



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102164995 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 04

(21) 申请号 200980137404. 2

代理人 张平元

(22) 申请日 2009. 09. 18

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08J 7/02 (2006. 01)

244554/08 2008. 09. 24 JP

B32B 15/092 (2006. 01)

C08G 59/62 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C08K 9/06 (2006. 01)

2011. 03. 24

C08L 63/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C23C 18/16 (2006. 01)

PCT/JP2009/004740 2009. 09. 18

审查员 郭耀

(87) PCT申请的公布数据

W02010/035451 JA 2010. 04. 01

(73) 专利权人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 后藤信弘 瓶子克 村上淳之介

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

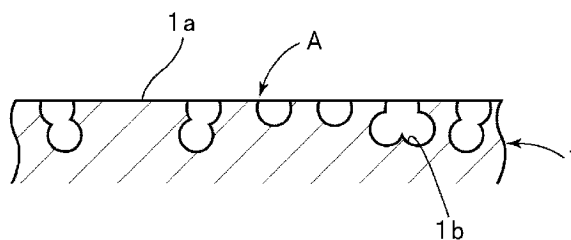
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

半固化物、固化物、叠层体、半固化物的制造方法以及固化物的制造方法

(57) 摘要

本发明提供下述半固化物、使用该半固化物的叠层体,所述半固化物可降低经过粗糙化处理后表面的表面粗糙度,进而在于固化后的固化物表面形成金属层的情况下,可提高固化物与金属层之间的粘接强度。半固化物1是通过下述方法形成的:使含有环氧树脂、固化剂和二氧化硅成分的树脂组合物反应,使得所得反应产物在甲基乙基甲酮中于23℃浸渍24小时后的凝胶分数为90%以上,并对所得反应产物进行粗糙化处理,其中,所述二氧化硅成分是将平均粒径1μm以下的二氧化硅粒子用硅烷偶联剂进行表面处理而得到的。本发明的叠层体具有使半固化物1固化得到的固化物、以及通过进行镀覆处理而在该固化物表面形成的金属层。固化物与金属层之间的粘接强度为4.9N/cm以上。



1. 一种半固化物,其是通过下述方法形成的:使含有环氧树脂、固化剂、二氧化硅成分以及咪唑固化促进剂的树脂组合物进行反应,使得所得反应产物在甲基乙基甲酮中于 23℃ 浸渍 24 小时后的凝胶分数为 90% 以上,并对所得反应产物进行粗糙化处理,其中,所述二氧化硅成分是将平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的二氧化硅粒子用硅烷偶联剂进行表面处理而得到的,

所述硅烷偶联剂选自环氧基硅烷、氨基硅烷、异氰酸酯硅烷、丙烯酰氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基硅烷、乙烯基硅烷、苯乙烯基硅烷、脲基硅烷、硫基硅烷以及烷氧基硅烷中的至少 1 种,

相对于环氧树脂 100 重量份,上述咪唑固化促进剂的含量为 0.5 ~ 3 重量份,

经粗糙化处理的所述反应产物表面的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.3\mu\text{m}$ 以下,且十点平均粗糙度 R_z 为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的半固化物,其中,上述凝胶分数为 95% 以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的半固化物,其中,上述环氧树脂为选自具有萘结构的环氧树脂、具有二环戊二烯结构的环氧树脂、具有联苯结构的环氧树脂、具有蒽结构的环氧树脂、具有双酚 A 结构的环氧树脂以及具有双酚 F 结构的环氧树脂中的至少 1 种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的半固化物,其中,上述环氧树脂为选自具有二环戊二烯结构的环氧树脂、具有联苯结构的环氧树脂、具有蒽结构的环氧树脂、具有双酚 A 结构的环氧树脂以及具有双酚 F 结构的环氧树脂中的至少 1 种。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的半固化物,其中,上述固化剂为选自酚化合物、活性酯化合物以及氰酸酯树脂中的至少 1 种。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的半固化物,其中,上述固化剂为选自具有萘结构的酚化合物、具有二环戊二烯结构的酚化合物、具有联苯结构的酚化合物、具有氨基三嗪结构的酚化合物、活性酯化合物以及氰酸酯树脂中的至少 1 种。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的半固化物,其中,相对于上述环氧树脂以及上述固化剂的总量 100 重量份,上述树脂组合物中还含有 0.01 ~ 3 重量份的咪唑硅烷化合物。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的半固化物,其中,上述树脂组合物中还含有固化促进剂,且相对于上述环氧树脂 100 重量份,上述固化促进剂的含量在 0.01 ~ 3 重量份范围内。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的半固化物,其中,上述反应产物在 50 ~ 80℃ 进行了 5 ~ 30 分钟的粗糙化处理。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的半固化物,其中,在上述粗糙化处理前,对上述反应产物进行溶胀处理。

11. 根据权利要求 10 所述的半固化物,其中,上述反应产物在 50 ~ 80℃ 进行了 5 ~ 30 分钟的溶胀处理。

12. 一种固化物,其是通过使权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的半固化物发生固化而得到的。

13. 根据权利要求 12 所述的固化物,其是通过使上述半固化物在 130 ~ 200℃ 固化而得到的。

14. 一种叠层体,其具有权利要求 12 或 13 所述的固化物、以及通过在该固化物表面进行镀覆处理而形成的金属层,其中,

上述固化物与上述金属层之间的粘接强度为 4.9N/cm 以上。

15. 一种权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的半固化物的制造方法,其包括下述步骤:

形成反应产物的步骤:使含有环氧树脂、固化剂、二氧化硅成分以及咪唑固化促进剂的树脂组合物进行反应,使得所得反应产物在甲基乙基甲酮中于 23℃ 浸渍 24 小时后的凝胶分数为 90% 以上,从而形成反应产物,其中,所述二氧化硅成分是将平均粒径 1 μ m 以下的二氧化硅粒子用硅烷偶联剂进行表面处理而得到的;和

形成半固化物的步骤:对上述所得反应产物进行粗糙化处理,从而形成半固化物,

所述硅烷偶联剂选自环氧基硅烷、氨基硅烷、异氰酸酯硅烷、丙烯酰氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基硅烷、乙烯基硅烷、苯乙烯基硅烷、脲基硅烷、硫基硅烷以及烷氧基硅烷中的至少 1 种,

相对于环氧树脂 100 重量份,上述咪唑固化促进剂的含量为 0.5 ~ 3 重量份,

经粗糙化处理的所述反应产物表面的算术平均粗糙度 Ra 为 0.3 μ m 以下,且十点平均粗糙度 Rz 为 3.0 μ m 以下。

16. 根据权利要求 15 所述的半固化物的制造方法,其还包括:在上述粗糙化处理前,对上述反应产物进行溶胀处理的步骤。

17. 一种固化物的制造方法,其包括:使通过权利要求 15 或 16 所述的半固化物制造方法得到的半固化物在 130 ~ 200℃ 固化,从而得到固化物。

半固化物、固化物、叠层体、半固化物的制造方法以及固化物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种半固化物、使用该半固化物得到的固化物及叠层体、半固化物的制造方法以及固化物的制造方法,其中,所述半固化物是通过使含有环氧树脂、固化剂以及二氧化硅成分的树脂组合物反应形成反应产物后,对该反应产物进行粗糙化处理而形成的。

背景技术

[0002] 以往,为了形成多层基板或半导体装置等,使用各种热固性树脂组合物。

[0003] 例如,下述专利文献 1 中公开了一种环氧树脂组合物,其含有双酚 A 型环氧树脂、分子中具有磷杂菲类结构的改性酚醛清漆型环氧树脂、分子中具有三嗪环的酚醛清漆固化剂、及无机填充材料。其中记载了下述内容:将由环氧树脂组合物形成的预浸料、树脂膜或树脂清漆在 100 ~ 200℃ 加热 1 ~ 90 分钟以形成树脂绝缘层,然后,用粗糙化液对树脂绝缘层的表面进行粗糙化处理。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:日本特开 2008-074929 号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但专利文献 1 中经粗糙化处理的树脂绝缘层表面的表面粗糙度不够小。进而,通过镀覆处理在树脂绝缘层表面形成金属层的情况下,有时树脂绝缘层和金属层的粘接强度低。

[0009] 本发明的目的在于提供下述半固化物、使用该半固化物得到的固化物及叠层体、半固化物的制造方法以及固化物的制造方法,其中,所述半固化物可降低经粗糙化处理的表面的表面粗糙度,进而能够在将金属层形成在固化后的固化物表面的情况下,提高固化物与金属层的粘接强度。

[0010] 解决问题的方法

[0011] 本发明提供通过下述方法形成的半固化物:使含有环氧树脂、固化剂及二氧化硅成分的树脂组合物进行反应,使得所得反应产物在甲基乙基甲酮中于 23℃ 浸渍 24 小时后的凝胶分数为 90% 以上,并对得到的反应产物进行粗糙化处理,其中,所述二氧化硅成分是将平均粒径 1 μm 以下的二氧化硅粒子用硅烷偶联剂进行表面处理而得到的。

[0012] 在本发明中,优选使上述树脂组合物发生反应,使得反应产物在甲基乙基甲酮中于 23℃ 浸渍 24 小时后的凝胶分数为 95% 以上。此时,可进一步降低经粗糙化处理的半固化物表面的表面粗糙度。

[0013] 在本发明的半固化物的某特定实施方式中,经粗糙化处理的表面的算术平均粗糙

度 Ra 为 $0.3\mu\text{m}$ 以下,且十点平均粗糙度 Rz 为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。

[0014] 在本发明的半固化物的其它特定实施方式中,上述环氧树脂为选自具有萘结构的环氧树脂、具有二环戊二烯结构的环氧树脂、具有联苯结构的环氧树脂、具有蒽结构的环氧树脂、具有双酚 A 结构的环氧树脂以及具有双酚 F 结构的环氧树脂中的至少 1 种。

[0015] 在本发明的半固化物的其它特定实施方式中,上述固化剂为选自具有萘结构的酚化合物、具有二环戊二烯结构的酚化合物、具有联苯结构的酚化合物、具有氨基三嗪结构的酚化合物、活性酯化合物以及氰酸酯树脂中的至少 1 种。

[0016] 在本发明的半固化物的其它特定实施方式中,相对于上述环氧树脂以及上述固化剂的总量 100 重量份,上述树脂组合物中还含有 $0.01 \sim 3$ 重量份范围内的咪唑硅烷化合物。

[0017] 在本发明的半固化物的其它特定实施方式中,上述反应产物在 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 进行了 $5 \sim 30$ 分钟粗糙化处理。

[0018] 在本发明的半固化物的另一特定实施方式中,在上述粗糙化处理前,对上述反应产物进行溶胀处理。

[0019] 在本发明的半固化物的另一特定实施方式中,上述反应产物在 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 进行了 $5 \sim 30$ 分钟溶胀处理。

[0020] 本发明的固化物是使符合本发明的构成的半固化物发生固化而得到的。

[0021] 在本发明的固化物的某特定实施方式中,通过使上述半固化物在 $130 \sim 200^\circ\text{C}$ 固化而得到固化物。

[0022] 本发明的叠层体具有符合本发明的构成的固化物、和通过进行镀覆处理而在该固化物表面形成的金属层,且上述固化物和上述金属层之间的粘接强度为 4.9N/cm 以上。

[0023] 本发明的半固化物的制造方法包括下述步骤:反应产物形成步骤,使含有环氧树脂、固化剂及二氧化硅成分的树脂组合物进行反应,并使得反应产物在甲基乙基甲酮中于 23°C 浸渍 24 小时后的凝胶分数为 90% 以上;以及半固化物形成步骤,对上述反应产物进行粗糙化处理,以形成半固化物。其中,所述二氧化硅成分是将平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的二氧化硅粒子用硅烷偶联剂进行表面处理而得到的。

[0024] 在本发明的半固化物的制造方法的某特定实施方式中,还具有在上述粗糙化处理前对上述反应产物进行溶胀处理的步骤。

[0025] 在本发明的固化物的制造方法中,通过使利用上述半固化物的制造方法得到的半固化物在 $130 \sim 200^\circ\text{C}$ 固化来得到固化物。

[0026] 发明的效果

[0027] 本发明的半固化物是通过使含有环氧树脂、固化剂及二氧化硅成分的树脂组合物反应、使得上述凝胶分数达到 90% 以上,并对得到的反应产物进行粗糙化处理而形成的,其中,该二氧化硅成分是将平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下的二氧化硅粒子用硅烷偶联剂进行表面处理而得到的,因此,可降低经过粗糙化处理后的表面的表面粗糙度。进而,在通过使半固化物固化而形成固化物、并在该固化物表面形成铜镀层等金属层的情况下,可提高固化物与金属层的粘接强度。

附图说明

[0028] [图 1] 图 1 为部分截取正面截面图,其模式性地示出了本发明一实施方式的半固化物。

[0029] [图 2] 图 2 为部分截取正面截面图,其示出了在固化物表面形成有金属层的叠层体的一例。

[0030] 符号说明

[0031] 1... 半固化物

[0032] 1a... 上表面

[0033] 1b... 孔

[0034] 1A... 固化物

[0035] 2... 金属层

[0036] 11... 叠层体

具体实施方式

[0037] 本发明人等发现:通过使含有环氧树脂、固化剂及二氧化硅成分的树脂组合物反应,使得反应产物在甲基乙基甲酮中于 23℃ 浸渍 24 小时后的凝胶分数为 90% 以上,并对得到的反应产物进行粗糙化处理形成半固化物,可以降低经粗糙化处理后的半固化物表面的表面粗糙度,且可提高固化物与金属层之间的粘接强度,进而完成了本发明。其中,所述二氧化硅成分是将平均粒径 1 μm 以下的二氧化硅粒子用硅烷偶联剂进行表面处理而得到的。

[0038] 用于形成本发明的半固化物的树脂组合物含有环氧树脂、固化剂、以及将平均粒径 1 μm 以下的二氧化硅成分用硅烷偶联剂进行表面处理而得到的二氧化硅成分。

[0039] 本发明的半固化物是通过下述方法形成的,即,使上述特定的树脂组合物反应,使得反应产物在甲基乙基甲酮中于 23℃ 浸渍 24 小时后的凝胶分数为 90% 以上,并对得到的反应产物进行粗糙化处理。

[0040] 本发明的特征在于:使用上述特定的树脂组合物;以及使该树脂组合物反应、并使所得反应产物满足上述特定的凝胶分数。通过满足这两个条件,可降低经粗糙化处理的半固化物表面的表面粗糙度。例如,可以得到经粗糙化处理后的表面的算术平均粗糙度 Ra 为 0.3 μm 以下、且十点平均粗糙度 Rz 为 3.0 μm 以下的半固化物。优选使上述树脂组合物反应、并使所得反应产物的上述凝胶分数为 95% 以上。此时,可进一步降低半固化物表面的表面粗糙度。

[0041] 使上述树脂组合物反应并使得所得反应产物的上述凝胶分数为 90% 以上时的反应可以为热固化反应,也可以为光固化反应,还可以是电子束固化等通过其它诱发(trigger)方式引起的反应。

[0042] 上述凝胶分数具体通过以下方法测定。

[0043] 将由上述树脂组合物反应得到的半固化物(反应产物)在甲基乙基甲酮中于 23℃ 浸渍 24 小时后,利用筛网从甲基乙基甲酮中分离出半固化物的残留物。将从甲基乙基甲酮中分离出的残留物在 23℃ 下干燥 72 小时。然后,测定干燥后残留物的重量,根据下述式(1)可算出凝胶分数。

[0044] 凝胶分数(%) = $W2/W1 \times 100$...式(1)

[0045] W1 :浸渍在甲基乙基甲酮中之前的半固化物的重量

[0046] W2 :干燥后的半固化物残留物的重量

[0047] 首先,对上述树脂组合物中含有的各成分进行如下说明。

[0048] (环氧树脂)

[0049] 上述树脂组合物中含有的环氧树脂是具有至少 1 个环氧基(环氧环)的有机化合物。上述环氧树脂的每 1 分子中环氧基的个数为 1 以上。更优选该环氧基的个数为 2 以上。

[0050] 作为上述环氧树脂,可以使用以往公知的环氧树脂。就环氧树脂而言,可仅使用 1 种,也可将 2 种以上组合使用。上述环氧树脂还包括环氧树脂的衍生物以及环氧树脂的氢化物。

[0051] 作为上述环氧树脂,可以列举例如:芳香族环氧树脂、脂环族环氧树脂、脂肪族环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油丙烯酸型环氧树脂或聚酯型环氧树脂等。

[0052] 另外,作为上述环氧树脂,优选使用挠性环氧树脂。通过使用挠性环氧树脂,可提高固化物的柔软性。

[0053] 作为上述挠性环氧树脂,可以列举:聚乙二醇的二缩水甘油醚、聚丙二醇的二缩水甘油醚、长链多元醇的聚缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯与自由基聚合性单体的共聚物、具有环氧基的聚酯树脂、以共轭二烯化合物为主体的(共)聚合物的碳-碳双键经过环氧化而得到的化合物、以共轭二烯化合物为主体的(共)聚合物的部分氢化物的碳-碳双键经过环氧化而得到的化合物、聚氨酯改性环氧树脂、或聚己内酯改性环氧树脂等。

[0054] 另外,作为上述挠性环氧树脂,可以列举:在二聚酸或二聚酸衍生物分子内导入了环氧基的二聚酸改性环氧树脂、或在橡胶成分分子内导入了环氧基的橡胶改性环氧树脂等。

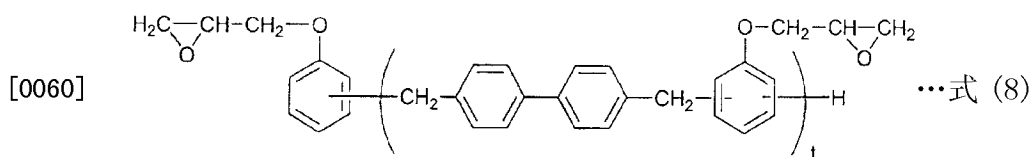
[0055] 作为上述橡胶成分,可以列举 NBR、CTBN、聚丁二烯或丙烯酸橡胶等。

[0056] 优选上述挠性环氧树脂具有丁二烯骨架。通过使用具有丁二烯骨架的挠性环氧树脂,可以进一步提高固化物的柔软性。另外,可以在低温域~高温域的宽温度范围内提高固化物的伸长率。

[0057] 优选上述环氧树脂为选自具有萘结构的萘型环氧树脂、具有二环戊二烯结构的二环戊二烯型环氧树脂、具有联苯结构的联苯型环氧树脂、具有蒽结构的蒽型环氧树脂、具有双酚 A 结构的双酚 A 型环氧树脂以及具有双酚 F 结构的双酚 F 型环氧树脂中的至少 1 种。在这种情况下,可进一步降低半固化物表面的表面粗糙度。

[0058] 优选上述联苯型环氧树脂为下述式(8)表示的联苯型环氧树脂。通过使用该优选的联苯型环氧树脂,可进一步降低固化物的线性膨胀系数。

[0059] [化学式 1]



[0061] 上述式(8)中,t表示整数 1~11。

[0062] 优选上述环氧树脂为萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂或二环戊二烯型环氧树脂。通过使用该优选的环氧树脂,可降低固化物的线性膨胀系数。更优选上述环氧树脂为蒽型环

氧树脂,因其可进一步降低固化物的线性膨胀系数。

[0063] (固化剂)

[0064] 上述固化剂只要可使上述环氧树脂固化即可,没有特别限制。作为固化剂,可使用以往公知的固化剂。

[0065] 作为上述固化剂,可以列举例如:双氰胺、胺化合物、由胺化合物合成的化合物、酰肼化合物、三聚氰胺化合物、酸酐、酚化合物(酚固化剂)、活性酯化合物、苯并咪唑化合物、马来酰亚胺化合物、热潜在性阳离子聚合催化剂、光潜在性阳离子聚合引发剂或氰酸酯树脂等。还可使用这些固化剂的衍生物。固化剂可仅使用1种,也可将2种以上组合使用。另外,还可以在使用固化剂的同时,使用乙酰丙酮合铁等固化催化剂。

[0066] 作为上述胺化合物,可以列举例如:链状脂肪族胺化合物、环状脂肪族胺化合物或芳香族胺化合物等。

[0067] 作为上述链状脂肪族胺化合物,可以列举例如:乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、聚氧化亚丙基二胺或聚氧化亚丙基三胺等。

[0068] 作为上述环状脂肪族胺化合物,可以列举例如:莳烷二胺(menthane diamine)、异佛尔酮二胺、二(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、二氨基二环己基甲烷、二(氨基甲基)环己烷或N-氨基乙基哌嗪等。

[0069] 作为上述芳香族胺化合物,可以列举例如:间二甲苯二胺、 α -(间/对氨基苯基)乙基胺、间苯二胺、二氨基二苯基甲烷或 α , α -二(4-氨基苯基)对二异丙基苯等。

[0070] 作为上述胺化合物,还可以使用叔胺化合物。作为叔胺化合物,可以列举例如:N,N-二甲基哌嗪、吡啶、甲基吡啶、苄基二甲基胺、2-(二甲基氨基甲基)苯酚或2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等。

[0071] 作为由上述胺化合物合成的化合物的具体例,可以列举:聚氨基酰胺化合物、聚氨基酰亚胺化合物或酮亚胺化合物等。

[0072] 作为上述聚氨基酰胺化合物,可以列举例如由上述胺化合物与羧酸合成的化合物等。作为上述羧酸,可以列举例如:丁二酸、己二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、二氢间苯二甲酸、四氢间苯二甲酸或六氢间苯二甲酸等。

[0073] 作为上述聚氨基酰亚胺化合物,可以列举例如由上述胺化合物和马来酰亚胺化合物合成的化合物等。作为上述马来酰亚胺化合物,可以列举例如:二氨基二苯基甲烷双马来酰亚胺等。

[0074] 作为由上述胺化合物合成的化合物的其它具体例,可以列举由上述胺化合物与环氧化合物、脲化合物、硫脲化合物、醛化合物、酚化合物或丙烯酸化合物合成的化合物等。

[0075] 作为上述酰肼化合物,可以列举例如:1,3-二(肼基羰基乙基)-5-异丙基乙内酰脲、1,18-双(肼基羰基)-7,11-十八烷二烯、二十碳烷二酸二酰肼或己二酸二酰肼等。

[0076] 作为上述三聚氰胺化合物,可以列举例如:2,4-二氨基-6-乙烯基-1,3,5-三嗪等。

[0077] 作为上述酸酐,可以列举例如:邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐或甲基六氢邻苯二甲酸酐等。

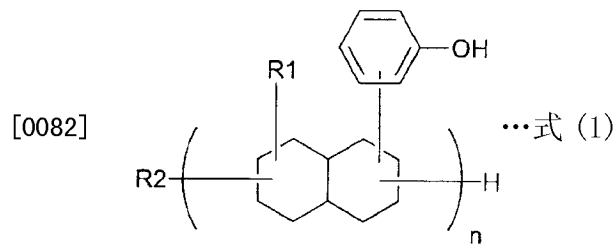
[0078] 作为上述酚化合物,可以列举例如:苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、对甲酚酚醛

清漆、叔丁基酚醛清漆、二环戊二烯甲酚、芳烷基酚（フェノールアラルキル）树脂、 α -萘酚芳烷基树脂、 β -萘酚芳烷基树脂或氨基三嗪酚醛清漆树脂等。作为酚化合物，还可使用这些化合物的衍生物。酚化合物可仅使用 1 种，也可将 2 种以上组合使用。

[0079] 作为上述固化剂，优选使用上述酚化合物。通过使用上述酚化合物，可提高固化物的耐热性以及尺寸稳定性，并且可以降低固化物的吸水性。而且，可进一步降低半固化物表面的表面粗糙度。具体而言，可进一步降低半固化物表面的算术平均粗糙度 Ra 以及十点平均粗糙度 Rz。

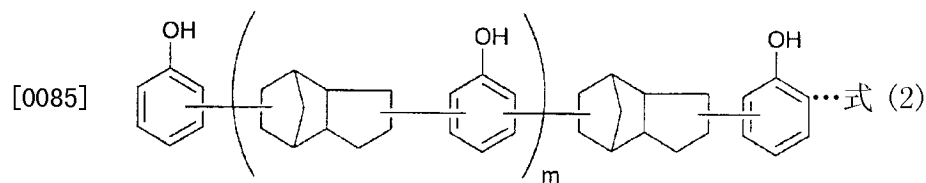
[0080] 作为上述固化剂，更优选使用下述式 (1)、下述式 (2) 以及下述式 (3) 中任一式表示的酚化合物。在这种情况下，可进一步降低半固化物表面的表面粗糙度。

[0081] [化学式 2]



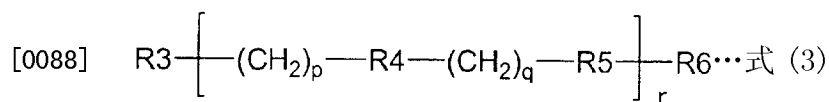
[0083] 上述式 (1) 中，R1 表示甲基或乙基，R2 表示氢或烃基，n 表示整数 2 ~ 4。

[0084] [化学式 3]



[0086] 上述式 (2) 中，m 表示整数 0 ~ 5。

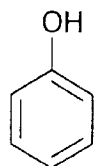
[0087] [化学式 4]



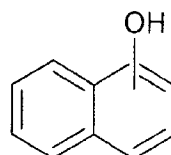
[0089] 上述式 (3) 中，R3 表示下述式 (4a) 或下述式 (4b) 所示的基团，R4 表示下述式 (5a)、下述式 (5b) 或下述式 (5c) 所示的基团，R5 表示下述式 (6a) 或下述式 (6b) 所示的基团，R6 表示氢或碳数 1 ~ 20 的有机基团，p 表示整数 1 ~ 6，q 表示整数 1 ~ 6，r 表示整数 1 ~ 11。

[0090] [化学式 5]

[0091]



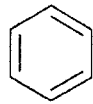
(4a)



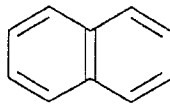
(4b)

[0092] [化学式 6]

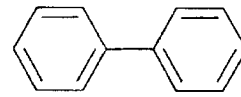
[0093]



(5a)



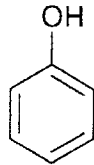
(5b)



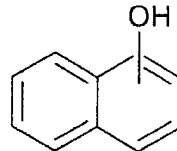
(5c)

[0094] [化学式 7]

[0095]



(6a)

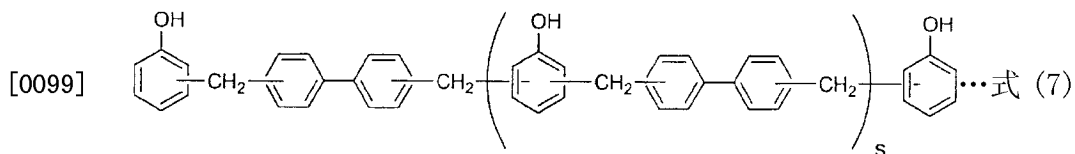


(6b)

[0096] 其中, 优选上述式 (3) 表示的酚化合物, 进一步优选上述式 (3) 中的 R4 为上述式 (5c) 表示的基团的、具有联苯结构的酚化合物。通过使用该优选的固化剂, 可进一步提高固化物的电特性以及耐热性。而且, 可进一步提高经过热历程后固化物的尺寸稳定性。

[0097] 特别优选上述固化剂为具有下述式 (7) 所示结构的酚化合物。在这种情况下, 可进一步提高固化物的电特性以及耐热性。而且, 可进一步提高经过热历程后固化物的尺寸稳定性。

[0098] [化学式 8]



[0100] 上述式 (7) 中, s 表示整数 1 ~ 11。

[0101] 作为上述活性酯化合物, 可以列举例如芳香族多元酯化合物等。通过使用活性酯化合物, 可以得到介电常数及介质损耗角正切优异的固化物。作为上述活性酯化合物的具体例, 可列举例如在日本特开 2002-12650 号公报中公开的内容。

[0102] 作为上述活性酯化合物的市售品, 可以列举例如, DIC 公司制商品名“EPICLON EXB9451-65T”以及“EPICLON EXB9460S-65T”的制品等。

[0103] 作为上述氰酸酯树脂, 可以使用例如酚醛清漆型氰酸酯树脂、双酚型氰酸酯树脂、以及部分经三嗪化而得到的预聚物等。通过使用氰酸酯树脂, 可进一步降低固化物的线性膨胀系数。

[0104] 优选上述马来酰亚胺化合物为选自 N, N' -4, 4- 二苯基甲烷双马来酰亚胺、N, N' -1, 3- 亚苯基双马来酰亚胺、N, N' -1, 4- 亚苯基双马来酰亚胺、1, 2- 双 (马来酰亚胺) 乙烷、1, 6- 双 (马来酰亚胺) 己烷、二 (3- 乙基 -5- 甲基 -4- 马来酰亚胺苯基) 甲烷、聚苯基甲烷马来酰亚胺、双酚 A 二苯基醚双马来酰亚胺、4- 甲基 -1, 3- 亚苯基双马来酰亚胺、1, 6- 双马来酰亚胺 - (2, 2, 4- 三甲基) 己烷及其低聚物、以及含有马来酰亚胺骨架的二胺缩合物中的至少 1 种。通过使用这些优选的马来酰亚胺化合物, 可进一步降低固化物的线性膨胀系数, 且可进一步提高固化物的玻璃化转变温度。上述低聚物是由上述马来酰亚胺化合物中的单体马来酰亚胺化合物经缩合而得到的低聚物。

[0105] 其中,更优选上述马来酰亚胺化合物为聚苯基甲烷马来酰亚胺以及双马来酰亚胺低聚物中的至少一种。优选上述双马来酰亚胺低聚物为由苯基甲烷双马来酰亚胺与 4,4-二氨基二苯基甲烷经缩合而得到的低聚物。通过使用这些优选的马来酰亚胺化合物,可进一步降低固化物的线性膨胀系数,且可进一步提高固化物的玻璃化转变温度。

[0106] 作为上述马来酰亚胺化合物的市售品,可以列举:聚苯基甲烷马来酰亚胺(大和化成公司制,商品名“BMI-2300”)以及双马来酰亚胺低聚物(大和化成公司制,商品名“DAIMAID-100H”)等。

[0107] 优选上述固化剂为酚化合物、活性酯化合物以及氰酸酯树脂中的至少 1 种。优选上述固化剂为酚化合物或活性酯化合物。使用这些优选的固化剂的情况下,在对上述得到的反应产物进行粗糙化处理时,不易因粗糙化处理而对树脂成分造成不良影响。优选上述氰酸酯树脂为氰酸酯树脂。

[0108] 作为上述固化剂,使用活性酯化合物或苯并噁嗪化合物的情况下,尤其是使用活性酯化合物的情况下,可以得到在介电常数以及介质损耗角正切方面更优异的固化物。优选活性酯化合物为芳香族多元酯化合物。通过使用芳香族多元酯化合物,可以得到在介电常数以及介质损耗角正切方面更优异的固化物。

[0109] 特别优选上述固化剂为选自具有萘结构的酚化合物、具有二环戊二烯结构的酚化合物、具有联苯结构的酚化合物、具有氨基三嗪结构的酚化合物、活性酯化合物以及氰酸酯树脂中的至少 1 种。通过使用这些优选的固化剂,在对上述得到的反应产物进行粗糙化处理时,更不易因粗糙化处理而对树脂成分造成不良影响。具体而言,进行粗糙化处理时,上述反应产物的表面不会变得过于粗糙,可使二氧化硅成分选择性地脱离,形成微细的孔。由此,可在半固化物的表面形成表面粗糙度非常小的、微细凹凸。其中,优选具有联苯结构的酚化合物。

[0110] 使用具有联苯结构的酚化合物或具有萘结构的酚化合物的情况下,可以得到电特性、尤其是介质损耗角正切优异、且强度以及线性膨胀系数也优异、且吸水率低的固化物。

[0111] 环氧树脂以及固化剂的分子量大时,易在半固化物表面形成微细的粗糙面。环氧树脂的重均分子量会影响微细粗糙面的形成。但固化剂的重均分子量对于形成微细粗糙面的影响大于环氧树脂的重均分子量。优选固化剂的重均分子量为 500 以上、更优选为 1800 以上。优选固化剂的重均分子量的上限为 15000。

[0112] 需要说明的是,环氧树脂的环氧基当量以及固化剂的当量大时,容易在半固化物表面形成微细的粗糙面。另外,固化剂为固体、且固化剂的软化温度为 60℃ 以上时,易在半固化物表面形成微细的粗糙面。

[0113] 相对于上述环氧树脂 100 重量份,优选上述固化剂的含量在 1 ~ 200 重量份范围内。若固化剂的含量过少,则有时树脂组合物无法充分固化。若固化剂的含量过多,则可能导致环氧树脂的固化效果达到饱和。上述固化剂含量的优选下限为 30 重量份、优选上限为 140 重量份。

[0114] (固化促进剂)

[0115] 优选上述树脂组合物含有固化促进剂。在本发明中,固化促进剂为任意成分。固化促进剂没有特别限制。

[0116] 优选上述固化促进剂为咪唑固化促进剂。优选该咪唑固化促进剂为选自 2-十一

烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑磺偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑磺偏苯三酸盐、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-十一烷基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-乙基-4'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪、2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑基-(1')]-乙基-s-三嗪异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑以及2-苯基-4-甲基-5-二羟基甲基咪唑中的至少1种。

[0117] 另外,作为上述固化促进剂,可以列举三苯基膦等膦化合物、二氮杂双环十一碳烯(DBU)、二氮杂双环壬烯(DBN)、DBU的酚盐、DBN的酚盐、辛酸盐、对甲苯磺酸盐、甲酸盐、邻苯二甲酸盐或苯酚酚醛清漆树脂盐等。

[0118] 相对于上述环氧树脂100重量份,优选上述固化促进剂的含量在0.01~3重量份范围内。若固化促进剂的含量过少,则有时树脂组合物无法充分固化。

[0119] 在本发明中,即使不添加固化促进剂,也可降低半固化物表面的表面粗糙度。但在不添加固化促进剂的情况下,树脂组合物的固化无法充分进行,可能导致Tg降低、或无法充分提高固化物的强度。

[0120] 若上述固化促进剂的含量过多,在使树脂组合物半固化或固化时,可能导致固化不均匀。而且,树脂组合物的保存稳定性有可能降低。上述固化促进剂的含量的优选下限为0.5重量份、优选上限为2.0重量份。

[0121] (二氧化硅成分)

[0122] 上述树脂组合物含有二氧化硅成分,该二氧化硅成分是用硅烷偶联剂对二氧化硅粒子进行表面处理而得到的。二氧化硅成分可仅使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0123] 上述二氧化硅粒子的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下。通过使平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 以下,可在半固化物的表面形成微细粗糙面。另外,可在半固化物表面形成平均孔径为 $1\mu\text{m}$ 以下左右大小的微细孔。优选上述二氧化硅粒子的平均粒径为100nm以上。

[0124] 若上述二氧化硅粒子的平均粒径大于 $1\mu\text{m}$,则在对上述反应产物进行粗糙化处理时,二氧化硅成分不易脱离。并且,为了在半固化物的表面形成金属层而进行镀覆处理时,镀覆材料可能会潜入到未脱离的二氧化硅成分与树脂成分之间的空隙中。这样,在形成金属层作为电路的情况下,该电路可能会发生故障。

[0125] 使用具有萘结构、二环戊二烯结构、联苯结构以及氨基三嗪结构中的任意结构的酚化合物、芳香族多元酯化合物或苯并噁嗪化合物作为固化剂的情况下,很难通过粗糙化处理对二氧化硅成分周边的树脂成分进行切削。此时,如果二氧化硅粒子的平均粒径大于 $1\mu\text{m}$,则会导致二氧化硅成分更加难以脱离,因此会导致粗糙化剥离(ピール)强度降低。

[0126] 作为上述二氧化硅粒子的平均粒径,可采用达到50%时中值粒径(d50)的值。上述平均粒径可使用激光衍射散射方式的粒度分布测定装置进行测定。

[0127] 也可以使用平均粒径不同的多种二氧化硅粒子。为实现细密的填充,优选使用粒度分布不同的多种二氧化硅粒子。在这种情况下,对于例如部件内置基板这样的要求流动性的用途,可优选使用树脂组合物。另外,除上述二氧化硅成分外,通过使用平均粒径为数

10nm 的二氧化硅粒子,可以提高树脂组合物的粘度、实现对触变性的控制。

[0128] 优选二氧化硅粒子的最大粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下。最大粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的情况下,对上述得到的反应产物进行粗糙化处理时,二氧化硅成分更易脱离。进而,半固化物的表面不易产生较大的孔,可形成均匀且微细的凹凸。

[0129] 使用具有萘结构、二环戊二烯结构、联苯结构以及氨基三嗪结构中的任意结构的酚化合物、芳香族多元酯化合物或苯并噁嗪化合物作为固化剂的情况下,粗糙化液很难从上述反应产物的表面浸透到上述反应产物内,因而二氧化硅成分较难脱离。但通过使用最大粒径为 $5\mu\text{m}$ 以下的二氧化硅成分,可以使二氧化硅成分顺利地脱离。在半固化物表面形成 L/S 为 $15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ 以下的微细配线时,可提高绝缘可靠性,因此优选二氧化硅的最大粒径为 $2\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,“L/S”表示配线宽度方向上的尺寸(L)/未形成配线部分在宽度方向上的尺寸(S)。

[0130] 二氧化硅粒子的形状没有特别限制。作为二氧化硅粒子的形状,可以列举例如球状或不定形状等。由于当二氧化硅粒子为球状时,对上述反应产物进行粗糙化处理时,二氧化硅成分更容易脱离,因此优选二氧化硅粒子为球状,更优选正球状。

[0131] 优选二氧化硅粒子的比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。若比表面积低于 $3\text{m}^2/\text{g}$,则固化物的机械性能有可能降低。而且,有可能导致固化物与金属层之间的密合性降低。上述比表面积可通过 BET 法求得。

[0132] 作为上述二氧化硅粒子,可以列举:由天然二氧化硅原料经粉碎而得到的晶体二氧化硅;由天然二氧化硅原料经火焰熔融、再经粉碎而得到的碎裂熔融二氧化硅;由天然二氧化硅原料经火焰熔融、粉碎及火焰熔融而得到的球状熔融二氧化硅;气相二氧化硅(Aerosil)、或溶胶凝胶法二氧化硅等合成二氧化硅等。

[0133] 由于熔融二氧化硅的纯度高,因此优选使用熔融二氧化硅作为上述二氧化硅粒子。二氧化硅粒子可以在被分散在溶剂中的状态下以二氧化硅浆料的形式使用。通过使用二氧化硅浆料,可以提高在制造树脂组合物时的操作性及生产性。

[0134] 作为上述硅烷偶联剂,可以使用以往公知的硅烷化合物。优选上述硅烷偶联剂为选自环氧基硅烷、氨基硅烷、异氰酸酯硅烷、丙烯酰氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基硅烷、乙烯基硅烷、苯乙烯基硅烷、脲基硅烷(ウレイドシラン)以及硫基硅烷(sulfide silane)中的至少 1 种。另外,也可利用诸如硅氨烷这样的烷氧基硅烷对二氧化硅粒子进行表面处理。硅烷偶联剂可仅使用 1 种,也可将 2 种以上组合使用。

[0135] 优选在将上述二氧化硅粒子用上述硅烷偶联剂进行表面处理而得到二氧化硅成分之后,将该二氧化硅成分添加到树脂组合物中。在这种情况下,二氧化硅成分的分散性可进一步提高。

[0136] 作为将上述二氧化硅粒子用硅烷偶联剂进行表面处理的方法,可以列举例如下述第 1~第 3 方法。

[0137] 作为第 1 方法,可列举干式法。作为干式法,可以列举例如使硅烷偶联剂直接附着于二氧化硅粒子上的方法等。在干式法中,将二氧化硅粒子加入到混合器中,边搅拌边滴加或喷雾硅烷偶联剂的醇溶液或水溶液,然后,继续进行搅拌,并通过进行过筛来分级。然后,通过进行加热使硅烷偶联剂和二氧化硅粒子发生脱水缩合,由此可得到上述二氧化硅成分。得到的二氧化硅成分可以在被分散于溶剂中的状态下以二氧化硅浆料的形式使用。

[0138] 作为第 2 方法,可列举湿式法。在湿式法中,边对含有二氧化硅粒子的二氧化硅浆料进行搅拌边添加硅烷偶联剂,经过搅拌之后,进行过滤、干燥,并通过进行过筛来分级。然后,通过进行加热使硅烷化合物和二氧化硅粒子发生脱水缩合,由此可以得到上述二氧化硅成分。

[0139] 作为第 3 方法,可以列举下述方法:边对含有二氧化硅粒子的二氧化硅浆料进行搅拌边添加硅烷偶联剂,然后,通过加热回流处理来进行脱水缩合。所得二氧化硅成分可以在被分散于溶剂中的状态下以二氧化硅浆料的形式使用。

[0140] 使用未处理的二氧化硅粒子的情况下,使树脂组合物固化时,二氧化硅粒子和环氧树脂在未充分融合的状态下复合。而在使用用硅烷偶联剂对上述二氧化硅粒子进行过表面处理的二氧化硅成分的情况下,使树脂组合物反应时,二氧化硅成分和环氧树脂会在二者界面处达到充分融合的状态下实现复合。由此,可提高固化物的强度以及耐热性。通过使树脂组合物中含有由上述二氧化硅粒子经硅烷偶联剂进行表面处理而得到的二氧化硅成分、而不含有未处理的二氧化硅粒子,可提高二氧化硅成分的分散性,进而可以得到更均匀的树脂组合物。进一步,通过提高二氧化硅成分的分散性,可减小半固化物表面的表面粗糙度的偏差。

[0141] 另外,通过使用由上述二氧化硅粒子经硅烷偶联剂进行表面处理而得到的二氧化硅成分,可提高固化物的耐回流焊性。而且,可降低固化物的吸水性,且可提高绝缘可靠性。

[0142] 相对于上述环氧树脂以及上述固化剂的总量 100 重量份,优选上述二氧化硅成分的含量在 10 ~ 400 重量份范围内。相对于上述环氧树脂以及上述固化剂的总量 100 重量份,上述二氧化硅成分含量的更优选下限为 25 重量份、进一步优选下限为 43 重量份,更优选上限为 250 重量份、进一步优选上限为 150 重量份。若二氧化硅成分的含量过少,则对上述反应产物进行粗糙化处理时,由二氧化硅成分脱离而形成的孔的总表面积减小。因此,有时无法充分提高固化物与金属层之间的粘接强度。若上述二氧化硅成分的含量过多,则固化物易变脆,且固化物与金属层之间的粘接强度有时会降低。

[0143] (可添加的其它成分)

[0144] 优选上述树脂组合物含有咪唑硅烷化合物。通过使用咪唑硅烷化合物,可进一步降低经粗糙化处理的固化物表面的表面粗糙度。

[0145] 相对于上述环氧树脂以及上述固化剂的总量 100 重量份,优选上述咪唑硅烷化合物的含量在 0.01 ~ 3 重量份范围内。上述咪唑硅烷化合物的含量在上述范围内时,可进一步降低经粗糙化处理后的固化物表面的表面粗糙度,进一步提高固化物与金属层之间的粗糙化粘接强度。上述咪唑硅烷化合物含量的更优选下限为 0.03 重量份、更优选上限为 2 重量份、进一步优选上限为 1 重量份。相对于上述环氧树脂 100 重量份,上述固化剂的含量高于 30 重量份的情况下,相对于上述环氧树脂以及上述固化剂的总量 100 重量份,上述咪唑硅烷化合物的含量尤其优选在 0.01 ~ 2 重量份范围内。

[0146] 上述树脂组合物中还可含有有机化层状硅酸盐。

[0147] 作为上述有机化层状硅酸盐,可以列举例如:由蒙脱石类粘土矿物、溶胀性云母、蛭石或埃洛石等层状硅酸盐经过有机化处理而得到的有机化层状硅酸盐。有机化层状硅酸盐可仅使用 1 种,也可将 2 种以上组合使用。

[0148] 作为上述蒙脱石类粘土矿物,可列举蒙脱石、水辉石、皂石、贝得石、硅镁石(スレ

イブンサイト)或绿脱石等。

[0149] 作为上述有机化层状硅酸盐,优选使用由选自蒙脱石、水辉石及溶胀性云母中的至少1种层状硅酸盐经过有机化处理而得到的有机化层状硅酸盐。

[0150] 优选上述有机化层状硅酸盐的平均粒径为500nm以下。有机化层状硅酸盐的平均粒径为500nm以下时,可进一步降低经粗糙化处理后的表面粗糙度。优选上述有机化层状硅酸盐的平均粒径为100nm以上。

[0151] 可采用达到50%时的中值粒径(d50)的值作为上述有机化层状硅酸盐的平均粒径。上述平均粒径可使用激光衍射散射方式的粒度分布测定装置进行测定。

[0152] 相对于上述环氧树脂以及上述固化剂的总量100重量份,上述有机化层状硅酸盐的含量优选在0.01~3重量份范围内。

[0153] 除了上述环氧树脂外,上述树脂组合物中还可以根据需要而含有能够与该环氧树脂共聚的树脂。

[0154] 上述能够共聚的树脂没有特别限制。作为上述能够共聚的树脂,可以列举例如:苯氧树脂、热固型改性聚苯醚树脂或苯并噁嗪树脂等。上述能够共聚的树脂可仅使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0155] 作为上述热固型改性聚苯醚树脂的具体例,可以列举:利用环氧基、异氰酸酯基或氨基等官能团对聚苯醚树脂进行改性而得到的树脂等。上述热固型改性聚苯醚树脂可仅使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0156] 作为利用环氧基对聚苯醚树脂进行改性而得到的固化型改性聚苯醚树脂的市售品,可以列举例如三菱瓦斯化学公司制造的商品名为“OPE-2G1y”的制品等。

[0157] 上述苯并噁嗪树脂没有特别限制。作为上述苯并噁嗪树脂的具体例,可以列举在噁嗪环的氮上键合有甲基、乙基、苯基、联苯基或环己基等具有芳基骨架的取代基的树脂,或在2个噁嗪环的氮之间键合有亚甲基、亚乙基、亚苯基、亚联苯基、亚萘基或亚环己基等具有亚芳基骨架的取代基的树脂等。上述苯并噁嗪树脂可仅使用1种,也可将2种以上组合使用。通过使苯并噁嗪树脂与环氧树脂反应,可提高固化物的耐热性、降低吸水性以及线性膨胀系数。

[0158] 需要说明的是,上述苯并噁嗪树脂包括:苯并噁嗪单体或低聚物、或苯并噁嗪单体或低聚物通过噁嗪环的开环聚合而实现了高分子量化的树脂。

[0159] 根据需要,还可以在上述树脂组合物中添加热塑性树脂类、环氧树脂以外的热固性树脂类、热塑性弹性体类、交联橡胶、低聚物类、无机化合物、成核剂、抗氧化剂、防老剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、阻燃助剂、抗静电剂、防雾剂、填充剂、软化剂、增塑剂或着色剂等添加剂。这些添加剂可仅使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0160] 作为上述热塑性树脂类的具体例,可以列举聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂或苯氧树脂等。上述热塑性树脂类可仅使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0161] 作为上述热固性树脂类,可以列举:聚乙烯基苄基醚树脂、或由二官能聚苯醚低聚物与氯甲基苯乙烯反应得到的反应产物等。上述热固性树脂类可仅使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0162] 使用上述热塑性树脂类或上述热固性树脂类的情况下,相对于上述环氧树脂100

重量份,上述热塑性树脂类或上述热固性树脂类含量的优选下限为 0.5 重量份、更优选下限为 1 重量份,优选上限为 50 重量份、更优选上限为 20 重量份。若热塑性树脂类或热固性树脂类的含量过少,则有时无法充分地提高固化物的伸长率或韧性,若热塑性树脂类或热固性树脂类的含量过多,则可能导致固化物的强度降低。

[0163] (树脂组合物)

[0164] 上述树脂组合物的制造方法没有特别限制。作为该树脂组合物的制造方法,可以列举例如:在溶剂中添加上述环氧树脂、上述固化剂、上述二氧化硅成分以及视需要混合的成分后,进行干燥、除去溶剂的方法等。

[0165] 上述树脂组合物也可以在例如溶解到适当溶剂中之后使用。

[0166] 上述树脂组合物的用途没有特别限制。上述树脂组合物优选用于例如:用来形成多层基板的核层或表面积层等的基板用材料、粘接片、叠层板、带树脂的铜箔、覆铜叠层板(铜张积板)、TAB 用带、印刷基板、预浸料或清漆等。

[0167] 另外,通过使用上述树脂组合物,可在半固化物的表面形成微细的孔。由此,能够在通过使半固化物固化而得到的固化物表面形成微细的配线,并且可加快该配线中的信号传输速度。因此,优选将上述树脂组合物用于带树脂的铜箔、覆铜叠层板、印刷基板、预浸料、粘接片或 TAB 用带等要求绝缘性的用途。

[0168] 更优选将上述树脂组合物用于通过添加法(在固化物表面形成导电性镀层之后再形成电路的方法)及半添加法等将固化物和导电性镀层进行多层叠层的表面积层基板等。在这种情况下,可提高固化物和导电性镀层之间的粘接强度。

[0169] 上述树脂组合物还可用于密封用材料或阻焊材料(solder resist)等。另外,由于可提高形成在固化物表面的配线的高速信号传输性能,因此上述树脂组合物还可以用于内置有要求高的高频特性的无源部件或有源部件的部件内置基板等。

[0170] (半固化物、固化物及叠层体)

[0171] 半固化物通常通过下述方法得到:由被称为 B 阶的微固化状态进一步进行固化,制成适于进行粗糙化处理的预固化状态、即半固化状态。

[0172] 通过使上述树脂组合物反应,可以得到反应产物。通过对得到的反应产物进行粗糙化处理,可以得到半固化物。

[0173] 本发明的半固化物具体可通过以下方法得到。

[0174] 使上述树脂组合物反应(预固化或半固化),并使反应产物在甲基乙基甲酮中于 23℃ 浸渍 24 小时后的凝胶分数为 90% 以上,从而得到反应产物。为了使树脂组合物适度地进行反应,优选使上述树脂组合物经加热或光照等发生反应。优选使上述树脂组合物反应,并使反应产物的上述凝胶分数为 95% 以上,从而得到反应产物。

[0175] 通过加热使上述树脂组合物发生反应并使所得反应产物的上述凝胶分数为 90% 以上时,对于加热温度没有特别限制。优选该加热温度在 130 ~ 190℃ 范围内。若加热温度低于 130℃,则由于树脂组合物无法充分固化,容易导致上述凝胶分数降低。这样一来,半固化物表面的凹凸有增大的倾向。若加热温度高于 190℃,则树脂组合物的固化反应易急剧进行。这样一来,易导致固化度局部地存在差异,其结果,可能很难得到均匀的半固化物表面凹凸。

[0176] 使上述树脂组合物发生反应并使所得反应产物的上述凝胶分数为 90% 以上时,对

于加热时间没有特别限制,例如可以为 15 分钟~3 小时范围。若加热时间短,则由于树脂组合物无法充分固化,因而粗糙化处理后的半固化物表面的凹凸有增大的倾向。因此,优选加热时间为 30 分钟以上。从提高生产性方面考虑,优选加热时间为 1 小时以下。

[0177] 为了在半固化物表面形成微细的凹凸,要对上述反应产物进行粗糙化处理。在进行该粗糙化处理之前,优选对反应产物进行溶胀处理。但并非一定要对上述反应产物进行溶胀处理。

[0178] 作为上述溶胀处理方法,可以采用例如:利用以乙二醇等为主成分的化合物的水溶液或有机溶剂分散溶液等对上述反应产物进行处理的方法。上述溶胀处理优选使用 40 重量%的乙二醇水溶液。

[0179] 进行上述粗糙化处理时,可使用例如锰化合物、铬化合物或过硫酸化合物等化学氧化剂等。这些化学氧化剂可在添加水或有机溶剂后以水溶液或有机溶剂分散溶液的形式使用。

[0180] 作为上述锰化合物,可以列举高锰酸钾或高锰酸钠等。作为上述铬化合物,可以列举重铬酸钾或无水铬酸钾等。作为上述过硫酸化合物,可以列举过硫酸钠、过硫酸钾或过硫酸铵等。

[0181] 上述粗糙化处理方法没有特别限制。进行上述粗糙化处理时,优选使用例如 30~90g/L 高锰酸或高锰酸盐溶液、或 30~90g/L 氢氧化钠溶液。

[0182] 粗糙化处理的次数越多,粗糙化效果越好。但如果粗糙化处理的次数超过 3 次,则可能导致粗糙化效果达到饱和、或对半固化物表面的树脂成分造成必要程度以上的切削,致使难以在半固化物表面形成具有由二氧化硅成分脱离后所得形状的孔。因此,优选进行 1 次或 2 次粗糙化处理。

[0183] 优选对上述反应产物在 50~80℃进行 5~30 分钟粗糙化处理。对上述反应产物进行上述溶胀处理的情况下,优选对上述反应产物在 50~80℃进行 5~30 分钟溶胀处理。进行多次粗糙化处理或溶胀处理的情况下,上述粗糙化处理或溶胀处理的时间为总时间。通过对反应得到的反应产物(上述凝胶分数为 90%以上)在上述条件下进行粗糙化处理或溶胀处理,可进一步降低半固化物表面的表面粗糙度。具体而言,可更容易地得到经粗糙化处理后表面的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.3\mu\text{m}$ 以下、且十点平均粗糙度 R_z 为 $3.0\mu\text{m}$ 以下的半固化物。

[0184] 图 1 为部分截取正面截面图,其模式性地示出了本发明一实施方式的半固化物。

[0185] 如图 1 所示,在半固化物 1 的表面 1a 上形成有由二氧化硅成分脱离而形成的孔 1b。

[0186] 就上述树脂组合物而言,由于其中含有由上述二氧化硅粒子经硅烷偶联剂进行表面处理而得到的二氧化硅成分,因此该二氧化硅成分的分散性优异。这样,在半固化物 1 上不易形成由二氧化硅成分的凝聚物脱离而得到的大孔。从而,不易引起半固化物 1 或由半固化物 1 固化得到的固化物的强度的局部降低,而且可提高固化物与金属层之间的粘接强度。另外,为了减小固化物的线性膨胀系数,可以在树脂组合物中混合大量二氧化硅成分。即使混合大量的二氧化硅成分,也可在半固化物 1 的表面形成多个微细的孔 1b。孔 1b 也可以是由多个二氧化硅成分(例如 2~10 个左右)集体脱离而得到的孔。

[0187] 而且,在因二氧化硅成分脱离而形成的孔 1b 附近,不会对图 1 中箭头 A 所标示部

分的树脂成分造成必要程度以上的多余切削。特别是,使用具有萘结构、二环戊二烯结构、联苯结构或氨基三嗪结构中的任意结构的酚化合物、芳香族多元酯化合物或具有苯并噁嗪结构的化合物作为固化剂的情况下,在因二氧化硅成分脱离而形成的孔 1b 的表面,易削下较多的树脂成分。但在使用由上述二氧化硅粒子经硅烷偶联剂处理而得到的二氧化硅成分的情况下,即使使用具有萘结构、二环戊二烯结构、联苯结构以及氨基三嗪结构中的任意结构的酚化合物、芳香族多元酯化合物或具有苯并噁嗪结构的化合物作为固化剂,也不会对树脂成分造成必要程度以上的多余切削。由此,可提高固化物的强度。

[0188] 优选由上述方法得到的半固化物经粗糙化处理后表面的算术平均粗糙度 Ra 为 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下、且十点平均粗糙度 Rz 为 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下。更优选上述经粗糙化处理后表面的算术平均粗糙度 Ra 为 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $0.15\ \mu\text{m}$ 以下。更优选上述经粗糙化处理后表面的十点平均粗糙度 Rz 为 $2\ \mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下。若上述算术平均粗糙度 Ra 过大、或上述十点平均粗糙度 Rz 过大,有时无法实现电信号在形成于固化物表面的配线中的传输速度的高速化。算术平均粗糙度 Ra 以及十点平均粗糙度 Rz 可通过基于 JIS B0601-1994 的测定法求得。

[0189] 优选半固化物 1 或固化物表面形成的多个孔的平均孔径为 $5\ \mu\text{m}$ 以下。若多个孔的平均孔径大于 $5\ \mu\text{m}$, 则有时很难在固化物表面形成 L/S 小的配线,且形成的配线间易发生短路。

[0190] 根据需要,可以在对半固化物 1 实施公知的镀覆用催化剂或实施非电解镀覆之后实施电解镀覆。通过对半固化物 1 的表面进行镀覆处理并使半固化物 1 固化,可以得到具有固化物与金属层 2 的叠层体 11。

[0191] 图 2 示出了叠层体 11 的部分截取正面截面图,所述叠层体 11 是通过镀覆处理在由半固化物 1 固化得到的固化物 1A 的上表面 1a 形成金属层 2 而得到的。

[0192] 在图 2 所示的叠层体 11 中,金属层 2 到达了形成于固化物 1A 上表面 1a 上的微细孔 1b 内。由此,利用物理的锚固(アンカー)效果,可提高固化物 1A 和金属层 2 之间的粘接强度。另外,在因二氧化硅成分脱离而形成的孔 1b 附近,不会对树脂成分造成必要程度以上的多余切削,因此可提高固化物 1A 和金属层 2 之间的粘接强度。

[0193] 在使半固化物 1 固化时,优选使半固化物 1 在 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 固化。固化物 1A 优选为使半固化物 1 在 $130\sim 200^\circ\text{C}$ 固化得到的固化物。这些情况下,可使固化物 1A 与金属层 2 之间的粘接强度进一步提高。

[0194] 上述二氧化硅成分的平均粒径越小,越能在半固化物 1 表面形成微细的凹凸。由于使用的是由平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 的二氧化硅粒子经硅烷偶联剂进行表面处理后得到的二氧化硅成分,因而可使孔 1b 减小,从而,可在半固化物 1 的表面形成微细的凹凸。由此,可使表示电路配线的微细程度的 L/S 得以减小。

[0195] 在固化物 1A 的表面 1a 形成 L/S 小的铜等配线的情况下,可提高配线的信号处理速度。例如,即使对于 5GHz 以上的高频信号,由于半固化物 1 表面的表面粗糙度小,因此也能使固化物 1A(使该半固化物 1 固化而得到的固化物)与金属层 2 的界面处的电信号损失减小。

[0196] 由于上述树脂组合物中含有由平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 的二氧化硅粒子经硅烷偶联剂进行表面处理后得到的二氧化硅成分,因此,其表面粗糙度的偏差小,例如,可以在固化物 1A 的

表面形成 L/S 为 $13\mu\text{m}/13\mu\text{m}$ 左右的微细配线。并且,可以在不发生配线间短路的情况下在固化物 1A 表面形成 L/S 为 $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ 以下的微细配线。对于形成有上述配线的固化物 1A 而言,能够以稳定且小的损失传输电信号。

[0197] 作为用以形成上述金属层 2 的材料,可以使用用于屏蔽用途或电路形成用途等的金属箔或金属镀层、或用于电路保护用途的镀覆用材料。

[0198] 作为上述镀覆材料,可以列举例如金、银、铜、铯、钯、镍或锡等。也可以使用这些材料中 2 种以上的合金。还可以利用 2 种以上的镀覆材料形成多层金属层。另外,根据目的不同,也可以使镀覆材料中含有除上述金属以外的其它金属或物质。优选金属层 2 为通过铜镀覆处理而形成的铜镀层。

[0199] 就叠层体 11 而言,固化物 1A 与金属层 2 之间的粘接强度优选为 $4.9\text{N}/\text{cm}$ 以上。

[0200] 以下,结合实施例及比较例对本发明进行具体说明。但本发明并不受以下实施例的限制。

[0201] 在实施例及比较例中,使用如下所示的材料。

[0202] (环氧树脂)

[0203] 联苯型环氧树脂(日本化药公司制造,商品名“NC-3000-H”)

[0204] 双酚 A 型环氧树脂(日本化药公司制造,商品名“RE-310S”)

[0205] 蒽型环氧树脂(日本环氧树脂公司制造,商品名“YX8800”)

[0206] 萘型环氧树脂(日本化药公司制造,商品名“NC-7300L”)

[0207] 含有三嗪骨架的环氧树脂(日产化学工业公司制造,商品名“TEPIC-SP”)

[0208] (固化剂)

[0209] 具有联苯结构的酚固化剂(明和化成公司制造,商品名“MEH7851-4H”,相当于上述式(7)表示的酚化合物)

[0210] 活性酯固化剂(活性酯化合物,DIC 公司制造,商品名“EPICLONEXB9460S-65T”,固体成分为 65 重量%的甲苯溶液)

[0211] 氰酸酯树脂(Ronza 公司制造,商品名“Primaset BA-230S”,固体成分为 75 重量%的甲基乙基甲酮溶液)

[0212] (固化促进剂)

[0213] 咪唑固化促进剂(四国化成工业公司制造,商品名“2PN-CN”,1-氰基乙基-2-甲基咪唑)

[0214] (二氧化硅浆料)

[0215] 含有 50 重量%二氧化硅成分的浆料(1),其中含有 50 重量%的下列二氧化硅成分和 50 重量%的 DMF(N,N-二甲基甲酰胺),所述二氧化硅成分由二氧化硅粒子(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、比表面积 $18\text{m}^2/\text{g}$)经氨基硅烷(信越化学工业公司制造,商品名“KBM-573”)进行表面处理而得到;

[0216] 含有 50 重量%二氧化硅成分的浆料(2),其中含有 50 重量%的下列二氧化硅成分和 50 重量%的 DMF(N,N-二甲基甲酰胺),所述二氧化硅成分由二氧化硅粒子(平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ 、比表面积 $4.3\text{m}^2/\text{g}$)经氨基硅烷(信越化学工业公司制造,商品名“KBM-573”)进行表面处理而得到。

[0217] (溶剂)

[0218] N,N-二甲基甲酰胺 (DMF、特级、和光纯药公司制造)

[0219] (咪唑硅烷化合物)

[0220] 咪唑硅烷 (日矿金属公司制造, 商品名“IM-1000”)

[0221] (实施例 1)

[0222] (1) 树脂组合物的制备

[0223] 将上述含有 50 重量%二氧化硅成分的浆料 53.08g、DMF 7.00g 混合, 在常温下搅拌直到形成均匀的溶液。然后, 再添加上述咪唑固化促进剂 (四国化成工业公司制造, 商品名“2PN-CN”) 0.20g, 在常温下搅拌直到形成均匀的溶液。

[0224] 接着, 添加作为环氧树脂的双酚 A 型环氧树脂 (日本化药公司制造, 商品名“RE-310S”) 18.94g, 在常温下搅拌直至成为均匀的溶液, 得到溶液。向得到的溶液中添加作为固化剂的具有联苯结构的酚固化剂 (明和化成公司制造, 商品名“MEH7851-4H”) 20.67g, 在常温下搅拌直至成为均匀的溶液, 从而制备了树脂组合物。

[0225] (2) 树脂组合物的未固化物的制作

[0226] 准备经过脱模处理的透明聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜 (商品名“PET5011550”、厚度 50 μm 、Lintec 公司制造)。用涂布器在该 PET 膜上涂布得到的树脂组合物, 并使干燥后的厚度为 50 μm 。然后, 在 100°C 的吉尔烘箱 (Geer oven) 内干燥 12 分钟, 由此制作大小为长 200mm \times 宽 200mm \times 厚 50 μm 、且处于 B 阶状态的片状树脂组合物的未固化物。

[0227] (3) 半固化物的制作

[0228] 将所得片状树脂组合物的未固化物真空层压在玻璃环氧基板 (FR-4、产品编号“CS-3665”、利昌工业公司制造) 上, 在 150°C 反应 60 分钟 (反应条件)。由此, 在玻璃环氧基板上形成了反应产物, 得到了玻璃环氧基板与反应产物形成的叠层样品。然后, 在进行下述溶胀处理后, 进行了下述粗糙化处理 (高锰酸盐处理)。

[0229] 溶胀处理:

[0230] 向 80°C 的溶胀液 (Swelling Dip Securiganth P、Atotech Japan 公司制) 中加入上述叠层样品, 在溶胀温度 80°C 下摇动 15 分钟。然后, 用纯水洗涤。

[0231] 粗糙化处理 (高锰酸盐处理):

[0232] 向 80°C 的高锰酸钾 (Concentrate Compact CP、Atotech Japan 公司制) 粗糙化水溶液中加入经溶胀处理后的上述叠层样品, 在粗糙化温度 80°C 下摇动 15 分钟。然后, 用 25°C 的洗涤液 (Reduction Securigant P、Atotech Japan 公司制) 洗涤 2 分钟后, 进一步用纯水洗涤。由此, 在玻璃环氧基板上形成了经过粗糙化处理的半固化物。

[0233] (4) 叠层体的制作

[0234] 在上述粗糙化处理之后, 进行了下述铜镀覆处理。

[0235] 铜镀覆处理:

[0236] 对在玻璃环氧基板上形成的半固化物按照以下顺序实施了非电解铜镀覆及电解铜镀覆处理。

[0237] 将经过粗糙化处理的半固化物表面用 60°C 的碱性清洗剂 (Cleanersecurigant 902) 处理 5 分钟, 实施了脱脂洗涤。洗涤后, 将上述半固化物用 25°C 的预浸液 (Predip Neogant B) 处理 2 分钟。然后, 将上述半固化物用 40°C 的活化液 (Activator Neogant 834)

处理 5 分钟,附上了钯催化剂。然后,用 30℃的还原液 (Reducer Neogant WA) 将半固化物处理 5 分钟。

[0238] 然后,将上述半固化物加入到化学铜液 (Basic Printgant MSK-DK、CopperPrintgant MSK、Stabilizer Printgant MSK) 中,进行非电解镀覆直至镀覆厚度达到 0.5 μm 左右。非电解镀覆后,为了除去残留的氢气,在 120℃的温度下退火 30 分钟。对于非电解镀覆步骤之前的所有步骤,均是利用烧杯刻度量取 1L 处理液,边使半固化物在其中摇动边实施的。

[0239] 接着,对经过非电解镀覆处理的半固化物进行电解镀覆直至镀覆厚度为 25 μm。作为电镀铜,使用硫酸铜 (还原 Cu),并使其中流通 0.6A/cm² 的电流。经过镀铜处理后,在 180℃对半固化物进行 1 小时加热,使半固化物固化,从而形成了固化物。由此,得到了在固化物上形成有铜镀层的叠层体。

[0240] (实施例 2 ~ 11 以及比较例 1 ~ 5)

[0241] 按照下述表 1、2 所示地设定所用材料的种类及混合量,并且在上述 (3) 半固化物的制作中,按照下述表 1、2 所示地设定使所得片状树脂组合物的未固化物反应时的反应条件,除此之外,按照与实施例 1 相同的方法制备了树脂组合物,并制作了片状树脂组合物的未固化物、半固化物及叠层体。需要说明的是,树脂组合物含有咪唑硅烷的情况下,该咪唑硅烷与固化剂同时添加。

[0242] (评价)

[0243] (固化物 B 的制作)

[0244] 对实施例及比较例中得到的片状树脂组合物的未固化物在 150℃下加热 60 分钟、再在 180℃加热 1 小时,以使之固化,得到了固化物 B。

[0245] (1) 凝胶分数

[0246] 使实施例 1 ~ 7、9 ~ 11 中得到的片状树脂组合物的未固化物在 150℃反应 60 分钟,得到半固化物。另外,使实施例 8 以及比较例 1 ~ 4 中得到的片状树脂组合物的未固化物在 130℃反应 30 分钟,得到半固化物。另外,使比较例 5 得到的片状树脂组合物的未固化物在 120℃反应 30 分钟,得到半固化物。

[0247] 将得到的半固化物裁成 50mm×50mm 大小,来准备试验样品。测定该试验样品的初期重量 (W1)。然后,使试验样品在甲基乙基甲酮中于 23℃浸渍 24 小时。然后,使用预先测定过重量的 #400 金属筛过滤甲基乙基甲酮中的试验片,在金属筛上得到试验样品残留物。将残留物与金属筛一起在 23℃干燥 72 小时。测定金属筛与干燥后残留物的总重量,减去上述金属筛的重量,算出干燥后残留物的重量 (W2)。根据下述式 (1),由测定的值算出凝胶分数。将 5 次测定的平均值作为凝胶分数。

[0248] 凝胶分数 (%) = $W2/W1 \times 100$...式 (1)

[0249] (2) 介电常数及介质损耗角正切

[0250] 将得到的上述未固化物裁成 15mm×15mm 大小。将 8 片裁得的未固化物叠合在一起,得到叠层物。将该叠层物在 150℃加热 60 分钟、再在 180℃加热 1 小时,使之固化,从而形成厚度 400 μm 的叠层物的固化物。用介电常数测定装置 (型号“HP4291B”、HEWLETT PACKARD 公司制),测定在频率 1GHz、常温 (23℃) 下叠层物的介电常数以及介质损耗角正切。

[0251] (3) 平均线性膨胀系数

[0252] 将得到的上述固化物 B 裁成 $3\text{mm} \times 25\text{mm}$ 大小。用线性膨胀系数仪（型号“TMA/SS120C”、Seiko Instruments 公司制）在拉伸荷重 $2.94 \times 10^{-2}\text{N}$ 、升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 的条件下测定裁得固化物在 $23 \sim 100^\circ\text{C}$ 下的平均线性膨胀系数 ($\alpha 1$)、以及在 $150 \sim 260^\circ\text{C}$ 下的平均线性膨胀系数 ($\alpha 2$)。

[0253] (4) 玻璃化转变温度 (T_g)

[0254] 将得到的上述固化物 B 裁成 $5\text{mm} \times 3\text{mm}$ 大小。用粘弹谱仪（型号“RSA-II”、Rheometric Scientific F.E. 公司制）在升温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 的条件下，对裁得固化物从 30 到 250°C 的损耗率 $\tan \delta$ ，求得损耗率 $\tan \delta$ 达到最大值时的温度（玻璃化转变温度 T_g ）。

[0255] (5) 断裂强度及断裂点伸长率

[0256] 将得到的上述固化物 B 裁成 $10 \times 80\text{mm}$ 大小。将 2 片裁得的固化物 B 进行叠层，得到厚度 $100 \mu\text{m}$ 的试验样品。用拉伸试验机（商品名“TENSIRON”、Orientec 公司制）在夹具间距离 60mm 、横梁位移速度 $5\text{mm}/\text{分}$ 的条件下进行拉伸试验，测定试验样品的断裂强度 (MPa) 以及断裂点伸长率 (%)。

[0257] (6) 粗糙化粘接强度

[0258] 在固化物上形成有上述铜镀层的上述叠层体的铜镀层表面切除宽 10mm 的切口。然后，用拉伸试验机（商品名“Autograph”、岛津制作所公司制）在横梁位移速度 $5\text{mm}/\text{分}$ 的条件下测定固化物与铜镀层的粘接强度。将得到的测定值作为粗糙化粘接强度。

[0259] (7) 表面粗糙度（算术平均粗糙度 R_a 以及十点平均粗糙度 R_z ）

[0260] 用非接触式表面粗糙度计（商品名“WYKO”、Veeco 公司制）测定上述经过粗糙化处理的半固化物表面的算术平均粗糙度 R_a 以及十点平均粗糙度 R_z 。

[0261] (8) 铜粘接强度

[0262] 在真空中，将实施例及比较例中得到的片状树脂组合物的未固化物叠层在 CZ 处理铜箔 (CZ-8301、mec 公司制) 上，于 150°C 加热 60 分钟，再于 180°C 加热 1 小时，使之固化，从而得到了带铜箔的固化物。然后，在铜箔表面形成宽 10mm 的切口。用拉伸试验机（商品名“Autograph”、岛津制作所公司制）在横梁位移速度 $5\text{mm}/\text{分}$ 的条件下测定铜箔和固化物之间的粘接强度，将测定的粘接强度作为铜粘接强度。

[0263] (9) 体积电阻率

[0264] 将得到的上述固化物 B 裁成 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 大小，得到厚度 $50 \mu\text{m}$ 的试验样品。将得到的试验样品暴露于 134°C 、 3atm 及 2 小时的 PCT 条件下。将暴露后的试验样品与高电阻率计（三菱化学公司制造，商品名“HYRESTER-UP”）作接线盒 U 型 (J-box U-type) 连接，测定暴露后试验样品的体积电阻率。

[0265] 结果如下述表 1、2 所示。

[0266]

[表 1]

混合成分 (g)		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	
环氧树脂	联苯型环氧树脂		9.06				9.06			
	双酚 A 型环氧树脂	18.94	11.58	11.10	11.50	18.94	11.58	11.10	11.50	
固化剂	萘型环氧树脂			7.75				7.75		
	苯型环氧树脂				8.03				8.03	
	含有三嗪骨架的环氧树脂									
固化促进剂	具有联苯结构的酚固化剂	20.67	18.96	20.76	20.09	20.67	18.96	20.76	20.09	
	活性酯化合物									
二氧化硅浆料	氰酸酯树脂									
	咪唑固化促进剂	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
溶剂	含有 50 重量 % 二氧化硅成分的浆料 (1)	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	
	含有 50 重量 % 二氧化硅成分的浆料 (2)									
反应条件	N_2N_2 -二甲基甲酰胺	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	
	咪唑硅烷化合物									
评价	(1) 凝胶分数 (%)	100	100	100	100	85	88	80	86	
	(2) 电特性 (1GHz)	3.3	3.2	3.4	3.3	3.3	3.2	3.4	3.3	
	(3) 平均线膨胀系数	介电常数	0.017	0.012	0.018	0.017	0.017	0.012	0.018	0.017
		介电损耗角正切	39	36	32	35	39	36	32	35
	(4) 玻璃化转变温度 Tg (°C)	$\alpha 1 (\times 10^5 / ^\circ C)$	141	132	122	130	141	132	122	130
		$\alpha 2 (\times 10^5 / ^\circ C)$	170	178	183	186	170	178	183	186
	(5) 断裂强度 (MPa)	(%)	87	95	86	90	87	95	86	90
		(%)	4.4	5.6	4.0	5.8	4.4	5.6	4.0	5.8
	(6) 粗糙化粘接强度 (N/cm)	(N/cm)	8.8	9.8	8.8	8.8	2.0	2.0	1.0	2.0
算术平均粗糙度 Ra (μm)		0.07	0.05	0.08	0.08	0.42	0.38	0.48	0.44	
(8) 铜粘接强度 (N/cm)	十点平均粗糙度 Rz (μm)	0.84	0.65	0.90	0.95	4.35	3.95	5.02	4.57	
	(N/cm)	9.8	9.8	8.8	8.8	9.8	9.8	8.8	8.8	
(9) 体积电阻率 ($\times 10^{14} \Omega \cdot cm$)		56	64	54	47	56	64	54	47	

[0267]

[表 2]

		实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 5
环氧树脂	联苯型环氧树脂				21.57				
	双酚 A 型环氧树脂	14.74	19.70	14.51		14.74	19.70	18.94	18.94
	萘型环氧树脂								
	苯型环氧树脂	2.44				2.44			
	含有三嗪骨架的环氧树脂	22.43		15.84	18.05	22.43		20.67	20.67
	具有联苯结构的酚固化剂		19.91				19.91		
	活性酯化合物			12.36					
	氟酸酯树脂								
	咪唑固化促进剂	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	二氧化硅浆料	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08
固化剂	含有 50 重量% 二氧化硅成分的浆料(1)								
	含有 50 重量% 二氧化硅成分的浆料(2)								
溶剂	7.00	7.00	3.91	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
咪唑硅烷化合物						0.15	0.15		
反应条件		150°C×60 分	150°C×60 分	150°C×60 分	130°C×30 分	150°C×60 分	150°C×60 分	150°C×60 分	120°C×30 分
(1) 凝胶分数 (%)		98	100	100	95	100	100	100	69
(2) 电特性 (1GHz)		3.4	3.1	3.2	3.2	3.4	3.1	3.3	3.3
介电常数									
介电损耗角正切		0.019	0.008	0.012	0.012	0.020	0.006	0.017	0.017
(3) 平均线膨胀系数		32	34	29	34	31	33	38	39
α1 (×10 ⁻⁵ /°C)									
α2 (×10 ⁻⁵ /°C)		120	135	116	130	117	132	138	141
(4) 玻璃化转变温度 Tg (°C)		193	160	190	180	200	160	171	170
(5) 断裂强度 (MPa)		83	92	100	92	87	95	90	87
(5) 断裂点伸长率 (%)		4.0	4.1	4.5	5.8	3.9	3.9	4.8	4.4
(6) 粗糙化粘接强度 (N/cm)		7.8	7.8	8.8	6.9	9.8	9.8	4.9	2.0
(7) 表面粗糙度 Ra (μm)		0.14	0.06	0.19	0.20	0.08	0.05	0.05	0.56
十点平均粗糙度 Rz (μm)		1.56	0.74	2.02	2.24	0.94	0.62	0.56	5.84
(8) 铜粘接强度 (N/cm)		9.8	9.8	8.8	8.8	7.8	8.8	9.2	8.8
(9) 体积电阻率 (×10 ¹⁴ Ω·cm)		46	49	50	74	52	54	80	56
评价									

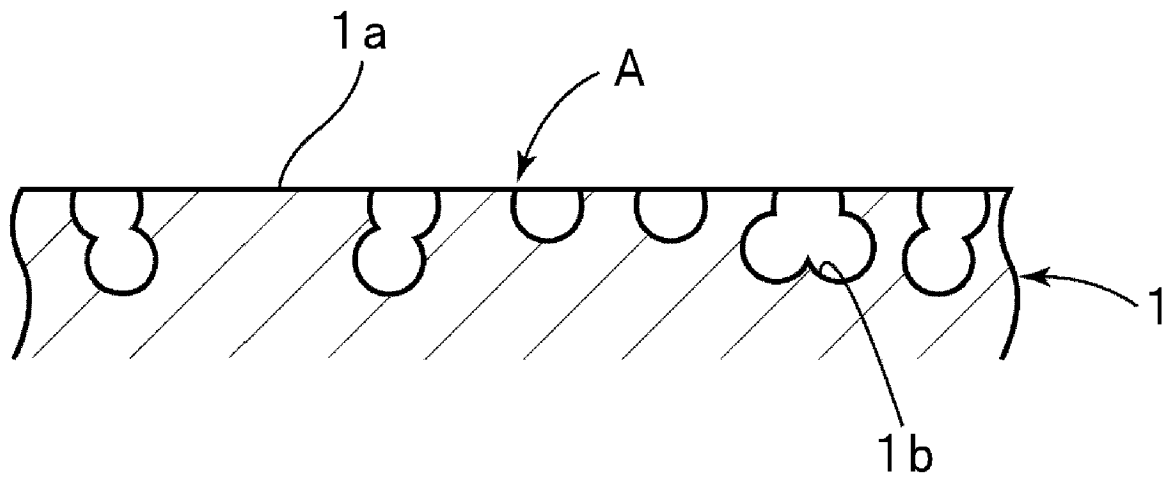


图 1

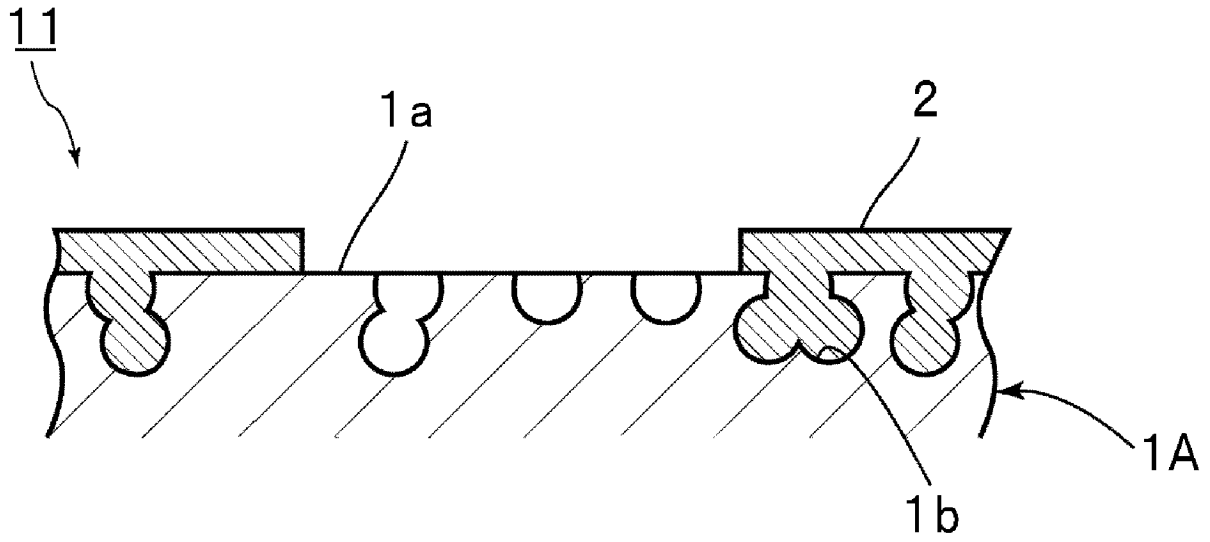


图 2