



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202434008 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：112140603 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 24 日

(51)Int. Cl. : **H05K3/28 (2006.01)** **C08L101/00 (2006.01)**
B32B7/06 (2019.01) **B32B27/38 (2006.01)**

(30)優先權：2022/10/24 日本 2022-169932
2023/06/08 日本 2023-095020

(71)申請人：日商太陽控股股份有限公司 (日本) TAIYO HOLDINGS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：青山良朋 AOYAMA, YOSHITOMO (JP)；中佑介 NAKA, YUSUKE (JP)；仲田和
貴 NAKADA, KAZUTAKA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱
積層構造物、其之製造方法、硬化物及電子零件

(57)摘要

提供一種積層構造物，其可形成具有低粗度表面，鍍敷密著性優異，且耐熱性亦優之硬化物。本發明之積層構造物，其特徵為具備第 1 薄膜，與設置於前述第 1 薄膜上之樹脂層，其中前述樹脂層包含(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、(C)無機填充材與(D)溶劑，在前述樹脂層中以固體成分基準計包含前述(C)無機填充材 38~82 質量%，前述樹脂層係使該樹脂層在大氣壓下以 100℃之溫度加熱 20 分鐘後之質量減少率為 3.0 質量%以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層構造物、其之製造方法、硬化物及電子零件

【中文】

提供一種積層構造物，其可形成具有低粗度表面，鍍敷密著性優異，且耐熱性亦優之硬化物。本發明之積層構造物，其特徵為具備第1薄膜，與設置於前述第1薄膜上之樹脂層，其中前述樹脂層包含(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、(C)無機填充材與(D)溶劑，在前述樹脂層中以固體成分基準計包含前述(C)無機填充材38~82質量%，前述樹脂層係使該樹脂層在大氣壓下以100℃之溫度加熱20分鐘後之質量減少率為3.0質量%以下。

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層構造物、其之製造方法、硬化物及電子零件

【技術領域】

【0001】本發明關於積層構造物，更詳細而言，關於具備使用能適合使用於印刷配線板等電子零件之硬化性樹脂組成物所形成之樹脂層之積層構造物、其製造方法、硬化物、及電子零件。

【先前技術】

【0002】伴隨電子機器之小型化、高性能化，對於多層印刷配線板也要求增層(built-up layer)之高度複層化、高密度化，藉由鍍敷處理而在絕緣層表面形成導體層之加成法或半加成法則逐漸成為主流，從而要求能確認與鍍敷導體層之密著性的絕緣層材料。

【0003】因此，例如，在電子零件之層間絕緣材料用途上，要求使用能形成與鍍敷層之密著性亦優之硬化物的樹脂組成物。對於此種要求，例如，專利文獻1已提出一種熱硬化性環氧樹脂組成物，其係藉由對環氧樹脂添加指定量之包含苯構造之活性酯化合物，從而能形成與鍍敷層之密著性優異之粗化面者。又，作為熱硬化性環氧樹脂組成物之其他形態，也提出一種絕緣層形成用接著薄膜，其係作為具備由熱硬化性環氧樹脂組成物所構成之樹脂層之積

層構造物者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本特開2014-47318號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】然而，專利文獻1所提出之使用包含蔡構造之活性酯化合物而成之熱硬化性環氧樹脂組成物無法取得具有180℃以上之玻璃轉移溫度之硬化物，而耐熱性不充足。為了提升耐熱性，一般係進行不變更樹脂種類而提升硬化物之交聯密度來作為提高玻璃轉移溫度之手段。本發明者等在進行各種檢討時，明確得知為了提升交聯密度，在增加包含蔡構造之活性酯化合物之摻合比例時，雖會玻璃轉移溫度變高而耐熱性提升，但鍍敷密著性會降低。

【0006】因此，本發明之主要目的係有鑑於以上之問題點所完成者，其目的在於提供一種積層構造物，其可形成具有低粗度表面，鍍敷密著性優異且耐熱性亦優之硬化物。又，本發明之另一目的在於提供該積層構造物之製造方法、硬化物及電子零件。

[用以解決課題之手段]

【0007】本發明者等在更加進行檢討時，從而取得下

述見解，即硬化物之表面粗度與鍍敷密著性之降低也會受到使積層構造物中之樹脂層在指定條件下加熱後之質量減少率影響。本發明係基於該見解所完成者。即，本發明之要旨如以下所述。

【0008】[1] 一種積層構造物，其特徵為具備第1薄膜，與設置於前述第1薄膜上之樹脂層，其中前述樹脂層包含

(A)環氧樹脂、

(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯(polyarylate)化合物、

(C)無機填充材、及

(D)溶劑；

在前述樹脂層中以固體成分基準計包含前述(C)無機填充材38~82質量%，且

前述樹脂層係在使該樹脂層在大氣壓下以100℃之溫度加熱20分鐘後之質量減少率為3.0質量%以下。

[2] 如[1]之積層構造物，其中前述樹脂層係在使該樹脂層以100℃之溫度加熱20分鐘後之質量減少率為2.0質量%以下。

[3] 如[1]或[2]之積層構造物，其中前述樹脂層實質上不包含光聚合起始劑及光聚合性化合物。

[4] 一種積層構造物之製造方法，其係製造如[1]~[3]中任一項之積層構造物之方法，該方法包括：

調製硬化性樹脂組成物，該硬化性樹脂組成物包含

(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、(C)無機填充材、及(D)溶劑，且在前述樹脂層中以固體成分基準計包含(C)無機填充材38~82質量%者；

在第1薄膜之一側之面塗佈前述硬化性樹脂組成物而形成塗佈膜；

且使前述塗佈膜以60~180℃之溫度乾燥1~30分鐘而形成樹脂層。

[5] 一種如[1]~[3]中任一項之積層構造物之樹脂層之硬化物。

[6] 一種電子零件，其具有如[5]之硬化物。

[發明效果]

【0009】根據本發明，可實現一種積層構造物，其係藉由在具備環氧樹脂、具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、指定量之無機填充材及溶劑之樹脂層的積層構造物中，作成在指定條件下加熱後之質量減少率為3.0質量%以下之樹脂層，而可形成具有低粗度表面，鍍敷密著性優異且耐熱性亦優之硬化物者。又，根據本發明之積層構造物，可取得表面粗度未滿0.30 μm ，以及未滿0.20 μm ，與鍍敷之剝離強度為3.0N/cm以上，以及3.5N/cm以上，玻璃轉移溫度為180℃以上，以及190℃以上之硬化物。

【實施方式】

< 積層構造物 >

【0010】本發明之積層構造物具備第1薄膜，與設置於該第1薄膜上之樹脂層，該樹脂層包含(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、指定量之(C)無機填充材及(D)溶劑。構成積層構造物之樹脂層係藉由將包含上述成分之硬化性樹脂組成物塗佈於第1薄膜之一側之面而形成塗佈膜，並通常以60~180℃之溫度乾燥1~30分鐘來形成者。本發明係將所形成之樹脂層在大氣壓下以100℃之溫度加熱20分鐘後之質量減少率(即，(加熱前之樹脂層之質量-加熱後之樹脂層之質量)/加熱前之樹脂層之質量×100)作成3.0質量%以下者。如此般，藉由作成包含指定量之無機填充材且同時加熱後之質量減少率為3.0質量%以下般之樹脂層，即可作成積層構造物，其可取得具有低粗度表面，鍍敷密著性優異，且耐熱性亦優之硬化物。即，在被認為樹脂層中所含之揮發成分在特定條件下會成為硬化阻礙因子時，也認為如本發明般，在包含指定量無機填充材之樹脂層中藉由將加熱後之質量減少率作成為3.0質量%以下，由於硬化反應會適度地進行，故變得能適宜取得本發明之效果。作為揮發成分，認為有微量之溶劑或矽烷耦合劑等。然而，上述機制僅只係本發明者等之推測，但並不一定係受到該理論所拘束者。

【0011】樹脂層之加熱後之質量減少率係可藉由後記之硬化性樹脂組成物所包含之各成分之材料種類或摻合比例，形成樹脂層時之乾燥溫度或乾燥時間等來進行調整。使樹脂層以100℃之溫度加熱20分鐘後之質量減少率(以

下，有單稱為「質量減少率」的情況)係以2.5質量%以下為佳，較佳為2.0質量%以下。又，由於本發明之積層構造物之樹脂層包含(D)溶劑，故理論上不認為質量減少率之下限值會成為0質量%而會為超過0質量%，例如可為0.5質量%以上，可為1.0質量%以上。以下，說明關於形成樹脂層用之硬化性樹脂組成物。

【0012】

<硬化性樹脂組成物>

構成基於本發明之積層構造物之樹脂層包含(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、(C)無機填充材及(D)溶劑作為必須成分。該樹脂層係受到加熱，而(A)環氧樹脂與(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物進行反應而能形成硬化物者，且實質上不包含光聚合起始劑及光聚合性化合物者。

【0013】

[(A)環氧樹脂]

構成基於本發明之積層構造物之樹脂層包含(A)環氧樹脂。作為環氧樹脂，只要1分子中具有環氧基之熱硬化性樹脂，即可無限制地使用，環氧當量為例如未滿2,000g/eq.者。作為(A)環氧樹脂，可舉出例如，雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、氫化雙酚A型環氧樹脂、溴化雙酚A型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、苯酚酚醛(phenol novolac)型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、雙酚A之酚醛型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘酚型環氧樹

脂、萘型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、三苯基甲烷型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族鏈狀環氧樹脂、含磷環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、降莰烯型環氧樹脂、金剛烷型環氧樹脂、萑型環氧樹脂、胺基酚型環氧樹脂、胺基甲酚型環氧樹脂、烷基酚型環氧樹脂等。該等(A)環氧樹脂係可使用1種或組合使用2種以上。(A)環氧樹脂係以包含雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂及聯苯酚醛型環氧樹脂之至少1種為佳，尤其係包含雙酚A型環氧樹脂為佳。藉由包含雙酚A型環氧樹脂，從而硬化物之耐熱性，及，與第2薄膜之密著性變得良好。

【0014】(A)環氧樹脂如有固體、半固體、液狀之環氧樹脂。尚且，液狀係指位在20℃下具有流動性之液體狀態者，半固體狀係指位在20℃下不具有流動性之固體狀，但在40℃下具有流動性之液體狀態，固體狀係指位在20℃及40℃下不具有流動性之固體狀者。

【0015】作為固體環氧樹脂，可舉出如，日本化藥股份有限公司製EPPN-502H(參酚環氧樹脂)等之酚類與具有酚性羥基之芳香族醛之縮合物之環氧化物(參酚型環氧樹脂)；DIC股份有限公司製EPICLON(註冊商標)HP-7200H(含二環戊二烯骨架之多官能固體環氧樹脂)等之二環戊二烯芳烷基型環氧樹脂；日本化藥股份有限公司製NC-3000H、NC-3000L(聯苯酚醛型環氧樹脂)等之聯苯芳烷基型環氧樹脂；DIC股份有限公司製EPICLON(註冊商標)N660、EPICLON(註冊商標)N690、日本化藥股份有限公司

製 EOCN-104S 等之酚醛型環氧樹脂；陶氏化學製 D.E.N.431等之苯酚酚醛型環氧樹脂；三菱化學股份有限公司製 YX-4000等之聯苯型環氧樹脂；日鐵化學&材料股份有限公司製 TX0712等之含磷環氧樹脂；日產化學股份有限公司製 TEPIC等之參(2,3-環氧基丙基)異三聚氰酸酯；三菱化學股份有限公司製 jER(註冊商標)1001等之雙酚 A 型環氧樹脂等。

【0016】作為半固體環氧樹脂，可舉出如，DIC 股份有限公司製 EPICLON(註冊商標)860、EPICLON(註冊商標)900-IM、EPICLON(註冊商標)EXA-4816、EPICLON(註冊商標)EXA-4822、日鐵化學&材料股份有限公司製 Epotote YD-134、三菱化學股份有限公司製 jER(註冊商標)834、jER(註冊商標)872、住友化學股份有限公司製 ELA-134等之雙酚 A 型環氧樹脂；DIC 股份有限公司製 EPICLON(註冊商標)N-740等之苯酚酚醛型環氧樹脂等。

【0017】作為液狀環氧樹脂，可舉出如，日鐵化學&材料股份有限公司製 ZX-1059(雙酚 A 型・雙酚 F 型環氧樹脂之混合品)或三菱化學股份有限公司製 jER(註冊商標)828(雙酚 A 型環氧樹脂)、同 jER(註冊商標)807、同 jER(註冊商標)4004P(雙酚 F 型環氧樹脂)、股份有限公司 ADEKA 製 EP-3300E(羥基二苯甲酮型液狀環氧樹脂)、三菱化學股份有限公司製 jER(註冊商標)630(胺基酚型液狀環氧樹脂)、住友化學股份有限公司製 ELM-100(對胺基酚型液狀環氧樹脂)等。

【 0018】

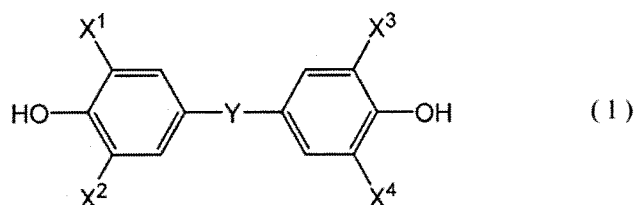
[(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物]

構成基於本發明之積層構造物之樹脂層包含(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物，其係也作用作為上述(A)環氧樹脂之硬化劑者。(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物係使2價雙酚成分與2價芳香族羧酸成分進行縮聚合而得之聚合物。

【 0019】作為2價雙酚成分，只要係1分子中具有2個酚性羥基之化合物，即可無特別限制地使用，可適宜使用下述式(1)所示之化合物。

【 0020】

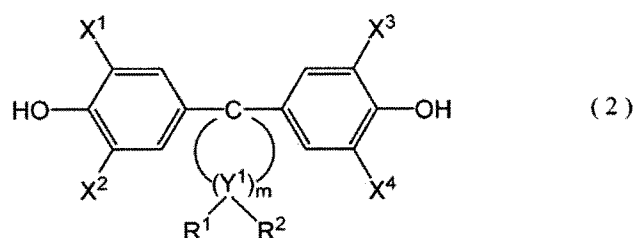
[化1]



【 0021】上述式(1)中，X¹~X⁴係各自獨立表示氫原子、碳數1~12之烴基或鹵素原子，Y表示可具有取代基之碳數1~20之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基。作為取代基，可舉出如包括芳香族及脂環族之環狀烴基、三鹵甲烷基、烷基酯基、苯基酯基。

【 0022】上述之中，作為2價雙酚成分，可較佳使用下述之式(2)所示之化合物。

[化2]



【0023】上述式(2)中， $X^1 \sim X^4$ 係各自獨立表示氫原子、碳原子數1~12之飽和脂肪族烴基、碳原子數2~6之不飽和脂肪族烴基或碳原子數6~10之芳香族烴基、或鹵素原子。 $X^1 \sim X^4$ 為飽和脂肪族烴基之情況，以碳原子數1~6之烷基為佳，以碳原子數1~3之烷基為較佳。作為飽和脂肪族烴基，可舉出例如，甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*t*-丁基、*n*-戊基、*n*-己基。 $X^1 \sim X^4$ 為不飽和脂肪族烴基之情況，以碳原子數2~3之烯基為佳。作為不飽和脂肪族烴基，可舉出例如，乙烯基、烯丙基。 $X^1 \sim X^4$ 為芳香族烴基之情況，以碳原子數6~10之芳基為佳。作為芳香族烴基，可舉出例如，苯基、萘基。又，作為鹵素原子，可舉出例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子，以氯原子、溴原子為佳。

【0024】以 $X^1 \sim X^4$ 為相同之基為佳。又，較佳之 $X^1 \sim X^4$ 為氫原子、碳原子數1~6之烷基、碳原子數6~10之芳基、或鹵素原子。

【0025】上述式(2)中， Y^1 表示與烴基苯基所鍵結之碳原子一同形成飽和脂肪族烴環(單環)之碳原子。飽和脂肪族烴環表示因應 m 之數量之環烷環。作為飽和脂肪族烴

環，可舉出例如，環戊烷環 ($m=4$)、環己烷環 ($m=5$)、環庚烷環 ($m=6$)。

【0026】上述式(2)中， R^1 及 R^2 係各自獨立表示氫原子或烴基。烴基可為碳原子數1~4之飽和脂肪族烴基，也可為碳原子數2~4之不飽和脂肪族烴基。飽和脂肪族烴基係以碳原子數1~3之烷基為佳。作為飽和脂肪族烴基，可舉出例如，甲基、乙基、*n*-丙基、異丙基、*n*-丁基、異丁基、*t*-丁基。不飽和脂肪族烴基係以碳原子數2~3之烯基為佳。作為不飽和脂肪族烴基，例如乙烯基、烯丙基。 R^1 及 R^2 係因應 m 之值而存在有複數個，且該複數之 R^1 及 R^2 係各自獨立選自上述範圍內即可，以氫原子或碳原子數1~4之烷基為佳。上述式(2)中， m 為4~11之整數，以4或5為佳。

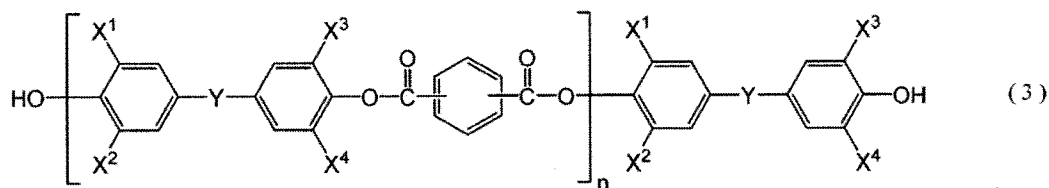
【0027】2價芳香族羧酸成分只要係1分子中含有直接鍵結於芳香族環之2個羧基的化合物，即可無特別限制地使用，可較佳使用對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、4,4'-二苯基二羧酸、二苯基醚-2,2'-二羧酸、二苯基醚-2,3'-二羧酸、二苯基醚-2,4'-二羧酸、二苯基醚-3,3'-二羧酸、二苯基醚-3,4'-二羧酸、二苯基醚-4,4'-二羧酸、2,6-萘二羧酸。上述之2價芳香族羧酸成分係可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0028】本發明中，也可使用使上述式(1)所示之2價雙酚成分，與作為2價芳香族羧酸成分之對苯二甲酸、間苯二甲酸或鄰苯二甲酸進行縮聚合而得之下述式(3)所示

之具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物。尚且，式(3)中之 $X^1 \sim X^4$ 及Y係表示與上述式(1)中之 $X^1 \sim X^4$ 及Y相同者，n表示重複單位。

【0029】

[化3]



【0030】(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物係可藉由使2價雙酚成分與2價芳香族羧酸成分進行縮聚合而得。縮聚合反應一般係在130Pa以下之減壓下，在220~280℃之溫度下，使用聚合觸媒來進行。作為聚合觸媒，可舉出例如，四丁基鈦酸酯等之鈦化合物；乙酸鋅、乙酸鎂、乙酸鋅等之金屬之乙酸鹽；三氧化錫；氧化羥基丁基錫、辛酸錫等之有機錫化合物。

【0031】藉由上述操作而得之(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物之數平均分子量並無特別限定，例如1,000~100,000。尚且，數平均分子量係可藉由凝膠滲透層析(GPC)根據常法來進行測量。

【0032】又，(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物之官能基當量(由酯基與酚性羥基之含量所導出之當量)例如為150~350g/eq。

【0033】(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物之末端係亦可藉由末端密封劑來密封。作為取得經末端密封

之聚芳酯(polyarylate)化合物的方法，可採用以往公知之方法，例如可為混合2價雙酚成分與2價芳香族羧酸成分與末端密封劑並進行縮聚合的方法，也可為使2價雙酚成分與2價芳香族羧酸成分進行縮聚合後，使末端密封劑進行反應的方法。

【0034】作為末端密封劑，可舉出例如，一價酚、一價酸氯、一價醇、一價羧酸。作為一價酚，可舉出例如，酚、o-甲酚、m-甲酚、p-甲酚、p-tert-丁基酚[PTBP]、o-苯基酚、m-苯基酚、p-苯基酚、o-甲氧基酚、m-甲氧基酚、p-甲氧基酚、2,3,6-三甲基酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2-苯基-2-(4-羥基苯基)丙烷、2-苯基-2-(2-羥基苯基)丙烷、2-苯基-2-(3-羥基苯基)丙烷。作為一價酸氯，可舉出例如，苧醯氯、安息香酸氯、甲烷磺醯氯、氯甲酸苯酯。作為一價醇，可舉出例如，甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、2-丁醇、戊醇、己醇、十二烷醇、硬脂醯基醇、苧基醇、苯乙基醇。作為一價羧酸，可舉出例如，乙酸、丙酸、辛酸、環己烷羧酸、安息香酸、甲苯甲酸、苯基乙酸、p-tert-丁基安息香酸、p-甲氧基苯基乙酸。

【0035】上述(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物也可使用市售者，可舉出如Unifiner(註冊商標)M-2000H、M-2040、V-575、W-575(Unitika股份有限公司製)、Zylon(註冊商標)200H、240V、300H、340V、

400H、500H(旭硝子股份有限公司製)等，該等係可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0036】(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物係以由(A)環氧樹脂包含之環氧基之含量所導出之當量對由(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物包含之酯基與酚性羥基之含量所導出之當量的比會成為0.10~1.20之方式而被包含於積層構造物之樹脂層中為佳，較佳範圍為0.30~1.00。(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物系可使用1種或組合使用2種以上。

【0037】

[(C)無機填充材]

構成基於本發明之積層構造物之樹脂層除了上述樹脂之外，也包含指定量之(C)無機填充材。如上述般，本發明藉由包含(A)環氧樹脂與(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物，且在樹脂層中一同包含指定比例之無機填充材，可減少由積層構造物所形成之硬化物之表面粗度，並同時高層次地使鍍敷密著性與耐熱性並存。本發明中，(C)無機填充材係有必要在積層構造物之樹脂層中以固體成分基準計包含38~82質量%，較佳之含量為38~75質量%，更佳之含量為38~72質量%。

【0038】作為(C)無機填充材，可無限制地使用以往公知者，可舉出例如，氧化矽、硫酸鋇、碳酸鈣、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、氧化鋁、氧化鎂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氧化鈦、雲母、滑石、鈦酸鋇、黏土、諾伊堡矽土

(Neuburg siliceous earth)粒子、水鋁石、碳酸鎂、鋳酸鈣等之非金屬填料，或銅、金、鉑、銀、鈮、矽、合金、鐵氧體、錫、鋅、鎳、鋁、鐵、鈷等之金屬填料。上述無機填充材係可單獨使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0039】(C)無機填充材之中，從減低硬化物之表面粗度且以高層次地同時發揮鍍敷密著性與耐熱性之觀點，適宜使用氧化矽。作為氧化矽，可為非晶質、結晶之任一者，也可為該等之混合物。

【0040】(C)無機填充材之形狀並非係受到特別限制者，可舉出如，球狀、針狀、板狀、鱗片狀、中空狀、不定形狀、六角狀、立方狀、薄片狀等。

【0041】從分散性等之觀點，(C)無機填充材之平均粒徑例如為 $0.1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ，以 $0.1\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 為佳，較佳為 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。尚且，平均粒徑係指將粒子徑分布以體積基準來製作時之D50之值，且可藉由雷射繞射式粒子徑分布測量裝置或利用動態光散射法之測量裝置來求出。作為利用雷射繞射法之測量裝置，可舉出如MicrotracBEL公司製之Microtrac MT3300EXII，作為利用動態光散射法之測量裝置，可舉出如MicrotracBEL公司製之Nanotracs Wave II UT151。測量試樣較佳可使用使(C)無機填充材分散於PMA(丙二醇單甲基醚乙酸酯)中者。

【0042】又，考慮到(C)無機填充材之分散性等，無機填充材之表面亦可施加表面處理。作為表面處理，可被施加利用耦合劑之表面處理，或氧化鋁處理等之不導入有

機基之表面處理。(C)無機填充材之表面處理方法並無特別限定，使用公知慣用之方法即可，使用具有硬化性反應基之表面處理劑，例如，具有硬化性反應基之耦合劑等來處理(C)無機填充材之表面即可。

【0043】作為耦合劑，可使用如矽烷系、鈦酸鹽系、鋁酸鹽系及鋁酸鋇系等之耦合劑。其中亦以矽烷系耦合劑為佳。作為該矽烷系耦合劑之例，可舉出如，乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷等之乙烯基矽烷系耦合劑、N-(2-胺基甲基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-苯胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷等之胺基矽烷系耦合劑、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷等之環氧矽烷系耦合劑、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等之(甲基)丙烯醯基矽烷系耦合劑、3-巰基丙基三甲氧基矽烷等之巰基矽烷系耦合劑，該等係可單獨使用，或亦可合併使用。該等矽烷系耦合劑係以預先吸附或藉由反應而被固定化在(C)無機填充材之表面為佳。相對於無機填充材100質量份之耦合劑之處理量例如為0.1~10質量份。

【0044】作為硬化性反應基，以熱硬化性反應基為佳。作為熱硬化性反應基，可舉出如，羥基、羧基、異氰酸酯基、胺基、亞胺基、環氧基、環氧丙烷基、巰基、噁唑啉基等。其中，亦以胺基及環氧基之任意至少1種為

佳。

【0045】經表面處理之(C)無機填充材只要係在經表面處理之狀態下被含有在硬化性樹脂組成物中即可。即，可分別將無機填充材與表面處理劑摻合於硬化性樹脂組成物並在硬化性樹脂組成物中來對無機填充材進行表面處理，但以摻合預先經表面處理之無機填充材為佳。藉由摻合預先經表面處理之無機填充材，可防止在個別摻合之情況可能殘留之並未被表面處理所消費之表面處理劑造成之耐龜裂性等之降低。在預先進行表面處理之情況，以摻合使無機填充材預先分散於溶劑或樹脂而成之預備分散液為佳，以使經表面處理之無機填充材預先分散於溶劑，將該預備分散液摻合於組成物，使表面未處理之無機填充材預先分散於溶劑時之進行充分表面處理後，才將預備分散液摻合於組成物中為較佳。

【0046】(C)無機填充材係可在粉體或固體狀態下與環氧樹脂等摻合，亦可與溶劑或分散劑混合而作成漿料後再與環氧樹脂等摻合。(C)無機填充材係可使用1種或可組合使用2種以上。

【0047】

[苯氧基樹脂]

在從提升硬化物之機械強度的觀點，構成本發明之積層構造物之樹脂層亦可更包含苯氧基樹脂作為熱塑性樹脂。

【0048】作為苯氧基樹脂，可舉出如，表氯醇與各種

2官能酚化合物之縮合物之苯氧基樹脂，或，使用各種酸酐或酸氯來將存在於其骨架之羥基醚部之羥基予以酯化而成之苯氧基樹脂等，環氧當量為例如2,000g/eq.以上者。該等之中亦以具有雙酚骨架之苯氧基樹脂為佳。苯氧基樹脂藉由含有雙酚骨架，可適宜地取得高玻璃轉移溫度及高鍍敷密著性，與表面為低粗度之硬化物。

【0049】作為苯氧基樹脂之具體例，可舉出如日鐵化學&材料股份有限公司製之FX280S、FX293、三菱化學股份有限公司製之jER(註冊商標)YX8100BH30、jER(註冊商標)YX6954BH30、jER(註冊商標)YL6974、jER(註冊商標)YX7200B35、jER(註冊商標)1256B40等。苯氧基樹脂係可單獨使用1種，或可組合使用2種以上。

【0050】苯氧基樹脂之摻合比例在以樹脂層中之固體成分基準計，以0.1~20質量%為佳，以1.0~10質量%為較佳。苯氧基樹脂係可使用1種或可組合使用2種以上。

【0051】

[硬化促進劑]

構成基於本發明之積層構造物之樹脂層除了包含上述成分之外，亦可包含硬化促進劑。硬化促進劑主要係能使用用來促進(A)環氧樹脂及(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物之反應。

【0052】作為硬化促進劑，可舉出如，咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙

基-4-甲基咪唑等之咪唑衍生物；乙醯胍胺、苯胍胺等之胍胺類；二胺基二苯基甲烷、間苯二胺、間苯二甲胺、二胺基二苯基砒、二氰二醯胺、脲、脲衍生物、三聚氰胺、多元醯肼(polybasic hydrazide)等之聚胺類；該等之有機酸鹽及/或環氧加成物；三氟化硼之胺錯合物；乙基二胺基-S-三嗪、2,4-二胺基-S-三嗪、2,4-二胺基-6-二甲苯基-S-三嗪等之三嗪衍生物類；三甲基胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛基胺、N-苄基二甲基胺、吡啶、二甲基胺基吡啶、N-甲基嗎啉、六(N-甲基)三聚氰胺、2,4,6-參(二甲基胺基酚)、四甲基胍、m-胺基酚等之胺類；聚乙烯酚、聚乙烯酚溴化物、苯酚酚醛、烷基苯酚酚醛等之聚酚類；三丁基磷烷(tributylphosphine)、三苯基磷烷、參-2-氰基乙基磷烷等之有機磷烷類；溴化三-n-丁基(2,5-二羥基苯基)磷、氯化十六基三丁基磷等之磷鹽類；氯化苄基三甲基銨、氯化苯基三丁基銨等之4級銨鹽類；多元酸酐；二苯基鎳四氟硼酸鹽、三苯基鎳六氟銻酸鹽、2,4,6-三苯基硫代吡啶鎳六氟磷酸鹽等之光陽離子聚合觸媒；苯乙烯-無水馬來酸樹脂；苯基異氰酸酯與二甲基胺之等莫耳反應物，或，甲苯二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯等之有機聚異氰酸酯與二甲基胺之等莫耳反應物、金屬觸媒等之以往公知之硬化促進劑。上述之中，從表面粗度為低，且同時會高層地發揮鍍敷密著性與耐熱性之觀點，以咪唑及咪唑衍生物為佳。

【0053】硬化促進劑為非必須者，但在尤其希望促進

硬化反應的情況，相對於(A)環氧樹脂及(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物之總量，較佳能以0.1~2.0質量%之範圍來使用。硬化促進劑係可使用1種或組合使用2種以上。

【0054】

[(D)溶劑]

構成基於本發明之積層構造物之樹脂層包含(D)溶劑。藉由與(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物及指定比例之無機填充材一同地包含(D)溶劑，而變得容易形成質量減少變化率會成為3.0質量%以下般之樹脂層。(D)溶劑係如上述般係為了使質量減少率之調整變成容易者，但也兼具為了調製形成樹脂層用之硬化性樹脂組成物，或將該硬化性樹脂組成物塗佈於第1薄膜用之黏度調整之作用。作為溶劑，並無特別限制，可舉出例如，酮類、芳香族烴類、乙二醇醚類、乙二醇醚乙酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴、石油系溶劑等。更體地可舉出如，甲基乙基酮、環己酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等之芳香族烴類；溶纖劑、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二乙基醚、三乙二醇單乙基醚等之乙二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基

醚乙酸酯、丙二醇丁基醚乙酸酯等之酯類；乙醇、丙醇、2-甲氧基丙醇、n-丁醇、異丁基醇、異戊基醇、乙二醇、丙二醇等之醇類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴；石油醚、石油腦、氫化石油腦、溶劑石腦油等之石油系溶劑等之外，還可舉出如N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、四氯乙烯、松節油等。又，也可使用如丸善石油化學股份有限公司製Swazol 1000、Swazol 1500、三共化學股份有限公司製Solvent #100、Solvent #150、日本殼牌化學公司股份有限公司製Shellzol A100、Shellzol A150、出光興產股份有限公司製Ipsol 100號、Ipsol 150號等之有機溶劑。該等(D)溶劑係可單獨使用1種或可組合使用2種以上。

【0055】樹脂層中之(D)溶劑之含量並非係受到特別限制者，可為0.1~10.0質量%之範圍。

【0056】

[其他成分]

構成基於本發明之積層構造物之樹脂層中除了含有上述成分以外，也可含有環氧丙烷(oxetane)化合物、環硫化物樹脂等之熱硬化性成分、矽粉末、氟粉末、尼龍粉末等之有機填料、酞花青藍、酞花青綠、碘綠、雙偶氮黃、結晶紫、氧化鈦、碳黑、蔡黑等之著色劑、石綿、歐本(Orben)、本頓(benton)、微粉氧化矽等之增稠劑、矽氧系、氟系、高分子系等之消泡劑及/或調平劑、噻唑系、三唑系、矽烷耦合劑等之密著性賦予劑等之公知之添加劑類。

【 0057 】**< 積層構造物之製造方法 >**

本發明之積層構造物係可藉由使用逗式塗佈機、刮板塗佈機、唇口塗佈機、桿塗佈機、擠壓輥塗佈機、反向輥塗佈機、轉送輥塗佈機、凹版塗佈機、噴塗機等，將包含(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、指定量之(C)無機填充材及(D)溶劑作為必須成分之硬化性樹脂組成物以均勻厚度來塗佈於第1薄膜之一側之面上而形成塗佈膜，並通常以60~180℃之溫度乾燥1~30分鐘而形成樹脂層來進行製造。樹脂層之厚度通常為1~200 μm ，較佳為10~150 μm 。

【 0058 】 作為第1薄膜，可舉出如金屬箔(例如，銅箔等)、載體薄膜等。載體薄膜並無特別限定，可使用例如，聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等之聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚醯胺醯亞胺薄膜、聚乙烯薄膜、聚四氟乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚苯乙烯薄膜等之薄膜。又，從提升機械強度的觀點，上述般之薄膜也可為在單軸方向或雙軸方向上受到拉伸的薄膜。

【 0059 】 第1薄膜係以樹脂層側之表面受到離型處理為佳。離型處理係能藉由在第1薄膜之表面塗佈離型劑形成離型層來實施。作為離型劑，可使用公知之矽氧樹脂或非矽氧樹脂，本發明中較佳可使用非矽氧樹脂。藉由組合非矽氧樹脂與(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物，則可抑制在第1薄膜之表面(樹脂層側)塗佈硬化性樹脂組

成物時之反撥或下沉。尚且，非矽氧樹脂中不包含蠟類。以往使用矽氧樹脂作為離型劑之第1薄膜由於剝離性優異，從而較佳地使用至今，但在藉由矽氧樹脂來離型處理之第1薄膜上塗佈包含(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物之硬化性樹脂組成物時，則變得容易產生反撥與下沉。相對於此，藉由非矽氧樹脂來離型處理之第1薄膜則可抑制在塗佈包含(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物之硬化性樹脂組成物時之反撥與下沉。又，在使用矽氧樹脂作為離型劑之情況，(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物會吸收矽氧樹脂，其結果係有使硬化物與鍍敷之密著性降低的憂慮，但藉由非矽氧樹脂來離型處理之第1薄膜則能改善硬化物與鍍敷之密著性。

【0060】積層構造物在為了防止樹脂層之表面上附著灰塵等之目的上，亦可在樹脂層之表面上設置能剝離之第2薄膜。作為第2薄膜，可使用與第1薄膜相同者，且可使用例如，聚酯薄膜、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等。尚且，能剝離係意指將第2薄膜從樹脂層予以剝離時，樹脂層與第1薄膜之接著力小於樹脂層與第2薄膜之接著力，例如，第2薄膜之表面亦可受到離型處理。

【0061】本發明之積層構造物係可適宜使用作為對應改良半加成製程(MSAP)之樹脂塗覆銅箔(RCC：Resin-Coated-Copper)或對應半加成製程(SAP)之增層薄膜。

【0062】

<硬化物及電子零件>

本發明之硬化物係藉由使積層構造物之樹脂層硬化而得者。例如，可藉由使積層構造物之樹脂層在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之溫度下加熱 $30\sim 90$ 分鐘而使樹脂成分熱硬化來取得樹脂層之硬化物。

【0063】作為將積層構造物之樹脂層予以積層之基板，除了可舉出如預先藉由銅等而形成有電路之印刷配線板或可撓性印刷配線板之外，還可舉出如使用採用紙酚、紙環氧樹脂、玻璃布環氧樹脂、玻璃聚醯亞胺、玻璃布/不織布環氧樹脂、玻璃布/紙環氧樹脂、合成纖維環氧樹脂、氟樹脂・聚乙烯・聚苯醚、聚苯醚・氰酸酯等之高頻電路用覆銅積層板等之材質者，全部等級(FR-4等)之覆銅積層板，其他尚可舉出如金屬基板、聚醯亞胺薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

【0064】將積層構造物之樹脂層積層於基板時，以使用真空積層機等在加壓及加熱下進行為佳。藉由使用此種真空積層機，即使電路基板表面上有凹凸，由於樹脂層仍會密著於電路基板，故無氣泡混入，又，基板表面之凹部之填充性也會提升。將積層構造物之樹脂層積層在基板後，可藉由在 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之溫度下加熱 $30\sim 90$ 分鐘，使樹脂成分熱硬化而取得硬化物。

【0065】根據本發明之積層構造物，可取得表面粗度未滿 $0.30\mu\text{m}$ 以及未滿 $0.20\mu\text{m}$ ，與鍍敷之剝離強度為 3.0N/cm 以上以及 3.5N/cm 以上，玻璃轉移溫度為 180°C 以上以及

190℃ 以上之硬化物。

【0066】使用本發明之積層構造物而得之硬化物係可使用作為電子零件之絕緣層，可適宜地使用作為多層印刷配線板之層間絕緣膜。尚且，硬化物係也可使用作為半導體之鈍化膜、半導體元件之保護膜、半導體之層間絕緣膜、印刷配線板之阻焊劑、可撓性印刷配線板之包覆層(coverlay)。

【0067】作為電子零件，除了印刷配線板、半導體之外，也包括例如，電感器等之被動零件。又，作為高頻用途之電子零件，可舉出例如，自動駕駛用毫米波雷達或毫米波感測器用基板、高速通訊對應行動用主板或以改良半加成製程(MSAP)法來形成電路之類載板(SLP, Substrate-Like PCB)、行動及個人電腦用應用處理器(AP)、基地台用伺服器或路由器用高多層基板、天線用基板等。

[實施例]

【0068】其次，例舉實施例來更加詳細說明本發明，但本發明並非係受到該等實施例所限定者。尚且，以下記載之「份」及「%」在並未特別界定时皆為質量基準。

【0069】

<硬化性樹脂組成物之調製>

摻合下述表1記載之各成分並充分攪拌後，藉由使用三輥研磨機進行混練混合，而取得相同表中記載之各硬化性樹脂組成物。尚且，表中之各數值表示固體成分換算之

質量份或質量%。

【0070】尚且，下述表1中之各成分*1~*9係如以下所示者。

*1：日鐵化學&材料股份有限公司製 雙酚A型雙酚F型混合環氧樹脂(固體成分100質量%)，環氧當量(由環氧基之含量所導出之當量)165g/eq.

*2：日本化藥股份有限公司製 聯苯酚醛型環氧樹脂(固體成分100質量%)，環氧當量(由環氧基之含量所導出之當量)290g/eq.

*3：Unitika股份有限公司製 Unifiner(註冊商標)W-575(固體成分100質量%)，官能基當量(由酯基與酚性羥基之含量所導出之當量)220g/eq.數平均分子量3,200，酚性羥基末端之密封型

*4：Unitika股份有限公司製 Unifiner(註冊商標)V-575(固體成分100質量%)，官能基當量(由酯基與酚性羥基之含量所導出之當量)210g/eq.數平均分子量3,300，酚性羥基末端型

*5：DIC股份有限公司製 具有二環戊二烯骨架之活性酯化合物(固體成分65質量%)，酯當量223g/eq.

*6：DIC股份有限公司製 具有萘骨架之活性酯化合物(固體成分62質量%)，酯當量230g/eq.

*7：Admatechs股份有限公司製 經苯基胺基矽烷處理之球狀氧化矽(固體成分100質量%)，平均粒徑(D50)：0.5 μ m

* 8：三菱化學股份有限公司製 含有雙酚骨架之苯氧基樹脂(固體成分30質量%)，環氧當量13,000g/eq.

* 9：四國化成股份有限公司製 2-乙基-4-甲基咪唑

【0071】

< 積層構造物之製作 >

使用塗膜器，將藉由上述取得之各硬化性樹脂組成物塗佈於經離型處理之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(東洋紡股份有限公司製，型號：TN-200、一側之面具有非矽氧樹脂之離型層之薄膜)之離型處理面而形成塗佈膜。其後，在熱風循環式乾燥爐中在表2所示之乾燥條件下進行塗佈膜之乾燥而形成厚度40 μ m之樹脂層，製作出積層構造物。

【0072】

< 質量減少率之測量 >

在加熱板上以80℃加溫裁切成150mm×90mm之18 μ m厚之銅箔(古河電工股份有限公司製，F2-WS)，在10秒以內在銅箔之光澤面貼合上述各積層構造物之樹脂層。其後，隨及返回室溫狀態並剝離聚對苯二甲酸乙二酯薄膜。

測量取得之附樹脂層之銅箔之質量後，在大氣壓下以100℃之溫度加熱附樹脂層之銅箔20分鐘，接著測量在室溫下放置冷卻20分鐘後之附樹脂層之銅箔之質量。

質量減少率係藉由下述式算出來。算出結果係如同表2所示。

$$100 \times (\text{加熱前之樹脂層之質量} - \text{加熱後之樹脂層之質量}) / \text{加熱前之樹脂層之質量}$$

【 0073】

< 硬化物之表面粗度之評價 >

使用批次式真空加壓積層機(MVLP-500，股份有限公司名機製作所製)，在覆銅積層板(CCL-HL832NX，三菱瓦斯化學股份有限公司製，0.4mm銅厚)之兩面上積層實施例及比較例之各積層構造物之樹脂層。積層係藉由減壓30秒鐘將氣壓作成13hPa以下，其後以30秒鐘、110℃、壓力0.5MPa進行加壓來進行者。

接著，在熱風循環式乾燥爐中以150℃加熱30分鐘而使樹脂層硬化後，從硬化物之表面剝離聚對苯二甲酸乙二酯薄膜，而取得在覆銅積層板之兩面上形成有硬化物之積層體。

接著，藉由在60℃下將取得之積層體浸漬於市售之濕式過錳酸除膠渣(Atotech日本股份有限公司公司製，Swelling Dip Securigant P)中10分鐘後(膨潤處理)，且在80℃下浸漬於過錳酸鉀(Atotech日本股份有限公司公司製，Concentrate Compact CP)中20分鐘來進行粗化處理。接著在40℃下浸漬於中和液(Atotech日本股份有限公司公司製，Reduction Securigant P500)5分鐘(還原處理)，其後在熱風循環式乾燥爐中以100℃來進行乾燥30分鐘。

為了評價粗化處理後之硬化物之表面狀態，使用雷射顯微鏡(VK-8500，基恩士股份有限公司製，倍率：100倍)測量表面粗度Ra。表面粗度之評價係根據以下基準來進行。

◎：未滿 $0.20\mu\text{m}$

○： $0.20\mu\text{m}$ 以上，未滿 $0.30\mu\text{m}$

△： $0.30\mu\text{m}$ 以上，未滿 $0.35\mu\text{m}$

×： $0.35\mu\text{m}$ 以上

評價結果係如同下述表2所示。

【0074】

< 鍍敷密著性之評價 >

根據以下之程序而製作出鍍敷密著性評價用之試驗基板。

(1)將覆銅積層板(CCL-HL832NX，三菱瓦斯化學股份有限公司製， 0.4mm 銅厚、長度 150mm 、寬 100mm)之兩面浸漬於MEC股份有限公司製CZ8100來進行銅表面之粗化處理(蝕刻量：約 $1\mu\text{m}$)。

(2)接著，使用批次式真空加壓積層機(MVLP-500，股份有限公司名機製作所製)，將實施例及比較例之各積層構造物之樹脂層積層在藉由上述操作已進行粗化處理之覆銅積層板之兩面上。積層係藉由減壓30秒鐘而將氣壓作成 13hPa 以下，其後以30秒鐘、 110°C 、壓力 0.5MPa 進行加壓來進行。

(3)接著，在熱風循環式乾燥爐中以 150°C 加熱30分鐘而使樹脂層硬化後，從硬化物之表面剝離聚對苯二甲酸乙二酯薄膜，而取得在覆銅積層板之兩面上形成有硬化物之積層體。

(4)在 60°C 下將取得之積層體浸漬於市售之濕式過錳

酸除膠渣 (Atotech日本股份有限公司公司製，Swelling Dip Securigant P) 10分鐘後 (膨潤處理)，在 80℃ 下浸漬於過錳酸鉀 (Atotech日本股份有限公司公司製，Concentrate Compact CP) 20分鐘 (粗化處理)，接著在 40℃ 下浸漬於中和液 (Atotech日本股份有限公司公司製，Reduction Securigant P500) 5分鐘 (還原處理)，其後在熱風循環式乾燥爐中以 100℃ 進行乾燥 30分鐘。

(5) 接著，對於已進行粗化處理之硬化物，進行無電解銅鍍敷 (清潔劑 40℃ 5分、預浸漬 25℃ 2分、活化劑 40℃ 5分、還原劑 35℃ 3分、促進劑 25℃ 1分、Thrucup Ver2、上村工業股份有限公司製，36℃ 20分)。

使已形成無電解銅鍍敷層之硬化物在熱風循環式乾燥爐中以 150℃ 加熱 30分鐘後，更加進行硫酸銅電解鍍敷，在硬化物上形成厚度 $25 \pm 5 \mu\text{m}$ 之電解銅鍍敷層，在 190~200℃ 下進行加熱 60分鐘，而製作出試驗基板。

【0075】對於藉由上述操作而得之試驗基板之銅鍍敷層切入寬度 10mm、長度 60mm 之刻痕，去除寬度方向之兩端之銅鍍敷層。剝離剩餘銅鍍敷層之長度方向之一端並以夾具夾住，使用桌上型拉伸試驗器 (股份有限公司島津製作所製，AG-X)，以 90 度之角度，在 50mm/分 之速度下，測量將銅鍍敷層撕離 35mm 長度時之剝離強度 (N/cm)。鍍敷密著性之評價係根據以下基準進行。

◎：3.5N/cm 以上

○：3.0N/cm 以上，未滿 3.5N/cm

△：2.5N/cm以上，未滿3.0N/cm

x：未滿2.5N/cm

評價結果係如同下述表2所示。

【0076】

<耐熱性之評價>

使用塗膜器，將各硬化性樹脂組成物塗佈於銅箔(古河電氣工業股份有限公司製F2-WS、18 μ m厚)之光澤面上，在熱風循環式乾燥爐中以90℃乾燥10分鐘後，接著在200℃下使其硬化60分鐘而取得硬化物。其後，從硬化物之表面剝離銅箔，而製作出厚度約40 μ m之薄膜狀硬化物。

將藉由上述操作而得之硬化物切出成測量尺吋(3mm×10mm之尺寸)，使用T.A. Instrument公司製TMA Q400EM來測量玻璃轉移溫度(Tg)。以10℃/分之升溫速度從室溫升溫至300℃後冷卻至室溫，再次在相同條件下重複加熱測量2次，並將第2次之線熱膨脹係數之相異2切線之交點之溫度(Tg)作為玻璃轉移溫度。硬化物之耐熱性之評價係根據以下基準進行。

◎：Tg為190℃以上

○：Tg為180℃以上，未滿190℃

x：Tg為未滿180℃

評價結果係如下述表2所示。

【0077】

[表1]

摻合成分		硬化性樹脂組成物之種類										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A)成分	ZX-1059* ¹	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	NC-3000H* ²	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	W-575* ³	87	87	-	87	87	87	-	-	87	87	-
(B)成分	V-575* ⁴	-	-	83	-	-	-	-	-	-	-	-
	HPC-8000-65T* ⁵	-	-	-	-	-	-	89	-	-	-	-
(B')成分	HPC-8150-62T* ⁶	-	-	-	-	-	-	-	91	-	-	91
	SO-C2* ⁷	483	483	473	138	828	483	486	493	111	1173	108
(C)成分	苯氧基樹脂	19	19	18	19	19	19	19	19	19	19	25
	YX6954BH30* ⁸	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	1.2
	2E4MZ* ⁹	360	225	401	212	508	469	230	234	201	656	75
(D)成分	環己酮	22	273	21	22	22	22	48	56	22	22	29
	甲基乙基酮	70%	70%	70%	40%	80%	70%	70%	70%	35%	85%	33%
(C)成分之摻合比例(質量%)		70%	70%	70%	40%	80%	70%	70%	70%	35%	85%	33%

【 0078】

[表2]

				實施例							比較例							
				1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6		
硬化性樹脂組成物之種類	樹脂層形成條件	乾燥溫度(℃)	乾燥時間(分)	1	1	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
				100	110	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
				4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2
在指定條件下加熱樹脂層後之質量減少率(%)				2.0	1.3	2.5	1.1	2.0	1.3	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.5
硬化物之表面粗度				◎	◎	○	◎	○	◎	○	◎	○	○	×	○	○	△	○
硬化物之緻密顯著性				◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	△	△	×	×	×
硬化物之耐熱性				○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	×

【 0079 】 由表 1 及表 2 可明白得知，在使用包含 (A) 環氧樹脂、(B) 具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、指定量之 (C) 無機填充材及 (D) 溶劑之硬化性樹脂組成物而形成

有樹脂層之積層構造物之中，在指定條件下加熱樹脂層後之質量減少率為3.0質量%以下之積層構造物(實施例1~7)可取得具有低粗度表面，鍍敷密著性優異且耐熱性亦優之硬化物。

相對於此，在使用包含(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、指定量之(C)無機填充材及(D)溶劑之硬化性樹脂組成物而形成有樹脂層之積層構造物之中，在指定條件下加熱樹脂層後之質量減少率超過3.0質量%之積層構造物(比較例1)所取得之硬化物之耐熱性雖為優異，但表面粗度或鍍敷密著性則不充足。

又，在指定條件下加熱樹脂層後之質量減少率即使為3.0質量%以下，樹脂層中並未包含(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物之積層構造物(比較例2及3)所取得之硬化物之表面雖為低粗度，但鍍敷密著性或耐熱性則不充足。

又，在指定條件下加熱樹脂層後之質量減少率即使為3.0質量%以下，樹脂層所包含之(C)無機填充材之含量在以固體成分基準計未滿38質量%之積層構造物(比較例4)所取得之硬化物雖為具有低粗度之表面且耐熱性亦為優異，但鍍敷密著性則不充足。

且，在指定條件下加熱樹脂層後之質量減少率即使為3.0質量%以下，樹脂層所包含之(C)無機填充材之含量以固體成分基準計超過82質量%之積層構造物(比較例5)所取得之硬化物在耐熱性雖亦為優異，但表面粗度或鍍敷密著性則為不充足。

並且，樹脂層中並未包含(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物且(C)無機填充材之含量以固體成分基準計也未滿38質量%之積層構造物(比較例6)所取得之硬化物雖具有低粗度之表面，但鍍敷密著性或耐熱性則為不充足。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種積層構造物，其具備第1薄膜，與設置於前述第1薄膜上之樹脂層，其中前述樹脂層包含

- (A)環氧樹脂、
- (B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、
- (C)無機填充材、及
- (D)溶劑；

在前述樹脂層中以固體成分基準計包含前述(C)無機填充材38~82質量%，且

前述樹脂層係在使該樹脂層在大氣壓下以100℃之溫度加熱20分鐘後之質量減少率為3.0質量%以下。

【請求項2】如請求項1之積層構造物，其中前述樹脂層係在使該樹脂層以100℃之溫度加熱20分鐘後之質量減少率為2.0質量%以下。

【請求項3】如請求項1之積層構造物，其中前述樹脂層實質上不包含光聚合起始劑及光聚合性化合物。

【請求項4】一種積層構造物之製造方法，其係製造如請求項1~3中任一項之積層構造物之方法，該方法包括：

調製硬化性樹脂組成物，該硬化性樹脂組成物包含(A)環氧樹脂、(B)具有雙酚構造與酯基之聚芳酯化合物、(C)無機填充材、及(D)溶劑，且在前述樹脂層中以固體成分基準計包含(C)無機填充材38~82質量%者；

在第1薄膜之一側之面塗佈前述硬化性樹脂組成物而

形成塗佈膜；

且使前述塗佈膜以60~180℃之溫度乾燥1~30分鐘而形成樹脂層。

【請求項5】一種如請求項1~3中任一項之積層構造物之樹脂層之硬化物。

【請求項6】一種電子零件，其具有如請求項5之硬化物。