



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112839995 A

(43) 申请公布日 2021.05.25

(21) 申请号 201980063568.9

V·博伊科 R·德奥利维拉

(22) 申请日 2019.09.26

I·亨尼希 M·于

(30) 优先权数据

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

18197295.1 2018.09.27 EP

代理人 王丹丹 刘金辉

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.26

(51) Int.Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/076010 2019.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/064916 EN 2020.04.02

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 J-P·B·林德纳 S·奇霍尼

D·勒夫勒 Y·伯克 B·格克

F·皮龙 L·B·亨德森

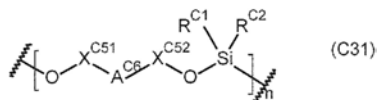
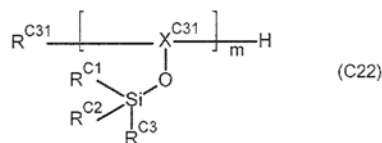
权利要求书7页 说明书33页

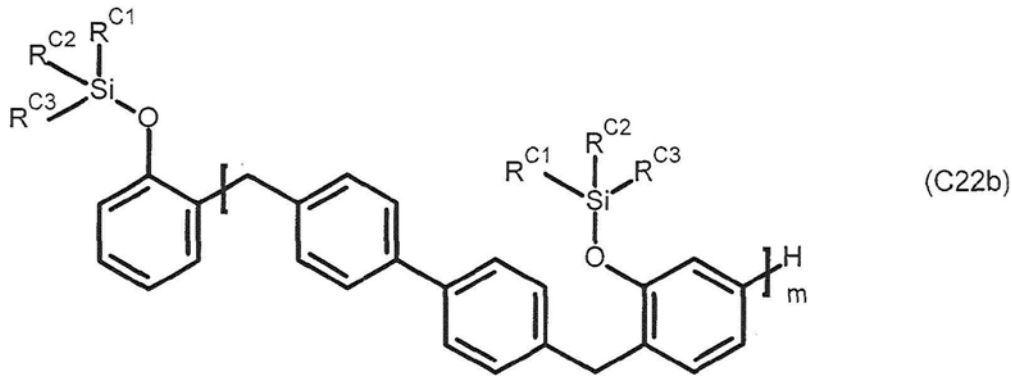
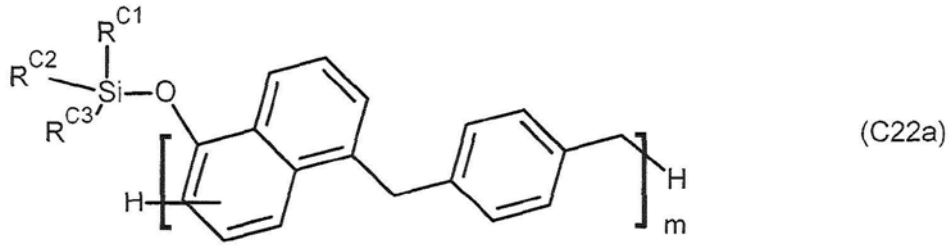
(54) 发明名称

环氧树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种树脂组合物,其包含(a)至少一种环氧树脂,和(b)至少一种式C22或C31的硅氧烷型固化剂,其中所述树脂组合物基本不含任何氟化物或溴化物。





其中 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,且 m 是2至10,特别是2.5至5的平均数。

7. 根据权利要求1的树脂组合物,其中所述硅氧烷型固化剂是式C31的化合物,其中 R^{C1} 、 R^{C2} 独立地选自甲基和乙基;

A^{C6} 选自式 $-A^{C61}-[X^{C62}-A^{C62}]_p-$ 的二价基团;

A^{C61} 选自亚苯基、亚联苯基、亚萘基、2,2-双(亚苯基)丙烷、亚蒎基、亚菲基、亚芘基和亚芴基,所有基团可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

A^{C62} 选自亚苯基,其可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

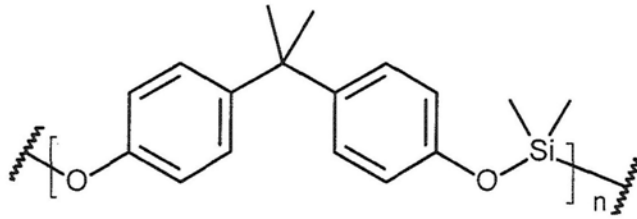
p 是0、1或2;

X^{C51} 、 X^{C52} 独立地选自化学键和直链或支链 C_1 至 C_4 烷二基;

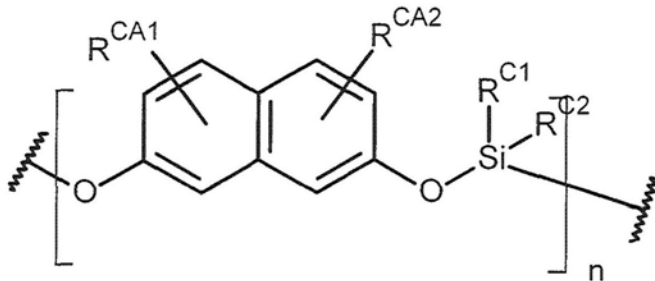
n 是重复单元的平均数并且为2至100。

8. 根据权利要求7的树脂组合物,其中 p 是0或1。

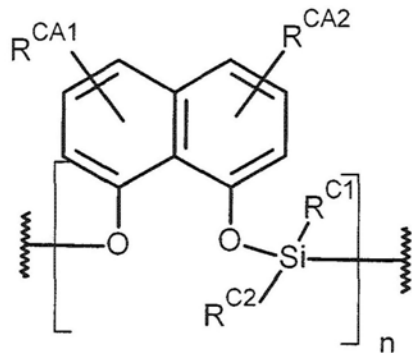
9. 根据权利要求7的树脂组合物,其中所述硅氧烷型固化剂选自式C31a、C31b和C31c的化合物



(C31a)



(C31b)



(C31c)

其中

R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和直链或支链 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基;

n 是重复单元的平均数并且为1.05至1000,优选1.5至500,最优选2至100。

10. 根据权利要求8的树脂组合物,其中 R^{CA1} 和 R^{CA2} 独立地选自H和甲基。

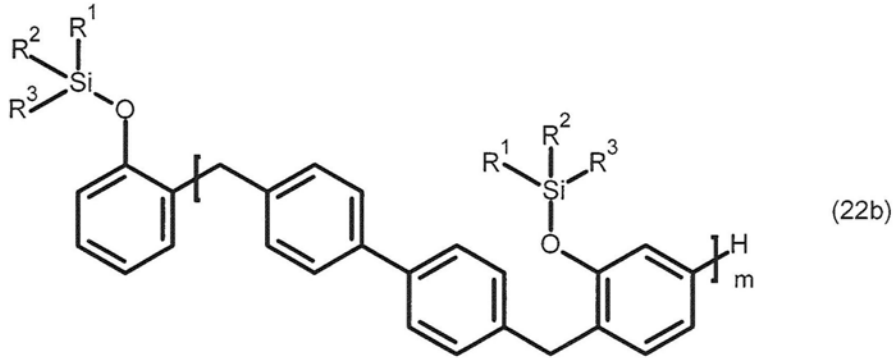
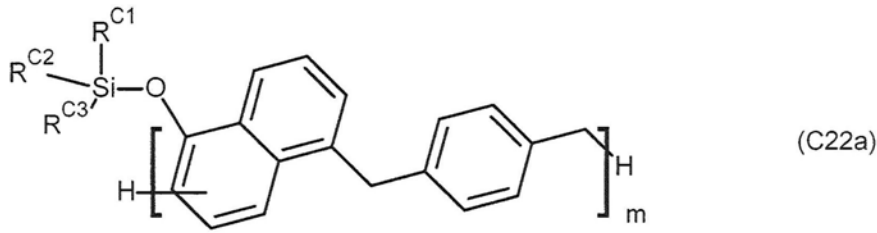
11. 根据前述权利要求中任一项的树脂组合物,其中 R^{C1} 、 R^{C2} 和如果适用, R^{C3} 是甲基。

12. 根据前述权利要求中任一项的树脂组合物,其进一步包含无机填料。

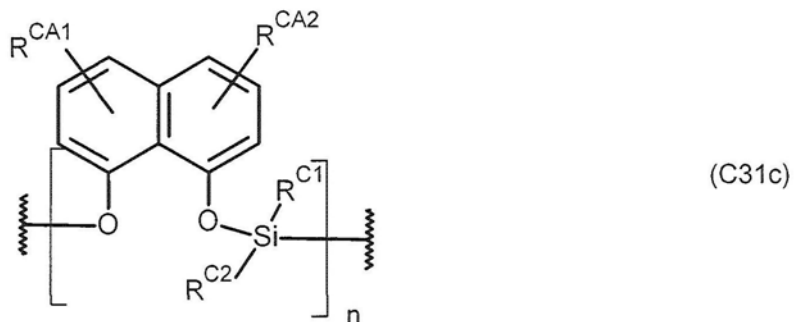
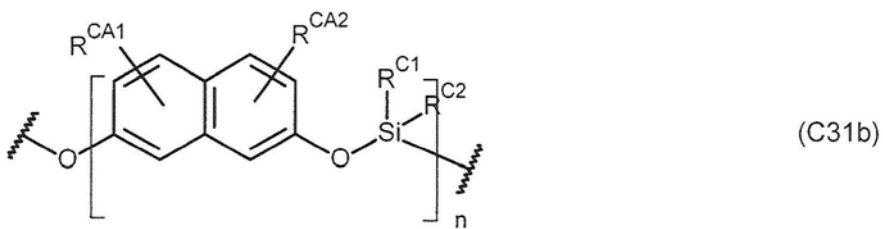
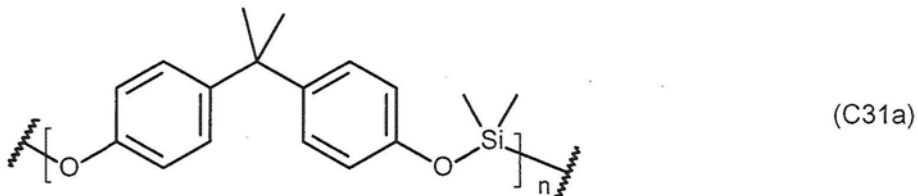
13. 根据权利要求13的树脂组合物用于在特别用于制造印刷线路板的电路衬底上沉积绝缘膜的用途。

14. 包含根据权利要求13的树脂组合物的绝缘层,所述绝缘层在固化所述树脂组合物之后形成,其中所述绝缘层具有3或更低的介电电阻 D_k 和0.02或更低,特别是0.01或更低的损耗角正切 D_f 。

15. 式C22a或C22b的化合物



或式C31a、C31b和C31c的化合物



其中

R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,最优选甲基;

m 是重复单元的平均数并且为1.05至20,特别是2至10;

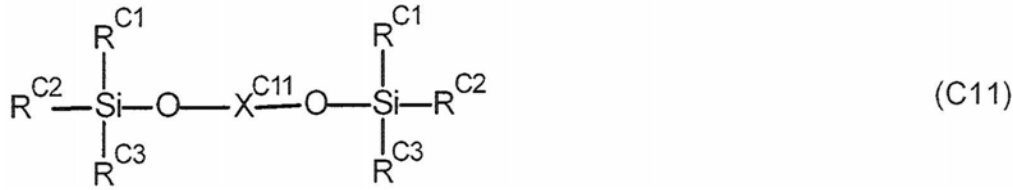
n 是重复单元的平均数并且为1.05至1000,优选1.5至500,最优选2至100,

R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基,最优选H。

16. 一种树脂组合物,其包含

(a) 环氧树脂,

(b) 式C11的硅氧烷型固化剂:

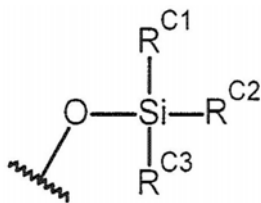


其中

$\text{R}^{\text{C}1}$ 选自甲基和乙基;

$\text{R}^{\text{C}2}$ 、 $\text{R}^{\text{C}3}$ 独立地选自直链或支链 C_1 至 C_3 烷基和直链 C_4 至 C_6 烷基,优选甲基和乙基;

$\text{X}^{\text{C}11}$ 是二价基团,其选自包含或由如下基团组成的 $\text{X}^{\text{C}11}$:萘基、联吡啶基、基团 $-\text{A}^{\text{C}1}-\text{X}^{\text{C}32}-\text{A}^{\text{C}2}-$ 或基团 $-\text{X}^{\text{C}41}-\text{A}^{\text{C}3}-\text{X}^{\text{C}42}-$,其可以是未取代的或被 C_1 至 C_6 烷基取代,并且 $\text{A}^{\text{C}1}$ 、 $\text{A}^{\text{C}2}$ 或 $\text{A}^{\text{C}3}$ 基团可被一个或多个下示基团取代



$\text{A}^{\text{C}1}$ 选自亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基和亚芴基,所有基团可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

$\text{A}^{\text{C}2}$ 选自亚苯基或亚萘基,其可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

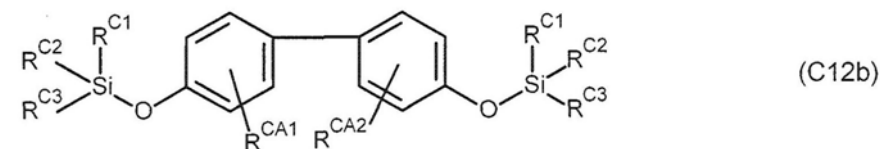
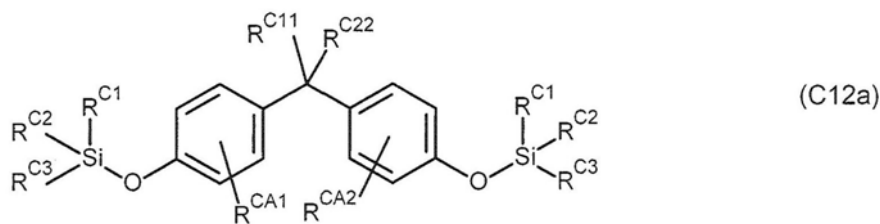
$\text{A}^{\text{C}3}$ 选自被 C_6 至 C_{20} 芳基取代的甲烷二基,所述 C_6 至 C_{20} 芳基可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

$\text{X}^{\text{C}32}$ 是化学键或 C_1 至 C_4 烷二基,优选化学键或甲烷二基,

$\text{X}^{\text{C}41}$ 、 $\text{X}^{\text{C}42}$ 独立地选自 C_1 至 C_6 烷二基,

并且其中所述树脂组合物基本不含任何氟化物或溴化物。

17. 根据权利要求16的树脂组合物,其中所述硅氧烷型固化剂是式C12a和C12b的化合物



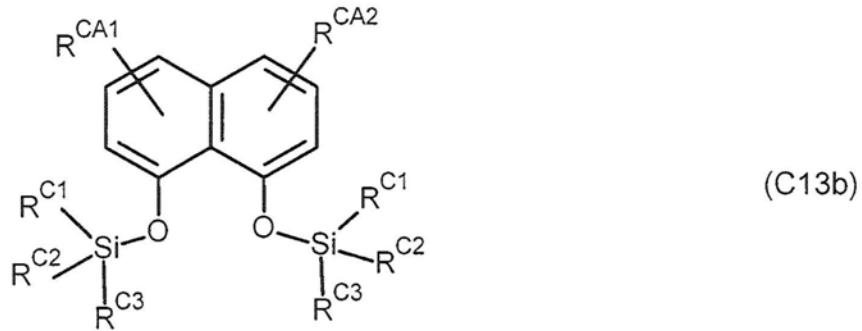
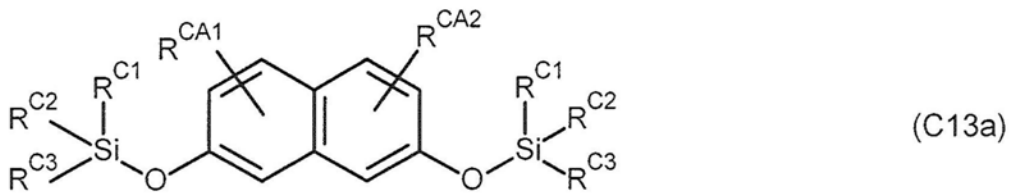
其中

$\text{R}^{\text{C}1}$ 、 $\text{R}^{\text{C}2}$ 、 $\text{R}^{\text{C}3}$ 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

$\text{R}^{\text{C}11}$ 、 $\text{R}^{\text{C}12}$ 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

$\text{R}^{\text{CA}1}$ 、 $\text{R}^{\text{CA}2}$ 独立地选自H和直链或支链 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基。

18. 根据权利要求16的树脂组合物,其中所述硅氧烷型固化剂是式C13a和C13b的化合物

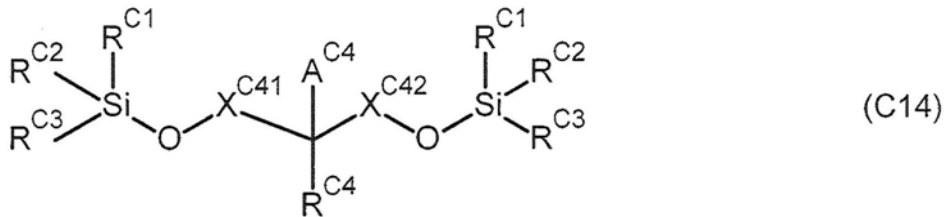


其中

R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和直链或支链 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基。

19. 根据权利要求16的树脂组合物,其中所述硅氧烷型固化剂是式C14的化合物



其中

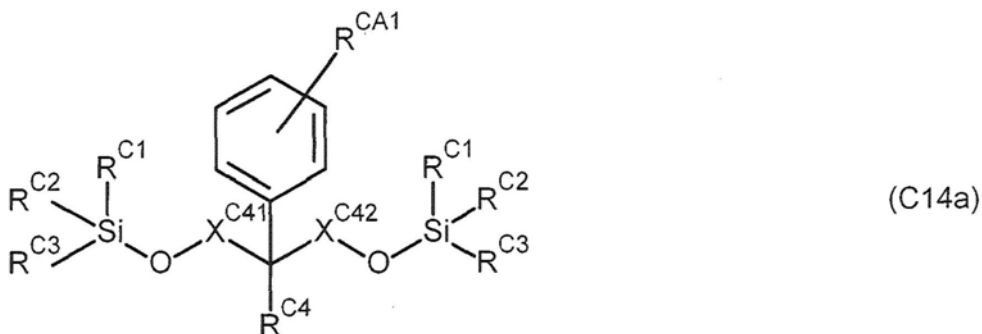
A^{C4} 选自 C_6 至 C_{20} 芳基,其可以是未取代的或被直链或支链 C_1 至 C_6 烷基取代,优选 C_6 至 C_{12} 芳基,其可以是未取代的或被直链或支链 C_1 至 C_4 烷基取代;

R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

X^{C41} 、 X^{C42} 独立地选自 C_1 至 C_6 烷二基,优选 C_1 至 C_4 烷二基,最优选甲烷二基和乙烷二基;

R^{C4} 选自H和直链或支链 C_1 至 C_6 烷基,优选H和 C_1 至 C_4 烷基,最优选H、甲基和乙基。

20. 根据权利要求17的树脂组合物,其中特别优选的双官能硅氧烷型固化剂是式C14a的那些



其中

R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

X^{CA1} 、 X^{CA2} 独立地选自 C_1 至 C_6 烷二基,优选 C_1 至 C_4 烷二基,最优选甲烷二基和乙烷二基;

R^{C4} 选自H和 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基或乙基,最优选H或甲基;

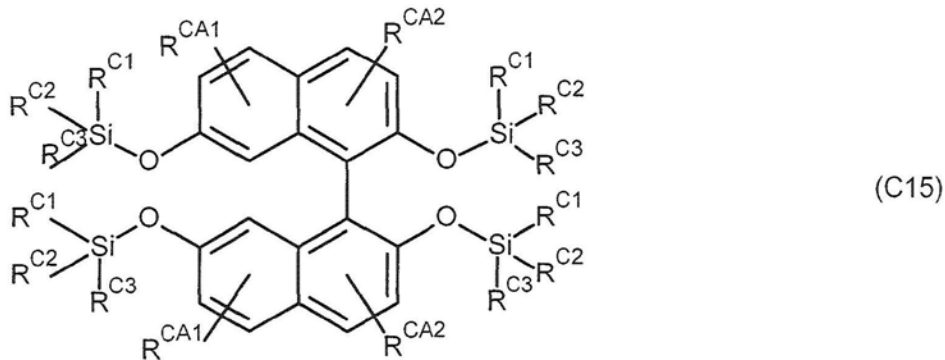
R^{CA1} 选自H和 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基,最优选H。

21. 根据权利要求16-20中任一项的树脂组合物,其进一步包含无机填料。

22. 根据权利要求21的树脂组合物用于在特别用于制造印刷线路板的电路衬底上沉积绝缘膜的用途。

23. 包含根据权利要求21的树脂组合物的绝缘层,所述绝缘层在固化所述树脂组合物之后形成,其中所述绝缘层具有3或更低的介电电阻 D_k 和0.02或更低,特别是0.01或更低的损耗角正切 D_f 。

24. 式C15的化合物:



其中

R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,最优选甲基;

R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基,最优选H。

环氧树脂组合物

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及树脂组合物。本发明进一步涉及绝缘膜、预浸料坯、多层印刷线路板和半导体器件,各自含有这样的树脂组合物。

[0003] 一般而言,可通过使环氧树脂与自己反应(均聚)或通过与多官能固化剂或硬化剂形成共聚物实现环氧树脂的固化。或者,任何含有反应性氢的固化剂可与环氧树脂的环氧基反应。环氧树脂的固化剂的常见种类包括胺、酸、酸酐、酚、醇和硫醇。

[0004] 近年来,电子仪器的小型化和高功能化已取得进步。在多层印刷线路板中,堆积层已经多层化,并且需要微细加工和布线的高致密化。

[0005] 为满足这些要求,已作出各种尝试。

[0006] US 2011/120761 A公开了可用于形成多层印刷线路板的绝缘层的特定环氧树脂组合物。该环氧树脂组合物包含充当固化剂的活性酯化合物。

[0007] US 2014/087152 A公开了一种环氧树脂组合物,其含有环氧树脂、烷氧基低聚物 and 无机填料以在湿粗糙化步骤中构建绝缘层,其表面不仅具有低算术平均粗糙度还具有低均方根粗糙度,并能够在保持玻璃化转变温度和热膨胀系数的同时在其上形成具有足够剥离强度的镀敷导电层。

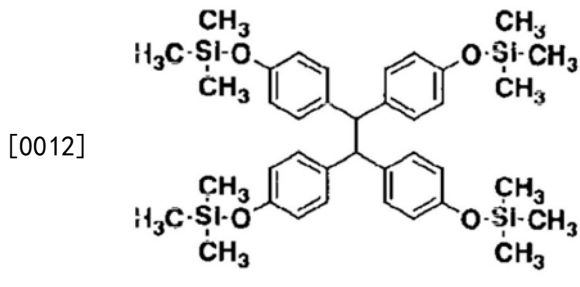
[0008] 但是,这些材料类型的介电性能通常不足以应对先进封装应用。尤其是介电损耗因数(也称为损耗角正切) D_f 或介电常数 D_k 之类的介电性能与其它材料如聚酰亚胺或聚苯并噁唑相比通常不足。

[0009] 环氧化物用芳基甲硅烷基醚开环是众所周知的。Tetr.Lett.190,31,1723-1726公开了氟化铯催化的使用芳基甲硅烷基醚的双酚A二缩水甘油醚的开环。J.Therm.Anal.Cal.2002,70,741公开了使用四正丁基溴化磷作为催化剂的双酚A二缩水甘油醚与三甲基甲硅烷基甲酚线性酚醛(novolac)的反应。但是,这两种反应都需要用氟化物或溴化物催化,以致它们缺乏吸引力或甚至无法用于电子应用。

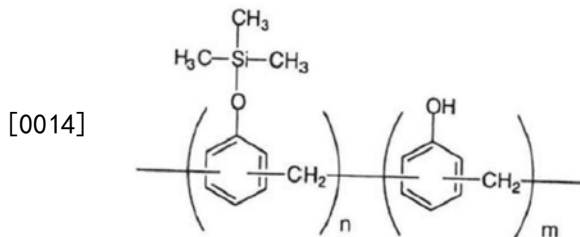
[0010] US 5177157公开了用于制备有机硅树脂改性的酚醛树脂的两步法,其中首先通过使烷氧基硅烷与酚醛树脂反应制备烷氧基硅烷改性的酚醛树脂。在后续步骤中,通过加热和用水搅拌,将烷氧基硅烷改性的酚醛树脂水解并缩合。不含二有机聚硅氧烷单元的所得有机硅树脂改性的酚醛树脂具有优异的耐热性和优异的电绝缘性能。US 6441106 B1公开了一种用于环氧树脂的固化剂,其含有通过酚醛树脂和可水解烷氧基硅烷之间的脱醇缩合反应获得的硅氧烷改性的酚醛树脂。EP 3 093 304A1也公开了一种组合物,其包含环氧树脂、具有式 $-(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$ 或 $-CONH(CH_2)_m-SiR_1R_2R_3$ (其中R1、R2和R3各自是烷氧基)的烷氧基甲硅烷基的线性酚醛型树脂硬化剂,和无机填料。该组合物表现出提高的热稳定性。JP 2003 012892A公开了一种树脂组合物,其包含(A)环氧树脂、(B)具有100°C或更高的软化点的多官能酚醛树脂、(C)金属氧化物的水合物和(D)包含烷氧基-或芳氧基甲硅烷基的硅官能的硅氧烷低聚物。所有这些烷氧基甲硅烷基化的硬化剂受困于差的介电性能,特别是相对较高的介电常数 D_k 和/或损耗角正切 D_f 。

[0011] JP 2001 151783 A公开了含有单体型甲硅烷基化的酚衍生物作为固化剂的可固

化环氧树脂组合物,所述衍生物例如



[0013] Hari Singh Nalwa, Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and their Application, Vol.1: Materials and Processing, 1999 公开了甲硅烷基化的线性酚醛型硬化剂



[0015] 用于制造环氧基低k介电材料的用途。但是,这些甲硅烷基化的线性酚醛型硬化剂受困于不足的介电性能,特别是介电常数 D_k 和/或损耗角正切 D_f ,它们无法满足电子工业的要求。

[0016] 本发明的一个目的是提供不再表现出现有技术组合物的缺点的环氧树脂组合物。

[0017] 特别地,根据本发明的化合物应该提供具有改进的介电性能,特别是改进的 D_f 和 D_k 的环氧树脂组合物。此外,根据本发明的化合物应该适用于电子应用,特别是作为用于封装应用的绝缘层。

[0018] 发明概述

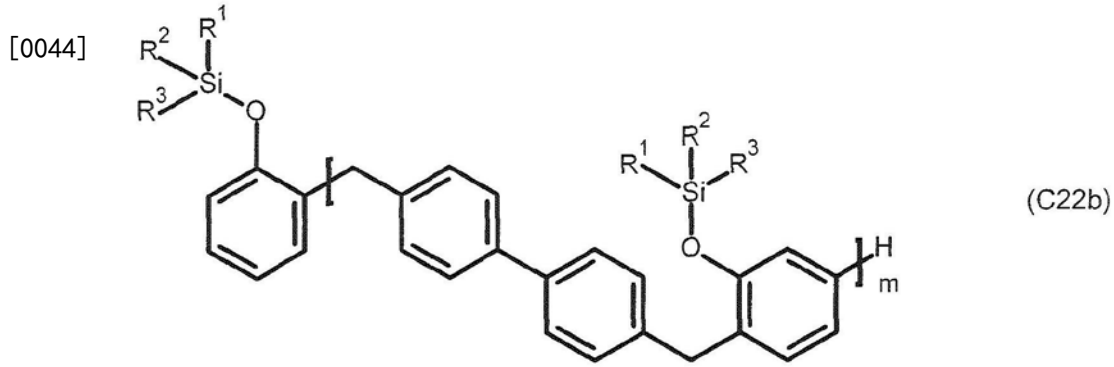
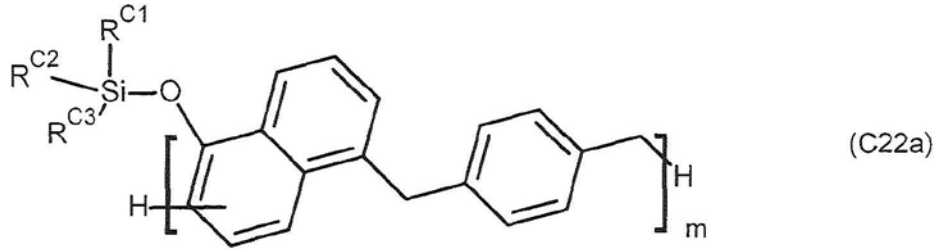
[0019] 本发明通过使用如本文所述的硅氧烷型固化剂完全避免了现有技术的所有缺点。令人惊讶地发现,根据本发明的硅氧烷型固化剂(通常也称为硬化剂)可与环氧树脂反应以改进电子器件中的绝缘层的介电性能。

[0020] 因此,本发明的第一个方面涉及一种树脂组合物,其包含

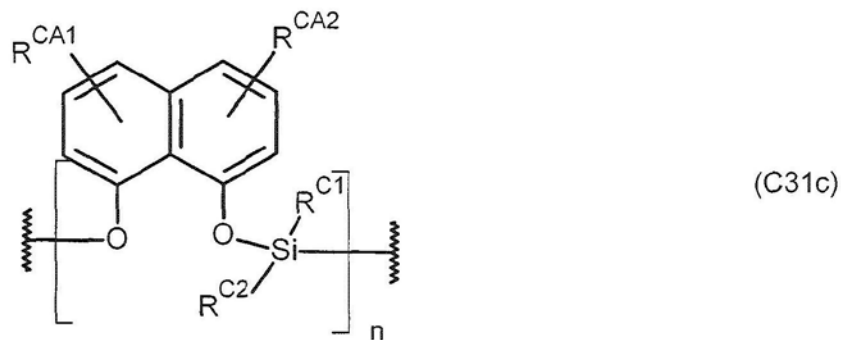
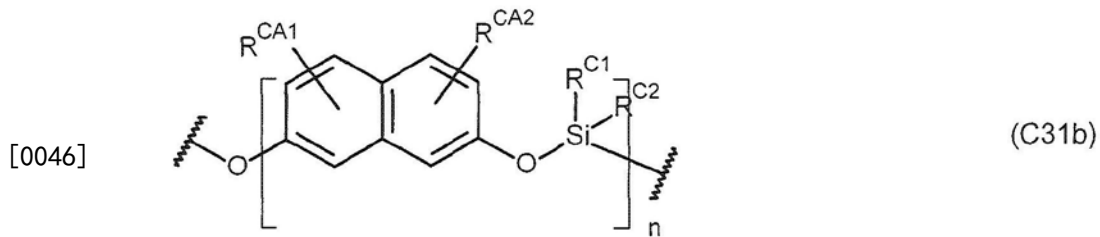
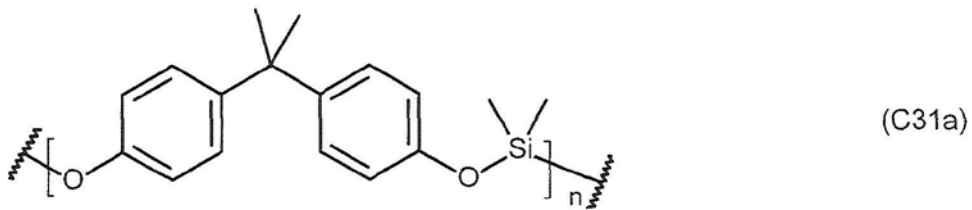
[0021] (a) 环氧树脂,

[0022] (b) 式C22或C31的硅氧烷型固化剂

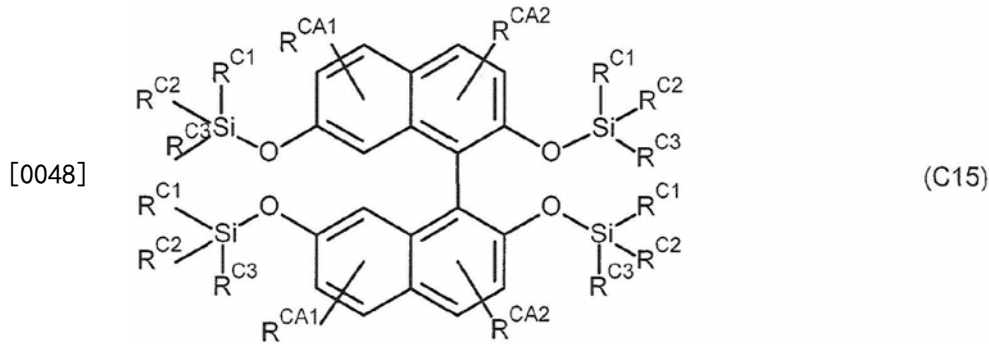
[0043] 本发明的再一个方面涉及式C22a或C22b的化合物



[0045] 式C31a、C31b和C31c的化合物



[0047] 和式C15的化合物:



[0049] 其中

[0050] R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,最优选甲基;

[0051] m 是1.05至20,特别是2.5至5的平均数;

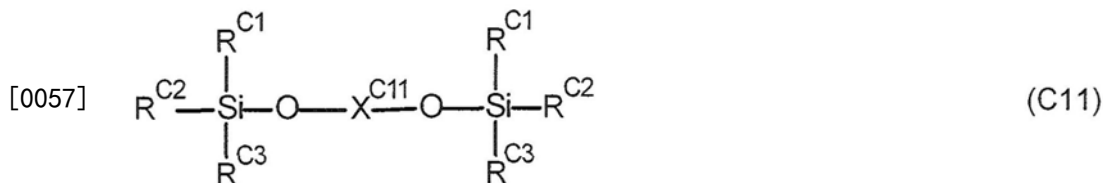
[0052] n 是重复单元的平均数并且为1.05至1000,优选1.5至500,最优选2至100.

[0053] R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基,最优选H.

[0054] 本发明的另一实施方案是一种树脂组合物,其包含

[0055] (a) 环氧树脂,

[0056] (b) 式C11的硅氧烷型固化剂:

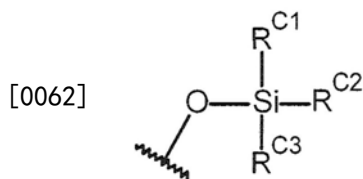


[0058] 其中

[0059] R^{C1} 选自甲基和乙基;

[0060] R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自直链或支链 C_1 至 C_3 烷基和直链 C_4 至 C_6 烷基,优选甲基和乙基;

[0061] X^{C11} 是二价基团,其选自包含或由如下基团组成的 X^{C11} :萘基、联吡啶基、基团- A^{C1} - X^{C32} - A^{C2} -或基团- X^{C41} - A^{C3} - X^{C42} -,其可以是未取代的或被 C_1 至 C_6 烷基取代,并且 A^{C1} 、 A^{C2} 或 A^{C3} 基团可被一个或多个下示基团取代



[0063] A^{C1} 选自亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基和亚芴基,优选亚联苯基或亚萘基,所有基团可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

[0064] A^{C2} 选自亚苯基或亚萘基,其可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

[0065] A^{C3} 选自被 C_6 至 C_{20} 芳基取代的甲烷二基,所述 C_6 至 C_{20} 芳基可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

[0066] X^{C32} 是化学键或 C_1 至 C_4 烷二基,优选化学键或甲烷二基,

[0067] X^{C41} 、 X^{C42} 独立地选自 C_1 至 C_6 烷二基,

[0068] 并且其中所述树脂组合物基本不含任何氟化物或溴化物。

[0069] 发明详述

[0070] 本发明的树脂组合物包含环氧树脂、硅氧烷型固化剂和任选无机填料。由于硅氧烷型固化剂的新型合成路线,该组合物基本不含任何氟化物或溴化物。

[0071] 如本文所用,“一种”和“至少一种”同义使用。

[0072] 在本发明的一个特定实施方案中,该树脂组合物基本由以下组分组成,优选由以下组分组成

[0073] (a) 环氧树脂,

[0074] (b) 硅氧烷型固化剂,

[0075] (c) 任选无机填料,

[0076] (d) 任选非硅氧烷型固化剂,

[0077] (e) 任选烷氧基低聚物,

[0078] (f) 任选促进剂,

[0079] (g) 任选热塑性树脂,

[0080] (h) 任选橡胶粒子,和

[0081] (i) 任选阻燃剂。

[0082] “基本由…组成”在此是指可在不会不利地影响本发明的效果的范围内在本发明的树脂组合物中混入其它组分。这样的其它组分可以是热固性树脂,如乙烯基苄基化合物、丙烯酸系化合物、马来酰亚胺化合物和封闭型异氰酸酯化合物;有机填料,如硅粉、尼龙粉末和氟粉末;增稠剂,如Orben和Bentone;有机硅基、氟基或聚合物基消泡剂或流平剂;附着力增强剂,如咪唑基、噻唑基、三唑基和硅烷基偶联剂;和着色剂,如酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、双偶氮黄和炭黑。这样的其它组分的含量优选为1重量%或更低,特别是0.1重量%或更低。

[0083] 环氧树脂

[0084] 本发明中所用的环氧树脂可以是,但不特别限于,双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、苯酚线性酚醛型环氧树脂、叔丁基-邻苯二酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、甲酚线性酚醛型环氧树脂、联苯型环氧树脂、蒽型环氧树脂、线性脂族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环族环氧树脂、杂环环氧树脂、含螺环的环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂和卤代环氧树脂。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0085] 在这些中,从改进介电性能、耐热性和对金属箔的附着力的角度看,双酚A型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、蒽型环氧树脂和具有丁二烯结构的环氧树脂是优选的。其具体实例可包括双酚A型环氧树脂(可获自Mitsubishi Chemical Corporation的“Epiccoat 828EL”和“YL980”)、双酚F型环氧树脂(可获自Mitsubishi Chemical Corporation的“jER806H”和“YL983U”)、萘型双官能环氧树脂(可获自DIC Corporation的“HP4032”、“HP4032D”、“HP4032SS”和“XA4032SS”)、萘型四官能环氧树脂(可获自DIC Corporation的“HP4700”和“HP4710”)、萘酚型环氧树脂(可获自Tohto Kasei Co.,Ltd.的“ESN-475V”)、具有丁二烯结构的环氧树脂(可获自Daicel Chemical Industries,Ltd.的“PB-3600”)、具有联苯结构的环氧树脂(可获自NIPPON KAYAKU Co.,Ltd.的“NC3000H”、“NC3000L”和“NC3100”和可获自Mitsubishi Chemical Corporation的“YX4000”、“YX4000H”、“YX4000HK”和“YL6121”)、蒽型环氧树脂(可获自

Mitsubishi Chemical Corporation的“YX8800”)和萘醚型环氧树脂(可获自DIC Corporation的“EXA-7310”、“EXA-7311”、“EXA-7311L”和“EXA 7311-G3”)。

[0086] 环氧树脂可以其中两种或更多种类型的组合使用。环氧树脂优选含有在分子内具有两个或更多个环氧基的环氧树脂。特别地,环氧树脂更优选含有在分子内具有两个或更多个环氧基并在20°C的温度下为液体的芳族环氧树脂(下文称为“液体环氧树脂”)和在分子内具有三个或更多个环氧基并在20°C的温度下为固体的芳族环氧树脂(下文称为“固体环氧树脂”)。

[0087] 如本发明中所用的环氧树脂优选是在其分子中具有芳环结构的环氧树脂。当液体环氧树脂和固体环氧树脂组合用作环氧树脂时,从该树脂组合物在以胶粘剂膜的形式使用时具有中等柔性并且该树脂组合物的固化产物具有适当断裂强度的角度看,混合比(液体环氧树脂:固体环氧树脂)按重量计优选在1:0.1至1:2的范围内,更优选在1:0.3至1:1.8的范围内,再更优选在1:0.6至1:1.5的范围内。

[0088] 如果使用低聚物,优选使用低聚合度,优选低于10的聚合度,更优选低于5的聚合度,最优选低于3的聚合度。

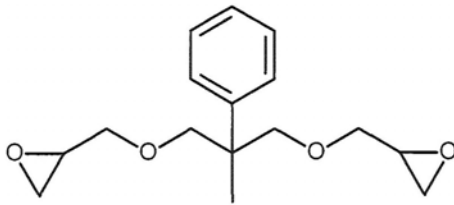
[0089] 最优选使用在分子中基本没有OH基团的环氧树脂,如果环氧树脂仅由单体单元组成,这是理想的情况。因此,环氧树脂优选具有至少50重量%,更优选80重量%,最优选90重量%的单体单元含量。

[0090] 本文所用的“聚合度”是指低聚或聚合环氧树脂中的算术平均单体数。

[0091] 以下双官能环氧树脂特别优选:

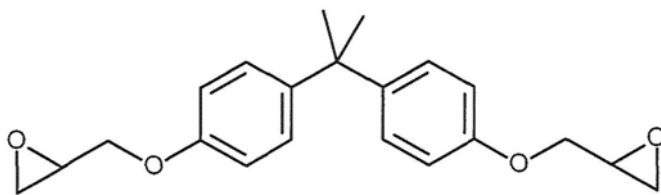
[0092] 来自BASF的MPPG

[0093]



[0094] 和来自的DOW Chemicals的DER332

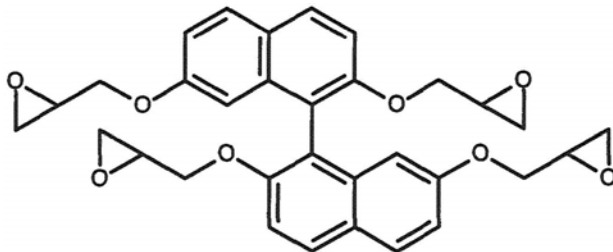
[0095]



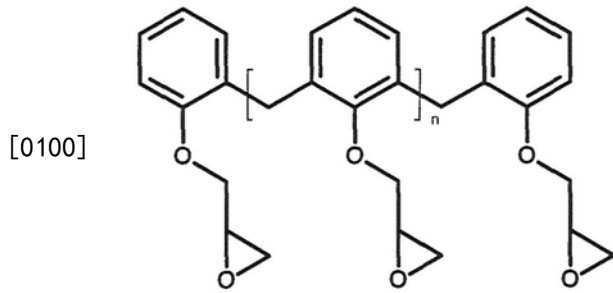
[0096] 以下具有3个或更多个环氧基的多官能环氧树脂特别优选:

[0097] 来自DIC的EPICOLON HP 4710

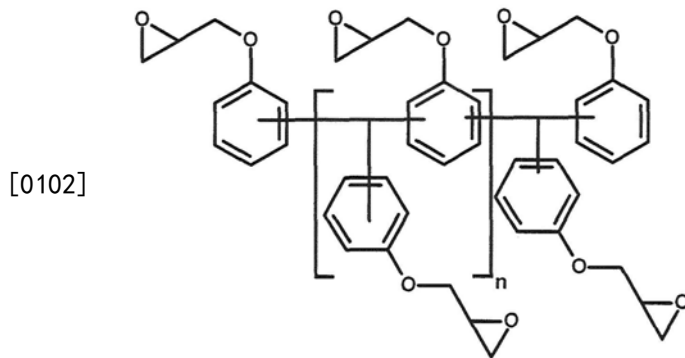
[0098]



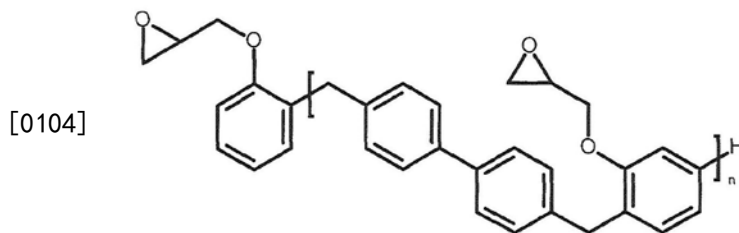
[0099] 来自DOW Chemicals的DEN438



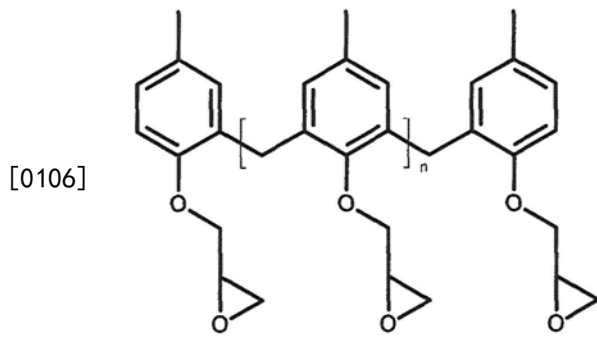
[0101] 来自Nippon Kayaku的EPPN-501HY



[0103] 来自Nippon Kayaku的NC3000L/NC3000H



[0105] 和来自DIC的EpicOLON N673 80M/EPICOLON N680 75M



[0107] 硅氧烷型固化剂

[0108] 本发明的树脂组合物进一步包含含有硅氧烷化合物的固化剂(“硅氧烷型固化剂”),其改进绝缘性能和机械特性。

[0109] 本发明人发现,不同于Tetr.Lett.190,31,1723-1726和J.Therm.Anal.Cal.2002,70,741的公开,不需要使用任何氟化物,如氟化铯,或溴化物源,以催化环氧树脂固化过程中的环氧化物的开环。如果没有共价键合到有机或无机支架上,氟化物和溴化物已知具有若干缺点。氟尤其引起腐蚀,这在计算机芯片制造中是严重问题。因此,如果可避免固化环氧树脂被氟化物和溴化物污染,则是非常有利的。由于其用表氯醇制备,即使纯化,环氧树脂也含有一些氯化物。尽管如此,如果没有使用催化剂制备硅氧烷型固化剂,可避免额外被

氯化物污染。因此,优选的是,该硅氧烷型固化剂基本不含任何氯化物或其它卤化物。“基本不含”在此是指氯化物或卤化物的含量分别为1重量%或更低,优选0.1重量%或更低,最优选0.01重量%或更低。

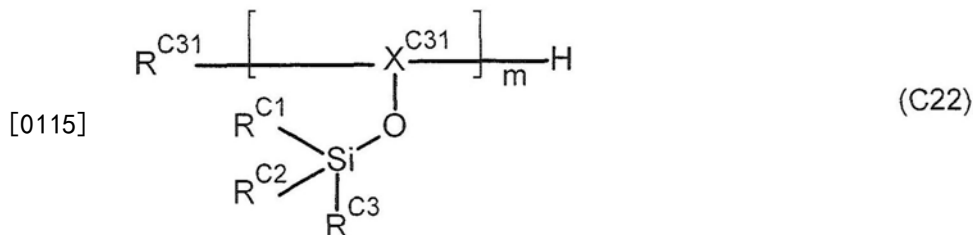
[0110] 借助如下所述的促进剂,环氧树脂的固化过程可在标准条件,例如180°C下进行几小时。

[0111] 该硅氧烷型固化剂可以是双官能的或可具有三个或更多个环氧基以形成三官能或多官能固化剂。该硅氧烷型固化剂优选是酚类硅氧烷,即硅氧烷基团-O-SiR^{C1}R^{C2}R^{C3}直接键合到芳环体系上。

[0112] 聚合型固化剂

[0113] 聚合型固化剂可具有附着于聚合物主链或并入聚合物主链中的硅氧烷基团。

[0114] 在第一实施方案中,聚合型硅氧烷型固化剂是式C22的化合物



[0116] 其中

[0117] R^{C1}、R^{C2}、R^{C3}独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

[0118] X^{C31}选自二价基团,其选自式-X^{C32}-A^{C1}-[X^{C32}-A^{C2}]_p-X^{C32}-的C₁₀至C₃₀烷基芳基;

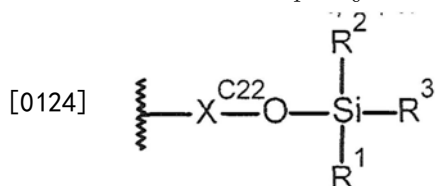
[0119] A^{C1}选自亚联苯基、亚萘基、亚蒎基、亚菲基、亚芘基和亚芴基,优选亚联苯基或亚萘基,所有基团可以是未取代的或被C₁至C₄烷基取代;

[0120] A^{C2}选自亚苯基,其可以是未取代的或被C₁至C₄烷基取代;

[0121] p是0、1或2;

[0122] X^{C32}是化学键或C₁至C₄烷二基,优选化学键或甲烷二基;

[0123] R^{C31}选自H、C₁至C₆烷基、C₆至C₃₀芳基或烷基芳基,和



[0125] X^{C22}选自C₁至C₄烷二基和C₆至C₃₀芳基或烷基芳基;

[0126] m是重复单元的平均数并且为1.05至20。

[0127] 在这种情况下,该聚合型固化剂的硅氧烷基团附着于聚合物主链。

[0128] “重复单元的平均数”在此是指聚合型固化剂不是单分散体系,而是始终具有摩尔质量的分布(例如2-6个重复单元的低聚物)。重复单元的平均数是每平均聚合物分子的重复单元平均量。类似于分子量,平均数n和m由前体获知或可通过固化剂或其前体的GPC分析测定。

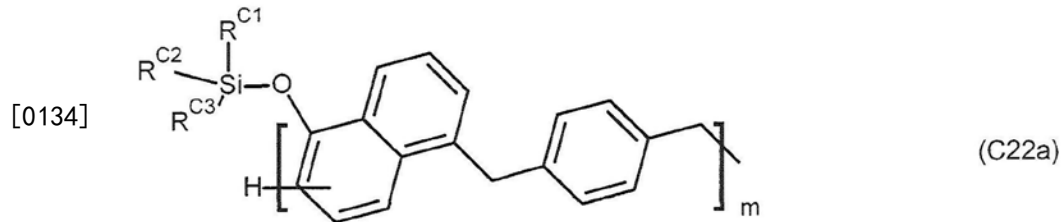
[0129] 本文所用的“聚合型”是指重复单元的平均数高于1.05,即存在至少显著含量的二聚、三聚或具有多于3个重复单元的聚合化合物。

[0130] 在一个优选实施方案中, A^{C1} 选自亚联苯基和亚萘基, 所有基团可以是未取代的或被甲基或乙基取代, 优选是未取代的。

[0131] 在另一优选实施方案中, A^{C2} 选自亚苯基, 其可以是未取代的或被甲基或乙基取代, 优选是未取代的。

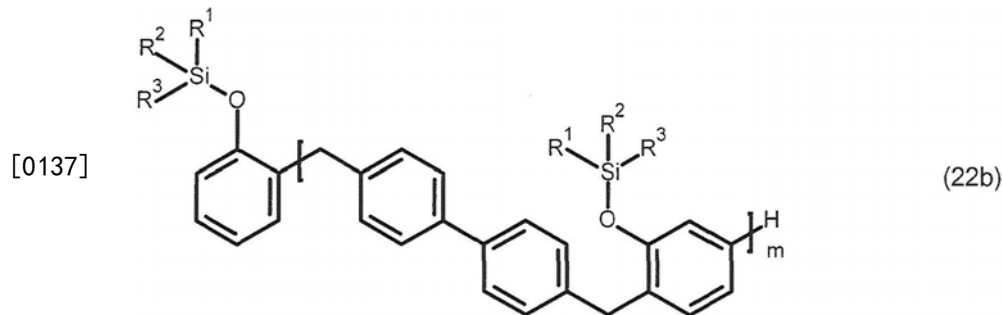
[0132] 在另一优选实施方案中, A^{C1} 选自亚联苯基和亚萘基, 所有基团可以是未取代的或被甲基或乙基取代, 优选是未取代的; 和 A^{C2} 选自亚苯基, 其可以是未取代的或被甲基或乙基取代, 优选是未取代的。

[0133] 该聚合型硅氧烷型固化剂特别优选是式C22a的化合物



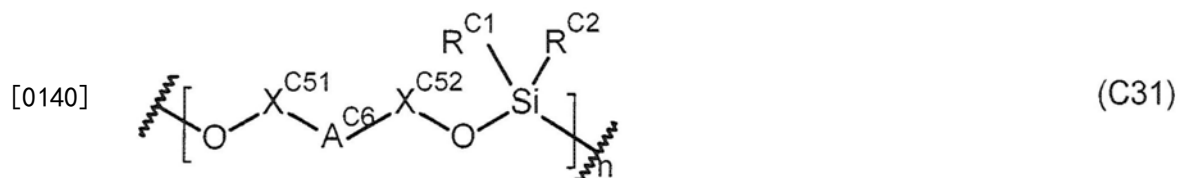
[0135] 其中 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基, 最优选甲基; 且 m 是1.5至10, 优选2至5的平均数。其中 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} = 甲基且 $m = 2$ 的这种固化剂可由来自Nippon Steel Chemicals的SN485通过甲硅烷基化制备。

[0136] 另一特别优选的聚合型硅氧烷型固化剂是式C22b的化合物



[0138] 其中 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基, 最优选甲基; 且 m 是重复单元的平均数并且为1.5至5。其中 R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} = 甲基且 $m = \sim 2$ 的这种固化剂可由来自Nippon Kayaku的Kayahard GPH-65制备。

[0139] 在聚合物主链中具有硅氧烷基团的聚合型固化剂的另一实施方案是式C31的化合物



[0141] 其中

[0142] R^{C1} 、 R^{C2} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基, 优选甲基;

[0143] A^{C6} 选自二价基团, 其选自 C_6 至 C_{30} 芳基或烷基芳基, 其可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

[0144] X^{C51} 、 X^{C52} 独立地选自化学键和直链或支链 C_1 至 C_6 烷二基;

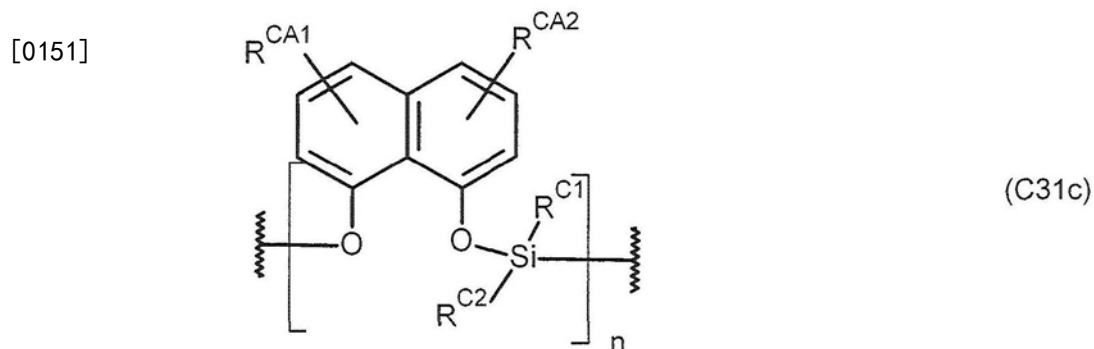
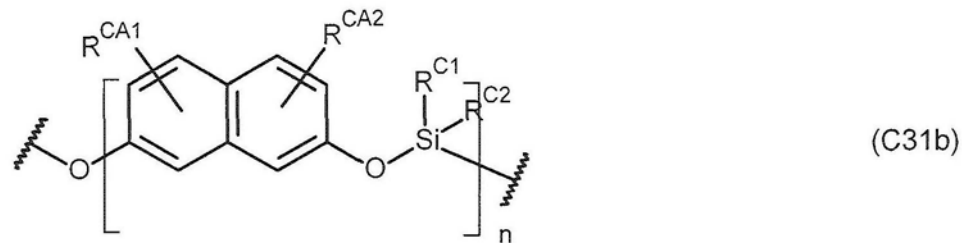
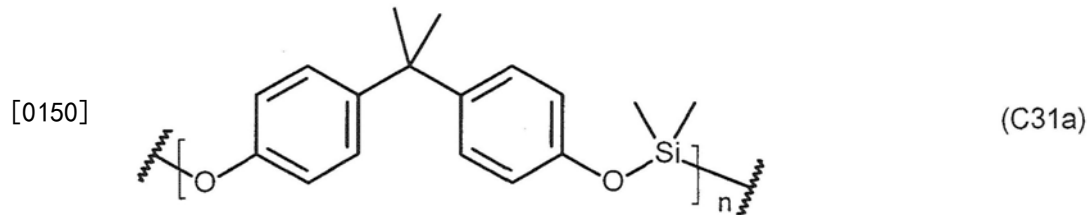
[0145] n 是重复单元的平均数并且为1.05至1000, 优选1.5至500, 最优选2至100。

[0146] 本文所用的“化学键”是指各自的部分不存在,但桥接相邻部分以在这些相邻部分之间形成直接化学键。例如,如果在X-Y-Z中,部分Y是化学键,则相邻部分X和Z一起形成基团X-Z。

[0147] 优选地, A^{C6} 选自二价基团,其选自 C_6 至 C_{20} 芳基或烷基芳基,其可以是未取代的或被甲基或乙基取代。

[0148] 优选地, X^{51} 、 X^{52} 独立地选自化学键和直链或支链 C_1 至 C_4 烷二基,再更优选选自化学键、甲烷二基和乙烷二基,最优选选自化学键;

[0149] 特别优选的聚合型固化剂是式C31a、C31b和C31c的那些



[0152] 其中

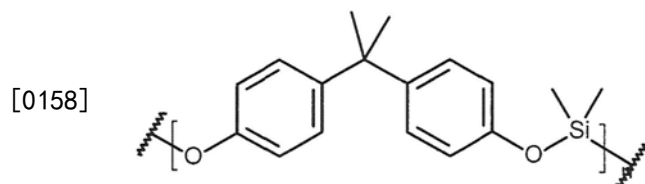
[0153] R^{C1} 、 R^{C2} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

[0154] R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和直链或支链 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基;

[0155] n 是重复单元的平均数并且为1.05至1000,优选1.5至500,最优选2至100。

[0156] 必须强调,通常任何包含至少两个酚式羟基的化合物都可转化成根据本发明的硅氧烷型固化剂。

[0157] 最优的聚合型固化剂是聚(双酚A二甲基硅氧烷)

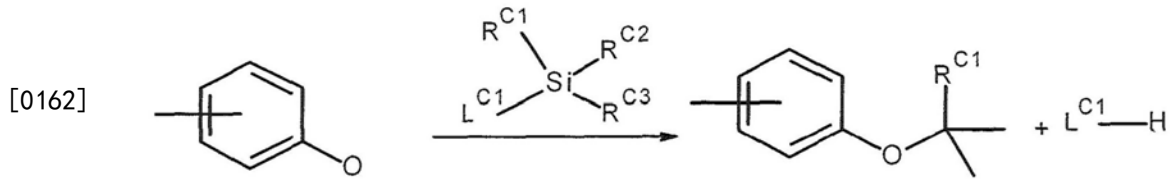


[0159] 其中 n 是2至100的平均数。

[0160] 在该环氧树脂组合中可存在一种或多种硅氧烷型固化剂。硅氧烷型固化剂可独

自或与其它现有技术固化剂组合使用。

[0161] 通常,根据本发明的硅氧烷型固化剂可由市场上可得的各自的酚型固化剂通过在酸性或碱性条件下的如下甲硅烷基化制备:



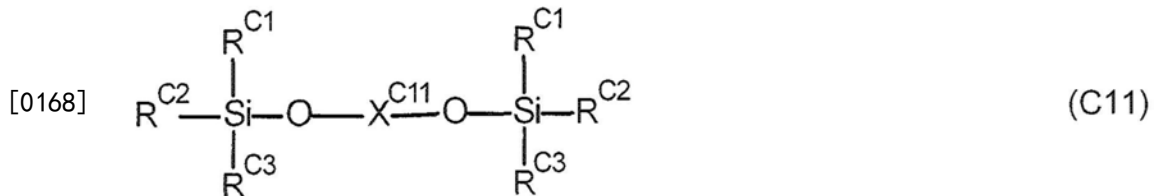
[0163] 其中 L^{C1} 选自 C_1 至 C_6 烷氧基和卤素,优选甲氧基、乙氧基和 $C1$,最优选 $C1$ 。

[0164] 类似于其它固化剂,选择硅氧烷型固化剂的前提条件是其与环氧树脂的相容性,其必须能够与环氧树脂形成均匀混合物并且绝不能导致相分离。

[0165] 单体型固化剂

[0166] 与双官能环氧单体组合,双官能固化剂将形成线性聚合物树脂主链(也称为线性固化环氧树脂)。这样的线性固化环氧树脂可以是热塑性的或是硬质塑料。

[0167] 在一个实施方案中,硅氧烷型固化剂是式C11的化合物:

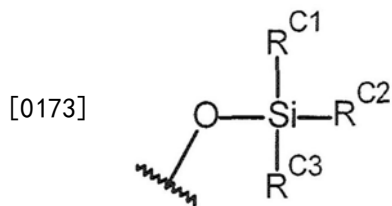


[0169] 其中

[0170] R^{C1} 选自甲基和乙基;

[0171] R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自直链或支链 C_1 至 C_3 烷基和直链 C_4 至 C_6 烷基,优选甲基和乙基;

[0172] X^{C11} 是二价基团,其选自萘基、联吡啶基、基团 $-A^{C1}-X^{C32}-A^{C2}-$ 或基团 $--X^{C41}-A^{C3}-X^{C42}$,其可以是未取代的或被 C_1 至 C_6 烷基取代,并且其可被一个或多个下示基团取代



[0174] A^{C1} 选自亚苯基、亚联苯基或亚萘基、亚蒎基、亚菲基、亚芘基和亚芴基,优选亚联苯基或亚萘基,所有基团可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

[0175] A^{C2} 选自亚苯基或亚萘基,其可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

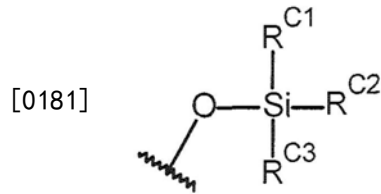
[0176] A^{C3} 选自被 C_6 至 C_{20} 芳基取代的甲烷二基,所述 C_6 至 C_{20} 芳基可以是未取代的或被 C_1 至 C_4 烷基取代;

[0177] X^{C32} 是化学键或 C_1 至 C_4 烷二基,优选化学键或甲烷二基,

[0178] X^{C41} 、 X^{C42} 独立地选自 C_1 至 C_6 烷二基。

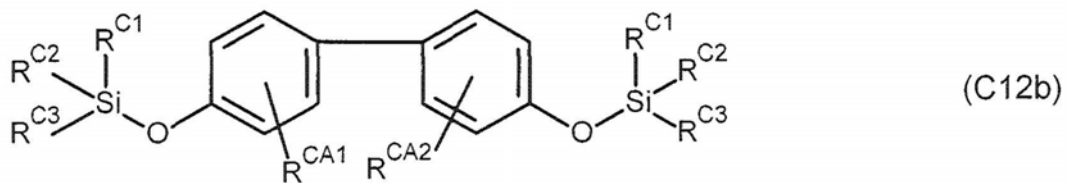
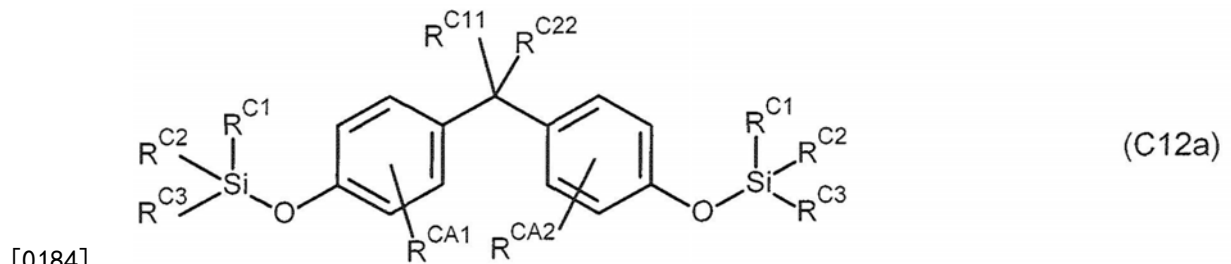
[0179] 在一个实施方案中,如果 X^{C11} 不含任何进一步的硅氧烷基团,该单体型硅氧烷型固化剂是双官能的。在这种情况下, X^{C11} 是选自 C_6 至 C_{20} 芳基或烷基芳基的二价基团,其可以是未取代的或被 C_1 至 C_6 烷基取代。

[0180] 在另一实施方案中,如果 X^{C11} 包含一个或多个进一步的硅氧烷基团,可使用单体型多官能固化剂,例如但不限于三官能或四官能固化剂。在这种情况下, X^{C11} 是选自 C_6 至 C_{20} 芳基或烷基芳基的二价基团,其被一个或多个下示基团取代



[0182] 并且其可进一步被 C_1 至 C_6 烷基取代。

[0183] 优选的双官能硅氧烷型固化剂是式C12a和C12b的双酚衍生物



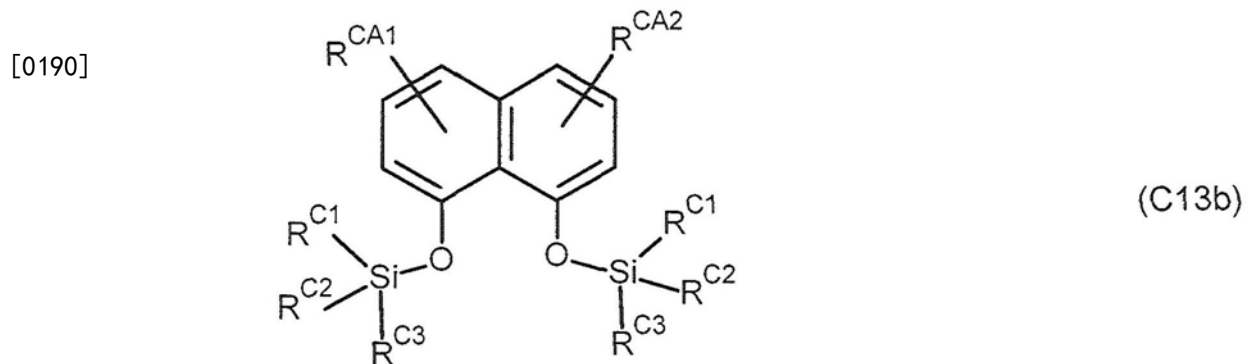
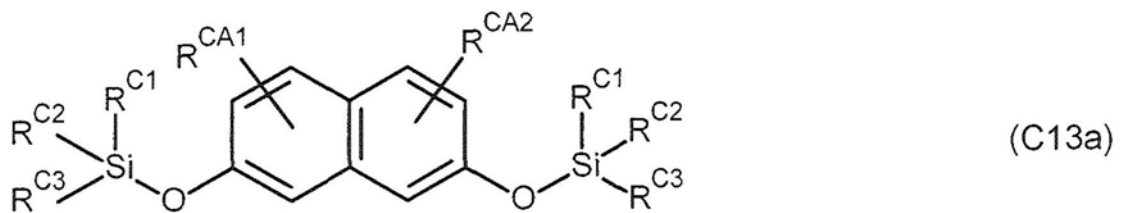
[0185] 其中

[0186] R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

[0187] R^{C11} 、 R^{C12} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

[0188] R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和直链或支链 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基。

[0189] 进一步优选的双官能硅氧烷型固化剂是式C13a和C13b的羟基萘酚衍生物

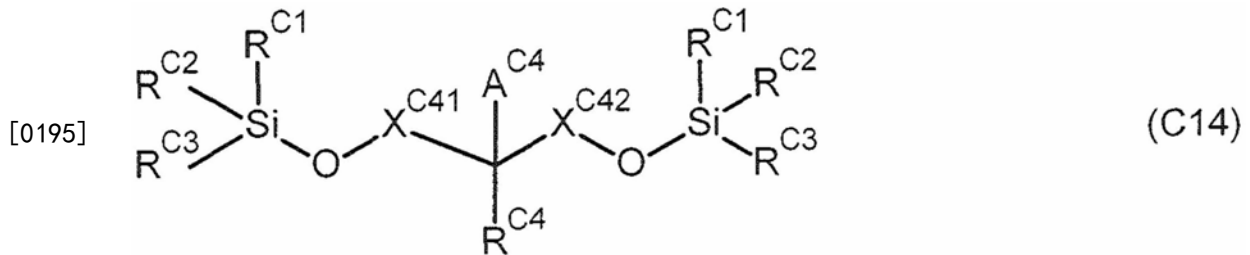


[0191] 其中

[0192] R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

[0193] R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和直链或支链 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基。

[0194] 优选的非酚类双官能硅氧烷型固化剂是式C14的那些



[0196] 其中

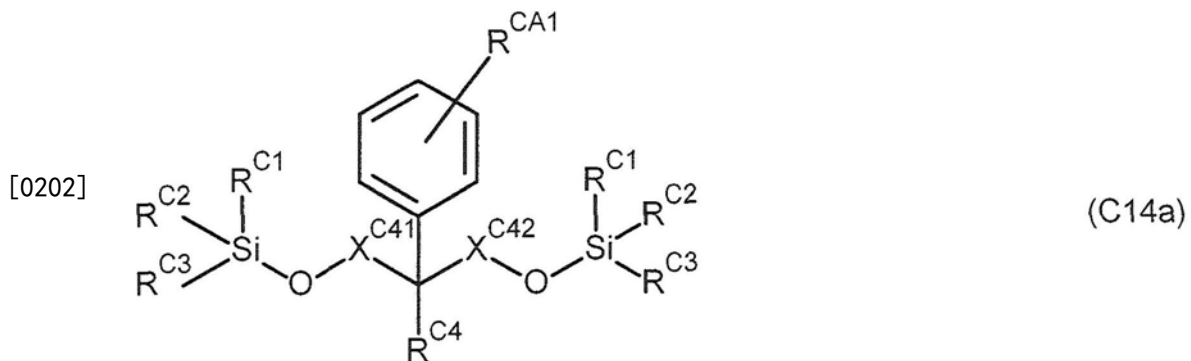
[0197] A^{C4} 选自 C_6 至 C_{20} 芳基,其可以是未取代的或被直链或支链 C_1 至 C_6 烷基取代,优选 C_6 至 C_{12} 芳基,其可以是未取代的或被直链或支链 C_1 至 C_4 烷基取代;

[0198] R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

[0199] X^{C41} 、 X^{C42} 独立地选自 C_1 至 C_6 烷二基,优选 C_1 至 C_4 烷二基,最优选甲烷二基和乙烷二基;

[0200] R^{C4} 选自H和直链或支链 C_1 至 C_6 烷基,优选H和 C_1 至 C_4 烷基,最优选H、甲基和乙基。

[0201] 特别优选的双官能硅氧烷型固化剂是式C14a的那些



[0203] 其中

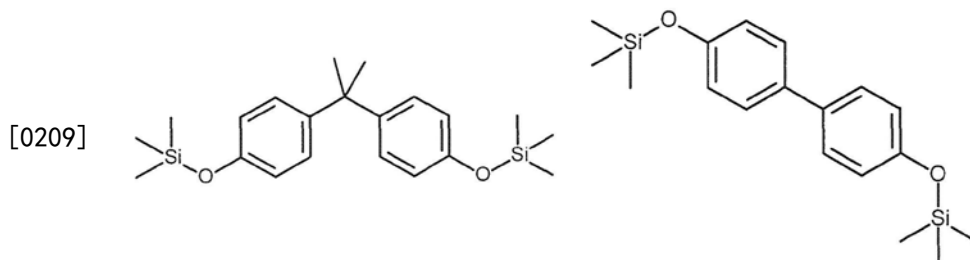
[0204] R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基,优选甲基;

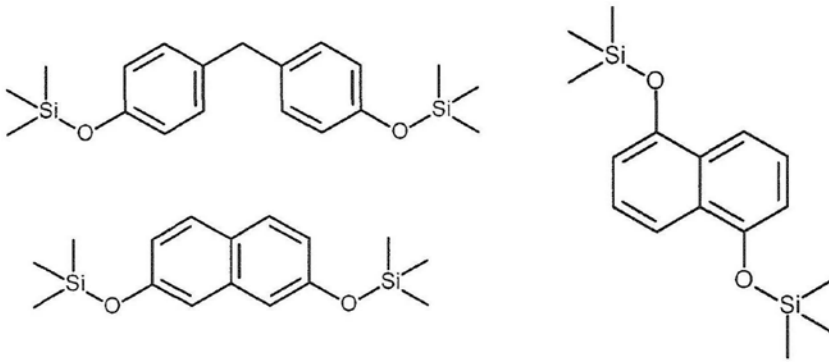
[0205] X^{C41} 、 X^{C42} 独立地选自 C_1 至 C_6 烷二基,优选 C_1 至 C_4 烷二基,最优选甲烷二基和乙烷二基;

[0206] R^{C4} 选自H和 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基或乙基,最优选H或甲基;

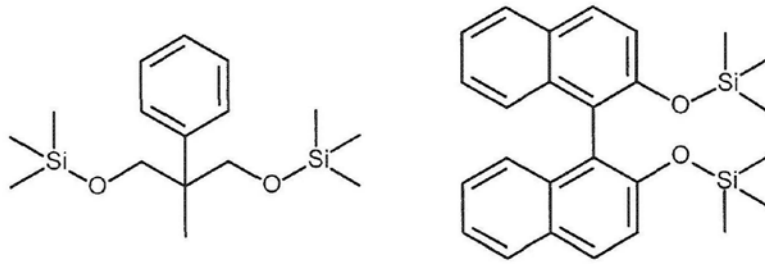
[0207] R^{CA1} 选自H和 C_1 至 C_4 烷基,优选H、甲基和乙基,最优选H。

[0208] 不限于此,但最优选的双官能硅氧烷型固化剂如下:

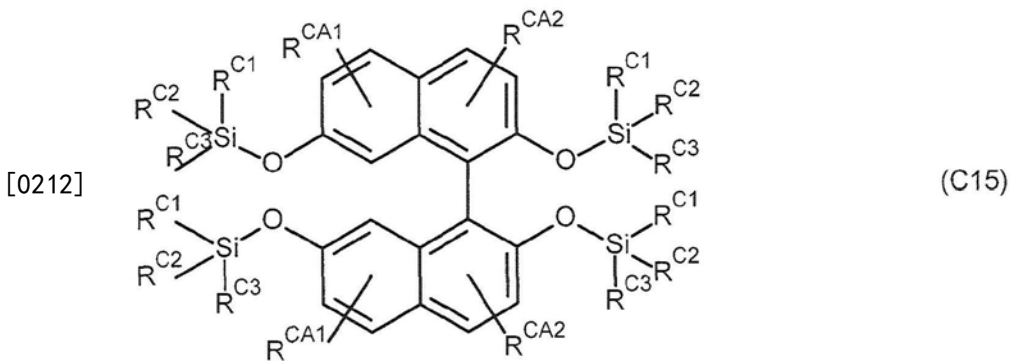




[0210]



[0211] 特别优选的单体型多官能硅氧烷型固化剂是式C15的那些：

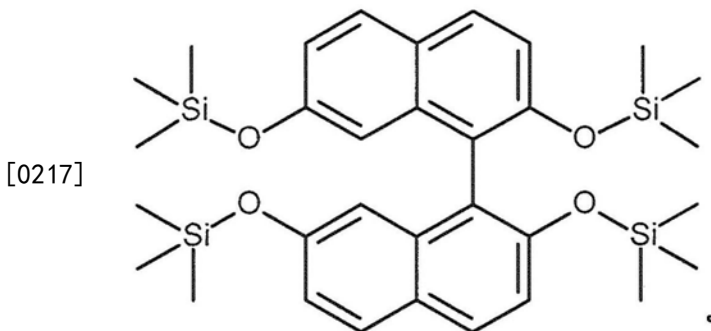


[0213] 其中

[0214] R^{C1} 、 R^{C2} 、 R^{C3} 独立地选自甲基、乙基和1-丙基，优选甲基；

[0215] R^{CA1} 、 R^{CA2} 独立地选自H和 C_1 至 C_4 烷基，优选H、甲基和乙基，最优选H。

[0216] 不限于此，但最优选的单体型多官能硅氧烷型固化剂如下：



[0217]

[0218] 无机填料

[0219] 用于本发明的无机填料不受特别限制。其实例可包括二氧化硅、氧化铝、硫酸钡、滑石、粘土、云母粉末、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、硼酸铝、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、锆酸钡和锆酸钙。在这些中，二氧化硅是优选

的。此外,二氧化硅如非晶二氧化硅、粉状二氧化硅、气相二氧化硅、结晶二氧化硅、合成二氧化硅和中空二氧化硅是优选的,气相二氧化硅更优选。球形二氧化硅优选作为二氧化硅。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0220] 无机填料的平均粒径不受特别限制。从在绝缘层上形成精细布线的角度看,无机填料的平均粒径的上限优选为5微米或更小,更优选3微米或更小,再更优选1微米或更小,再更优选0.7微米或更小,特别优选0.5微米或更小。另一方面,从由环氧树脂组合物形成树脂组合物清漆时可防止由清漆粘度的提高造成的可操作性的降低的角度看,无机填料的平均粒径的下限优选为0.01微米或更大,更优选0.03微米或更大,再更优选0.05微米或更大,再更优选0.07微米或更大,特别优选0.1微米或更大。可通过激光衍射和散射法基于Mie散射理论测量无机填料的平均粒径。具体地,使用激光衍射粒度分布测量装置在体积基础上制作无机填料的粒度分布,并可测量其中值直径作为平均粒径。作为测量样品,可优选使用通过超声将无机填料分散在水中的分散体。作为激光衍射粒度分布测量装置,可使用Horiba,Ltd.制造的LA-500、750和950等。

[0221] 尽管无机填料的含量随树脂组合物所需的特征而变,在将树脂组合物中的非挥发组分的含量定义为100重量%时,其优选为20至85重量%,更优选30至80重量%,再更优选40至75重量%,再更优选50至70重量%。当无机填料的含量太小时,固化产物的热膨胀系数倾向于高。当含量太大时,存在固化产物变脆且剥离强度降低的趋势。

[0222] 制备本发明的树脂组合物的方法不受特别限制,并且其实例可包括使用旋转混合机等将掺合组分与如果必要,溶剂等混合的方法。

[0223] 应用

[0224] 本发明的树脂组合物的应用不受特别限制。该树脂组合物可用于需要该树脂组合物的宽范围的应用,包括绝缘树脂片,如胶粘剂膜和预浸料坯、电路衬底(用于层压件、多层印刷线路板等)、阻焊剂、底部填充材料、贴片材料、半导体密封材料、塞孔树脂和模块嵌入树脂。在这些中,本发明的树脂组合物可合适地用作在多层印刷线路板的制造中用于形成绝缘层的树脂组合物(用于多层印刷线路板的绝缘层的树脂组合物)。此外,本发明的树脂组合物可合适地用作在多层印刷线路板的制造中用于形成通过镀敷在其上形成导电层的绝缘层的树脂组合物(用于多层印刷线路板的绝缘层的树脂组合物,通过镀敷在所述绝缘层上形成导电层)。尽管本发明的树脂组合物可在清漆状态下施加到电路衬底上以形成绝缘层,但在工业上通常优选的是以片形层压材料,如胶粘剂膜和预浸料坯的形式使用树脂组合物。从片形层压材料的层压性能的角度看,树脂组合物的软化点优选为40至150°C。

[0225] 由于数字连通和5G技术的趋势,需要具有特别低的介电常数 D_k 和损耗角正切 D_f 的特殊介电聚合物以满足致力于5G应用的5G材料规格。特别地,低介电常数和低损耗聚合物是以下产品所需的,但不限于此:

[0226] • 天线模块

[0227] • 个人电脑

[0228] • 移动电话

[0229] • 电气组件和天线基板

[0230] • 电热电路(ETC)。

[0231] 其它组分

[0232] 如下所述在根据本发明的组合中可存在其它添加剂。

[0233] 附加固化剂

[0234] 该硅氧烷化合物也可与其它已知的固化剂结合使用。在一个优选实施方案中,根据本发明的硅氧烷型固化剂作为唯一固化剂。在另一优选实施方案中,根据本发明的硅氧烷型固化剂与至少一种下述固化剂结合使用。如果结合使用,硅氧烷型固化剂的量为20重量%至99重量%,优选30至90重量%,最优选50至90重量%。

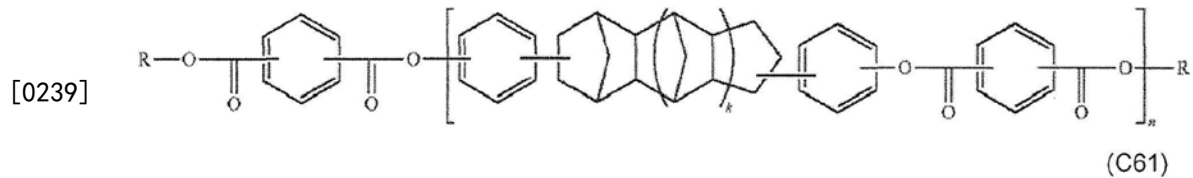
[0235] 附加固化剂可以是,但不特别限于,酚基固化剂、萘酚基固化剂、活性酯基固化剂、苯并噁嗪基固化剂、氰酸酯基固化剂和酸酐基固化剂。从改进介电性能,如损耗角正切 D_f 或介电常数 D_k 的角度看,酚基固化剂、萘酚基固化剂和活性酯基固化剂是优选的。除根据本发明的硅氧烷型固化剂外,这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0236] 酚基固化剂和萘酚基固化剂可包括,但不特别限于,具有线性酚醛结构的酚基固化剂和具有线性酚醛结构的萘酚基固化剂。苯酚线性酚醛树脂、含三嗪骨架的苯酚线性酚醛树脂、萘酚线性酚醛树脂、萘酚芳烷基型树脂、含三嗪骨架的萘酚树脂和联苯芳烷基型酚醛树脂是优选的。市售联苯芳烷基型酚醛树脂可以是“MEH-7700”、“MEH-7810”、“MEH-7851”和“MEH7851-4H”(可获自Meiwa Plastic Industries,Ltd.)和“GPH”(可获自NIPPON KAYAKU Co.,Ltd.),市售萘酚线性酚醛树脂可以是“NHN”和“CBN”(可获自NIPPON KAYAKU Co.,Ltd.),市售萘酚芳烷基型树脂可以是“SN170”、“SN180”、“SN190”、“SN475”、“SN485”、“SN495”、“SN395”和“SN375”(可获自Tohto Kasei Co.,Ltd.),市售苯酚线性酚醛树脂可以是“TD2090”(可获自DIC Corporation),且市售含三嗪骨架的苯酚线性酚醛树脂可以是“LA3018”、“LA7052”、“LA 7054”和“LA1356”(可获自DIC Corporation)。除硅氧烷型固化剂外,这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0237] 尽管活性酯基固化剂不受特别限制,但通常优选使用在分子内具有两个或更多个高反应性酯基团的化合物,如酚酯、苯硫酚酯、N-羟胺酯和杂环羟基化合物的酯。活性酯基固化剂优选通过羧酸化合物和/或硫代羧酸化合物与羟基化合物和/或硫醇化合物的缩合反应获得。特别地,从改进耐热性的角度看,由羧酸化合物和羟基化合物获得的活性酯基固化剂是优选的,且由羧酸化合物和苯酚化合物和/或萘酚化合物获得的活性酯基固化剂更优选。羧酸化合物的实例可包括苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和苯均四酸。苯酚化合物或萘酚化合物的实例可包括氢醌、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚酞啉、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯基二酚和苯酚线性酚醛树脂。活性酯基固化剂可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。作为活性酯基固化剂,可使用1P-A-2004-277460(其全文经此引用并入本文)中公开的活性酯基固化剂,或可使用市售活性酯基固化剂。市售活性酯基固化剂优选是含有二环戊二烯基二酚结构的活性酯基固化剂、苯酚线性酚醛树脂的乙酰化材料或苯酚线性酚醛树脂的苯甲酰化材料。在这些中,含有二环戊二烯基二酚结构的活性酯基固化剂更优选。具体地,含有二环戊二烯基二酚结构的活性酯基固化剂可以是EXB9451、EXB9460、EXB9460S-65T和HPC-8000-65T(可获自DIC Corporation,活性基团当量:大约223),苯酚线性酚醛树脂的乙酰化材料可以是DC808(可获自JER Co.,Ltd.,活性基团当量:大约149),且苯酚线性酚醛树脂的苯甲

酰化材料可以是YLH1026(可获自JER Co.,Ltd.,活性基团当量:大约200)、YLH1030(可获自JER Co.,Ltd.,活性基团当量:大约201)和YLH1048(可获自JER Co.,Ltd.,活性基团当量:大约245)。在这些中,从清漆的储存稳定性和固化产物的热膨胀系数的角度看,EXB9460S是优选的。

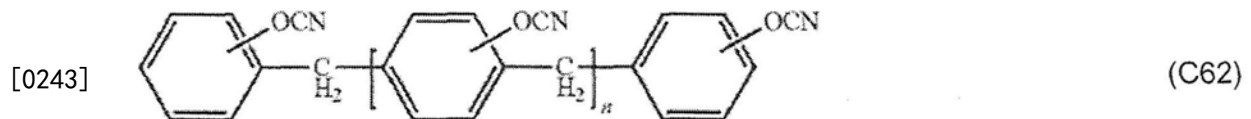
[0238] 更具体地,含有二环戊二烯基二酚结构的活性酯基化合物可以是下式C61的化合物。



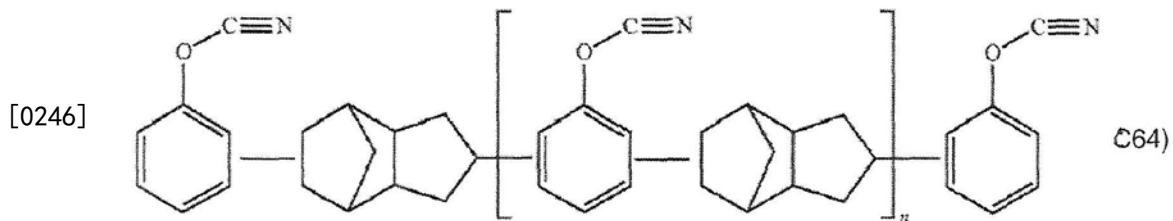
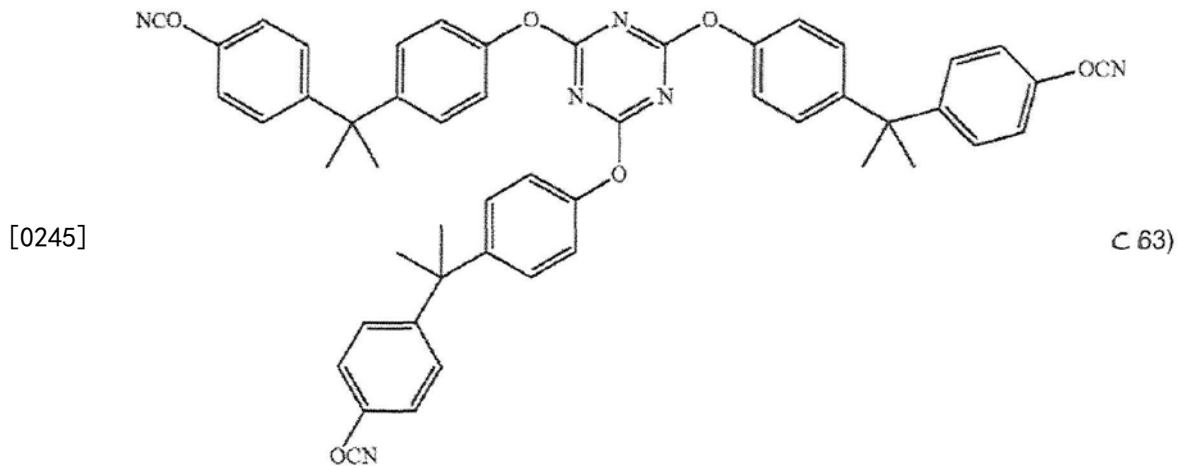
[0240] 在式C61中,R是苯基或萘基,k代表0或1,且n是重复单元的平均数并且为0.05至2.5。从降低介电性能和改进耐热性的角度看,R优选是萘基,k优选为0,且n优选为0.25至1.5。

[0241] 苯并噁嗪基固化剂的具体实例可包括,但不特别限于,F-a和P-d(可获自Shikoku Chemicals Corporation)和HFB2006M(可获自Showa High Polymer Co.,Ltd.)。

[0242] 氰酸酯基固化剂的实例可包括,但不特别限于,线性酚醛型(苯酚线性酚醛型、烷基苯酚线性酚醛型等)氰酸酯基固化剂、二环戊二烯型氰酸酯基固化剂、双酚型(双酚A型、双酚F型和双酚S型等)氰酸酯基固化剂和其中将这些固化剂部分三嗪化的预聚物。尽管氰酸酯基固化剂的重均分子量不受特别限制,但其优选为500至4500,更优选600至3000。氰酸酯基固化剂的具体实例可包括:双官能氰酸酯树脂,如双酚A二氰酸酯、多酚氰酸酯(低聚(3-亚甲基-1,5-亚苯基氰酸酯)、4,4'-亚甲基双-(2,6-二甲基苯基氰酸酯)、4,4'-亚乙基二苯基二氰酸酯、六氟双酚A二氰酸酯、2,2-双(4-氰酸酯)苯基丙烷、1,1-双(4-氰酸酯苯基甲烷)、双(4-氰酸酯-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰酸酯苯基-1-(甲基亚乙基))苯、双(4-氰酸酯苯基)硫醚和双(4-氰酸酯苯基)醚;衍生自苯酚线性酚醛、甲酚线性酚醛或含二环戊二烯结构的酚醛树脂等的多官能氰酸酯树脂;和其中将这些氰酸酯部分三嗪化的预聚物。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。市售氰酸酯树脂可以是下式(C62)所示的苯酚线性酚醛型多官能氰酸酯树脂(可获自Lonza Japan Ltd.,PT30,氰酸酯当量:124)、下式(C63)所示的其中将双酚A二氰酸酯部分或完全三嗪化以形成三聚体的预聚物(可获自Lonza Japan Ltd.,BA230,氰酸酯当量:232)和下式(C64)所示的含二环戊二烯结构的氰酸酯树脂(可获自Lonza Japan Ltd.,DT-4000和DT-7000)。



[0244] 在式C62中,n代表作为平均值的任意数(优选0至20)。



[0247] 在式C64中,n代表作为平均值的0至5的数。

[0248] 酸酐基固化剂可以是,但不特别限于,邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸、氢化甲基纳迪克酸、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、5-(2,5-二氧化四氢-3-咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四羧酸二酐、联苯基四羧酸二酐、萘四羧酸二酐、二苯醚二酐(oxydiphthalic dianhydride)、3,3'-4,4'-二苯砜四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢2,5-二氧化-3-咪喃基)-萘并[1,2-c]咪喃-1,3-二酮、乙二醇双(脱水偏苯三酸酯)和聚合物型酸酐,如通过苯乙烯和马来酸的共聚获得的苯乙烯-马来酸树脂。

[0249] 在本发明的树脂组合物中,从改进树脂组合物的固化产物的机械强度和耐水性的角度看,环氧树脂中的环氧基总数与固化剂(E)中的反应性基团总数的比率优选为1:0.2至1:2,更优选1:0.3至1:1.5,再更优选1:0.4至1:1。树脂组合物中的环氧树脂中的环氧基总数是通过将各环氧树脂中的固含量质量除以各自的环氧当量并合计所有环氧树脂的计算值而得的值。固化剂中的反应性基团的总数是通过将各固化剂中的固含量质量除以各自的反应性基团当量并合计所有固化剂的计算值而得的值。

[0250] 烷氧基低聚物

[0251] 如US 2014/087152 A中所述的烷氧基低聚物可有利地用于根据本发明的组合物。烷氧基低聚物是指具有有机基团和烷氧基甲硅烷基的低分子树脂,并且可以是,但不特别限于,含甲基的烷氧基甲硅烷基树脂、含苯基的烷氧基甲硅烷基树脂、含环氧基的烷氧基甲硅烷基树脂、含巯基的烷氧基甲硅烷基树脂、含氨基的烷氧基甲硅烷基树脂、含丙烯酸基团的烷氧基甲硅烷基树脂、含甲基丙烯酸基团的烷氧基甲硅烷基树脂、含脲基的烷氧基甲硅烷基树脂、含异氰酸酯基团的烷氧基甲硅烷基树脂和含乙烯基的烷氧基甲硅烷基树脂。在这些中,含环氧基的烷氧基甲硅烷基树脂、含巯基的烷氧基甲硅烷基树脂和含氨基的烷氧基甲硅烷基树脂是优选的,且含氨基的烷氧基甲硅烷基树脂更优选。这些可独自使用或其

中两种或更多种类型组合使用。烷氧基低聚物可具有一种类型或两种或更多种类型的有机基团。

[0252] 具体地,烷氧基低聚物可以是含环氧丙氧丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含N-苯基-3-氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含甲基丙烯酰氧基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含丙烯酰氧基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含硫丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含脲基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂和含异氰酸根合丙基的烷氧基甲硅烷基树脂。其中,含环氧丙氧丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含N-苯基-3-氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂和含硫丙基的烷氧基甲硅烷基树脂是优选的,含3-氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂、含N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂和含N-苯基-3-氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂更优选,且含N-苯基-3-氨基丙基的烷氧基甲硅烷基树脂再更优选。

[0253] 更具体地,烷氧基低聚物可以是含环氧丙氧丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含氨基丙基的乙氧基甲硅烷基树脂、含N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含N-苯基-3-氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含甲基丙烯酰氧基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含丙烯酰氧基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含硫丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含脲基丙基的乙氧基甲硅烷基树脂和含异氰酸根合丙基的乙氧基甲硅烷基树脂。其中,含环氧丙氧丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含氨基丙基的乙氧基甲硅烷基树脂、含N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含N-苯基-3-氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂和含硫丙基的甲氧基甲硅烷基树脂是优选的,含3-氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂、含3-氨基丙基的乙氧基甲硅烷基树脂、含N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂和含N-苯基-3-氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂更优选,且含N-苯基-3-氨基丙基的甲氧基甲硅烷基树脂再更优选。

[0254] 更具体地,烷氧基低聚物可由下式(01)的结构表示



[0256] 在式(01)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为具有1至10个碳原子的直链或支链烷基,优选具有1至5个碳原子的直链或支链烷基,更优选具有1至4个碳原子的直链或支链烷基,再更优选甲基、乙基、丙基、异丙基、1-甲基丙基、丁基、异丁基或叔丁基,再更优选甲基、乙基、丙基或异丙基,特别优选甲基或乙基。多个 R^3 可彼此相同或不同。

[0257] 在式(1)中,X是低碳烷基、环氧丙氧烷基、氨基烷基、巯基烷基、丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基、脲基烷基、异氰酸根合烷基或乙烯基烷基。X优选是环氧丙氧丙基、氨基丙基、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基、N-苯基-3-氨基丙基、甲基丙烯酰氧基丙基、丙烯酰氧基丙基、硫丙基、脲基丙基或异氰酸根合丙基,更优选环氧丙氧丙基、氨基丙基、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基、N-苯基-3-氨基丙基或硫丙基,再更优选3-氨基丙基、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基或N-苯基-3-氨基丙基,再更优选N-苯基-3-氨基丙基。X可以是一种类型或两种或更多种类型。因此,多个X可彼此相同或不同。

[0258] 在式(01)中,n是2至10的整数,优选2至5的整数,更优选2至6的整数,再更优选3至5的整数。

[0259] 促进剂

[0260] 当本发明的树脂组合物进一步含有促进剂(也称为催化剂)时,环氧树脂和固化剂可高效固化。促进剂可以是,但不特别限于,胺基促进剂、胍基促进剂、咪唑基促进剂、磷基促进剂和金属基促进剂。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0261] 胺基促进剂可以是,但不特别限于,三烷基胺,如三乙胺和三丁胺;和胺化合物,如4-二甲基氨基吡啶、苄基二甲胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)酚和1,8-二氮杂双环[S,4,0]十一烷(下文缩写为DBU)。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0262] 胍基促进剂可以是,但不特别限于,双氰胺、1-甲基胍、1-乙基胍、1-环己基胍、1-苯基胍、1-(邻甲苯基)胍、二甲基胍、二苯基胍、三甲基胍、四甲基胍、五甲基胍、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、1-甲基双胍、1-乙基双胍、1-正丁基双胍、1-正十八烷基双胍、1,1-二甲基双胍、1,1-二乙基双胍、1-环己基双胍、1-烯丙基双胍、1-苯基双胍和1-(邻甲苯基)双胍。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0263] 咪唑基促进剂可以是,但不特别限于,咪唑化合物,如2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-甲基咪唑、1-氰乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、偏苯三酸1-氰乙基-2-十一烷基咪唑^鎓、偏苯三酸1-氰乙基-2-苯基咪唑^鎓、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪异氰脲酸加合物、2-苯基咪唑异氰脲酸加合物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、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、氯化1-十二烷基-2-甲基-3-苄基咪唑^鎓、2-甲基咪唑啉和2-苯基咪唑啉,和咪唑化合物和环氧树脂的加合物。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0264] 磷基促进剂可以是,但不特别限于,三苯基磷、硼酸磷化合物、四苯基硼酸四苯基磷、四苯基硼酸正丁基磷、癸酸四丁基磷、硫氰酸(4-甲基苯基)三苯基磷、硫氰酸四苯基磷和硫氰酸丁基三苯基磷。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

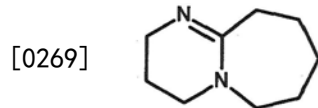
[0265] 在将树脂组合物中的非挥发组分的含量定义为100重量%时,本发明的树脂组合物中的促进剂的含量(金属基促进剂除外)优选在0.005至1重量%的范围内,更优选在0.01至0.5重量%的范围内。当促进剂的含量小于0.005重量%时,存在固化变慢并需要长的热固化时间的趋势。当促进剂的含量超过1重量%时,存在树脂组合物的储存稳定性降低的趋势。

[0266] 金属基促进剂可以是,但不特别限于,有机金属络合物和金属如钴、铜、锌、铁、镍、锰和锡的有机金属盐。有机金属络合物的具体实例可包括有机钴络合物,如乙酰丙酮钴(II)和乙酰丙酮钴(III),有机铜络合物,如乙酰丙酮铜(II),有机锌络合物,如乙酰丙酮锌(II),有机铁络合物,如乙酰丙酮铁(III),有机镍络合物,如乙酰丙酮镍(II),和有机锰络

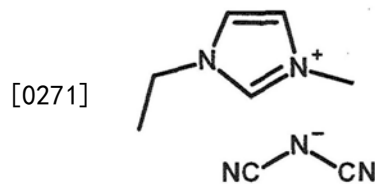
合物,如乙酰丙酮锰(II)。有机金属盐可以是辛酸锌、辛酸锡、环烷酸锌、环烷酸钴、硬脂酸锡和硬脂酸锌。这些可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。

[0267] 关于金属基促进剂在本发明的树脂组合物中的添加量,在将树脂组合物中的非挥发组分的含量定义为100重量%时,衍生自金属基固化催化剂的金属的含量优选在25至500ppm的范围内,更优选在40至200ppm的范围内。当金属含量小于25ppm时,在具有低算术平均粗糙度的绝缘层表面上往往难以形成具有优异附着性能的导电层。当金属含量超过500ppm时,该树脂组合物的储存稳定性和绝缘性能倾向于降低。

[0268] 特别优选的促进剂是



[0270] 可以商品名Lupragen™ N700获自BASF SE,和EMIM DCA:



[0272] 可以商品名Basionics™ VS 3获自BASF SE。

[0273] 热塑性树脂

[0274] 当本发明的树脂组合物进一步含有热塑性树脂时,可改进固化产物的机械强度。此外,在以胶粘剂膜的形式使用树脂组合物的情况下,也可改进膜成型能力。这样的热塑性树脂可以是苯氧基树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂和聚酯树脂。这些热塑性树脂可独自使用或其中两种或更多种类型组合使用。热塑性树脂的重均分子量优选在5 000至200 000的范围内。当重均分子量小于这一范围时,不可能充分表现出改进膜成型能力好机械强度的效果。当重均分子量大于这一范围时,与氰酸酯树脂和萘酚型环氧树脂的相容性不足,固化后的表面不规则性提高,并且高密度精细布线的形成往往困难。在本发明中通过凝胶渗透色谱法(GPC)(相对于聚苯乙烯)测量重均分子量。具体地,在GPC法中,可使用Shimadzu Corporation制造的LC-9A1RID-6A作为测量装置、Showa Denko K.K.制造的Shodex K-800P/K-804L1K-804L作为柱和氯仿等作为流动相在40°C的柱温下测定重均分子量,并使用标准聚苯乙烯的校准曲线进行计算。

[0275] 当在本发明的树脂组合物中混入热塑性树脂时,热塑性树脂在树脂组合物中的含量不受特别限制,并优选为相对于树脂组合物中的100重量%的非挥发组分计0.1至10重量%,更优选1至5重量%。当热塑性树脂的含量太小时,不可能表现出改进膜成型能力好机械强度的效果。当热塑性树脂的含量太大时,存在熔体粘度提高和在湿粗糙化步骤后绝缘层的表面的算术平均粗糙度提高的趋势。

[0276] 橡胶粒子

[0277] 当本发明的树脂组合物进一步含有橡胶粒子时,可改进镀层剥离强度,并可获得改进钻孔加工性能、降低介电损耗因数和消除应力的效果。可用于本发明的橡胶粒子是例如不溶于用于制备树脂组合物清漆的有机溶剂并与作为基本组分的氰酸酯树脂和环氧树

脂不相容的橡胶粒子。因此,橡胶粒子以分散态存在于本发明的树脂组合物的清漆中。通常,这样的橡胶粒子可通过提高橡胶组分的分子量到橡胶组分不溶于有机溶剂和树脂的程度并将其转化颗粒状态来制备。

[0278] 可用于本发明的橡胶粒子的优选实例可包括核壳型橡胶粒子、交联丙烯腈-丁二烯橡胶粒子、交联苯乙烯-丁二烯橡胶粒子和丙烯酸系橡胶粒子。核壳型橡胶粒子是具有核层和壳层的橡胶粒子,其实例可包括双层结构,其中作为外层的壳层由玻璃态聚合物制成,作为内层的核层由橡胶态聚合物制成;和三层结构,其中作为外层的壳层由玻璃态聚合物制成,中间层由橡胶态聚合物制成,且核层由玻璃态聚合物制成。玻璃态聚合物层例如由甲基丙烯酸甲酯的聚合物制成,且橡胶态聚合物层例如由丙烯酸丁酯聚合物(丁基橡胶)制成。橡胶粒子可以其中两种或更多种类型的组合使用。核壳型橡胶粒子的具体实例可包括 Staphyloid AC3832、AC3816N、IM-401Modified 1和IM-401Modified 7-17(商品名,可获自 Ganz Chemical Co.,Ltd.)和METABLEN KW-4426(商品名,可获自MITSUBISHI RAYON CO.,Ltd.)。交联丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)粒子的具体实例可包括XER-91(平均粒径:0.5微米,可获自JSR Corporation)。交联苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)粒子的具体实例可包括XSK-500(平均粒径:0.5微米,可获自JSR Corporation)。丙烯酸系橡胶粒子的具体实例可包括METABLEN W300A(平均粒径:0.1微米)和W450A(平均粒径:0.2微米)(可获自MITSUBISHI RAYON CO.,Ltd.)。

[0279] 要混入的橡胶粒子的平均粒径优选在0.005至1微米的范围内,更优选在0.2至0.6微米的范围内。可通过动态光散射法测量用于本发明的橡胶粒子的平均粒径。例如,可如下进行测量:通过超声波等将橡胶粒子均匀分散在适当的有机溶剂中,使用浓缩系统粒度分析仪(FPAR-1000,Otsuka Electronics Co.,Ltd.制造)在质量基础上制作橡胶粒子的粒度分布和将其中值直径定义为平均粒径。

[0280] 相对于树脂组合物中的100重量%的非挥发组分计,橡胶粒子的含量优选为0.05至10重量%,更优选0.5至5重量%。

[0281] 阻燃剂

[0282] 当本发明的树脂组合物进一步含有阻燃剂时,可赋予该组合物阻燃性。阻燃剂的实例可包括有机磷基阻燃剂、有机含氮的磷化合物、氮化合物、有机硅基阻燃剂和金属氢氧化物。有机磷基阻燃剂可以是菲型磷化合物,如可获自SANKO CO.,Ltd.的HCA、HCA-HQ和HCA-NQ,含磷的苯并噁嗪化合物,如可获自Showa High Polymer Co.,Ltd.的HFB-2006M,磷酸酯化合物,如可获自Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.的REOFOS 30、50、65、90、110、TPP、RPD、BAPP、CPD、TCP、TXP、TBP、TOP、KP140和TIBP、可获自HOKKO CHEMICAL INDUSTRY CO.,Ltd.的TPPO和PPQ、可获自Clariant Ltd.的OP930和可获自DAIHACHI CHEMICAL INDUSTRY CO.,Ltd.的PX200,含磷的环氧树脂,如可获自Tohto Kasei Co.,Ltd.的FX289、FX305和TX0712,含磷的苯氧基树脂,如可获自Tohto Kasei Co.,Ltd.的ERF001,和含磷的环氧树脂,如可获自Japan Epoxy Resin Co.,Ltd.的YL7613。

[0283] 有机含氮的磷化合物可以是磷酸酯酰胺化合物,如可获自Shikoku Chemicals Corporation的SP670和SP703,和磷腈化合物,如可获自Otsuka Chemical Co.,Ltd.的SPB100和SPEI00和可获自FUSHIMI Pharmaceutical Co.,Ltd.的FP系列。金属氢氧化物可以是氢氧化镁,如可获自Ube Material Industries,Ltd.的UD65、UD650和UD653,和氢氧化

铝,如可获自Tomoe Engineering Co.,Ltd.的B-30、B-325、B-315、B-308、B-303和UFH-20。

[0284] 相对于树脂组合物中的100重量%的非挥发组分计,阻燃剂的含量优选为0.5至10重量%,更优选1至5重量%。

[0285] 胶粘剂膜

[0286] 本发明的胶粘剂膜可通过本领域技术人员已知的方法制造,例如通过制备树脂清漆,其中将树脂组合物溶解在有机溶剂中,用模头涂布机等将树脂清漆施加到载体上,和通过加热、吹送热空气等进一步干燥有机溶剂,由此形成树脂组合物层。

[0287] 有机溶剂的实例可包括酮,如丙酮、甲乙酮和环己酮;乙酸酯,如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇单甲基醚乙酸酯和卡必醇乙酸酯;卡必醇,如溶纤剂和丁基卡必醇;芳烃,如甲苯和二甲苯;和酰胺基溶剂,如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮。有机溶剂可以其中两种或更多种类型的组合使用。

[0288] 尽管干燥条件不受特别限制,但其进行到使树脂组合物层中的有机溶剂含量为10重量%或更低,优选5重量%或更低。干燥条件随清漆中的有机溶剂的含量和有机溶剂的沸点而变。例如,可通过将含有30至60重量%有机溶剂的清漆在50至1500°C下干燥大约3至10分钟来形成树脂组合物层。

[0289] 在胶粘剂膜中,形成的树脂组合物层的厚度优选等于或大于导电层的厚度。由于电路衬底中的导电层的厚度通常在5至70微米的范围内,树脂组合物层优选具有10至100微米的厚度。

[0290] 载体的实例可包括各种塑料膜,包括聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯的膜、聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯(下文可缩写为“PET”)和聚萘二甲酸乙二醇酯的膜、聚碳酸酯膜和聚酰亚胺膜。此外,可使用离型纸、金属箔如铜箔和铝箔等。可对载体和稍后描述的保护膜施以表面处理,如毡垫处理和电晕处理。或者,可用离型剂如基于有机硅树脂的离型剂、基于醇酸树脂的离型剂和基于氟树脂的离型剂对载体和保护膜施以隔离处理。

[0291] 尽管载体的厚度不受特别限制,但其优选为10至150微米,更优选25至50微米。

[0292] 在没有与载体接触的树脂组合物层的表面上,可进一步层压与载体对应的保护膜。该保护膜的厚度不受特别限制并且例如为1至40微米。当层压保护膜时,可防止灰尘等的附着和在树脂组合物层的表面上生成划痕。胶粘剂膜可成卷卷绕并储存。

[0293] 使用胶粘剂膜的多层印刷线路板

[0294] 接着,描述使用由此制成的胶粘剂膜制造多层印刷线路板的方法的一个实例。

[0295] 首先,使用真空层压机在电路衬底的一个表面上或两个表面上层压胶粘剂膜。用于电路衬底的衬底的实例可包括玻璃环氧衬底、金属衬底、聚酯衬底、聚酰亚胺衬底、BT树脂衬底和热固性聚苯醚衬底。本文所用的电路衬底是指具有在其一个表面或两个表面上形成的图案化导电层(电路)的衬底。此外,具有交替成层的导电层和绝缘层并具有在其最外层的一个表面或两个表面上的图案化导电层(电路)的多层印刷线路板也包括在本文所用的电路衬底中。可预先对导电层的表面施以粗糙化处理,如黑化处理和铜蚀刻。在层压中,当胶粘剂膜具有保护膜时,首先移除保护膜,然后如果必要,预热胶粘剂膜和电路衬底,并在加压和加热的同时将胶粘剂膜压粘到电路衬底上。在本发明的胶粘剂膜中,合适地采用通过真空层压法在减压下将胶粘剂膜层压在电路衬底上的方法。尽管层压条件不受特别限制,但优选的是,例如,在下列条件下进行层压:优选70至140°C的压粘温度(层压温度);优

选1至11kgf/cm² (9.8 x 10⁴至107.9 x 10⁴N/m²) 的压粘压力;和以气压计在20mmHg (26.7hPa) 或更低的减压下。层压法可以是分批模式或使用卷的连续模式的方法。可使用市售真空层压机进行真空层压。市售真空层压机的实例可包括Nichigo-Morton Co.,Ltd.制造的真空施加器、Meiki Co.,Ltd.制造的真空压力层压机、Hitachi Industries Co.,Ltd.制造的辊型干式涂布机和Hitachi AIC Inc.制造的真空层压机。

[0296] 在减压下进行加热和加压的层压步骤可使用普通真空热压机进行。例如,可通过将金属板,如加热SUS板从载体层侧加压来进行层压步骤。关于加压条件,减压度通常为1x10⁻²MPa或更低,优选1x10⁻³MPa或更低。尽管加热和加压可通过一个阶段进行,但从控制树脂渗出的角度看,优选通过两个或更多个阶段分开进行加热和加压。例如,优选在70至150℃的温度下在1至15kgf/cm²的压力下进行第一阶段加压和在150至200℃的温度下在1至40kgf/cm²的压力下进行第二阶段加压。优选的是,各阶段的加压进行30至120分钟。市售真空热压机的实例可包括MNPC-V-750-5-200 (Meiki Co.,Ltd.制造) 和VHI-1603 (KITAGAWA SEIKI CO.,Ltd.制造)。

[0297] 可通过在电路衬底上层压胶粘剂膜、将层压件冷却到大约室温、在剥离载体的情况下剥离载体、然后热固化树脂组合物层而在电路衬底上形成绝缘层。可根据树脂组合物中的各树脂组分的种类和含量适当地选择热固化的条件。热固化的条件优选选自在150℃至220℃下20分钟至180分钟,更优选在160℃至210℃下30至120分钟。

[0298] 在形成绝缘层后,在固化前尚未剥离载体的情况下,此时剥离载体。此后,在电路衬底上形成的绝缘层视需要穿孔以形成通孔或穿孔。可例如通过已知方法使用钻机、激光器、等离子体等进行穿孔,或如果必要,可通过这些方法的组合进行。使用激光器,如二氧化碳气体激光器和Nd:YAG激光器穿孔是最常见的方法。

[0299] 随后,通过干镀或湿镀,在绝缘层上形成导电层。作为干镀,可使用已知方法,如气相沉积、溅射和离子镀。在湿镀中,以下列顺序对绝缘层的表面施以用溶胀溶液的溶胀处理、用氧化剂的粗糙化处理和用中和溶液的中和处理,以形成凸凹锚。用溶胀溶液的溶胀处理可通过将绝缘层浸渍到50至80℃的溶胀溶液中5至20分钟进行。溶胀溶液的实例可包括碱溶液和表面活性剂溶液。碱溶液是优选的。碱溶液的实例可包括氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液。市售溶胀溶液的实例可包括可获自Atotech的Swelling Dip Securiganth P和Swelling Dip Securiganth SBU。用氧化剂的粗糙化处理可通过将绝缘层浸渍到60℃至80℃的氧化剂溶液中10分钟至30分钟进行。氧化剂的实例可包括碱性高锰酸盐溶液,其中将高锰酸钾或高锰酸钠溶解在氢氧化钠、重铬酸盐、臭氧、过氧化氢/硫酸和硝酸的水溶液中。碱性高锰酸盐溶液中的高锰酸盐浓度优选为5至10重量%。市售氧化剂的实例可包括碱性高锰酸盐溶液,如可获自Atotech的Concentrate Compact CP和Dosing Solution Securiganth P。用中和溶液的中和处理可通过将绝缘层浸渍到30至50℃的中和溶液中3至10分钟进行。中和溶液优选是酸性水溶液。市售中和溶液的实例可包括可获自Atotech的Reduction Solution Securiganth P。

[0300] 随后,通过无电镀和电镀的组合形成导电层。也可通过形成具有导电层的反图案的抗镀剂和仅进行无电镀来形成导电层。作为后续图案化方法,可使用本领域技术人员已知的减材法或半增材法。

[0301] 预浸料坯

[0302] 本发明的预浸料坯可通过使用热熔法或溶剂法在由纤维制成的片形增强基材中浸渍本发明的树脂组合物和随后通过加热半固化所得物制成。也就是说,可形成预浸料坯以使本发明的树脂组合物浸渍在由纤维制成的片形增强基材中。作为由纤维制成的片形增强基材,可使用例如常用于预浸料坯的由纤维制成的那些,如玻璃布和芳纶纤维。

[0303] 热熔法是一种制造预浸料坯的方法,其通过将树脂施加到对树脂具有良好离型性能的涂布纸上而没有将树脂溶解在有机溶剂中,并将其层压到片形增强基材上,或通过使用模头涂布机将树脂直接施加到片形增强基材上而没有将树脂溶解在有机溶剂中。溶剂法是这样一种方法:其中与制造胶粘剂膜的情况类似地将树脂溶解在有机溶剂中以制备树脂清漆,并将片形增强基材浸在这种清漆中,由此将树脂清漆浸渍在片形增强基材中,然后将所得物干燥。

[0304] 使用预浸料坯的多层印刷线路板

[0305] 接着,描述使用由此制成的预浸料坯制造多层印刷线路板的方法的一个实例。将一片或任选多片本发明的预浸料坯堆叠在电路衬底上并经由离型膜夹在金属板之间,接着在加压和加热条件下进行真空层压。加压和加热条件优选是在5至40kgf/cm² (49x10⁴至392x10⁴N/m²) 的压力下、在120至200℃的温度下和20至100分钟的时间。也有可能通过真空层压法将预浸料坯层压到电路衬底上,然后与使用胶粘剂膜的情况类似地进行热固化。此后,可通过将固化预浸料坯的表面粗糙化、然后以如上所述相同的方式镀敷形成导电层而制造多层印刷线路板。

[0306] 半导体器件

[0307] 可使用本发明的多层印刷线路板制造半导体器件。可通过将半导体芯片安装在本发明的多层印刷线路板的导电部件上来制造半导体器件。“导电部件”是指“在多层印刷线路板中用于传导电信号的部件”,其可位于表面上或是其中的嵌入件。半导体芯片不受特别限制,只要该芯片是由半导体材料制成的电路元件。

[0308] 在本发明的半导体器件的制造中安装半导体芯片的方法不受特别限制,只要半导体芯片有效工作。其具体实例可包括引线键合安装法、倒装芯片安装法、使用内建非凹凸层(BBUL)的安装法、使用各向异性导电膜(ACF)的安装法和使用非导电膜(NCF)的安装法。

[0309] “使用内建非凹凸层(BBUL)的安装法”是指其中将半导体芯片直接嵌在多层印刷线路板的凹槽中,接着将半导体芯片连接到印刷线路板上的布线上的安装方法。此外,该安装方法大致分类为下列BBUL方法1)和BBUL方法2)。

[0310] BBUL方法1):用底部填充剂在多层印刷线路板的凹槽中安装半导体芯片的方法

[0311] BBUL方法2):用胶粘剂膜或预浸料坯在多层印刷线路板的凹槽中安装半导体芯片的方法

[0312] BBUL方法1)具体包括下列步骤:

[0313] 步骤1) 多层印刷线路板的两面上移除导电层,并用激光器或机械钻机在多层印刷线路板中形成通孔。

[0314] 步骤2) 将胶带粘贴到多层印刷线路板的一面上,并将半导体芯片的底部安置在通孔中以将半导体芯片固定在胶带上。此时,优选将半导体芯片安置在低于通孔高度的位置。

[0315] 步骤3) 将底部填充剂注射和装填到通孔与半导体芯片之间的空间以将半导体芯片固定在通孔中。

- [0316] 步骤4) 此后,剥离胶带以暴露出半导体芯片的底部。
- [0317] 步骤5) 在半导体芯片的底侧,层压本发明的胶粘剂膜或预浸料坯以覆盖半导体芯片。
- [0318] 步骤6) 固化胶粘剂膜或预浸料坯,然后通过激光器穿孔以暴露出半导体芯片的底部上的焊盘,接着如上所述的粗糙化处理、无电镀和电镀,以连接布线。如果必要,可进一步层压胶粘剂膜或预浸料坯。
- [0319] BBUL方法2) 具体包括下列步骤:
- [0320] 步骤1) 在多层印刷线路板的两面上在导电层上形成光刻胶膜,并通过光刻法仅在光刻胶膜的一面上形成孔。
- [0321] 步骤2) 使用蚀刻溶液除去该孔中暴露的导电层以暴露出绝缘层,然后除去两面上的抗蚀膜。
- [0322] 步骤3) 除去所有暴露的绝缘层并用激光器或钻机进行穿孔以形成凹槽。优选使用激光器,其中可调节激光能量以减少铜中的激光吸收和增加绝缘层中的激光吸收,更优选使用二氧化碳气体激光器。这样的激光器的使用能够仅除去绝缘层而不在导电层的孔的相反侧上穿透导电层。
- [0323] 步骤4) 将半导体芯片安置在凹槽中以使半导体芯片的底部面向孔侧,并从孔侧层压本发明的胶粘剂膜或预浸料坯以覆盖半导体芯片并嵌在半导体芯片与凹槽之间的空间中。优选将半导体芯片安置在低于凹槽高度的位置。
- [0324] 步骤5) 固化胶粘剂膜或预浸料坯,然后用激光器穿孔以暴露出半导体芯片的底部上的焊盘。
- [0325] 步骤6) 进行如上所述的粗糙化处理、无电镀和电镀,以连接布线,如果必要,可进一步层压胶粘剂膜或预浸料坯。
- [0326] 在安装半导体芯片的方法中,从半导体器件的小型化和降低传输损耗的角度看或从没有半导体芯片上的热史的影响(由于不使用焊料和将来不会在树脂与焊料之间出现应变)的角度看,使用内建非凹凸层(BBUL)的安装法是优选的,BBUL方法1)和2)更优选,BBUL方法2)再更优选。
- [0327] 在为了举例说明本发明给出的并且无意限制本发明的示例性实施方案的以下描述过程中将显而易见本发明的其它特征。
- [0328] 除非另行指明,所有百分比、ppm或类似的值是指相对于各自组合物的总重量计的重量。所有引用的文献经此引用并入本文。
- [0329] 下列实施例应该进一步例示本发明而非限制本发明的范围。

实施例

- [0330] 介电常数和损耗角正切的测量和评估
- [0331] 具有40mm直径和20-100 μ m厚度的膜样品用于测量。用测微计(Mitutoyo, Japan的产品,0.001-5mm)测量膜的厚度。用分裂柱介质谐振器(SPDR)(QWED, Poland的产品)在10GHz下和矢量网络分析仪E5071C(keysight Technologies的产品)进行介电测量。
- [0332] SPDR在TE₀₁ δ 模式下运行,其将电场分量限制到膜样品的方位角方向(F.Chen等人,Journal of Electromagnetic Analysis and Applications 4(2012),358-361)。共振

模式对垂直于膜样品的空气隙不敏感。

[0333] 由归因于样品插入的谐振频移测定电容率 D_k (也称为介电常数)。介电常数的典型不确定度优于 $\pm 1\%$, 因为以 $\pm 0.7\%$ 或更好的准确度测量受试样品的厚度。

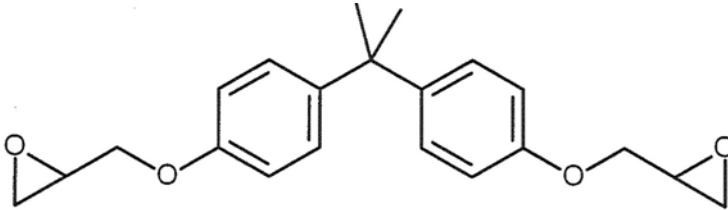
[0334] 可由分别由空置空腔和含样品的空腔的Q因数通过公式 $\tan\delta = 1/Q$ 测定损耗角正切 D_f 。典型的损耗角正切分辨率为 $2 \cdot 10^{-5}$ 。

[0335] 所用材料:

[0336] • 树脂

[0337] • DER332 (可获自DOW):

[0338]



[0339] • 可获自Nippon Kayaku的NC7000L

[0340] • 可获自Nippon Kayaku的XD 1000

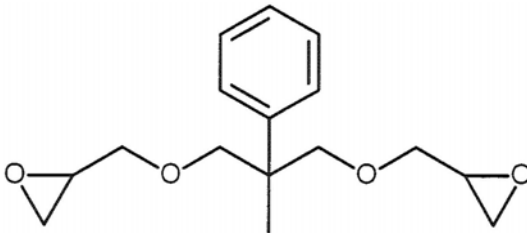
[0341] • 可获自Nippon Kayaku的GTR 1800

[0342] • 可获自Nippon Kayaku的NC3000L

[0343] • 可获自DIC Corporation的EPICOLON HP4700

[0344] • 可获自BASF的MPPG:

[0345]



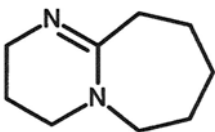
[0346] • SN485: 萘基酚醛树脂, 来自Nippon Steel Chemical.

[0347] • LA7054: 苯酚基线性酚醛树脂, 来自DIC.

[0348] • 促进剂

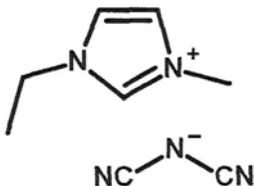
[0349] • 可获自BASF的LupragenTMN700:

[0350]



[0351] • 可以商品名BasionicsTMVS 3获自BASF的EMIM-DCA:

[0352]



[0353] • 可获自Aldrich的EMIM-Lactate

[0354] • 无机填料

[0355] • 可获自Admatechs的Silica SE203G SXJ

[0356] • 溶剂

[0357] • 甲乙酮 (MEK) .

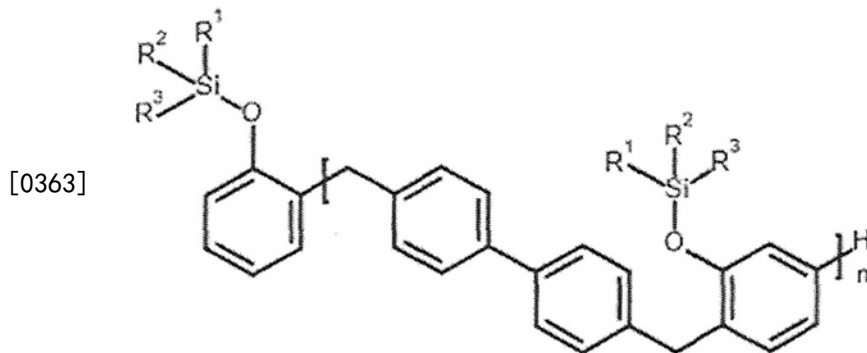
[0358] 一般制备程序 (GPP) :

[0359] 将甲苯 (1000ml)、羟基化合物 (1mol 的羟基) 和 1-甲基咪唑 (1mol) 的混合物添加到圆底烧瓶中。在室温下搅拌该混合物直至获得均匀溶液。此后将该溶液加热到 40℃ 并缓慢加入氯三甲基硅烷 (1mol)。在添加完成后, 将该混合物加热到 100℃ 6 小时并在室温下保持过夜。借助过滤将液体与沉淀材料分离。此后通过真空蒸馏除去残留溶剂。所得产物按原样使用。

[0360] A. 聚合型硅氧烷型固化剂

[0361] • 来自 Nippon Kayaku Co., Ltd 的 GPH-65

[0362] • 硅氧烷改性的联苯酚线性酚醛树脂 (SBN)



[0364] 根据上述 GPP 使 1.0mol 树脂 GPH-65 (=1mol 羟基, 500g) 与 2mol 氯三甲基硅烷 (217g) 和 2mol 1-甲基咪唑 (164g) 反应并产生 SBN。

[0365] 实施例 A.1-A.6 和对比例 A.C7

[0366] 将环氧树脂和固化剂的混合物置于一次性金属烧杯中。加热该混合物并在相应温度下在 2000rpm 下混合 1 分钟。此后在相应温度下将促进剂直接添加到该混合物中并再在 2000rpm 下混合 1 分钟。固化剂与环氧树脂的比率为计算的化学计量 1:1。将该材料浇注到尺寸 36 · 24 · 0.5cm 的不锈钢模具中。该纯 (neat) 环氧组合物在 180℃ 下固化 90 分钟。将金属模具冷却到室温, 打开并且所得环氧树脂板按原样用于进一步的分析和性能试验。

[0367] 所用化合物和结果显示在表 1 中。

[0368] 表 1. 用硅氧烷改性的线性酚醛型硬化剂在 180℃ 下固化 90 分钟的环氧树脂在 10GHz 下的介电常数 (D_k) 和损耗角正切 (D_f)

实施例		A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	A.6	A.C7
环氧 树脂	DER332	100	100	50	50	50	50	100
	NC 300H			50				
	NC7000L				50			
	XD1000					50		
	GTR1800						50	
固化 剂	SBN	157	157	126	138	142	156	
	GPH 65							115.6
催化 剂	EMIM-DCA	1		1	1	1	1	1
	EMIM-Lactate		1					
介电 性能	D _k [23°C, 10GHz]	2.72	2.77	2.77	2.8	2.74	2.78	3.06
	D _f [23°C, 10GHz]	0.0072	0.0089	0.0082	0.008	0.0082	0.0092	0.0249
DSC	T _g (°C)	83.6	78.5	113.5	103.4	110.2	84.2	119

[0370] 实施例A.8至A.13和对比例A.C14和A.C15

[0371] 通过在搅拌器中在2000rpm下逐步混合组分(每步10分钟),制备包含环氧树脂、硅氧烷改性固化剂、二氧化硅填料、溶剂和催化剂的环氧树脂组合物。通过刮刀涂布,将该均匀环氧组合物作为100 μ m薄膜沉积在基底PET膜上。然后,该环氧树脂薄膜在140°C下固化2小时。固化的膜用于进一步的分析和性能试验。

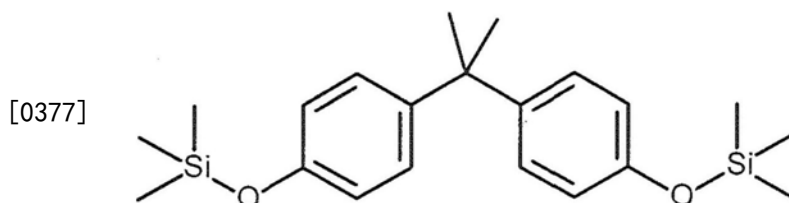
[0372] 所用化合物和结果显示在表2中。

[0373] 表2. 环氧树脂/二氧化硅填料固化薄膜在23°C和10GHz下的介电常数(D_k)和损耗角正切(D_f)和热性能(CTE和T_g)

组合物	A.8	A.9	A.10	A.11	A.12	A.13	A.C14	A.C15	
环氧树脂	DER332	100	50	50	50		42.5	42.5	100
	NC7000L		50						
	XD1000			50					
	GTR1800				50				
	1,4-丁二醇 二缩水甘 油醚					100			
	NC3000L						42.5	42.5	
	HP4700						15	15	
固化剂	SBN	152	135	130	154	269	133.5		
	SN485							58	
	LA7054							25.4	
	GPH 65								111.7
催化剂	EMIM-DC A	1	1	1	1	1	1	1	1
填料	SiO ₂ (wt%)	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%
溶剂	MEK	100	100	100	100	140	100	110	100
介电性能	D _k [23℃, 10GHz]	2.94	3.31	3.28	3.34	3.36	3.27	3.51	3.35
	D _f [23℃, 10GHz]	0.0058	0.0063	0.0065	0.0078	0.0073	0.0078	0.0107	0.0111
外观		良好	良好	良好	良好	良好	良好	脆	良好

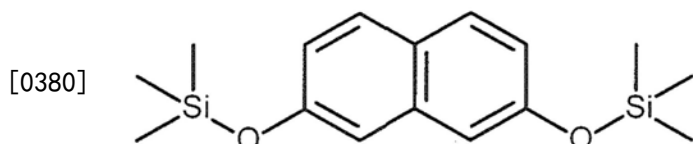
[0375] B. 单体型硅氧烷型固化剂

[0376] BPA-Si:



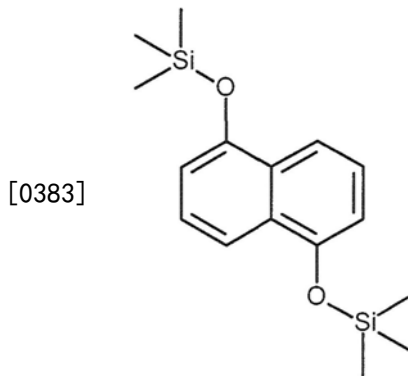
[0378] 使1.0mol双酚A(=1mol羟基, 228g)、2mol氯三甲基硅烷(217g)和2mol 1-甲基咪唑(164g)反应并产生PBA-Si。

[0379] 2,7-Naph-Si:



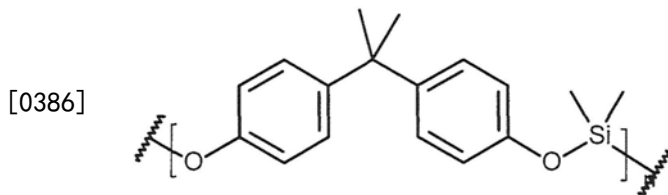
[0381] 使1.0mol 2,7-二羟基萘(=2mol羟基, 160g)、2mol氯三甲基硅烷(217g)和2mol 1-甲基咪唑(164g)反应并产生2,7-Naph-Si。

[0382] 1,5-Naph-Si:



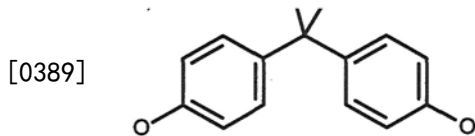
[0384] 使1.0mol 1,5-二羟基萘(=2mol羟基,160g)、2mol氯三甲基硅烷(217g)和2mol 1-甲基咪唑(164g)反应并产生1,5-Naph-Si。

[0385] Poly-PBA-Si:

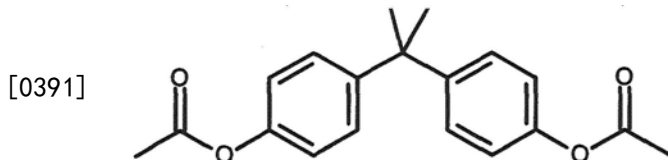


[0387] 将0.6mol双酚A(=0.6mol羟基,136.8g)、0.8mol二甲氧基-二甲基硅烷(96.2g)与作为催化剂的2.5g甲磺酸在110℃下加热2.5h并在125℃下加热5h,同时连续除去溶剂。然后在160℃和10毫巴下除去残留溶剂以产生Poly-PBA-Si。

[0388] BPA=双酚A(现有技术):



[0390] PADA=双酚A二乙酸酯(现有技术US 2011/120761 A):



[0392] 一般聚合程序(GPP)

[0393] 将树脂(a)和固化剂(b)的混合物置于一次性金属烧杯中。加热该混合物并在相应温度下在2000rpm下混合1分钟。此后在相应温度下将促进剂直接添加到该混合物中并再在2000rpm下混合1分钟。硬化剂与树脂的比率为1:1。将该材料浇注到尺寸36·24·0.5cm的不锈钢模具中。将填充的模具置于炉中并在180℃下固化90分钟。在固化后将模具冷却到室温,打开并取出所得环氧树脂板。该薄板按原样使用。

[0394] 实施例B.1:

[0395] 根据GPP,100份树脂(a)DER 332、107.5份硬化剂BPA-Si(b)和1份促进剂(c)EMIM-DCA在室温下混合,在室温下浇注到模具中并固化。

[0396] 实施例B2:

[0397] 根据GPP,100份树脂DER 332、107.5份硬化剂BPA-Si和1份促进剂Lupragen N700

在室温下混合,在室温下浇注到模具中并固化。

[0398] 对比例B3:

[0399] 根据GPP,100份树脂DER 332、65.9份硬化剂双酚A和1份促进剂EMIM-DCA在175℃下混合,在>150℃下浇注到模具中并固化。

[0400] 对比例B4:

[0401] 根据GPP,100份树脂DER 332、90.2份硬化剂双酚A二乙酸酯和1份促进剂EMIM-DCA在175℃下混合,在>150℃下浇注到模具中并固化。

[0402] 实施例B5:

[0403] 根据GPP,100份树脂DER 332、107.5份硬化剂BPA-Si和1份促进剂EMIM-DCA在室温下混合,在室温下浇注到模具中并固化。

[0404] 实施例B6:

[0405] 根据GPP,100份树脂MPPG、117,7份硬化剂BPA-Si和1份促进剂EMIM-DCA在室温下混合,在室温下浇注到模具中并固化。

[0406] 实施例B7:

[0407] 根据GPP,100份树脂DER332、87,9份硬化剂2,7-Naph-Si和1份促进剂EMIM-DCA在100℃下混合,在100℃下浇注到模具中并固化。

[0408] 实施例B8:

[0409] 根据GPP,100份树脂DER332、87,9份硬化剂1,5-Naph-Si和1份促进剂EMIM-DCA在100℃下混合,在100℃下浇注到模具中并固化。

[0410] 实施例B9:

[0411] 根据GPP,100份树脂DEN438、103,9份硬化剂BPA-Si和1份促进剂EMIM-DCA在130℃下混合,在130℃下浇注到模具中并固化。

[0412] 表3

[0413]

实施例	树脂	硬化剂	催化剂	D _k	D _f
B.1	DER332	BPA-Si	EMIM-DCA	2,66	0,0084
B.2	DER332	BPA-Si	DBU Lupragen N700	2,66	0,0090
B.C3	DER332	BPA	Emim-DCA	3,03	0,0264
B.C4	DER332	BPADA	Emim-DCA	2,83	0,0092
B.5	DER332	BPA-Si	EMIM-DCA	2,67	0,0086
B.6	MPPG	BPA-Si	EMIM-DCA	2,55	0,0146
B.7	DER332	2,7-Naph-Si	EMIM-DCA	2,70	0,0074
B.8	DER332	1,5-Naph-Si	EMIM-DCA	2,65	0,0076
B.9	DEN438	BPA-Si	EMIM-DCA	2,78	0,0092