(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117795016 A
(43)申请公布日 2024.03.29

(21)申请号 202280054397.5
(22)申请日 2022.08.04
(30)优先权数据
2021-128685 2021.08.05 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.04
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/029869 2022.08.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/013709 JA 2023.02.09
(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 富泽克哉 山口翔平 金子尚义 高桥博史
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 石腾飞
(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
B32B 27/00(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)
C08K 3/013(2018.01)
C08K 3/11(2018.01)
C08K 3/24(2006.01)
C08L 79/00(2006.01)
C08L 83/04(2006.01)

权利要求书5页 说明书41页

(54)发明名称

树脂组合物、树脂片、预浸料、覆金属箔层叠板、和印刷电路板

(57)摘要

本发明的目的为提供可适宜地用于钻孔加工性优异的树脂片和预浸料的制造的树脂组合物、使用该树脂组合物而得的树脂片、预浸料、覆金属箔层叠板、以及印刷电路板。本发明的树脂组合物包含:钼化合物(A);热固化性化合物(B),其包含选自由马来酰亚胺基、氨基、环氧基、羧基、乙烯基、羟基、和(甲基)丙烯酰基组成的组中的至少1种基团,且包含聚硅氧烷结构;不同于前述热固化性化合物(B)的热固化性树脂(C);和不同于前述钼化合物(A)的无机填充材料(D)。

CN 117795016 A

1.一种树脂组合物,其包含:

钼化合物(A);

热固化性化合物(B),其包含选自由马来酰亚胺基、氨基、环氧基、羧基、乙烯基、羟基、和(甲基)丙烯酰基组成的组中的至少1种基团,且包含聚硅氧烷结构;

不同于所述热固化性化合物(B)的热固化性树脂(C);和

不同于所述钼化合物(A)的无机填充材料(D)。

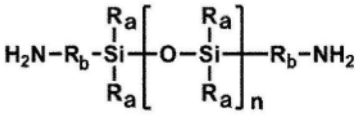
2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述钼化合物(A)包含选自由钼酸、钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、钼酸钙、二硫化钼、三氧化钼、钼酸水合物、和钼酸锌铵水合物组成的组中的至少1种。

3.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述热固化性化合物(B)包含所述马来酰亚胺基。

4.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述热固化性化合物(B)至少包含源自氨基改性硅酮的结构单元和源自马来酰亚胺化合物的结构单元。

5.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述热固化性化合物(B)为将至少氨基改性硅酮、与马来酰亚胺化合物、与羧酸和/或羧酸酐聚合而得的聚合物。

6.根据权利要求4所述的树脂组合物,其中,所述氨基改性硅酮包含下述式(1)所示的氨基改性硅酮,



(1)

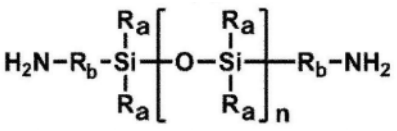
式(1)中,R_a各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,R_b各自独立地表示单键、亚烷基或亚芳基,n表示1～100的整数。

7.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述钼化合物(A)包含选自由钼酸、钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、钼酸钙、二硫化钼、三氧化钼、钼酸水合物、和钼酸锌铵水合物组成的组中的至少1种,

所述热固化性化合物(B)包含所述马来酰亚胺基,

所述热固化性化合物(B)进一步至少包含源自氨基改性硅酮的结构单元和源自马来酰亚胺化合物的结构单元,

所述氨基改性硅酮包含下述式(1)所示的氨基改性硅酮,



(1)

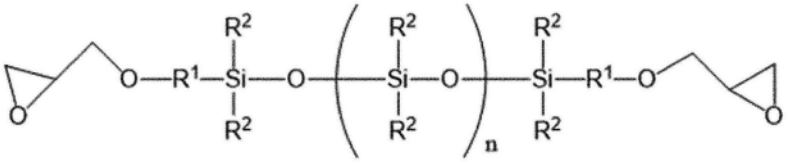
式(1)中,R_a各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,R_b各自独立地表示单键、亚烷基或亚芳基,n表示1～100的整数。

8.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述热固化性化合物(B)包含所述环氧基和/或所述羟基。

9.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述热固化性化合物(B)至少包含源自烯基酚的结构单元、源自环氧改性硅酮的结构单元、和源自所述环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元。

10.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述热固化性化合物(B)为将至少烯基酚、环氧改性硅酮、和所述环氧改性硅酮以外的环氧化合物聚合而得的聚合物。

11.根据权利要求8所述的树脂组合物,其中,所述环氧改性硅酮包含下述式(2)所示的环氧改性硅酮,



(2)

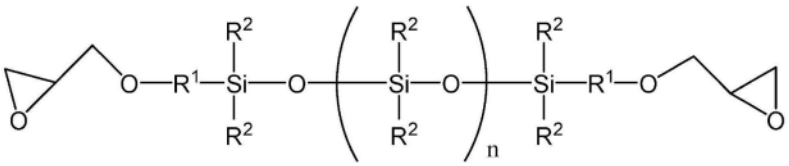
式(2)中,R^1各自独立地表示单键、亚烷基、亚芳基或亚芳烷基,R^2各自独立地表示碳数1~10的烷基或苯基,n表示0~100的整数。

12.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述钼化合物(A)包含选自由钼酸、钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、钼酸钙、二硫化钼、三氧化钼、钼酸水合物、和钼酸锌铵水合物组成的组中的至少1种,

所述热固化性化合物(B)包含所述环氧基和/或所述羟基,

所述热固化性化合物(B)进一步至少包含源自烯基酚的结构单元、源自环氧改性硅酮的结构单元、和源自所述环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元,

所述环氧改性硅酮包含下述式(2)所示的环氧改性硅酮,



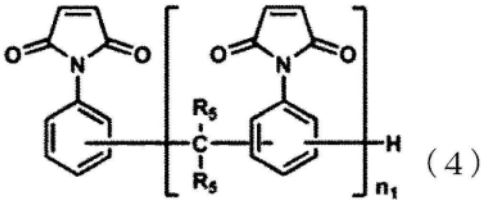
(2)

式(2)中,R^1各自独立地表示单键、亚烷基、亚芳基或亚芳烷基,R^2各自独立地表示碳数1~10的烷基或苯基,n表示0~100的整数。

13.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述热固化性树脂(C)包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、和环氧树脂组成的组中的至少1种。

14.根据权利要求13所述的树脂组合物,其中,所述热固化性树脂(C)包含马来酰亚胺化合物。

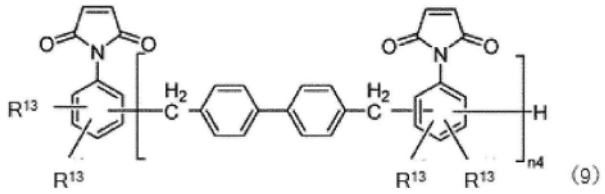
15.根据权利要求14所述的树脂组合物,其中,所述马来酰亚胺化合物包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、和下述式(4)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种,



(4)

式(4)中,R_5各自独立地表示氢原子或甲基,n_1表示1以上的整数。

16.根据权利要求14所述的树脂组合物,其中,所述马来酰亚胺化合物包含下述式(9)所示的马来酰亚胺化合物,



(9)

式(9)中,R^{13}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基或苯基,n^4表示1～10的整数。

17.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述无机填充材料(D)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、勃姆石、氮化硼、氮化铝、氧化钛、钛酸钡、氧化镁、和氢氧化镁组成的组中的至少1种。

18.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,

相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份,所述钼化合物(A)的含量为0.1～30质量份。

19.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份,所述热固化性化合物(B)的含量为5～50质量份。

20.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份,所述热固化性树脂(C)的含量为50～95质量份。

21.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份,所述无机填充材料(D)的含量为40～600质量份。

22.根据权利要求7所述的树脂组合物,其中,所述热固化性树脂(C)包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、和环氧树脂组成的组中的至少1种,

所述热固化性树脂(C)包含马来酰亚胺化合物,

所述马来酰亚胺化合物包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、下述式(4)所示的马来酰亚胺化合物、和下述式(9)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种,

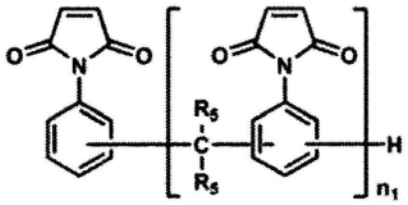
所述无机填充材料(D)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、勃姆石、氮化硼、氮化铝、氧化钛、钛酸钡、氧化镁、和氢氧化镁组成的组中的至少1种,

相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份,所述钼化合物(A)的含量为0.1～30质量份,

相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份,所述热固化性化合物(B)的含量为5～50质量份,

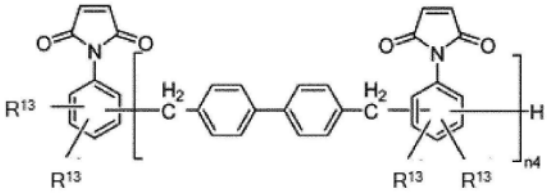
相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份,所述热固化性树脂(C)的含量为50～95质量份,

相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份,所述无机填充材料(D)的含量为40～600质量份,



（4）

式(4)中，R_5各自独立地表示氢原子或甲基，n_1表示1以上的整数，



(9)

式(9)中，R^{13}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基或苯基，n^4表示1～10的整数。

23.根据权利要求12所述的树脂组合物，其中，所述热固化性树脂(C)包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、和环氧树脂组成的组中的至少1种，

所述热固化性树脂(C)包含马来酰亚胺化合物，

所述马来酰亚胺化合物包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、下述式(4)所示的马来酰亚胺化合物、和下述式(9)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种，

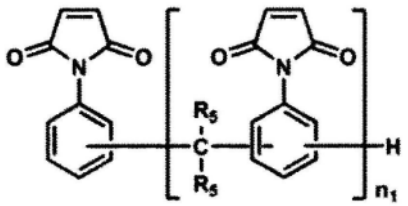
所述无机填充材料(D)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、勃姆石、氮化硼、氮化铝、氧化钛、钛酸钡、氧化镁、和氢氧化镁组成的组中的至少1种，

相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份，所述钼化合物(A)的含量为0.1～30质量份，

相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份，所述热固化性化合物(B)的含量为5～50质量份，

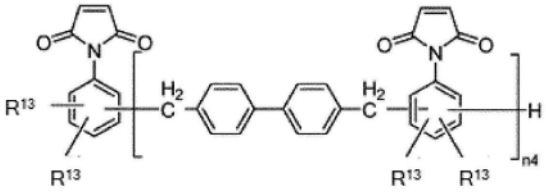
相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份，所述热固化性树脂(C)的含量为50～95质量份，

相对于所述热固化性化合物(B)和所述热固化性树脂(C)的总计100质量份，所述无机填充材料(D)的含量为40～600质量份，



（4）

式(4)中，R_5各自独立地表示氢原子或甲基，n_1表示1以上的整数，



(9)

式(9)中,R^{13}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基或苯基,n^4表示1～10的整数。

24.一种树脂片,其具有支撑体、和配置于所述支撑体的单面或两面的树脂层,

所述树脂层包含权利要求1～23中任一项所述的树脂组合物。

25.一种预浸料,其包含基材、和浸渍或涂布于所述基材的权利要求1～23中任一项所述的树脂组合物。

26.一种覆金属箔层叠板,其包含由权利要求24所述的树脂片形成的层叠体、和

配置于所述层叠体的单面或两面的金属箔。

27.一种覆金属箔层叠板,其包含:

由权利要求25所述的预浸料形成的层叠体、和

配置于所述层叠体的单面或两面的金属箔。

28.一种覆金属箔层叠板,其包含:

由权利要求24所述的树脂片和权利要求25所述的预浸料形成的层叠体、及配置于所述层叠体的单面或两面的金属箔。

29.一种印刷电路板,其具有绝缘层和形成于所述绝缘层的单面或两面的导体层,

所述绝缘层包含权利要求1～23中任一项所述的树脂组合物的固化物。

树脂组合物、树脂片、预浸料、覆金属箔层叠板、和印刷电路板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物、树脂片、预浸料、覆金属箔层叠板、和印刷电路板。

背景技术

[0002] 近年来,在电子设备、通讯器材、和个人计算机等中广泛使用的半导体封装的高集成化、高功能化、和高密度安装化正在加速。伴随于此,半导体封装用的印刷电路板要求的诸多特性也变得越来越严苛。作为这样的特性可以举出:热膨胀率、钻孔加工性、耐热性和阻燃性等,其中,为了实现更高密度的安装,提高了优异的钻孔加工性的要求。

[0003] 关于这一点,专利文献1记载了含有钼化合物的印刷电路板用的树脂组合物。另外,记载了该树脂组合物可以含有硅酮粉末。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:WO2013/047203

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但是,使用专利文献1记载的树脂组合物而得的固化物由于坚硬、钻孔加工时产生的切削片(刨屑)的排出性差等,有钻孔加工时的孔位置精度降低、钻孔机钻针磨损变快而增加钻孔机钻针的更换频率、容易发生钻孔机钻针折损等,使钻孔加工性恶化的问题。另外,由于钻孔机钻针的磨损,加工孔的内径会变得不均匀,进而,由于其内径的凹凸而有发生层间剥离的问题。

[0009] 本发明是为了解决上述课题而作出的,目的为提供可适宜地用于钻孔加工性优异的树脂片和预浸料的制造的树脂组合物、使用该树脂组合物而得的树脂片、预浸料、覆金属箔层叠板、以及印刷电路板。

[0010] 即,本发明如下所述。

[0011] [1]一种树脂组合物,其包含:钼化合物(A);热固化性化合物(B),其包含选自由马来酰亚胺基、氨基、环氧基、羧基、乙烯基、羟基、和(甲基)丙烯酰基组成的组中的至少1种基团,且包含聚硅氧烷结构;不同于前述热固化性化合物(B)的热固化性树脂(C);和不同于前述钼化合物(A)的无机填充材料(D)。

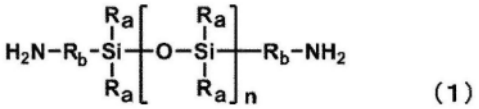
[0012] [2]根据[1]所述的树脂组合物,其中,前述钼化合物(A)包含选自由钼酸、钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、钼酸钙、二硫化钼、三氧化钼、钼酸水合物、和钼酸锌铵水合物组成的组中的至少1种。

[0013] [3]根据[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,前述热固化性化合物(B)包含前述马来酰亚胺基。

[0014] [4]根据1]~[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述热固化性化合物(B)至少包含源自氨基改性硅酮的结构单元和源自马来酰亚胺化合物的结构单元。

[0015] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述热固化性化合物(B)为将至少氨基改性硅酮、与马来酰亚胺化合物、与羧酸和/或羧酸酐聚合而得的聚合物。

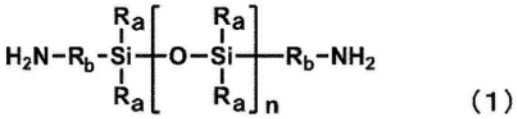
[0016] [6]根据[4]或[5]所述的树脂组合物,其中,前述氨基改性硅酮包含下述式(1)所示的氨基改性硅酮。

[0017] 

(1)

[0018] (式(1)中,R_a各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,R_b各自独立地表示单键、亚烷基或亚芳基,n表示1～100的整数。)。

[0019] [7]根据[1]所述的树脂组合物,其中,前述钼化合物(A)包含选自由钼酸、钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、钼酸钙、二硫化钼、三氧化钼、钼酸水合物、和钼酸锌铵水合物组成的组中的至少1种,前述热固化性化合物(B)包含前述马来酰亚胺基,前述热固化性化合物(B)进一步至少包含源自氨基改性硅酮的结构单元和源自马来酰亚胺化合物的结构单元,前述氨基改性硅酮包含下述式(1)所示的氨基改性硅酮。

[0020] 

(1)

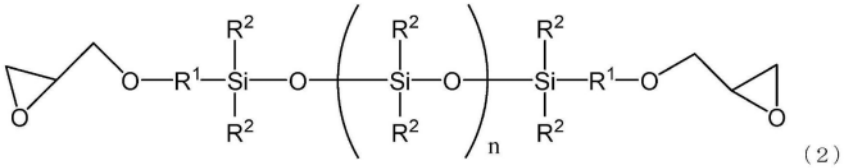
[0021] (式(1)中,R_a各自独立地表示氢原子、烷基或苯基,R_b各自独立地表示单键、亚烷基或亚芳基,n表示1～100的整数。)。

[0022] [8]根据[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,前述热固化性化合物(B)包含前述环氧基和/或前述羟基。

[0023] [9]根据[1]、[2]和[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述热固化性化合物(B)至少包含源自烯基酚的结构单元、源自环氧改性硅酮的结构单元、和源自前述环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元。

[0024] [10]根据[1]、[2]、[8]和[9]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述热固化性化合物(B)为将至少烯基酚、环氧改性硅酮、和前述环氧改性硅酮以外的环氧化合物聚合而得的聚合物。

[0025] [11]根据[8]～[10]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述环氧改性硅酮包含下述式(2)所示的环氧改性硅酮。

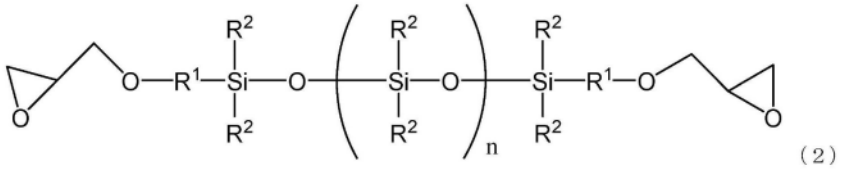
[0026] 

(2)

[0027] (式(2)中,R^1各自独立地表示单键、亚烷基、亚芳基或亚芳烷基,R^2各自独立地表示碳数1～10的烷基或苯基,n表示0～100的整数。)。

[0028] [12]根据[1]所述的树脂组合物,其中,前述钼化合物(A)包含选自由钼酸、钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、钼酸钙、二硫化钼、三氧化钼、钼酸水合物、和钼酸锌铵水合物组成的组中的至少1种,前述热固化性化合物(B)包含所述环氧基和/或所述羟基,前述热固化性化合物(B)进一步至少包含源自烯基酚的结构单元、源自环氧改性硅酮的结构单元、和源自前述环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元,前述环氧改性硅酮包含下述式(2)

所示的环氧改性硅酮。

[0029] 

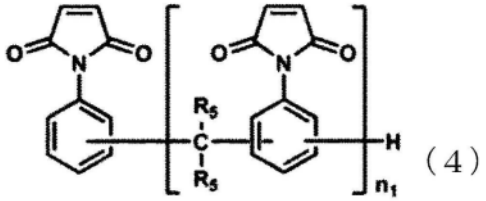
(2)

[0030] (式(2)中,R^1各自独立地表示单键、亚烷基、亚芳基或亚芳烷基,R^2各自独立地表示碳数1～10的烷基或苯基,n表示0～100的整数。)。

[0031] [13]根据[1]～[12]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述热固化性树脂(C)包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、和环氧树脂组成的组中的至少1种。

[0032] [14]根据[13]所述的树脂组合物,其中,前述热固化性树脂(C)包含马来酰亚胺化合物。

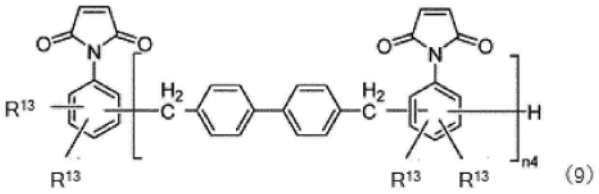
[0033] [15]根据[14]所述的树脂组合物,其中,前述马来酰亚胺化合物包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、和下述式(4)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种。

[0034] 

(4)

[0035] (式(4)中,R_5各自独立地表示氢原子或甲基,n_1表示1以上的整数。)。

[0036] [16]根据[14]所述的树脂组合物,其中,前述马来酰亚胺化合物包含下述式(9)所示的马来酰亚胺化合物。

[0037] 

(9)

[0038] (式(9)中,R^{13}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基或苯基,n^4表示1～10的整数。)。

[0039] [17]根据[1]～[16]中任一项所述的树脂组合物,其中,前述无机填充材料(D)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、勃姆石、氮化硼、氮化铝、氧化钛、钛酸钡、氧化镁、和氢氧化镁组成的组中的至少1种。

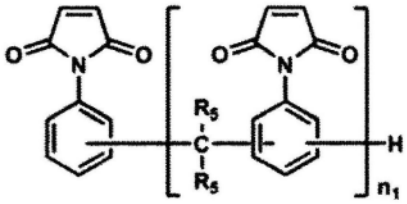
[0040] [18]根据[1]～[17]中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份,前述钼化合物(A)的含量为0.1～30质量份。

[0041] [19]根据[1]～[18]中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份,前述热固化性化合物(B)的含量为5～50质量份。

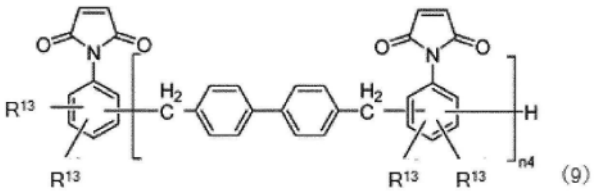
[0042] [20]根据[1]～[19]中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份,前述热固化性树脂(C)的含量为50～95质量份。

[0043] [21]根据[1]～[20]中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份,前述无机填充材料(D)的含量为40～600质量份。

[0044] [22]根据[7]所述的树脂组合物,其中,前述热固化性树脂(C)包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、和环氧树脂组成的组中的至少1种,前述热固化性树脂(C)包含马来酰亚胺化合物,前述马来酰亚胺化合物包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、下述式(4)所示的马来酰亚胺化合物、和下述式(9)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种,前述无机填充材料(D)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、勃姆石、氮化硼、氮化铝、氧化钛、钛酸钡、氧化镁、和氢氧化镁组成的组中的至少1种,相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份,前述钼化合物(A)的含量为0.1～30质量份,相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份,前述热固化性化合物(B)的含量为5～50质量份,相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份,前述热固化性树脂(C)的含量为50～95质量份,相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份,前述无机填充材料(D)的含量为40～600质量份。

[0045] 
(4)

[0046] (式(4)中,R_5各自独立地表示氢原子或甲基,n_1表示1以上的整数。)。

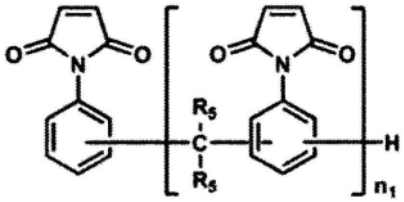
[0047] 
(9)

[0048] (式(9)中,R^{13}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基或苯基,n^4表示1～10的整数。)。

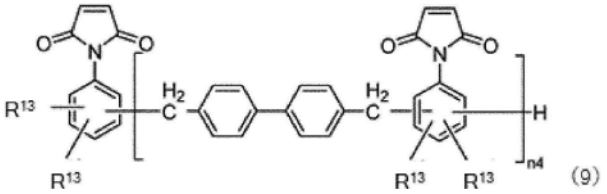
[0049] [23]根据[12]所述的树脂组合物,其中,前述热固化性树脂(C)包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、和环氧树脂组成的组中的至少1种,所述热固化性树脂(C)包含马来酰亚胺化合物,前述马来酰亚胺化合物包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、下述式(4)所示的马来酰亚胺化合物、和下述式(9)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种,前述无机填充材料(D)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、勃姆石、氮化硼、

氮化铝、氧化钛、钛酸钡、氧化镁、和氢氧化镁组成的组中的至少1种，相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份，前述钼化合物(A)的含量为0.1～30质量份，相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份，前述热固化性化合物(B)的含量为5～50质量份，

[0050] 相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份，前述热固化性树脂(C)的含量为50～95质量份，相对于前述热固化性化合物(B)和前述热固化性树脂(C)的总计100质量份，前述无机填充材料(D)的含量为40～600质量份。

[0051] 
(4)

[0052] (式(4)中，R_5各自独立地表示氢原子或甲基，n_1表示1以上的整数。)。

[0053] 
(9)

[0054] (式(9)中，R^{13}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基或苯基，n^4表示1～10的整数。)。

[0055] [24]一种树脂片，其具有支撑体、和配置于前述支撑体的单面或两面的树脂层，前述树脂层包含[1]～[23]中任一项所述的树脂组合物。

[0056] [25]一种预浸料，其包含基材、和浸渍或涂布于前述基材的[1]～[23]中任一项所述的树脂组合物。

[0057] [26]一种覆金属箔层叠板，其包含由[24]所述的树脂片形成的层叠体、和配置于前述层叠体的单面或两面的金属箔。

[0058] [27]一种覆金属箔层叠板，其包含：由[25]所述的预浸料形成的层叠体、和配置于前述层叠体的单面或两面的金属箔。

[0059] [28]一种覆金属箔层叠板，其包含：由[24]所述的树脂片和[25]所述的预浸料形成的层叠体、及配置于前述层叠体的单面或两面的金属箔。

[0060] 一种覆金属箔层叠板，其包含：由选自由[24]所述的树脂片和[25]所述的预浸料中的至少1种形成的层叠体、及配置于前述层叠体的单面或两面的金属箔。

[0061] [29]一种印刷电路板，其具有绝缘层和形成于前述绝缘层的单面或两面的导体层，前述绝缘层包含[1]～[23]中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[0062] 发明的效果

[0063] 根据本发明的树脂组合物，可以提供钻孔加工性优异的树脂片、预浸料、覆金属箔层叠板、和印刷电路板。

具体实施方式

[0064] 以下，对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。以下的

本实施方式是用于说明本发明的例示,并非将本发明限定于下列内容的概念。本发明可以在其要旨的范围内适当地变形而实施。

[0065] 需要说明的是,本说明书中的“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”和与其相对应的“甲基丙烯酸”这两者。另外,本实施方式中,“树脂固体成分”或“树脂组合物中的树脂固体成分”除非特别说明,否则指树脂组合物中排除添加剂、溶剂、和填充材料后的成分,“树脂固体成分100质量份”是指树脂组合物中排除添加剂、溶剂、和填充材料后的成分的总计为100质量份。另外,“树脂固体成分100质量%”是指树脂组合物中排除添加剂、溶剂、和填充材料后的成分的总计为100质量%。需要说明的是,填充材料包含钼化合物(A)和无机填充材料(D)。

[0066] [树脂组合物]

[0067] 本实施方式的树脂组合物包含:钼化合物(A);热固化性化合物(B),其包含选自由马来酰亚胺基、氨基、环氧基、羧基、乙烯基、羟基、和(甲基)丙烯酰基组成的组中的至少1种基团,且包含聚硅氧烷结构;不同于热固化性化合物(B)的热固化性树脂(C);和不同于钼化合物(A)的无机填充材料(D)。

[0068] <钼化合物(A)>

[0069] 本实施方式的树脂组合物含有钼化合物(A)。树脂组合物通过包含钼化合物(A),可以改善使用该树脂组合物而得的树脂片、预浸料、和覆金属箔层叠板等的钻孔加工性,并得到良好的加工孔品质,且能够延长钻孔加工的寿命。

[0070] 对于通过使用本实施方式的树脂组合物而使树脂片、预浸料、和覆金属箔层叠板等的钻孔加工性优异的理由,本发明人们推定如下。即,通过钼化合物(A)发挥的润滑性、和源自热固化性化合物(B)具有的聚硅氧烷结构的脱模作用,钻孔加工中产生的刨屑不会成为团块状等而顺利排出。另外,由钼化合物(A)、热固化性化合物(B)、热固化性树脂(C)、和无机填充材料(D)固化而得到的固化物具有优异的热稳定性。因此,即使在钻孔加工中产生摩擦热,构成固化物的钼化合物(A)和热固化性化合物(B)也不会热分解,且能够维持使工具刃尖和切削的被加工材料之间的摩擦力降低的润滑作用、和使刨屑排出的脱模作用。结果可以防止钻孔机钻针行经团块状等的刨屑而引起的钻孔机钻针的磨耗和折损。另外,推定通过这些协同效应,钻孔机钻针对加工对象的咬附性也变得良好,且钻孔机钻针的向心性得到改善,由此改善孔位置精度。

[0071] 作为钼化合物(A),若为分子内含有钼者,则没有特别限制。可以举出例如:钼酸、$ZnMoO_4$和$Zn_3Mo_2O_9$等钼酸锌、钼酸铵、钼酸钠、钼酸钾、钼酸钙、二硫化钼、三氧化钼、钼酸水合物、以及$(NH_4)Zn_2Mo_2O_9 \cdot (H_3O)$等钼酸锌铵水合物等。这些化合物可以单独使用1种,或适当组合使用2种以上。

[0072] 它们之中,出于不会作为有机金属催化剂而发挥作用的观点和可以获得更良好的钻孔加工性和热稳定性的观点,优选钼酸、钼酸锌、和钼酸锌铵水合物。

[0073] 钼化合物(A)配混至树脂组合物时的形态没有特别限制,可以为单独(非负载型)形态。本实施方式中,钼化合物的非负载型是指由钼化合物构成的核颗粒的表面的至少一部分并未形成任何无机氧化物等的钼化合物单独的形态。

[0074] 出于对树脂组合物的分散性和钻孔加工性的观点,钼化合物(非负载型)的平均粒径(D50)优选为0.1~10μm,更优选为0.5~8μm,进一步优选为1~4μm,更进一步优选为1~3

μm。另外,本实施方式中,平均粒径(D50)是指中位径,是将测定的粉体的粒度分布分成2组时的较大的一侧与较小的一侧成为等量的值。平均粒径(D50)是指通过激光衍射散射式的粒径分布测定装置测定在分散介质中投入规定量的粉体的粒度分布,并从较小的颗粒开始进行体积累计而达到全部体积的50%时的值。

[0075] 另外,钼化合物(A)也可以为由钼化合物构成的核颗粒的表面的至少一部分形成有无机氧化物的表面处理钼颗粒(负载型)。无机氧化物只要赋予在核颗粒的表面的至少一部分即可。无机氧化物可以部分地赋予在核颗粒的表面,也可以以包覆核颗粒的表面整体的方式赋予。出于兼顾钻孔加工性和耐热性的观点,无机氧化物优选以包覆核颗粒的表面整体的方式均匀地赋予,即优选在核颗粒的表面均匀地形成无机氧化物的覆膜。

[0076] 作为表面处理钼颗粒(负载型),可以举出例如:将上述钼化合物的颗粒使用硅烷偶联剂进行表面处理而得者、或者利用溶胶凝胶法或液相析出法等方法将其表面以无机氧化物进行处理而得者。对于表面形成有无机氧化物的表面处理钼颗粒,无机氧化物对热会有效地作用,而钼化合物对钻孔加工会有效地作用。因此,可高度地兼顾钻孔加工性和耐热性的两个相反的特性。

[0077] 无机氧化物优选为耐热性优异者,其种类并无特别限制,更优选为金属氧化物。金属氧化物可以举出例如:SiO_2、Al_2O_3、TiO_2、ZnO、In_2O_3、SnO_2、NiO、CoO、V_2O_5、CuO、MgO、和ZrO_2等。它们可单独使用1种或适当组合使用2种以上。它们之中,出于耐热性、绝缘特性、和成本等观点,优选为选自由二氧化硅(SiO_2)、氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、和氧化锆(ZrO_2)组成的组中的至少1种,更优选为二氧化硅。

[0078] 即,钼化合物(A)优选在由钼化合物构成的核颗粒的表面的至少一部分或表面整体、即核颗粒的外周的至少一部分或外周整体赋予无机氧化物。这样的钼化合物(A)中,更优选在由钼化合物构成的核颗粒的表面的至少一部分或表面整体、即核颗粒的外周的至少一部分或外周整体赋予二氧化硅作为无机氧化物。作为核颗粒,更优选为选自由钼酸、钼酸锌、和钼酸锌铵水合物组成的组中的至少1种。

[0079] 表面的无机氧化物的厚度可以根据期望的性能而适当设定,没有特别限制。出于形成均匀的无机氧化物的覆膜的观点、和使钻孔加工性的改善效果更显著地发挥,同时赋予更高的耐热性的观点,其厚度优选为3~500nm,更优选为10~200nm,进一步优选为15~100nm。

[0080] 出于对树脂组合物的分散性和钻孔加工性的观点,表面处理钼颗粒的平均粒径(D50)优选为0.1~10μm,更优选为0.5~8μm,进一步优选为1~4μm,更进一步优选为1~3μm。

[0081] 由钼化合物构成的核颗粒可以通过粉碎法、造粒法等各种公知的方法制造,其制法没有特别限制。另外,也可以使用其市售品。

[0082] 表面处理钼颗粒的制造方法没有特别限制,例如通过适当采用溶胶凝胶法、液相析出法、浸渍涂布法、喷雾涂布法、印刷法、化学镀法、溅镀法、蒸镀法、离子镀法和CVD法等各种公知的方法,将无机氧化物或其前体赋予到由钼化合物构成的核颗粒的表面,可以得到表面处理钼颗粒。将无机氧化物或其前体赋予到由钼化合物构成的核颗粒的表面的方法可以为湿式法或干式法中的任意者。

[0083] 作为表面处理钼颗粒的适宜的制造方法,可以举出例如:将钼化合物(核颗粒)分

散于将硅醇盐(烷氧基硅烷)、铝醇盐等金属醇盐溶解后的醇溶液中,边搅拌边滴加水、醇和催化剂的混合溶液,并将醇盐水解,由此在化合物表面形成氧化硅或氧化铝等覆膜作为低折射率覆膜,之后将得到的粉体进行固液分离,在真空干燥后施加热处理的方法。作为其他适宜的制造方法,可以举出例如:将钼化合物(核颗粒)分散于将硅醇盐、铝醇盐等金属醇盐溶解后的醇溶液中,在高温低压下进行混合处理,在化合物表面形成氧化硅或氧化铝等的覆膜,之后将得到的粉体进行真空干燥并进行破碎处理的方法。通过这些方法,可以得到在钼化合物的表面具有二氧化硅、氧化铝等金属氧化物的覆膜的钼颗粒。

[0084] 出于钻孔加工性和耐热性的观点,相对于后述热固化性化合物(B)与后述热固化性树脂(C)的总计100质量份,钼化合物(A)的含量优选为0.1~30质量份,更优选为0.3~10质量份,进一步优选为0.5~5质量份。

[0085] <热固化性化合物(B)>

[0086] 本实施方式的树脂组合物包含热固化性化合物(B),该热固化性化合物(B)包含选自由马来酰亚胺基、氨基、环氧基、羧基、乙烯基、羟基、和(甲基)丙烯酰基组成的组中的至少1种基团,且包含聚硅氧烷结构。这些热固化性化合物(B)可单独使用1种或适当组合使用2种以上。

[0087] 热固化性化合物(B)若在分子中具有硅氧烷键重复所形成的聚硅氧烷骨架,并具有选自由马来酰亚胺基、氨基、环氧基、羧基、乙烯基、羟基、和(甲基)丙烯酰基组成的组中的至少1种基团,则没有特别限制。热固化性化合物(B)对后述热固化性树脂(C)表现良好的反应性,并且与热固化性树脂(C)的相容性优异。聚硅氧烷骨架可以为直链状的骨架,也可以为环状的骨架,也可以为网状的骨架。其中,出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,优选为直链状的骨架。另外,热固化性化合物(B)优选在分子中的两末端具有选自由马来酰亚胺基、氨基、环氧基、羧基、乙烯基、羟基、和(甲基)丙烯酰基组成的组中的至少1种基团。分子中的两末端的基团可为相同也可以不同,出于固化反应的控制容易、且处理容易的观点,优选为相同。

[0088] 优选的是,热固化性化合物(B)在23℃的温度下为液态、或以甲乙酮作为溶剂时在23℃的温度下在该溶剂中的溶解度为1质量%以上,更优选为5质量%以上。此处,在甲乙酮中的溶解度定义为“(热固化性化合物(B)的总计量/(热固化性化合物(B)的总计量+溶剂的总计量))×100(质量%)”。本实施方式中,例如评价为热固化性化合物(B)的总计量1g以上溶解于甲乙酮99g是指,热固化性化合物(B)在甲乙酮中的溶解度为“1质量%以上”的情况,评价溶解性不高是指该溶解度为“小于1质量%”的情况。

[0089] 作为分子中包含马来酰亚胺基和聚硅氧烷结构的热固化性化合物,只要分子中具有1个以上的马来酰亚胺基和聚硅氧烷结构,就没有特别限制。

[0090] 作为分子中含有氨基和聚硅氧烷结构的热固化性化合物,只要分子中具有1个以上的氨基和聚硅氧烷结构,就没有特别限制。

[0091] 作为分子中含有环氧基和聚硅氧烷结构的热固化性化合物,只要分子中具有1个以上的环氧基和聚硅氧烷结构,就没有特别限制。

[0092] 作为分子中含有羧基和聚硅氧烷结构的热固化性化合物,只要分子中具有1个以上的羧基和聚硅氧烷结构,就没有特别限制。

[0093] 作为分子中含有乙烯基和聚硅氧烷结构的热固化性化合物,只要分子中具有1个

以上的乙烯基和聚硅氧烷结构,就没有特别限制。

[0094] 作为分子中含有羟基和聚硅氧烷结构的热固化性化合物,只要分子中具有1个以上的羟基和聚硅氧烷结构,就没有特别限制。

[0095] 作为分子中含有(甲基)丙烯酰基和聚硅氧烷结构的热固化性化合物,只要分子中具有1个以上的(甲基)丙烯酰基和聚硅氧烷结构,就没有特别限制。

[0096] 作为热固化性化合物(B),出于与热固化性树脂(C)的相容性更优异的观点,优选在分子中包含马来酰亚胺基和聚硅氧烷结构的热固化性化合物。

[0097] 另外,作为热固化性化合物(B),出于精密地控制与热固化性树脂(C)的相容性的观点、和将热固化性化合物(B)的粘度保持较低并改善成形性的观点,优选在分子中包含环氧基和/或羟基、且包含聚硅氧烷结构的热固化性化合物。

[0098] 作为包含环氧基和羟基、且包含聚硅氧烷结构的热固化性化合物,只要分子中含有1个以上的环氧基、且分子中含有1个以上的羟基、和聚硅氧烷结构,就没有特别限制。

[0099] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,并发挥优异的耐热性和耐化学药品性的观点,相对于热固化性化合物(B)与后述热固化性树脂(C)的总计100质量份,热固化性化合物(B)的含量优选为5~50质量份,更优选为10~45质量份,进一步优选为15~40质量份。

[0100] 另外,相对于树脂固体成分100质量%,后述聚合物(B1)和(B2)的总计的含量优选为5~50质量%,更优选为10~45质量%,进一步优选为15~40质量%。若含量为上述范围内,则有使刨屑排出的脱模作用更优异,且可平衡良好地表现进一步优异的相容性、低热膨胀性、和耐化学药品性的倾向。

[0101] (热固化性化合物(B1))

[0102] 出于构成热固化性化合物(B)的成分彼此的反应性和与热固化性树脂(C)的相容性改善的观点,热固化性化合物(B)优选为至少包含源自氨基改性硅酮的结构单元和源自马来酰亚胺化合物的结构单元的热固化性化合物(B1)。需要说明的是,本说明书中,“源自氨基改性硅酮的结构单元”和“源自马来酰亚胺化合物的结构单元”是指热固化性化合物(B1)中包含使氨基改性硅酮、和马来酰亚胺化合物的各成分聚合而成的结构单元、而且包含通过可以赋予同样的结构单元的反应等形成的结构单元。以下,本说明书中,“源自…的结构单元”也同样地解释。后述聚合物(B1)为热固化性化合物(B1)的一种(具体例),对于氨基改性硅酮和马来酰亚胺化合物,可以参照后述。

[0103] 相对于热固化性化合物(B1)中的全部结构单元100质量%,源自氨基改性硅酮的结构单元的含量优选为5~70质量%,更优选为10~50质量%,进一步优选为15~45质量%。

[0104] 相对于热固化性化合物(B1)中的全部结构单元100质量%,源自马来酰亚胺化合物的结构单元的含量优选为30~95质量%,更优选为50~90质量%,进一步优选为55~85质量%。

[0105] 热固化性化合物(B1)的胺值优选为2.0mgKOH/g以下,更优选为1.0mgKOH/g以下,进一步优选为0.5mgKOH/g以下。需要说明的是,胺值为伯胺和仲胺的总计量。若胺值为2.0mgKOH/g以下,则有使刨屑排出的脱模作用更优异、且可以抑制树脂组合物的粘度的增加、分子量的增加、清漆的凝胶化、和预浸料粘度的上升的倾向。另外,胺值越小,则越有可以抑制树脂组合物的粘度增加和分子量增加等的倾向。胺值的下限值优选为0mgKOH/g。胺

值通过依据JIS K 7237:1995的方法进行测定。

[0106] 热固化性化合物(B1)的重均分子量(Mw)优选为5000～20000,更优选为10000～15000。通过使重均分子量为5000以上,有降低预浸料的热膨胀率的倾向,通过使重均分子量为20000以下,有使刨屑排出的脱模作用更优异、且可以抑制树脂组合物的粘度的增加、分子量的增加、清漆的凝胶化和预浸料粘度的上升的倾向。为了将热固化性化合物(B1)的重均分子量设为5000～20000,只要控制制备热固化性化合物(B1)时的温度、时间等反应条件即可。本实施方式中,重均分子量可利用凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定,并作为使用标准聚苯乙烯标准曲线进行换算后的值而求出。具体而言,利用后述实施例记载的方法进行测定。

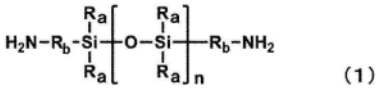
[0107] (聚合物(B1))

[0108] 出于构成其的成分彼此的反应性和与热固化性树脂(C)的相容性改善的观点,热固化性化合物(B)优选为将至少氨基改性硅酮、马来酰亚胺化合物、羧酸和/或羧酸酐聚合而得的聚合物(B1)。聚合物(B1)至少包含源自氨基改性硅酮的结构单元和源自马来酰亚胺化合物的结构单元。

[0109] • 氨基改性硅酮

[0110] 氨基改性硅酮只要为分子中具有1个以上氨基的硅酮,就没有特别限制,优选为分子中具有2个以上氨基的硅酮,更优选包含下述式(1)所示的氨基改性硅酮。通过使热固化性化合物(B1)或聚合物(B1)含有源自氨基改性硅酮的结构单元,从而使刨屑排出的脱模作用更优异,且可以表现优异的相容性。

[0111] 氨基改性硅酮可单独使用1种或适当组合使用2种以上。

[0112] 

(1)

[0113] 式(1)中,R_a各自独立地表示氢原子、烷基或苯基。R_b各自独立地表示单键、亚烷基或亚芳基。n表示1～100的整数。

[0114] 作为烷基,可以举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基等直链状烷基;异丙基、异丁基和叔丁基等支链状烷基。它们之中,优选甲基。

[0115] 作为R_b,优选亚烷基。作为亚烷基,可以举出例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基、和四亚甲基。另外,作为亚烷基,更优选在其主链中碳数为1～4,进一步优选为三亚甲基。

[0116] 作为亚芳基,可以举出例如苯基、萘基、茚基、联苯基和蒽基。

[0117] 氨基改性硅酮的氨基当量优选为130～6000g/mol,更优选为500～3000g/mol,进一步优选为600～2500g/mol。通过使氨基当量为上述范围内,可以得到使刨屑排出的脱模作用更优异的固化物。氨基当量通过依据JIS K 7237:1995的方法进行测定。

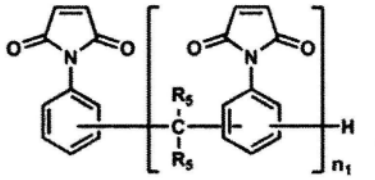
[0118] 氨基改性硅酮可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为氨基改性硅酮的市售品,可以举出:Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制的“X-22-161A”(氨基当量:800g/mol)、“X-22-161B”(氨基当量:1500g/mol)、和“KF-8010”(氨基当量:430g/mol)等。

[0119] • 马来酰亚胺化合物

[0120] 马来酰亚胺化合物只要为分子中具有1个以上马来酰亚胺基的化合物,就没有特别限制。马来酰亚胺化合物中的马来酰亚胺基的数量优选为2以上。作为马来酰亚胺化合

物,可以举出例如N-苯基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺、双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二乙基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、式(4)所示的马来酰亚胺化合物、式(9)所示的马来酰亚胺化合物、这些马来酰亚胺化合物的预聚物、和马来酰亚胺化合物与胺化合物的预聚物。马来酰亚胺化合物可以单独使用1种或适当组合使用2种以上。

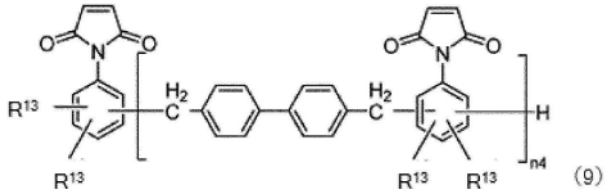
[0121] 它们之中,优选包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、式(4)所示的马来酰亚胺化合物、和式(9)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种,更优选包含2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷。

[0122] 

(4)

[0123] 式(4)中,R_5各自独立地表示氢原子或甲基,n_1表示1以上的整数。

[0124] R_5优选为氢原子。n_1的上限值优选为10,更优选为7。

[0125] 

(9)

[0126] 式(9)中,R^{13}各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基或苯基,n^4表示1~10的整数。

[0127] 马来酰亚胺化合物可以使用市售品,也可以使用通过公知的方法制备的制备品。作为马来酰亚胺化合物的市售品,可以举出K·I Chemical Industry Co.,LTD.产品的“BMI-70”、“BMI-80”、和“BMI-1000P”、Daiwa Kasei Industry Co.,Ltd.产品的“BMI-3000”、“BMI-4000”、“BMI-5100”、“BMI-7000”、和“BMI-2300”、以及日本化药株式会社产品的“MIR-3000-70MT”等。

[0128] ·羧酸和羧酸酐

[0129] 羧酸没有特别限制,优选为选自由马来酸、苯二甲酸、琥珀酸、乙酸和丙酸组成的组中的至少1种,更优选为选自由马来酸、苯二甲酸、琥珀酸和乙酸组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由马来酸、苯二甲酸、和琥珀酸组成的组中的至少1种。

[0130] 羧酸酐没有特别限制,优选为选自由马来酸酐、苯二甲酸酐、琥珀酸酐、乙酸酐和丙酸酐组成的组中的至少1种,更优选为选自由马来酸酐、苯二甲酸酐、琥珀酸酐、和乙酸酐组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由马来酸酐、苯二甲酸酐、和琥珀酸酐组成的组中的至少1种。

[0131] 它们之中,优选为一元的羧酸和/或一元的羧酸酐、或二元的羧酸和/或二元的羧酸酐,进一步优选为二元的羧酸和/或二元的羧酸酐。通过使羧酸和/或羧酸酐分别为二元的羧酸和/或二元的羧酸酐,比起为一元的羧酸和/或一元的羧酸酐的情况,有可以得到使刨屑排出的脱模作用更优异的固化物的倾向。

[0132] 羧酸和羧酸酐可以分别单独使用1种或适当组合2种以上来使用。另外,羧酸和羧酸酐可以分别单独使用也可以组合使用。

[0133] 本实施方式中,相比仅使用羧酸,优选仅使用羧酸酐。羧酸酐的反应性更优异,因此通过与聚合物(B1)中的氨基进行反应,有可适宜地抑制聚合物(B1)的反应性的倾向。结果有包含聚合物(B1)的树脂组合物和预浸料的保存稳定性(例如抑制树脂组合物的粘度的增加、分子量的增加、清漆的凝胶化、和预浸料粘度的上升等)优异,且与热固化性树脂(C)混合时的成形性也优异的倾向。

[0134] 相对于聚合物(B1)中的全结构单元100质量%,聚合物(B1)中的源自氨基改性硅酮的结构单元的含量优选为15~60质量%,更优选为20~55质量%,进一步优选为30~50质量%。

[0135] 相对于聚合物(B1)中的全结构单元100质量%,聚合物(B1)中的源自马来酰亚胺化合物的结构单元的含量优选为35~75质量%,更优选为40~70质量%,进一步优选为44~65质量%。

[0136] 相对于聚合物(B1)中的全结构单元100质量%,聚合物(B1)中的源自羧酸和/或羧酸酐的结构单元的含量(总计含量)优选为0.1~10质量%,更优选为0.5~7质量%,进一步优选为1~6质量%。

[0137] •热固化性化合物(B1)或聚合物(B1)的制造方法

[0138] 热固化性化合物(B1)或聚合物(B1)的制造方法没有特别限制,出于可获得具有更优异的保存稳定性的热固化性化合物(B1)或聚合物(B1)的观点,优选具有:使氨基改性硅酮与马来酰亚胺化合物进行反应而获得一次聚合物的第一反应工序(以下也简称为“第一反应工序”)、和使一次聚合物与羧酸和/或羧酸酐进行反应的第二反应工序(以下也简称为“第二反应工序”)。

[0139] 第一反应工序中,相对于氨基改性硅酮与马来酰亚胺化合物的总计100质量%,氨基改性硅酮的配混量优选为5~70质量%,更优选为10~50质量%,进一步优选为15~45质量%。

[0140] 第一反应工序中,相对于氨基改性硅酮与马来酰亚胺化合物的总计100质量%,马来酰亚胺化合物的配混量优选为30~95质量%,更优选为50~90质量%,进一步优选为55~85质量%。

[0141] 第一反应工序中,马来酰亚胺化合物相对于氨基改性硅酮的配混量比以质量基准计优选为1.0~3.0,更优选为1.0~2.5,进一步优选为1.0~2.0。通过使配混量比为上述范围内,有热固化性化合物(B1)或聚合物(B1)的制造性优异的倾向。

[0142] 第一反应工序中的反应温度只要为氨基改性硅酮与马来酰亚胺化合物的反应会进行的温度,就没有特别限制,优选为50~200℃,更优选为100~150℃。

[0143] 出于制成具有更优异的保存稳定性的热固化性化合物(B1)或聚合物(B1)的观点,供于第二反应工序的、通过第一反应工序而得的一次聚合物的粘度在含有溶剂的浓度50%中优选为100~500mPa·s,更优选为150mPa·s~400mPa·s。需要说明的是,一次聚合物的粘度的测定方法可以使用一般的粘度计来测定。例如可以使用锥板型粘度计(例如ICI粘度计)来测定。

[0144] 第二反应工序中,羧酸与羧酸酐的总计相对于氨基改性硅酮的配混量比以质量基

准计优选为0.01～0.4,更优选为0.01～0.2,进一步优选为0.02～0.1。通过使配混量比为上述范围内,有聚合物(B1)的保存稳定性更优异的倾向。

[0145] 第二反应工序中的反应温度优选为50～200℃,更优选为100～150℃。反应时间优选为0.5～5小时,更优选为1.5～3.5小时。

[0146] 本实施方式中,可以使氨基改性硅酮、与马来酰亚胺化合物、与羧酸和/或羧酸酐同时反应。即,可以同时实施第一反应工序和第二反应工序。

[0147] 第一工序和第二工序中可以使用溶剂。作为溶剂,可以举出例如丙酮、甲乙酮、和甲基溶纤剂等酮类;甲苯、和二甲苯等芳香族烃类;二甲基甲酰胺等酰胺类;丙二醇单甲醚和其乙酸酯。溶剂可以单独使用1种或适当组合使用2种以上。

[0148] (热固化性化合物(B2))

[0149] 出于精密地控制与热固化性树脂(C)的相容性的观点、和将热固化性化合物(B)的粘度保持为低并使成形性改善的观点,热固化性化合物(B)优选为至少包含源自烯基酚的结构单元、源自环氧改性硅酮的结构单元、和源自环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元的热固化性化合物(B2)。另外,热固化性化合物(B2)可以根据需要进一步含有源自烯基酚以外的酚化合物的结构单元。后述聚合物(B2)为热固化性化合物(B2)的一种(具体例),对于烯基酚、环氧改性硅酮、环氧改性硅酮以外的环氧化合物、和烯基酚以外的酚化合物,可以参照后述。

[0150] 相对于热固化性化合物(B2)的总质量,源自烯基酚的结构单元的含量优选为5～50质量%,更优选为10～45质量%,进一步优选为10～40质量%。通过使该结构单元的含量为上述范围内,有使刨屑排出的脱模作用更优异,且可以表现进一步优异的相容性的倾向。

[0151] 相对于热固化性化合物(B2)中的总质量,源自环氧改性硅酮的结构单元的含量优选为20～60质量%,更优选为25～55质量%,进一步优选为30～50质量%。通过使该结构单元的含量为上述范围内,树脂组合物的固化物有使刨屑排出的脱模作用更优异,且可以平衡良好地表现进一步优异的低热膨胀性和耐化学药品性的倾向。

[0152] 源自环氧改性硅酮的结构单元优选为源自具有50～350g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮(以下也称为“低当量环氧改性硅酮”)和具有400～4000g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮(以下也称为“高当量环氧改性硅酮”)的结构单元。

[0153] 相对于热固化性化合物(B2)中的总质量,源自低当量环氧改性硅酮的结构单元的含量优选为5～25质量%,更优选为7.5～20质量%,进一步优选为10～17质量%。

[0154] 相对于热固化性化合物(B2)中的总质量,源自高当量环氧改性硅酮的结构单元的含量优选为15～55质量%,更优选为20～52.5质量%,进一步优选为25～50质量%。

[0155] 源自高当量环氧改性硅酮的结构单元的含量相对于源自低当量环氧改性硅酮的结构单元的含量的质量比优选为1.5～4,更优选为1.7～3.5,进一步优选为1.9～3.1。若该质量比为上述范围,则有使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的相容性、耐化学药品性、铜箔密合性和绝缘可靠性的倾向。

[0156] 相对于热固化性化合物(B2)中的总质量,源自环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元的含量优选为5～40质量%,更优选为10～30质量%,进一步优选为15～20质量%。若该结构单元的含量为上述范围内,则有使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的相容性、耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性的倾向。

[0157] 另外,相对于源自环氧改性硅酮的结构单元和源自环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元的总质量,源自环氧改性硅酮的结构单元的含量优选为5～95质量%,更优选为10～90质量%,进一步优选为15～60质量%,特别优选为20～50质量%。相对于源自环氧改性硅酮的结构单元和源自环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元的总质量,源自环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元的含量优选为5～95质量%,更优选为10～90质量%,进一步优选为40～85质量%,特别优选为50～80质量%。通过使这些结构单元的含量具有上述关系,有使刨屑排出的脱模作用更优异,且进一步优异的相容性、耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性更为改善的倾向。

[0158] 相对于热固化性化合物(B2)中的总质量,源自烯基酚以外的酚化合物的结构单元的含量优选为5～30质量%,更优选为10～27.5质量%,进一步优选为10～25质量%。通过使该结构单元的含量为上述范围内,树脂组合物的固化物有使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的铜箔密合性的倾向。

[0159] 热固化性树脂(B2)的烯基当量优选为300～1500g/mol,更优选为350～1200g/mol,进一步优选为400～1000g/mol。通过使烯基当量为300g/mol以上,有树脂组合物的固化物的弹性模量更进一步降低的倾向,结果有可以进一步降低使用固化物而得的基板等的热膨胀性的倾向。通过使烯基当量为1500g/mol以下,有使刨屑排出的脱模作用更优异,且树脂组合物的相容性、耐化学药品性、和绝缘可靠性进一步改善的倾向。

[0160] 热固化性树脂(B2)的重均分子量(Mw)以GPC法中的聚苯乙烯换算优选为3.0×10^{3}～5.0×10^{4},更优选为3.0×10^{3}～2.0×10^{4}。通过使重均分子量为3.0×10^{3}以上,有预浸料的热膨胀率降低的倾向,通过使重均分子量为5.0×10^{4}以下,有使刨屑排出的脱模作用更优异,且可抑制树脂组合物的粘度的增加、分子量的增加、清漆的凝胶化、和预浸料的粘度上升的倾向。

[0161] (聚合物(B2))

[0162] 热固化性化合物(B)由于与热固化性树脂(C)的相容性更进一步优异这一理由,优选为将至少烯基酚、环氧改性硅酮、和环氧改性硅酮以外的环氧化合物聚合而得的聚合物(B2)。另外,聚合物(B2)更优选为将至少烯基酚、环氧改性硅酮、环氧改性硅酮以外的环氧化合物、和烯基酚以外的酚化合物聚合而得的聚合物。聚合物(B2)至少包含源自烯基酚的结构单元、源自环氧改性硅酮的结构单元、和源自环氧改性硅酮以外的环氧化合物的结构单元。

[0163] •烯基酚

[0164] 烯基酚只要为具有在酚性芳香环上直接键合有1个以上烯基的结构的化合物,就没有特别限制。通过使热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)含有源自烯基酚的结构单元,从而使刨屑排出的脱模作用更优异,且可以表现优异的相容性。

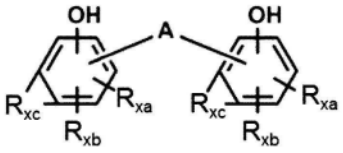
[0165] 作为烯基,可以举出例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基和己烯基等碳数2～30的烯基。它们之中,出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,烯基优选为烯丙基和/或丙烯基,更优选为烯丙基。直接键合于1个酚性芳香环的烯基的数量没有特别限制,例如为1～4。出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,直接键合于1个酚性芳香环的烯基的数量优选为1～2,更优选为1。另外,烯基键合于酚性芳香环的位置也没有特别限制。

[0166] 酚性芳香环是指1个以上的羟基直接键合于芳香环者,可以举出苯酚环、萘酚环。直接键合于1个酚性芳香环的羟基的数量例如为1～2,优选为1。

[0167] 酚性芳香环可以具有烯基以外的取代基。作为这样的取代基,可以举出例如碳数1～10的直链状烷基、碳数3～10的支链状烷基、碳数3～10的环状烷基、碳数1～10的直链状烷氧基、碳数3～10的支链状烷氧基、碳数3～10的环状烷氧基和卤素原子。酚性芳香环具有烯基以外的取代基时,直接键合于1个酚性芳香环的该取代基的数量例如为1～2。另外,该取代基键合于酚性芳香环的位置也没有特别限制。

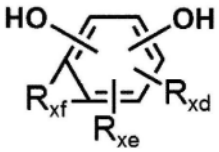
[0168] 烯基酚可以具有1个或多个在酚性芳香环上直接键合有1个以上烯基的结构。出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,烯基酚优选具有1个或2个在酚性芳香环上直接键合有1个以上烯基的结构,优选具有2个。

[0169] 烯基酚例如也可以为下述式(1A)或下述式(1B)所示的化合物。

[0170] 

(1A)

[0171] 式(1A)中,Rxa各自独立地表示碳数2～8的烯基,Rxb各自独立地表示碳数1～10的烷基或氢原子,Rxc各自独立地表示碳数4～12的芳香环,Rxc可以与苯环形成稠合结构,Rxc可以存在也可以不存在,A表示碳数1～6的亚烷基、碳数7～16的亚芳烷基、碳数6～10的亚芳基、芴叉基(fluorenylidene)、磺酰基、氧原子、硫原子、或直接键合(单键),Rxc不存在时,1个苯环也可具有2个以上的Rxa和/或Rxb的基团。

[0172] 

(1B)

[0173] 式(1B)中,Rxd各自独立地表示碳数2～8的烯基,Rxe各自独立地表示碳数1～10的烷基或氢原子,Rxf表示碳数4～12的芳香环,Rxf可以与苯环形成稠合结构,Rxf可以存在也可以不存在,Rxf不存在时,1个苯环也可具有2个以上的Rxd和/或Rxe的基团。

[0174] 式(1A)和式(1B)中,作为Rxa和Rxd所示的碳数2～8的烯基,可以举出例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等。Rxa和Rxd优选为烯丙基和/或丙烯基,更优选为烯丙基。

[0175] 式(1A)和式(1B)中,Rxc和Rxf表示的基团与苯环形成稠合结构时,可以举出例如含有萘酚环作为酚性芳香环的化合物。另外,式(1A)和式(1B)中,Rxc和Rxf表示的基团不存在时,可以举出例如含有苯酚环作为酚性芳香环的化合物。

[0176] 式(1A)和式(1B)中,作为Rxb和Rxe所示的碳数1～10的烷基,可以举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等直链状烷基、异丙基、异丁基、叔丁基等支链状烷基。

[0177] 式(1A)中,作为A所示的碳数1～6的亚烷基,可以举出例如:亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基。作为A所示的碳数7～16的亚芳烷基,可以举出例如式:-CH_2-Ar-CH_2-、-CH_2-CH_2-Ar-CH_2-CH_2-、或式:-CH_2-Ar-CH_2-CH_2-(式中,Ar表示亚苯基、亚萘基、或亚联苯基)所示的基团。作为A所示的碳数6～10的亚芳基,可以举出例如亚苯基环。

[0178] 出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,式(1B)所示的化合物优

选Rxf为苯环(含有二羟基萘骨架的化合物)。

[0179] 出于使相容性进一步改善的观点,烯基酚优选为在双酚类的2个酚性芳香环上分别键合有1个烯基的烯基双酚。出于同样的观点,烯基双酚优选为在双酚类的2个酚性芳香环上分别键合有1个烯丙基的二烯丙基双酚和/或在双酚类的2个酚性芳香环上分别键合有1个丙烯基的二丙烯基双酚。

[0180] 作为二烯丙基双酚,可以举出例如o,o'-二烯丙基双酚A(DABPA(商品名)、Daiwa Kasei Industry Co.,Ltd.)、o,o'-二烯丙基双酚F、o,o'-二烯丙基双酚S、o,o'-二烯丙基双酚芴。作为二丙烯基双酚,可以举出例如o,o'-二丙烯基双酚A(PBAO1(商品名),Gunei Chemical Industry Co.,Ltd.)、o,o'-二丙烯基双酚F、o,o'-二丙烯基双酚S和o,o'-二丙烯基双酚芴。

[0181] 出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,烯基酚每1分子的平均酚基数优选为1以上且小于3,更优选为1.5以上且2.5以下。平均酚基数利用下述式计算。

[0182] $$\text{平均酚基数}=\sum_{i=1}^{n}(Ai\times Xi)$$

[0183] 式中,Ai表示分子中具有i个酚基的烯基酚的酚基数,Xi表示分子中具有i个酚基的烯基酚占烯基酚整体的比例,$X_1+X_2+\cdots X_n=1$。

[0184] • 环氧改性硅酮

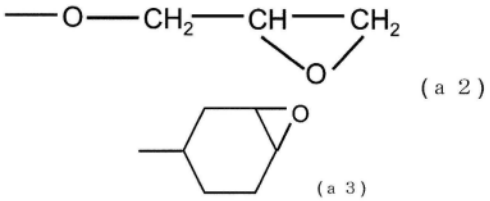
[0185] 环氧改性硅酮只要为利用含环氧基的基团进行了改性的硅酮化合物或树脂,就没有特别限制。通过使热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)含有源自环氧改性硅酮的结构单元,从而使刨屑排出的脱模作用更优异,且可以表现优异的低热膨胀性和耐化学药品性。

[0186] 硅酮化合物或树脂只要为具有硅氧烷键重复所形成的聚硅氧烷骨架的化合物,就没有特别限制。聚硅氧烷骨架可以为直链状的骨架,也可以为环状的骨架,也可以为网状的骨架。其中,出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,聚硅氧烷骨架优选为直链状的骨架。

[0187] 作为含环氧基的基团,可以举出例如下述式(a1)所示的基团。

[0188] $-R^0-X$ (a1)

[0189] 式(a1)中,R^0各自独立地表示单键、亚烷基(例如亚甲基、亚乙基、亚丙基等碳数1~5的亚烷基)、亚芳基、或亚芳烷基,X表示下述式(a2)所示的1价基团或下述式(a3)所示的1价基团。

[0190] 
(a2)

(a3)

[0191] 环氧改性硅酮优选包含具有140~250g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮,更优选包含具有145~245g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮,进一步优选包含具有150~240g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮。通过使环氧改性硅酮包含具有上述范围内的环氧当量的环氧改性硅酮,有使刨屑排出的脱模作用更优异,且平衡良好地更进一步改善与树脂组合物中的其它树脂或化合物的相容性、低热膨胀性、和耐化学药品性的倾向。

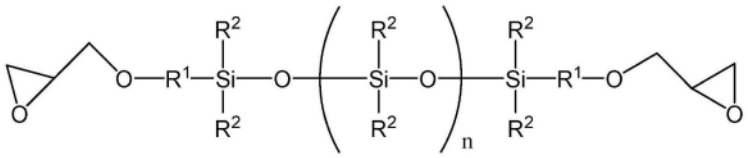
[0192] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可以平衡良好地更进一步改善与树脂组合物中的其它树脂或化合物的相容性、低热膨胀性、和耐化学药品性的观点,环氧改性硅酮优选含有2种以上的环氧改性硅酮。此时,2种以上的环氧改性硅酮优选分别具有不同的环氧当量,更优选包含具有50～350g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮(低当量环氧改性硅酮)和具有400～4000g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮(高当量环氧改性硅酮),进一步优选包含具有140～250g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮和具有450～3000g/mol的环氧当量的环氧改性硅酮。

[0193] 环氧改性硅酮含有2种以上的环氧改性硅酮时,环氧改性硅酮的平均环氧当量优选为140～3000g/mol,更优选为250～2000g/mol,进一步优选为300～1000g/mol。平均环氧当量利用下述式计算。

[0194] $$平均环氧当量=\sum_{i=1}^{n}(Ei\times Wi)$$

[0195] 式中,Ei表示2种以上的环氧改性硅酮中的1种环氧改性硅酮的环氧当量,Wi表示环氧改性硅酮B中的上述环氧改性硅酮的比例,$W_1+W_2+\cdots W_n=1$。

[0196] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可平衡良好地更进一步改善与树脂组合物中的其它树脂或化合物的相容性、低热膨胀性和耐化学药品性的观点,环氧改性硅酮优选含有下述式(2)所示的环氧改性硅酮。

[0197] 

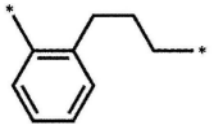
(2)

[0198] 式(2)中,R^1各自独立地表示单键、亚烷基、亚芳基、或亚芳烷基,R^2各自独立地表示碳数1～10的烷基或苯基,n表示0～100的整数。

[0199] 式(2)中,R^1所示的亚烷基可以为直链状、支链状或环状中的任意者。亚烷基的碳数优选为1～12,更优选为1～4。作为亚烷基,可以举出例如亚甲基、亚乙基、或亚丙基。它们之中,R^1优选为亚丙基。

[0200] 式(2)中,R^1所示的亚芳基也可具有取代基。作为亚芳基的碳数,优选为6～40,更优选为6～20。作为亚芳基,可以举出例如:亚苯基、环己基亚苯基、羟基亚苯基、氰基亚苯基、硝基亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基、亚芘基、和亚芴基等。这些基团中也可以含有醚键、酮键、或酯键。

[0201] 式(2)中,R^1所示的亚芳烷基的碳数优选为7～30,更优选为7～13。作为亚芳烷基,可以举出例如下述式(X-I)所示的基团。

[0202] 

式(X-I)

[0203] 式(X-I)中,*表示连接键。

[0204] 式(2)中,R^1所示的基团也可以进一步具有取代基,作为取代基,可以举出例如碳数1～10的直链状烷基、碳数3～10的支链状烷基、碳数3～10的环状烷基、碳数1～10的直链状烷氧基、碳数3～10的支链状烷氧基、和碳数3～10的环状烷氧基。

[0205] 式(2)中,R^2各自独立地表示碳数1～10的烷基或苯基。上述烷基和苯基可以具有取代基。碳数1～10的烷基可以为直链状、支链状或环状中的任意者。作为烷基,可以举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、异丙基、异丁基和环己基。它们之中,R^2优选为甲基或苯基。

[0206] 式(2)中,n为0～100的整数。出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可以平衡良好地更进一步改善与树脂组合物中的其它树脂或化合物的相容性、低热膨胀性、和耐化学药品性的观点,n的下限值优选为1以上。同样地,n的上限值优选为50以下,更优选为30以下,进一步优选为20以下。

[0207] 出于可使刨屑排出的脱模作用更优异,且可平衡良好地进一步改善与树脂组合物中的其它树脂或化合物的相容性、低热膨胀性、和耐化学药品性的观点,环氧改性硅酮优选含有2种以上的式(2)所示的环氧改性硅酮。此时,含有的2种以上的环氧改性硅酮优选分别具有不同的n,更优选含有式(2)中n为1～2的环氧改性硅酮和式(2)中n为5～20的环氧改性硅酮。

[0208] 出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,环氧改性硅酮每1分子的平均环氧基数优选为1以上且小于3,更优选为1.5以上且2.5以下。

[0209] 平均环氧基数利用下述式计算。

[0210] $$平均环氧基数=\sum_{i=1}^{n}(Bi\times Yi)$$

[0211] 式中,Bi表示分子中具有i个环氧基的环氧改性硅酮的环氧基数,Yi表示分子中具有i个环氧基的环氧改性硅酮占环氧改性硅酮整体的比例,$Y_1+Y_2+\cdots Y_n=1$。

[0212] 低当量环氧改性硅酮和高当量环氧改性硅酮可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制备的制备品。作为低当量环氧改性硅酮的市售品,可以举出Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制的“X-22-163”(官能团当量:200g/mol)等。作为高当量环氧改性硅酮的市售品,可以举出Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制的“KF-105”(官能团当量:490g/mol)、“X-22-163A”(官能团当量:1000g/mol)、和“X-22-163B”(官能团当量:1800g/mol)等。

[0213] •环氧化合物

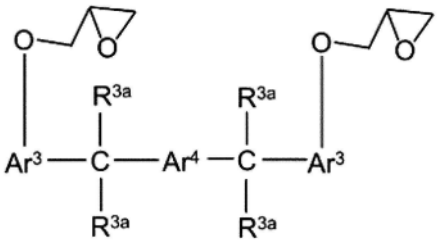
[0214] 环氧化合物为环氧改性硅酮以外的环氧化合物,更具体而言,为不具有聚硅氧烷骨架的环氧化合物。通过使热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)含有源自环氧化合物的结构单元,从而使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现优异的相容性、耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性。

[0215] 作为环氧化合物,只要为环氧改性硅酮以外的环氧化合物,就没有特别限制。出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现更进一步优异的相容性、耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性的观点,环氧化合物优选含有1分子中具有2个环氧基的双官能环氧化合物。

[0216] 作为双官能环氧化合物,可以举出例如双酚型环氧树脂(例如双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、和双酚芴型环氧树脂)、酚类酚醛清漆型环氧树脂(例如苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂)、三苯酚甲烷型环氧树脂、芳烷基型环氧树脂、含有联苯骨架的联苯型环氧

树脂、含有萘骨架的萘型环氧树脂、含有二氢蒽骨架的蒽型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含异氰脲酸酯环的环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、含有芴骨架的芴型环氧树脂、由双酚A型结构单元和烃系结构单元构成的环氧树脂;它们的卤化物。这些环氧化合物可单独使用1种,或组合使用2种以上。

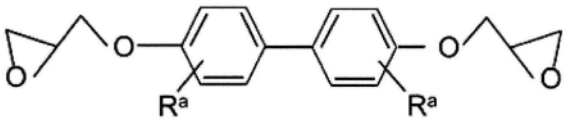
[0217] 作为芳烷基型环氧树脂,可以举出例如下述式(b1)所示的化合物。

[0218] 

(b1)

[0219] 式(b1)中,Ar^3各自独立地表示苯环或萘环,Ar^4表示苯环、萘环、或联苯环,R^{3a}各自独立地表示氢原子或甲基,各环也可具有缩水甘油醚氧基以外的取代基(例如碳数1~5的烷基或苯基)。

[0220] 作为联苯型环氧树脂,可以举出例如下述式(b2)所示的化合物(化合物b2)。

[0221] 

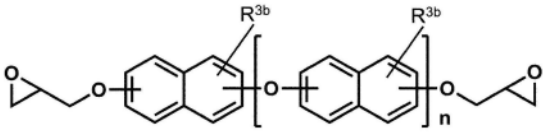
(b2)

[0222] 式(b2)中,Ra各自独立地表示碳数1~10的烷基或氢原子。

[0223] 式(b2)中,碳数1~10的烷基可以为直链状、支链状或环状中的任意者。作为烷基,可以举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、异丙基、异丁基、和环己基。

[0224] 联苯型环氧树脂为化合物b2时,联苯型环氧树脂可以为烷基即Ra的数量不同的化合物b2的混合物的形态。具体而言,优选为烷基即Ra的数量不同的联苯型环氧树脂的混合物,更优选为烷基即Ra的数量为0的化合物b2与烷基即Ra的数量为4的化合物b2的混合物。

[0225] 作为萘型环氧树脂,可以举出例如下述式(b3)所示的化合物。

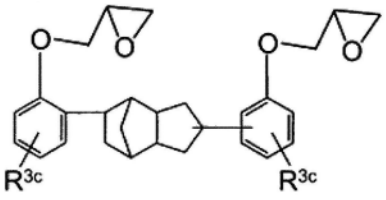
[0226] 

(b3)

[0227] 式(b3)中,R^{3b}各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基(例如甲基或乙基)、芳烷基、苄基、萘基、或含有缩水甘油醚氧基的萘基,n表示0以上的整数(例如0~2)。

[0228] 作为上述式(b3)所示的化合物的市售品,可以举出例如DIC株式会社产品的“HP-4032”(上述式(b3)中n=0)、“HP-4710”(上述式(b3)中,n=0,且R^{3b}=至少含有1个缩水甘油醚氧基的萘基甲基)等。

[0229] 作为双环戊二烯型环氧树脂,可以举出例如下述式(b4)所示的化合物。

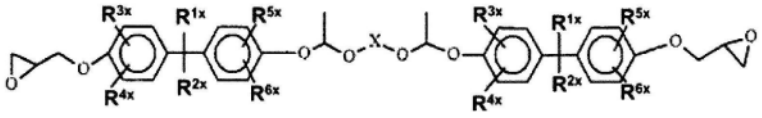
[0230] 

(b4)

[0231] 式(b4)中,R^{3c}各自独立地表示氢原子、或碳数1～5的烷基(例如甲基或乙基)。

[0232] 双环戊二烯型环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制备的制备品。作为双环戊二烯型环氧树脂的市售品,可以举出Dainippon Ink and Chemicals,Incorporated产品的“EPICRON HP-7200L”、“EPICRON HP-7200”、“EPICRON HP-7200H”、“EPICRON HP-7000HH”等。

[0233] 作为由双酚A型结构单元和烃系结构单元构成的环氧树脂,可以举出例如下述式(b5)所示的化合物。

[0234] 

(b5)

[0235] 式(b5)中,R^{1x}和R^{2x}各自独立地表示氢原子或甲基,R^{3x}～R^{6x}各自独立地表示氢原子、甲基、氯原子、或溴原子,X表示亚乙基氧基乙基、二(亚乙基氧基)乙基、三(亚乙基氧基)乙基、亚丙基氧基丙基、二(亚丙基氧基)丙基、三(亚丙基氧基)丙基、或碳数2～15的亚烷基(例如亚甲基或亚乙基)。

[0236] 它们之中,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现更进一步优异的相容性、耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性的观点,环氧化合物优选为选自由双酚型环氧树脂、芳烷基型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘型环氧树脂、和双环戊二烯型环氧树脂组成的组中的1种以上,更优选为联苯型环氧树脂和/或萘型环氧树脂。

[0237] 出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,环氧化合物每1分子的平均环氧基数优选为1以上且小于3,更优选为1.5以上且2.5以下。平均环氧基数利用下述式计算。

[0238] $$\text{平均环氧基数}=\sum_{i=1}^{n}(Ci\times Zi)$$

[0239] 式中,Ci表示分子中具有i个环氧基的环氧化合物的环氧基数,Zi表示分子中具有i个环氧基的环氧化合物占环氧化合物整体的比例,$Z_1+Z_2+\cdots Z_n=1$。

[0240] •烯基酚以外的酚化合物

[0241] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的铜箔密合性的观点,热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)优选含有烯基酚以外的酚化合物(以下也简称为“酚化合物”)。

[0242] 作为烯基酚以外的酚化合物,可以举出双酚型酚醛树脂(例如双酚A型树脂、双酚E型树脂、双酚F型树脂、双酚S型树脂等)、酚类酚醛清漆树脂(例如苯酚酚醛清漆树脂、萘酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂等)、缩水甘油酯型酚醛树脂、萘型酚醛树脂、蒽型酚醛树脂、双环戊二烯型酚醛树脂、联苯型酚醛树脂、脂环式酚醛树脂、多元醇型酚醛树脂、芳烷基型酚醛树脂、酚改性芳香族烃甲醛树脂、茚型酚醛树脂等。这些酚化合物可单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0243] 它们之中,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的相容性和铜箔密合性的观点,酚化合物优选为1分子中具有2个酚性羟基的双官能酚化合物。

[0244] 作为双官能酚化合物,可以举出双酚、双甲酚、具有茚骨架的双酚类(例如具有茚

骨架的双酚、具有芴骨架的双甲酚等)、联苯酚(例如p,p'-联苯酚等)、二羟基二苯基醚(例如4,4'-二羟基二苯基醚等)、二羟基二苯基酮(例如4,4'-二羟基二苯基酮等)、二羟基二苯基硫醚(例如4,4'-二羟基二苯基硫醚等)、二羟基芳烃(例如对苯二酚等)。这些双官能酚化合物可单独使用1种,或组合使用2种以上。它们之中,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的铜箔密合性的观点,双官能酚化合物优选包含选自由双酚、双甲酚、和具有芴骨架的双酚类组成的组中的至少1种,更优选包含具有芴骨架的双酚类。出于与上述同样的观点,具有芴骨架的双酚类优选为双甲酚芴。

[0245] 烯基酚以外的酚化合物可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为烯基酚以外的酚化合物的市售品,可以举出Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd.制的"BCF"(双甲酚芴)、和三井化学株式会社制的"双酚M"等。

[0246] •热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)的制造方法

[0247] 热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)的制造方法没有特别限制,例如可通过使烯基酚、环氧改性硅酮、环氧化合物、和根据需要的酚化合物在后述聚合催化剂的存在下反应的工序来获得。该反应可以在有机溶剂的存在下实施。更具体而言,上述工序中,通过进行环氧改性硅酮和环氧化合物所具有的环氧基与烯基酚所具有的羟基的加成反应、和进行得到的加成反应产物所具有的羟基与环氧改性硅酮和环氧化合物所具有的环氧基的加成反应等,可以得到热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)。

[0248] 热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)的制造中,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的相容性的观点,相对于烯基酚、环氧改性硅酮、环氧化合物、和酚化合物的总计100质量份,烯基酚的配混量优选为1~50质量份,更优选为3~40质量份,进一步优选为5~30质量份。

[0249] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的低热膨胀性和耐化学药品性的平衡的观点,相对于烯基酚、环氧改性硅酮、环氧化合物、和酚化合物的总计100质量份,环氧改性硅酮的配混量优选为5~70质量份,更优选为10~60质量份,进一步优选为20~55质量份。

[0250] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现更进一步优异的相容性、耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性的观点,相对于烯基酚、环氧改性硅酮、环氧化合物、和酚化合物的总计100质量份,环氧化合物的配混量优选为5~50质量份,更优选为10~30质量份,进一步优选为15~25质量份。

[0251] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可表现进一步优异的铜箔密合性的观点,相对于烯基酚、环氧改性硅酮、环氧化合物、和酚化合物的总计100质量份,酚化合物的配混量优选为5~30质量份,更优选为10~30质量份,进一步优选为15~25质量份。

[0252] 需要说明的是,热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)不含酚化合物时,上述烯基酚、环氧改性硅酮和环氧化合物的各配混量表示相对于烯基酚、环氧改性硅酮、和环氧化合物的总计100质量份的配混量。

[0253] 作为聚合催化剂,可以举出例如咪唑催化剂和磷系催化剂。这些催化剂可单独使用1种,或组合使用2种以上。它们之中,优选为咪唑催化剂。

[0254] 作为咪唑催化剂,可以举出例如2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-

二羟甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑、2,3-二氢-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑(TBZ(商品名),四国化成工业株式会社)、和2,4,5-三苯基咪唑(TPIZ(商品名),Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.)等咪唑类。其中,出于防止环氧成分的单独聚合的观点,优选为2,3-二氢-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑和/或2,4,5-三苯基咪唑。

[0255] 对于聚合催化剂(优选为咪唑催化剂)的使用量,例如相对于烯基酚、环氧改性硅酮、环氧化合物、和酚化合物的总计100质量份为0.1～10质量份。出于增大热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)的重均分子量的观点,聚合催化剂的使用量优选为0.5质量份以上,更优选为4.0质量份以下。

[0256] 作为有机溶剂,例如可使用极性溶剂或非极性溶剂。作为极性溶剂,可以举出例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类;丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等溶纤剂系溶剂;乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯等酯系溶剂;二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等酰胺类等。作为非极性溶剂,可以举出例如甲苯、二甲苯等芳香族烃等。这些溶剂可单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0257] 有机溶剂的使用量没有特别限制,例如相对于烯基酚、环氧改性硅酮、环氧化合物、和酚化合物的总计100质量份为50～150质量份。

[0258] 加热温度没有特别限制,例如可以为100～170℃。加热时间也没有特别限制,例如可以为3～8小时。

[0259] 本工序中的反应结束后,可以利用惯用的方法从反应混合物将热固化性化合物(B2)或聚合物(B2)分离纯化。

[0260] <热固化性树脂(C)>

[0261] 本实施方式的树脂组合物包含不同于本实施方式的热固化性化合物(B)的热固化性树脂(C)。热固化性化合物(B)对于与硅酮系化合物的相容性缺乏的热固化性树脂仍会发挥优异的相容性。因此,即使将热固化性化合物(B)与热固化性树脂(C)进行组合,各成分在树脂组合物内仍不会分离,相容性优异。

[0262] 出于使得到的固化物的低热膨胀性、耐化学药品性、和铜箔密合性更进一步改善的观点,热固化性树脂(C)优选包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、和环氧树脂组成的组中的至少1种,更优选包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、酚化合物、和环氧树脂组成的组中的至少1种。这些热固化性树脂(C)可单独使用1种或适当组合使用2种以上。

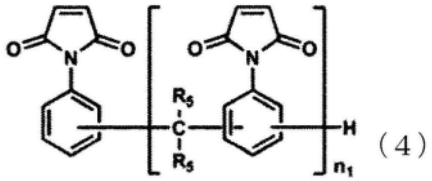
[0263] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,并发挥优异的耐热性和耐化学药品性的观点,相对于热固化性化合物(B)与热固化性树脂(C)的总计100质量份,热固化性树脂(C)的含量优选为50～95质量份,更优选为55～90质量份,进一步优选为60～85质量份。

[0264] • 马来酰亚胺化合物

[0265] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使低热膨胀性和耐化学药品性进一步改善的观点,热固化性树脂(C)优选含有马来酰亚胺化合物。热固化性树脂(C)中包含的马来酰亚胺化合物可以与用于制造热固化性化合物(B)的马来酰亚胺化合物相同,也可以不同。马来酰亚胺化合物可单独使用1种或适当组合使用2种以上。

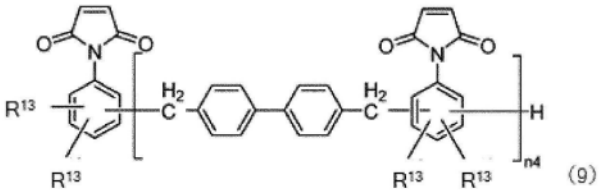
[0266] 作为马来酰亚胺化合物,只要为1分子中具有1个以上马来酰亚胺基的化合物,就没有特别限制,可以举出例如1分子中具有1个马来酰亚胺基的单马来酰亚胺化合物(例如

N-苯基马来酰亚胺、N-羟基苯基马来酰亚胺等)、1分子中具有2个以上马来酰亚胺基的多马来酰亚胺化合物(例如双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3,5-二乙基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷)、间亚苯基双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6'-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、下述式(4)所示的马来酰亚胺化合物、式(9)所示的马来酰亚胺化合物、和这些马来酰亚胺化合物与胺化合物的预聚物等。

[0267] 
(4)

[0268] 式(4)中,R_5各自独立地表示氢原子或甲基,n_1表示1以上的整数。

[0269] n_1为1以上,优选为1～100,更优选为1～10。

[0270] 
(9)

[0271] 式(9)中,R^{13}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基或苯基,n^4表示1～10的整数。

[0272] 马来酰亚胺化合物中的马来酰亚胺基的数量优选在1分子中为2以上。这些马来酰亚胺化合物可单独使用1种,或组合使用2种以上。它们之中,出于使低热膨胀性和耐化学药品性更进一步改善的观点,马来酰亚胺化合物优选包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、聚氧化四亚甲基-双(4-马来酰亚胺苯甲酸酯)、式(4)所示的马来酰亚胺化合物、和式(9)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种,更优选包含选自由双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基)丙烷、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、和下述式(4)所示的马来酰亚胺化合物组成的组中的至少1种。

[0273] 马来酰亚胺化合物可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制备的制备品。作为马来酰亚胺化合物的市售品,可以举出K·I Chemical Industry Co.,LTD.产品的"BMI-70"、"BMI-80"、和"BMI-1000P"、Daiwa Kasei Industry Co.,Ltd.产品的"BMI-3000"、"BMI-4000"、"BMI-5100"、"BMI-7000"、和"BMI-2300"、以及日本化药株式会社产品的"MIR-3000-70MT"等。

[0274] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使低热膨胀性和耐化学药品性进一步改善的观点,相对于树脂固体成分100质量份,马来酰亚胺化合物的含量优选为1～50质量份,更优选为5～40质量份,进一步优选为10～40质量份。

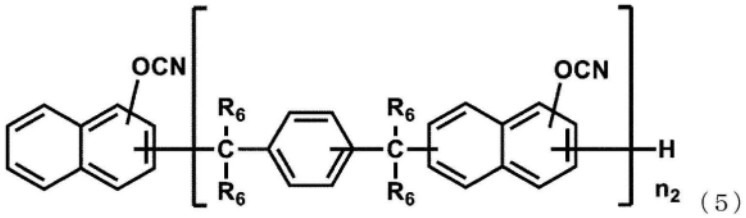
[0275] ·氰酸酯化合物

[0276] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使低热膨胀性和耐化学药品性进一步改善的观点,热固化性树脂(C)优选含有氰酸酯化合物。

[0277] 作为氰酸酯化合物,只要为1分子中具有2个以上氰氧基(氰酸酯基)的化合物,就

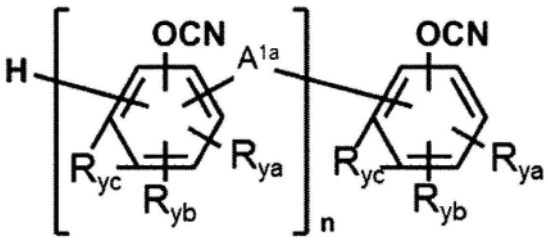
没有特别限制，可以举出例如式(5)所示的化合物等萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、式(5)所示的化合物以外的式(6)所示的化合物等酚醛清漆型氰酸酯化合物、联苯芳烷基型氰酸酯、二烯丙基双酚型氰酸酯化合物、双(3,3-二甲基-4-氰氧基苯基)甲烷、双(4-氰氧基苯基)甲烷、1,3-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基苯、1,3,5-三氰氧基苯、1,3-二氰氧基萘、1,4-二氰氧基萘、1,6-二氰氧基萘、1,8-二氰氧基萘、2,6-二氰氧基萘、2,7-二氰氧基萘、1,3,6-三氰氧基萘、4,4’-二氰氧基联苯、双(4-氰氧基苯基)醚、双(4-氰氧基苯基)硫醚、双(4-氰氧基苯基)砜、2,2-双(4-氰氧基苯基)丙烷。这些氰酸酯化合物可单独使用1种，或组合使用2种以上。它们之中，出于使刨屑排出的脱模作用更优异，且使低热膨胀性和耐化学药品性更进一步改善的观点，氰酸酯化合物优选包含萘酚芳烷基型氰酸酯化合物和/或酚醛清漆型氰酸酯化合物。

[0278] 它们之中，出于使刨屑排出的脱模作用更优异，且使低热膨胀性和耐化学药品性进一步改善的观点，氰酸酯化合物优选包含式(5)和/或式(6)所示的化合物。若氰酸酯化合物包含式(5)所示的化合物，则使刨屑排出的脱模作用更优异，且使低热膨胀性和耐化学药品性进一步改善，进而具有进一步优异的阻燃性和低热膨胀系数，故更优选。

[0279] 

(5)

[0280] 式(5)中，R_6各自独立地表示氢原子或甲基，n_2表示1以上的整数。n_2优选为1～20的整数，更优选为1～10的整数，进一步优选为1～6的整数。

[0281] 

(6)

[0282] 式(6)中，R_{ya}各自独立地表示碳数2～8的烯基、或氢原子，R_{yb}各自独立地表示碳数1～10的烷基或氢原子，R_{yc}各自独立地表示碳数4～12的芳香环，R_{yc}可以与苯环形成稠合结构，R_{yc}可以存在也可以不存在，A^{1a}各自独立地表示碳数1～6的亚烷基、碳数7～16的亚芳烷基、碳数6～10的亚芳基、茚叉基、磺酰基、氧原子、硫原子、或单键(直接键合)，R_{yc}不存在时，1个苯环中可以具有2个以上的R_{ya}和/或R_{yb}的基团。n表示1～20的整数。

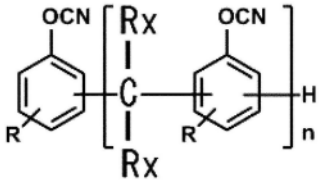
[0283] 式(6)中，作为R_{ya}所示的碳数2～8的烯基，可以举出例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基等。

[0284] 式(6)中，作为R_{yb}所示的碳数1～10的烷基，可以举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等直链状烷基；异丙基、异丁基、叔丁基等支链状烷基。

[0285] 式(6)中，作为A^{1a}所示的碳数1～6的亚烷基，可以举出亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基。另外，式(6)中，A^{1a}所示的碳数7～16的亚芳烷基可以举出例如式：$-CH_2-Ar-CH_2-$、$-CH_2-CH_2-Ar-CH_2-CH_2-$、或式：$-CH_2-Ar-CH_2-CH_2-$(式中，Ar表示亚苯基、亚萘基、或亚联苯基)所示的基团。此外，作为A^{1a}所示的碳数6～10的亚芳基，可以举出例如亚苯基环。

[0286] 式(6)中,n表示1～20的整数,优选为1～15的整数,更优选为1～10的整数。

[0287] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使低热膨胀性和耐化学药品性进一步改善,并且具有更高玻璃化转变温度的观点,式(6)所示的化合物优选为苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物,苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物更优选为式(c1)所示的化合物。

[0288] 

(c1)

[0289] 式(c1)中,Rx各自独立地表示氢原子或甲基,R各自独立地表示碳数2～8的烯基、碳数1～10的烷基、或氢原子,n表示1～10的整数。

[0290] 这些氰酸酯化合物可以依据公知的方法来制造。作为具体的制造方法,可以举出例如日本特开2017-195334号公报(特别是段落0052～0057)等记载的方法。

[0291] 对于作为热固化性树脂(C)的氰酸酯化合物的含量,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使低热膨胀性和耐化学药品性进一步改善的观点,相对于树脂固体成分100质量份优选为10～70质量份,更优选为15～60质量份,进一步优选为20～50质量份。

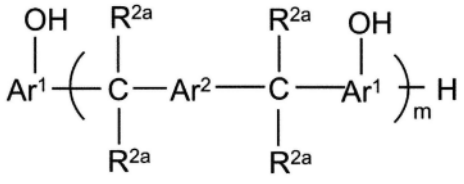
[0292] •酚化合物

[0293] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使铜箔密合性进一步改善的观点,热固化性树脂(C)优选含有酚化合物。热固化性树脂(C)中包含的酚化合物与用于制造热固化性化合物(B)的酚化合物可以相同也可以不同。酚化合物可单独使用1种或适当组合使用2种以上。

[0294] 作为酚化合物,只要为1分子中具有2个以上酚性羟基的化合物,就没有特别限制,可以举出例如1分子中具有2个以上酚性羟基的酚类、双酚类(例如双酚A、双酚E、双酚F、双酚S等)、二烯丙基双酚类(例如二烯丙基双酚A、二烯丙基双酚E、二烯丙基双酚F、二烯丙基双酚S等)、酚类酚醛清漆树脂(例如苯酚酚醛清漆树脂、萘酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂等)、萘型酚醛树脂、二氢蒽型酚醛树脂、双环戊二烯型酚醛树脂、联苯型酚醛树脂、和芳烷基型酚醛树脂。这些酚化合物可单独使用1种,或组合使用2种以上。它们之中,出于使铜箔密合性进一步改善的观点,酚化合物优选含有芳烷基型酚醛树脂。

[0295] (芳烷基型酚醛树脂)

[0296] 作为芳烷基型酚醛树脂,可以举出例如式(c2)所示的化合物。

[0297] 

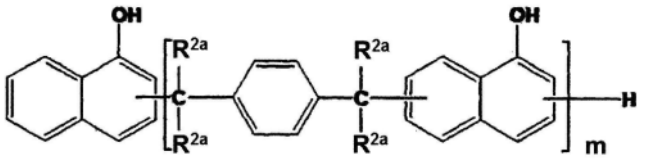
(c2)

[0298] 式(c2)中,Ar^1各自独立地表示苯环或萘环,Ar^2表示苯环、萘环、或联苯环,R^{2a}各自独立地表示氢原子或甲基,m表示1～50的整数,各环也可以具有羟基以外的取代基(例如碳数1～5的烷基或苯基等)。

[0299] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使铜箔密合性进一步改善的观点,式(c2)所示的化合物优选为式(c2)中Ar^1为萘环且Ar^2为苯环的化合物(以下也称为“萘酚芳烷基型

酚醛树脂”)、和式(c2)中Ar^1为苯环且Ar^2为联苯环的化合物(以下也称为“联苯芳烷基型酚醛树脂”)。

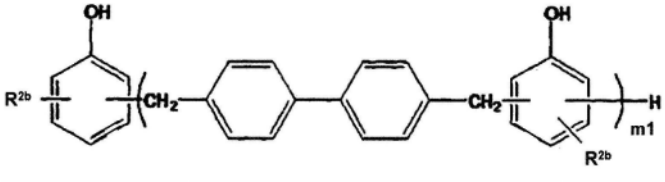
[0300] 萘酚芳烷基型酚醛树脂优选为式(2b)所示的化合物。

[0301] 

(2b)

[0302] 式(2b)中,R^{2a}各自独立地表示氢原子或甲基(优选为氢原子),m表示1～10的整数(优选为1～6的整数)。

[0303] 联苯芳烷基型酚醛树脂优选为式(2c)所示的化合物。

[0304] 

(2c)

[0305] 式(2c)中,R^{2b}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基或苯基(优选为氢原子),m1表示1～20的整数(优选为1～6的整数)。

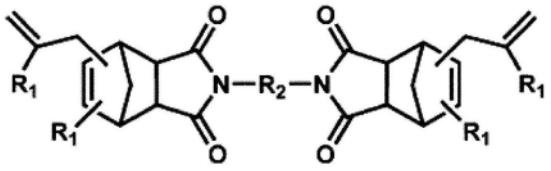
[0306] 芳烷基型酚醛树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为芳烷基型酚醛树脂的市售品,可以举出日本化药株式会社产品的“KAYAHARD GPH-65”、“KAYAHARD GPH-78”、“KAYAHARD GPH-103”(联苯芳烷基型酚醛树脂)、新日铁化学株式会社产品的“SN-495”(萘酚芳烷基型酚醛树脂)。

[0307] 对于作为热固化性树脂(C)的酚化合物的含量,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使铜箔密合性进一步改善的观点,相对于树脂固体成分100质量份,优选为10～40质量份,更优选为15～35质量份,进一步优选为20～30质量份。

[0308] •烯基取代纳迪克酰亚胺化合物

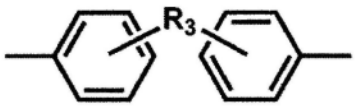
[0309] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且可以使耐热性更进一步改善的观点,热固化性树脂(C)优选含有烯基取代纳迪克酰亚胺化合物。烯基取代纳迪克酰亚胺化合物可单独使用1种或适当组合使用2种以上。

[0310] 烯基取代纳迪克酰亚胺化合物只要为1分子中具有1个以上烯基取代纳迪克酰亚胺基的化合物,就没有特别限制,可以举出例如下述式(2d)所示的化合物。

[0311] 

(2d)

[0312] 式(2d)中,R_1各自独立地表示氢原子、或碳数1～6的烷基(例如甲基或乙基),R_2表示碳数1～6的亚烷基、亚苯基、亚联苯基、亚萘基、或下述式(7)或下述式(8)表示的基团。

[0313] 

(7)

[0314] 式(7)中,R_3表示亚甲基、亚异丙基(propylidene)、CO、O、S或SO_2。

[0315] 

(8)

[0316] 式(8)中,R_4各自独立地表示碳数1～4的亚烷基、或碳数5～8的亚环烷基。

[0317] 式(2d)所示的烯基取代纳迪克酰亚胺化合物可以使用市售品,也可使用依据公知的方法而制造的制品。作为市售品,可以举出Maruzen Petrochemical Co.,Ltd.产品的“BANI-M”和“BANI-X”。

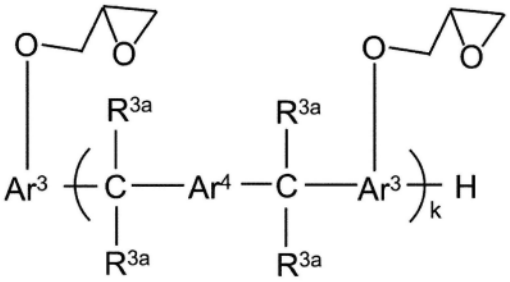
[0318] 对于作为热固化性树脂(C)的烯基取代纳迪克酰亚胺化合物的含量,相对于树脂固体成分100质量份,优选为1～45质量份,更优选为5～40质量份,进一步优选为10～35质量份。

[0319] •环氧树脂

[0320] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性进一步改善的观点,热固化性树脂(C)优选含有环氧树脂。热固化性树脂(C)中包含的环氧树脂与用于制造热固化性化合物(B)的除环氧改性硅酮以外的环氧化合物可以相同也可以不同,与环氧改性硅酮为不同的环氧化合物。环氧树脂可单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0321] 作为环氧树脂,典型而言,可以使用1分子中具有2个环氧基的双官能环氧化合物、1分子中具有3个以上环氧基的多官能环氧化合物。出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性更进一步改善的观点,环氧树脂优选含有双官能环氧化合物和/或多官能环氧化合物。

[0322] 作为环氧树脂,没有特别限制,可使用下述式(3a)所示的化合物。

[0323] 

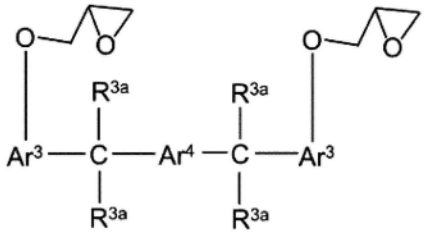
(3a)

[0324] 式(3a)中,Ar^3各自独立地表示苯环或萘环,Ar^4表示苯环、萘环、或联苯环,R^{3a}各自独立地表示氢原子或甲基,k表示1～50的整数,

[0325] 此处,Ar^3中的苯环或萘环也可以进一步具有一个或多个取代基,该取代基可以为未图示的缩水甘油醚氧基,也可以为其它取代基例如碳数1～5的烷基、苯基等,

[0326] Ar^4中的苯环、萘环、或联苯环可以进一步具有一个或多个取代基,该取代基可以为缩水甘油醚氧基,也可以为其它取代基例如碳数1～5的烷基、苯基等。

[0327] 上述式(3a)所示的化合物中,作为双官能环氧化合物,可以举出例如下述式(b1)所示的化合物。

[0328] 

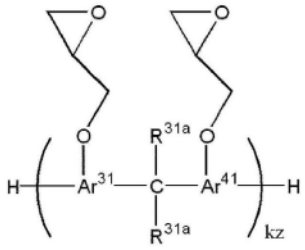
(b1)

[0329] 式(b1)中,Ar^3各自独立地表示苯环或萘环,Ar^4表示苯环、萘环、或联苯环,R^{3a}各自独立地表示氢原子或甲基,

[0330] 此处,Ar^3中的苯环或萘环可以进一步具有一个或多个取代基,该取代基例如可以为碳数1~5的烷基、苯基等缩水甘油醚氧基以外的取代基,

[0331] Ar^4中的苯环、萘环或联苯环可以进一步具有一个或多个取代基,该取代基例如可以为碳数1~5的烷基、苯基等缩水甘油醚氧基以外的取代基。

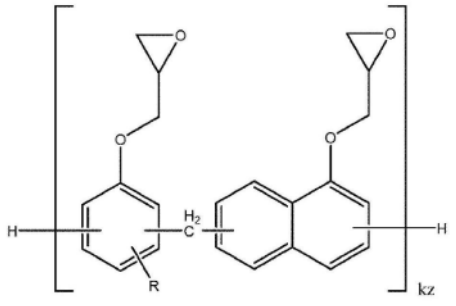
[0332] 式(3a)所示的化合物优选为式(3a)中Ar^4至少被缩水甘油醚氧基取代的酚类酚醛清漆型环氧树脂。作为酚类酚醛清漆型环氧树脂,没有特别限制,可以举出例如下述式(3-1)所示的化合物(具有萘骨架的含萘骨架的多官能环氧树脂)、萘甲酚酚醛清漆型环氧树脂。出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性进一步改善的观点,优选萘甲酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0333] 

(3-1)

[0334] 式(3-1)中,Ar^{31}各自独立地表示苯环或萘环,Ar^{41}各自独立地表示苯环、萘环或联苯环,R^{31a}各自独立地表示氢原子或甲基,kz表示1~50的整数,各环也可以具有缩水甘油醚氧基以外的取代基(例如碳数1~5的烷基、碳数1~5的烷氧基或苯基),Ar^{31}和Ar^{41}中的至少一者表示萘环。

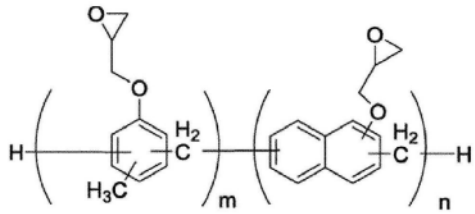
[0335] 作为式(3-1)所示的化合物,可以举出式(3-2)所示的化合物。

[0336] 

(3-2)

[0337] 式(3-2)中,R表示甲基,kz与上述式(3-1)中的kz含义相同。

[0338] 作为萘甲酚酚醛清漆型环氧树脂,没有特别限制,例如优选为下述式(NE)所示的甲酚/萘酚酚醛清漆型环氧树脂。需要说明的是,下述式(NE)所示的化合物为甲酚酚醛清漆树脂环氧的结构单元与萘酚酚醛清漆树脂环氧的结构单元的无规共聚物,且甲酚环氧和萘酚环氧中任一者均可成为末端。

[0339] 

式（NE）

[0340] 式(NE)中的m和n分别表示1以上的整数。m和n的上限和其比例没有特别限制,出于低热膨胀性的观点,m:n(此处,m+n＝100)优选为30～50:70～50,更优选为45～55:55～45。

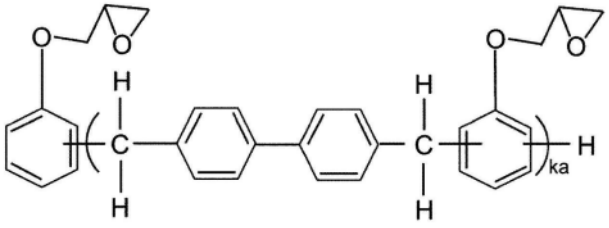
[0341] 萘甲酚酚醛清漆型环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为市售品,可以举出例如日本化药株式会社产品的“NC-7000”、“NC-7300”、“NC-7300L”、或DIC株式会社产品的“HP-9540”、“HP-9500”等,特别优选为“HP-9540”。

[0342] 式(3a)所示的化合物可以为不属于上述酚类酚醛清漆型环氧树脂的化合物(以下也称为“芳烷基型环氧树脂”)。

[0343] 作为芳烷基型环氧树脂,优选式(3a)中Ar^3为萘环且Ar^4为苯环的化合物(也称为“萘酚芳烷基型环氧树脂”)、和式(3a)中Ar^3为苯环且Ar^4为联苯环的化合物(也称为“联苯芳烷基型环氧树脂”),更优选为联苯芳烷基型环氧树脂。

[0344] 作为萘酚芳烷基型环氧树脂,可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为市售品,可以举出例如DIC株式会社产品的“HP-5000”、“HP-9900”、NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.产品的“ESN-375”、“ESN-475”等。

[0345] 联苯芳烷基型环氧树脂优选为式(3b)所示的化合物。

[0346] 

（3b）

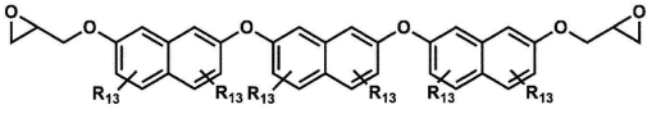
[0347] 式(3b)中,ka表示1以上的整数,优选为1～20,更优选为1～6。

[0348] 上述式(3b)所示的化合物中,作为双官能环氧化合物,可以举出例如式(3b)中ka为1的化合物。

[0349] 联苯芳烷基型环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为市售品,可以举出例如日本化药株式会社产品的“NC-3000”、“NC-3000L”、“NC-3000FH”等。

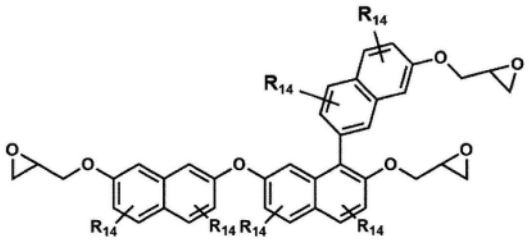
[0350] 另外,作为环氧树脂,优选使用萘型环氧树脂(排除属于式(3a)所示的化合物者)。出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性进一步改善的观点,萘型环氧树脂优选为萘醚型环氧树脂。

[0351] 出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性进一步改善的观点,萘醚型环氧树脂优选为式(3-3)所示的双官能环氧化合物或下述式(3-4)所示的多官能环氧化合物、或它们的混合物。

[0352] 

（3－3）

[0353] 式(3-3)中,R_{13}自独立地表示氢原子、碳数1～3的烷基(例如甲基或乙基)、或碳数2～3的烯基(例如乙烯基、烯丙基或丙烯基)。

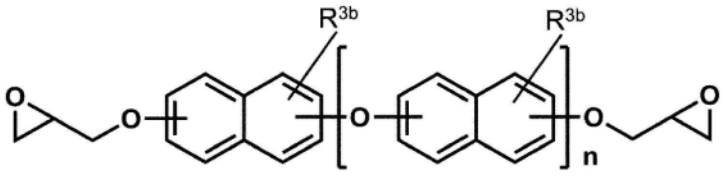
[0354] 

(3－4)

[0355] 式(3-4)中,R_{14}各自独立地表示氢原子、碳数1～3的烷基(例如甲基或乙基)、或碳数2～3的烯基(例如乙烯基、烯丙基或丙烯基)。

[0356] 萘醚型环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为萘醚型环氧树脂的市售品,可以举出例如DIC株式会社产品的“HP-6000”、“EXA-7300”、“EXA-7310”、“EXA-7311”、“EXA-7311L”、“EXA7311-G3”、“EXA7311-G4”、“EXA-7311G4S”、“EXA-7311G5”等,特别优选为HP-6000。

[0357] 作为萘型环氧树脂的上述以外的例子,不限于如下,可以举出下述式(b3)所示的化合物。

[0358] 

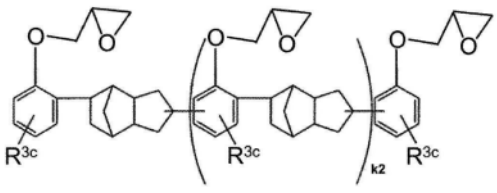
(b3)

[0359] 式(b3)中,R^{3b}各自独立地表示氢原子、碳数1～5的烷基(例如甲基或乙基)、芳烷基、苄基、萘基、至少含有1个缩水甘油醚氧基的萘基、或至少含有1个缩水甘油醚氧基的萘基,n表示0以上的整数(例如0～2)。

[0360] 作为上述式(b3)所示的合物的市售品,可以举出例如DIC株式会社产品的“HP-4032”(上述式(b3)中n＝0)、“HP-4710”(上述式(b3)中,n＝0,且R^{3b}为至少含有1个缩水甘油醚氧基的萘基甲基)等。

[0361] 另外,作为环氧树脂,可以使用双环戊二烯型环氧树脂。

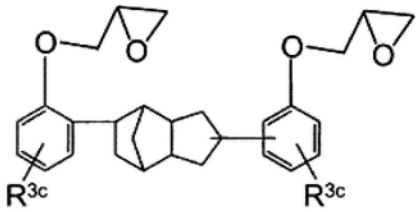
[0362] 作为双环戊二烯型环氧树脂,没有特别限制,可以举出例如式(3-5)所示的化合物。

[0363] 

(3－5)

[0364] 式(3-5)中,R^{3c}各自独立地表示氢原子或碳数1～5的烷基,k2表示0～10的整数。

[0365] 上述式(3-5)所示的化合物没有特别限制,例如也可为下述式(b4)所示的化合物。

[0366] 

(b4)

[0367] 式(b4)中,R^{3c}各自独立地表示氢原子、或碳数1～5的烷基(例如甲基或乙基)。

[0368] 双环戊二烯型环氧树脂可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为双环戊二烯型环氧树脂的市售品,可以举出:Dainippon Ink and Chemicals,Incorporated产品的“EPICRON HP-7200L”、“EPICRON HP-7200”、“EPICRON HP-7200H”、“EPICRON HP-7000HH”等。

[0369] 它们之中,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性进一步改善的观点,环氧树脂优选为选自由式(3a)所示的环氧树脂、萘型环氧树脂、和双环戊二烯型环氧树脂组成的组中的1种以上,更优选含有萘型环氧树脂。此时,式(3a)所示的环氧树脂优选含有萘甲酚酚醛清漆型环氧树脂,且萘型环氧树脂优选含有前述式(NE)所示的甲酚/萘酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0370] 作为环氧树脂,也可以包含不属于前述环氧树脂或环氧化合物的其它环氧树脂。

[0371] 作为其它环氧树脂,没有特别限制,可以举出双酚型环氧树脂、三苯酚甲烷型环氧树脂、蒽型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含异氰脲酸酯环的环氧树脂、芴型环氧树脂、和由双酚A型结构单元和烃系结构单元构成的环氧树脂等。

[0372] 作为其它环氧树脂,在上述之中,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性进一步改善的观点,可以包含双酚型环氧树脂。作为双酚型环氧树脂,可使用例如二烯丙基双酚型环氧树脂(例如二烯丙基双酚A型环氧树脂、二烯丙基双酚E型环氧树脂、二烯丙基双酚F型环氧树脂、二烯丙基双酚S型环氧树脂等)等。

[0373] 作为环氧树脂,可将前述环氧树脂和环氧化合物中的1种单独使用或组合使用2种以上。

[0374] 出于更有效且可靠地发挥本实施方式的作用效果的观点,环氧树脂每1分子的平均环氧基数优选为1以上且小于3,更优选为1.5以上且2.5以下。平均环氧基数利用下述式计算。

[0375] $$\text{平均环氧基数} = \sum_{i=1}^{n} (Ci \times Zi)$$

[0376] 上述式中,Ci表示分子中具有i个环氧基的环氧树脂的环氧基数,Zi表示分子中具有i个环氧基的环氧树脂占环氧树脂整体的比例,$Z_1+Z_2+\cdots Z_n=1$。

[0377] 对于作为热固化性树脂(C)的环氧树脂的含量,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,且使耐化学药品性、铜箔密合性、和绝缘可靠性进一步改善的观点,相对于树脂固体成分100质量份优选为1～60质量份,更优选为3～50质量份,进一步优选为5～40质量份。

[0378] •其他树脂

[0379] 只要不妨碍本实施方式的树脂组合物的效果,热固化性树脂(C)也可以进一步含有其它树脂。作为其它树脂,可以举出例如氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、和具有可聚

合的不饱和基团的化合物等。这些树脂或化合物可单独使用1种或适当组合使用2种以上。

[0380] • 氧杂环丁烷树脂

[0381] 作为氧杂环丁烷树脂,可以举出例如氧杂环丁烷、2-甲基氧杂环丁烷、2,2-二甲基氧杂环丁烷、3-甲基氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷等烷基氧杂环丁烷、3-甲基-3-甲氧基甲基氧杂环丁烷、3,3'-二(三氟甲基)全氟氧杂环丁烷、2-氯甲基氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、联苯型氧杂环丁烷、TOAGOSEI CO.,LTD.产品的"OXT-101"、"OXT-121"等

[0382] • 苯并噁嗪化合物

[0383] 本说明书中所谓的"苯并噁嗪化合物"是指1分子中具有2个以上二氢苯并噁嗪环的化合物。作为苯并噁嗪化合物,可以举出KONISHI CHEMICAL IND CO.,LTD.产品的"双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ"、"双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ"等。

[0384] • 具有可聚合的不饱和基团的化合物

[0385] 作为具有可聚合的不饱和基团的化合物,可以举出例如乙烯、丙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、二乙烯基联苯等乙烯基化合物;(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等一元醇或多元醇的(甲基)丙烯酸酯类;双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚F型环氧(甲基)丙烯酸酯等环氧(甲基)丙烯酸酯类;苯并环丁烯树脂等。

[0386] <无机填充材料(D)>

[0387] 本实施方式的树脂组合物包含与本实施方式的钼化合物(A)不同的无机填充材料(D)。若树脂组合物包含无机填充材料(D),则有使耐热性、和低热膨胀性进一步改善的倾向。

[0388] 作为无机填充材料(D),可以举出例如二氧化硅、硅化合物(例如白碳等)、金属氧化物(例如氧化铝、钛白、氧化钛、钛酸钡、氧化锌、氧化镁、氧化锆等)、金属氮化物(例如氮化硼、凝聚氮化硼、氮化硅、氮化铝等)、金属硫酸化物(例如硫酸钡等)、金属氢氧化物(例如氢氧化铝、氢氧化铝加热处理品(例如将氢氧化铝进行加热处理并除去结晶水的一部分者)、勃姆石、氢氧化镁等)、锌化合物(例如硼酸锌、锡酸锌等)、粘土、高岭土、滑石、煅烧粘土、煅烧高岭土、煅烧滑石、云母、E-玻璃、A-玻璃、NE-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、M-玻璃G20、玻璃短纤维(包含E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等玻璃微粉末类)、中空玻璃、球状玻璃等。这些无机填充材料(D)可单独使用1种,或组合使用2种以上。它们之中,出于使刨屑排出的脱模作用更优异,并使低热膨胀性进一步改善的观点,无机填充材料(D)优选包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氧化铝、勃姆石、氮化硼、氮化铝、氧化钛、钛酸钡、氧化镁、和氢氧化镁组成的组中的至少1种,更优选包含二氧化硅。

[0389] 作为二氧化硅,可以举出例如天然二氧化硅、熔融二氧化硅、合成二氧化硅、AEROSIL、中空二氧化硅等。这些二氧化硅可单独使用1种,或组合使用2种以上。它们之中,出于在树脂组合物中的分散性的观点,优选为熔融二氧化硅。

[0390] 二氧化硅可以使用市售品,也可以使用利用公知的方法制造的产品。作为二氧化硅的市售品,可以举出电化株式会社制的"SFP-130MC"、ADMATECHS COMPANY LIMITED制的"SC-2050MB"、"SC-1050MLE"、"YA010C-MFN"、和"YA050C-MJA"等。

[0391] 出于抑制钻孔机的磨损,且使低热膨胀性进一步改善的观点,相对于热固化性化合物(B)与热固化性树脂(C)的总计100质量份,无机填充材料(D)的含量优选为40～600质量份,更优选为100～400质量份。

[0392] <硅烷偶联剂>

[0393] 本实施方式的树脂组合物可以进一步含有硅烷偶联剂。树脂组合物通过含有硅烷偶联剂,有进一步改善无机填充材料(D)的分散性、和树脂组合物与后述基材的粘接强度的倾向。

[0394] 作为硅烷偶联剂,没有特别限制,可以举出通常用于无机物的表面处理的硅烷偶联剂。可以举出例如氨基硅烷系化合物(例如γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷等)、环氧硅烷系化合物(例如γ-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷等)、丙烯酸系硅烷系化合物(例如γ-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、阳离子性硅烷系化合物(例如N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等)、苯乙烯硅烷系化合物、苯基硅烷系化合物等。硅烷偶联剂可单独使用1种或组合使用2种以上。它们之中,硅烷偶联剂优选为环氧硅烷系化合物。环氧硅烷系化合物可以举出例如:Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制的“KBM-403”、“KBM-303”、“KBM-402”、“KBE-403”等。

[0395] 硅烷偶联剂的含量没有特别限制,相对于树脂固体成分100质量份可以为0.1～10质量份。

[0396] <湿润分散剂>

[0397] 本实施方式的树脂组合物可以进一步含有湿润分散剂。树脂组合物通过含有湿润分散剂,有进一步改善填充材料的分散性的倾向。

[0398] 湿润分散剂为用于使填充材料分散的公知的分散剂(分散稳定剂)即可,可以举出例如BYK JAPAN制的DISPERBYK(注册商标)-110、111、118、180、161、BYK(注册商标)-W996、W9010、W903等。

[0399] 湿润分散剂的含量没有特别限制,相对于树脂固体成分100质量份,优选为0.5质量份以上且5.0质量份以下。

[0400] <固化催化剂>

[0401] 本实施方式的树脂组合物可以进一步含有固化催化剂。作为固化催化剂,可以举出例如咪唑催化剂和磷系催化剂。这些催化剂可单独使用1种,或组合使用2种以上。它们之中,优选为咪唑催化剂。

[0402] 作为咪唑催化剂,可以举出例如前述的咪唑。其中,出于防止环氧成分的单独聚合的观点,优选为2,3-二氢-1H-吡咯并[1,2-a]苯并咪唑和/或2,4,5-三苯基咪唑(TPIZ(商品名),Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.)。

[0403] 固化催化剂(优选为咪唑催化剂)的使用量例如相对于树脂固体成分100质量份为0.1～10质量份。

[0404] <溶剂>

[0405] 本实施方式的树脂组合物可以进一步含有溶剂。树脂组合物通过含有溶剂,有降低树脂组合物的制备时的粘度、进一步改善操作性(处理性)、或进一步改善对基材的浸渍性的倾向。

[0406] 作为溶剂,只要可以溶解树脂组合物中的各成分的一部分或全部,就没有特别限

制。可以举出例如酮类(丙酮、甲乙酮等)、芳香族烃类(例如甲苯、二甲苯等)、酰胺类(例如二甲基甲醛等)、丙二醇单甲醚和其乙酸酯等。这些溶剂可单独使用1种,或组合使用2种以上。

[0407] [树脂组合物的制造方法]

[0408] 本实施方式的树脂组合物的制造方法没有特别限制,可以举出例如将上述各成分一次性地或逐次地配混于溶剂中并进行搅拌的方法。此时,为了使各成分均匀地溶解或分散,可使用搅拌、混合、混炼处理等公知的处理。

[0409] [用途]

[0410] 本实施方式的树脂组合物可适宜地用于制成固化物、预浸料、树脂片、层叠板、覆金属箔层叠板、印刷电路板。以下,针对它们进行说明。

[0411] [固化物]

[0412] 固化物是使本实施方式的树脂组合物固化而得的。固化物的制造方法没有特别限制,例如可通过将本实施方式的树脂组合物熔融或使其溶解于溶剂后,流入模具内,使用热、光等并以通常的条件使其固化来得到。热固化时,出于有效率地进行固化,且防止得到的固化物劣化的观点,固化温度优选为120~300℃的范围内。

[0413] [树脂片]

[0414] 本实施方式的树脂片具有:支撑体、和配置于支撑体的单面或两面的树脂层,树脂层包含本实施方式的树脂组合物。树脂片例如可以为通过将本实施方式的树脂组合物涂布于支撑体的单面或两面而形成者。对于树脂片,例如可在金属箔、薄膜等支撑体上直接将本实施方式的树脂组合物(清漆)涂布和干燥而制造。

[0415] 作为支撑体,可使用例如用于各种印刷电路板材料的公知者,优选为树脂薄膜或金属箔。作为树脂薄膜和金属箔,可以举出例如聚酰亚胺薄膜、聚酰胺薄膜、聚酯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚乙烯(PE)薄膜等树脂薄膜、和铝箔、铜箔、金箔等金属箔。它们之中,支撑体优选电解铜箔、PET薄膜。

[0416] 树脂片例如可通过将本实施方式的树脂组合物涂布于支撑体后,使其半固化(B阶化)而得到。树脂片的制造方法优选为通常制造B阶树脂和支撑体的复合体的方法。具体而言,可以举出例如将树脂组合物涂布于铜箔等支撑体后,通过在100~200℃下的干燥机中使其加热1~60分钟的方法等来使其半固化而制造树脂片的方法等。树脂组合物对于支撑体的附着量以树脂片的树脂厚计优选为1.0~300μm的范围。树脂片可用作印刷电路板的积层材料。

[0417] [预浸料]

[0418] 本实施方式的预浸料包含基材、和浸渍或涂布于基材的本实施方式的树脂组合物。预浸料的形成方法可以为公知的方法,具体而言,可通过将本实施方式的树脂组合物浸渍或涂布于基材后,以100~200℃的条件使其加热干燥,并通过使其半固化(B阶化)而得到。

[0419] 本实施方式的预浸料也包含使半固化状态的预浸料以180~230℃的加热温度和60~180分钟的加热时间的条件进行热固化而得到的固化物的形态。

[0420] 相对于预浸料的总量,预浸料中的树脂组合物的含量以预浸料的固体成分换算计

优选为30～90体积%,更优选为35～85体积%,进一步优选为40～80体积%。通过使树脂组合物的含量为上述范围内,有成形性更为改善的倾向。需要说明的是,此处所谓预浸料的固体成分是指从预浸料中去除溶剂后的成分,例如填充材料包含于预浸料的固体成分中。另外,此处所谓树脂组合物的含量也包含固化后的树脂组合物的成分。

[0421] 作为基材,可以举出例如用于各种印刷电路板的材料的公知的基材。可以举出例如玻璃基材、玻璃以外的无机基材(例如以石英等玻璃以外的无机纤维构成的无机基材)、有机基材(例如以全芳香族聚酰胺、聚酯、聚对亚苯基苯并双噁唑、聚酰亚胺等有机纤维构成的有机基材)等。这些基材可单独使用1种,或组合使用2种以上。它们之中,出于使加热尺寸稳定性进一步优异等观点,优选玻璃基材。

[0422] 作为构成玻璃基材的纤维,可以举出例如E玻璃、D玻璃、S玻璃、T玻璃、Q玻璃、L玻璃、NE玻璃、HME玻璃等的纤维。它们之中,出于强度和低吸水性进一步优异的观点,构成玻璃基材的纤维优选为选自由E玻璃、D玻璃、S玻璃、T玻璃、Q玻璃、L玻璃、NE玻璃、和HME玻璃组成的组中的1种以上的纤维。

[0423] 基材的形态可以举出例如:织布、无纺布、粗纱、短玻璃丝毡、表面毡(surfacing mat)等形态。织布的织法没有特别限制,已知例如平纹组织、方平组织、斜纹组织等,可从这些公知者中根据目标用途、性能而适当地选择来使用。另外,适宜使用将它们开纤处理而得者、或以硅烷偶联剂等进行表面处理后的玻璃织布。对于基材的厚度、质量,通常适宜使用0.01～0.1mm左右者。

[0424] [覆金属箔层叠板]

[0425] 本实施方式的覆金属箔层叠板含有:层叠体、和配置于层叠体的单面或两面的金属箔,所述层叠体由选自由本实施方式的树脂片、和本实施方式的预浸料组成的组中的至少1种形成。层叠体可以以1片树脂片或1片预浸料形成,也可以以多片树脂片和/或多片预浸料形成。

[0426] 作为金属箔(导体层),为各种印刷电路板材料所使用的金属箔即可,可以举出例如铜、铝等的金属箔,作为铜的金属箔可以举出轧制铜箔、电解铜箔等铜箔。导体层的厚度例如为1～70μm,优选为1.5～35μm。

[0427] 覆金属箔层叠板的成形方法和其成形条件没有特别限制,可以应用一般印刷电路板用层叠板和多层板的方法和条件。例如,层叠板(上述层叠体)或覆金属箔层叠板的成形时,可使用多级压制机、多级真空压制机、连续成形机、高压釜成形机等。另外,层叠板(上述层叠体)或覆金属箔层叠板的成形(层叠成形)中,通常温度为100～300℃、压力为面压2～100kgf/cm^2、加热时间为0.05～5小时的范围。此外,也可以根据需要在150～300℃的温度下实施后固化。尤其使用多级压制机时,出于充分地促进预浸料的固化的观点,优选为温度200～250℃、压力10～40kgf/cm^2、加热时间80～130分钟,更优选为温度215～235℃、压力25～35kgf/cm^2、加热时间90～120分钟。另外,也可通过将预浸料和另外制作的内层用的布线板进行组合并进行层叠成形来制作多层板。

[0428] [印刷电路板]

[0429] 本实施方式的印刷电路板具有绝缘层、和形成于绝缘层的单面或两面的导体层,绝缘层含有本实施方式的树脂组合物的固化物。绝缘层优选通过本实施方式的树脂片和/或预浸料而形成。印刷电路板例如可通过将本实施方式的覆金属箔层叠板的金属箔蚀刻成

规定的布线图案而作为导体层来形成。

[0430] 印刷电路板例如可通过如下方法制造。首先,准备本实施方式的覆金属箔层叠板。将覆金属箔层叠板的金属箔蚀刻成规定的布线图案而制作具有导体层(内层电路)的内层基板。然后,通过在内层基板的导体层(内层电路)表面依次层叠规定数量的预浸料、和外层电路用的金属箔,并进行加热加压而一体成形(层叠成形),从而得到层叠体。需要说明的是,层叠成形的方法和其成形条件与上述层叠板和覆金属箔层叠板中的层叠成形的方法和其成形条件相同。然后,在层叠体上施加通孔、导通孔用的开孔加工,并在由此形成的孔的壁面形成用于使导体层(内层电路)和外层电路用的金属箔导通的镀敷金属覆膜。然后,将外层电路用的金属箔蚀刻成规定的布线图案而制作具有导体层(外层电路)的外层基板。如此制造印刷电路板。

[0431] 另外,不使用覆金属箔层叠板时,可以在上述绝缘层形成作为电路的导体层而制作印刷电路板。此时,导体层的形成可以使用化学镀的方法。

[0432] 通过上述的制造例得到的印刷电路板成为具有绝缘层、和形成于该绝缘层的表面的导体层、且绝缘层含有本实施方式的树脂组合物的固化物的构成。即,本实施方式的预浸料(含有基材和浸渍或涂布于该基材的本实施方式的树脂组合物的固化物)、本实施方式的覆金属箔层叠板的树脂组合物的层(包含本实施方式的树脂组合物的固化物的层)由包含本实施方式的树脂组合物的固化物的绝缘层构成。

[0433] 实施例

[0434] 以下,使用实施例和比较例更具体地说明本实施方式。本实施方式不受到下列实施例的任何限制。

[0435] 〔重均分子量(Mw)的测定方法〕

[0436] 热固化性化合物的重均分子量(Mw)按以下方式通过GPC法进行测定。将使热固化性化合物0.5g溶解于2g的四氢呋喃(THF)而得的溶液20μL注入高效液相色谱仪(株式会社岛津制作所,泵:LC-20AD(商品名))并实施分析。色谱柱使用Showa Denko K.K.制Shodex(注册商标)GPC KF-804(商品名,长度30cm×内径8mm)、Shodex(注册商标)GPC KF-803(商品名,长度30cm×内径8mm)、Shodex(注册商标)GPC KF-802(商品名,长度30cm×内径8mm)、和Shodex(注册商标)GPC KF-801(商品名,长度30cm×内径8mm)共计4根,流动相使用THF(溶剂),流速设定为1mL/min.,检测器使用RID-10A(商品名,差示折射率检测器,株式会社岛津制作所)。重均分子量(Mw)利用GPC法以标准聚苯乙烯作为标准物质而求出。

[0437] 〔制造例1〕钼酸锌铵水合物($(NH_4)Zn_2Mo_9O_9 \cdot (H_3O)$)的合成

[0438] 在纯水100g中溶解钼酸铵0.015mol(30.0g)和氯化锌0.105mol(14.3g)。在该溶液中,边在20℃下进行搅拌,边滴加10mol/L的氢氧化钠水溶液0.5g,得到沉淀。

[0439] 将生成的沉淀用膜滤器过滤后,在120℃下干燥1小时,得到白色粉体。将得到的粉体用X射线衍射装置(Rigaku Corporation MiniFlex600(商品名))进行分析后,确认为钼酸锌铵水合物($(NH_4)Zn_2Mo_9O_9 \cdot (H_3O)$)。

[0440] 然后,对得到的粉体使用喷射式粉碎机(Nisshin Engineering K.K.,super jet mill SJ-500)进行粉碎处理,经粉碎处理得到的粉体通过激光衍射·散射式粒径分布测定装置(Microtrac MT3300EXII(商品名))来进行测定,平均粒径(D50粒径)为2.2μm。

[0441] 〔制造例2〕以15nm的二氧化硅覆盖了表面的钼酸锌铵水合物(二氧化硅涂层钼酸

锌铵水合物)的粉体的制造

[0442] 在容器中使制造例1得到的钼酸锌铵水合物的粉体(平均粒径2.2μm)33g分散于乙醇100ml中,通过油浴将容器加热,由此将得到的分散液的液温保持在55℃。在其中添加硅酸四乙醇酯6g和氨水(29%浓度)6g,边搅拌边使其反应2小时。之后,进行干燥和加热处理,将覆膜厚度调整为15nm。之后,利用乙醇稀释清洗并过滤,使用真空干燥机在110℃下干燥3小时。干燥后,使用旋转管式炉在650℃实施30分钟的加热处理,由此得到二氧化硅涂层钼酸锌铵水合物的粉体(平均粒径:2.5μm)。得到的二氧化硅涂层钼酸锌铵水合物的粉体的分散状态非常良好。

[0443] 〔合成例1〕1-萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(SN495V-CN)的合成

[0444] 将上述式(2b)中的R^{2a}全部为氢原子的α-萘酚芳烷基型酚醛树脂(SN495V,OH基当量:236g/mol,新日铁化学株式会社制)300g(羟基(OH基)换算1.28mol)和三乙胺194.6g(1.92mol)(相对于羟基1mol为1.5mol)溶解于二氯甲烷1800g中,设为溶液1。将氯化氰125.9g(2.05mol)(相对于羟基1mol为1.6mol)、二氯甲烷293.8g、36%盐酸194.5g(1.92mol)(相对于羟基1mol为1.5mol)、和水1205.9g在搅拌下边保持液温为-2~-0.5℃,边历时30分钟注入溶液1。溶液1注入结束后,在相同温度下搅拌30分钟后,历时10分钟注入使三乙胺65g(0.64mol)(相对于羟基1mol为0.5mol)溶解于二氯甲烷65g而得的溶液(溶液2)。溶液2注入结束后,在相同温度下搅拌30分钟使反应结束。之后,将反应液静置并分离有机相和水相。得到的有机相以水1300g清洗5次。水洗第5次的废水的电导度为5μS/cm,确认通过水的清洗能去除的离子性化合物已充分去除。将水洗后的有机相在减压下进行浓缩,最终在90℃下浓缩干固1小时,得到作为目的的1-萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(SN495V-CN,氰酸酯基当量:261g/mol)(橙色粘性物)331g。得到的SN495V-CN的红外吸收图谱显示2250cm^{-1}(氰酸酯基)的吸收,且未显示羟基的吸收。

[0445] 〔实施例1〕

[0446] (聚合物(B1)的制造)

[0447] 在使马来酰亚胺化合物(马来酰亚胺基当量285g/mol,BMI-80(商品名),K·I CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.)14质量份以加热回流温度130℃的条件溶解在丙二醇单甲醚(The Sherwin-Williams Company)40质量份而得的溶液中,使二氨基改性硅酮(氨基当量1500g/mol,X-22-161B(商品名),Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)10质量份溶解和进行反应,制备一次聚合物。之后,在加热回流温度130℃的条件下持续搅拌,在使用ICI粘度计(锥板型粘度计,Towakogyo Co.,Ltd制)、含有一次聚合物的溶液的粘度增加至200~300mPa·s时,在该溶液中添加使琥珀酸酐(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)1.0质量份溶解于丙二醇单乙醚乙酸酯(Dow Japan制)22.5质量份而得的溶液,维持在加热回流温度130℃的条件下,使其反应数小时,得到含有热固化性化合物(B)即聚合物(B1)的溶液。

[0448] 确认得到的聚合物(B1)在分子中含有马来酰亚胺基和聚硅氧烷结构。

[0449] 另外,确认聚合物(B1)含有源自氨基改性硅酮的结构单元和源自马来酰亚胺化合物的结构单元。

[0450] 进而,依据JIS K 7237:1995,测定聚合物(B1)中的伯胺和仲胺的总计量,结果聚合物(B1)的胺值为0.1mgKOH/g。

[0451] 需要说明的是,聚合物(B1)的重均分子量(Mw)利用前述方法测定,结果以GPC法中

的聚苯乙烯换算为12000。

[0452] (预浸料的制造)

[0453] 将得到的聚合物(B1)25质量份(固体成分换算)、马来酰亚胺化合物(马来酰亚胺基当量186g/mol,BMI-2300(商品名),Daiwa Kasei Industry Co.,Ltd.)35质量份、联苯芳烷基型环氧树脂(NC-3000H(商品名),日本化药株式会社)8质量份、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物(烯基当量286g/mol,BANI-M(商品名),Maruzen Petrochemical Co.,Ltd.)32质量份、制造例2得到的二氧化硅涂层钼酸锌铵水合物的粉体3质量份、浆料二氧化硅(SC-2050MB(商品名),ADMATECHS COMPANY LIMITED)200质量份、环氧硅烷偶联剂(KBM-403(商品名),Dow Toray Co.,Ltd.)5质量份、湿润分散剂(DISPERBYK-161(商品名),BYK JAPAN)1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)1质量份、和作为溶剂的甲乙酮进行混合,得到清漆(树脂组合物)。将该清漆浸渍涂覆于S玻璃织布(厚度100μm),并在150℃下加热干燥3分钟,得到树脂组合物的固体成分(包含填充材料)含量为46质量%的预浸料。

[0454] (覆金属箔层叠板的制造)

[0455] 将得到的预浸料4张进行重叠,获得层叠体。在该层叠体的两面配置12μm厚的电解铜箔(3EC-III,三井金属矿业株式会社制),实施压力30kgf/cm^2、220℃、和120分钟的真空压制并进行层叠成形,由此制作绝缘层的厚度为0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。

[0456] 〔实施例2〕

[0457] 将制造例2中得到的二氧化硅涂层钼酸锌铵水合物的粉体3质量份替换成使用制造例1中得到的钼酸锌铵水合物的粉体3质量份,除此之外,与实施例1同样地得到预浸料。

[0458] 使用得到的预浸料,与实施例1同样地制作绝缘层的厚度为0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。

[0459] 〔实施例3〕

[0460] (聚合物(B2)的制造)

[0461] 在安装有温度计、迪姆罗冷凝器的三口烧瓶中,添加二烯丙基双酚A(DABPA(商品名),Daiwa Kasei Industry Co.,Ltd.)5.3质量份、双甲酚芴(BCF(商品名),Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd.)5.8质量份、环氧改性硅酮b1(X-22-163(商品名),Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.,官能团当量200g/mol)4.4质量份、环氧改性硅酮b2(KF-105(商品名),Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.,官能团当量490g/mol)8.7质量份、联苯型环氧化合物c1(YL-6121H(商品名),三菱化学株式会社)5.8质量份、作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯(DOWANOL PMA(商品名),陶氏化学日本株式会社)30质量份,并在油浴中加热搅拌至120℃。确认这些原料已溶解于溶剂后,添加咪唑催化剂(TBZ(商品名),四国化成工业株式会社)0.3质量份并升温至140℃,搅拌5小时。冷却后,得到含有热固化性化合物(B)即聚合物(B2)的溶液(固体成分50质量%)。并且,用于聚合物(B2)的制备。

[0462] 需要说明的是,二烯丙基双酚A相当于“烯基酚”,环氧改性硅酮b1和环氧改性硅酮b2相当于“环氧改性硅酮”,联苯型环氧化合物c1相当于“环氧化合物”。

[0463] 确认得到的聚合物(B2)在分子中含有环氧基、羟基、和聚硅氧烷结构。

[0464] 另外,确认聚合物(B2)含有源自烯基酚的结构单元、源自环氧改性硅酮的结构单

元、源自环氧化合物的结构单元、和源自酚化合物的结构单元。

[0465] 进而,源自环氧改性硅酮的结构单元相对于聚合物(B2)的含量为43.5质量%。

[0466] 另外,源自环氧化合物的结构单元相对于源自环氧改性硅酮的结构单元和源自环氧化合物的结构单元的总质量(100质量%)的含量为30.8质量%。

[0467] 并且,聚合物(B2)的烯基当量为872g/mol。

[0468] 聚合物(B2)的重均分子量(Mw)以GPC法中的聚苯乙烯换算计为11900。

[0469] (预浸料的制造)

[0470] 在包含得到的聚合物(B2)的溶液30质量份(固体成分换算)中,混合通过合成例1得到的1-萘酚芳烷基型氰酸酯化合物26质量份、酚醛清漆型马来酰亚胺化合物(BMI-2300(商品名),Daiwa Kasei Industry Co.,Ltd.)17质量份、萘甲酚酚醛清漆型环氧树脂(环氧基(官能团)当量:244g/eq,HP-9540(商品名),DIC株式会社)27质量份、制造例2中得到的二氧化硅涂层钼酸锌铵水合物的粉体3质量份、浆料二氧化硅(SC-2050MB(商品名),ADMATECHS COMPANY LIMITED)200质量份、环氧硅烷偶联剂(KBM-403(商品名),Dow Toray Co.,Ltd.)5质量份、湿润分散剂(DISPERBYK-161(商品名),BYK JAPAN)1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)0.5质量份、和作为溶剂的甲乙酮,获得清漆(树脂组合物)。将该清漆浸渍涂覆于S玻璃织布(厚度100μm),并在150℃下加热干燥3分钟,得到树脂组合物的固体成分(包含填充材料)含量为46质量%的预浸料。

[0471] (覆金属箔层叠板的制造)

[0472] 将得到的预浸料4张进行重叠,得到层叠体。在该层叠体的两面配置12μm厚的电解铜箔(3EC-III(商品名),三井金属矿业株式会社制),实施压力30kgf/cm^2、220℃、120分钟的真空压制并进行层叠成形,由此制作绝缘层的厚度为0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。

[0473] 〔比较例1〕

[0474] (预浸料的制造)

[0475] 将双马来酰亚胺化合物(BMI-70(商品名),K·I CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.)21.2质量份、萘型酚醛树脂(HPC-9500-60M(商品名),DIC株式会社)16.8质量份、联苯芳烷基型酚醛树脂(GPH-103(商品名),日本化药株式会社)16.8质量份、联苯芳烷基型环氧树脂(NC-3000H(商品名),日本化药株式会社)42.2质量份、以钼酸锌覆盖了表面的滑石的粉体(平均粒径3μm,KEMGARD911C,The Sherwin-Williams Company制)5质量份、制造例1得到的钼酸锌铵水合物的粉体3质量份、浆料二氧化硅(SC-2050MB(商品名),ADMATECHS COMPANY LIMITED)120质量份、环氧硅烷偶联剂(KBM-403(商品名),Dow Toray Co.,Ltd.)5质量份、湿润分散剂(DISPERBYK-161(商品名),BYK JAPAN)1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)0.5质量份、和作为溶剂的甲乙酮进行混合,获得清漆(树脂组合物)。将该清漆浸渍涂覆于S玻璃织布(厚度100μm),并在150℃下加热干燥3分钟,得到树脂组合物的固体成分(包含填充材料)含量为46质量%的预浸料。

[0476] (覆金属箔层叠板的制造)

[0477] 将得到的预浸料4张进行重叠,得到层叠体。在该层叠体的两面配置12μm厚的电解铜箔(3EC-III(商品名),三井金属矿业株式会社制),实施压力30kgf/cm^2、220℃、120分钟的真空压制并进行层叠成形,由此制作绝缘层的厚度为0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜

层叠板)。

[0478] 〔比较例2〕

[0479] (预浸料的制造)

[0480] 将通过合成例1得到的1-萘酚芳烷基型氰酸酯化合物37质量份、酚醛清漆型马来酰亚胺化合物(BMI-2300(商品名),Daiwa Kasei Industry Co.,Ltd.)24质量份、萘甲酚酚醛清漆型环氧树脂(环氧基(官能团)当量:244g/eq,HP-9540(商品名),DIC株式会社)39质量份、制造例2中得到的二氧化硅涂层钼酸锌铵水合物的粉体3质量份、浆料二氧化硅(SC-2050MB(商品名),ADMATECHS COMPANY LIMITED)200质量份、硅酮复合粉末(KMP-605(商品名),Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)15质量份、环氧硅烷偶联剂(KBM-403(商品名),Dow Toray Co.,Ltd.)5质量份、湿润分散剂(DISPERBYK-161(商品名),BYK JAPAN)1质量份、2,4,5-三苯基咪唑(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)0.5质量份、和作为溶剂的甲乙酮进行混合,得到清漆(树脂组合物)。将该清漆浸渍涂覆于S玻璃织布(厚度100μm),并在150℃下加热干燥3分钟,得到树脂组合物的固体成分(包含填充材料)含量为46质量%的预浸料。

[0481] (覆金属箔层叠板的制造)

[0482] 将得到的预浸料4张进行重叠,得到层叠体。在该层叠体的两面配置12μm厚的电解铜箔(3EC-III(商品名),三井金属矿业株式会社制),实施压力30kgf/cm^2、220℃、120分钟的真空压制并进行层叠成形,由此制作绝缘层的厚度为0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。

[0483] 〔比较例3〕

[0484] 不使用制造例2中得到的二氧化硅涂层钼酸锌铵水合物的粉体,将硅酮复合粉末(KMP-605(商品名),Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)配混25质量份来代替15质量份,除此之外,与比较例2同样地得到预浸料。

[0485] 使用得到的预浸料,与比较例2同样地制作绝缘层的厚度为0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。

[0486] 〔比较例4〕

[0487] 不使用制造例2中得到的二氧化硅涂层钼酸锌铵水合物的粉体,除此之外,与实施例1同样地得到预浸料。

[0488] 使用得到的预浸料,与实施例1同样地制作绝缘层的厚度为0.8mm的覆金属箔层叠板(两面覆铜层叠板)。

[0489] 〔评价〕

[0490] 使用实施例和比较例中得到的覆金属箔层叠板,利用如下方法评价钻孔加工性。将结果示于表1。

[0491] (钻孔加工性)

[0492] 使用实施例和比较例中得到的覆金属箔层叠板,实施钻孔加工性(孔位置精度)的评价。评价以如下钻孔加工条件实施。将结果示于表1。

[0493] 依次将钻孔盖板(entry sheet,三菱瓦斯化学株式会社制LE R12F3(商品名))、覆金属箔层叠板3片(基材厚度&堆叠:0.8mm×3)、和钻孔垫板(backup board,Nihon Decoluxe Co.,Ltd.制SPB-W(商品名))重叠,使用加工机(Hitachi Via Mechanics公司制

ND-1V212(商品名))以如下条件实施钻孔加工,测定钻孔加工孔的位置错位量。该位置错位量定义为以3片重叠进行加工的覆金属箔层叠板之中最下面的覆金属箔层叠板的内侧的位置错位量。需要说明的是,位置错位量针对每个钻孔机钻针的加工孔进行全数测定,表1的测定结果表示位置错位量的平均值+3σ(σ表示标准偏差值)。

[0494] (加工条件)

[0495] 钻孔机钻针:佑能工具株式会社制MC L692BWU(商品名)0.15mm×2.7mm

[0496] 钻孔机钻针径:0.15mm

[0497] 转速:160krpm

[0498] 进给速度:1.6m/min

[0499] 引入速度:25.4m/min

[0500] 推入量:0.3mm

[0501] 加工孔数:5000(hit)或10000(hit)

[0502] [表1]

[0503]

		实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
孔位置精度-5000hit	AVE+3σ all	23.5	24.1	32.4	42.2	45.7	112.1	40.8
孔位置精度-10000hit	AVE+3σ all	31.7	31.2	33.8	折损	折损	折损	折损

[0504] 本申请基于2021月08月05日提出的日本专利申请(特愿2021-128685),并将其内容援引于此作为参照。

[0505] 产业上的可利用性

[0506] 根据本发明可以提供可适宜地用于钻孔加工性优异的树脂片和预浸料的制造的树脂组合物、使用该树脂组合物而得的树脂片、预浸料、覆金属箔层叠板、以及印刷电路板。