



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103342876 A

(43) 申请公布日 2013. 10. 09

- (21) 申请号 201310203919. 6 *C08G 59/24* (2006. 01)
- (22) 申请日 2007. 04. 26 *B32B 27/38* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *H05K 1/03* (2006. 01)  
2006-125603 2006. 04. 28 JP
- (62) 分案原申请数据  
200780015194. 0 2007. 04. 26
- (71) 申请人 日立化成工业株式会社  
地址 日本东京都
- (72) 发明人 森田高示 高根泽伸 坂井和永  
近藤裕介
- (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 蒋亭
- (51) Int. Cl.  
*C08L 63/00* (2006. 01)  
*C08L 63/04* (2006. 01)  
*C08G 59/22* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书18页

### (54) 发明名称

树脂组合物、预渍体、层叠板及布线板

### (57) 摘要

本发明提供了低成本且低热膨胀的树脂组合物、预渍体、层叠板以及布线板。所述树脂组合物为制造层叠板所使用的树脂组合物,其特征在于,树脂组合物含有具有芳香环的绝缘性树脂,而且所述树脂组合物的固化后的通过  $T_g$  以上的剪切弹性模量求得的交联点间分子量为 300 ~ 1000,所述树脂组合物还含有:相对于树脂组合物的绝缘性树脂和固化剂的总量 100 重量份的含量为 250 重量份以下的无机填充材料。

1. 一种树脂组合物,其为制造层叠板所使用的树脂组合物,其特征在于,树脂组合物含有具有芳香环的绝缘性树脂,而且所述树脂组合物的固化后的通过 Tg 以上的剪切弹性模量求得的交联点间分子量为 300 ~ 1000,

所述树脂组合物还含有:相对于树脂组合物的绝缘性树脂和固化剂的总量 100 重量份的含量为 250 重量份以下的无机填充材料。

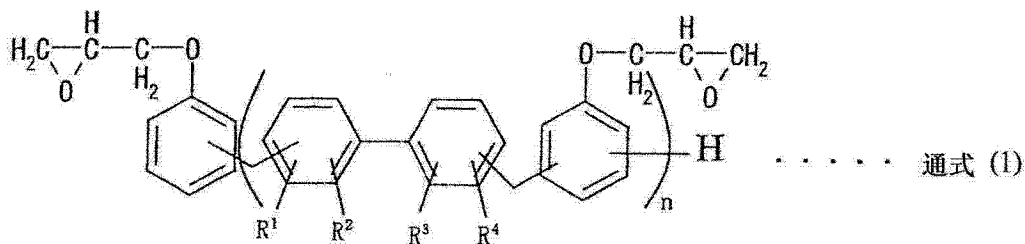
2. 如权利要求 1 所述的树脂组合物,其特征在于,所述具有芳香环的绝缘性树脂含有多环式化合物。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物,其特征在于,所述绝缘性树脂具有联苯结构、萘结构、蒽结构、及二氢蒽结构的任一种。

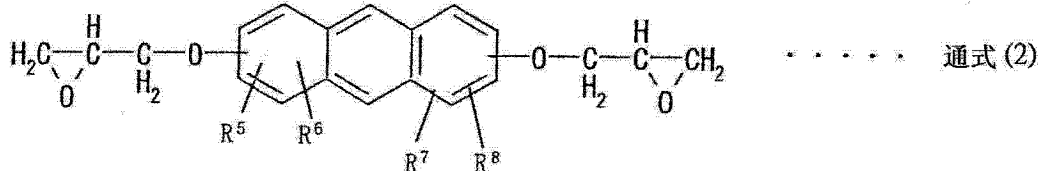
4. 如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,所述绝缘性树脂为环氧树脂。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,所述环氧树脂含有 1 个以上的结晶性环氧树脂。

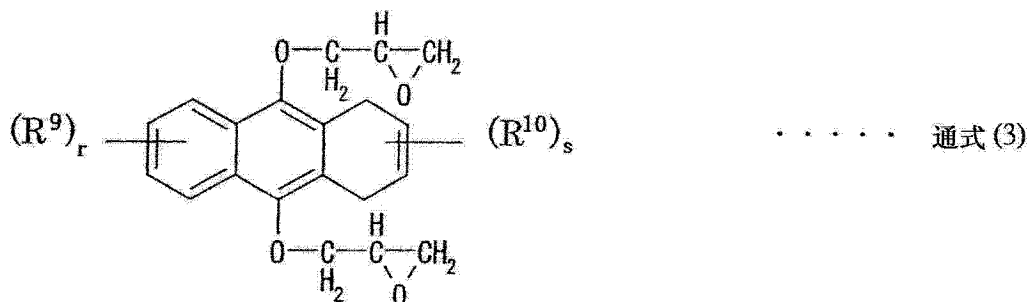
6. 如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,所述环氧树脂含有下述通式 (1) :



所示的联苯酚醛清漆型环氧树脂、通式 (2) :



所示的蒽型环氧树脂、通式 (3) :



所示的二氢蒽型环氧树脂的任一种以上,

通式 (1) 中, R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> 表示相同或相异的 C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> 基, m 表示 0 或 1 以上的整数, n 表示 1 以上的整数;通式 (2) 中, R<sup>5</sup> ~ R<sup>8</sup> 表示相同或相异的 C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub> 基, p 表示 0 或 1 以上的整数;通式 (3) 中, R<sup>9</sup> 表示相同或相异的 C<sub>t</sub>H<sub>2t+1</sub> 基, t 表示 0 或 1 以上的整数, r 表示 0 ~ 4 的整数, R<sup>10</sup> 表示相同或相异的 C<sub>u</sub>H<sub>2u+1</sub> 基, u 表示 0 或 1 以上的整数, s 表示 0 ~ 6 的整数。

7. 如权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,所述环氧树脂的固化剂

含有苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚 A 型酚醛清漆树脂、氨基三嗪酚醛清漆树脂、含有双马来酰亚胺的氨基三嗪酚醛清漆树脂、双氰胺、苯胍胺的任一种以上。

8. 一种预渍体,其特征在於,将权利要求 1~7 中任一项所述的树脂组合物涂布并含浸于基材,接着使其干燥而形成。

9. 如权利要求 8 所述的预渍体,其特征在於,所述基材为玻璃织布、玻璃无纺布、芳香族聚酰胺无纺布的任一种。

10. 权利要求 1~7 中任一项所述的树脂组合物向预浸体的应用,其特征在於,将权利要求 1~7 中任一项所述的树脂组合物涂布并含浸于基材,接着使其干燥而形成。

11. 如权利要求 10 所述的应用,其特征在於,所述基材为玻璃织布、玻璃无纺布、芳香族聚酰胺无纺布的任一种。

12. 一种层叠板,其特征在於,由经层叠成形的权利要求 8 或 9 所述的预渍体形成。

13. 权利要求 8 或 9 所述的预渍体向层叠板的应用,其特征在於,由经层叠成形的权利要求 8 或 9 所述的预渍体形成。

14. 一种布线板,其特征在於,对配置于权利要求 12 所述的层叠板的单面或双面的金属箔进行电路加工而得。

15. 权利要求 12 所述的层叠板向布线板的应用,其特征在於,对配置于权利要求 12 所述的层叠板的单面或双面的金属箔进行电路加工而得。

## 树脂组合物、预渍体、层叠板及布线板

[0001] 本申请是申请人日立化成工业株式会社于 2007 年 4 月 26 日提出的申请号为 200780015194.0 (PCT/JP2007/059022) 的名为“树脂组合物、预渍体、层叠板及布线板”的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及树脂组合物、预渍体、层叠板及布线板。

### 背景技术

[0003] 随着近年的电子机器小型化、高性能化的潮流,印刷布线板则被要求布线间距窄小化的高密度的布线。作为对应于高密度布线的半导体的实装方法,广泛使用倒装片 (flip chip) 连接方式,取代先前技术的引线键合 (wire bonding) 方式。倒装片连接方式,是藉由使用焊锡球取代配线,来连接布线板与半导体的方法。于互相对向的布线板与半导体之间配置焊锡球,加热整体后使焊锡返流 (reflow),连接布线板与半导体后实装。此方法是焊锡返流时需要将布线板加热至近 300°C,此时,用先前技术的树脂组合物作为材料所形成的布线板,会有布线板热收缩,连接布线板与半导体的焊锡球产生大的应力,而引起配线的连接不良的情况。

[0004] [专利文献 1] 日本特开 2004-182851 号公报

[0005] [专利文献 2] 日本特许第 2740990 号公报

[0006] [专利文献 3] 日本特开 2000-243864 号公报

[0007] [专利文献 4] 日本特开 2000-114727 号公报

### 发明内容

[0008] 以上述的状况为背景,要求低热膨胀率的层叠板,先前技术一般使用以环氧树脂作为主剂的树脂组合物与玻璃织布经固化、一体成形后作为层叠板,环氧树脂虽然绝缘性或耐热性、成本等的平衡性优异,但因为热膨胀率大,故一般以添加二氧化硅等的无机填充材料来抑制热膨胀 (参考专利文献 1),虽然藉由以高比率填充无机填充材料,可试图得到更低的低热膨胀率,但已知增加填充量会引起因为吸湿所造成的绝缘信赖性的降低或树脂-电路层的密合不足、加压成形不良。因此,在多层布线板的用途中,无机填充材料的高填充有限度。

[0009] 此外,藉由树脂的选择或改良,试图达成低热膨胀,例如具有芳香环的环氧树脂的习知例子,有使用具有 2 官能的萘骨架、或联苯骨架的环氧树脂的低膨胀性加压成形用树脂组合物 (专利文献 2),但其掺合 80 ~ 92.5 vol% 的填充材料。此外,先前技术的布线板用的树脂组合物的低热膨胀率化一般如专利文献 3、及 4 所述时会提高交联密度即减少本申请案的交联点间分子量、提高 Tg 并降低热膨胀率的方法。但是,提高交联密度即减少交联点间分子量是指缩短官能基间的分子链,但从反应性或树脂强度等观点来看,将分子链缩短至一定以上是不可能的。因此,通过提高交联密度的手法的低热膨胀率化是有限度的。

[0010] 作为热膨胀小的树脂,已广为人知的有聚酰亚胺,但会有因为成形需要高温而成本变高的问题,此外,因为膜状形态,故适合作为挠性基板用的材料,但从另一方面而言,就不适用于要求刚性的多层布线板用途。

[0011] 本发明目的在于提供低成本且低热膨胀的树脂组合物、预渍体、层叠板及布线板。

[0012] 本发明有以下方面。

[0013] 一种树脂组合物,其为制造层叠板所使用的树脂组合物,其特征在于,树脂组合物含有具有芳香环的绝缘性树脂,而且所述树脂组合物的固化后的通过 Tg 以上的剪切弹性模量求得的交联点间分子量为 300 ~ 1000,所述树脂组合物还含有:相对于树脂组合物的绝缘性树脂和固化剂的总量 100 重量份的含量为 250 重量份以下的无机填充材料。

[0014] 树脂组合物,其中,该具有芳香环的绝缘性树脂含有多环式化合物。

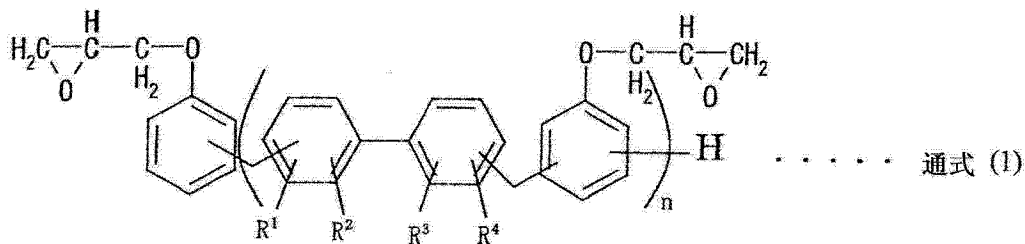
[0015] 树脂组合物,其中,该绝缘性树脂具有联苯结构、萘结构、蒽结构、及二氢蒽结构的任一种。

[0016] 树脂组合物,其中,该绝缘性树脂为环氧树脂。

[0017] 树脂组合物,其中,该环氧树脂含有 1 个以上的结晶性环氧树脂。

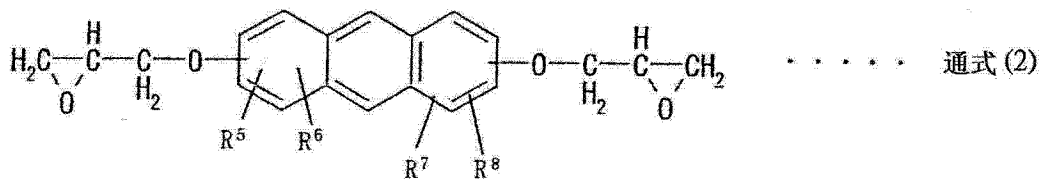
[0018] 树脂组合物,其中,该环氧树脂系含有下述通式 (1) :

[0019]



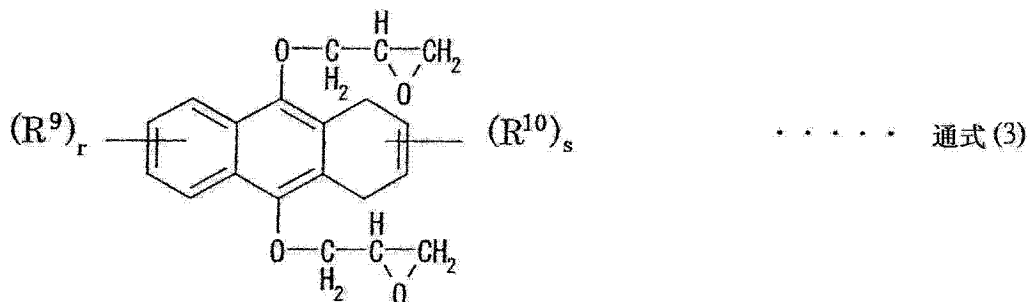
[0020] (式中,  $R^1 \sim R^4$  表示相同或相异的  $C_mH_{2m+1}$  基,此处  $m$  表示 0 或 1 以上的整数,  $n$  表示 0 或 1 以上的整数) 的联苯酚醛清漆型环氧树脂、通式 (2) :

[0021]



[0022] (式中,  $R^5 \sim R^8$  表示相同或相异的  $C_pH_{2p+1}$  基,此处  $p$  表示 0 或 1 以上的整数) 的蒽型环氧树脂、通式 (3) :

[0023]



[0024] (式中,  $R^9$  表示相同或相异的  $C_tH_{2t+1}$  基 (此处  $t$  表示 0 或 1 以上的整数),  $r$  表示

0 ~ 4 的整数,  $R^{10}$  表示相同或相异的  $C_uH_{2u+1}$  基 (此处  $u$  表示 0 或 1 以上的整数),  $s$  表示 0 ~ 6 的整数) 的二氢蒎型环氧树脂的任一种以上。

[0025] 树脂组合物, 其中, 该环氧树脂的固化剂含有苯酚酚醛清漆树脂 (phenol novolac resin)、甲酚酚醛清漆树脂 (cresol novolac resin)、双酚 A 型酚醛清漆树脂 (bisphenol A novolac resin)、氨基三嗪酚醛清漆树脂 (aminotriazine novolac resin)、含有双马来酰亚胺的氨基三嗪酚醛清漆树脂、双氰胺、苯胍胺的任一种以上。

[0026] 一种预渍体, 其中, 将上述的树脂组合物涂布并含浸于基材, 接着使其干燥而形成。

[0027] 预渍体, 其中, 该基材为玻璃织布、玻璃无纺布、芳香族聚酰胺无纺布的任一种。

[0028] 所述的树脂组合物向预浸体的应用, 其特征在于, 将所述的树脂组合物涂布并含浸于基材, 接着使其干燥而形成。

[0029] 一种层叠板, 其中, 将本发明的预渍体层叠成形后而形成。

[0030] 所述的预渍体向层叠板的应用, 其特征在于, 由经层叠成形的预渍体形成。

[0031] 一种布线板, 其中, 将本发明的层叠板进行电路加工而成。

[0032] 所述的层叠板向布线板的应用, 其特征在于, 对配置于所述的层叠板的单面或双面的金属箔进行电路加工而得。

[0033] 因为并非如先前技术那样提高交联密度, 而是藉由调整树脂组成使具有芳香环的树脂组合物的交联点间分子量成为 300 ~ 1000, 成为适当的交联密度, 从而可提供低成本且低热膨胀率的树脂组合物、预渍体、层叠板及布线板。

## 具体实施方式

[0034] 本发明者等进行了研究, 结果意外发现了如先前技术那样提高交联密度即减少本申请案的交联点间的分子量的手法, 并不适合用于热膨胀率的降低。进行进一步精心的研究, 结果意外发现使树脂组成适当化以使具有芳香环的树脂组合物的交联密度换算为交联点间分子量后成为 300 ~ 1000 的范围时, 对热膨胀率的降低具有优良的效果。本发明的树脂组合物, 是用于层叠板的制造, 包括含有芳香环的绝缘性树脂。对于本发明所使用的具有芳香环的绝缘性树脂而言, 在制造层叠板后的阶段, 由  $T_g$  以上的剪切弹性模量所得到的交联点间分子量为 300 ~ 1000。藉由使绝缘性树脂的交联点间分子量成为 300 ~ 1000, 可强烈的表现出芳香环彼此间的相互作用, 可得到热膨胀率低的树脂组合物与多层布线板材料 (预渍体、层叠板), 此外, 交联点间分子量为 300 以下时, 掺合具有芳香环的官能基数少的材料 (不包含单官能的材料) 后可使交联点间分子量成为 300 以上。另外, 掺合官能基当量大的材料也有效。此时, 芳香环含有多环式化合物为佳, 具有联苯结构、萘结构、蒎结构、及二氢蒎结构的任一种更佳。另一方面, 交联点间分子量为 1000 以上时, 掺合具有芳香族环的官能基数多的材料, 可使交联点分子量成为 1000 以下。此外, 掺合官能基当量少的材料亦有效, 此时芳香环也优选含有上述多环式化合物。再者, 制造层叠板后的阶段是指, 例如层叠板制造时或使用层叠板制造多层布线板等时的进行热步骤之后。另外, 绝缘性树脂的剪切弹性模量一般通过动态粘弹性装置来测量。

[0035] 此处, 由用动态粘弹性装置进行测量而得  $T_g$  以上的剪切弹性模量所得到的交联点间分子量是指, 例如化学同人社 (股) 所发行的“高分子と複合材料の力学的性質 (高分

子与复合材料的力学的性质)”(作者:L. E. Nielsen、译者:小野木重治)中所记载,由其本文中的记载可求得交联点间分子量。即,

[0036] 是利用  $\log G \approx 7.0 + 293\rho/Mc$  ( $G$ :剪切弹性模量、 $\rho$ :材料的密度、 $Mc$ :交联点间分子量)…式(1)

[0037] 与实验结果极为一致的经验式而计算。本式中,剪切弹性模量的单位使用 dyn。

[0038] 另外,式(1)中的 $G$ (剪切弹性模量),一般是将动态粘弹性装置所计算得到的贮藏弹性模量 $E$ 的 $T_g$ 以上的值通过下述式(2)的变换式求得。

[0039]  $E = 2G(1 + \sigma)$  ( $\sigma$ :泊松比)…式(2)

[0040] 动态粘弹性测量装置,一般是藉由强制振动非共振法对试料在拉伸、压缩、弯曲或剪切方向上加入正弦波振动或合成波振动后测量动态粘弹性。市售产品有 UBM 公司(股)制的 Rheosol-E-4000。测量方法是对于恒温槽中的试料施加被设定在正弦波或合成波振动的频率与振幅,用检测器捕捉此时所产生的应力应答,可由测量演算式计算得到贮藏弹性模量等。

[0041] 具有芳香环的绝缘性树脂的由通过上述的测量装置而得  $T_g$  以上的剪切弹性模量所得到的交联点间分子量为 300 ~ 1000,优选为 310 ~ 900,更优选为 310 ~ 800。交联点间分子量未达 300,则芳香环的相互作用弱而热膨胀率的降低效果小。另一方面,交联点间分子量大于 1000,则虽然芳香环的相互作用可表现出来,但交联密度降低而热膨胀率的降低效果变小。

[0042] 本发明所用的绝缘性树脂,只要具有芳香环即可,并没特别的限制,但在多层布线板用途中,较适合使用在绝缘性或吸湿性方面优异的环氧树脂。所使用的环氧树脂,只要为分子内具有 2 个以上的环氧基的化合物即可,并没有特别的限制,列举例如萘型环氧树脂(特别是 2 官能萘型环氧树脂)、蒽型环氧树脂、二氢蒽型环氧树脂、联苯型环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂等。此等中,结晶性环氧树脂是结晶性强的环氧树脂,在熔点以下的温度,则具有高分子链为规则地配列的性质,虽为固形树脂,却在熔融时变成与液状树脂相当的低粘度的热固化性的环氧树脂。结晶性环氧树脂,可列举萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、二氢蒽型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂及联苯型环氧树脂等,此等在增强芳香环的相互作用方面较适合被使用,此等的化合物可为任何分子量的化合物,可并用任何几种的种类。

[0043] 本发明的树脂组合物中使用环氧树脂时,含有固化剂为佳,固化剂只要对环氧树脂具有固化作用即可,并没有特别的限制,可列举各种胺类、酸酐类、酚醛清漆树脂类等。其中特别以苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、双酚 A 型酚醛清漆树脂、氨基三嗪酚醛清漆树脂、含有双马来酰亚胺的氨基三嗪酚醛清漆树脂、双氰胺、苯胍胺为佳,可单独使用或使用二种以上。

[0044] 此外,本发明的树脂组合物,可含有固化促进剂,固化促进剂只要具有固化促进作用即可,并没有特别限制,但使用环氧树脂时,可列举具有潜在性的各种咪唑或咪唑衍生物、 $BF_3$  胺络合物、三苯基磷、1,8-二氮杂双环-(5.4.0)十一碳烯-7、溴化乙基三苯基磷、氯化四甲基铵等,特别是以咪唑或咪唑衍生物为佳。

[0045] 此外,为了混合本发明的树脂组合物,添加溶剂为佳,溶剂只要是具有溶解、混合

绝缘性树脂以及使其固化的固化剂等的性质即可,并没有特别的限制。溶剂是以丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、乙醇、乙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、环己酮、环戊酮等,因为对树脂组合物的溶解性优异,且沸点比较低,而较佳。此等溶剂的掺含量,只要可溶解绝缘性树脂,可为任何掺含量,但相对于绝缘性树脂与固化剂的总量 100 重量份,以 20 ~ 300 重量份的范围为佳,30 ~ 200 重量份的范围为更佳,此外,上述溶剂亦可组合使用。

[0046] 树脂组合物中可掺合无机填充材料,无机填充材料可使用二氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、碳酸钙、粘土、滑石、氮化硅、氮化硼、氧化钛、钛酸钡、钛酸铅、钛酸锶等。此无机填充材料的掺含量,相对于本发明的树脂组合物的绝缘性树脂与固化剂的总量 100 重量份而言,以 300 重量份以下为佳,而 250 重量份以下由于可使本发明的多层布线板用材料(预渍体、层叠板)均匀且得到优良的操作性,因此更佳。掺合无机填充材料时,为了使其均匀地分散,使用研磨机、均化器等为有效的作法。

[0047] 本发明的树脂组合物中可以在本发明目的范围内再含有添加剂,添加剂可使用各种硅烷偶合剂、消泡剂。此掺含量,相对于绝缘性树脂与固化剂的总量 100 重量份而言,5 重量份以下为佳,而使其为 3 重量份以下,在维持树脂组合物的特性上更佳。

[0048] 此外,因为无机填充材料的弹性模量的影响,树脂组合物的弹性模量变大,因此,一般绝缘性树脂中添加无机填充材料时的交联点间分子量看起来比绝缘性树脂单独的交联点间分子量的值小,因此,优选在去除无机填充材料的状态下测量弹性模量,计算交联点间分子量,但无法去除无机填充材料时,使用式(3)进行弹性模量的修正,使用上述式(1)及式(2)所计算的交联点间分子量可用作本发明的交联点间分子量。使用式(3)的弹性模量的修正,必须使用 Pa 作为弹性模量的单位进行,用式(1)修正为 dyn,式(2)的泊松比及比重使用仅为树脂时的值。实际上,无法测量时,以泊松比 0.5、比重 1.2 代入计算出。

[0049]  $E_b = E_a - (0.065 \times V_f \times V_f + 0.023 \times V_f + 0.001) \times V_f \times E_f / 8 \dots$  式(3)

[0050] ( $V_f$ :无机填充材料的体积分率、 $E_a$ :掺合无机填充材料状态下的贮藏弹性模量、 $E_b$ :经修正的贮藏弹性模量、 $E_f$ :无机填充材料的弹性模量)

[0051] 本发明的预渍体是通过在基材上涂布上述的树脂组合物并干燥后而得。此外本发明的层叠板是由将预渍体进行层叠后而得。层叠成形条件没有特别地限定,另外层叠成形时也可以配置金属箔而成为镀金属层叠板。本发明的布线板是通过在上述层叠板施以一般的电路加工后而得到。

[0052] 基材只要是可以使树脂组合物含浸后,热固化、一体化的即可,较适合使用玻璃纺布、玻璃无纺布、芳香族聚酰胺无纺布,例如可使用合成纤维的无纺布、或织布、纸等。此外,使树脂组合物与基材热固化、一体化时,因为基材的弹性模量的影响,树脂组合物的弹性模量变大,看起来比绝缘性树脂单独的交联点间分子量的值小。因此,优选由从基材分离的树脂单独的弹性模量计算交联点间分子量,但无法与基材分离时,使用式(4)可进行在与基材一体化的状态下所测量的弹性模量的修正,使用经修正的贮藏弹性模量后,用式(1)、式(2)计算出的交联点间分子量可适合作为本发明的交联点间分子量,式(2)的泊松比及比重必须使用仅为树脂时的值。实际上,无法测量时,以泊松比 0.5、比重 1.2 代入计算出。

[0053]  $E_a = 0.11 \times E_b - 6.25 \times 10^8 \dots$  式(4)

[0054] ( $E_a$ :修正后的贮藏弹性模量、 $E_b$ :与基材一体化状态下的贮藏弹性模量)再者,掺

合无机填充材料时,必须将式(4)所计算的弹性模量用上述的式(3)再进行弹性模量的修正。

[0055] 实施例

[0056] 以下,基于实施例详细说明本发明,但本发明并不限于实施例所列示的方式。

[0057] 实施例 1

[0058] 制作下述组成的绝缘性树脂清漆,此时的相对于环氧的热固化剂的当量为 1.0 当量,将此绝缘性树脂清漆涂布在 PET 膜上,使其以 120℃干燥 10 分钟,成为半固化状态,制作膜厚  $70 \pm 5 \mu\text{m}$  的附有绝缘性树脂的膜。从附有绝缘性树脂的膜采集半固化树脂后制成粉末,由半固化树脂的粉末,依下述顺序制作树脂板。配置挖空有 50mm 见方的氟树脂片作为树脂板的模具,向其中加入树脂粉,作为间隔件及脱模片,于其上下配置铜箔后,以 175℃、90 分钟、2.5MPa 的加压条件使其固化。然后蚀刻去除铜箔,将树脂板从氟树脂片剥离,制作厚度 0.2mm 的热膨胀率·弹性模量测量用树脂板。

[0059] • 2 官能羰基型环氧树脂 :HP-4032D :100g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0060] • 氨基三嗪酚醛清漆树脂 :LA-3018 :52.9g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0061] • 固化促进剂 :1- 氰基乙基 -2- 苯基咪唑 :2PZ-CN :0.5g(商品名,四国化成工业股份有限公司制)

[0062] • 溶剂 :甲基乙基酮 :250g

[0063] 实施例 2

[0064] 除了将环氧树脂换成二氢蒽型环氧树脂 :YX-8800(商品名、日本环氧树脂股份有限公司制)100g,及将固化剂的氨基三嗪酚醛清漆树脂 LA-3018 由 52.9g 变更为 39.8g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0065] 实施例 3

[0066] 除了将环氧树脂换成联苯酚醛清漆型环氧树脂 :NC-3000-H(商品名、日本化药股份有限公司制)100g,及将固化剂的氨基三嗪酚醛清漆树脂 LA-3018 变更为 24.9g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0067] 实施例 4

[0068] 除了在实施例 1 的组成中加入二氧化硅 :S0-G1((商品名、股份有限公司 Admatechs 制、平均粒径  $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ ) 187.5g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0069] 实施例 5

[0070] (1) 玻璃织布含浸用树脂的制作

[0071] 制作以下所示的组成的玻璃织布含浸用树脂清漆。

[0072] • 2 官能羰基型环氧树脂 :HP-4032D :100g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0073] • 氨基三嗪酚醛清漆树脂 :LA-3018 :52.9g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0074] • 固化促进剂 :2PZ-CN :0.5g(商品名、四国化成工业股份有限公司制)

[0075] • 二氧化硅 :S0-G1 :187.5g((商品名、股份有限公司 Admatechs 制、平均粒径 0.2 ~ 0.4  $\mu\text{m}$ )

[0076] • 溶剂 :甲基乙基酮 :400g

[0077] (2) 热膨胀率测量基板的制作

[0078] 将(1)所制作的玻璃织布含浸用树脂清漆,含浸厚度为 0.2mm 的玻璃织布(坪量 210g/m<sup>2</sup>),以 160°C 加热 3 分钟后得到半固化(B 等级状态)的预渍体。重叠 4 片此预渍体,于其两侧叠上作为金属箔的厚度 18  $\mu\text{m}$  的商品名 F2-WS 铜箔(Rz :2.0  $\mu\text{m}$ 、Ra :0.3  $\mu\text{m}$ ),以 175°C、90 分钟、2.5MPa 的加压条件制作两面覆铜层叠板。将此覆铜层叠板以 40°C -20 分钟的条件浸渍于过硫酸铵 150g/l 的水溶液中蚀刻去除铜箔,得到热膨胀率、弹性模量测量用基板。

[0079] 实施例 6

[0080] 除了作为环氧树脂的二氢蒎型环氧树脂 :YX-8800(商品名、日本环氧树脂股份有限公司制)为 100g、联苯酚醛清漆型环氧树脂 :NC-3000-H(商品名、日本化药股份有限公司制)为 65.8g、甲酚酚醛清漆树脂 :KA-1165(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)为 84.5g、丙二醇单甲基醚中溶解 2 重量%的双氰胺(关东化学股份有限公司制)经由双氰胺换算为 1.66g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0081] 实施例 7

[0082] 除了作为环氧树脂的二氢蒎型环氧树脂 :YX-8800(商品名、日本环氧树脂股份有限公司制)为 100g、联苯酚醛清漆型环氧树脂 :NC-3000-H(商品名、日本化药股份有限公司制)为 65.8g、甲酚酚醛清漆树脂 :KA-1165(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)为 75.1g、苯胍胺(关东化学股份有限公司制)为 9.9g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0083] 实施例 8

[0084] 除了作为环氧树脂的 2 官能萘型环氧树脂 :HP-4032D(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)为 100g、含有双马来酰亚胺的氨基三嗪酚醛清漆树脂 :IZ-9872(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)为 478g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0085] 实施例 9

[0086] 除了作为环氧树脂的二氢蒎型环氧树脂 :YX-8800(商品名、日本环氧树脂股份有限公司制)为 100g、苯酚酚醛清漆型环氧树脂 :N-770(商品名、大日本油墨化学股份有限公司制)为 44.8g、LA-3018 变更为 59.6g,还加入二氧化硅 :S0-G1(商品名、股份有限公司 Admatechs 制、平均粒径 0.2 ~ 0.4  $\mu\text{m}$ ) 249.8g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0087] 实施例 10

[0088] 除了作为环氧树脂的二氢蒎型环氧树脂 :YX-8800(商品名、日本环氧树脂股份有限公司制)为 100g、苯酚酚醛清漆型环氧树脂 :N-740(商品名、大日本油墨化学股份有限公司制)为 42.6g、作为固化剂 LA-3018 变更为 59.6g,还加入二氧化硅 :S0-G1(商品名、股份有限公司 Admatechs 制、平均粒径 0.2 ~ 0.4  $\mu\text{m}$ ) 247.1g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

**[0089] 实施例 11**

[0090] 除了将作为环氧树脂的二氢蒽型环氧树脂 :YX-8800(商品名、日本环氧树脂股份有限公司制)为 100g、双酚 A 型环氧树脂 :N-865(商品名、大日本油墨化学股份有限公司制)为 49.5g、作为固化剂的 LA-3018 变更为 59.6g,还加入二氧化硅 :S0-G1(商品名、股份有限公司 Admatechs 制、平均粒径 0.2 ~ 0.4 μm)255.6g 以外,与实施例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

**[0091] 实施例 12**

[0092] 除了作为环氧树脂的二氢蒽型环氧树脂 :YX-8800(商品名、日本环氧树脂股份有限公司制)100g、及联苯酚醛清漆型环氧树脂 :NC-3000-H(商品名、日本化药股份有限公司制)65.8g、作为固化剂的甲酚酚醛清漆树脂 :KA-1165(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)为 84.5g,及使丙二醇单甲基醚中溶解 2 重量%的双氰胺(关东化学股份有限公司制)经由双氰胺换算为 1.66g,使二氧化硅 :S0-G1(商品名、股份有限公司 Admatechs 制、平均粒径 0.2 ~ 0.4 μm)为 308.0g 以外,与实施例 5 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用基板。

**[0093] 比较例 1**

[0094] 制作下述组成的绝缘性树脂清漆,此时的相对于环氧的热固化剂的当量为 1.0 当量,将此绝缘性树脂清漆涂布在 PET 膜上,使其以 120℃干燥 10 分钟后,制作膜厚 70±5 μm 的附有绝缘性树脂的膜,从附有绝缘性树脂的膜采集半固化树脂后制成粉末,由半固化树脂的粉末,依下述顺序制作树脂板。配置挖空 50mm 见方的氟树脂片作为树脂板的模具,向其中加入树脂粉,作为间隔件及脱模片,于其上下配置铜箔后,以 175℃、90 分钟、2.5MPa 的加压条件使其固化,然后蚀刻去除铜箔,树脂板从氟树脂片剥离后,制作厚度 0.2mm 的热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0095] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂 :N-770 :100g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0096] • 苯酚酚醛清漆树脂 :HP-850 :53.3g(商品名、日立化成工业股份有限公司制)

[0097] • 双氰胺 :0.13g(商品名、关东化学股份有限公司制)

[0098] • 固化促进剂 :2PZ-CN :0.5g(商品名、四国化成工业股份有限公司制)

[0099] • 溶剂 :甲基乙基酮' 250g

**[0100] 比较例 2**

[0101] 除了作为环氧树脂的 4 官能萘型环氧树脂 :HP-4700(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)为 100g,作为固化剂的氨基三嗪酚醛清漆树脂 LA-3018(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)为 43.4g 以外,与比较例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

**[0102] 比较例 3**

[0103] (HP-4032 反应物的制作)

[0104] 于具备温度计、冷却管、搅拌装置的 1 公升的 4 颈的可分离的烧瓶中,投入下述的组成 1,以 100℃使其反应 2 小时。冷却至室温(25℃)为止,投入下述的组成 2 后制作绝缘性树脂清漆。将此绝缘性清漆涂布于 PET 片上,使其以 160℃干燥 10 分钟,制作膜厚 70±5 μm 的附有绝缘性树脂的膜,从附有绝缘性树脂的膜采集半固化的树脂后制成粉末,由半固化

树脂的粉末,依下述顺序制作树脂板。配置挖空 50mm 见方的氟树脂片作为树脂板的模具,于其中加入树脂粉,作为间隔件及脱模片,于其上下配置铜箔后,以 175℃、90 分钟、2.5MPa 的加压条件使其固化。然后蚀刻去除铜箔,树脂板从氟树脂片剥离后,制作厚度 0.2mm 的热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0105] “组成 1”

[0106] • 2 官能萘型环氧树脂 :HP-4032D :83.2g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0107] • 双酚 A :69.8g(试剂、关东化学股份有限公司制)

[0108] • 固化促进剂 :2PZ-CN :0.4g(商品名、四国化成工业股份有限公司制)

[0109] “组成 2”

[0110] • 2 官能萘型环氧树脂 :HP-4032D :100g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0111] • 氨基三嗪酚醛清漆树脂 :LA-3018 :52.9g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0112] • 固化促进剂 :2PZ-CN :0.5g(商品名、四国化成工业股份有限公司制)

[0113] • 溶剂 :环己酮 :250g

[0114] 比较例 4

[0115] 除了加入二氧化硅 :S0-G1(商品名、股份有限公司 Admatechs 制、平均粒径 0.2 ~ 0.4 μm) 188.2g 以外,与比较例 1 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0116] 比较例 5

[0117] (1) 玻璃织布含浸用树脂的制作

[0118] 制作以下所示的组成的玻璃织布含浸用树脂清漆。

[0119] • 苯酚酚醛清漆型环氧树脂 :N-770 :100g(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)

[0120] • 苯酚酚醛清漆树脂 :HP-850 :53.3g(商品名、日本化成工业股份有限公司制)

[0121] • 双氰胺 :0.13g(商品名、关东化学股份有限公司制)

[0122] • 固化促进剂 :2PZ-CN :0.5g(商品名、四国化成工业股份有限公司制)

[0123] • 二氧化硅 :S0-G1 :188.2g(商品名、股份有限公司 Admatechs 制、平均粒径 0.2 ~ 0.4 μm)

[0124] • 溶剂 :甲基乙基酮 :400g

[0125] (2) 热膨胀率测量基板的制作

[0126] 将 (1) 所制作的玻璃织布含浸用树脂清漆,含浸于厚度为 0.2mm 的玻璃织布(坪量 210g/m<sup>2</sup>),以 160℃ 加热 3 分钟后得到半固化(B 等级状态)的预渍体。重叠 4 片此预渍体,于其两侧叠上厚度 18 μm 的商品名 F2-WS 铜箔(Rz :2.0 μm、Ra :0.3 μm),以 175℃、90 分钟、2.5MPa 的加压条件制作两面覆铜层叠板。将此覆铜层叠板以 40℃ -20 分钟的条件浸渍于过硫酸铵 150g/l 的水溶液中后蚀刻去除铜箔,得到热膨胀率、弹性模量测量用基板。

[0127] 比较例 6

[0128] 除了将二氧化硅 S0-G1 掺含量改为 282.3g 以外,与比较例 5 同样操作得到热膨胀率、弹性模量测量用基板。

[0129] 比较例 7

[0130] 除了将二氧化硅 S0-G1 掺含量改为 422.0g 以外,与比较例 5 同样操作制作试样,但冲压成形性差,而无法制作试样。

[0131] 比较例 8

[0132] 除了使作为环氧树脂的 2 官能基萘型环氧树脂:HP-4032D(商品名、大日本油墨化学工业股份有限公司制)为 100g、作为固化剂的双酚 A(关东化学股份有限公司制)为 83.8g,不添加双氰胺以外,与比较例 1 同样操作制作试样,但于 T<sub>g</sub> 以上则测量装置的荷重会使试样被拉伸,而无法测量 T<sub>g</sub> 以上的贮藏弹性模量。

[0133] 比较例 9

[0134] 除了作为固化剂的三苯酚甲烷:MEH-7500(商品名、明和化成股份有限公司制)为 58.6g 以外,与比较例 2 同样操作,得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0135] 比较例 10

[0136] 除了作为环氧树脂的二氢蒽型环氧树脂:YX-8800(商品名、日本环氧树脂股份有限公司制)为 100g,作为固化剂的双酚 A(关东化学股份有限公司制)为 63.0g 以外,与比较例 1 同样操作制作试样,但于 T<sub>g</sub> 以上则测量装置的荷重会使试样被拉伸,而无法测量 T<sub>g</sub> 以上的贮藏弹性模量。

[0137] 比较例 11

[0138] 除了作为环氧树脂的萘酚醛清漆型环氧树脂:NC-7000L(商品名、日本化药股份有限公司制)为 100g,作为固化剂的苯酚酚醛清漆树脂:HP-850(商品名、日立化成工业股份有限公司制)45.5g 以外,与比较例 1 同样操作,得到热膨胀率、弹性模量测量用树脂板。

[0139] [热膨胀率的测量]

[0140] 从实施例 1~4、6~11、比较例 1~4、8~11 的去除铜箔的热膨胀率、弹性模量测量用树脂板,切割出 4×20mm 的试验片,使用 TA 仪器股份有限公司制 TMA 试验装置(TMA-2940),以升温 10°C/min、拉伸法,测量未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率。从实施例 5、12、比较例 5~7 的去除铜箔的热膨胀率、弹性模量测量用基板,切割出 5mm 见方的试验片,使用 TA 仪器股份有限公司制 TMA 试验装置(TMA-2940),以升温 10°C/min、压缩法,测量未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率。

[0141] [贮藏弹性模量的测量]

[0142] 从去除铜箔的热膨胀率、弹性模量测量用树脂板和热膨胀率、弹性模量测量用基板,切割出 5×30mm 的试验片,使用动态粘弹性测量装置(股份有限公司 UBM 制 E-4000),以升温 5°C/min、自动静荷重的条件,测量贮藏弹性模量。

[0143] [玻璃织布含浸时的操作性(粉掉落)]

[0144] 将所制作的预渍体用切割刀切断,以目测观察其粉掉落状态。

[0145] 将实施例所制作的热膨胀率、弹性模量测量用树脂板(含有树脂,不含无机填充剂、玻璃织布)的长度方向的贮藏弹性模量、未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率的测量结果列示于表 1、3。

[0146] 此外,将实施例所制作的热膨胀率、弹性模量测量用基板(含有树脂、与无机填充剂及/或玻璃织布)的面方向的贮藏弹性模量、未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率的测量结果也一并列示于表 1、3。

[0147] 另一方面,将比较例所制作的热膨胀率、弹性模量测量用树脂板的长度方向的贮

藏弹性模量、未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率的测量结果列示于表 2、4。

[0148] 此外,将比较例所制作的热膨胀率、弹性模量测量用基板的面方向的贮藏弹性模量、未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率的测量结果也一并列示于表 2、4。

[0149] 材料的比重,对于实施例 1~3、6~8、比较例 1~3、8~11 为 1.2,实施例 4、9~11、比较例 4 的材料的比重为 1.6,实施例 5、12、比较例 5、6 的材料的比重为 2.0,比较例 7 的材料的比重为 2.2。交联点间分子量的修正将二氧化硅的贮藏弹性模量为 80GPa 进行的贮藏弹性模量的修正,以材料的比重为 1.2 算出交联点间分子量。此外,泊松比皆为 0.5。

[0150] 可知,相对于树脂板的实施例 1~3 及 6~8 的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率为 55~64ppm/°C,比较例 1~3 及 8~11 的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率为 68~87ppm/°C,显示出最小为 4ppm/°C 而最大为 32ppm/°C 的低的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率。此处,比较例 8 及 10 在 T<sub>g</sub> 以上的情况,会由于测量装置的荷重而试样被拉伸,因此无法测量 T<sub>g</sub> 以上的贮藏弹性模量。此时,实施例 1~3 及 6~8 的交联点间分子量为请求范围的 300~1000 的范围,但比较例 1~3 及 9、11 的交联点间分子量为 250 以下,交联密度高,芳香环的相互作用无法充分表现,热膨胀率无法下降。

[0151] 此外,向实施例 1 中掺入了使用与实施例 1 相同的环氧树脂的反应物、使交联点间分子量为 3860 的比较例 3 的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率为 68ppm/°C。由此可知,仅掺入具有芳香环的绝缘性树脂时,不可能通过芳香环彼此的相互作用而使未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率降低,而通过将本发明的交联点间分子量定在 300~1000 的范围内来设定树脂组成,对于因芳香环彼此的相互作用产生的低热膨胀率化而言很重要。

[0152] 实施例 4、9~11 与比较例 4 掺入了二氧化硅作为无机的填充剂,实施例 4、9~11 的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率为 34~36ppm/°C,而比较例 4 为 40ppm/°C。此时的修正后的交联点间分子量,相对于实施例 4 为 458、实施例 9 为 320、实施例 10 为 564、实施例 11 为 365 而言,比较例 4 为 235。可知,与实施例 1~3 的绝缘性树脂同样,实施例 4、9~11 是通过芳香环彼此的相互作用而低热膨胀率化。此外,得知通过将绝缘性树脂的交联点间分子量定在本专利的范围,即使掺合填充剂,与先前技术的材料比较下,也表现出低的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率。

[0153] 实施例 5 与比较例 5 中,将实施例 4 与比较例 4 含浸于玻璃织布,实施例 5 的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率为 13.5ppm/°C,但比较例 5 为 15ppm/°C。对于进行了此时的贮藏弹性模量的修正的交联点间分子量而言,实施例 5 为 458,比较例 5 为 233。

[0154] 此外,实施例 12 是于实施例 6 中掺合二氧化硅而含浸于玻璃织布的示例,实施例 12 的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率为 12.5ppm/°C,进行了此时的贮藏弹性模量的修正的交联点间分子量 314。

[0155] 此外,比较例 6、7 是增加比较例 5 中的二氧化硅掺合量的示例,比较例 6 的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率虽为 13.5ppm/°C,但玻璃织布含浸时的操作性,因为粉掉落多而不佳。比较例 7 在加压成形性有问题,无法制作试样,对于进行了此时的贮藏弹性模量的修正的交联点间分子量而言,比较例 6 为 218。由此可知,通过将本发明的交联点间分子量定在 300~1000 的范围内来设定树脂组成,对于表现出芳香环彼此的相互作用、低热膨胀率化是很重要。

[0156] 先前技术的增加填充剂的方法的低热膨胀率化,即使是引起加压成形不良的未达 T<sub>g</sub> 的热膨胀率,实施例 12 亦达成,这显示了本申请专利的有效性。

[0157] 以下的表中, 掺合单位为克。

[0158]

表 1

分类	材料名称	品名	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
环氧树脂	蔡型环氧树脂	HP-4032D	100			100	100
	二氢蒎型环氧树脂	YX-8800		100			
	联苯酚醛清漆型环氧树脂	NC-3000-H			100		
固化剂	氨基三嗪酚醛清漆树脂	LA3018	52.9	39.8	24.9	52.9	52.9
固化促进剂	2PZ-CN	2PZ-CN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
无机填充剂	二氧化硅	SO-G1				187.5	187.5
玻璃纤维			无	无	无	无	有
热膨胀率	仅树脂		55ppm/°C	58ppm/°C	60ppm/°C	-	-
	树脂+二氧化硅		-	-	-	36ppm/°C	-
	树脂+二氧化硅+玻璃纤维		-	-	-	-	13.5ppm/°C
贮藏弹性模量(250°C)		18MPa	9.3MPa	19Mpa	100MPa	6600MPa	
交联点间分子量		452	716	439	308	175	
修正后的交联点间分子量		-	-	-	458	458	
玻璃织布含浸时的操作性(粉掉落)		-	-	-	-	少	
加压成形性		-	-	-	-	良	

[0159]

表 2

分类	材料名称	品名	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
环氧树脂	苯酚醛清漆型环氧树脂	N-770	100			100	100	100	100
	萘型环氧树脂	HP-4700		100					
		HP-4032D			100				
固化剂	HP-4032 反应物	-			153.4				
	苯酚醛清漆树脂	HP-850	53.3			53.3	53.3	53.3	53.3
	双氰胺	-	0.13			0.13	0.13	0.13	0.13
固化促进剂	氨基三嗪酚醛清漆树脂	LA3018-50P		43.4	52.9				
	2PZ-CN	2PZ-CN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	二氧化硅	SO-GI				188.2	188.2	282.3	422.0
玻璃织布			无	无	无	无	有	有	有
	仅树脂		75ppm/°C	72ppm/°C	68ppm/°C	-	-	-	无法制
	树脂+二氧化硅		-	-	-	40ppm/°C	-	-	作试样
热膨胀率	树脂+二氧化硅+玻璃织布		-	-	-	-	15ppm/°C	13.5ppm/°C	而无法
	贮藏弹性模量(250°C)		120MPa	88MPa	3.7MPa	460MPa	10000MPa	12000MPa	测量
	交联点间分子量		219	240	3860	214	166	163	
修正后的交联点间分子量			-	-	-	235	233	218	
	玻璃织布含浸时的操作性(粉掉落)		-	-	-	-	少	多	多
	加压成形性		-	-	-	-	良	良	不良

[0160]

表 3

分类	材料名称	品名	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
环氧树脂	二氢蒽型环氧树脂	YX-8800	100	100		100	100	100	100
	苯酚醛清漆型环氧树脂	N-770				44.8			
		N-740					42.6		
固化剂	萘型环氧树脂	HP-4032D			100				
	联苯酚醛清漆型环氧树脂	NC-3000-H	65.8	65.8					65.8
	甲酚醛清漆型环氧树脂	N-865						49.5	
	氨基三嗪酚醛清漆树脂	LA3018				59.6	59.6	59.6	
	含有双马来酰亚胺的氨基三嗪酚醛清漆树脂	IZ-9872			478				
	甲酚醛清漆树脂	KA-1165	84.5	75.1					84.5
固化促进剂	双氰胺	-	1.66						1.66
	苯胍胺	-		9.9					
	2PZ-CN	2PZ-CN	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
无机填充剂	二氧化硅	SO-G1				249.8	247.1	255.6	308.0
			无	无	无	无	无	无	有
玻璃织布	仪树脂		64ppm/°C	63ppm/°C	57ppm/°C	-	-	-	-
	树脂+二氧化硅		-	-	-	34ppm/°C	34ppm/°C	35ppm/°C	-
热膨胀率	树脂+二氧化硅+玻璃织布		-	-	-	-	-	-	12.5ppm/°C
			36MPa	36MPa	14MPa	120MPa	95MPa	110MPa	6600MPa
贮藏弹性模量(250°C)	交联点间分子量		326	326	526	293	312	300	175
	修正后的交联点间分子量		-	-	-	320	564	365	314
玻璃织布含浸时的操作性(粉掉落)			-	-	-	-	-	-	少
	加压成形性		-	-	-	-	-	-	良

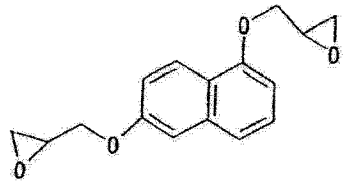
[0161]

表 4

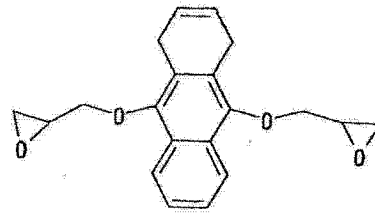
分类	材料名称	品名	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11
环氧树脂	萘型环氧树脂	HP-4032D	100			
		HP-4700		100		
		YX-8800			100	
固化剂	二氢蒽型环氧树脂 萘酚醛清漆型环氧树脂 三苯酚甲烷 双酚 A	NC-7000L				100
		MEH-7500		58.6		
		-	83.8		63.0	
		HP-850				45.5
固化促进剂	2PZ-CN	2PZ-CN	0.5	0.5	0.5	0.5
热膨胀率	仅树脂		80ppm/°C	87ppm/°C	75ppm/°C	73ppm/°C
	树脂+二氧化硅		贮藏弹性模量无法测量		贮藏弹性模量无法测量	
	树脂+二氧化硅+玻璃织布					
贮藏弹性模量(250°C)				77Mpa		83Mpa
交联点间分子量				250		244

[0162] 本发明的例等所使用的树脂的结构列示如下。

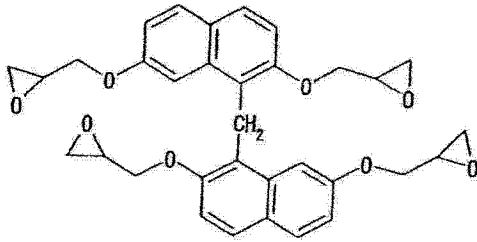
[0163]



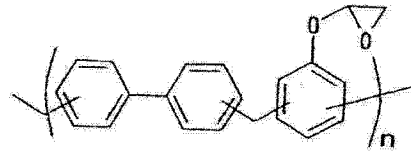
HP-4032D



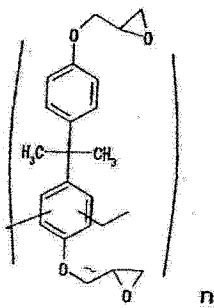
YX-8800



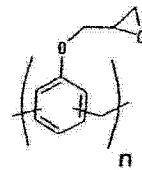
HP-4700



NC-3000-H

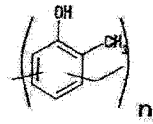


N-865

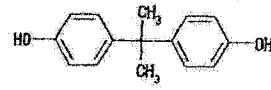


N-770, N-740

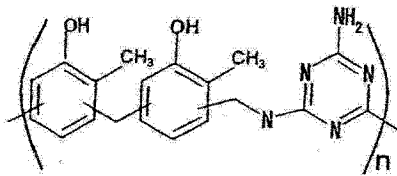
[0164]



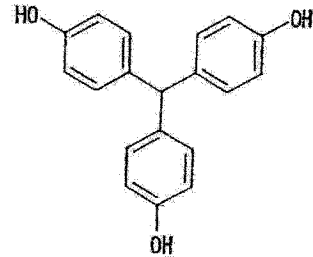
KA-1165



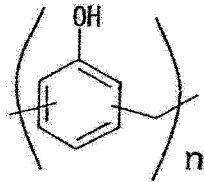
双酚 A



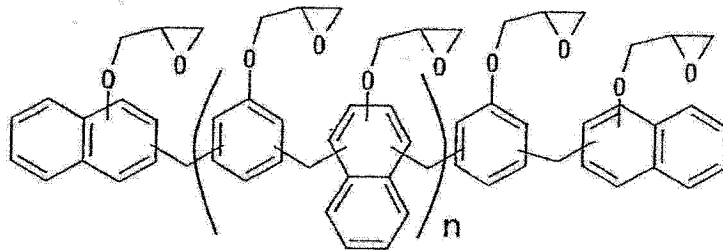
LA-3018



MEH-7500



HP-850



NC-7000L

[0165] 表 5

[0166]

材料名称	环氧当量 (羟基当量)	比重	取代基
YX-8800	181	-	环氧基
HP-4032	136	-	环氧基
HP-4700	162	-	环氧基
NC-3000-H	289	-	环氧基

N-865	209	-	环氧基
N-770	190	1.1	环氧基
N-740	180	1.1	环氧基
NC-7000L	294	-	环氧基
KA-1165	119	1.2	羟基
LA-3018	151	1.1	羟基、氨基
MEH-7500	97	-	羟基
双酚 A	114	1.2	羟基
HP-850	106	-	羟基

[0167] 依据本发明,藉由控制具有芳香环的绝缘性树脂的树脂组成,使交联点间分子量进入到 300 ~ 1000 的范围,可得到低热膨胀率的树脂组合物。

[0168] 产业上的可利用性

[0169] 可提供低成本且交联密度未提高的低热膨胀的树脂组合物、预渍体、层叠板及布线板。