，亦可併用兩種以上。又，二氧化矽成分(C)可併用例如粒度分布不同之兩種以上。

於本發明之樹脂組合物中，二氧化矽成分(C)含有二氧化矽粒子經利用矽烷偶合劑實施過表面處理，且粒徑為 $0.2\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽成分(C1)。於二氧化矽成分(C)100體積%中，二氧化矽成分(C1)之含量為30~100體積%之範圍內。藉此，可於經粗化處理之硬化體上形成微細之粗糙面，且可提高硬化體與金屬層之接著強度。

若二氧化矽成分(C)100體積%中二氧化矽成分(C1)之含量未達30體積%，則會使硬化體表面之表面粗糙度變大、或上述接著強度降低。若粒徑未達 $0.2\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽成分(C3)之含量相對增多，則雖然硬化體之表面粗糙度變小，

但上述接著強度降低。又，若粒徑超過1 μm 之二氧化矽成分(C2)之含量相對增多，則硬化體表面之表面粗糙度容易變大。

於二氧化矽成分(C)100體積%中，粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分(C1)之含量較好的是50~100體積%之範圍內，更好的是65~100體積%之範圍內。於此情形時，可進一步減小硬化體表面之表面粗糙度，且可進一步提高硬化體與金屬層之接著強度。

二氧化矽成分(C)不含二氧化矽粒子經利用矽烷偶合劑實施過表面處理，且粒徑超過1.0 μm 之二氧化矽成分(C2)，或者含有該二氧化矽成分(C2)。於二氧化矽成分(C)100體積%中，二氧化矽成分(C2)之含量較好的是0~15體積%之範圍內。若二氧化矽成分(C2)之含量滿足上述較佳上限，則對使樹脂組合物反應而得之反應物進行粗化處理時，二氧化矽成分(C)容易脫離，從而可進一步提高硬化體與金屬層之接著強度。進而，鍍敷層難以潛入至未脫離之二氧化矽成分與樹脂成分間之空隙中，可進一步減小硬化體表面之表面粗糙度。

二氧化矽成分(C)不含二氧化矽粒子經利用矽烷偶合劑實施過表面處理，且粒徑未達0.2 μm 之二氧化矽成分(C3)，或者含有該二氧化矽成分(C3)。於二氧化矽成分(C)100體積%中，二氧化矽成分(C3)之含量較好的是0~50體積%之範圍內。若二氧化矽成分(C3)之含量滿足上述較佳上限，則粒徑較大之二氧化矽成分之含量相對增多，因

此因二氧化矽成分(C)脫離而形成於硬化體表面之孔的深度變深。因此，可進一步提高硬化體與金屬層之接著強度。進而，由於粒徑較大之二氧化矽成分之含量相對增多，因此粒徑較大之二氧化矽之比表面積較小，故由二氧化矽成分(C)與樹脂成分所形成之界面之界面面積減小，即使膨潤處理及粗化處理之時間較短，亦可進一步減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度。進而，由於由二氧化矽成分(C)與樹脂成分所形成之界面之界面面積較小，因此硬化體之吸水率降低。因此，硬化體之絕緣性能不容易下降，吸濕條件下之電性特性之變化率減小。

二氧化矽成分(C)之最大粒徑較好的是5 μm 以下。若最大粒徑為5 μm 以下，則對上述反應物進行粗化處理時，二氧化矽成分(C)更容易脫離。並且，不易在經粗化處理之硬化體表面產生相對較大之孔，可形成均勻且微細之凹凸。若最大粒徑超過5 μm ，則當於硬化體之表面形成作為電路之金屬層時，存在鍍敷層潛入而導致電路產生故障之虞。例如存在難以確保精細圖案中之佈線間或層間之絕緣可靠性的情形。

作為二氧化矽成分(C)之平均粒徑，可採用達到50%之中位直徑(d_{50})之值。上述平均粒徑可使用雷射繞射散射方式之粒度分布測定裝置來測定。根據該平均粒徑之測定結果，可計算出特定粒徑之二氧化矽成分的含量。具體而言，二氧化矽成分之粒徑例如可使用雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置(型號「LA-750」，堀場製作所公司製造)

來測定。

於使用具有萘結構、二環戊二烯結構、聯苯結構及胺基三吡結構中之任一種結構的酚化合物、芳香族多元酯化合物或苯并呋喃化合物作為硬化劑(B)之情形時，難以藉由粗化處理將二氧化矽成分(C)周邊之樹脂成分削除。又，使用該等硬化劑時，若二氧化矽成分(C)100體積%中二氧化矽成分(C2)之含量超過15體積%，則存在因二氧化矽成分(C)變得更加難以脫離，故硬化體與金屬層之接著強度容易下降之傾向。因此，於使用具有萘結構、二環戊二烯結構、聯苯結構及胺基三吡結構中之任一種結構的酚化合物、芳香族多元酯化合物或苯并呋喃化合物作為硬化劑(B)之情形時，較好的是於二氧化矽成分(C)100體積%中不含二氧化矽成分(C2)、或者二氧化矽成分(C2)為15體積%以下。

亦可使用平均粒徑不同之複數種二氧化矽粒子。考慮到細密填充，較好的是使用粒度分布不同之複數種二氧化矽粒子。於此情形時，例如於零件內藏基板等要求流動性之用途中，可較好地使用上述樹脂組合物。又，藉由使用平均粒徑為幾十nm之二氧化矽粒子，可提高樹脂組合物之黏度，或可控制觸變性。

於使用具有萘結構、二環戊二烯結構、聯苯結構及胺基三吡結構中之任一種結構的酚化合物、芳香族多元酯化合物或苯并呋喃化合物作為硬化劑(B)之情形時，粗化液難以自使樹脂組合物反應而得之反應物之表面滲透至上述反

應物內，二氧化矽成分(C)相對較難脫離。但是，藉由以上述特定之體積分率來使用二氧化矽成分(C1)，可使二氧化矽成分(C)容易地脫離。進而，可減小硬化體表面之表面粗糙度，且可提高硬化體與金屬層之接著強度。

於硬化體之表面形成L/S為15 μm /15 μm 以下之微細佈線時，較好的是二氧化矽成分(C)100體積%中不含上述二氧化矽成分(C2)，或者係含15體積%以下之上述二氧化矽成分(C2)，且二氧化矽成分(C)之最大粒徑為5 μm 以下。於此情形時，鍍數層不會潛入，可確保實際之絕緣距離之長度，因此可提高絕緣可靠性。再者，所謂「L/S」係指佈線之寬度方向上之尺寸(L)/未形成佈線之部分的寬度方向上之尺寸(S)。

對於二氧化矽粒子之形狀並無特別限定。作為二氧化矽粒子之形狀，例如可列舉球狀或不定形狀等。二氧化矽粒子較好的是球狀，更好的是圓球狀，其原因在於，對上述反應物進行粗化處理時，二氧化矽成分更容易脫離。

作為上述二氧化矽粒子，可列舉：將天然二氧化矽原料粉碎而獲得之結晶二氧化矽，對天然二氧化矽原料進行火焰熔融並粉碎而獲得之粉碎熔融二氧化矽，對天然二氧化矽原料進行火焰熔融、粉碎及火焰熔融而獲得之球狀熔融二氧化矽，煙熏二氧化矽(Aerosil)、或者溶膠凝膠法二氧化矽等之合成二氧化矽等。

熔融二氧化矽由於純度較高而可較好地用作上述二氧化矽粒子。二氧化矽粒子可以分散於溶劑中之狀態而作為二

氧化矽漿料來使用。於使用二氧化矽漿料之情形時，製造樹脂組合物時可提高作業性及生產性。

作為上述矽烷偶合劑，可使用通常之矽烷化合物。上述矽烷偶合劑較好的是選自由環氧矽烷、胺基矽烷、異氰酸酯基矽烷、丙烯醯氧基矽烷、甲基丙烯醯氧基矽烷、乙烯基矽烷、苯乙烯基矽烷、脲基矽烷、硫基矽烷及咪唑矽烷所組成群中之至少一種。又，亦可利用矽氮烷等烷氧基矽烷對二氧化矽粒子實施表面處理。矽烷偶合劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

較好的是利用上述矽烷偶合劑對上述二氧化矽粒子實施表面處理而獲得二氧化矽成分(C)後，再將該二氧化矽成分(C)添加於樹脂組合物中。於此情形時，可進一步提高二氧化矽成分(C)之分散性。

作為利用矽烷偶合劑對上述二氧化矽粒子實施表面處理之方法，例如可列舉以下第1~第3種方法。

作為第1種方法，可列舉乾式法。作為乾式法，例如可列舉使矽烷偶合劑直接附著於二氧化矽粒子上之方法等。於乾式法中，係將二氧化矽粒子裝入至混合機中，一面攪拌一面滴加或霧狀噴射矽烷偶合劑之醇溶液或水溶液後，進一步攪拌，利用篩網進行分級。其後，藉由加熱而使矽烷偶合劑與二氧化矽粒子脫水縮合，藉此可獲得二氧化矽成分(C)。所獲得之二氧化矽成分(C)亦可以分散於溶劑中之狀態而作為二氧化矽漿料來使用。

作為第2種方法，可列舉濕式法。於濕式法中，係一面

攪拌含有二氧化矽粒子之二氧化矽漿料一面添加矽烷偶合劑，攪拌後過濾、乾燥且利用篩網分級。繼而，藉由加熱而使矽烷化合物與二氧化矽粒子脫水縮合，藉此可獲得二氧化矽成分(C)。

作為第3種方法，可列舉：一面攪拌含有二氧化矽粒子之二氧化矽漿料一面添加矽烷偶合劑後，藉由加熱回流處理來進行脫水縮合之方法。所獲得之二氧化矽成分(C)亦可以分散於溶劑中之狀態而作為二氧化矽漿料來使用。

於使用未處理之二氧化矽粒子之情形時，當使樹脂組合物硬化時，二氧化矽粒子與環氧樹脂(A)係於未充分親和之狀態下複合化。於使用對上述二氧化矽粒子利用矽烷偶合劑實施表面處理之二氧化矽成分(C)之情形時，當使樹脂組合物反應時，二氧化矽成分(C)與環氧樹脂(A)係於在兩者之界面處充分親和之狀態下複合化。因此，硬化體之玻璃轉移溫度 T_g 提高。即，藉由使樹脂組合物含有對上述二氧化矽粒子利用矽烷偶合劑實施表面處理之二氧化矽成分(C)，而非未處理之二氧化矽粒子，可提高硬化體之玻璃轉移溫度 T_g 。並且可提高二氧化矽成分(C)之分散性，因此可獲得更加均勻之樹脂組合物。進而，藉由提高二氧化矽成分(C)之分散性，可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度的不均。

進而，藉由使用二氧化矽成分(C)，可提高硬化體之耐回流焊性。又，可降低硬化體之吸水性，且可提高絕緣可靠性。

於本發明之樹脂組合物100體積%中，二氧化矽成分(C)之含量為11~68體積%之範圍內。若二氧化矽成分(C)之含量少於11體積%，則對使樹脂組合物反應而得之反應物進行粗化處理時，因二氧化矽成分(C)脫離而形成之孔的總表面積變小。因此，存在無法充分地提高硬化體與金屬層之接著強度之情形。若二氧化矽成分(C)之含量超過68體積%，則存在經粗化處理之硬化體容易變脆，且硬化體與金屬層之接著強度下降之情形。

於本發明之樹脂組合物100體積%中，二氧化矽成分(C)之含量之較佳下限為12體積%，更佳之下限為18體積%，較佳之上限為56體積%，更佳之上限為36體積%。若二氧化矽成分(C)之含量處於該較佳之範圍內，則可進一步提高硬化體與金屬層之接著強度。

(可添加之其他成分)

上述樹脂組合物較好的是含有咪唑矽烷化合物。藉由使用咪唑矽烷化合物，可進一步減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度。

相對於環氧樹脂(A)及硬化劑(B)之合計100重量份，上述咪唑矽烷化合物之含量較好的是0.01~3重量份之範圍內。若上述咪唑矽烷化合物之含量為上述範圍內，則可進一步減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度，且可進一步提高硬化體與金屬層之粗化接著強度。相對於環氧樹脂(A)及硬化劑(B)之合計100重量份，上述咪唑矽烷化合物之含量之更佳下限為0.03重量份，更佳之上限為2重量

份，進而更佳之上限為1重量份。相對於環氧樹脂(A)100重量份硬化劑(B)之含量超過30重量份之情形時，特別好的是相對於環氧樹脂(A)及硬化劑(B)之合計100重量份，於0.01~2重量份之範圍內含有上述咪唑矽烷化合物。

本發明之樹脂組合物亦可含有有機化層狀矽酸鹽。

含有有機化層狀矽酸鹽之樹脂組合物中，在二氧化矽成分(C)之周圍存在有機化層狀矽酸鹽。因此，對上述反應物進行膨潤處理及粗化處理時，存在於上述反應物表面之二氧化矽成分(C)更加易於脫離。推斷其原因在於，膨潤液或粗化液滲透至有機化層狀矽酸鹽之層間、或者有機化層狀矽酸鹽與樹脂成分間之奈米級的無數個界面，並且膨潤液或粗化液亦滲透至環氧樹脂(A)與二氧化矽成分(C)之界面。但是，二氧化矽成分(C)易於脫離之機制並不明確。

作為上述有機化層狀矽酸鹽，例如可列舉：膨潤石系黏土礦物、膨潤性雲母、蛭石或多水高嶺土等層狀矽酸鹽經有機化處理而成之有機化層狀矽酸鹽。有機化層狀矽酸鹽可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述膨潤石系黏土礦物，可列舉：蒙脫石、鋰膨潤石、皂石、鋁膨潤石、矽鎂石或鐵膨潤石等。

作為上述有機化層狀矽酸鹽，可較好地使用選自由蒙脫石、鋰膨潤石及膨潤性雲母所組成群中之至少一種層狀矽酸鹽經有機化處理而成之有機化層狀矽酸鹽。

上述有機化層狀矽酸鹽之平均粒徑較好的是500 nm以

下。若有機化層狀矽酸鹽之平均粒徑超過500 nm，則存在有機化層狀矽酸鹽在樹脂組合物中之分散性下降之情形。上述有機化層狀矽酸鹽之平均粒徑較好的是100 nm以上。

作為上述有機化層狀矽酸鹽之平均粒徑，可採用達到50%之中位直徑(d50)之值。上述平均粒徑可使用雷射繞射散射方式之粒度分布測定裝置來測定。

相對於環氧樹脂(A)及硬化劑(B)之合計100重量份，上述有機化層狀矽酸鹽之含量較好的是0.01~3重量份之範圍內。若上述有機化層狀矽酸鹽之含量過少，則存在使二氧化矽成分(C)易於脫離之效果不足之情形。若上述有機化層狀矽酸鹽之含量過多，則膨潤液或粗化液滲透之界面變得過多，而導致硬化體表面之表面粗糙度易於變得比較大。尤其是將樹脂組合物用於密封劑用途時，若有機化層狀矽酸鹽之含量過多，則存在如下情形，即因膨潤液或粗化液之滲透速度加快，故藉由粗化處理而使硬化體表面之表面粗糙度變化之速度過快，而無法充分地確保膨潤處理或粗化處理之處理時間。

再者，於相對於環氧樹脂(A)及硬化劑(B)之合計100重量份，有機化層狀矽酸鹽之含量超過3重量份之情形時，存在經粗化處理之硬化體表面的表面粗糙度易於變得比較大之傾向。

再者，於不使用有機化層狀矽酸鹽之情形時，經粗化處理之硬化體表面的表面粗糙度進一步減小。藉由調整二氧化矽成分(C)與有機化層狀矽酸鹽之調配比率，可控制經

粗化處理之硬化體表面的表面粗糙度。具體而言，於二氧化矽成分(C)之含量較少之情形時，調配相對較多之有機化層狀矽酸鹽，於二氧化矽成分(C)之含量較多之情形時，不調配有機化層狀矽酸鹽、或者調配相對較少之有機化層狀矽酸鹽，藉此可將硬化體表面之表面粗糙度控制為較小。

上述樹脂組合物除環氧樹脂(A)以外，亦可視需要含有可與環氧樹脂(A)共聚合之樹脂。

對上述可共聚合之樹脂並無特別限定。作為上述可共聚合之樹脂，例如可列舉：苯氧樹脂、熱硬化型改質聚苯醚樹脂或苯并呋喃樹脂等。上述可共聚合之樹脂可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述熱硬化型改質聚苯醚樹脂之具體例，可列舉利用環氧基、異氰酸酯基或胺基等官能基將聚苯醚樹脂改質而得之樹脂等。上述熱硬化型改質聚苯醚樹脂可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為利用環氧基將聚苯醚樹脂改質而得之硬化型改質聚苯醚樹脂之市售品，例如可列舉三菱瓦斯化學(Mitsubishi Gas Chemical)公司製造之商品名「OPE-2Gly」等。

對上述苯并呋喃樹脂並無特別限定。作為上述苯并呋喃樹脂之具體例，可列舉：甲基、乙基及苯基、聯苯基或環己基等含有芳基骨架之取代基鍵結於呋喃環之氮上之樹脂，或者亞甲基及伸乙基、伸苯基、伸聯苯基、伸萘基或伸環己基等含有伸芳基骨架之取代基鍵結於兩個呋喃環之

氮間之樹脂等。上述苯并呋喃樹脂可僅使用一種，亦可併用兩種以上。藉由苯并呋喃樹脂與環氧樹脂之反應，可提高硬化體之耐熱性，或可降低硬化體之吸水性及線膨脹係數。

再者，苯并呋喃單體或低聚物、或者苯并呋喃單體或低聚物藉由呋喃環之開環聚合而高分子量化之樹脂係包含於上述苯并呋喃樹脂中。

視需要亦可於上述樹脂組合物中添加熱塑性樹脂類、環氧樹脂(A)以外之熱硬化性樹脂類、熱塑性彈性體類、交聯橡膠、低聚物類、無機化合物、成核劑、抗氧化劑、抗老化劑、熱穩定劑、光穩定劑、紫外線吸收劑、潤滑劑、阻燃助劑、抗靜電劑、防霧劑、填充劑、軟化劑、塑化劑或著色劑等之添加劑。該等添加劑可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述熱塑性樹脂類之具體例，可列舉：聚砜樹脂、聚醚砜樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂或苯氧樹脂等。上述熱塑性樹脂類可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

作為上述熱硬化性樹脂類，可列舉聚乙炔基苄基醚樹脂、或藉由雙官能聚苯醚低聚物與氯甲基苯乙烯之反應所獲得的反應產物等。作為藉由上述雙官能聚苯醚低聚物與氯甲基苯乙烯之反應所獲得之反應產物的市售品，可列舉三菱瓦斯化學公司製造之商品名「OPE-2St」等。上述熱硬化性樹脂類可僅使用一種，亦可併用兩種以上。

於使用上述熱塑性樹脂類或上述熱硬化性樹脂類之情形時，相對於環氧樹脂(A)100重量份，上述熱塑性樹脂類或上述熱硬化性樹脂類之含量較好的是0.5~50重量份之範圍內，更好的是1~20重量份之範圍內。若熱塑性樹脂類或熱硬化性樹脂類之含量過少，則存在硬化體之延展性或韌性無法充分地提高之情形，若過多，則存在硬化體之強度下降之情形。

(樹脂組合物)

本發明之樹脂組合物之製造方法並無特別限定。作為樹脂組合物之製造方法，例如可列舉下述方法等：將環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、二氧化矽成分(C)、以及視需要而調配之成分添加於溶劑中後加以乾燥，並去除溶劑。

本發明之樹脂組合物例如亦可溶解於適當之溶劑中後使用。

本發明之樹脂組合物之用途並無特別限定。上述樹脂組合物例如可較好地用於：形成多層基板之芯層或增層等之基板用材料、接著片材、積層板、附有樹脂之銅箔、覆銅積層板、TAB(Tape Automated Bonding，捲帶自動接合)用膠帶、印刷基板、預浸體或清漆等。

又，藉由使用本發明之樹脂組合物，可於硬化體之表面形成微細之孔。因此，可於硬化體之表面形成微細之佈線，且可使該佈線中之訊號傳輸速度加快。因此，上述樹脂組合物可較好地用於附有樹脂之銅箔、覆銅積層板、印刷基板、預浸體、接著片材或TAB用膠帶等要求絕緣性之

用途。

上述樹脂組合物可更好地應用於利用在硬化體之表面形成導電性鍍敷層後再形成電路之加成法、以及半加成法等將硬化體與導電性鍍敷層積層複數層之增層基板等。於此情形時，可提高硬化體與導電性鍍敷層之接合可靠性。又，由於形成於硬化體表面的二氧化矽成分(C)之脫離孔較小，因此可提高圖案間之絕緣可靠性。進而，由於二氧化矽成分(C)之脫離孔之深度較淺，因此可提高層間之絕緣可靠性。藉此，可形成可靠性較高之微細之佈線。

上述樹脂組合物亦可用於密封用材料或阻焊劑等。又，由於可提高形成於硬化體表面之佈線的高速訊號傳輸性能，因此上述樹脂組合物亦可用於要求高頻特性之內藏有被動零件或主動零件之零件內藏基板等。

亦可將本發明之樹脂組合物含浸於多孔質基材中，製成預浸體而加以使用。

上述多孔質基材只要可含浸上述樹脂組合物則並無特別限定。作為上述多孔質基材，可列舉有機纖維或玻璃纖維等。作為上述有機纖維，可列舉：碳纖維、聚醯胺纖維、芳族聚醯胺纖維或聚酯纖維等。又，作為多孔質基材之形態，可列舉：平紋織物或斜紋織物等織物之形態、或者不織布之形態等。上述多孔質基材較好的是玻璃纖維不織布。

(硬化體及積層體)

藉由使本發明之樹脂組合物反應，可獲得反應物。藉由

對所獲得之反應物進行粗化處理，可獲得硬化體。

所獲得之硬化體通常為稱作B階段(B-stage)之半硬化狀態。於本說明書中，硬化體表示自半硬化體至完全硬化狀態之硬化體為止之範圍。所謂半硬化體係指未完全硬化者。半硬化體係可進一步進行硬化者。

具體而言，本發明之硬化體可以如下方式獲得。

使上述樹脂組合物反應(預硬化或半硬化)而獲得反應物。為了使上述樹脂組合物適度地反應，較好的是藉由加熱或光之照射等使上述樹脂組合物反應。

使上述樹脂組合物反應時之加熱溫度並無特別限定。加熱溫度較好的是處於130~190℃之範圍內。若加熱溫度低於130℃，則由於樹脂組合物無法充分地硬化，而使得經粗化處理之硬化體表面之凹凸易於變大。若加熱溫度高於190℃，則樹脂組合物容易急速地進行硬化反應。因此，硬化度容易局部不同，而容易形成較粗糙之部分與較細密之部分。其結果，硬化體表面之凹凸變大。

使上述樹脂組合物反應時之加熱時間並無特別限定。加熱時間較好的是30分鐘以上。若加熱時間短於30分鐘，則由於樹脂組合物無法充分地硬化，而使得經粗化處理之硬化體表面之凹凸變大。就提高生產性之觀點而言，加熱時間較好的是1小時以下。

為了於硬化體表面形成微細之凹凸，而對上述反應物進行粗化處理。較好的是於該粗化處理之前，對反應物進行膨潤處理。但是，並非一定要對上述反應物進行膨潤處

理。

作為上述膨潤處理之方法，例如可採用下述方法：使用以乙二醇等作為主成分之化合物的水溶液或有機溶劑分散溶液等對上述反應物實施處理。於上述膨潤處理中，可較好地使用40重量%之乙二醇水溶液。

於上述粗化處理中，例如可使用錳化合物、鉻化合物或過硫酸化合物等之化學氧化劑等。該等化學氧化劑可於添加水或有機溶劑之後，作為水溶液或有機溶劑分散溶液來使用。

作為上述錳化合物，可列舉過錳酸鉀或過錳酸鈉等。作為上述鉻化合物，可列舉重鉻酸鉀或無水鉻酸鉀等。作為上述過硫酸化合物，可列舉過硫酸鈉、過硫酸鉀或過硫酸銨等。

對上述粗化處理之方法並無特別限定。於上述粗化處理中，例如可較好地使用30~90 g/L之過錳酸或過錳酸鹽溶液、或者30~90 g/L之氫氧化鈉溶液。

若粗化處理之次數較多則粗化效果亦較大。然而，若粗化處理之次數超過三次，則存在粗化效果飽和之情形，或者硬化體表面之樹脂成分被過度削除，而難以於硬化體之表面形成二氧化矽成分脫離之形狀的孔。因此，粗化處理較好的是進行一次或兩次。

較好的是於50~80℃下對上述反應物進行5~30分鐘之粗化處理。於對上述反應物進行上述膨潤處理之情形時，較好的是於50~80℃下對上述反應物進行5~30分鐘之膨潤處

理。於進行複數次粗化處理或膨潤處理之情形時，上述粗化處理或膨潤處理之時間係表示合計之時間。藉由於上述條件下對使上述特定之樹脂組合物反應而得之反應物進行粗化處理或膨潤處理，可進一步減小硬化體表面之表面粗糙度。具體而言，可更容易地獲得經粗化處理之表面之算術平均粗糙度Ra為0.3 μm 以下，且十點平均粗糙度Rz為3.0 μm 以下的硬化體。

藉由使用使如下樹脂組合物反應而得之反應物，即該樹脂組合物係於二氧化矽成分(C)中以上述特定之體積分率而含有二氧化矽成分(C1)，且於樹脂組合物中以上述特定之體積分率而含有二氧化矽成分(C)，可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度。

進而，本案發明者等人發現，藉由使粒徑未達0.2 μm 之二氧化矽成分(C3)、粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分(C1)、以及粒徑超過1.0 μm 之二氧化矽成分(C3)的體積分率為特定之範圍內，可進一步減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度，且可進一步提高硬化體與金屬層之接著強度。又，本案發明者等人發現，藉由使用特定之上述成分(A1)作為環氧樹脂(A)、或者使用特定之上述成分(B1)作為硬化劑(B)，可同時實現更小之表面粗糙度與更高之接著強度。

圖1中，係以局部切缺正視剖面圖以示意方式表示本發明之一實施形態之硬化體。

如圖1所示，於硬化體1之表面1a形成有因二氧化矽成分

(C)脫離而形成之孔1b。

本發明之樹脂組合物由於係含有對上述二氧化矽粒子利用矽烷偶合劑實施表面處理之二氧化矽成分(C)，因此二氧化矽成分(C)之分散性優異。因此，於硬化體1上，難以形成因二氧化矽成分(C)之凝集物脫離而形成的較大之孔。藉此，硬化體1之強度不容易局部下降，可提高硬化體1與金屬層之接著強度。又，為了降低硬化體之線膨脹係數，可於樹脂組合物中調配較多的二氧化矽成分(C)。即使調配較多的二氧化矽成分(C)，亦可於硬化體1之表面形成微細之複數個孔1b。孔1b亦可為幾個左右、例如2~10個左右之二氧化矽成分(C)成塊脫離之孔。

於藉由二氧化矽成分(C)之脫離而形成之孔1b之附近，圖1中附以箭頭A而表示之部分之樹脂成分並未被過多地削除。尤其是使用具有萘結構、二環戊二烯結構、聯苯結構或胺基三吡結構中的任一種結構之酚化合物、芳香族多元酯化合物或具有苯并呋喃結構之化合物作為硬化劑(B)之情形時，於因二氧化矽成分(C)脫離而形成之孔1b之表面，樹脂成分容易被相對較多地削除。但是，於使用二氧化矽成分(C)之情形時，即便使用具有萘結構、二環戊二烯結構、聯苯結構或胺基三吡結構中的任一種結構之酚化合物、芳香族多元酯化合物或具有苯并呋喃結構之化合物作為硬化劑(B)，樹脂成分亦不會被過多地削除。因此，可提高硬化體之強度。

以上述方式而獲得的硬化體1之經粗化處理之表面的算

術平均粗糙度Ra較好的是0.3 μm 以下，且十點平均粗糙度Rz較好的是3.0 μm 以下。上述經粗化處理之表面的算術平均粗糙度Ra更好的是0.2 μm 以下，進而更好的是0.15 μm 以下。上述經粗化處理之表面的十點平均粗糙度Rz更好的是2 μm 以下，進而更好的是1.5 μm 以下。若上述算術平均粗糙度Ra過大，或者上述十點平均粗糙度Rz過大，則存在無法使形成於硬化體表面之佈線中的電訊號之傳輸速度高速化的情形。算術平均粗糙度Ra及十點平均粗糙度Rz可藉由依據JIS B0601-1994之測定方法而求得。

形成於硬化體1表面之複數個孔的平均直徑較好的是5 μm 以下。若複數個孔之平均直徑大於5 μm ，則存在難以於硬化體表面形成L/S較小之佈線的情形，且所形成之佈線間容易發生短路。

可視需要於向硬化體1中施加公知之鍍敷用觸媒、或者實施非電解鍍敷後，實施電解鍍敷。藉由對硬化體1之表面實施鍍敷處理，可獲得包含硬化體1與金屬層2之積層體10。於硬化體1為半硬化狀態之情形時，視需要將硬化體1硬化。

圖2中，係以局部切缺正視剖面圖來表示於硬化體1之上表面1a藉由鍍敷處理而形成有金屬層2之積層體10。於圖2所示之積層體10中，金屬層2到達至硬化體1之上表面1a上所形成的微細之孔1b內。因此，可藉由物理的固著效應而提高硬化體1與金屬層2之接著強度。又，由於因二氧化矽成分(C)脫離而形成之孔1b附近的樹脂成分並未被過多地削

除，因此可提高硬化體1與金屬層2之接著強度。

二氧化矽成分(C)之平均粒徑越小，則可於硬化體1之表面形成越微細之凹凸。由於在二氧化矽成分(C)100體積%中，以上述特定之體積分率而含有粒徑相對較小之二氧化矽成分(C1)，因此可使孔1b較小，故而可於硬化體1之表面形成微細之凹凸。因此，可使表示電路之佈線之微細程度的L/S較小。

於硬化體1之表面1a形成L/S較小的銅等之佈線時，可提高佈線之訊號處理速度。例如即使訊號為5 GHz以上之高頻率，亦由於硬化體1之表面粗糙度較小，而可使硬化體1與金屬層2之界面的電訊號之損失減小。

於L/S小於45 μm /45 μm 之情形時，藉由使用於二氧化矽成分(C)100體積%中二氧化矽成分(C1)之含量為30~100體積%之範圍內的樹脂組合物，可減小經粗化處理之硬化體表面的表面粗糙度。

於L/S小於13 μm /13 μm 之情形時，較好的是使用於二氧化矽成分(C)100體積%中二氧化矽成分(C1)之含量為65~100體積%之範圍內的樹脂組合物。又，於L/S小於13 μm /13 μm 之情形時，較好的是使用於二氧化矽成分(C)100體積%中不含二氧化矽成分(C2)、或者含有15體積%以下之二氧化矽成分(C2)的樹脂組合物。進而，於L/S小於13 μm /13 μm 之情形時，二氧化矽成分(C)之最大粒徑較好的是5 μm 以下。於該等情形時，可減小經粗化處理之硬化體表面的表面粗糙度。

藉由使用本發明之樹脂組合物來形成硬化體，硬化體之表面粗糙度之不均較小，例如可於硬化體之表面形成L/S為13 μm /13 μm 左右的微細之佈線。進而，可於硬化體1之表面形成L/S為10 μm /10 μm 以下的微細之佈線，而不會使佈線間產生短路。於形成此種佈線之硬化體1中，可穩定地且損失較小地傳輸電訊號。

作為形成上述金屬層2之材料，可使用用於遮罩用途或電路形成用途等之金屬箔或鍍敷金屬、或者用於電路保護用途之鍍敷用材料。

作為上述鍍敷材料，例如可列舉：金、銀、銅、銻、鈮、鎳或錫等。亦可使用該等之兩種以上之合金，又，亦可利用兩種以上之鍍敷材料形成複數層金屬層。進而，根據目的，鍍敷材料亦可含有上述金屬以外之其他金屬或物質。金屬層2較好的是藉由鍍銅處理而形成之鍍銅層。

於積層體10中，硬化體1與金屬層2之接著強度較好的是4.9 N/cm以上。積層體10可製成積層板來使用。

(片狀成形體及多層積層板)

藉由使上述樹脂組合物、上述預浸體、或者將上述樹脂組合物或上述預浸體硬化而成之硬化體成形為片狀，可獲得片狀成形體。

再者，於本說明書中，片材亦包含薄膜。又，片材可具有獨立性，亦可不具獨立性。片狀成形體包含接著性片材。

作為使上述樹脂組合物成形為片狀之方法，例如可列

舉：擠出成形法，使用擠出機將樹脂組合物熔融混練且擠出，然後利用T字模或圓模等使其成形為薄膜狀；澆鑄成形法，將樹脂組合物溶解或分散於有機溶劑等溶劑中後，澆鑄而成形為薄膜狀；或者先前公知之其他片材成形法等。其中，擠出成形法或澆鑄成形法可促進薄型化，因而較好。

多層積層板包含積層之上述片狀成形體、以及配置於該片狀成形體間之至少一層金屬層。多層積層板亦可進一步包含積層於最表層之片狀成形體之外側之表面的金屬層。

於上述多層積層板之片狀成形體中，可於至少一部分區域配置接著層。又，於多層積層板之積層之片狀成形體中，亦可於至少一部分區域配置接著層。

上述多層積層板之金屬層較好的是作為電路而形成。於此情形時，由於片狀成形體與金屬層之接著強度較高，因此可提高電路之可靠性。

圖3中，係以局部切缺正視剖面圖以示意方式表示使用本發明之一實施形態之樹脂組合物的多層積層板之一例。

於圖3所示之多層積層板11中，在基板12之上面12a積層有複數層硬化體13~16。於除最上層之硬化體16以外之硬化體13~15的上面之一部分區域形成有金屬層17。即，於積層之硬化體13~16之各層間分別配置有金屬層17。下方之金屬層17與上方之金屬層17係藉由未圖示之導孔(via hole)連接及通孔(through hole)連接中之至少一方而相互連接。

於多層積層板11中，硬化體13~16係使藉由使本發明之一實施形態之樹脂組合物成形為片狀而獲得的片狀成形體硬化而形成。因此，於硬化體13~16之表面形成有未圖示之微細之孔。並且，金屬層17到達至微細之孔之內部。因此，可提高硬化體13~16與金屬層17之接著強度。又，於多層積層板11中，可使金屬層17之寬度方向尺寸(L)及未形成金屬層17之部分之寬度方向尺寸(S)較小。

再者，為了輔助搬送、防止灰塵附著或損傷等，亦可於上述片狀成形體或積層板之表面積層薄膜。

作為上述薄膜，可列舉：樹脂塗佈紙、聚酯薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯(PET, polyethylene terephthalate)薄膜、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT, polybutylene terephthalate)薄膜或聚丙烯(PP, polypropylene)薄膜等。對該等薄膜可視需要實施脫模處理，以提高脫模性。

作為上述脫模處理之方法，可列舉：使上述薄膜中含有矽化合物、氟化合物或界面活性劑等之方法；對上述薄膜之表面賦予凹凸之方法；或者將矽化合物、氟化合物或界面活性劑等具有脫模性之物質塗佈於上述薄膜之表面的方法等。作為對上述薄膜之表面賦予凹凸之方法，可列舉對上述薄膜之表面實施壓花加工等之方法等。

為了保護上述薄膜，可將樹脂塗佈紙、聚酯薄膜、PET薄膜、PP薄膜等之保護薄膜積層於上述薄膜上。

要求出上述體積分率時，必需測定真比重。測定真比重時，可使用測定原理係依據阿基米德法(Archimedean

method)之測定裝置。

以下，藉由列舉實施例及比較例來具體地說明本發明。
本發明並不限定於以下之實施例。

於實施例及比較例中，使用以下所示之材料。

(環氧樹脂)

聯苯型環氧樹脂(日本化藥公司製造，商品名為「NC-3000-H」，比重：1.17)

雙酚A型環氧樹脂(日本化藥公司製造，商品名為「RE-310S」，比重：1.17)

蔥型環氧樹脂(日本環氧樹脂(Japan Epoxy Resins)公司製造，商品名為「YX8800」，比重：1.17)

萘型環氧樹脂(日本化藥公司製造，商品名為「NC-7300L」，比重：1.17)

含三吡啶骨架之環氧樹脂(日產化學工業公司製造，商品名為「TEPIC-SP」，比重：1.45)

(硬化劑)

具有聯苯結構之酚硬化劑(明和化成公司製造，商品名為「MEH7851-4H」，相當於以上述式(7)所表示之酚化合物，比重：1.17)

α -萘酚型酚硬化劑(東都化成公司製造，商品名為「SN-485」，比重：1.20)

活性酯化合物(DIC公司製造，商品名為「EPICLON EXB9460S-65T」，固形物成分65重量%之甲苯溶液，比重：1.22)

氰酸酯樹脂(Lonza公司製造，商品名為「PRIMASET BA-230S」，固形物成分75重量%之甲基乙基酮溶液，溶液之比重：1.09，氰酸酯樹脂單體之比重：1.18)

(硬化促進劑)

咪唑硬化促進劑(四國化成工業公司製造，商品名為「2PN-CN」，1-氰基乙基-2-甲基咪唑，比重：1.26)

(二氧化矽漿料)

含50重量%二氧化矽成分(1)之漿料：

該含50重量%二氧化矽成分(1)之漿料係包含：對二氧化矽粒子(Admatechs公司製造，商品名為「SOC1」)100重量份利用胺基矽烷(信越化學工業公司製造，商品名為「KBM-573」)2重量份實施表面處理之二氧化矽成分(1)(比重為2.20)50重量%、以及DMF(N,N-二甲基甲醯胺)50重量%。

含50重量%二氧化矽成分(2)之漿料：

該含50重量%二氧化矽成分(2)之漿料係包含：對二氧化矽粒子(龍森公司製造，商品名為「1-Fx」)100重量份利用胺基矽烷(信越化學工業公司製造，商品名為「KBM-573」)2重量份實施表面處理之二氧化矽成分(2)(比重為2.20)50重量%、以及DMF 50重量%。

含30重量%二氧化矽成分(3)之漿料：

該含30重量%二氧化矽成分(3)之漿料係包含：對二氧化矽粒子(電氣化學工業公司製造，商品名為「UFP-80」)100重量份利用胺基矽烷(信越化學工業公司製造，商

品名為「KBM-573」)2重量份實施表面處理之二氧化矽成分(3)(比重為2.20)30重量%、以及DMF 70重量%。

含50重量%二氧化矽成分(4)之漿料：

該含50重量%二氧化矽成分(4)之漿料係包含：對二氧化矽粒子(電氣化學工業公司製造，商品名為「B-21」)100重量份利用胺基矽烷(信越化學工業公司製造，商品名為「KBM-573」)2重量份實施表面處理之二氧化矽成分(4)(比重為2.20)50重量%、以及DMF 50重量%。

測定上述含二氧化矽成分(1)~(4)之漿料之粒度分布。將上述含二氧化矽成分(1)~(4)之漿料中所含有之二氧化矽成分100體積%中粒徑未達0.2 μm 之二氧化矽成分、粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分、及粒徑超過1.0 μm 之二氧化矽成分的含量示於下述表1。進而，將上述含二氧化矽成分(1)~(4)之漿料中所含有之二氧化矽成分的最大粒徑示於下述表1。再者，二氧化矽成分之粒徑係使用雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置(型號為「LA-750」，堀場製作所製造)來測定。

[表 1]

	二氧化矽成分 (1)	二氧化矽成分 (2)	二氧化矽成分 (3)	二氧化矽成分 (4)
粒徑未達0.2 μm 之二氧化矽成分之體積%※1	20	37	100	0
粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分之體積%※1	74	63	0	18
粒徑超過1.0 μm 之二氧化矽成分之體積%※1	6	0	0	82
最大粒徑(μm)	5.0	5.0	1.0	6.0

※1 全部二氧化矽成分100體積%中之含量

(溶劑)

N,N-二甲基甲醯胺(DMF, 特級, 和光純藥公司製造)

(實施例1)

(1) 樹脂組合物之製備

將上述含50重量%二氧化矽成分(1)之漿料53.08 g與DMF 7.00 g混合, 並於常溫下攪拌直至成為均勻之溶液為止。其後, 進而添加上述咪唑硬化促進劑(四國化成工業公司製造, 商品名為「2PN-CN」)0.20 g, 並於常溫下攪拌直至成為均勻之溶液為止。

繼而, 添加作為環氧樹脂之雙酚A型環氧樹脂(日本化藥公司製造, 商品名為「RE-310S」)18.61 g, 並於常溫下攪拌, 直至成為均勻之溶液為止, 從而獲得溶液。向所獲得之溶液中添加作為硬化劑之具有聯苯結構之酚硬化劑(明和化成公司製造, 商品名為「MEH7851-4H」)21.00 g, 並於常溫下攪拌, 直至成為均勻之溶液為止, 從而製成樹脂組合物。

(2) 樹脂組合物之未硬化物之製作

準備經脫模處理之透明之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(商品名為「PET5011 550」, 厚度為50 μm , Lintec公司製造)。使用敷料器, 以使乾燥後之厚度達到50 μm 之方式而將所獲得之樹脂組合物塗佈於該PET薄膜上。繼而, 於100°C之吉爾老化恆溫箱(Geer oven)內乾燥12分鐘, 藉此製作縱200 mm×橫200 mm×厚50 μm 之大小的片狀之樹脂組合物之未硬化物。

(3) 硬化體之製作

將所獲得的片狀之樹脂組合物之未硬化物真空層壓於環氧玻璃基板(FR-4，型號為「CS-3665」，利昌工業公司製造)上，於150℃下反應60分鐘。如此，於環氧玻璃基板上形成反應物，獲得環氧玻璃基板與反應物之積層樣品。其後，進行下述膨潤處理後，實施下述粗化處理(過錳酸鹽處理)。

膨潤處理：

將上述積層樣品放入至80℃之膨潤液(Swelling Dip Securiganth P，Atotech Japan公司製造)中，於80℃之膨潤溫度下搖動15分鐘。其後，使用純水進行清洗。

粗化處理(過錳酸鹽處理)：

將經膨潤處理之上述積層樣品放入至80℃之過錳酸鉀(Concentrate Compact CP，Atotech Japan公司製造)粗化水溶液中，於80℃之粗化溫度下搖動15分鐘。其後，使用25℃之清洗液(Reduction Securiganth P，Atotech Japan公司製造)清洗2分鐘後，使用純水進一步清洗。如此，於環氧玻璃基板上形成經粗化處理之硬化體A。

(4) 積層體之製作

於上述粗化處理之後，進行下述鍍銅處理。

鍍銅處理：

以如下順序對形成於環氧玻璃基板上之硬化體實施非電解鍍銅處理及電解鍍銅處理。

使用60℃之鹼性清潔劑(Cleaner Securiganth 902)對經粗化處理之硬化體A之表面進行5分鐘處理，然後進行脫脂清洗。清洗後，使用25℃之預浸液(Pre-dip Neoganth B)對上

述硬化體進行2分鐘處理。其後，使用40℃之活化劑溶液(Activator Neoganth 834)對上述硬化體進行5分鐘處理，然後附著鈇觸媒。繼而，使用30℃之還原液(Reducer Neoganth WA)對硬化體進行5分鐘處理。

繼而，將上述硬化體放入至化學銅液(Basic Printoganth MSK-DK、Copper Printoganth MSK、Stabilizer Printoganth MSK)中，實施非電解鍍敷直至鍍敷厚度達到0.5 μm 左右為止。於非電解鍍敷後，為了除去殘留之氫氣，於120℃之溫度下進行30分鐘退火處理。至非電解鍍敷步驟為止之所有步驟均係利用燒杯刻度將處理液設定為1 L，並一面搖動硬化體一面實施。

繼而，對經非電解鍍敷處理之硬化體實施電解鍍敷，直至鍍敷厚度達到25 μm 為止。使用硫酸銅(Reducer Cu)作為電鍍銅，並流通0.6 A/cm^2 之電流。其後，於180℃下將硬化體加熱1小時而使硬化體進一步硬化。如此，獲得於硬化體上形成有鍍銅層之積層體。

(實施例4~14及比較例1~10)

除將所使用之材料之種類及調配量變更為如下述表2~4中所示以外，以與實施例1相同之方式製備樹脂組合物，並製作片狀之樹脂組合物之未硬化物、硬化體及積層體。再者，於樹脂組合物含有咪唑矽烷之情形時，該咪唑矽烷係與硬化劑一同添加。

(評價)

(硬化體B之製作)

對實施例及比較例中所獲得之片狀之樹脂組合物之未硬化物於170℃下加熱1小時後，於180℃下硬化1小時，從而獲得硬化體B。

(1) 介電常數及介電損耗正切

將所獲得之上述硬化體B裁剪成15 mm×15 mm之大小。重疊8片經裁剪之硬化體，獲得厚度為400 μm之積層物。使用介電常數測定裝置(型號為「HP4291B」，HEWLETT PACKARD公司製造)，測定頻率1 GHz下常溫(23℃)下之積層物的介電常數及介電損耗正切。

(2) 平均線膨脹係數

將所獲得之上述硬化體B裁剪成3 mm×25 mm之大小。使用線膨脹係數計(型號為「TMA/SS120C」，Seiko Instruments公司製造)，於拉伸荷重為 2.94×10^{-2} N、升溫速度為5℃/min之條件下，測定經裁剪之硬化體於23~100℃下之平均線膨脹係數(α_1)、以及於150~260℃下之平均線膨脹係數(α_2)。

(3) 玻璃轉移溫度(Tg)

將所獲得之上述硬化體B裁剪成5 mm×3 mm之大小。使用黏彈性譜儀(型號為「RSA-II」，Rheometric Scientific F.E公司製造)，於升溫速度為5℃/min之條件下，測定自30至250℃為止經裁剪之硬化體之損失率 $\tan\delta$ ，求出損失率 $\tan\delta$ 達到最大值之溫度(玻璃轉移溫度Tg)。

(4) 斷裂強度及斷裂點伸度

將所獲得之上述硬化體B裁剪成10×80 mm之大小。積層兩層經裁剪之硬化體B，獲得厚度為100 μm之試驗樣品。

使用拉伸試驗機(商品名為「Tensilon」, Orientec公司製造), 於夾頭間距離為60 mm, 十字頭速度為5 mm/min之條件下進行拉伸試驗, 測定試驗樣品之斷裂強度(MPa)及斷裂點伸度(%)。

(5) 粗化接著強度

於在硬化體上形成有上述鍍銅層之上述積層體之鍍銅層的表面切出10 mm寬之切口。其後, 使用拉伸試驗機(商品名為「Autograph」, 島津製作所公司製造), 於十字頭速度為5 mm/min之條件下測定硬化體與鍍銅層之接著強度。將所獲得之測定值作為粗化接著強度。

(6) 表面粗糙度(算術平均粗糙度Ra及十點平均粗糙度Rz)

使用非接觸式表面粗糙度計(商品名為「WYKO」, Veeco公司製造), 測定經粗化處理之硬化體A之表面的算術平均粗糙度Ra及十點平均粗糙度Rz。

(7) 銅接著強度

將實施例及比較例中所獲得之片狀之樹脂組合物的未硬化物於真空中層壓在CZ處理銅箔(CZ-8301, MEC公司製造)上, 於170℃下加熱1小時, 然後於180℃下進而加熱1小時使其硬化, 從而獲得附有銅箔之硬化體。其後, 於銅箔之表面切出10 mm寬之切口。使用拉伸試驗機(商品名為「Autograph」, 島津製作所公司製造), 於十字頭速度為5 mm/min之條件下測定銅箔與硬化體之接著強度, 將所測定之接著強度作為銅接著強度。

將結果示於下述表2~4。

[表 2]

調配成分(重量份)		實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
環氧樹脂	聯苯型環氧樹脂			9.15			9.15	9.15
	雙酚A型環氧樹脂	18.61	18.61	11.31	18.61	18.61	11.31	11.31
	萘型環氧樹脂							
	茶型環氧樹脂							
	含三吡啶骨架之環氧樹脂							
硬化劑	具有聯苯結構之酚硬化劑	21.00	21.00	19.15	21.00	21.00	19.15	19.15
	α -萘酚型酚硬化劑							
	活性酯化合物							
	羧酸酯樹脂							
	咪唑硬化促進劑	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
二氧化矽漿料	含50重量%二氧化矽成分(1)之漿料	53.08		53.08				
	含50重量%二氧化矽成分(2)之漿料		53.08					
	含30重量%二氧化矽成分(3)之漿料				88.47		88.47	
	含50重量%二氧化矽成分(4)之漿料					53.08		53.08
	N,N'-二甲基甲醯胺	7.00	7.00	7.00		7.00		7.00
溶劑	咪唑矽烷化合物							
樹脂組合物100體積%中之二氧化矽成分之含量(體積%)		26.18	26.18	26.18	26.18	26.18	26.18	26.18
評價	(1)電特性(1 GHz)							
	介電常數	3.3	3.3	3.2	3.4	3.3	3.3	3.3
	介電損耗正切	0.017	0.017	0.013	0.018	0.016	0.015	0.013
	$\alpha 1(\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C})$	37	37	34	39	37	36	35
	$\alpha 2(\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C})$	130	134	121	138	134	129	122
	(3)玻璃轉移溫度Tg(°C)	171	171	178	170	171	178	178
	(4)斷裂強度(MPa)	90	89	96	75	88	80	93
	(4)斷裂點伸度(%)	5.4	4.8	6.0	3.1	5.1	4.9	5.4
	(5)粗化接著強度(N/cm)	9.8	6.9	8.8	2.9	1.0	3.9	1.0
	算術平均粗糙度Ra(μm)	0.06	0.08	0.06	0.36	0.45	0.32	0.41
	十點平均粗糙度Rz(μm)	0.78	0.84	0.66	4.12	5.07	3.56	4.69
	(7)銅接著強度(N/cm)	9.8	9.8	8.8	6.9	9.8	7.8	9.8

[表 3]

調配成分 (重量份)		實施例4	實施例5	實施例6	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
環氧樹脂	聯苯型環氧樹脂							
	雙酚A型環氧樹脂	19.83	19.83	13.20	19.83	19.83	13.20	13.20
	萘型環氧樹脂			6.67			6.67	6.67
	茶型環氧樹脂							
硬化劑	含三吡啶骨架之環氧樹脂							
	具有聯苯結構之酚硬化劑							
	α-萘酚型酚硬化劑	19.78	19.78	19.74	19.78	19.78	19.74	19.74
	活性酯化合物							
硬化促進劑	羧酸酯樹脂							
	咪唑硬化促進劑	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	含50重量%二氧化矽成分(1)之漿料	53.08		53.08				
	含50重量%二氧化矽成分(2)之漿料		53.08					
二氧化矽漿料	含30重量%二氧化矽成分(3)之漿料						88.47	
	含50重量%二氧化矽成分(4)之漿料				88.47			
	N,N-二甲基鹽胺	7.00	7.00	7.00		53.08		53.08
	咪唑矽烷化合物					7.00		7.00
樹脂組合物100體積%中之二氧化矽成分之含量(體積%)		26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42
評價	(1)電性特性(1 GHz)	介電常數	3.3	3.3	3.4	3.3	3.3	3.2
		介電損耗正切	0.015	0.015	0.017	0.015	0.020	0.018
	(2)平均線膨脹係數	α1(×10 ⁻⁵ /°C)	35	35	37	35	34	32
		α2(×10 ⁻⁵ /°C)	126	127	130	129	130	124
	(3)玻璃轉移溫度Tg	(°C)	152	152	151	152	162	163
	(4)斷裂強度	(MPa)	86	85	83	81	68	80
	(4)斷裂點伸度	(%)	4.4	4.1	3.2	3.6	2.4	3.0
(5)粗化接著強度	(N/cm)	8.8	6.9	7.8	2.0	1.0	2.9	1.0
	算術平均粗糙度Ra (μm)	0.09	0.10	0.08	0.41	0.49	0.38	0.45
	十點平均粗糙度Rz (μm)	1.04	1.32	0.96	4.52	5.33	4.12	4.96
(7)銅接著強度	(N/cm)	8.8	8.8	8.8	5.9	7.8	6.9	7.8

[表 4]

		實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	比較例 9	比較例 10
調 配 成 分 (重 量 份)	環氧樹脂	聯苯型環氧樹脂									
		雙酚A型環氧樹脂	26.93	6.67	15.35	19.38	13.67	18.61	19.83	28.61	3.79
		苊型環氧樹脂									
		萘型環氧樹脂									
		含三呋喃架之環氧樹脂			2.38						
		具有聯苯結構之酚硬化劑	30.38	7.52	21.88		15.42	21.00		32.28	4.27
	硬化劑	α-萘酚型酚硬化劑							19.78		
		活性酯化合物				20.23					
		氣酸酯樹脂				10.53					
	硬化促進劑	咪唑硬化促進劑	0.28	0.08	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30	0.04
二氧化矽漿料		含50重量%二氧化矽成分(1)之漿料	28.80	85.58	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	21.60	91.80
		含50重量%二氧化矽成分(2)之漿料									
		含30重量%二氧化矽成分(3)之漿料									
		含50重量%二氧化矽成分(4)之漿料									
	溶劑	N,N-二甲基甲醯胺	12.93		7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	16.49	
咪唑矽烷化合物		咪唑矽烷						0.15	0.15		
樹脂組合物100體積%中之二氧化矽成分之含量(體積%)			11.47	61.47	26.18	26.18	26.18	26.18	26.42	8.58	75.08
評 價	(1)電性特性(1 GHz)	介電常數	3.2	3.6	3.4	3.1	3.2	3.3	3.3	3.2	3.6
		介電損耗正切	0.020	0.009	0.020	0.006	0.011	0.017	0.015	0.021	0.007
	(2)平均線膨脹係數	α1(×10 ⁵ /°C)	49	16	30	32	26	36	34	54	15
		α2(×10 ⁵ /°C)	150	65	110	122	104	122	116	165	60
	(3)玻璃轉移溫度Tg	(°C)	170	169	190	161	196	179	160	170	167
	(4)斷裂強度	(MPa)	80	81	84	98	110	100	96	73	68
	(4)斷裂點伸度	(%)	8.0	2.0	4.0	4.1	4.1	5.6	4.7	8.8	1.0
	(5)粗化接著強度	(N/cm)	7.8	5.9	8.8	6.9	7.8	11.8	11.8	2.9	2.0
		算術平均粗糙度Ra (μm)	0.04	0.28	0.10	0.05	0.16	0.04	0.06	0.03	0.38
	(6)表面粗糙度	十點平均粗糙度Rz (μm)	0.60	2.74	1.04	0.64	1.82	0.56	0.78	0.40	4.12
(7)銅接著強度		(N/cm)	11.8	7.8	9.8	7.8	11.8	11.8	11.8	11.8	4.9

【圖式簡單說明】

圖1係以示意方式表示本發明之一實施形態之硬化體的局部切缺正視剖面圖；

圖2係表示於硬化體之表面形成有金屬層之積層體之一例的局部切缺正視剖面圖；及

圖3係以示意方式表示使用本發明之一實施形態之樹脂組合物的多層積層板之一例的局部切缺正視剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	硬化體
1a	上面
1b	孔
2	金屬層
10	積層體
11	多層積層板
12	基板
12a	上面
13~16	硬化體
17	金屬層

發明專利說明書

99-11-10

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98137115

※申請日：98.9.23

※IPC 分類：C08G 59/50 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08J 7/12 (2006.01)

C23C 18/31 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

樹脂組合物、硬化體及積層體

二、中文發明摘要：

本發明提供一種樹脂組合物、及使用該樹脂組合物之硬化體，其可減小經粗化處理之硬化體表面之表面粗糙度，且可提高硬化體與金屬層之接著強度。本發明之樹脂組合物含有環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、以及藉由矽烷偶合劑對二氧化矽粒子實施表面處理而得到之二氧化矽成分(C)。二氧化矽成分(C)含有粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分(C1)。於二氧化矽成分(C)100體積%之中，二氧化矽成分(C1)之含量為30~100體積%之範圍內。於上述樹脂組合物100體積%之中，二氧化矽成分(C)之含量為11~68體積%之範圍內。硬化體1係藉由對使上述樹脂組合物反應而得之反應物進行粗化處理而獲得。硬化體1之經粗化處理之表面的算術平均粗糙度Ra為0.3 μm 以下，且十點平均粗糙度Rz為3.0 μm 以下。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種樹脂組合物，其係含有環氧樹脂(A)、硬化劑(B)、以及藉由矽烷偶合劑對二氧化矽粒子實施表面處理而得到之二氧化矽成分(C)，並且

上述二氧化矽成分(C)含有粒徑為0.2~1.0 μm 之二氧化矽成分(C1)，

於上述二氧化矽成分(C)100體積%之中，上述二氧化矽成分(C1)之含量為30~100體積%之範圍內，且

於樹脂組合物100體積%之中，上述二氧化矽成分(C)之含量為11~68體積%之範圍內。

2. 如請求項1之樹脂組合物，其中於上述二氧化矽成分(C)100體積%中，上述二氧化矽成分(C1)之含量為65~100體積%之範圍內。

3. 如請求項1之樹脂組合物，其中

上述二氧化矽成分(C)不含粒徑超過1.0 μm 之二氧化矽成分(C2)、或者進而含有上述二氧化矽成分(C2)，且

於上述二氧化矽成分(C)100體積%之中，上述二氧化矽成分(C2)之含量為0~15體積%之範圍內。

4. 如請求項2之樹脂組合物，其中

上述二氧化矽成分(C)不含粒徑超過1.0 μm 之二氧化矽成分(C2)、或者進而含有上述二氧化矽成分(C2)，且

於上述二氧化矽成分(C)100體積%之中，上述二氧化矽成分(C2)之含量為0~15體積%之範圍內。

5. 如請求項1至4中任一項之樹脂組合物，其中

上述二氧化矽成分(C)不含粒徑未達 $0.2\ \mu\text{m}$ 之二氧化矽成分(C3)、或者進而含有上述二氧化矽成分(C3)，且

於上述二氧化矽成分(C)100體積%之中，上述二氧化矽成分(C3)之含量為0~50體積%之範圍內。

6. 如請求項1至4中任一項之樹脂組合物，其中上述二氧化矽成分(C)之最大粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以下。
7. 如請求項1至4中任一項之樹脂組合物，其中上述二氧化矽成分(C)係對上述二氧化矽粒子100重量份利用上述矽烷偶合劑0.5~4.0重量份實施表面處理之二氧化矽成分。
8. 如請求項1至4中任一項之樹脂組合物，其中上述環氧樹脂(A)係包含選自由具有萘結構之環氧樹脂、具有二環戊二烯結構之環氧樹脂、具有聯苯結構之環氧樹脂、具有蒽結構之環氧樹脂、具有三吡啶骨架之環氧樹脂、具有雙酚A結構之環氧樹脂及具有雙酚F結構之環氧樹脂所組成群中的至少一種。
9. 如請求項1至4中任一項之樹脂組合物，其中上述硬化劑(B)為選自由具有萘結構之酚化合物、具有二環戊二烯結構之酚化合物、具有聯苯結構之酚化合物、具有胺基三吡啶結構之酚化合物、活性酯化合物及氰酸酯樹脂所組成群中之至少一種。
10. 如請求項1至4中任一項之樹脂組合物，其中相對於上述環氧樹脂(A)及上述硬化劑(B)之合計100重量份，進而於0.01~3重量份之範圍內含有咪唑矽烷化合物。
11. 一種硬化體，其係對藉由使如請求項1至10中任一項之

樹脂組合物反應所獲得之反應物進行粗化處理而獲得者，並且

經粗化處理之表面之算術平均粗糙度 R_a 為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下，且十點平均粗糙度 R_z 為 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下。

12. 如請求項 11 之硬化體，其中係於 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 下對上述反應物進行 $5\sim 30$ 分鐘之粗化處理。
13. 如請求項 11 或 12 之硬化體，其中係於上述粗化處理之前，對上述反應物進行膨潤處理。
14. 如請求項 13 之硬化體，其中係於 $50\sim 80^\circ\text{C}$ 下對上述反應物進行 $5\sim 30$ 分鐘之膨潤處理。
15. 一種積層體，其係包含如請求項 11 至 14 中任一項之硬化體、以及於該硬化體之表面藉由鍍敷處理而形成之金屬層，且

上述硬化體與上述金屬層之接著強度為 $4.9\ \text{N/cm}$ 以上。

八、圖式：

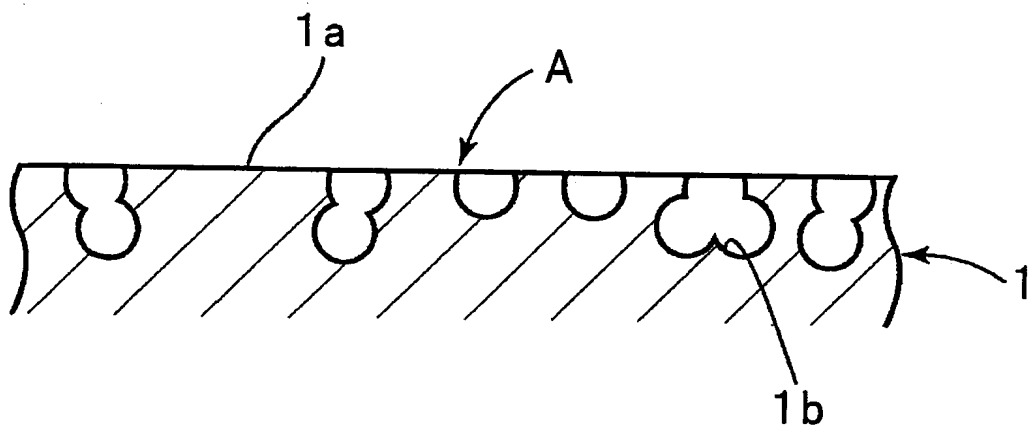


圖1

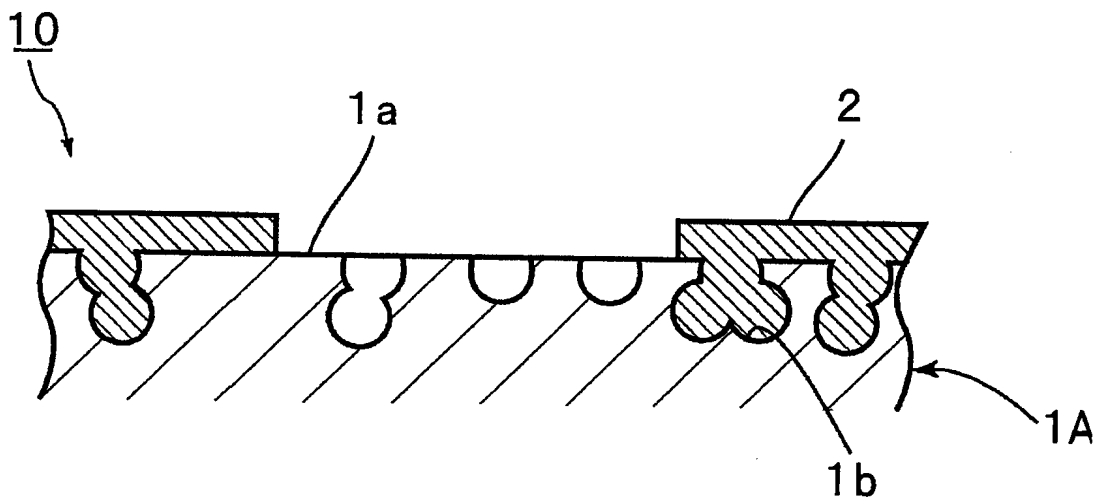


圖2

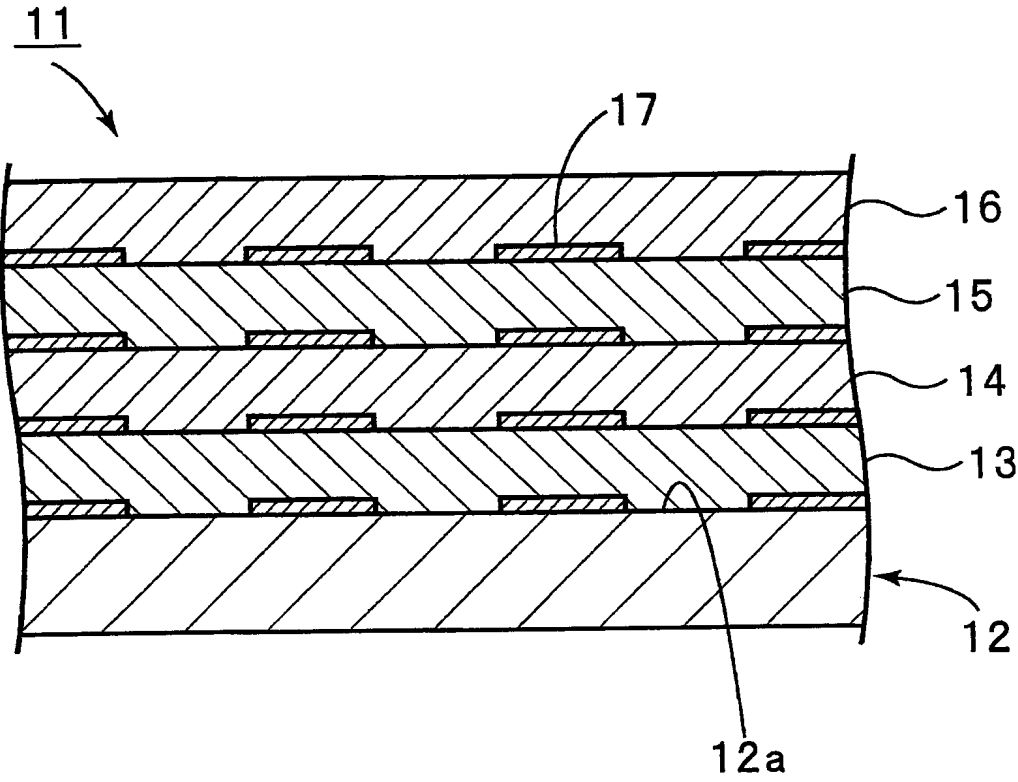


圖3

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 硬化體

1a 上面

1b 孔

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)