(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119039529 A
(43)申请公布日 2024.11.29

(21)申请号 202410653391.0
(22)申请日 2024.05.24
(30)优先权数据
2023-087806 2023.05.29 JP
(71)申请人 味之素株式会社
地址 日本东京都中央区京桥一丁目15-1
(72)发明人 永田万樱 池平秀
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 卢曼 蔡晓菡
(51)Int.Cl.
C08F 283/10(2006.01)
C08F 230/02(2006.01)
C08F 2/44(2006.01)
C08K 9/06(2006.01)
C08K 7/18(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

权利要求书2页 说明书37页

(54)发明名称

树脂组合物

(57)摘要

本发明的课题在于提供一种新型的树脂组合物,其带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出良好的玻璃化转变温度和低介质损耗角正切的固化物。本发明的解决手段是一种树脂组合物,其中,包含(A)含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂、(B)环氧树脂和(C)固化剂。

CN 119039529 A

1.一种树脂组合物,其中,包含:

(A)含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂、

(B)环氧树脂、和

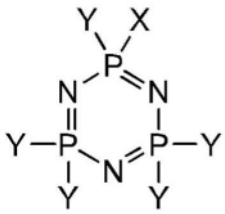
(C)固化剂。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,进一步包含(E)无机填充材料。

3.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(A)成分的含量为1～10质量%。

4.根据权利要求2所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(E)成分的含量为40质量%以上。

5.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)成分为选自下述式(A1)所示的化合物和下述式(A2)所示的化合物中的1种以上,

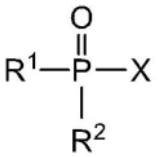


(A1)

式(A1)中,

X表示含有烯属不饱和键的一价有机基团,

Y分别独立地表示含有烯属不饱和键的一价有机基团、或不含烯属不饱和键的一价有机基团;



(A2)

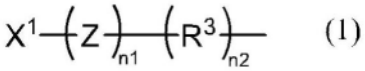
式(A2)中,

X的含义与上述X的含义相同,

R^1和R^2分别独立地表示羟基或一价有机基团,

在R^1和R^2都表示一价有机基团的情况下,它们可以互相结合。

6.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)成分含有下述式(1)所示的含有烯属不饱和键的一价有机基团,以下称为“有机基团(1)”,



(1)

式(1)中,

X^1表示含有烯属不饱和键的基团,

Z表示-O-或-C(=O)-O-,

R^3表示二价脂肪族基团,

n1和n2分别独立地表示0或1。

7.根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,有机基团(1)与磷原子结合。

8.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)成分中,相对于1摩尔烯属不饱和键,含

有1摩尔以上的磷原子。

9.根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,(A)成分与(B)成分的质量比即(A)成分/(B)成分为0.01以上。

10.根据权利要求1所述的树脂组合物,其用于电路基板的绝缘层。

11.一种树脂片材,其中,包含支承体和设置于该支承体上的权利要求1～10中任一项所述的树脂组合物的层。

12.根据权利要求11所述的树脂片材,其中,支承体为热塑性树脂膜或金属箔。

13.一种固化物,其是权利要求1～10中任一项所述的树脂组合物的固化物。

14.一种电路基板,其中,包含由权利要求1～10中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

15.一种半导体装置,其中,包含权利要求14所述的电路基板。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物。进而,本发明涉及树脂片材、固化物、电路基板以及半导体装置。

背景技术

[0002] 对于印刷布线板或半导体芯片封装的再布线基板等电路基板的绝缘材料,要求显示出能抑制在高频环境下工作时的传输损耗的良好的介电特性(低介电常数、低介质损耗角正切)。对于电路基板的绝缘材料还要求呈现出在应用于电子设备时能降低火灾风险的阻燃性。

[0003] 作为阻燃剂,环境负荷低的无卤素阻燃剂是合适的,其中,以少量即可达到所期望的阻燃性的磷系阻燃剂的使用是被期待的(例如,专利文献1)。

现有技术文献

[0004] 专利文献

专利文献1:国际公开第2021/166649号

发明内容

发明要解决的技术问题

[0005] 即使是以少量即可达到所期望的阻燃性的磷系阻燃剂,在包含环氧树脂和固化剂的绝缘材料体系中添加至呈现出充分的阻燃性的程度时,有时也会导致所得的绝缘材料的玻璃化转变温度降低、耐热性的降低。通过使用含有磷酸基作为能够与构成绝缘材料的其他成分反应的基团的磷系阻燃剂,虽然可以稍微改善所述的耐热性的降低,但在这种情况下,发现有时会导致介质损耗角正切的上升而又归结为介电特性不良的绝缘材料。

[0006] 本发明的课题在于提供一种新型的树脂组合物,其带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出良好的玻璃化转变温度和低介质损耗角正切的固化物。

解决技术问题用的手段

[0007] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,利用具有下述构成的树脂组合物而可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0008] 即,本发明包含以下的内容。

<1>一种树脂组合物,其中,包含(A)含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂、(B)环氧树脂和(C)固化剂。

<2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,进一步包含(E)无机填充材料。

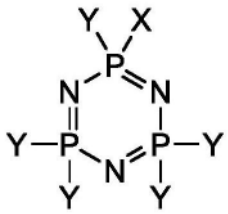
<3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(A)成分的含量为1~10质量%。

<4>根据<2>或<3>所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(E)成分的含量为40质量%以上。

<5>根据<1>~<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,(A)成分为选自下述式(A1)

所示的化合物和下述式(A2)所示的化合物中的1种以上：

[化学式1]



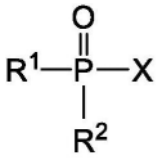
(A1)

(式(A1)中，

X表示含有烯属不饱和键的一价有机基团，

Y分别独立地表示含有烯属不饱和键的一价有机基团、或不含烯属不饱和键的一价有机基团)；

[化学式2]



(A2)

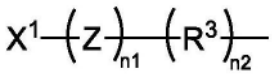
(式(A2)中，

X的含义与上述X的含义相同，

R^1和R^2分别独立地表示羟基或一价有机基团，在R^1和R^2都表示一价有机基团的情况下，它们可以互相结合)。

<6>根据<1>～<5>中任一项所述的树脂组合物，其中，(A)成分含有下述式(1)所示的含有烯属不饱和键的一价有机基团(以下称为“有机基团(1)”)。

[化学式3]



(1)

(式(1)中，

X^1表示含有烯属不饱和键的基团，

Z表示-O-或-C(=O)-O-，

R^3表示二价脂肪族基团，

n1和n2分别独立地表示0或1。)

<7>根据<6>所述的树脂组合物，其中，有机基团(1)与磷原子结合。

<8>根据<1>～<7>中任一项所述的树脂组合物，其中，(A)成分中，相对于1摩尔烯属不饱和键，含有1摩尔以上的磷原子。

<9>根据<1>～<8>中任一项所述的树脂组合物，其中，(A)成分与(B)成分的质量比((A)成分/(B)成分)为0.01以上。

<10>根据<1>～<9>中任一项所述的树脂组合物，其用于电路基板的绝缘层。

<11>一种树脂片材，其包含支承体和设置于该支承体上的<1>～<10>中任一项所述的树脂组合物的层。

<12>根据<11>所述的树脂片材，其中，支承体为热塑性树脂膜或金属箔。

<13><1>～<10>中任一项所述的树脂组合物的固化物。

<14>一种电路基板,其中,包含由<1>~<10>中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

<15>一种半导体装置,其中,包含<14>所述的电路基板。

发明效果

[0009] 根据本发明,可以提供一种新型的树脂组合物,其带来呈现出良好的阻燃性,同时一并呈现出良好的玻璃化转变温度和低介质损耗角正切的固化物。

具体实施方式

[0010] <术语的说明>

在本说明书中,“有机基团”这样的术语是指至少包含碳原子作为骨架原子的基团,可以是直链状、支链状或环状中的任一种。在本说明书中,只要没有特别记载,有机基团的骨架原子数优选为1~50,进一步优选为1~30,进一步更优选为1~20或1~10。该骨架原子数中不包含环氧基的骨架原子数。作为有机基团,可举出例如由选自碳原子、氧原子、氮原子及硫原子中的1个以上的骨架原子(但至少包含碳原子)形成的基团。

[0011] 在本说明书中,“脂肪族基团”这样的术语是指从脂肪族化合物中除去1个以上的氢原子而得的基团。具体而言,一价脂肪族基团是指从脂肪族化合物中除去1个氢原子而得的基团,二价脂肪族基团是指从脂肪族化合物中除去2个氢原子而得的基团。这里,脂肪族化合物可以是仅由碳原子和氢原子构成的不含杂原子的脂肪族化合物,也可以是除了碳原子和氢原子以外还包含杂原子而构成的含有杂原子的脂肪族化合物。在本说明书中,“杂原子”这样的术语是指除碳原子和氢原子以外的原子,可举出例如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、卤素原子等。

[0012] 在本说明书中,“脂肪族烃基”这样的术语是指从仅由碳原子和氢原子构成的不含杂原子的脂肪族化合物中除去1个以上的氢原子而得的基团。具体而言,一价脂肪族烃基是指从不含杂原子的脂肪族化合物中除去1个氢原子而得的基团,二价脂肪族烃基是指从不含杂原子的脂肪族化合物中除去2个氢原子而得的基团。作为一价脂肪族烃基,可举出例如任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的环烷基、任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的环烯基、任选具有取代基的多烯基(alkapolyenyl)(双键的数量优选为2~10,更优选为2~6,进一步优选为2~4,进一步更优选为2)。另外,作为二价脂肪族烃基,可举出例如任选具有取代基的亚烷基、任选具有取代基的亚环烷基、任选具有取代基的亚烯基、任选具有取代基的亚环烯基、任选具有取代基的亚多烯基(alkapolyenylene)(双键的数量优选为2~10,更优选为2~6,进一步优选为2~4,进一步更优选为2)。这里,烷基、烯基、多烯基、亚烷基、亚烯基、亚多烯基都可以是直链状或支链状的任一种。在本说明书中,只要没有特别记载,脂肪族烃基的碳原子数优选为1以上,更优选为2以上或3以上,优选为100以下,更优选为80以下,进一步优选为60以下、50以下、或者40以下。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。

[0013] 在本说明书中,“含有杂原子的脂肪族基团”这样的术语是指从含有杂原子的脂肪族化合物中除去1个以上的氢原子而得的基团。具体而言,一价的含有杂原子的脂肪族基团是指从含有杂原子的脂肪族化合物中除去1个氢原子而得的基团,二价的含有杂原子的脂肪族基团是指从含有杂原子的脂肪族化合物中除去2个氢原子而得的基团。本说明书中的

“含有杂原子的脂肪族基团”中,杂原子与构成该基团的任意碳原子结合即可;例如,(i)可以键合于末端碳;(ii)也可以存在于碳-碳键之间。另外,本说明书中的“含有杂原子的脂肪族基团”中,化学键可以从碳原子延伸,也可以从杂原子延伸。含有杂原子的脂肪族基团可以是饱和或不饱和的任何的含有杂原子的脂肪族基团,也可以具有环状结构。作为一价的含有杂原子脂肪族基团,可举出例如任选具有取代基的杂烷基、任选具有取代基的杂烯基、任选具有取代基的杂炔基、任选具有取代基的杂多烯基、任选具有取代基的一价脂肪族杂环基。作为一价的含有杂原子的脂肪族基团,还可举出选自-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)-、-$S(=O)_2$-、-N(R')-、-$Si(R')_2$-以及它们的组合中的二价基团键合于一价脂肪族碳环基或一价脂肪族杂环基的化学键而成的一价基团(式中,R'表示氢原子或后述的取代基。以下同样)。在本说明书中,含有杂原子的脂肪族基团的杂原子数,只要没有特别记载,优选为1以上、2以上或3以上,优选为30以下、25以下或20以下,另外,只要没有特别记载,其碳原子数优选为1以上,更优选为2以上或3以上,优选为100以下,更优选为80以下,进一步优选为60以下、50以下或40以下。该杂原子数或碳原子数中不包括取代基的杂原子数或碳原子数。

[0014] 在本说明书中,“杂烷基”这样的术语是指含有杂原子的一价饱和脂肪族基团,可以是直链状或支链状的任一种。该杂烷基中的杂原子数或碳原子数如针对“含有杂原子的脂肪族基团”所说明的那样,其杂原子数优选为1以上且20以下,更优选为1以上且16以下,其碳原子数优选为1以上且50以下,更优选为1以上且45以下。该杂烷基中,杂原子优选为选自氧原子、氮原子、硫原子和硅原子中的1种以上,例如,可以如-O-、-S-那样以杂原子的形式存在,也可以如-C(=O)-、-S(=O)-、-$S(=O)_2$-、-N(R')-、-$Si(R')_2$-、它们的组合、或者它们与-O-、-S-的组合那样,以含有杂原子的基团的形式存在。该杂烷基含有2个以上的杂原子时,它们可以互相相同也可以不同。如上所述,杂原子可以键合于末端碳,也可以存在于碳-碳键之间。作为该杂烷基,例如,作为杂原子键合于末端碳的杂烷基,可举出烷基氧基(烷氧基)、烷基硫基、烷基磺酰基、烷基亚磺酰基、烷基羰基、烷基氨基、烷基甲硅烷基、烷基氧基羰基、烷基羰基氧基等;另外,作为杂原子存在于碳-碳键之间的杂烷基,可举出被选自-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)-、-$S(=O)_2$-、-N(R')-、-$Si(R')_2$-及它们的组合中的1种以上的二价基团分开的一价饱和脂肪族基团。

[0015] 本说明书中,“杂烯基”这样的术语是指含有杂原子、且具有1个碳-碳双键的一价不饱和脂肪族基团,可以是直链状或支链状的任一种。该杂烯基的杂原子数或碳原子数如针对“含有杂原子的脂肪族基团”所说明的那样,其杂原子数优选为1以上且20以下,更优选为1以上且16以下,其碳原子数优选为2以上且50以下,更优选为2以上且45以下。关于杂原子的优选的种类或在该基团中的位置,如针对上述“杂烷基”所说明的那样。关于该杂烯基的优选的例子,在针对上述“杂烷基”所示例的基团中,分别将“烷基”替换为“烯基”、将“一价饱和脂肪族基团”替换为“具有1个碳-碳双键的一价不饱和脂肪族基团”而适用即可。

[0016] 本说明书中,“杂炔基”这样的术语是指含有杂原子、且具有1个碳-碳三键的一价不饱和脂肪族基团,可以是直链状或支链状的任一种。该杂炔基中的杂原子数或碳原子数如针对“含有杂原子的脂肪族基团”所说明的那样,其杂原子数优选为1以上且20以下,更优选为1以上且16以下,其碳原子数优选为2以上且50以下,更优选为2以上且45以下。杂原子的优选的种类或在基团中的位置如针对上述“杂烷基”所说明的那样。关于该杂炔基的优选的例子,在针对上述“杂烷基”所示例的基团中,分别将“烷基”替换为“炔基”、将“一价饱和

脂肪族基团”替换为“具有1个碳-碳三键的一价不饱和脂肪族基团”而适用即可。

[0017] 在本说明书中,“杂多烯基”这样的术语是指含有杂原子、且具有2个以上的碳-碳双键的一价不饱和脂肪族基团,可以是直链状或支链状的任一种。该杂多烯基的杂原子数或碳原子数如针对“含有杂原子的脂肪族基团”所说明的那样,其杂原子数优选为1以上且20以下,更优选为1以上且16以下,其碳原子数优选为3以上且50以下,更优选为3以上且45以下。关于该杂多烯基的优选的例子,在针对上述“杂烷基”所示例的基团中,分别将“烷基”替换为“多烯基”、将“一价饱和脂肪族基团”替换为“具有2个以上的碳-碳双键的一价不饱和脂肪族基团”而适用即可。

[0018] 在本说明书中,“一价脂肪族碳环基”这样的术语是指从脂肪族环状烃中除去1个氢原子而得的基团。这里,脂肪族碳环可以是脂肪族饱和碳环或脂肪族不饱和碳环中的任一种,也可以是单环式脂肪族碳环、2个以上的单环式脂肪族碳环稠合而成的稠合多环式脂肪族碳环,或者2个以上的单环式脂肪族碳环进行螺旋连接(spiro linkage)而成的螺环式脂肪族碳环中的任一种。该一价脂肪族碳环基的碳原子数如针对“脂肪族烃基”所说明的那样,优选为3以上且20以下,更优选为3以上且15以下,进一步优选为3以上且14以下、3以上且12以下、3以上且10以下、3以上且7以下、或者3以上且6以下。作为该一价的碳环基,例如,作为一价脂肪族饱和碳环基,可举出环烷基;作为一价脂肪族不饱和碳环基,可举出环烯基、环炔基、及环多烯基(cycloalkapolyenyl)。

[0019] 在本说明书中,“一价脂肪族杂环基”这样的术语是指从脂肪族杂环化合物中除去1个氢原子而得的基团。这里,脂肪族杂环可以是脂肪族饱和杂环或脂肪族不饱和杂环中的任一种,也可以是单环式脂肪族杂环、稠合多环式脂肪族杂环或螺环式脂肪族杂环中的任一种。该一价脂肪族杂环基的杂原子数或碳原子数如针对“含有杂原子的脂肪族基团”中所说明的那样,其杂原子数优选为1以上且10以下,更优选为1以上且8以下,进一步优选为1以上且6以下,或者1以上且4以下。该一价脂肪族杂环基的环元数优选为5以上且20以下,更优选为5以上且15以下,进一步优选为5以上且12以下,或者5以上且10以下。该一价脂肪族杂环基中,杂原子优选为选自氧原子、氮原子和硫原子中的1种以上。

[0020] 在本说明书中,“芳香族基团”这样的术语是指从芳香族化合物中除去1个以上的氢原子而得的基团。具体而言,一价芳香族基团是指从芳香族化合物中除去1个氢原子而得的基团,二价芳香族基团是指从芳香族化合物中除去2个氢原子而得的基团。这里,芳香族化合物可以是仅由碳原子和氢原子构成的不含有杂原子的芳香族化合物,也可以是除了碳原子和氢原子以外还含有杂原子而构成的含有杂原子的芳香族化合物。在本说明书中,“芳香族化合物”这样的术语是指含有芳香环的化合物。另外在本说明书中,“芳香环”这样的术语是指环上的π电子体系中包含的电子数为4p+2个(p为自然数)的遵循休克尔规则的环,包含单环式芳香环、以及2个以上的单环式芳香环稠合而成的稠合多环式芳香环。芳香环可以是仅具有碳原子作为成环原子的芳香族碳环、或者除了碳原子以外还具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子作为成环原子的芳香族杂环。在本说明书中,只要没有特别记载,芳香环的碳原子数优选为3以上,更优选为4以上或者5以上,进一步优选为6以上,其上限优选为24以下,更优选为18以下或14以下,进一步优选为10以下。该碳原子数不包括取代基的碳原子数。

[0021] 在本说明书中,“芳烃基”这样的术语是指从仅由碳原子和氢原子构成的不含有杂

原子的芳香族化合物中除去1个以上的氢原子而得的基团。具体而言,一价芳烃基是指从不含有杂原子的芳香族化合物中除去1个氢原子而得的基团,二价芳烃基是指从不含有杂原子的芳香族化合物中除去2个氢原子而得的基团。作为一价芳烃基,可举出例如任选具有取代基的芳基,另外作为二价芳烃基,可举出例如任选具有取代基的亚芳基。在本说明书中,只要没有特别记载,芳烃基的碳原子数优选为6以上,优选为100以下、更优选为80以下、进一步优选为60以下、50以下、或者40以下。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。

[0022] 在本说明书中,“含有杂原子的芳香族基团”这样的术语是指从含有杂原子的芳香族化合物中除去1个以上的氢原子而得的基团。具体而言,一价的含有杂原子的芳香族基团是指从含有杂原子的芳香族化合物中除去1个氢原子而得的基团,二价的含有杂原子的芳香族基团是指从含有杂原子的芳香族化合物中除去2个氢原子而得的基团。本说明书中的“含有杂原子的芳香族基团”中,杂原子可以结合于构成该基团的任意碳原子,例如,(i)可以键合于末端碳;(ii)也可以存在于碳-碳键之间。另外,本说明书中的“含有杂原子的芳香族基团”中,化学键可以从碳原子延伸,也可以从杂原子延伸。作为一价的含有杂原子的芳香族基团,可举出例如任选具有取代基的杂芳基。作为一价的含有杂原子的芳香族基团,还可举出选自-O-、-S-、-C(=O)-、-S(=O)-、-S(=O)$_2$-、-N(R')-、-Si(R')$_2$-及它们的组合中的二价基团键合于一价的芳香族碳环基或一价的芳香族杂环基的化学键而成的一价基团。在本说明书中,只要没有特别记载,含有杂原子的芳香族基团的杂原子数优选为1以上、2以上或3以上,优选为30以下、25以下或20以下,另外只要没有特别记载,其碳原子数优选为3以上、4以上、5以上或6以上,优选为100以下,更优选为80以下,进一步优选为60以下、50以下,或40以下。该杂原子数或碳原子数中不包括取代基的杂原子数或碳原子数。

[0023] 在本说明书中,“烯属不饱和键”这样的术语是指碳-碳双键或碳-碳三键之类的碳-碳不饱和键,另外,“含有烯属不饱和键的基团”这样的术语是指含有烯属不饱和键的基团。这里,构成烯属不饱和键的碳原子不是构成芳香环的碳原子。即,芳香环可以含有碳-碳不饱和键,但构成芳香环的碳-碳不饱和键不属于烯属不饱和键。

[0024] 在本说明书中,针对化合物或基团所说的“任选具有取代基”这样的术语是指该化合物或基团的氢原子未被取代基取代的情况、以及该化合物或基团的氢原子的一部分或全部被取代基取代的情况这两种情况。

[0025] 在本说明书中,只要没有特别记载,“取代基”这样的术语是指卤素原子、烷基、烯基、炔基、多烯基、环烷基、环烯基、烷氧基、烯基氧基、环烷基氧基、环烯基氧基、烷硫基、环烷基硫基、芳基、芳基氧基、芳基硫基、芳烷基、芳基烷氧基、一价脂肪族杂环基、烷叉基(alkylidene group)、酰基、酰氧基、氨基、甲硅烷基、羧基、磺基、氰基、硝基、巯基和氧代基。

[0026] 作为用作取代基的卤素原子,可举出例如氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。作为取代基使用的烷基,可以是直链状或支链状的任一种。该烷基的碳原子数优选为1~12,更优选为1~6,进一步优选为1~3。作为取代基使用的烯基或炔基,可以是直链状或支链状的任一种,该烯基或炔基的碳原子数优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2或3。作为取代基使用的多烯基可以是直链状或支链状的任一种,双键的数目优选为2~10,更优选为2~6,进一步优选为2~4,进一步更优选为2。该多烯基的碳原子数优选为3~20,更优选为3~14,进一步优选为3~12,进一步更优选为3~6。作为取代基使用的环烷基或环烯基的碳

原子数优选为3～12,更优选为3～6。作为取代基使用的烷氧基可以是直链状或支链状的任一种。该烷氧基的碳原子数优选为1～12,更优选为1～6。作为取代基使用的烯基氧基可以是直链状或支链状的任一种。该烯基氧基的碳原子数优选为2～12,更优选为2～6,进一步优选为2或3。作为取代基使用的环烷基氧基或环烯基氧基的碳原子数优选为3～12,更优选为3～6。作为取代基使用的烷硫基可以是直链状或支链状的任一种。该烷硫基的碳原子数优选为1～12,更优选为1～6。作为取代基使用的环烷硫基的碳原子数优选为3～12,更优选为3～6。作为取代基使用的芳基的碳原子数优选为6～14,更优选为6～10。作为取代基使用的芳基氧基的碳原子数优选为6～14,更优选为6～10。作为取代基使用的芳基硫基的碳原子数优选为6～14,更优选为6～10。作为取代基使用的芳烷基的碳原子数优选为7～15,更优选为7～11。作为取代基使用的芳基烷氧基的碳原子数优选为7～15,更优选为7～11。作为取代基使用的一价脂肪族杂环基是指从脂肪族杂环式化合物中除去1个氢原子而得的基团。该一价脂肪族杂环基的碳原子数优选为3～15,更优选为3～9。作为取代基使用的烷叉基是指从烷烃的同一碳原子中除去2个氢原子而得的基团。该烷叉基的碳原子数优选为1～12,更优选为1～6,特别优选为1～3。作为取代基使用的酰基是指式:-C(=O)-R^S所示的基团(式中,R^S为烷基)。R^S所示的烷基可以是直链状或支链状的任一种。该酰基的碳原子数优选为2～13,进一步优选为2～7。作为取代基使用的酰氧基是式:-OC(=O)-R^S所示的基团(式中,R^S与上述同义)。该酰氧基的碳原子数优选为2～13,更优选为2～7。上述的取代基可以进一步具有取代基(有时称为"二次取代基")。作为二次取代基,只要没有特别记载,可以使用与上述的取代基相同的基团。

[0027] 在本说明书中,"C_p～C_q"(p和q为正整数,满足p<q)这样的术语表示紧接该术语之后记载的有机基团的碳原子数为p～q。例如,"C_1-C_{18}烷基"表示碳原子数1～18的烷基,"C_1-C_6亚烷基"表示碳原子数1～6的亚烷基。

[0028] 以下,示出实施方式及示例物对本发明进行详细说明。但是,本发明并不限定于下述的实施方式及示例物,可以在不脱离本发明的权利要求书及其均等范围的范围内任意变更来实施。

[0029] [树脂组合物]

本发明的树脂组合物的特征在于包含(A)含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂、(B)环氧树脂和(C)固化剂。

[0030] 如上所述,磷系阻燃剂在无卤素阻燃剂中能以少量即达到所期望的阻燃性,但如果在含有环氧树脂和固化剂的绝缘材料体系中添加至呈现出充分的阻燃性的程度时,则有时会导致所得绝缘材料的玻璃化转变温度降低,耐热性的降低。关于这一点,发现通过使用包含磷酸基作为能够与构成绝缘材料的其他成分反应的基团的磷系阻燃剂,虽然也能稍微改善所述的耐热性的降低,但在该情况下,有时会导致介质损耗角正切的上升而归结为介电特性不良的绝缘材料。

[0031] 与此相对,根据在与环氧树脂及固化剂的组合中使用含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂的本发明的树脂组合物,可以带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出良好的玻璃化转变温度和低介质损耗角正切的固化物。

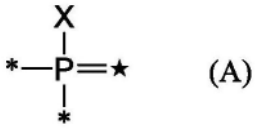
[0032] 以下,对各成分进行说明。

[0033] <(A)含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂>

本发明的树脂组合物中,作为(A)成分,包含含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂。

[0034] (A)成分在分子中包含1个以上的烯属不饱和键和1个以上的磷原子。从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出良好的玻璃化转变温度和低介质损耗角正切的固化物的观点出发,(A)成分优选包含下述式(A)所示的结构。

[0035] [化学式4]



(A)

(式(A)中,

X表示含有烯属不饱和键的一价有机基团,

*表示单键,

★表示双键。)

[0036] 在X所示的含有烯属不饱和键的一价有机基团中,烯属不饱和键或一价有机基团如上所述。从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出良好的玻璃化转变温度和低介质损耗角正切的固化物的观点出发,作为该含有烯属不饱和键的一价有机基团,优选为含有烯属不饱和键的一价脂肪族烃基、含有烯属不饱和键且包含氧原子作为杂原子的一价的含有杂原子的脂肪族基团、含有烯属不饱和键的一价芳烃基、或含有烯属不饱和键且包含氧原子作为杂原子的一价的含有杂原子的芳香族基团。

[0037] 其中,作为含有烯属不饱和键的一价脂肪族烃基,较好是任选具有取代基的烯基、或任选具有取代基的炔基。该烯基或炔基的碳原子数如上文中针对脂肪族烃基所说明的那样,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为2以上,其上限优选为10以下,更优选为8以下、6以下或4以下。

[0038] 另外,作为含有烯属不饱和键且包含氧原子作为杂原子的一价的含有杂原子的脂肪族基团,作为(i)杂原子(氧原子)键合于末端碳的基团,优选为任选具有取代基的烯基氧基、任选具有取代基的烯基羰基氧基、任选具有取代基的炔基氧基、或者任选具有取代基的炔基羰基氧基,作为(ii)杂原子(氧原子)存在于碳-碳键之间的基团,优选为被选自-O-、-C(=O)-及它们的组合中的1种以上的二价基团分开的具有1个碳-碳双键的一价不饱和脂肪族基团、或者被选自-O-、-C(=O)-及它们的组合中的1种以上的二价基团分开的具有1个碳-碳三键的一价不饱和脂肪族基团,更优选为任选具有取代基的烯基氧基烷基、任选具有取代基的炔基氧基烷基、任选具有取代基的烯基羰基氧基烷基、或者任选具有取代基的炔基羰基氧基烷基。

前者(i)的方式中的烯基氧基或炔基氧基的碳原子数如上文中针对含有杂原子的脂肪族基团所说明的那样,但从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为2以上,其上限优选为10以下,更优选为8以下、6以下或4以下。另外,烯基羰基氧基或炔基羰基氧基的碳原子数如上文中针对含有杂原子的脂肪族基团所说明的那样,但从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为3以上,其上限优选为11以下,更优选为9以下、7以下或5以下。

另外,对于后者(ii)的方式中的被选自-O-、-C(=O)-及它们的组合中的1种以上

的二价基团分开的、具有1个碳-碳双键或碳-碳三键的一价不饱和脂肪族基团,其碳原子数或杂原子数如上文中针对含有杂原子的脂肪族基团所说明的那样,但从更能享有本发明的效果的观点出发,碳原子数优选为4以上,更优选为5以上,其上限优选为20以下、更优选为12以下、10以下或8以下,杂原子(氧原子)数优选为10以下,更优选为8以下、6以下、4以下、3以下或2以下,其下限为1以上。

[0039] 另外,作为含有烯属不饱和键的一价芳烃基,较好是任选具有取代基的烯基芳基、任选具有取代基的炔基芳基、任选具有取代基的芳基烯基、或者任选具有取代基的芳基炔基。该烯基芳基、炔基芳基、芳基烯基、芳基炔基的碳原子数如上文中针对芳烃基所说明的那样,但从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为8以上,其上限优选为20以下,更优选为18以下、16以下、14以下或12以下。

[0040] 另外,作为含有烯属不饱和键且包含氧原子作为杂原子的一价的含有杂原子的芳香族基团,作为(i)杂原子(氧原子)键合于末端碳的基团,优选为任选具有取代基的烯基芳基氧基、任选具有取代基的烯基芳基羰基氧基、任选具有取代基的炔基芳基氧基、或者任选具有取代基的炔基芳基羰基氧基,作为(ii)杂原子(氧原子)存在于碳-碳键之间的基团,优选为被选自-O-、-C(=O)-及它们的组合中的1种以上的二价基团分开的、具有1个烯属不饱和键和1个以上的芳香环的一价有机基团,更优选为任选具有取代基的烯基芳基氧基烷基、任选具有取代基的炔基芳基氧基烷基、任选具有取代基的烯基芳基羰基氧基烷基、或者任选具有取代基的炔基芳基羰基氧基烷基。

前者(i)的方式中的烯基芳基氧基或炔基芳基氧基的碳原子数如上文中针对含有杂原子的芳香族基团所说明的那样,但从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为8以上,其上限优选为20以下,更优选为18以下,16以下或14以下。另外,烯基芳基羰基氧基或炔基芳基羰基氧基的碳原子数如上文中针对含有杂原子的芳香族基团所说明的那样,但从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为9以上,其上限优选为21以下,更优选为19以下,17以下或15以下。

另外,关于在后者(ii)的方式中的被选自-O-、-C(=O)-及它们的组合中的1种以上的二价基团分开的、具有1个烯属不饱和键和1个以上的芳香环的一价有机基团,其碳原子数或杂原子数如上文中针对含有杂原子的芳香族基团所说明的那样,从更能享有本发明的效果的观点出发,碳原子数优选为9以上,更优选为10以上,其上限优选为22以下,更优选为20以下,18以下或16以下,杂原子(氧原子)数优选为10以下,更优选为8以下、6以下、4以下、3以下或2以下,其下限为1以上。

[0041] 其中,从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,作为X所示的含有烯属不饱和键的一价有机基团,

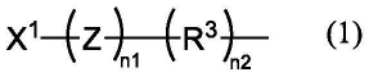
优选为任选具有取代基烯基、任选具有取代基的烯基氧基、任选具有取代基的烯基羰基氧基、任选具有取代基的烯基氧基烷基、任选具有取代基的烯基羰基氧基烷基、任选具有取代基的烯基芳基氧基、任选具有取代基的烯基芳基羰基氧基、任选具有取代基的烯基芳基氧基烷基、或者任选具有取代基的烯基芳基羰基氧基烷基,

更优选为任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的烯基羰基氧基烷基、或者任选具有取代基的烯基芳基氧基。

[0042] 作为X所示的含有烯属不饱和键的一价有机基团中的取代基,如上所述,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为烷基、烷氧基、芳基或羟基,更优选为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数6～14的芳基、或羟基。

[0043] 在一个优选的实施方式中,(A)成分包含下述式(1)所示的含有烯属不饱和键的一价有机基团(以下称为“有机基团(1)”)。

[0044] [化学式5]



(1)

(式(1)中,

X^1表示含有烯属不饱和键的基团,

Z表示-O-或-C(=O)-O-,

R^3表示二价脂肪族基团,

n1和n2分别独立地表示0或1。)

[0045] 式(1)中,X^1表示含有烯属不饱和键的基团。从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,作为X^1所示的含有烯属不饱和键的基团,较好是任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的烯基芳基、或任选具有取代基的芳基烯基。该烯基的碳原子数如上文中针对脂肪族烃基所说明的那样,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为2以上或3以上,其上限优选为10以下,更优选为8以下、6以下或4以下。该芳基烯基或烯基芳基的碳原子数如上文中针对芳烃基所说明的那样,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为8以上,其上限优选为20以下,更优选为18以下、16以下、14以下或12以下。

[0046] 式(1)中,Z表示-O-(氧基;醚键)或-C(=O)-O-(羰基氧基;酯键)。

[0047] 式(1)中,R^3表示二价脂肪族基团。R^3所示的二价脂肪族基团如上所述,从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,较好是任选具有取代基的亚烷基。该亚烷基的碳原子数如上文中针对脂肪族烃基所说明的那样,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为6以下、4以下、或3以下,更优选为2或1。

[0048] 在式(1)中,n1和n2分别独立地表示0或1。

[0049] X^1所示的含有烯属不饱和键的基团、R^3所示的二价脂肪族基团中的取代基如上所述,其中,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为烷基、烷氧基、芳基或羟基,更优选为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数6～14的芳基或羟基。

[0050] 从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,以下示出特别优选的有机基团(1)、即式(1)所示的含有烯属不饱和键的一价有机基团的例子。

[0051] 在一个优选的实施方式中,式(1)中,

X^1表示任选具有取代基的烯基或任选具有取代基的烯基芳基,

Z表示-O-或-C(=O)-O-,

R^3表示任选具有取代基的亚烷基,

n1和n2分别独立地表示0或1;这里取代基是选自烷基、烷氧基、芳基和羟基中的1

种以上。

[0052] 在一个更优选的实施方式中,式(1)中,

X^1表示任选具有取代基的C_2～C_{10}烯基、或任选具有取代基的C_2～C_{10}烯基-C_6～C_{10}芳基,Z表示-O-或-C(=O)-O-,

R^3表示任选具有取代基的C_1～C_4亚烷基,

n1和n2分别独立地表示0或1;这里取代基是选自碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数6～14的芳基和羟基中的1种以上。

[0053] 如上所述,(A)成分在分子中包含1个以上的烯属不饱和键和1个以上的磷原子。(A)成分所含的含有烯属不饱和键的一价有机基团包括其优选的方式在内如上所述,从在与后述的(B)成分和(C)成分组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,(A)成分优选包含上述的有机基团(1),在(A)成分中有机基团(1)较好是键合于磷原子。

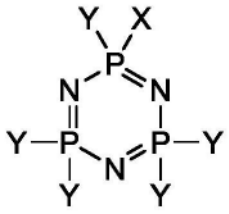
[0054] 从在与后述的(B)成分和(C)成分组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,对于(A)成分而言,相对于1摩尔的烯属不饱和键,优选含有1摩尔以上的磷原子,更优选含有1.2摩尔以上、1.4摩尔以上或1.5摩尔以上的磷原子,进一步优选含有1.6摩尔以上、1.8摩尔以上或2摩尔以上的磷原子。(A)成分中,相对于1摩尔烯属不饱和键的磷原子的上限,例如可以为5摩尔以下、4摩尔以下等。

[0055] 另外,从容易带来呈现出良好的阻燃性的固化物的观点出发,(A)成分中的磷含有率、即将(A)成分的不挥发成分的总质量设为1时的磷的质量,优选为0.1以上、更优选为0.11以上、进一步优选为0.12以上、0.122以上、0.124以上或0.125以上,其上限没有特别限定,例如可以为0.25以下、0.2以下、0.18以下、0.16以下等。

[0056] 从在与后述的(B)成分和(C)成分组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,(A)成分的烯属不饱和键当量优选为150g/eq.以上,更优选为160g/eq.以上,180g/eq.以上,200g/eq.以上,或220g/eq.以上,其上限优选为800g/eq.以下,更优选为750g/eq.以下,700g/eq.以下,650g/eq.以下、600g/eq.以下、550g/eq.以下、或500g/eq.以下。烯属不饱和键当量表示每1当量烯属不饱和键的(A)成分的质量。

[0057] 在一个优选的实施方式中,(A)成分为选自下式(A1)所示的化合物和下式(A2)所示的化合物中的1种以上。

[0058] [化学式6]



(A1)

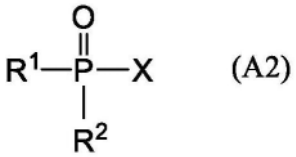
(式(A1)中,

X表示含有烯属不饱和键的一价有机基团,

Y分别独立地表示含有烯属不饱和键的一价有机基团、或不含烯属不饱和键的一

价有机基团。)

[0059] [化学式7]



(A2)

(式(A2)中,

X的含义与上述相同,

R^1和R^2分别独立地表示羟基或一价有机基团,当R^1和R^2均表示一价有机基团时,它们可以相互结合。)

[0060] 在式(A1)中,X表示含有烯属不饱和键的一价有机基团。关于该含有烯属不饱和键的一价有机基团,包括其优选的方式在内如上所述。其中,从更能享有本发明的效果的观点出发,X优选为有机基团(1)。

[0061] 在式(A1)中,Y分别独立地表示含有烯属不饱和键的一价有机基团、或不含烯属不饱和键的一价有机基团。

[0062] 当Y与X同样地表示含有烯属不饱和键的一价有机基团时,关于该含有烯属不饱和键的一价有机基团包括其优选的方式在内如上所述,其中,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为有机基团(1)。当1个以上的Y表示含有烯属不饱和键的一价有机基团时,该1个以上的Y与X可以互相相同也可以不同。

[0063] 当Y表示不含烯属不饱和键的一价有机基团时,作为该不含烯属不饱和键的一价有机基团,可举出例如不含烯属不饱和键的一价脂肪族基团、不含烯属不饱和键的一价芳香族基团,可以在上述的一价脂肪族基团或一价芳香族基团中选择不含烯属不饱和键的基团来使用即可。其中,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为任选具有取代基的烷基、任选具有取代基的杂烷基、任选具有取代基的芳基、任选具有取代基的杂芳基。这里,烷基的碳原子数如上文中针对一价脂肪族烃基所说明的那样,杂烷基的碳原子数或杂原子数、优选的方式如上文中针对一价的含有杂原子的脂肪族基团所说明的那样。另外,芳基的碳原子数如上文中针对一价芳烃基所说明的那样,杂芳基的碳原子数或杂原子数、优选的方式如上文中针对一价的含有杂原子的芳香族基团所说明的那样。

[0064] 其中,作为Y所示的不含烯属不饱和键的一价有机基团,优选为任选具有取代基的烷氧基、或任选具有取代基的芳基氧基,更优选为任选具有取代基的碳原子数1～10的烷氧基、或任选具有取代基的碳原子数6～14的芳基氧基。

[0065] Y所示的一价有机基团中的取代基如上所述,其中,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为烷基、烷氧基、芳基或羟基,更优选为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数6～14的芳基或羟基。

[0066] 从更能享有本发明的效果的观点出发,式(A1)中,5个Y中,平均优选0.2个以上、更优选0.3个以上或0.4个以上的Y表示含有烯属不饱和键的一价有机基团。另外,5个Y中,优选2个以下、更优选1.5个以下,1个以下的Y表示含有烯属不饱和键的一价有机基团。

[0067] 从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,以下示出特别

优选的式(A1)所示的化合物的例子。

[0068] 在优选的一个实施方式中,式(A1)中,

X是有机基团(1),式(1)中,X^1表示任选具有取代基的烯基芳基,Z表示-O-,n1表示1,n2表示0,

0.2～1个Y为有机基团(1),式(1)中,X^1表示任选具有取代基的烯基芳基,Z表示-O-,n1表示1,n2表示0,

剩余的Y表示任选具有取代基的烷氧基、或任选具有取代基的芳基氧基,

这里,取代基为选自烷基、烷氧基、芳基和羟基中的1种以上。

[0069] 在更优选的一个实施方式中,在式(A1)中,

X是有机基团(1),式(1)中,X^1表示任选具有取代基的C_2～C_{10}烯基-C_6～C_{10}芳基,Z表示-O-,n1表示1,n2表示0,

0.2～1个Y为有机基团(1),式(1)中,X^1表示任选具有取代基的C_2～C_{10}烯基-C_6～C_{10}芳基,Z表示-O-,n1表示1,n2表示0,

剩余的Y表示任选具有取代基的C_1～C_{10}烷氧基、或任选具有取代基的C_6～C_{14}芳基氧基,这里,取代基为选自碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数6～14的芳基和羟基中的1种以上。

[0070] 式(A2)中,X的含义与上述相同,表示含有烯属不饱和键的一价有机基团。关于该含有烯属不饱和键的一价有机基团,包括其优选的方式在内如上所述。其中,从更能享有本发明的效果的观点出发,X优选为有机基团(1)。

[0071] 式(A2)中,R^1和R^2分别独立地表示羟基或一价有机基团。R^1和R^2所示的一价有机基团如上所述,但从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为含有氧原子作为杂原子的一价的含有杂原子的脂肪族基团、一价芳烃基、或含有氧原子作为杂原子的一价的含有杂原子的芳香族基团,优选为任选具有取代基的烷氧基、任选具有取代基的芳基、或者任选具有取代基的芳基氧基,进一步优选为任选具有取代基的碳原子数1～10的烷氧基、任选具有取代基的碳原子数6～14的芳基、或者任选具有取代基的碳原子数6～14的芳基氧基。

[0072] R^1和R^2所示的一价有机基团中的取代基如上所述,其中,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为烷基、烷氧基、芳基或羟基,更优选为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数6～14的芳基或羟基。

[0073] 在式(A2)中,当R^1和R^2均表示一价有机基团时,它们可以相互结合。

[0074] 从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,以下示出特别优选的式(A2)所示的化合物的例子。

[0075] 在优选的一个实施方式中,式(A2)中,

X是有机基团(1),式(1)中,X^1表示任选具有取代基的烯基,Z表示-O-或-C(=O)-O-,R^3表示任选具有取代基的亚烷基,n1和n2分别独立地表示0或1,

R^1和R^2分别独立地表示羟基、任选具有取代基的烷氧基、任选具有取代基的芳基、或者任选具有取代基的芳基氧基,这里,取代基为选自烷基、烷氧基、芳基和羟基中的1种以上,在R^1和R^2均表示一价有机基团时,它们可以相互结合。

[0076] 在更优选的一个实施方式中,式(A2)中,

X是有机基团(1),式(1)中,X^1表示任选具有取代基的C_2～C_{10}烯基,Z表示-O-或-C(=O)-O-,R^3表示任选具有取代基的C_1～C_4亚烷基,n1和n2分别独立地表示0或1,

R^1和R^2分别独立地表示羟基、任选具有取代基的C_1～C_{10}烷氧基、任选具有取代基的C_6～C_{14}芳基、或者任选具有取代基的C_6～C_{14}芳基氧基,

这里,取代基为选自碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数6～14的芳基、以及羟基中的1种以上,在R^1和R^2均表示一价有机基团时,它们可以相互结合。

[0077] 作为成分(A)可以使用市售品。作为所述的市售品,例如,作为以式(A1)表示且X为有机基团(1)的磷系阻燃剂,可举出"FP-700TP"(伏见制药工业公司制);作为以式(A2)表示且X为有机基团(1)的磷系阻燃剂,可举出"MC-2"、"MC-4"、"V1"、"V2"、"V3"、"V4"、"V5"、"V7"、"API-9"、"S-2"、"S-4"(片山化学工业公司制)等。

[0078] 从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,树脂组合物中的(A)成分的含量,在将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,优选为0.5质量%以上、0.6质量%以上或0.8质量%以上,更优选为1质量%以上、1.2质量%以上、1.4质量%以上或1.5质量%以上,进一步优选为1.6质量%以上、1.8质量%以上或2质量%以上。根据使用含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂的本发明,在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中,能够抑制玻璃化转变温度的降低和介质损耗角正切的上升,同时能够进一步提高(A)成分的含量。例如,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,树脂组合物中的(A)成分的含量可以提高至2.2质量%以上、2.4质量%以上、2.5质量%以上、2.6质量%以上或2.8质量%以上。从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来同时呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,该含量的上限优选为15质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为8质量%以下,7质量%以下,6质量%以下或5质量%以下。因此,在一个实施方式中,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,树脂组合物中的(A)成分的含量为0.5～15质量%,更优选为1～10质量%。

[0079] 在本发明中,关于树脂组合物所说的"树脂成分"是指从构成树脂组合物的不挥发成分中除去后述的(E)无机填充材料后的成分。

[0080] 从在与后述的(B)成分和(C)成分组合中带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,对于树脂组合物中的(A)成分的含量而言,在将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,可以以磷含量优选为0.05质量%以上、0.06质量%以上或0.08质量%以上,更优选为0.1质量%以上、0.12质量%以上、0.14质量%以上或0.15质量%以上,进一步优选为0.16质量%以上、0.18质量%以上、0.2质量%以上、0.22质量%以上、0.24质量%以上或0.25质量%以上的方式来确定。根据使用含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂的本发明,在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中,能够抑制玻璃化转变温度的降低和介质损耗角正切的上升,同时能够进一步提高磷含量。例如,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,树脂组合物中的(A)成分的含量可以以磷含量成为0.26质量%以上、0.28质量%以上、0.3质量%以上、0.32质量%以上、0.34质量%以上或0.35质量%以上的方式来确定。关于该磷含量的上限,从在与后述的(B)成分和(C)成分的组合中带来同时呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,优选为2质量%以下,更优选为1.5质量%以下,进一步优选为

1.4质量%以下,1.2质量%以下,或1质量%以下。

[0081] 从更能享有本发明的效果的观点出发,(A)成分与后述的(B)成分的质量比((A)成分/(B)成分)优选为0.01以上,更优选为0.02以上,进一步优选为0.03以上、0.04以上、0.05以上或0.06以上,其上限优选为0.5以下,更优选为0.4以下,进一步优选为0.3以下、0.25以下、0.2以下、0.15以下或0.1以下。

[0082] <(B)环氧树脂>

本发明的树脂组合物包含环氧树脂作为(B)成分。

[0083] 作为(B)成分,可举出例如双酚型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、叔丁基-儿茶酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、线状脂肪族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环族环氧树脂、杂环式环氧树脂、含有螺环的环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂。双酚型环氧树脂是指具有双酚结构的环氧树脂,可举出例如双酚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。联苯型环氧树脂是指具有联苯结构的环氧树脂,这里联苯结构可以具有烷基、烷氧基、芳基等取代基。因此,在联苯型环氧树脂中也包括联二甲酚(bixylenol)型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂。环氧树脂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0084] 作为(B)成分,优选为芳香族系的环氧树脂。这里,芳香族系的环氧树脂是指在其分子内具有芳香环的环氧树脂。

[0085] (B)成分优选在1分子中具有2个以上的环氧基。将(B)成分的不挥发成分设为100质量%时,1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂的比例优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上。

[0086] (B)成分可以分为在温度20℃下为液态的环氧树脂(以下称为“液态环氧树脂”)和在温度20℃下为固态的环氧树脂(以下称为“固态环氧树脂”)。本发明的树脂组合物中,作为(B)成分,可以仅含有液态环氧树脂,也可以仅含有固态环氧树脂,还可以组合含有液态环氧树脂和固态环氧树脂。作为(B)成分组合使用液态环氧树脂和固态环氧树脂时,它们的量比(液态环氧树脂:固态环氧树脂)以质量比计优选为1:0.01~1:10,更优选为1:0.05~1:5,进一步优选为1:0.1~1:2,进一步更优选为1:0.1~1:1。

[0087] 作为液态环氧树脂,优选为1分子中具有2个以上的环氧基的液态环氧树脂。

[0088] 作为液态环氧树脂,优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、萘型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、具有酯骨架的脂环族环氧树脂等脂环族环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、以及具有丁二烯结构的环氧树脂。作为液态环氧树脂的具体例,可举出DIC公司制的“HP-4032”、“HP-4032D”、“HP-4032SS”(萘型环氧树脂);三菱化学公司制的“828US”、“jER828EL”、“825”、“EPIKOTE 828EL”(双酚A型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER807”、“1750”(双酚F型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER152”(苯酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学公司制的“630”、“630LSD”(缩水甘油胺型环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂和双酚F型环氧树脂的混合物);Nagase ChemteX公司制的“EX-721”(缩

水甘油酯型环氧树脂);大赛璐公司制的“CELLOXIDE 2021P”(具有酯骨架的脂环族环氧树脂);大赛璐公司制的“PB-3600”(具有丁二烯结构的环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ZX1658”、“ZX1658GS”(液态1,4-缩水甘油基环已烷型环氧树脂)等。

[0089] 作为固态环氧树脂,优选为1分子中具有3个以上的环氧基的固态环氧树脂,更优选为1分子中具有3个以上的环氧基的芳香族系的固态环氧树脂。

[0090] 作为固态环氧树脂,优选为联二甲酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘型四官能环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂。作为固态环氧树脂的具体例,可举出DIC公司制的“HP-4032H”(萘型环氧树脂);DIC公司制的“HP-4700”、“HP-4710”(萘型四官能环氧树脂);DIC公司制的“N-690”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂);DIC公司制的“N-695”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂);DIC公司制的“HP-7200HH”、“HP-7200H”、“HP-7200”(双环戊二烯型环氧树脂);DIC公司制的“EXA-7311”、“EXA-7311-G3”、“EXA-7311-G4”、“EXA-7311-G4S”、“HP6000”(萘醚型环氧树脂);日本化药公司制的“EPPN-502H”(三酚型环氧树脂);日本化药公司制的“NC-7000L”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂);日本化药公司制的“NC-3000H”、“NC-3000”、“NC-3000L”、“NC-3100”(联苯型环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ESN-475V”(萘酚型环氧树脂);日铁化学材料公司制的“ESN-485”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX4000H”、“YX4000”、“YL6121”(联苯型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX4000HK”(联二甲酚型环氧树脂);三菱化学公司制的“YX8800”(蒽型环氧树脂);大阪燃气化学公司制的“PG-100”、“CG-500”;三菱化学公司制的“YL7760”(双酚AF型环氧树脂);三菱化学公司制的“YL7800”(芴型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER1010”(固态双酚A型环氧树脂);三菱化学公司制的“jER1031S”(四苯基乙烷型环氧树脂)等。

[0091] (B)成分的环氧基当量优选为50g/eq.～2000g/eq.,更优选为60g/eq.～1000g/eq.,进一步优选为80g/eq.～500g/eq。

[0092] (B)成分的重均分子量(Mw)优选为100～5,000,更优选为250～3,000,进一步优选为400～1,500。环氧树脂的Mw可以通过GPC法作为聚苯乙烯换算的值来测定。

[0093] 从在与上述(A)成分的组合中带来呈现出良好的阻燃性,同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,树脂组合物中的(B)成分的含量,在将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为12质量%以上、14质量%以上、15质量%以上、16质量%以上、18质量%以上或20质量%以上。该含量的上限没有特别限定,可以根据树脂组合物所要求的特性来确定,例如可以为60质量%以下、50质量%以下或40质量%以下等。

[0094] ＜(C)固化剂＞

本发明的树脂组合物进一步包含固化剂作为(C)组分。

[0095] 作为(C)成分,只要具有使(B)成分固化的功能就没有特别限定,可举出例如酚系固化剂(苯酚系固化剂)、萘酚系固化剂、活性酯系固化剂、酸酐系固化剂、苯并噁嗪系固化剂、氰酸酯系固化剂、碳二亚胺系固化剂和胺系固化剂。固化剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0096] 作为酚系固化剂和萘酚系固化剂,从耐热性和耐水性的观点出发,优选具有酚醛

结构的酚系固化剂、或具有酚醛结构的萘酚系固化剂。另外,从能够实现与导体层的密合强度(剥离强度)良好的绝缘层的观点出发,优选为含氮的酚系固化剂、或含氮的萘酚系固化剂,更优选为含有三嗪骨架的酚系固化剂、或含有三嗪骨架的萘酚系固化剂。其中,从高度满足耐热性、耐水性及与导体层的密合强度的观点出发,优选为含有三嗪骨架的苯酚酚醛清漆树脂、或含有三嗪骨架的萘酚酚醛清漆树脂。

[0097] 作为酚系固化剂和萘酚系固化剂的具体例,可举出例如明和化成公司制的“MEH-7700”、“MEH-7810”、“MEH-7851”、“MEH-8000H”;日本化药公司制的“NHN”、“CBN”、“GPH”;日铁化学材料公司制的“SN-170”、“SN-180”、“SN-190”、“SN-475”、“SN-485”、“SN-495”、“SN-495V”、“SN-375”、“SN-395”;DIC公司制的“TD-2090”、“TD-2090-60M”、“LA-7052”、“LA-7054”、“LA-1356”、“LA-3018”、“LA-3018-50P”、“EXB-9500”、“HPC-9500”、“KA-1160”、“KA-1163”、“KA-1165”;群荣化学公司制的“GDP-6115L”、“GDP-6115H”、“ELPC 75”等。

[0098] 作为活性酯系固化剂,可以使用在1分子中具有1个以上的活性酯基的化合物。其中,作为活性酯系固化剂,优选为酚酯类、硫酚酯类、N-羟胺酯类、杂环羟基化合物的酯类等的在1分子中具有2个以上的反应活性高的酯基的化合物。该活性酯系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而得到。特别是从提高耐热性的观点出发,优选来自羧酸化合物的活性酯系固化剂,更优选由羧酸化合物与羟基化合物得到的活性酯系固化剂,进一步优选由羧酸化合物与芳香族羟基化合物得到的活性酯系固化剂。

[0099] 作为羧酸化合物,可以使用芳香族羧酸化合物和脂肪族羧酸化合物中的任一种,可举出例如苯甲酸、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、均苯四酸、以及它们的卤化物等。

[0100] 作为芳香族羟基化合物,可举出例如:(i)在1分子中含有2个双键的不饱和脂肪族环状化合物与酚类的加聚反应物、(ii)各种双酚化合物、(iii)在芳香环上的碳原子上结合了2个以上的羟基的芳香族多元醇、(iv)在芳香环上的碳原子上结合了1个羟基的芳香族一元醇等。作为不饱和脂肪族环状化合物与酚类的加聚反应物,可举出例如双环戊二烯、四氢茚、降冰片二烯、柠檬烯、乙烯基环己烯等不饱和脂肪族环状化合物与任选具有取代基的酚(例如,苯酚、甲酚、二甲苯酚、乙基苯酚、丙基苯酚、乙烯基苯酚、烯丙基苯酚、苯基苯酚、苄基苯酚、卤代苯酚等)的加聚反应物,具体而言,可举出例如双环戊二烯-苯酚类加聚物等。作为双酚化合物,可举出例如双酚A、双酚F、双酚AF、双酚AP、双酚B、双酚BP、双酚C、双酚M等。作为在芳香环上的碳原子上结合了2个以上的羟基的芳香族多元醇,可举出例如对苯二酚、间苯二酚、儿茶酚、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、线型酚醛树脂(Phenolic Novolac Resin)等。作为在芳香环上的碳原子上结合有1个羟基的芳香族一元醇,可举出例如苯酚、甲酚、二甲酚、乙基苯酚、丙基苯酚、乙烯基苯酚、烯丙基苯酚、苯基苯酚、苄基苯酚、卤代苯酚、萘酚、甲基萘酚、二甲基萘酚、乙基萘酚、丙基萘酚、乙烯基萘酚、烯丙基萘酚、苯基萘酚、苄基萘酚、卤代萘酚等。

[0101] 作为活性酯系固化剂的优选的具体例,可举出包含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物、包含萘结构的活性酯化合物、包含线型酚醛树脂的乙酰化物的活性酯化合物、包含线型酚醛树脂的苯甲酰化物的活性酯化合物。其中,更优选为包含萘结构的活性酯化

合物、包含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯化合物。“双环戊二烯型二苯酚结构”表示由亚苯基-二亚环戊基(ジシクロペンタレン)-亚苯基构成的二价的结构单元。

[0102] 关于活性酯系固化剂的市售品,作为包含双环戊二烯型二苯酚结构的活性酯树脂,可举出“EXB-9451”、“EXB-9460”、“EXB-9460S”、“HPC-8000-65T”、“HPC-8000H-65TM”、“HPC-8000L-65TM”(DIC公司制);作为包含萘结构的活性酯树脂,可举出“EXB-8100L-65T”、“EXB-8150-60T”、“EXB-8150-62T”、“EXB-9416-70BK”、“HPC-8150-60T”、“HPC-8150-62T”、“HP-B-8151-62T”、“HP-C-8151-62T”(DIC公司制);作为含有磷的活性酯树脂,可举出“EXB9401”(DIC公司制);作为线性酚醛树脂的乙酰化物的活性酯树脂,可举出“DC808”(三菱化学公司制);作为线性酚醛树脂的苯甲酰化物的活性酯树脂,可举出“YLH1026”、“YLH1030”、“YLH1048”(三菱化学公司制);作为包含苯乙烯基和萘结构的活性酯树脂,可举出“PC1300-02-65MA”(AIR WATER公司制)等。

[0103] 从在与上述(B)成分的组合中带来呈现出低介质损耗角正切的固化物的观点出发,本发明的树脂组合物中,作为(C)成分,优选包含活性酯系固化剂。其中,从在与上述(A)成分的组合中带来同时呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,活性酯系固化剂优选包含含有烯属不饱和键的基团。关于含有烯属不饱和键的基团,如上文中针对(A)成分所说明的那样,其中,优选为任选具有取代基的烯基、任选具有取代基的烯基芳基或任选具有取代基的芳基烯基。该烯基的碳原子数如上文中针对脂肪族烃基所说明的那样,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为2以上或3以上,其上限优选为10以下,更优选为8以下、6以下或4以下。该芳基烯基或烯基芳基的碳原子数如上文中针对芳烃基所说明的那样,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为8以上,其上限优选为20以下,更优选为18以下、16以下、14以下或12以下。另外,取代基如上所述,从更能享有本发明的效果的观点出发,优选为烷基、烷氧基、芳基或羟基,更优选为碳原子数1～6的烷基、碳原子数1～6的烷氧基、碳原子数6～14的芳基、或羟基。

[0104] 从更能享有本发明的效果的观点出发,活性酯系固化剂优选在分子中包含2个以上的含有烯属不饱和键的基团。另外,从更能享有本发明的效果的观点出发,该活性酯系固化剂的烯属不饱和键当量优选为250g/eq.以上,更优选为300g/eq.以上,350g/eq.以上,或400g/eq.以上,其上限优选为600g/eq.以下,更优选为550g/eq.以下,或500g/eq.以下。

[0105] 如上所述,活性酯系固化剂可以通过使羧酸化合物与芳香族羟基化合物反应来合成,而对于包含含有烯属不饱和键的基团的活性酯系固化剂而言,作为其原料化合物使用包含含有烯属不饱和键的基团的化合物来进行合成即可。其中,从在与上述的(A)成分的组合中带来同时呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物的观点出发,作为构成该活性酯系固化剂的分子链末端结构的芳香族一元醇,优选使用包含含有烯属不饱和键的基团的芳香族一元醇,例如C_2-C_{10}烯基苯酚(乙烯基苯酚、烯丙基苯酚等)、C_2-C_{10}烯基萘酚(乙烯基萘酚、烯丙基萘酚等)等来进行合成。因此,在一个优选的实施方式中,活性酯系固化剂在分子中(优选在分子链末端)包含含有烯属不饱和键的基团(优选为C_2-C_{10}烯基-C_6-C_{14}芳基)。

[0106] 对于活性酯系固化剂而言,从在与上述的(A)成分的组合中带来同时呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的观点出发,还优选在分子中包含来自上述不饱和脂肪族环状化合物与酚类的加聚反应物的结构(例如双环戊二烯型二苯酚结构)或者

萘结构。因此,在一个优选的实施方式中,活性酯系固化剂是包含双环戊二烯型二苯酚结构且包含含有烯属不饱和键的基团的活性酯化合物、或者包含萘结构且包含含有烯属不饱和键的基团的活性酯化合物。

[0107] 从更能享有本发明的效果的观点出发,在(C)成分中,将活性酯系固化剂的不挥发成分设为100质量%时,包含含有烯属不饱和键的基团的活性酯系固化剂的含量优选为20质量%以上,更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上、50质量%以上或60质量%以上,其上限没有特别限定,可以为100质量%。

[0108] 作为酸酐系固化剂,可举出在1分子内具有1个以上的酸酐基的固化剂。作为酸酐系固化剂的具体例,可举出: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、甲基纳迪克酸酐、氢化甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、5-(2,5-二氧代四氢-3-呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、联苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、氧二邻苯二甲酸二酐、3,3'-4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧代-3-呋喃基)-萘并[1,2-C]呋喃-1,3-二酮、乙二醇双(偏苯三甲酸酐酯)、苯乙烯与马来酸进行共聚而得到的苯乙烯-马来酸树脂等聚合物型的酸酐等。作为酸酐系固化剂的市售品,可举出新日本理化公司制的“MH-700”等。

[0109] 作为苯并噁嗪系固化剂的具体例,可举出JFE化学公司制的“JBZ-OD100”(苯并噁嗪环当量218)、“JBZ-OP100D”(苯并噁嗪环当量218)、“ODA-BOZ”(苯并噁嗪环当量218);四国化成工业公司制的“P-d”(苯并噁嗪环当量217)、“F-a”(苯并噁嗪环当量217);昭和高分子社制的“HFB2006M”(苯并噁嗪环当量432)等。

[0110] 作为氰酸酯系固化剂,可举出例如双酚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'-乙叉基二苯基二氰酸酯、六氟双酚A二氰酸酯、2,2-双(4-氰氧基)苯基丙烷、1,1-双(4-氰氧基苯基甲烷)、双(4-氰氧基-3,5-二甲基苯基)甲烷、1,3-双(4-氰氧基苯基-1-(甲基乙叉基))苯、双(4-氰氧基苯基)硫醚和双(4-氰氧基苯基)醚等双官能氰酸酯树脂,由苯酚酚醛清漆树脂和甲酚酚醛清漆树脂等衍生的多官能氰酸酯树脂,这些氰酸酯树脂的一部分发生三嗪化而得的预聚物等。作为氰酸酯系固化剂的具体例,可举出arxada公司制的“PT30”及“PT60”(线型酚醛树脂型多官能氰酸酯树脂)、“ULL-950S”(多官能氰酸酯树脂)、“BA230”、“BA230S75”(双酚A二氰酸酯的一部分或全部发生三嗪化形成了三聚体而得的预聚物)等。

[0111] 作为碳二亚胺系固化剂的具体例,可举出日清纺化学公司制的碳二亚胺(注册商标)V-03(碳二亚胺基当量:216g/eq.)、V-05(碳二亚胺基当量:262g/eq.)、V-07(碳二亚胺基当量:200g/eq.);V-09(碳二亚胺基当量:200g/eq.);LANXESS公司制的Stabaxol(注册商标)P(碳二亚胺基当量:302g/eq.)。

[0112] 作为胺系固化剂,可举出在1分子内具有1个以上的氨基的固化剂,可举出例如脂肪族胺类、聚醚胺类、脂环族胺类、芳香族胺类等。作为胺类固化剂的具体例,可举出4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)、二苯基二氨基砜、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基砜、3,3'-二氨基二苯基砜、间苯二胺、间苯二甲胺、二乙基甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二羟基联苯胺、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、3,3-二甲基-5,5-二乙基-4,4-二苯基甲烷二胺、2,2-双

(4-氨基苯基)丙烷、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜等。胺系固化剂可以使用市售品,可举出例如日本化药公司制的"KAYABOND C-200S"、"KAYABOND C-100"、"KAYAHARD A-A"、"KAYAHARD A-B"、"KAYAHARD A-S",三菱化学公司制的"EPICURE W"。

[0113] 如上所述,从在与(B)成分的组合中带来呈现出低介质损耗角正切的固化物的观点出发,(C)成分优选包含活性酯系固化剂。在(C)成分包含活性酯系固化剂的情况下,将固化剂中的不挥发成分设为100质量%时,活性酯系固化剂的含量优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上、60质量%以上、或80质量%以上,其上限可以为100质量%,例如也可以为98质量%以下、96质量%以下、或95质量%以下等。

[0114] 在本发明的树脂组合物中,从带来介电特性优异的固化物的观点出发,活性酯系固化剂与(B)成分的质量比(活性酯系固化剂/(B)成分)优选为0.8以上,更优选为1以上,进一步优选为1.2以上、1.3以上、1.4以上或1.5以上。该质量比(活性酯系固化剂/(B)成分)的上限例如可以为2以下、1.9以下、1.8以下等。

[0115] 将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,树脂组合物中的(C)成分的含量优选为10质量%以上、15质量%以上、20质量%以上或25质量%以上,更优选为30质量%以上、35质量%以上、40质量%以上、45质量%以上或50质量%以上。(C)成分的含量的上限优选为75质量%以下,更优选为70质量%以下、65质量%以下、64质量%以下或62质量%以下。

[0116] <(D)热塑性树脂>

本发明的树脂组合物中可以进一步包含热塑性树脂作为(D)成分。

[0117] 作为热塑性树脂,可举出例如苯氧基树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、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、聚醚醚酮树脂、聚烯烃树脂、聚苯乙烯树脂、聚酯树脂等。热塑性树脂可以单独使用1种,或者也可以组合使用2种以上。

[0118] 热塑性树脂的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为8000以上,更优选为10000以上,进一步优选为20000以上或30000以上。上限优选为100000以下,更优选为70000以下,进一步优选为60000以下。热塑性树脂的聚苯乙烯换算的Mw通过GPC法进行测定。具体而言,热塑性树脂的聚苯乙烯换算的Mw,作为测定装置使用岛津制作所公司制LC-9A/RID-6A,作为柱使用昭和电工公司制Shodex K-800P/K-804L/K-804L,作为流动相使用氯仿等,在40℃的柱温进行测定,使用标准聚苯乙烯的标准曲线而算出。

[0119] 作为苯氧基树脂,可举出例如具有选自双酚A骨架、双酚F骨架、双酚S骨架、双酚苯乙酮骨架、酚醛骨架、联苯骨架、芴骨架、双环戊二烯骨架、降冰片烯骨架、萘骨架、蒽骨架、金刚烷骨架、萜烯骨架和三甲基环己烷骨架中的1种以上的骨架的苯氧基树脂。苯氧基树脂的末端可以为酚式羟基、环氧基等的任意的官能团。苯氧基树脂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为苯氧基树脂的具体例,可举出三菱化学公司制的"1256"及"4250"(均为含有双酚A骨架的苯氧基树脂)、"YX8100"(含有双酚S骨架的苯氧基树脂)、及"YX6954"(含有双酚苯乙酮骨架的苯氧基树脂),另外还可举出日铁化学材料公司制的"FX280"及"FX293"、三菱化学公司制的"YL7800BH40"、"YL7500BH30"、"YX6954BH30"、"YX7553"、"YX7553BH30"、"YL7769BH30"、"YL6794"、"YL7213"、"YL7290"及"YL7482"等。

[0120] 作为聚乙烯醇缩醛树脂,可举出例如聚乙烯醇缩甲醛树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂,优选为聚乙烯醇缩丁醛树脂。作为聚乙烯醇缩醛树脂的具体例,可举出例如DENKA公司制的“Denka Butyral 4000-2”、“Denka Butyral 5000-A”、“Denka Butyral 6000-C”、“Denka Butyral 6000-EP”;积水化学工业公司制的S-LEC BH系列、BX系列(例如BX-5Z)、KS系列(例如KS-1)、BL系列、BM系列等。

[0121] 作为聚酰亚胺树脂,可以使用具有酰亚胺结构(优选为环状酰亚胺结构)的树脂,例如可以使用酸酐与二胺化合物或二异氰酸酯化合物的酰亚胺化物。作为聚酰亚胺树脂的具体例,可举出新日本理化公司制的“RIKACOAT SN20”和“RIKACOAT PN20”。作为聚酰亚胺树脂的具体例,还可举出使2官能性羟基末端聚丁二烯、二异氰酸酯化合物及四元酸酐进行反应而得到的线状聚酰亚胺(日本特开2006-37083号公报记载的聚酰亚胺)、含有聚硅氧烷骨架的聚酰亚胺(日本特开2002-12667号公报及日本特开2000-319386号公报等中记载的聚酰亚胺)等改性聚酰亚胺。

[0122] 作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例,可举出东洋纺公司制的“VYLOMAX HR11NN”和“VYLOMAX HR16NN”。作为聚酰胺酰亚胺树脂的具体例,另外可举出日立化成公司制的“KS9100”、“KS9300”(含有聚硅氧烷骨架的聚酰胺酰亚胺)等改性聚酰胺酰亚胺。

[0123] 作为聚醚砜树脂的具体例,可举出住友化学公司制的“PES5003P”等。作为聚苯醚树脂的具体例,可举出三菱瓦斯化学公司制的低聚苯醚-苯乙烯树脂“OPE-2St 1200”等。作为聚醚醚酮树脂的具体例,可举出住友化学公司制的“Sumiploy K”等。作为聚醚酰亚胺树脂的具体例,可举出GE公司制的“Ultem”等。

[0124] 作为聚砜树脂的具体例,可举出索尔维高性能聚合物(Solvay Advanced Polymers)公司制的聚砜“P1700”、“P3500”等。

[0125] 作为聚烯烃树脂,可举出例如低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物等乙烯系共聚树脂;聚丙烯、乙烯-丙烯嵌段共聚物等聚烯烃系弹性体等。

[0126] 作为聚苯乙烯树脂,可举出例如苯乙烯的均聚物、苯乙烯与二烯化合物(丁二烯、异戊二烯等)的共聚物及其氢化物。作为聚苯乙烯树脂的具体例,可举出氢化苯乙烯系热塑性树脂“H1041”、“Tuftec H1043”、“Tuftec P2000”、“Tuftec MP10”(旭化成公司制);环氧化苯乙烯-丁二烯热塑性树脂“EPOFRIEND AT501”、“CT310”(大赛璐公司制);具有羟基的改性聚苯乙烯树脂“Septon HG252”(可乐丽公司制);具有羧基的改性聚苯乙烯树脂“Tuftec N503M”、具有氨基的改性聚苯乙烯树脂“Tuftec N501”、具有酸酐基的改性聚苯乙烯树脂“Tuftec M1913”(旭化成公司制);未改性聚苯乙烯树脂“Septon S8104”(可乐丽公司制);苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物“FG1924”(Kraton公司制)、“EF-40”(CRAY VALLEY公司制)。

[0127] 作为聚酯树脂,可举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚萘二甲酸乙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚萘二甲酸丁二醇酯树脂、聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂、聚萘二甲酸丙二醇酯树脂、聚对苯二甲酸环己烷二甲基酯树脂等。

[0128] 在树脂组合物包含(D)成分的情况下,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,(D)成分的含量优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上。上限优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下、6质量%以下或5质量%以下。

[0129] ＜(E)无机填充材料＞

本发明的树脂组合物还可以进一步包含无机填充材料作为(E)成分。通过含有(E)成分,可以进一步降低线热膨胀系数和介质损耗角正切。

[0130] 作为(E)成分的材料,可举出例如二氧化硅、氧化铝、玻璃、堇青石、硅氧化物、硫酸钡、碳酸钡、滑石、粘土、云母粉、氧化锌、水滑石、勃姆石、硅酸铝、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、氮化铝、氮化锰、硼酸铝、碳酸锶、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、氧化锆、钛酸钡、钛酸锆酸钡、锆酸钡、锆酸钙、磷酸锆和磷酸钨酸锆等。其中,二氧化硅是特别优选的。作为二氧化硅,可举出例如无定形二氧化硅、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、合成二氧化硅、中空二氧化硅等。另外,作为二氧化硅,优选为球形二氧化硅。无机填充材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0131] 作为(E)成分的市售品,可举出例如日铁化学材料公司制的“SP60-05”、“SP507-05”;雅都玛公司制的“YC100C”、“YA050C”、“YA050C-MJE”、“YA010C”、“SC2500SQ”、“SO-C4”、“SO-C2”、“SO-C1”;Denka公司制的“UFP-30”、“DAW-03”、“FB-105FD”;德山(Tokuyama)公司制的“Silfil NSS-3N”、“Silfil NSS-4N”、“Silfil NSS-5N”;太平洋水泥公司制的“CellSpheres”、“MGH-005”等。

[0132] (E)成分的平均粒径没有特别限定,优选为10μm以下,更优选为5μm以下,进一步优选为3μm以下、2μm以下、1μm以下、0.8μm以下或0.7μm以下。该平均粒径的下限没有特别限定,优选为0.01μm以上,更优选为0.05μm以上,进一步优选为0.07μm以上、0.1μm以上或0.2μm以上。(E)成分的平均粒度可以通过基于米氏(Mie)散射理论的激光衍射/散射方法来测量。具体而言,可以通过激光衍射散射式粒径分布测定装置,以体积基准制作无机填充材料的粒径分布,将其中值粒径作为平均粒径来测定。测定样品可以使用将100mg无机填充材料、10g甲乙酮称量到小瓶中,用超声波分散10分钟而得的样品。对于测定样品,使用激光衍射式粒径分布测定装置,将使用光源波长设为蓝色及红色,用流动池(flow cell)方式测定无机填充材料的体积基准的粒径分布,根据所得的粒径分布作为中值粒径计算出平均粒径。作为激光衍射式粒径分布测定装置,可举出例如株式会社堀场制作所制“LA-960”等。

[0133] (E)成分的比表面积没有特别限定,优选为0.1m^2/g以上,更优选为0.5m^2/g以上,进一步优选为1m^2/g以上、3m^2/g以上或5m^2/g以上。该比表面积的上限没有特别限定,优选为100m^2/g以下,更优选为80m^2/g以下,进一步优选为60m^2/g以下、50m^2/g以下或40m^2/g以下。(E)成分的比表面积可根据BET法,通过使用比表面积测定装置(Mountech公司制Macsorb HM-1210)使氮气吸附在试样表面,使用BET多点法计算比表面积而得到。

[0134] (E)成分优选用适当的表面处理剂进行表面处理。通过进行表面处理,可以提高(E)成分的耐湿性和分散性。作为表面处理剂,可举出例如乙烯基系硅烷偶联剂、环氧基系硅烷偶联剂、苯乙烯基系硅烷偶联剂、(甲基)丙烯酸系硅烷偶联剂、氨基系硅烷偶联剂、异氰脲酸酯系硅烷偶联剂、脲基系硅烷偶联剂、巯基系硅烷偶联剂、异氰酸酯系硅烷偶联剂、酸酐系硅烷偶联剂等硅烷偶联剂;甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷等的非硅烷偶联-烷氧基硅烷化合物;硅氮烷化合物等。表面处理剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0135] 作为表面处理剂的市售品,可举出例如信越化学工业公司制的“KBM403”(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制的“KBM803”(3-巯基丙基三甲氧基硅烷)、

信越化学工业公司制的“KBE903”(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业公司制的“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业公司制的“SZ-31”(六甲基二硅氮烷)等。

[0136] 从提高无机填充材料的分散性的观点出发,利用表面处理剂进行的表面处理的程度优选在规定的范围内。具体而言,无机填充材料100质量%优选用0.2～5质量%的表面处理剂进行表面处理。

[0137] 在本发明的树脂组合物包含(E)成分的情况下,从容易实现带来更好的介电特性的树脂组合物的观点出发,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,树脂组合物中的(E)成分的含量例如可以为40质量%以上,优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上、65质量%以上或70质量%以上。该(E)成分的含量的上限没有特别限定,例如可以为90质量%以下、85质量%以下、80质量%以下等。

[0138] 本发明的树脂组合物还可以进一步包含选自固化促进剂、有机填充材料中的1种以上作为其他的成分。

[0139] -固化促进剂-

作为固化促进剂,可举出例如磷系固化促进剂、胺系固化促进剂、咪唑系固化促进剂、胍系固化促进剂、金属系固化促进剂、过氧化物系固化促进剂等。固化促进剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0140] 在本发明的树脂组合物包含固化促进剂的情况下,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,树脂组合物中的固化促进剂的含量优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.4质量%以上,其上限优选为3质量%以下,更优选为2.5质量%以下或2质量%以下。

[0141] -有机填充材料-

作为有机填充材料,可以广泛使用包含橡胶成分的有机填充材料。作为有机填充材料中所含的橡胶成分,可举出例如聚二甲基硅氧烷等有机硅系弹性体;聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯丁二烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、异戊二烯-异丁烯共聚物、异丁烯-丁二烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物等烯烃系热塑性弹性体;聚(甲基)丙烯酸丙酯、聚(甲基)丙烯酸丁酯、聚(甲基)丙烯酸环己酯、聚(甲基)丙烯酸辛酯等丙烯酸系热塑性弹性体等热塑性弹性体等。进而橡胶成分中也可以混合聚有机硅氧烷橡胶等有机硅系橡胶。橡胶粒子中所含的橡胶成分,Tg例如可以为0℃以下,优选为-10℃以下,更优选为-20℃以下,进一步优选为-30℃以下。

[0142] 在一个实施方式中,所述有机填充材料为核-壳型橡胶粒子,所述核-壳型橡胶粒子由“包含上述举出的橡胶成分的核粒子”和“使可与核粒子中所含的橡胶成分共聚的单体成分进行接枝共聚而成的壳部”形成。这里,核-壳型并不一定只指核粒子与壳部能够明确区分的那些,也包括核粒子与壳部的边界不明确的那些,核粒子也可以未完全被壳部覆盖。

[0143] 作为包含橡胶成分的有机填充材料的具体例,可举出例如Cheil Industries公司制的“CHT”;Techno UMG公司制的“B602”;DOW公司制的“Paraloid EXL-2602”、“Paraloid EXL-2603”、“Paraloid EXL-2655”、“Paraloid EXL-2311”、“Paraloid EXL-2313”、“Paraloid EXL-2315”、“Paraloid KM-330”、“Paraloid KM-336P”、“Paraloid KCZ-201”、

三菱丽阳公司制的“Metablen C-223A”、“Metablen E-901”、“Metablen S-2001”“Metablen W-450A”、“Metablen SRK-200”、Kaneka公司制的“CANE ACE M-511”、“CANE ACE M-600”、“CANE ACE M-400”、“CANE ACE M-580”、“CANE ACE MR-01”、AICA工业公司制的“Stafyroid AC3355”、“Stafyroid AC3816”、“Stafyroid AC3832”、“Stafyroid AC4030”、“Stafyroid AC3364”等。这些是核-壳型橡胶粒子。

[0144] 在本发明的树脂组合物包含有机填充材料的情况下,将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时,树脂组合物中的有机填充材料的含量优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为1.5质量%以上或2质量%以上。该含量的上限优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下、6质量%以下或5质量%以下。

[0145] <任意的添加剂>

本发明的树脂组合物还可以进一步包含任意的添加剂。作为这样的添加剂,可举出例如过氧化物系自由基聚合引发剂、偶氮系自由基聚合引发剂等自由基聚合引发剂;马来酰亚胺树脂、(甲基)丙烯酸树脂和苯乙烯基树脂等自由基聚合性树脂;有机铜化合物、有机锌化合物、有机钴化合物等有机金属化合物;酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑等着色剂;氢醌、儿茶酚、邻苯三酚、吩噻嗪等阻聚剂;有机硅系流平剂、丙烯酸聚合物系流平剂等流平剂;Benton(膨润土)、蒙脱石等增稠剂;有机硅系消泡剂、丙烯酸系消泡剂、氟系消泡剂、乙烯基树脂系消泡剂等消泡剂;苯并三唑系紫外线吸收剂等紫外线吸收剂;脲硅烷等粘接性提高剂;三唑系密合性赋予剂、四唑系密合性赋予剂、三嗪系密合性赋予剂等密合性赋予剂;受阻酚系抗氧化剂等抗氧化剂;芪衍生物等荧光增白剂;氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂等表面活性剂;磷系阻燃剂(例如磷酸酯化合物、磷腈化合物、次膦酸化合物、红磷)、氮系阻燃剂(例如硫酸三聚氰胺)、卤素系阻燃剂、无机系阻燃剂(例如三氧化锑)等阻燃剂;磷酸酯系分散剂、聚氧化烯系分散剂、乙炔系分散剂、有机硅系分散剂、阴离子性分散剂、阳离子性分散剂等分散剂;硼酸酯系稳定剂、钛酸酯系稳定剂、铝酸酯系稳定剂、锆酸酯系稳定剂、异氰酸酯系稳定剂、羧酸系稳定剂、羧酸酐系稳定剂等稳定剂。该添加剂的含量可以根据树脂组合物所要求的特性来确定。

[0146] <有机溶剂>

本发明的树脂组合物还可以进一步包含有机溶剂作为挥发性成分。作为有机溶剂,可举出例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸异戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、γ-丁内酯等酯系溶剂;四氢吡喃、四氢呋喃、1,4-二噁烷、二乙醚、二异丙基醚、二丁基醚、二苯基醚等醚系溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇等醇系溶剂;乙酸2-乙氧基乙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙酸卡必醇酯(ethyl diglycol acetate)、γ-丁内酯、甲氧基丙酸甲酯等醚酯系溶剂;乳酸甲酯、乳酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯等酯醇系溶剂;2-甲氧基丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、丙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚(丁基卡必醇)等醚醇系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺系溶剂;二甲基亚砜等亚砜系溶剂;乙腈、丙腈等腈系溶剂;己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂肪族烃系溶剂;苯、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲基苯等芳香族烃系溶剂等。有机溶剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0147] 本发明的树脂组合物例如可以通过将(A)成分、(B)成分、(C)成分、以及根据需要

的(D)成分、(E)成分、固化促进剂、有机填充材料、其他的添加剂或有机溶剂,按任意的顺序和/或一部分或者全部同时加入到任意的制备容器中进行混合来制造。另外,在加入各成分进行混合的过程中,可以适当设定温度,可以暂时或始终进行加热和/或冷却。另外,也可以在添加并混合的过程中或之后,例如使用混合机等搅拌装置或振荡装置将树脂组合物进行搅拌或振荡,使其均匀地分散。另外,也可以在搅拌或振荡的同时,在真空下等低压条件下进行脱泡。

[0148] 如上所述,与(B)成分和(C)成分组合包含(A)成分的本发明的树脂组合物可以带来呈现出良好的阻燃性,同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物。

[0149] 在一个实施方式中,本发明的树脂组合物的固化物呈现出显示足够的玻璃化转变温度(Tg)而耐热性良好的特征。例如,如后述的试验例1中记载的,使用热机械分析装置(TMA),在负荷1g、升温速度5℃/分钟的测定条件下进行热机械分析时,本发明的树脂组合物的固化物的Tg可优选为145℃以上、146℃以上、148℃以上或150℃以上。

[0150] 在一个实施方式中,本发明的树脂组合物的固化物呈现出介质损耗角正切(Df)低的特征。例如,如后述的试验例2中记载的,在5.8GHz、室温(23℃)下进行测定时,本发明的树脂组合物的固化物的Df可优选为低于0.0050、0.0048以下、0.0046以下、0.0045以下、或0.0044以下。

[0151] 在一个实施方式中,本发明的树脂组合物的固化物呈现出阻燃性良好的特征。例如,如后述的试验例3中记载的,在按照UL94标准进行阻燃性试验(耐焰性试验)时,本发明的树脂组合物的固化物可以呈现出“V0”等级或“V1”等级的良好的阻燃性(耐焰性)。

[0152] 如上所述,本发明的树脂组合物可以带来呈现出良好的阻燃性,同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的固化物。因此,本发明的树脂组合物可以适合作为用于形成印刷布线板的绝缘层的树脂组合物(印刷布线板的绝缘层用树脂组合物)而使用,更适合作为用于形成印刷布线板的层间绝缘层的树脂组合物(印刷布线板的层间绝缘层用树脂组合物)而使用。本发明的树脂组合物也可以适合在印刷布线板为部件内置电路板的情况下使用。本发明的树脂组合物还可以适合作为用于形成半导体封装的再布线基板的绝缘层的树脂组合物(再布线基板的绝缘层用的树脂组合物)而使用。应予说明,在本发明中,将印刷布线板或再布线基板统称为“电路基板”,因此,本发明的树脂组合物可以适合作为电路基板的绝缘层用而使用。

[0153] 本发明的树脂组合物还可以广泛用于树脂片材、预浸料等片状层叠材料、阻焊剂、底部填充材料、芯片键合材料、填孔树脂、密封树脂、部件埋入树脂等需要树脂组合物的用途。

[0154] [片状层叠材料(树脂片材、预浸料)]

本发明的树脂组合物可以直接使用,也可以以含有该树脂组合物的片状层叠材料的形态使用。

[0155] 作为片状层叠材料,优选为以下所示的树脂片材、预浸料。

[0156] 在一个实施方式中,树脂片材的特征在于包含支承体和设置于该支承体上的树脂组合物的层(以下简称为“树脂组合物层”),树脂组合物层由本发明的树脂组合物形成。

[0157] 树脂组合物层的厚度根据用途而优选值也不同,可以根据用途而适当确定。例如,

从印刷布线板或半导体封装的薄型化的观点出发,树脂组合物层的厚度优选为120μm以下、100μm以下、80μm以下、60μm以下、50μm以下、40μm以下或30μm以下。树脂组合物层的厚度的下限没有特别限定,通常可为1μm以上、5μm以上等。

[0158] 作为支承体,可举出例如热塑性树脂膜、金属箔、脱模纸,优选为热塑性树脂膜、金属箔。因此,在一个优选的实施方式中,支承体是热塑性树脂膜或金属箔。

[0159] 使用热塑性树脂膜作为支承体时,作为热塑性树脂,可举出例如:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸类聚合物、环状聚烯烃、三乙酰纤维素(TAC)、聚醚硫化物(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等。其中,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯,特别优选为便宜的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0160] 使用金属箔作为支承体时,作为金属箔,可举出例如铜箔、铝箔等,优选为铜箔。作为铜箔,可以使用由铜的单金属形成的箔,也可以使用由铜与其他的金属(例如锡、铬、银、镁、镍、锆、硅、钛等)的合金形成的箔。

[0161] 对于支承体而言,也可以对与树脂组合物层接合的面实施消光处理、电晕处理、防静电处理。另外,作为支承体,也可以使用在与树脂组合物层接合的面上具有脱模层的带脱模层的支承体。作为在带脱模层的支承体的脱模层中使用的脱模剂,可举出例如选自醇酸树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂和有机硅树脂中的1种以上的脱模剂。带脱模层的支承体也可以使用市售品,可举出例如:具有以醇酸树脂系脱模剂为主要成分的脱模层的PET膜的琳得科公司制的“SK-1”、“AL-5”、“AL-7”、东丽公司制的“Lumirror T60”、帝人公司制的“Purex”、Unitika公司制的“Unipeel”等。

[0162] 支承体的厚度没有特别限定,优选为5μm～75μm的范围,更优选为10μm～60μm的范围。应予说明,在使用带脱模层的支承体的情况下,带脱模层的支承体整体的厚度优选为上述范围。

[0163] 在使用金属箔作为支承体的情况下,可以使用在薄的金属箔上粘合有可剥离的支承基材的带支承基材的金属箔。在一个实施方式中,带支承基材的金属箔包含支承基材、设置在该支承基材上的剥离层和设置在该剥离层上的金属箔。使用带支承基材的金属箔作为支承体时,树脂组合物层设置在金属箔上。

[0164] 在带支承基材的金属箔中,支承基材的材质没有特别限定,例如可举出铜箔、铝箔、不锈钢箔、钛箔、铜合金箔等。在使用铜箔作为支承基材的情况下,可以是电解铜箔、轧制铜箔。另外,剥离层只要能够从支承基材剥离金属箔就没有特别限定,可举出例如选自Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P中的元素的合金层;有机被膜等。

[0165] 在带支承基材的金属箔中,作为金属箔的材质,例如优选为铜箔、铜合金箔。

[0166] 在带支承基材的金属箔中,支承基材的厚度没有特别限定,优选为10μm～150μm的范围,更优选为10μm～100μm的范围。另外,金属箔的厚度例如可以为0.1μm～10μm的范围。

[0167] 在一个实施方式中,根据需要,树脂片材还可以包含任意的层。作为所述的任意层,可举出例如设置在树脂组合物层的未与支承体接合的面(即与支承体相反一侧的面)上的保护膜等。保护膜的厚度没有特别限定,例如,可以为1μm～40μm。通过层叠保护膜,可以抑制在树脂组合物层的表面附着垃圾等或产生损伤。

[0168] 树脂片材例如可以通过如下方式制造:使用口模式涂布机(die coater)等,将液

态的树脂组合物直接涂布于支承体上,或制备在有机溶剂中溶解树脂组合物而成的树脂清漆并将其涂布于支承体上,进而进行干燥,形成树脂组合物层。

[0169] 作为有机溶剂,可举出与作为树脂组合物的成分说明的有机溶剂相同的有机溶剂。有机溶剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0170] 干燥可以通过加热、热风吹拂等公知的方法来实施。干燥条件没有特别限定,以使树脂组合物层中的有机溶剂的含量成为10质量%以下、优选为5质量%以下的方式进行干燥。干燥条件也根据树脂组合物或树脂清漆中的有机溶剂的沸点而不同,例如在使用包含30质量%~60质量%的有机溶剂的树脂组合物或树脂清漆时,可以通过在50℃~150℃下干燥3分钟~10分钟,形成树脂组合物层。

[0171] 树脂片材可以卷绕成卷筒状进行保存。在树脂片材具有保护膜的情况下,可以通过剥离保护膜来使用。

[0172] 在一个实施方式中,预浸料是通过将本发明的树脂组合物浸透在片状纤维基材中而形成。

[0173] 用于预浸料的片状纤维基材没有特别限定,可以使用玻璃布、芳族聚酰胺无纺布、液晶聚合物无纺布等的作为预浸料用基材常用的材料。从印刷布线板或半导体芯片封装的薄型化的观点出发,片状纤维基材的厚度优选为50μm以下,更优选为40μm以下,更优选为30μm以下,特别优选为20μm以下。片状纤维基材的厚度的下限没有特别限定。通常为10μm以上。

[0174] 预浸料可以通过热熔法、溶剂法等公知的方法来制造。

[0175] 预浸料的厚度可以是与上述的树脂片材中的树脂组合物层相同的范围。

[0176] 本发明的片状层叠材料可以适合用于形成印刷布线板的绝缘层(印刷布线板的绝缘层用),可以更适合用于形成印刷布线板的层间绝缘层(印刷布线板的层间绝缘层用)。本发明的片状层叠材料还可以适合用于形成半导体封装的再布线基板的绝缘层(再布线基板的绝缘层用)。即,本发明的片状层叠材料可以适合用作电路基板的绝缘层用。

[0177] [电路基板]

可以使用本发明的树脂组合物形成电路基板的绝缘层。本发明还提供所述电路基板,即包含由本发明的树脂组合物的固化物形成的绝缘层的电路基板。

[0178] <印刷布线板>

在一个实施方式中,本发明的电路基板是印刷布线板。

[0179] 对于印刷布线板而言,例如可以使用上述树脂片材,通过包含下述工序(I)和(II)的方法来制造,

(I)以树脂片材的树脂组合物层与内层基板接合的方式将树脂片材层叠在内层基板上的工序(II)使树脂组合物层固化(例如热固化)而形成绝缘层的工序。

[0180] 工序(I)中使用的“内层基板”是形成印刷布线板的基板的构件,可举出例如:玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固化型聚苯醚基板等。另外,该基板可以在其单面或两面具有导体层,该导体层也可以进行图案加工。在基板的单面或两面形成有导体层(电路)的内层基板有时称为“内层电路基板”。另外,在制造印刷布线板时,待进一步形成绝缘层和/或导体层的中间制造物也包含在本发明中所述的“内层基板”中。在印刷布线板是部件内置电路板的情况下,也可以使用内置有部件的内层基板。

[0181] 内层基板和树脂片材的层叠例如可以通过从支承体侧将树脂片材加热压接在内层基板上来进行。作为将树脂片材加热压接在内层基板上的构件(以下也称为“加热压接构件”),可举出例如经加热的金属板(SUS端板等)或金属辊(SUS辊)等。应予说明,可以将加热压接构件直接压制到树脂片材上,也可以经由耐热橡胶等弹性材料进行压制以使树脂片材充分追随内层基板的表面凹凸。

[0182] 内层基板和树脂片材的层叠可以通过真空层压法实施。在真空层压法中,加热压接温度优选为60℃～160℃,更优选为80℃～140℃的范围,加热压接压力优选为0.098MPa～1.77MPa,更优选为0.29MPa～1.47MPa的范围,加热压接时间优选为20秒～400秒,更优选为30秒～300秒的范围。层压可以优选在压力26.7hPa以下的减压条件下实施。

[0183] 层压可以通过市售的真空层压机进行。作为市售的真空层压机,可举出例如名机制作所公司制的真空加压式层压机、Nikko-Materials公司制的真空敷料机、分批式真空加压层压机等。

[0184] 在层叠后,可以在常压下(大气压下)例如通过从支承体侧将加热压接构件进行压制,来进行已层叠的树脂片材的平滑化处理。平滑化处理的压制条件可以是与上述层叠的加热压接条件相同的条件。平滑化处理可以利用市售的层压机进行。应予说明,层叠和平滑化处理也可以使用上述市售的真空层压机连续地进行。

[0185] 支承体可以在工序(I)和工序(II)之间除去,也可以在工序(II)之后除去。应予说明,在使用金属箔作为支承体的情况下,可以不剥离支承体而使用该金属箔形成导体层。另外,在使用带支承基材的金属箔作为支承体的情况下,将支承基材(和剥离层)剥离即可。而且,可以使用金属箔形成导体层。

[0186] 在工序(II)中,将树脂组合物层固化(例如热固化),形成由树脂组合物的固化物形成的绝缘层。树脂组合物层的固化条件没有特别限定,可以使用在形成印刷布线板的绝缘层时通常采用的条件。

[0187] 例如,树脂组合物层的热固化条件根据树脂组合物的种类等而不同,但在一个实施方式中,固化温度优选为140℃～250℃,更优选为150℃～240℃,进一步优选为170℃～230℃。固化时间优选为5分钟～240分钟,更优选为10分钟～150分钟,进一步优选为15分钟～120分钟。

[0188] 在使树脂组合物层热固化之前,也可以在比固化温度低的温度下将树脂组合物层进行预加热。例如,在使树脂组合物层热固化之前,可以在50℃～140℃、优选为60℃～135℃、更优选为70℃～130℃的温度下,将树脂组合物层预加热5分钟以上、优选为5分钟～150分钟、更优选为15分钟～120分钟、进一步优选为15分钟～100分钟。

[0189] 在制造印刷布线板时,也可以进一步实施(III)在绝缘层上开孔的工序、(IV)将绝缘层进行粗糙化处理的工序、(V)形成导体层的工序。这些工序(III)至工序(V)可以按照印刷布线板的制造中使用的本领域技术人员公知的各种方法来实施。应予说明,在工序(II)之后除去支承体时,该支承体的除去可以在工序(II)和工序(III)之间、工序(III)和工序(IV)之间、或工序(IV)和工序(V)之间实施。另外,根据需要,也可以反复实施工序(I)～工序(V)的绝缘层及导体层的形成,形成多层布线板。

[0190] 在其他的实施方式中,本发明的印刷布线板可以使用上述的预浸料制造。制造方法基本上与使用树脂片材的情况相同。

[0191] 工序(III)是在绝缘层上开孔的工序,由此,能够在绝缘层上形成通孔(via hole)、过孔(through hole)等孔。工序(III)可以根据在绝缘层的形成中使用的树脂组合物的组成等,例如,使用钻头、激光、等离子体等来实施。孔的尺寸和形状可以根据印刷布线板的设计适当确定。

[0192] 工序(IV)是将绝缘层进行粗糙化处理的工序。通常,在该工序(IV)中,也进行沾污的除去(去沾污)。粗糙化处理的顺序、条件没有特别限定,可以采用在形成印刷布线板的绝缘层时通常使用的公知的顺序、条件。例如,可以依次实施使用溶胀液的溶胀处理、使用氧化剂的粗糙化处理、使用中和液的中和处理将绝缘层进行粗糙化处理。

[0193] 作为粗糙化处理中使用的溶胀液,没有特别限定,可举出碱溶液、表面活性剂溶液等,优选为碱溶液,作为该碱溶液,更优选为氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液。作为市售的溶胀液,可举出例如安美特日本公司制的“Swelling Dip Securiganth P”、“Swelling Dip Securiganth SBU”等。使用溶胀液的溶胀处理没有特别限定,例如可以通过在30℃～90℃的溶胀液中将绝缘层浸渍1分钟～20分钟来进行。从将绝缘层的树脂的溶胀控制在适当水平的观点出发,优选为在40℃～80℃的溶胀液中将绝缘层浸渍5分钟～15分钟。

[0194] 作为粗糙化处理中使用的氧化剂,没有特别限定,可举出例如在氢氧化钠的水溶液中溶解了高锰酸钾或高锰酸钠而成的碱性高锰酸溶液。使用碱性高锰酸溶液等氧化剂的粗糙化处理优选为在加热到60℃～100℃的氧化剂溶液中将绝缘层浸渍10分钟～30分钟来进行。另外,碱性高锰酸溶液中的高锰酸盐的浓度优选为5质量%～10质量%。作为市售的氧化剂,可举出例如安美特日本公司制的“Concentrate Compact CP”、“Dosing Solution Securiganth P”等碱性高锰酸溶液。

[0195] 另外,作为粗糙化处理中使用的中和液,优选为酸性的水溶液,作为市售品,可举出例如安美特日本公司制的“Reduction Solution Securiganth P”。

[0196] 使用中和液的处理可以通过将使用氧化剂进行了粗糙化处理的处理面在30℃～80℃的中和液中浸渍5分钟～30分钟来进行。从操作性等方面考虑,优选为将使用氧化剂进行了粗糙化处理的对象物在40℃～70℃的中和液中浸渍5分钟～20分钟的方法。

[0197] 工序(V)是形成导体层的工序,在绝缘层上形成导体层。用于导体层的导体材料无特别限定。优选的实施方式中,导体层包含选自金、铂、钯、银、铜、铝、钴、铬、锌、镍、钛、钨、铁、锡和铟中的1种以上的金属。导体层可以是单金属层或合金层,作为合金层,可举出例如由选自上述金属中的2种以上的金属的合金(例如镍-铬合金、铜-镍合金和铜-钛合金)形成的层。其中,从导体层形成的通用性、成本、图案形成的容易性等观点来看,优选为铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层或者镍-铬合金、铜-镍合金、铜-钛合金的合金层,更优选为铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层或者镍-铬合金的合金层,更优选为铜的单金属层。

[0198] 导体层可以是单层结构,也可以是层叠了2层以上由不同种类的金属或合金形成的单金属层或合金层的多层结构。在导体层为多层结构的情况下,与绝缘层相接的层优选为铬、锌或钛的单金属层或镍-铬合金的合金层。

[0199] 导体层的厚度根据所期望的印刷布线板的设计而不同,但一般为3μm～35μm,优选为5μm～30μm。

[0200] 在一个实施方式中,导体层可以通过镀覆形成。从容易形成微细的布线的观点出

发,优选为通过半加成法形成。以下示出通过半加成法形成导体层的例子。

[0201] 首先,在绝缘层的表面通过无电解镀覆形成镀覆晶种层。接着,在形成的镀覆晶种层上对应所期望的布线图案形成使镀覆晶种层的一部分露出的掩模图案。在露出的镀覆晶种层上通过电解镀覆形成金属层后,除去掩模图案。然后,通过蚀刻等除去不需要的镀覆晶种层,从而可形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0202] 在其他的实施方式中,导体层可使用金属箔形成。在使用金属箔形成导体层的情况下,优选为在工序(I)和工序(II)之间实施工序(V)。例如,在工序(I)之后,除去支承体,在露出的树脂组合物层的表面层叠金属箔。树脂组合物层和金属箔的层叠可以通过真空层压法实施。层叠的条件可以与针对工序(I)所说明的条件相同。接着,实施工序(II)来形成绝缘层。然后,利用绝缘层上的金属箔,通过改良型半加成法等以往公知的技术,可以形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0203] 金属箔例如可以通过电解法、轧制法等公知的方法来制造。作为金属箔的市售品,可举出例如JX金属公司制的HLP箔、JXUT-III箔、三井金属矿业公司制的3EC-III箔、TP-III箔等。

[0204] 或者,如上所述,作为树脂片材的支承体,在使用金属箔或带支承基材的金属箔的情况下,可以使用该金属箔形成导体层。

[0205] <半导体封装的再布线基板>

在一个实施方式中,本发明的电路基板是半导体封装的再布线基板(再布线层)。以下,结合半导体封装的制造方法进行说明。

[0206] 半导体封装包含由本发明的树脂组合物的固化物形成的绝缘层作为再布线基板的绝缘层。应予说明,半导体封装也可以包含由本发明的树脂组合物的固化物形成的密封层。

[0207] 半导体封装例如可以使用本发明的树脂组合物、树脂片材,通过包含下述(1)~(6)的工序的方法来制造。为了形成工序(5)的再布线形成层(用于形成再布线基板的绝缘层)或工序(3)的密封层,可以使用本发明的树脂组合物、树脂片材。以下,示出使用树脂组合物或树脂片材形成再布线形成层或密封层的一例,但形成半导体封装的再布线形成层或密封层的技术是公知的,如果是本领域技术人员,则可以使用本发明的树脂组合物或树脂片材,按照公知的技术来制造半导体封装;

(1)在基材上层叠临时固定膜的工序,

(2)将半导体芯片临时固定在临时固定膜上的工序,

(3)在半导体芯片上形成密封层的工序,

(4)从半导体芯片剥离基材及临时固定膜的工序,

(5)在半导体芯片的剥离了基材及临时固定膜的面上形成作为绝缘层的再布线形成层的工序,以及

(6)在再布线形成层上形成作为导体层的再布线层的工序。

[0208] -工序(1)-

基材中使用的材料没有特别限定。作为基材,可举出硅晶圆等半导体晶圆;玻璃晶圆;玻璃基板;铜、钛、不锈钢、冷轧钢板(SPCC)等金属基板;在玻璃纤维中浸透环氧树脂等并进行了热固化处理的基板(例如FR-4基板);由双马来酰亚胺三嗪树脂(BT树脂)形成的基

板等。

[0209] 临时固定膜只要能够在工序(4)中从半导体芯片剥离、并且能够临时固定半导体芯片,则材料没有特别限定。临时固定膜可以使用市售品。作为市售品,可举出日东电工公司制的REVALPHA等。

[0210] -工序(2)-

半导体芯片的临时固定可以使用倒装焊接器、芯片焊接器等公知的装置进行。半导体芯片的配置的布局及配置数可以根据临时固定膜的形状、大小、作为目标的半导体封装的生产数等适当设定,例如可排列成多行且多列的矩阵状来进行临时固定。

[0211] -工序(3)-

将本发明的树脂片材的树脂组合物层层叠在半导体芯片上,或者将本发明的树脂组合物涂布在半导体芯片上,使其固化(例如热固化)而形成密封层。

[0212] 例如,半导体芯片和树脂片材的层叠可以通过在除去树脂片材的保护膜后从支承体侧将树脂片材加热压接在半导体芯片上来进行。作为将树脂片材加热压接在半导体芯片上的构件(以下也称为“加热压接构件”),可举出例如经加热的金属板(SUS端板等)或金属辊(SUS辊)等。应予说明,优选的是,并非将加热压接构件直接压在树脂片材上,而是经由耐热橡胶等弹性材料进行压制,以使树脂片材充分追随半导体芯片的表面凹凸。半导体芯片和树脂片材的层叠也可以通过真空层压法实施,该层叠条件与关于印刷布线板的制造方法所说明的层叠条件相同,优选的范围也相同。

[0213] 层叠后,使树脂组合物热固化而形成密封层。热固化的条件与关于印刷布线板的制造方法所说明的热固化的条件相同。

[0214] 树脂片材的支承体可以在半导体芯片上层叠树脂片材并热固化后剥离,也可以在半导体芯片上层叠树脂片材之前剥离支承体。

[0215] 在涂布本发明的树脂组合物而形成密封层的情况下,作为其涂布条件,与关于本发明的树脂片材所说明的形成树脂组合物层时的涂布条件相同,优选的范围也相同。

[0216] -工序(4)-

剥离基材及临时固定膜的方法可以根据临时固定膜的材质等而适当变更,可举出例如将临时固定膜加热、发泡(或膨胀)而进行剥离的方法、以及从基材侧照射紫外线使临时固定膜的粘附力降低而进行剥离的方法等。

[0217] 在将临时固定膜加热、发泡(或膨胀)而进行剥离的方法中,加热条件通常为100~250℃下1~90秒或5~15分钟。另外,在从基材侧照射紫外线使临时固定膜的粘附力降低而进行剥离的方法中,紫外线的照射量通常为10mJ/cm^2~1000mJ/cm^2。

[0218] -工序(5)-

使用本发明的树脂组合物、树脂片材形成再布线形成层(再布线基板的绝缘层)。

[0219] 形成再布线形成层后,为了将半导体芯片和后述的导体层进行层间连接,也可以在再布线形成层形成通孔。通孔可以根据再布线形成层的材料,通过公知的方法形成。

[0220] -工序(6)-

导体层在再布线形成层上的形成可以与关于印刷布线板的制造方法所说明的工序(V)同样地实施。应予说明,也可以反复地进行工序(5)和工序(6),交替重叠(堆叠)导体层(再布线层)和再布线形成层(绝缘层)。

[0221] 在制造半导体封装时,还可以进一步实施(7)在导体层(再布线层)上形成阻焊层的工序、(8)形成凸块的工序、(9)将多个半导体封装切割成一个一个的半导体封装而进行单片化的工序。这些工序可以按照半导体封装的制造中所用的本领域技术人员公知的各种方法来实施。

[0222] 通过使用能够带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出更好的玻璃化转变温度和更低的介质损耗角正切的本发明的树脂组合物、树脂片材来形成再布线形成层(绝缘层),从而半导体封装不管是扇入(Fan-In)型封装还是扇出(Fan-Out)型封装,都能够实现传输损耗极少的半导体封装。在一个实施方式中,本发明的半导体封装是扇出(Fan-Out)型封装。对于本发明的树脂组合物、树脂片材而言,无论是扇出型面板级封装(FOPLP)、还是扇出型晶圆级封装(FOWLP),都能够适用。在一个实施方式中,本发明的半导体封装是扇出型面板级封装(FOPLP)或扇出型晶圆级封装(FOWLP)。

[0223] [半导体装置]

本发明的半导体装置包含由本发明的树脂组合物层的固化物形成的层。本发明的半导体装置可以使用本发明的电路基板来制造。

[0224] 作为半导体装置,可举出用于电气产品(例如,计算机、移动电话、数码相机及电视机等)及交通工具(例如,摩托车、汽车、电车、船舶及飞机等)等的各种半导体装置。

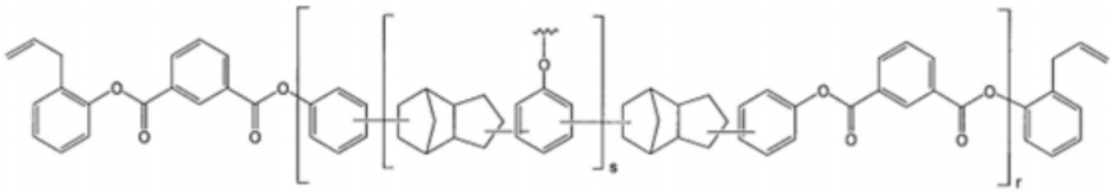
实施例

[0225] 以下,通过实施例具体地说明本发明。本发明不限于这些实施例。应予说明,以下,表示量的“份”及“%”,只要没有另外明示,分别是指“质量份”及“质量%”。

[0226] <合成例1:活性酯化合物A的合成>

向反应容器中加入邻烯丙基苯酚89质量份、双环戊二烯-苯酚加聚反应物(软化点85℃、羟基当量约165g/eq.)55质量份、甲苯500质量份,一边使容器内进行减压氮气置换一边使其溶解。接着,加入间苯二甲酰氯65质量份使其溶解。然后,添加四丁基溴化铵0.25g,在容器内一边进行氮气吹扫一边花费3小时滴加20%氢氧化钠水溶液150g。此时,体系内的温度控制在60℃以下。然后,搅拌1小时使进行反应。反应结束后,将反应物分液,除去水层。重复该操作直到水层的pH成为7,在加热减压条件下蒸馏除去甲苯等,用甲苯调节为不挥发成分浓度70%,得到活性酯化合物A。根据加料比计算所得的活性酯化合物A的烯属不饱和键当量为428g/eq。活性酯化合物A由下述式表示,s表示0或1以上的整数,根据加料比计算出的r的平均值为1。另外,波浪线是间苯二甲酰氯、以及苯酚的加聚反应树脂和/或邻烯丙基苯酚进行反应而得到的结构。

[0227] [化学式8]



[0228] <实施例1:树脂组合物1的制作>

将联苯型环氧树脂(日本化药公司制“NC3000L”、环氧当量约271g/eq)6份、萘型环氧树脂(DIC公司制“HP4032D”、环氧当量约144g/eq)14份一边搅拌一边加热溶解于20份甲苯、20份MEK中。将所得的溶液冷却至室温后,将含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药

工业公司制“FP700-TP”,磷含有率0.127,烯属不饱和键当量488g/eq,上述式(A1)所示的结构(式中,X为乙烯基苯基氧基,0.5个Y为乙烯基苯基氧基,4.5个Y为苯基氧基)2份,合成例1中得到的活性酯化合物A 45份,具有甲酚酚醛结构的酚系固化剂(DIC公司制“KA-1165”、羟基当量约119g/eq)3份、苯氧基树脂(三菱化学公司制“YX7553BH30”、不挥发成分30%的MEK/环已酮混合溶液)1份、固化促进剂(四国化成工业公司制“1B2PZ”(1-苄基-2-苯基咪唑)的不挥发成分10%的MEK溶液)5份,无机填充材料(用胺系硅烷偶联剂(信越化学工业公司制“KBM573”)进行了表面处理的球形二氧化硅(雅都玛公司制“SO-C2”,平均粒径0.5μm))145份混合,用高速旋转混合器均匀分散,得到树脂组合物1。

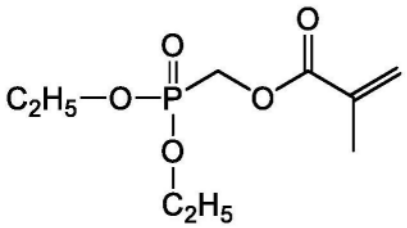
[0229] <实施例2:树脂组合物2的制作>

(1)使用17份双酚A型环氧树脂(三菱化学公司制“jER828EL”、环氧当量约189g/eq)代替14份萘型环氧树脂(DIC公司制“HP4032D”);(2)将合成例1中得到的活性酯化合物A的配合量从45份变为20份;(3)添加30份活性酯系固化剂(HP-B-8151-62T)、活性基当量238g/eq、不挥发成分61.5%的甲苯溶液);(4)将含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药工业公司制“FP700-TP”)的配合量从2份变为3份,除上述方面之外,与实施例1同样地得到树脂组合物2。

[0230] <实施例3:树脂组合物3的制作>

(1)使用16份环氧树脂(日铁化学材料公司制“ZX1059”、双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的1:1混合物(质量比)、环氧当量约169g/eq)代替14份萘型环氧树脂(DIC公司制“HP4032D”);(2)使用30份活性酯系固化剂(HP-B-8151-62T、活性基当量238g/eq、不挥发成分61.5%的甲苯溶液)和25份活性酯系固化剂(DIC公司制“HPC-8000L-65MT”、活性基当量220g/eq、不挥发成分65%的MEK/甲苯混合溶液)代替45份合成例1中得到的活性酯化合物A;(3)使用1.5份含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(片山化学工业公司制“MC-2”、磷含有率0.131、烯属不饱和键当量236g/eq、下述式(A-2)所示的结构)代替2份含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药工业公司制“FP700-TP”);(4)将固化促进剂(四国化成工业公司制“1B2PZ”的不挥发成分10%的MEK溶液)的配合量从5份变为3份;(5)添加1份固化促进剂(4-二甲基氨基吡啶(DMAP)、不挥发成分10%的MEK溶液),除上述方面之外,与实施例1同样地得到树脂组合物3。

[0231] [化学式9]



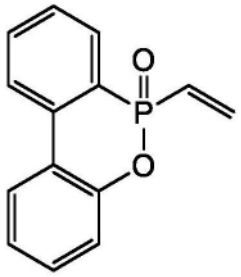
(A-2)

[0232] <实施例4:树脂组合物4的制作>

(1)将合成例1中得到的活性酯化合物A的配合量从45份变为20份;(2)添加25份活性酯系固化剂(DIC公司制“HPC-8000L-65MT”、活性基当量220g/eq、不挥发成分65%的MEK/甲苯混合溶液);(3)使用6份含有三嗪骨架的酚系固化剂(DIC公司制“LA-3018-50P”、羟基当量约151g/eq、不挥发成分50%的2-甲氧基丙醇溶液)代替3份具有甲酚酚醛结构的酚系固化剂(DIC公司制“KA-1165”);(4)使用1.5份含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(片山化学

工业公司制“V5”、磷含有率0.128、烯属不饱和键当量242g/eq、下述式(A-3)所示的结构)代替2份含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药工业公司制“FP700-TP”);(5)添加1份碳二亚胺系固化剂(日清纺化学公司制“V-03”、活性基当量216g/eq、不挥发成分50%的甲苯溶液),除上述方面之外,与实施例1同样地得到树脂组合物4。

[0233] [化学式10]



(A-3)

[0234] <实施例5:树脂组合物5的制作>

(1)将合成例1中得到的活性酯化合物A的配合量从45份变为20份;(2)添加30份活性酯系固化剂(HP-B-8151-62T)、活性基当量238g/eq、不挥发成分61.5%的甲苯溶液);(3)将含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药工业公司制“FP700-TP”)的配合量从2份变为6份,除上述方面之外,与实施例1同样地得到树脂组合物5。

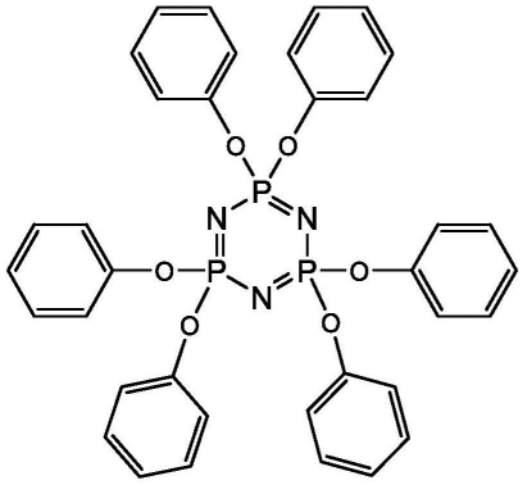
[0235] <比较例1:树脂组合物C1的制作>

除了不使用含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药工业公司制“FP700-TP”)这方面之外,与实施例1同样地得到树脂组合物C1。

[0236] <比较例2:树脂组合物C2的制作>

除了(1)使用1.5份不含烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药工业公司制“FP100”、磷含有率0.134、下述式(A'-1)所示的结构)代替2份含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药工业公司制“FP700-TP”)这方面之外,与实施例1同样地得到树脂组合物C2。

[0237] [化学式11]

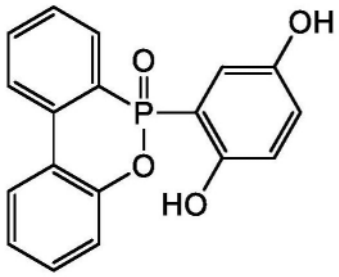


(A'-1)

[0238] <比较例3:树脂组合物C3的制作>

除了(1)使用2份不含烯属不饱和键的磷系阻燃剂(三光公司制“HCA-HQ”、磷含有率0.1、下述式(A'-2)所示的结构)代替2份含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂(伏见制药工业公司制“FP700-TP”)这方面之外,与实施例1同样地得到树脂组合物C3。

[0239] [化学式12]



(A'-2)

[0240] <试验例1:玻璃化转变温度(Tg)的测定>

(1)评价用固化物的制作

在经脱模剂处理的PET膜(琳得科公司制“501010”,厚度50μm、240mm见方)的脱模剂未处理面上,重叠玻璃布基材环氧树脂双面覆铜层叠板(松下制“R5715ES”、厚度0.7mm、255mm见方),并用聚酰亚胺胶带(宽度10mm)固定四边(以下也称为“固定PET膜”)。

[0241] 使用涂布器将实施例和比较例中得到的树脂组合物1～5和C1～C3涂布于上述固定PET膜的脱模处理面上,以使干燥后的树脂组合物层的厚度成为40μm,在70℃～100℃(平均100℃)下干燥3分钟,由此得到树脂片材。

[0242] 接着,在投入190℃的烘箱后90分钟的固化条件下使树脂组合物层热固化。热固化后,剥离聚酰亚胺胶带,将固化物从玻璃布基材环氧树脂双面覆铜层叠板取下,进而还剥离PET膜,得到片状的固化物。将所得的固化物称为“评价用固化物”。

[0243] (2)玻璃化转变温度的测定

将评价用固化物切成宽度约5mm、长度约15mm的试片,使用热机械分析装置(Rigaku公司制,“Thermo Plus TMA8310”),用拉伸载荷法进行热机械分析。将试片安装于上述装置后,在负荷1g、升温速度5℃/分钟的测定条件下连续测定2次(第1次升温至200℃,第2次升温至260℃)。在第2次的测定中得到玻璃化转变温度。

[0244] <试验例2:介质损耗角正切的测定>

将试验例1中得到的评价用固化物切成宽度2mm、长度80mm,使用安捷伦科技公司制“HP8362B”,通过谐振腔微扰法在测定频率5.8GHz、测定温度23℃下测定介质损耗角正切(Df)。对3个试片进行测定,算出平均值。

[0245] <试验例3:阻燃性的评价>

(1)树脂片材的制作

作为支承体,准备用醇酸树脂系脱模剂(琳得科公司制“AL-5”)实施了脱模处理的PET膜(东丽公司制“Lumirror R80”,厚度38μm)。

用口模式涂布机将实施例及比较例中得到树脂组合物1～4及C1～C3分别均匀地涂布于该支承体上,以使干燥后的树脂组合物层的厚度成为80μm,在70℃～100℃干燥3分钟,由此在支承体上形成树脂组合物层。接着,在树脂组合物层的未与支承体接合的面上贴合聚丙烯膜(Oji F-Tex公司制“ALPHAN MA-411”,厚度15μm)的粗糙面作为保护膜。由此,得到具有保护膜/树脂组合物层/支承体的层结构的树脂片材。

[0246] (2)基板的准备

在190℃的烘箱中,将Resonac公司制的覆铜层叠板“679FG”的铜箔蚀刻出(etch out)的产品(基板厚度0.2mm,无卤素的芯材)加热30分钟。

[0247] (3)树脂片材的层叠

从树脂片材剥离保护膜,使树脂组合物层露出。使用分批式真空加压层压机(Nikko-materials公司制,2级堆叠层压机“CVP700”),以树脂组合物层与基板相接的方式,层叠于基板的两面。层叠通过减压30秒将气压调整为13hPa以下后,在100℃、压力0.74MPa下压接30秒来实施。

[0248] (4)树脂组合物层的热固化

层叠树脂片材后,剥离PET膜,在190℃下加热90分钟,使树脂组合物层热固化而形成绝缘层。由此,得到具有绝缘层/基板/绝缘层的层结构的基板A。

[0249] (5)阻燃性试验用基板的制作

将所得的基板A切成宽度12.7mm、长度127mm,用砂纸(#1200)研磨切出的面,然后用砂纸(#2800)研磨。由此,得到阻燃性试验用基板。

[0250] (6)阻燃性的评价

根据UL94标准对所得的阻燃性试验用基板进行阻燃性试验(耐焰性试验)。作为阻燃性试验的结果,阻燃性试验用基板在10秒接触火焰后持续燃烧30秒以上的情况下,评价为表示耐焰性差的“×”;阻燃性试验用基板在10秒接触火焰后没有持续燃烧30秒以上的情况下,根据UL94标准的判定基准,判定为“V0”等级或“V1”等级的任一种,评价为表示阻燃性良好的“○”。

[0251] 将实施例1～5、比较例1～3的结果示于表1。另外,表中的“N.V.”表示不挥发成分含有率(将对象成分的总质量设为1时的不挥发成分的质量)。

[0252] [表1]

(表1)

树脂组合物				N.V.	磷含有率	实施例 1	2	3	4	5	比较例 1	2	3
配合成分(质量份)	(A)	含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂	FP-700TP	0.65	0.127	2	3			6			
			MC-2	1	0.131			1.5					
			V5	1	0.128				1.5				
	(A')	不含烯属不饱和键的磷系阻燃剂	FP-100	1	0.134							1.5	
			HCA-HQ	1	0.100								2
	(B)	环氧树脂	NC3000L	1		6	6	6	6	6	6	6	6
			JER828	1			17						
			ZX-1059	1				16					
			HP4032D	1		14			14	14	14	14	14
	(C)	固化剂	活性酯A*	0.7		45	20		20	20	45	45	45
			HP-B-8151-62T	0.615			30	30		30			
			HPC-8000L-65MT	0.65				25	25				
			KA-1165	1		3	3	3		3	3	3	3
			LA3018-50P	0.5					6				
			V-03	0.5					1				
	(D)	热塑性树脂	YX7553BH30	0.3		1	1	1	1	1	1	1	1
	(E)	无机填充材料	SO-C2	1		145	145	145	145	145	145	145	145
	其他		1B2PZ	0.1		5	5	3	5	5	5	5	5
			DMAP	0.1				1					
	不挥发成分总计					201.6	206.2	206.9	201.05	205.15	200.3	201.8	202.3
	树脂成分总计					56.60	61.20	61.90	56.05	60.15	55.30	56.80	57.30
	(A)成分的含量(质量%)*1					2.3	3.2	2.4	2.7	6.5	0.0	0.0	0.0
	(A')成分的含量(质量%)*1					0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	3.5
	(B)成分的含量(质量%)*1					35.3	37.6	35.5	35.7	33.3	36.2	35.2	34.9
	(C)成分的含量(质量%)*1					61.0	57.9	60.9	60.2	58.9	62.4	60.7	60.2
	(E)成分的含量(质量%)*2					71.9	70.3	70.1	72.1	70.7	72.4	71.9	71.7
	磷含量(质量%)*1					0.29	0.40	0.32	0.34	0.82	0.00	0.35	0.35
评价结果	介质损耗角正切(23℃)					0.0043	0.0043	0.0046	0.0046	0.0046	0.0043	0.0043	0.0050
	玻璃化转变温度(℃)					150	150	150	150	148	151	146	150
	阻燃性					O	O	O	O	O	X	O	O

*1 将树脂组合物中的树脂成分设为100质量%时的含量(质量%)

*2 将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时的含量(质量%)

[0253] 在与环氧树脂及固化剂的组合中使用含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂的实施例1～5中,确认了能带来呈现出良好的阻燃性、同时一并呈现出良好的玻璃化转变温度和低介质损耗角正切的固化物。应予说明,作为含有烯属不饱和键的磷系阻燃剂,对于使用“MC-4”(上述式(A2)所示的结构(式中,X为甲基丙烯酰氧基甲基,R^1及R^2为苯基);片山化学工业公司制)、“V7”(上述式(A2)所示的结构(式中,X为乙烯基,R^1为乙基氧基,R^2为苯基);片山化学工业公司制)、“API-9”(上述式(A2)所示的结构(式中,X为乙烯基,R^1为苯基,R^2为羟基);片山化学工业公司制)的形态也确认归结为同样的结果。