



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117980362 A

(43) 申请公布日 2024.05.03

(21) 申请号 202280060908.4

(22) 申请日 2022.08.09

(30) 优先权数据

2021-149098 2021.09.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/030431 2022.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/042578 JA 2023.03.23

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本新潟县

(72) 发明人 吉田真树 宇佐美遼

(74) 专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理  
有限责任公司 11290

专利代理师 孙雪 张淑珍

(51) Int.Cl.

*C08F 290/06* (2006.01)

*C08K 5/3477* (2006.01)

*C08L 9/06* (2006.01)

*C08L 47/00* (2006.01)

*C08L 71/12* (2006.01)

*C08J 5/24* (2006.01)

权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

树脂组合物、以及使用其的印刷布线基板、  
固化物、预浸料和高频用电子部件

(57) 摘要

提供一种低介电特性且向基板的埋入性良好、并且耐热性也优异的树脂组合物。该树脂组合物包含：(A) 在末端具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚树脂，以及 (B) 在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。

1. 一种树脂组合物,其中,所述树脂组合物包含:

(A) 在末端具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚树脂,以及

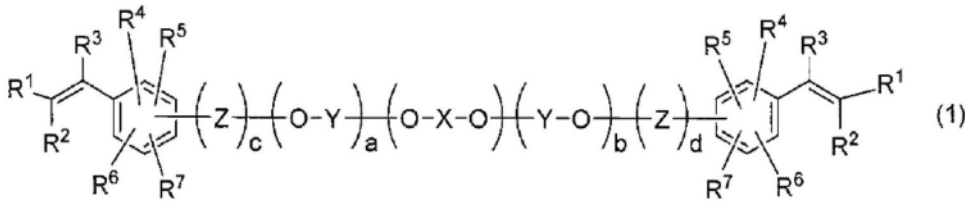
(B) 在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述(A)成分为热固化性树脂。

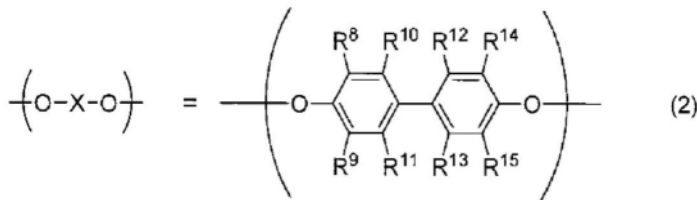
3. 如权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述(B)成分的分子量为300-400。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的树脂组合物,其中,所述(A)成分为下述通式(1)所示的聚苯醚,

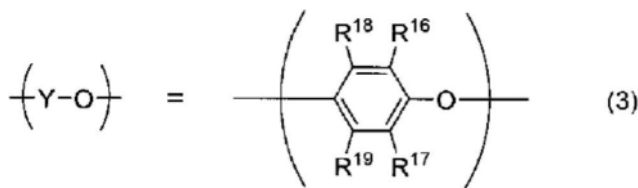
[化1]



[化2]



[化3]



上述通式(1)中, $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ 可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、烷基、卤代烷基或苯基,

-  $(\text{O}-\text{X}-\text{O})$  - 由上述结构式(2)表示,该结构式(2)中, $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}$ 可以相同或不同,并且为卤素原子、碳原子数6以下的烷基或苯基, $\text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}$ 可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、碳原子数6以下烷基或苯基,

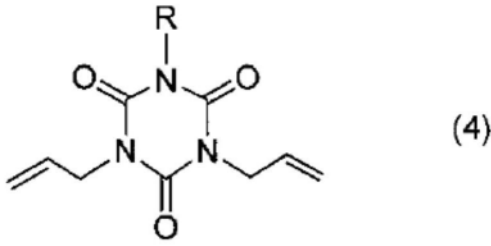
-  $(\text{Y}-\text{O})$  - 为上述结构式(3)所示的1种结构、或上述结构式(3)所示的2种以上的结构随机排列而成的结构,该结构式(3)中, $\text{R}^{16}, \text{R}^{17}$ 可以相同或不同,并且为卤素原子、碳原子数6以下的烷基或苯基, $\text{R}^{18}, \text{R}^{19}$ 可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、碳原子数6以下烷基或苯基,

Z是碳原子数1以上的有机基团,有时也会根据情况包含氧原子、氮原子、硫原子、卤素原子,

a、b表示0-300的整数且至少任一者不为0,c、d表示0或1的整数。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的树脂组合物,其中,所述(B)成分为下述通式(4)所示的化合物,

[化4]



其中,上述通式(4)中,R是碳原子数为4个-14个的烷基。

6.如权利要求1-5中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(C)无机填料。

7.如权利要求6所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的不挥发成分100质量%中包含50质量%以上的所述(C)成分。

8.如权利要求1-7中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含使所述(A)成分和所述(B)成分的聚合开始的(D)聚合引发剂。

9.如权利要求1-8中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(E)数均分子量为30000以上的热塑性树脂。

10.如权利要求9所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的不挥发成分100质量份%中包含1质量%-50质量%的所述(E)成分。

11.如权利要求1-10中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(F)聚丁二烯。

12.如权利要求1-11中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的不挥发成分100质量%中包含15质量%-90质量%的所述(A)成分。

13.如权利要求1-12中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述(A)成分100质量份,所述树脂组合物包含10质量份-70质量份的所述(B)成分。

14.一种印刷布线基板,其中,所述印刷布线基板具有由权利要求1-13中任一项所述的树脂组合物构成的固化层。

15.一种固化物,其中,所述固化物是权利要求1-13中任一项所述的树脂组合物的固化物。

16.一种预浸料,其中,所述预浸料是使用权利要求1-13中任一项所述的树脂组合物的预浸料。

17.一种高频用电子部件,其中,所述高频用电子部件具有权利要求15所述的固化物。

## 树脂组合物、以及使用其的印刷布线基板、固化物、预浸料和 高频用电子部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、以及使用其的印刷布线基板、固化物、预浸料和高频用电子部件。

### 背景技术

[0002] 近年来,对于智能手机、平板的终端、通信基站等通信电子设备(电子基板),通信速度的高速化正在推进,5G通信网的构筑正在推进。伴随着这样的通信速度的高速化,为了对于用于通信电子设备的基板的电信号的低损耗化,材料的低介电化、基板的多层化高集成的要求显著,为了实现上述要求,使用低介电的树脂基板、陶瓷基板、低介电的层间粘接剂等。进一步地,正在对6G等高频信号的通信进行研究。

[0003] 电子设备的制作中,各种树脂组合物被用作粘接剂、密封材料。在将树脂组合物用作上述那样的层间粘接剂等的情况下,如果其流动性低,则向基板的埋入变得困难。因此,对于用作层间粘接剂等树脂组合物,有时会重视低介电特性的赋予和抑制流动性的降低,而特意选择耐热性差的结构的树脂。例如,作为低介电特性且低熔融粘度的配合的树脂组合物,提出了包含特定的乙烯基化合物和苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)的热固化性树脂组合物(例如,参照专利文献1)。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:国际公开第W02008/018483号

### 发明内容

发明所要解决的技术问题

[0005] 如上所述,专利文献1中公开的树脂组合物虽然是低介电特性且低熔融粘度的配合的树脂组合物,但热膨胀系数高,难以直接用作多层结构的层间粘接剂等。在此,作为为了降低树脂组合物的热膨胀系数的一种手段,可以举出高度填充二氧化硅填料。

[0006] 但是,对于专利文献1所公开的以高分子弹性体作为主体而配合的树脂组合物,如果高度填充二氧化硅填料,则存在熔融粘度变高、向基板的埋入性变差的问题。

[0007] 本发明是鉴于这样的现有技术所具有的问题点而完成的发明。本发明提供一种低介电特性且向基板的埋入性良好、并且耐热性也优异的树脂组合物。进一步地,本发明提供使用这样的树脂组合物的印刷布线基板、固化物、预浸料以及高频用电子部件。

解决技术问题的技术手段

[0008] 本发明提供以下所示的树脂组合物、印刷布线基板、固化物、预浸料以及高频用电子部件。

[0009] [1]一种树脂组合物,其中,所述树脂组合物包含:(A)在末端具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚树脂,以及(B)在1分子中具有异氰脲酸环(イソシアヌル環)结构和2个

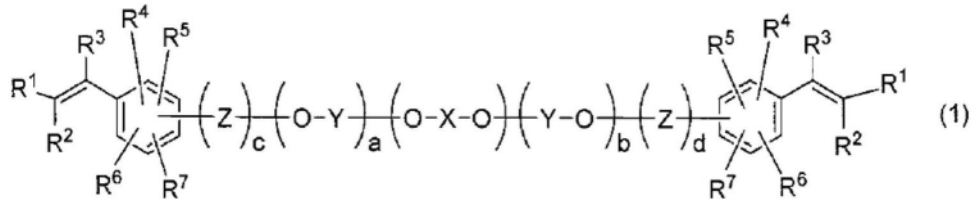
烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。

[0010] [2]如上述[1]所述的树脂组合物,其中,所述(A)成分为热固化性树脂。

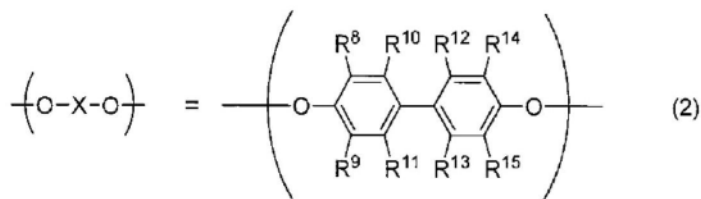
[0011] [3]如上述[1]或[2]所述的树脂组合物,其中,所述(B)成分的分子量为300-400。

[0012] [4]如上述[1]-[3]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述(A)成分为下述通式(1)所示的聚苯醚。

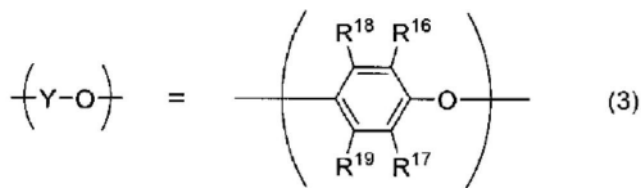
[0013] [化1]



[化2]



[化3]



[0014] 上述通式(1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、烷基、卤代烷基或苯基,

- (O-X-O) -由上述结构式(2)表示,该结构式(2)中, $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 可以相同或不同,并且为卤素原子、碳原子数6以下的烷基或苯基, $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、碳原子数6以下烷基或苯基,

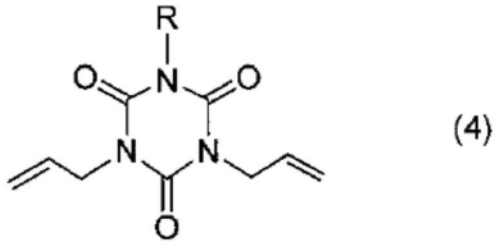
- (Y-O) -为上述结构式(3)所示的1种结构、或上述结构式(3)所示的2种以上的结构随机排列而成的结构,该结构式(3)中, $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 可以相同或不同,并且为卤素原子、碳原子数6以下的烷基或苯基, $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、碳原子数6以下烷基或苯基,

Z是碳原子数1以上的有机基团,有时也会根据情况包含氧原子、氮原子、硫原子、卤素原子,

a、b表示0-300的整数且至少任一者不为0,c、d表示0或1的整数。

[0015] [5]如上述[1]-[4]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述(B)成分为下述通式(4)所示的化合物。

[0016] [化4]



[0017] 上述通式(4)中,R是碳原子数为4个-14个的烷基。

[0018] [6]如上述[1]-[6]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(C)无机填料。

[0019] [7]如上述[6]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的不挥发成分100质量%中包含50质量%以上的所述(C)成分。

[0020] [8]如上述[1]-[7]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含使所述(A)成分和所述(B)成分的聚合开始的(D)聚合引发剂。

[0021] [9]如上述[1]-[8]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(E)数均分子量为30000以上的热塑性树脂。

[0022] [10]如上述[9]所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的不挥发成分100质量份%中包含1质量%-50质量%的所述(E)成分。

[0023] [11]如上述[1]-[10]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物进一步包含(F)聚丁二烯。

[0024] [12]如上述[1]-[11]中任一项所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的不挥发成分100质量%中包含15质量%-90质量%的所述(A)成分。

[0025] [13]如上述[1]-[12]中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于所述(A)成分100质量份,所述树脂组合物包含10质量份-70质量份的所述(B)成分。

[0026] [14]一种印刷布线基板,其中,所述印刷布线基板具有由上述[1]-[13]中任一项所述的树脂组合物构成的固化层。

[0027] [15]一种固化物,其中,所述固化物是上述[1]-[13]中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[0028] [16]一种预浸料,其中,所述预浸料是使用上述[1]-[13]中任一项所述的树脂组合物的预浸料。

[0029] [17]一种高频用电子部件,其中,所述高频用电子部件具有上述[15]所述的固化物。

#### 有益效果

[0030] 本发明的树脂组合物实现了介电特性优异、并且耐热性也优异的效果。进一步地,本发明的树脂组合物流动性也高,因此向基板的埋入性良好,并且还具有优异的成膜性。因此,本发明的树脂组合物可以适合用于印刷布线基板、固化物、预浸料以及高频用电子部件等。

[0031] 另外,本发明的印刷布线基板、固化物、预浸料以及高频用电子部件使用上述本发明的树脂组合物,实现了介电特性优异、并且耐热性和埋入性也优异的效果。

## 附图说明

[0032] 图1是多层布线基板的截面图,是用于说明由热循环导致的导体层断裂的过程的图。

## 具体实施方式

[0033] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明不限于以下的实施方式。因此,应理解的是,在不脱离本发明的主旨的范围内,基于本领域技术人员的通常知识对以下的实施方式加以适当变更、改良等而成的内容也属于本发明的范围。

[0034] [树脂组合物]

本发明的树脂组合物一个实施方式为:一种树脂组合物,其中,所述树脂组合物包含:(A)在末端具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚树脂,以及(B)在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。以下,存在将(A)在末端具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚树脂称为(A)成分的情况。同样地,存在将(B)在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物称为(B)成分的情况。

[0035] 本实施方式的树脂组合物的介电特性优异,并且耐热性也优异。进一步地,本实施方式的树脂组合物的流动性也高,因此向基板的埋入性也良好,并且还具有优异的成膜性。作为(A)成分的聚苯醚树脂在其末端具有包含碳-碳双键的官能基,可以赋予树脂组合物低介电特性,并且可以提高加热时的流动性。作为(B)成分的化合物如上所述是在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基的化合物,可以降低树脂组合物的熔融粘度,提高向布线的埋入性。另外,作为(B)成分的化合物通过具有2个烯丙基,可以得到非常好的低介电特性。并且,本实施方式的树脂组合物通过使这样的(A)成分与(B)成分交联固化,可以得到高耐热性。

[0036] 另外,本实施方式的树脂组合物在树脂组合物的固化物、固化层中,可以减小其厚度方向的热膨胀系数。以下,存在将树脂组合物的固化物、固化层的厚度方向称为“Z方向”的情况。

[0037] 例如,在将树脂组合物用作多层布线基板的粘接剂层的情况下,如果成为粘接剂层的树脂组合物的固化物、固化层的厚度方向(Z方向)的热膨胀系数大,则在多层布线基板的通孔附近可能会发生容易产生断裂的现象。例如,图1是多层布线基板的截面图,是用于说明由热循环导致的导体层断裂的过程的图。图1的(a)示出了导体层断裂前的状态,图1的(b)示出了导体层由热循环导致断裂后的状态。图1的(a)和(b)中,符号Z所示的箭头方向表示成为粘接剂层16的树脂组合物的固化物、固化层的“厚度方向(即,Z方向)”。

[0038] 图1的(a)所示的多层布线基板10是5块基板12(12a~12e)经由导体层14和粘接剂层16(16a~16d)接合而成的。粘接剂层16(16a~16d)例如由树脂组合物固化后的固化层构成。以将各基板12和各粘接剂层16之间以及多层布线基板10的表面全部覆盖的方式配设导体层14。

[0039] 图1的(a)所示的多层布线基板10中设置有用于使多层布线基板10的表面的平面(land)和背面的平面电导通的通孔22,通孔22的内壁面也被上述导体层14覆盖。

[0040] 如果图1的(a)所示的多层布线基板10用于温度变化显著的环境中,则如图1的(b)所示,存在导体层14中产生断裂24的情况。例如,如果对图1的(a)所示的多层布线基板10施

加以-55℃至125℃的温度变化作为1个循环的热循环,则由于温度变化导致的膨胀而产生应力,导体层14中容易产生断裂24。并且,如果粘接剂层16的Z方向的热膨胀系数大,则会对覆盖通孔22的内壁面的导体层14产生更大的应力,导体层14的断裂24变得更加显著。

[0041] 本实施方式的树脂组合物可以减小其固化物、固化层的厚度方向(即,图1中的“Z方向”)的热膨胀系数,可以有效地抑制对如图1的(b)所示的导体层14的断裂24的产生。

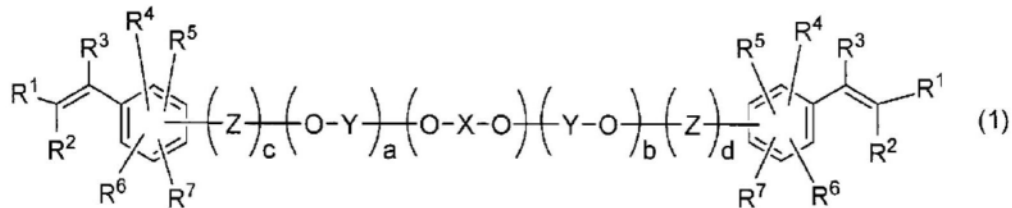
[0042] 另外,本实施方式的树脂组合物在上述(A)成分和(B)成分的基础上,还可以包含(C)无机填料、(D)聚合引发剂、(E)热塑性树脂、(F)聚丁二烯等其它成分。以下,存在将上述各成分适当地称为(C)成分-(F)成分的情况。

[0043] [(A)成分]

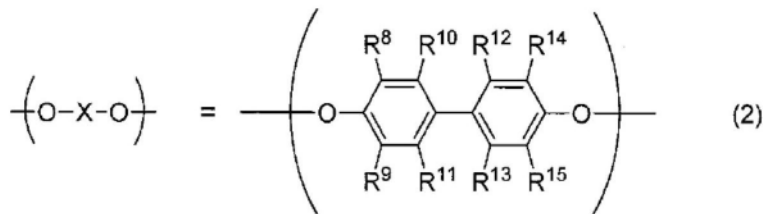
(A)成分为在其末端具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚树脂。作为包含碳-碳双键的官能基,例如可以举出末端乙烯基、亚乙烯基或乙烯叉基中的任一种。(A)成分只要在其末端具有包含碳-碳双键的官能基、且骨架上有聚苯醚,则没有特别限制。通过包含(A)成分,可以赋予树脂组合物低介电特性,并且可以提高耐热性和热膨胀系数。(A)成分优选为热固化性树脂。另外,(A)成分特别优选在末端具有乙烯基的聚苯醚树脂。通过在末端具有乙烯基,可以得到低介电特性。

[0044] (A)成分例如可以举出下述通式(1)所示的结构的化合物。

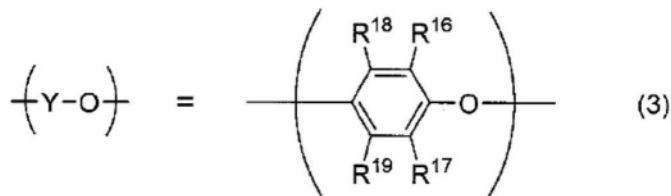
[化5]



[化6]



[化7]



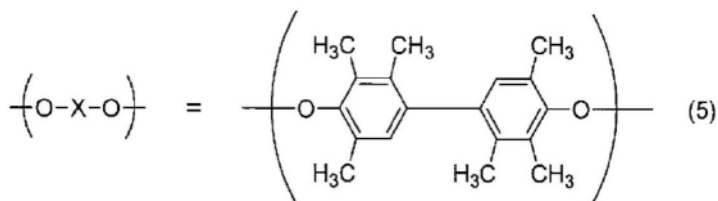
[0046] 上述通式(1)中, $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、烷基、卤代烷基或苯基。另外, $-(\text{O}\text{---}\text{X}\text{---}\text{O})-$ 由上述结构式(2)表示,该结构式(2)中, $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 可以相同或不同,并且为卤素原子、碳原子数6以下的烷基或苯基, $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、碳原子数6以下烷基或苯基。另外, $-(\text{Y}\text{---}\text{O})-$ 为上述结构式(3)所示的1种结构、或上述结构式(3)所示的2种以上的结构随机排列而成的结构,该结构式(3)中, $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 可以相同或不同,并且为卤素原子、碳原子数6以下的烷基或苯基, $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$

可以相同或不同,并且为氢原子、卤素原子、碳原子数6以下烷基或苯基。另外,Z是碳原子数1以上的有机基团,有时也会根据情况包含氧原子、氮原子、硫原子、卤素原子。a、b表示0-300的整数且至少任一者不为0,c、d表示0或1的整数。例如,通式(1)所示的化合物如日本特开2004-59644号公报中所记载。

[0047] 由于通式(1)所示的化合物在两末端具有苯乙烯官能基,因此包含这样的(A)成分的树脂组合物变得容易通过加热而固化。从固化性的观点出发,通式(1)所示的化合物优选 $R^1 \sim R^7$ 为氢。

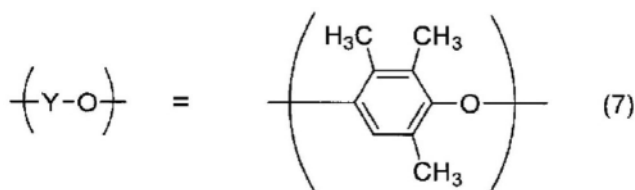
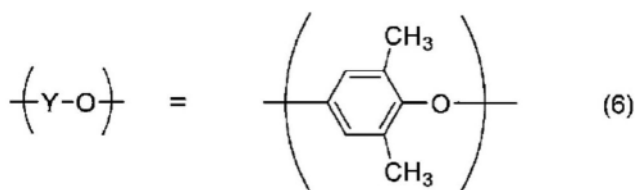
[0048] 在表示通式(1)所示的化合物的-(O-X-O)-的结构的上列结构式(2)中, $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 优选为碳原子数3以下的烷基,特别优选甲基。另外,上述结构式(2)中, $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 优选为氢原子或碳原子数3以下的烷基,特别优选为甲基。具体地,可以举出下述结构式(5)。

[0049] [化8]



[0050] 在表示通式(1)所示的化合物的-(Y-O)-的结构的上列结构式(3)中, $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 优选为碳原子数3以下的烷基,特别优选为甲基。另外,上述结构式(3)中, $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 优选为氢原子或碳原子数3以下的烷基,特别优选为甲基。具体地,可以举出下述结构式(6)或结构式(7)。

[0051] [化9]



[0052] Z例如可以举出碳原子数3以下的亚烷基,具体地为亚甲基。

[0053] a、b表示0-300的整数、优选0-30的整数,且至少任一者不为0。

[0054] 为了将树脂组合物的固化物的弹性模量控制在合适的范围内,通式(1)所示的化合物优选数均分子量为1000-3000。另外,通式(1)所示的化合物合适地为下述化合物:在两末端具有包含碳-碳双键的官能基、并且作为每个官能基的当量(官能基当量)具有相当于上述分子量的1/2即500-1500的化合物。官能基当量表示固化物的交联密度的程度,如果官能基当量在该范围内,则可以得到合适的交联密度,带来充分的机械强度,因此具有在制成膜时可以避免裂纹等产生的优点。另外,本说明书中,数均分子量为通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用基于标准聚苯乙烯的标准曲线的值。

[0055] 通式(1)所示的化合物可以通过日本特开2004-59644号公报中记载的方法制备。例如,可以使用2,2',3,3',5,5'-六甲基联苯-4,4'-二醇和2,6-二甲基苯酚的缩聚物进一步与氯甲基苯乙烯反应而得的反应产物。

[0056] (A)成分可以单独使用通式(1)所示的化合物,也可以组合使用通式(1)所示的化合物的2种以上。

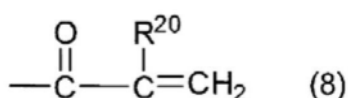
[0057] 树脂组合物中的不挥发成分100质量%中,优选包含15质量%-90质量%的(A)成分,进一步优选包含17质量%-80质量%,特别优选包含18质量%-70质量%。如果树脂组合物中的不挥发成分100质量%中的(A)成分的含有比率在该范围内,则具有树脂组合物的耐热性、成膜等加工性得到提高的优点。另外,不挥发成分中的(A)成分的含有比率例如可以通过红外分光光度计(FTIR)、气相色谱质谱分析等方法测定。

[0058] 另外,在包含目前说明的(A)成分的情况下,相对于树脂组合物中的树脂成分合计100质量份,优选包含15质量份-95质量份的(A)成分,进一步优选包含23质量份-90质量份,特别优选包含32质量份-85质量份。如果树脂成分合计100质量份中的(A)成分的含量在该范围内,则具有树脂组合物的固化物的耐热性、成膜等加工性得到提高的优点。另外,树脂成分中的(A)成分的含量例如可以通过红外分光光度计(FTIR)、气相色谱质谱分析等方法测定。作为树脂组合物中的树脂成分,特别地,可以举出(A)成分、(B)成分以及作为任选成分的(E)成分、(F)成分。因此,相对于树脂组合物中的树脂成分合计100质量份的(A)成分的含量,例如可以作为将(A)成分、(B)成分和其它树脂成分的合计质量作为100质量份时的(A)成分的含量而求出。另外,下述的相对于树脂成分合计100质量份的(B)成分的含量也可以如上所述算出。

[0059] 作为(A)成分的在末端具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚树脂,可以举出三菱ガス化学公司制造的商品名“OPE-2St 1200”(数均分子量1200)以及“OPE-2St 2200”(数均分子量2200)。它们是在其末端具有乙烯基的聚苯醚树脂。

[0060] 另外,作为(A)成分的在末端具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚树脂,可以举出在末端具有下述式(8)所示的基团的聚苯醚树脂。

[0061] [化10]



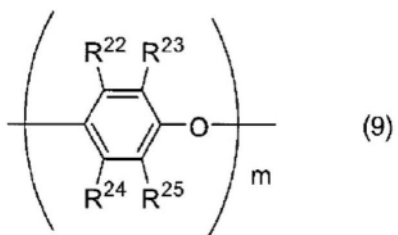
(其中,上述式(8)中, $\text{R}^{20}$ 表示氢原子或烷基。)

[0062] 在上述式(8)中, $\text{R}^{20}$ 表示氢原子或烷基。另外, $\text{R}^{20}$ 的烷基例如优选为碳原子数1-3的烷基,更优选为碳原子数1的烷基。具体地,例如可以举出甲基、乙基、丙基等。

[0063] 另外,作为式(8)所示的基团,例如可以举出丙烯酸酯基和甲基丙烯酸酯基等。

[0064] 另外,具有式(8)所示基团的改性聚苯醚优选在分子中具有聚苯醚链,例如在分子中具有下述结构式(9)所示的重复单元。

[0065] [化11]

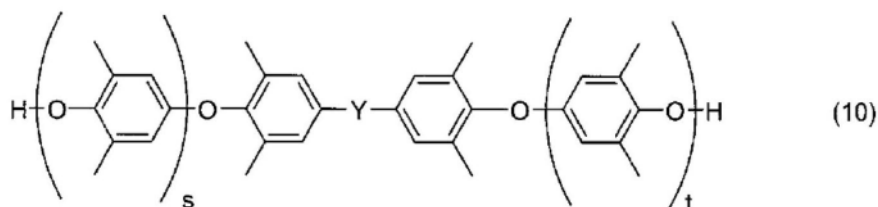


[0066] 上述结构式(9)中,m表示1-50。另外,R<sup>22</sup>-R<sup>25</sup>各自独立,可以彼此相同,也可以彼此不同。R<sup>22</sup>-R<sup>25</sup>表示氢原子、烷基。

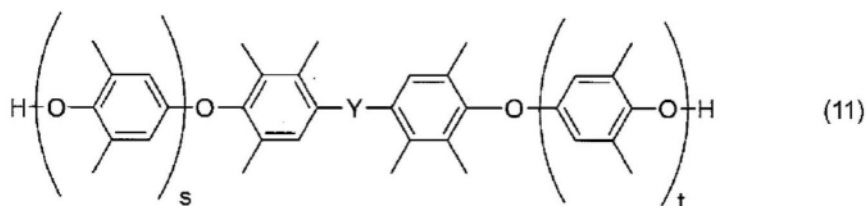
[0067] R<sup>22</sup>-R<sup>25</sup>中的烷基没有特别限定,例如,优选碳原子数1-8的烷基,更优选碳原子数1-3的烷基。具体地,例如,可以举出甲基、乙基、丙基、己基和辛基等。

[0068] 作为具有上述式(8)所示的基团的改性聚苯醚,例如可以举出在下述式(10)或式(11)所示的聚苯醚的末端具有上述式(8)所示的基团的改性聚苯醚。作为改性聚苯醚,具体地,可以举出下述式(12)或式(13)所示的改性聚苯醚。

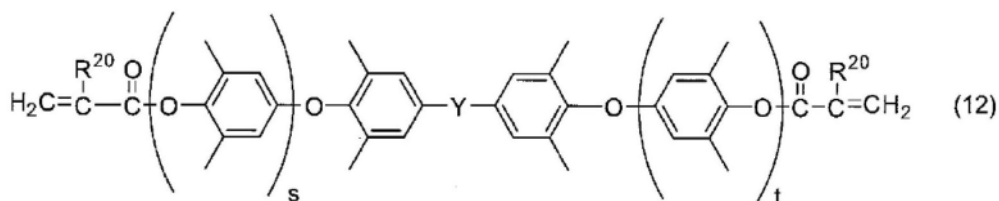
[0069] [化12]



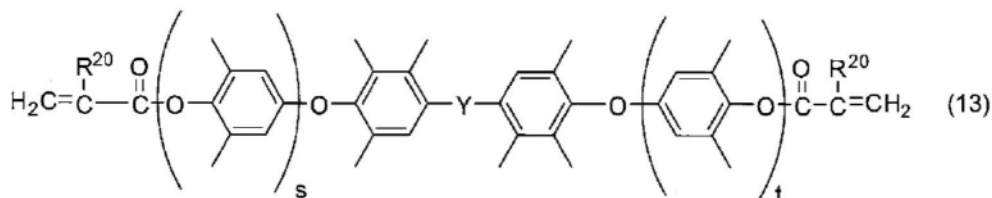
[化13]



[化14]



[化15]



[0070] 式(10)-式(13)中,关于s、t,例如优选s和t的合计值为1-30。另外,s优选为0-20,t优选为0-20。即,优选s表示0-20,t表示0-20,s和t的合计表示1-30。另外,式(10)-式(13)中,Y表示碳原子数1-3的亚烷基或单键,另外,作为该亚烷基,例如可以举出二甲基亚甲基等。另外,式(12)和式(13)中,R<sup>20</sup>与上述式(8)的R<sup>20</sup>相同,表示氢原子或烷基。另外,烷基没

有特别限定,例如,优选碳原子数1-3的烷基,更优选碳原子数1的烷基。具体地,例如可以举出甲基、乙基、丙基等。

[0071] 具有式(8)所示基团的改性聚苯醚的数均分子量(Mn)没有特别限定。具体地,优选为500-5000,更优选为800-4000,进一步优选为1000-3000。在此,数均分子量只要是用通常的分子量测定方法测定的值即可,具体地,可以举出使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的值等。另外,在具有式(8)所示基团的改性聚苯醚在分子中具有式(9)所示的重复单元的情况下,m优选使改性聚苯醚的重均分子量成为上述范围内的数值。具体地,m优选为1-50。

[0072] 如果具有式(8)所示基团的改性聚苯醚的数均分子量在上述数值范围内,则具有来自聚苯醚的优异的介电特性,并且向基板的埋入性优异。

[0073] 另外,用作(A)成分的改性聚苯醚中,每1分子改性聚苯醚在分子末端具有的上述式(8)所示的基团的平均个数(末端官能基数)没有特别限定。具体地,优选为1个-5个,更优选为1个-3个,进一步优选为1.5个-3个。如果该末端官能基数过少,则固化性变差,有难以得到充分的作为固化物的强度、粘接性、耐热性的倾向。另外,如果末端官能基数过多,则反应性变得过高,例如,有可能发生树脂组合物的保存稳定性降低、树脂组合物的流动性降低、固化物变脆、粘接性降低等不良情况。即,如果使用这样的改性聚苯醚,则例如有可能发生下述问题:在多层成形时产生空隙等成形不良,变得容易发生基板的破裂、层间剥离,难以得到可靠性高的印刷布线板。

[0074] 上述改性聚苯醚的末端官能基数可以举出下述平均值所示的数值等,所述平均值为1摩尔改性聚苯醚中存在的全部改性聚苯醚的每1分子中上述式(8)所示的基团的平均值。该末端官能基数例如可以通过测定得到的改性聚苯醚中残留的羟基数,算出从改性前的聚苯醚的羟基数起的减少量,从而进行测定。该从改性前的聚苯醚的羟基数起的减少量为末端官能基数。并且,改性聚苯醚中残留的羟基数的测定方法可以通过将与羟基缔合的季铵盐(四乙基氢氧化铵)添加到改性聚苯醚的溶液中,测定其混合溶液的UV吸光度来求出。

[0075] 另外,这样的用作(A)成分的改性聚苯醚的合成方法只要可以合成在末端具有上述式(8)所示的基团的改性聚苯醚,就没有特别限定。

[0076] (A)成分可以单独使用在末端具有上述式(8)所示的基团的改性聚苯醚,也可以将在末端具有上述式(8)所示的基团的改性聚苯醚的2种以上组合使用。

[0077] 另外,对于目前说明的在末端具有式(8)所示的基团的(A)成分的含量也没有特别限制。例如,相对于树脂成分的合计100质量份,优选包含15质量份-95质量份这样的(A)成分,进一步优选包含23质量份-90质量份,特别优选包含32质量份-85质量份。如果树脂成分的合计100质量份中的(A)成分的含量在该范围内,则具有树脂组合物的固化物的耐热性、成膜等加工性得到提高、不丧失固化物的韧性、粘接性等不降低的优点。

[0078] 作为(A)成分的在末端具有上述式(8)所示的基团的改性聚苯醚,可以举出SABICイノベーティブプラスチック公司制造的商品名“Noryl SA9000”。

[0079] 另外,如下所述,本树脂组合物也可以包含无机填料。在本树脂组合物包含无机填料的情况下,相对于树脂成分的合计100质量份,优选包含40质量份-90质量份的(A)成分,进一步优选包含45质量份-85质量份,特别优选包含50质量份-80质量份。如果在该范围内,则具有树脂组合物的热膨胀系数得到提高的优点。

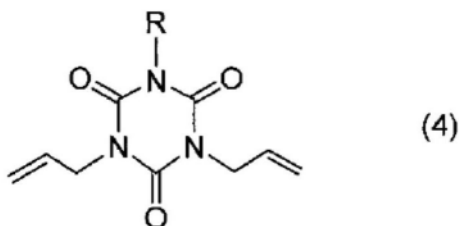
## [0080] [(B)成分]

(B)成分为在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物。通过包含(B)成分,可以降低树脂组合物的熔融粘度,提高向布线的埋入性。另外,作为(B)成分的化合物通过具有2个烯丙基可以得到非常好的低介电特性。例如,使用在1分子中具有异氰脲酸环结构和3个烯丙基的化合物代替(B)成分的情况下,不能获得充分的低介电性能。虽然详细情况不清楚,但推测在使用具有3个烯丙基的化合物的情况下,由于成为立体的交联结构,因此介电特性变得不充分。另一方面,推测如果是如本实施方式的树脂组合物的(B)成分这样具有2官能烯丙基的化合物,则由于成为直线的交联结构,表示分子极化的量度的偶极矩变小,因此可以得到低介电特性。进一步地,虽然详细情况不清楚,但推测(B)成分具有异氰脲酸环结构,从而使得树脂组合物的耐热性得到提高。另外,本实施方式的树脂组合物的(B)成分是在25℃下为液态的化合物,从而埋入性得到提高。另一方面,在(B)成分使用在25℃下是固体的化合物的情况下,膜化变得困难,并不优选。特别地,(B)成分优选即便不使用聚合引发剂也与(A)成分反应的物质。

[0081] (B)成分的分子量优选为300-400,进一步优选为320-400。通过使(B)成分的分子量在上述范围内,介电特性、流动性优异。

[0082] (B)成分优选为下述通式(4)表示的化合物。

## [0083] [化16]



[0084] 上述通式(4)中,R是碳原子数为4个-14个的烷基,优选碳原子数为8个-14个的烷基,特别优选碳原子数为10个-12个的烷基。

[0085] 相对于(A)成分100质量份,(B)成分的含量优选为10质量份-70质量份。通过这样构成,可以在降低树脂组合物的熔融粘度、使得向布线的埋入性良好的同时,还可以提高耐热性。另外,虽然没有特别限定,但相对于(A)成分100质量份,(B)成分的含量更优选为15质量份-65质量份,进一步优选为20质量份-60质量份。另外,在树脂组合物中的不挥发成分100质量%中,优选包含(B)成分2质量%-50质量%,进一步优选包含3质量%-40质量%,特别优选包含4质量%-30质量%。如果树脂组合物中的不挥发成分100质量%中的(B)成分的含有比率在该范围内,则树脂组合物的介电特性优异。另外,不挥发成分中(B)成分的含有比率可以通过例如红外分光光度计(FTIR)、气相色谱质谱分析等方法测定。

[0086] 相对于树脂组合物的树脂成分的合计100质量份,优选包含5质量份-50质量份的(B)成分,进一步优选包含7质量份-45质量份,特别优选包含8质量份-40质量份。如果(B)成分相对于树脂成分的合计100质量份的含有比率在该范围内,则树脂组合物的成膜性、流动性良好。另外,在树脂组合物的热固物可以得到柔软性、耐热性这一点上是优选的。

[0087] 另外,如下所述,本树脂组合物也可以包含无机填料。在本树脂组合物包含无机填料的情况下,相对于树脂成分的合计100质量份,优选包含1质量份-30质量份的(B)成分,进一步优选包含2质量份-25质量份,特别优选包含3质量份-20质量份。如果在该范围内,则具

有即使包含无机填料也可以提高树脂组合物的流动性、且埋入性得到提高的优点。

[0088] 作为(B)成分的在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物,可以举出四国化成公司制造的商品名“L-DAIC”。

[0089] [(C)成分]

(C)成分为无机填料。对于无机填料,要求绝缘性和低热膨胀系数。可以使用通常的无机填料作为无机填料。例如,作为无机填料可以举出二氧化硅、氧化铝、氮化铝、碳酸钙、硅酸铝、硅酸镁、碳酸镁、硫酸钡、碳酸钡、硫酸钙、氢氧化铝、硅酸钙、钛酸钾、氧化钛、氧化锌、碳化硅、氮化硅、氮化硼等。无机填料可以单独使用,也可以并用2种以上。特别地,从绝缘性的观点出发,优选二氧化硅填料、氧化铝填料。另外,从介电特性的观点出发,优选二氧化硅填料。无机填料可以由硅烷偶联剂进行表面处理,所述硅烷偶联剂为具有选自丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、氨基、环氧基、乙烯基的1种以上的官能基的硅烷偶联剂。例如,无机填料优选为由表面处理剂进行表面处理以提高其耐热性、耐湿性、分散性的物质,其中,所述表面处理剂为氨基硅烷系偶联剂、脲基硅烷系偶联剂、环氧基硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硅烷系偶联剂、乙烯基硅烷系偶联剂、苯乙烯基硅烷系偶联剂、丙烯酸酯硅烷系偶联剂、异氰酸酯硅烷系偶联剂、硫化物硅烷系偶联剂、有机硅氮烷化合物、钛酸酯系偶联剂等表面处理剂。它们可使用1种或将2种以上组合使用。更优选地,在进行了表面处理的二氧化硅填料中,优选使用由乙烯基硅烷系偶联剂进行了表面处理的二氧化硅填料。通过使用由乙烯基硅烷系偶联剂进行了表面处理的二氧化硅填料,可以使热膨胀系数(厚度)良好。

[0090] 无机填料的形状没有特别限定,可以举出球状、磷片状、针状、不规则形状等。从操作性的观点出发,优选球状。平均粒径优选为0.1 $\mu\text{m}$ -10 $\mu\text{m}$ ,进一步优选为0.1 $\mu\text{m}$ -4 $\mu\text{m}$ 。通过使用无机填料的平均粒径在该范围内,向微结构间的埋入性优异。平均粒径是通过激光衍射散射法测定的、体积基准下的粒度分布中的累计值50%时的粒径。平均粒径例如可以通过激光散射衍射法粒度分布测定装置:LS13320(ベックマンコールター公司制造,湿式)来测定。

[0091] 另外,在包含(C)成分的情况下,相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量份,(C)成分的含量优选为1质量份-90质量份。通过这样构成,可以良好地提高热膨胀系数。另外,虽然没有特别限定,但相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量份,(C)成分的含量更优选为20质量份-80质量份,进一步优选为30质量份-75质量份。

[0092] 另外,为了降低树脂组合物的热膨胀系数,在相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量份包含50质量份以上的(C)成分的情况下,如果高度填充无机填料,则有树脂组合物的熔融粘度变高、而向基板的埋入性变差的倾向。但是,通过包含在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物(B)成分,即使在高度填充无机填料的情况下,也可以降低树脂组合物的熔融粘度,提高向布线的埋入性。

[0093] 作为用于(C)成分的二氧化硅填料,可以举出熔融二氧化硅、普通硅石、球状二氧化硅、粉碎二氧化硅、结晶性二氧化硅、无定形二氧化硅等,没有特别限定。从二氧化硅填料的分散性、热固化性树脂组合物的流动性、固化物的表面平滑性、介电特性、低热膨胀系数、粘接性等观点出发,优选球状的熔融二氧化硅。

[0094] 使用上述偶联剂对二氧化硅填料进行表面处理的方法没有特别限定,例如可以举出干式法、湿式法等。

[0095] 干式法为下述进行表面处理的方法:将二氧化硅填料和相对于二氧化硅填料的表面积为合适的量的硅烷偶联剂放入搅拌装置,在合适的条件下进行搅拌,或者预先将二氧化硅填料放入搅拌装置,一边在合适的条件下搅拌一边以原液或溶液的方式将相对于二氧化硅填料的表面积为合适的量的硅烷偶联剂滴下或喷雾,由此进行添加,通过搅拌使硅烷偶联剂均匀地附着于二氧化硅填料表面,(通过使其水解)进行表面处理。作为搅拌装置,例如可以举出ヘンシェル混合器等能够以高速旋转进行搅拌、混合的混合器,但没有特别限定。

[0096] 湿式法为下述进行表面处理的方法:将二氧化硅填料添加到表面处理溶液中(其中,所述表面处理溶液为将相对于进行表面处理的二氧化硅填料的表面积为足够量的硅烷偶联剂溶解于水或有机溶剂中而成的表面处理溶液),以成为浆料状的方式进行搅拌,由此使硅烷偶联剂与二氧化硅填料充分反应后,使用过滤、离心分离等将二氧化硅填料从表面处理溶液分离,进行加热干燥,由此进行表面处理。

[0097] [(D)成分]

(D)成分为聚合引发剂。作为(D)成分的聚合引发剂是用于使(A)成分和(B)成分的聚合良好地开始的添加剂。通过包含这样的(D)成分,可以提高相对于一定固化温度、时间的树脂组合物的固化度。因此,本实施方式的树脂组合物优选进一步包含作为(D)成分的聚合引发剂。

[0098] (D)成分的聚合引发剂只要具有使(A)成分和(B)成分固化的能力即可,可以使用以往公知的聚合引发剂。例如,作为聚合引发剂,可以举出有机过氧化物、无机过氧化物、偶氮系化合物。作为(D)成分的聚合引发剂,可以举出日本油脂公司制造的有机过氧化物,商品名“パークミルD”以及商品名“パーブチルC”等。(D)成分可以单独使用也可以并用2种以上。

[0099] 另外,在包含(D)成分的情况下,相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量份,(D)成分的含量优选为0.1质量份-10质量份。通过这样构成,可以良好地提高耐热性、粘接性。另外,虽然没有特别限定,但相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量份,(D)成分的含量更优选为0.1质量份-8质量份,进一步优选为0.1质量份-5质量份。

[0100] [(E)成分]

(E)成分为热塑性树脂。作为(E)成分的热塑性树脂虽然没有特别限定,但优选为在频率1GHz-100GHz的范围内具有小于0.005的介电损耗角正切( $\tan\delta$ )的热塑性树脂。由此,可以有助于由本实施方式的树脂组合物形成的热固化性膜在高频范围内的优异的介电特性。作为“在频率1GHz-100GHz的范围内具有小于0.005的介电损耗角正切( $\tan\delta$ )的热塑性树脂”,虽然没有特别限定,但例如可以举出苯乙烯系热塑性弹性体。作为苯乙烯系热塑性弹性体,例如可以举出包含苯乙烯或其类似物的嵌段作为至少一个末端嵌段、且包含共轭二烯的弹性体嵌段作为至少一个中间嵌段的嵌段共聚物。例如,可以举出苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯/丁二烯/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)、苯乙烯/乙炔/丁烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯/乙炔/乙炔/丙烯/苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)等。通过包含苯乙烯系热塑性弹性体,可以赋予树脂组合物柔软性,保持固化物的韧性,提高粘接性,降低介电特性。

[0101] (E)成分的数均分子量优选为30000以上,更优选为40000以上,进一步优选为

50000以上。另外, (E) 成分的数均分子量优选为30000-150000, 更优选为40000-120000, 特别优选为50000-100000。通过使数均分子量在该范围内, 焊料耐热性得到提高。另外, 虽然对 (E) 成分的数均分子量的上限值没有特别限制, 但如果热塑性树脂的数均分子量过大, 则存在该热塑性树脂变得难以熔融的情况。因此, 作为 (E) 成分的热塑性树脂的数均分子量优选为150000以下, 进一步优选为120000以下, 特别优选为100000以下。另外, (E) 成分具有分子量越大, 树脂组合物的熔融粘度越高, 向基板的埋入性越差的倾向。但是, 通过包含在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基、且在25℃下为液态的化合物 (B) 成分, 即使在使用分子量大的热塑性树脂的情况下, 也可以降低树脂组合物的熔融粘度, 提高向布线的埋入性。

[0102] 对于 (E) 成分的含量没有特别限制, 但在包含 (E) 成分的情况下, 相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量%, 优选包含1质量%-50质量%的 (E) 成分, 进一步优选包含1质量%-30质量%。通过使 (E) 成分的含量在该范围内, 可以提高树脂组合物的流动性, 提高向基板的埋入性。

[0103] 另外, 本树脂组合物可以包含无机填料, 在本树脂组合物包含无机填料的情况下, 相对于树脂成分的合计100质量份, 优选包含1质量份-60质量份的 (E) 成分, 进一步优选包含10质量份-55质量份, 特别优选包含20质量份-50质量份。

[0104] [(F) 成分]

(F) 成分为聚丁二烯。通过包含作为 (F) 成分的聚丁二烯, 可以在树脂组合物的固化物、固化层中进一步减小其厚度方向的热膨胀系数。(F) 成分优选为在聚丁二烯的侧链上具有与 (A) 成分或 (B) 成分反应的乙烯基的物质。虽然详细情况不清楚, 但推测认为通过这样使得在聚丁二烯的侧链上与 (A) 成分或 (B) 成分反应, 厚度方向的热膨胀系数降低。因此, 通过包含作为 (F) 成分的聚丁二烯, 可以极其有效地抑制在如图1的 (b) 所示的导体层14上产生断裂24。

[0105] 作为 (F) 成分的聚丁二烯的数均分子量 (Mn) 优选为500-3000, 更优选为600-2000, 进一步优选为700-1800。如果作为 (F) 成分的聚丁二烯数均分子量 (Mn) 在该范围内, 则可以进一步减小树脂组合物的固化物、固化层的厚度方向的热膨胀系数。

[0106] 作为 (F) 成分的聚丁二烯, 可以举出日本曹達公司制造的聚丁二烯 (1,2-乙烯基) 商品名“B-1000”等。

[0107] 另外, 在包含 (F) 成分的情况下, 相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量份, (F) 成分的含量优选为1质量份-20质量份。通过这样构成, 可以使热膨胀系数为良好的值。另外, 虽然没有特别限定, 但相对于树脂组合物中的不挥发成分100质量份, (F) 成分的含量更优选为1质量份-10质量份, 进一步优选为1质量份-5质量份。

[0108] [其它成分]

本实施方式的树脂组合物可以进一步包含目前说明的 (A) 成分- (F) 成分以外的成分。例如, 作为其它成分, 可以举出溶剂、分散剂、硅烷偶联剂、抗氧化剂、阻燃剂、融剂等各种添加剂等。

[0109] [树脂组合物的制造方法]

本实施方式的树脂组合物可以通过惯用的方法制造。本实施方式的树脂组合物可以通过使用例如擂溃机 (ライカイ機)、罐磨机、三辊研磨机、旋转式混合机、双轴搅拌机等

将目前说明的各成分和溶剂一起溶解混合来制造。

[0110] [树脂组合物的用途]

本实施方式的树脂组合物可以合适地用作用于电子部件的粘接剂、用于粘接膜的树脂组合物。另外,本实施方式的树脂组合物也可以合适地用作多层布线基板用的用于层间粘接的粘合片、层间粘接剂。在用于电子部件的各种用途中使用本实施方式的树脂组合物的情况下,对作为粘接对象的电子部件没有特别限制,可以举出陶瓷基板、有机基板等各种印刷布线基板、半导体芯片、半导体装置等。

[0111] 使用了本实施方式的树脂组合物的粘接膜、用于层间粘接的粘合片以及层间粘接剂作为树脂组合物的固化物包含于构成电子部件等的积层板、半导体装置中。因此,构成电子部件等的积层板、半导体装置中优选包含本实施方式的树脂组合物的固化物。

[0112] 另外,本实施方式的树脂组合物也可以用作使用了树脂组合物的固化物的预浸料、具有树脂组合物的固化物的高频用电子部件。

实施例

[0113] 以下,通过实施例进一步具体地说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。在以下的实施例中,只要没有说明,份、%表示质量份、质量%。

[0114] (实施例1-实施例15、比较例1-比较例6)

[样品制作]

对各成分进行计量配合以使其成为下述表1-表4所示的配合比例(质量份)后,将它们投入加温至70℃的溶解容器中,一边以转速100rpm-400rpm旋转,一边进行3小时-6小时常压混合。如上制备包含实施例1-实施例15以及比较例1-比较例6的树脂组合物的溶解液。

[0115] 实施例1-实施例15以及比较例1-比较例6中,制备包含树脂组合物的溶解液所使用的原料如下。

[0116] [(A)成分:在末端具有包含碳-碳双键的官能基(乙烯基)的聚苯醚树脂]

(A1):三菱ガス化学公司制造,商品名“OPE-2St”,数均分子量(Mn)=1200。

(A2):三菱ガス化学公司制造,商品名“OPE-2St”,数均分子量(Mn)=2200。

(A3):SABICジャパン公司制造,商品名“Noryl SA9000”,数均分子量(Mn)=1850-1950。

[(A')成分:在末端不具有包含碳-碳双键的官能基的聚苯醚]

(A'3):SABICジャパン公司制造,商品名“Noryl SA90”,在末端具有羟基的聚苯醚。

[0117] [(B)成分:在1分子中具有异氰脲酸环结构和2个烯丙基的化合物]

(B1):四国化成公司制造,商品名“L-DAIC”,上述通式(4)表示的化合物。上述通式(4)中,R是碳原子数为4个-14个的烷基。

[(B')成分:在1分子中具有烯丙基的(B)成分以外的化合物]

(B'2):大和化成工业公司制造,商品名“DABPA”,在1分子中不具有异氰脲酸环结构、而具有酚性羟基和烯丙基的化合物。

(B'3):三菱ケミカル公司制造,商品名“TAIC”,在1分子中具有异氰脲酸环结构和3个烯丙基的化合物。

[0118] [(C)成分:无机填料]

(C1):由氨基硅烷偶联剂进行了表面处理的球状二氧化硅,SC4050SX(品名),株式会社アドマテックス制造,平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 。

(C2):由乙烯基硅烷系偶联剂进行了表面处理的球状二氧化硅,10SV-C12(品名),株式会社アドマテックス制造,平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 。

[0119] [(D)成分:聚合引发剂]

(D1):日油化学公司制造,商品名“パークミルD”。

[0120] [(E)成分:热塑性树脂]

(E1):旭化成公司制造的氢化苯乙烯系热塑性弹性体,商品名“タフテックP1500”,数均分子量( $M_n$ )=49000。

(E2):クラレ公司制造的氢化苯乙烯系热塑性弹性体,商品名“セプトン8006”,数均分子量( $M_n$ )=125000。

(E3):クレイトンポリマージャパン公司制造的氢化苯乙烯系热塑性弹性体,商品名“G1652”,数均分子量( $M_n$ )=53000。

[0121] [(F)成分:聚丁二烯]

(F1):日本曹達公司制造的聚丁二烯,商品名“B-1000”。聚丁二烯的侧链具有乙烯基。数均分子量( $M_n$ )=1200。

[0122] [(G)成分:溶剂]

(G1):甲苯。

[0123] 另外,表1-表4的“固体成分中的填料的比率(质量%)”栏中示出了树脂组合物的制备中所使用的固体成分原料中的(C)成分的比率(质量%)。另外,“固体成分中的填料的比率(质量%)”是指填料相对于树脂混合物中的不挥发成分的比率(质量%)。表1-表4的“不挥发成分中的(A)成分的比率(质量%)”栏中示出了树脂组合物的制备中所使用的原料的不挥发成分中的(A)成分的比率(质量%)。表1-表4的“不挥发成分中的(B)成分的比率(质量%)”栏中示出了树脂组合物的制备中所使用的原料的不挥发成分中的(B)成分的比率(质量%)。

[0124] 对于包含如上所得的实施例1-实施例15以及比较例1-比较例6的树脂组合物的溶解液,通过以下所示的方法进行了“成膜性”、“介电常数”、“介电损耗角正切”、“热膨胀系数 $[10^{-5}/\text{K}]$ ”、“铜箔剥离强度 $[\text{N}/\text{cm}]$ ”以及“焊料耐热( $300^\circ\text{C}\times 3$ 分钟)”的评价和测定。结果示于表1-表4。

[0125] 另外,对于包含实施例5、实施例8、实施例10、实施例13的树脂组合物的已成膜的组合物,通过以下方法进行“热膨胀系数(厚度) $[10^{-5}/\text{K}]$ ”的测定。进一步地,对于包含实施例1-实施例11以及实施例13、比较例1-比较例3、比较例5的树脂组合物的已成膜的组合物,通过以下方法进行“最低熔融粘度 $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ ”和“最低熔融温度 $[\text{C}]$ ”的测定。

[0126] [成膜性]

首先,在经过剥离处理的PET膜上,以刀涂方式(ナイフ方式)涂布包含各树脂组合物的溶解液。之后,使PET膜上的溶解液在 $80^\circ\text{C}$ - $130^\circ\text{C}$ 的温度下干燥,制作厚度 $20\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 的树脂膜。目视确认制作的树脂膜的性质状态,基于以下评价标准进行评价。评价结果为“O”的情况为合格。

○:优良的膜。

△:有条纹、不均的膜。

×:有裂缝。

[0127] [介电常数、介电损耗角正切]

在200℃的温度下用1小时使成膜性的评价中制作的树脂膜固化,制作用于测定介电常数和介电损耗角正切的试样。对于制作的试样,使用空腔谐振器摄动法(空洞共振器摄动法)的10GHz谐振器,测定介电常数和介电损耗角正切。介电常数优选小于3.5,更优选小于3.0。另外,介电损耗角正切优选小于0.0020,更优选小于0.0018。

[0128] [热膨胀系数[ $10^{-5}/K$ ]]

使成膜性的评价中制作的树脂膜积层至厚度为50 $\mu\text{m}$ -100 $\mu\text{m}$ ,在200℃的温度下用1小时使其固化,制作用于测定热膨胀系数的试样。对于制作的试样,通过TMA(热机械分析装置)的拉伸法进行测定,以100℃-110℃的平均热膨胀系数为读数(即热膨胀系数的测定值)。测定条件为以拉伸载荷2gf、20℃/min退火至230℃后,暂时恢复到室温,然后以5℃/min进行测定直到230℃。另外,此处评价的热膨胀系数是平面方向的热膨胀系数。热膨胀系数优选小于20[ $10^{-5}/K$ ],更优选小于10[ $10^{-5}/K$ ]。

[0129] [热膨胀系数(厚度)[ $10^{-5}/K$ ]]

使成膜性评价中制作的树脂膜积层至厚度为约2mm,在200℃的温度下用1小时使其固化,制作用于测定热膨胀系数(厚度)的试样。对于制作的试样,通过TMA(热机械分析装置)的压缩进行测定,以100℃-110℃的平均热膨胀系数为读数(即,热膨胀系数(厚度)的测定值)。测定条件为以压缩载荷1gf、20℃/min退火至250℃后,暂时恢复到室温,然后以5℃/min进行测定直到250℃。另外,此处评价的热膨胀系数是厚度方向(即Z方向)的热膨胀系数。厚度方向的热膨胀系数优选小于20[ $10^{-5}/K$ ],更优选小于10[ $10^{-5}/K$ ]。

[0130] [铜箔剥离强度[N/cm]]

将成膜性的评价中制作的树脂膜用厚度18 $\mu\text{m}$ 的铜箔夹住,在温度200℃、1小时、压力1MPa下使其固化,制作用于测定铜箔剥离强度的双面覆铜板。将制作的双面覆铜板切成1cm宽,测定以180度方向剥离单面的铜箔时的强度。测定条件为拉伸速度50mm/min。铜箔剥离强度优选为3.0N/cm以上,更优选为4.0N/cm以上。

[0131] [焊料耐热(300℃)×3分钟]

将铜箔剥离强度的评价中制作的双面覆铜板切成2cm见方,使其浮于300℃的焊料浴中3分钟,目视确认其外观,基于以下的评价标准进行评价。评价结果为“PASS”的情况下为合格。

PASS:无变化。

×:膨胀,有铜箔的剥离。

[0132] [最低熔融粘度[Pa·s]、最低熔融温度[℃]]

将成膜性的评价中制作的树脂膜积层至厚度为200 $\mu\text{m}$ -300 $\mu\text{m}$ ,通过流变仪测定熔融粘度。然后,读取测定时的最低熔融粘度[Pa·s]、最低熔融温度[℃]。测定的条件为使用直径5mm的平行板,以载荷2gf、应变1%、频率1Hz、5℃/min进行测定直到30℃-160℃。最低熔融温度优选低于200℃,更优选低于160℃。另外,最低熔融粘度优选小于10000Pa·s,更优选小于5000Pa·s。

[0133] [表1]

			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
原料 (质量份)	(A) 成分	(A1) OPE-2St, Mn=1200	48.0	48.0	43.2	48.0	48.0	48.0
		(A2) OPE-2St, Mn=2200	—	—	—	—	—	—
	(A') 成分	(A'3) SA90	—	—	—	—	—	—
	(B) 成分	(B1) L-DAIC	23.0	20.0	18.0	20.0	20.0	5.0
		(B'2) DABPA	—	—	—	—	—	—
	(B') 成分	(B'3) TAIC	—	—	—	—	—	—
		(C) 成分	(C1) SC4050-SX	—	—	—	—	146.7
	(C2) 10SV-C12		—	—	—	—	—	—
	(D) 成分	(D1) ハーフミルD	—	—	0.20	0.48	0.48	—
	(E) 成分	(E1) タフテック P1500	—	20.0	—	20.0	32.0	—
		(E2) セプトン 8006	—	—	—	—	—	—
	(F) 成分	(F1) B-1000	—	—	—	—	—	—
	(G) 成分	(G1) 溶剂 (甲苯)	40	80	40	80	120	40
合计			111.00	168.00	101.40	168.48	367.18	93.00
固体成分中的填料的比率 (质量%)			0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	59.35%	0.00%
不挥发成分中的 (A) 成分的比率 (质量%)			67.61%	54.55%	70.36%	54.25%	19.42%	90.57%
不挥发成分中的 (B) 成分的比率 (质量%)			32.39%	22.73%	29.32%	22.60%	8.09%	9.43%
评价	成膜性		○	○	○	○	○	○
	介电常数		2.38	2.55	2.41	2.49	2.96	2.46
	介电损耗角正切		0.00182	0.00161	0.00197	0.00156	0.00140	0.00190
	热膨胀系数[10 <sup>-5</sup> /K]		19.5	18.1	19.6	15.5	4.7	10.8
	铜箔剥离强度[N/cm]		5.0	5.6	3.9	5.7	4.6	4.2
	焊料耐热 (300°C×3分钟)		PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS

[0134] [表2]

			实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
原料 (质量份)	(A) 成分	(A1) OPE-2St, Mn=1200	48.0	42.0	48.0	48.0	48.0	—	47.0
		(A2) OPE-2St, Mn=2200	—	—	—	—	—	48.0	—
	(A') 成分	(A'3) SA90	—	—	—	—	—	—	—
	(B) 成分	(B1) L-DAIC	32.0	10.0	20.0	10.0	20.0	21.0	19.6
		(B'2) DABPA	—	—	—	—	—	—	—
	(B') 成分	(B'3) TAIC	—	—	—	—	—	—	—
		(C1) SC4050-SX	—	146.7	—	147.0	140.0	—	—
	(C) 成分	(C2) 10SV-C12	—	—	—	—	—	—	144.6
		(D) 成分	(D1) n-ブチルD	—	0.42	—	0.48	—	—
	(E) 成分	(E1) 窒素 P1500	—	28.0	—	32.0	—	—	31.4
		(E2) t7 ト 8006	—	—	20.0	—	—	—	—
	(F) 成分	(F1) B-1000	—	20.0	—	10.0	—	—	—
	(G) 成分	(G1) 溶剂 (甲苯)	40	160	300	160	80	40	156.8
合计			120.00	407.12	388.00	407.48	288.00	108.00	399.87
固体成分中的填料的比率 (质量%)			0.00%	59.36%	0.00%	59.40%	67.31%	0.00%	59.49%
不挥发成分中的 (A) 成分的比率 (质量%)			60.00%	17.00%	54.55%	19.40%	23.08%	69.57%	19.34%
不挥发成分中的 (B) 成分的比率 (质量%)			40.00%	4.05%	22.73%	4.04%	9.62%	30.43%	8.06%
评价	成膜性		○	○	○	○	○	○	○
	介电常数		2.24	2.84	2.28	2.98	2.89	2.36	2.87
	介电损耗角正切		0.00184	0.00149	0.00154	0.00143	0.00154	0.00162	0.00122
	热膨胀系数[10 <sup>-5</sup> /K]		22.0	7.8	17.3	3.2	7.0	20.1	5.6
	铜箔剥离强度[N/cm]		5.1	3.1	6.1	4.8	3.2	5.3	3.9
	焊料耐热 (300°C×3分钟)		PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS

[0135] [表3]

				比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
原料 (质量份)	(A) 成分	(A1)	OPE-2St, Mn=1200	48.0	48.0	48.0	49.0	48.0	—
		(A2)	OPE-2St, Mn=2200	—	—	—	—	—	—
	(A') 成分	(A'3)	SA90	—	—	—	—	—	48.0
	(B) 成分	(B1)	L-DAIC	—	—	—	—	—	20.0
	(B') 成分	(B'2)	DABPA	—	—	20.0	21.0	20.0	—
		(B'3)	TAIC	20.0	20.0	—	—	—	—
	(C) 成分	(C1)	SC4050-SX	—	—	—	—	146.7	—
		(C2)	10SV-C12	—	—	—	—	—	—
	(D) 成分	(D1)	パ-タムD	—	0.48	0.48	0.49	0.48	—
	(E) 成分	(E1)	タフテック P1500	—	—	—	21.0	32.0	—
		(E2)	セプトン 8006	—	—	—	—	—	—
	(F) 成分	(F1)	B-1000	—	—	—	—	—	—
	(G) 成分	(G1)	溶剂 (甲苯)	40	40	40	130	120	40
合计				108.00	108.48	108.48	221.49	367.18	108.00
固体成分中的填料的比率 (质量%)				0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	59.35%	0.00%
不挥发成分中的 (A) 成分的比率 (质量%)				70.59%	70.09%	70.09%	53.55%	19.42%	70.59%
不挥发成分中的 (B) 成分的比率 (质量%)				29.41%	29.21%	29.21%	22.95%	8.09%	29.41%
评价	成膜性			△	△	○	○	○	○
	介电常数			2.45	2.51	—	2.56	3.00	—
	介电损耗角正切			0.00220	0.00251	—	0.00676	0.00297	—
	热膨胀系数[10 <sup>-5</sup> /K]			11.8	11.6	—	13.0	4.1	—
	铜箔剥离强度[N/cm]			5.5	3.5	×(膨胀)	2.1	1.5	0
	焊料耐热 (300°C×3分钟)			PASS	PASS	×	PASS	PASS	×
									未固化

[0136] [表4]

			实验例14	实验例15	
原料 (质量份)	(A) 成分	(A1)	OPE-2St、Mn=1200	—	—
		(A2)	OPE-2St、Mn=2200	17.0	—
		(A3)	SA9000	—	17.0
	(B) 成分	(B1)	L-DAIC	11.0	11.0
	(B') 成分	(B'2)	DABPA	—	—
		(B'3)	TAIC	—	—
	(C) 成分	(C1)	SC4050-SX	—	—
		(C2)	10SV-C12	150.0	150.0
	(D) 成分	(D1)	ハ-クミLD	0.4	0.4
	(E) 成分	(E3)	G1652	20.0	20.0
				—	—
	(F) 成分	(F1)	B-1000	—	—
(G) 成分	(G1)	溶剂(甲苯)	160	160	
合计			358.40	358.40	
固体成分中的填料的比率(质量%)			75.60%	75.60%	
不挥发成分中的(A)成分的比率(质量%)			8.57%	8.57%	
不挥发成分中的(B)成分的比率(质量%)			5.54%	5.54%	
评价	成膜性		○	○	
	介电常数		3.15	3.18	
	介电损耗角正切		0.00130	0.00133	
	热膨胀系数[10 <sup>-5</sup> /K]		4.8	6.6	
	铜箔剥离强度[N/cm]		5.1	5.0	
	焊料耐热(300°C×3分钟)		PASS	PASS	

[0137] [结果]

如表1-表4所示,实施例1-实施例15的树脂组合物在“成膜性”、“介电常数”、“介电

损耗角正切”、“热膨胀系数 $[10^{-5}/K]$ ”、“铜箔剥离强度 $[N/cm]$ ”以及“焊料耐热(300℃×3分钟)”的评价和测定中显示出了良好的结果。

[0138] “热膨胀系数(厚度) $[10^{-5}/K]$ ”的测定结果为,实施例5为 $8.5[10^{-5}/K]$ ,实施例8为 $12.3[10^{-5}/K]$ ,实施例10为 $6.0[10^{-5}/K]$ ,实施例13为 $6.6[10^{-5}/K]$ 。

[0139] “最低熔融粘度 $[Pa \cdot s]$ ”的测定结果为,实施例1为 $68Pa \cdot s$ ,实施例2为 $1130Pa \cdot s$ ,实施例3为 $45Pa \cdot s$ ,实施例4为 $1166Pa \cdot s$ ,实施例5为 $6168Pa \cdot s$ ,实施例6为 $124Pa \cdot s$ ,实施例7为 $8Pa \cdot s$ ,实施例8为 $3495Pa \cdot s$ ,实施例9为 $797Pa \cdot s$ ,实施例10为 $9980Pa \cdot s$ ,实施例11为 $164Pa \cdot s$ ,实施例13为 $5037Pa \cdot s$ 。另外,比较例1为 $85Pa \cdot s$ ,比较例2为 $86Pa \cdot s$ ,比较例3为 $94Pa \cdot s$ ,比较例5为 $2735Pa \cdot s$ 。

[0140] “最低熔融温度 $[^{\circ}C]$ ”的测定结果为,实施例1为 $91^{\circ}C$ ,实施例2为 $120^{\circ}C$ ,实施例3为 $100^{\circ}C$ ,实施例4为 $116^{\circ}C$ ,实施例5为 $125^{\circ}C$ ,实施例6为 $100^{\circ}C$ ,实施例7为 $121^{\circ}C$ ,实施例8为 $131^{\circ}C$ ,实施例9为 $134^{\circ}C$ ,实施例10为 $127^{\circ}C$ ,实施例11为 $110^{\circ}C$ ,实施例13为 $122^{\circ}C$ 。另外,比较例1为 $104^{\circ}C$ ,比较例2为 $102^{\circ}C$ ,比较例3为 $102^{\circ}C$ ,比较例5为 $141^{\circ}C$ 。

[0141] 实施例1的树脂组合物为仅(A)成分、(B)成分和(G)成分的溶剂的配合,其为低介电损耗角正切、耐热性优异、最低熔融温度特别低的树脂组合物。实施例6的树脂组合物是与实施例1的树脂组合物相比对(B)成分的配合量进行了减量的树脂组合物,即使(B)成分少,其仍为低介电损耗角正切、耐热性优异的树脂组合物。另一方面,实施例7的树脂组合物是与实施例1的树脂组合物相比对(B)成分的配合量进行了增量的树脂组合物,即使增加了(B)成分,其仍为低介电损耗角正切、耐热性优异、最低熔融粘度特别低的树脂组合物。

[0142] 实施例2的树脂组合物进一步包含(E)成分的苯乙烯系热塑性弹性体,即使包含(E)成分,其仍为低介电损耗角正切、耐热性优异的树脂组合物。实施例9的树脂组合物是改变了(E)成分的苯乙烯系热塑性弹性体的种类的树脂组合物,与实施例2相比,虽然最低熔融粘度上升,但在流动性没有问题的范围内,并且是低介电损耗角正切、耐热性、铜箔剥离强度优异的树脂组合物。

[0143] 实施例3的树脂组合物进一步包含(D)成分的聚合引发剂,即使包含(D)成分,其仍为低介电损耗角正切、耐热性优异的树脂组合物。实施例4的树脂组合物同时包含(D)成分和(E)成分,是低介电损耗角正切、耐热性优异的树脂组合物。实施例5、实施例8、实施例10的树脂组合物在(D)成分和(E)成分的基础上,进一步包含(C)成分的无机填料(二氧化硅填料),是热膨胀系数特别优异且低介电损耗角正切、耐热性优异的树脂组合物。

[0144] 实施例11的树脂组合物为仅(A)成分、(B)成分、(C)成分和(G)成分的溶剂的配合,其为热膨胀系数和最低熔融粘度特别优异且低介电损耗角正切、耐热性优异的树脂组合物。实施例12的树脂组合物使用数均分子量为2200的聚苯醚树脂作为(A)成分的聚苯醚树脂,是与实施例1相比介电损耗角正切低,耐热性优异的树脂组合物。实施例13的树脂组合物进一步包含(C)成分的无机填料(由乙烯基硅烷进行处理的二氧化硅填料),是热膨胀系数(厚度)特别优异且低介电损耗角正切、耐热性优异的树脂组合物。实施例14的树脂组合物包含不同于实施例1-实施例13所使用的物质的(E)成分(苯乙烯系热塑性弹性体),与目前说明的实施例1-实施例13同样,在各评价和测定中显示出良好的结果。另外,实施例15的树脂组合物包含不同于实施例1-实施例13所使用的物质的(A)成分,其也与实施例1-实施例13同样,在各评价和测定中显示出良好的结果。

[0145] 与实施例1相比,树脂组合物中的不挥发成分100质量%中的(A)成分的含有比率为90.57质量%的实施例6的成膜性相对较低。另外,不挥发成分100质量%中的(A)成分的含有比率为70质量%左右的实施例3、实施例12虽然相对于实施例6可以看到成膜性的改善,但与实施例1相比成膜性也相对较低。在不挥发成分100质量%中的(A)成分的含有比率为17.00质量%的实施例8中,铜箔剥离强度相对较低。

[0146] 不挥发成分100质量%中的(B)成分的含有比率最低的实施例10在最低熔融粘度这一点比其它实施例高。并且,由实施例1、实施例6、实施例7可以看出,介电损耗角正切随着不挥发成分100质量%中的(B)成分的含有比率增加而提高的倾向。

[0147] 比较例1、比较例2中,使用了在1分子中具有异氰脲酸环结构和3个烯丙基的化合物作为(B')成分来代替(B)成分。使用这样的化合物的比较例1、比较例2的树脂组合物的成膜性的评价差。另外,比较例1、比较例2的树脂组合物的介电损耗角正切显示出高的值。

[0148] 比较例3-比较例5中,使用了在1分子中不具有异氰脲酸环结构、而具有酚性羟基和烯丙基的化合物作为(B')成分来代替(B)成分。比较例3的树脂组合物在焊料耐热的评价中确认到了铜箔的剥离。并且,比较例3的树脂组合物在铜箔剥离强度的测定中铜箔也被剥离,因此无法进行铜箔剥离强度的测定。比较例4、比较例5的树脂组合物的介电损耗角正切显示出高的值。另外,比较例4、比较例5的树脂组合物的铜箔剥离强度的值低,铜箔容易剥离。

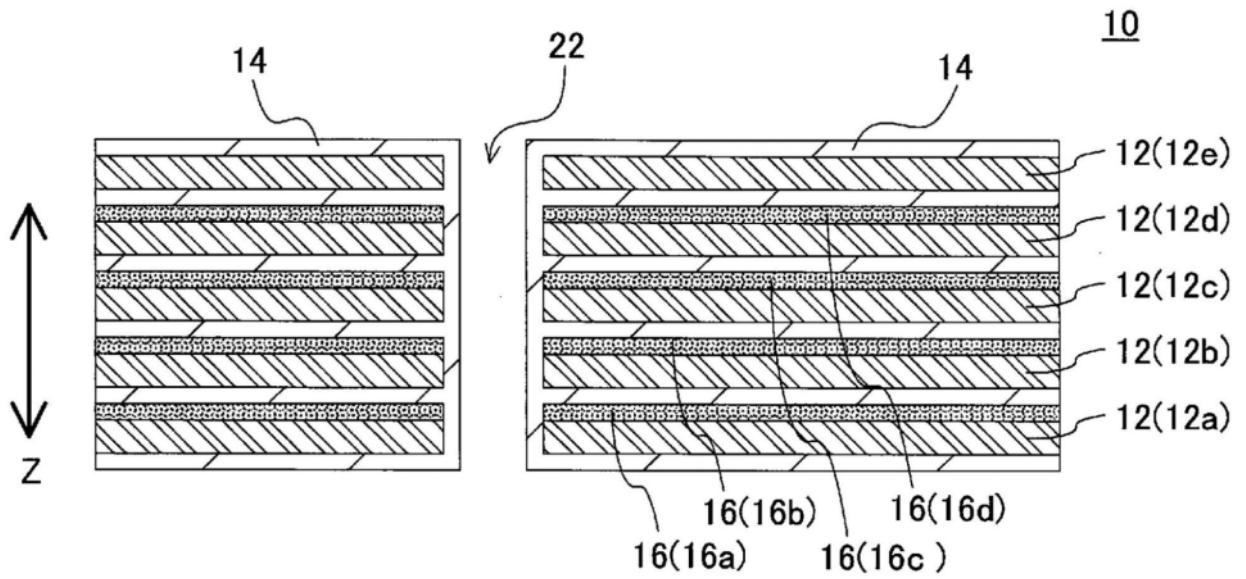
[0149] 比较例6中,使用了在末端具有羟基的聚苯醚作为(A')成分来代替(A)成分。比较例6的树脂组合物中,包含树脂组合物的成膜的组合物不固化,难以制作固化的树脂膜。因此,对于比较例6的树脂组合物,无法进行成膜性的评价以外的评价和测定。

#### 工业实用性

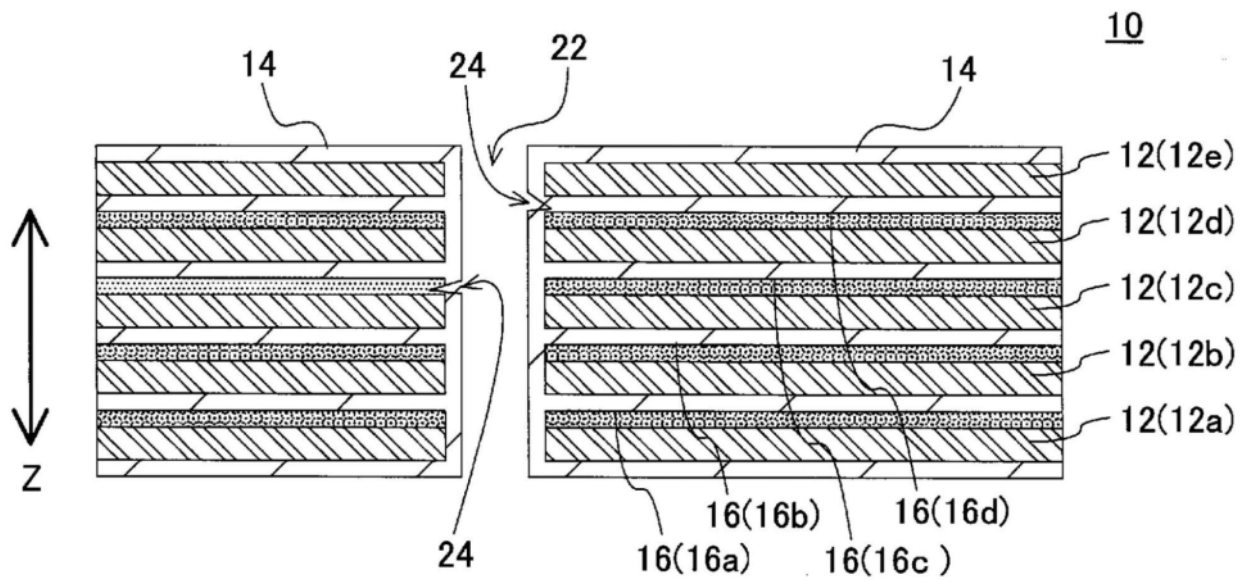
[0150] 本发明的树脂组合物可以用作用于电子部件的粘接剂、用于粘接膜的树脂组合物。另外,本发明的树脂组合物也可以用作多层布线基板用的用于层间粘接的粘合片、层间粘接剂。另外,关于本发明的树脂组合物,也可以用作使用了树脂组合物的固化物的预浸料、具有树脂组合物的固化物的高频用电子部件。

#### 符号说明

- [0151] 10 多层布线基板  
12、12a、12b、12c、12d、12e 基板  
14 导体层  
16、16a、16b、16c、16d 粘接剂层  
22 通孔  
24 断裂  
Z 厚度方向



(a)



(b)

图1