



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202344539 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：112109092

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 13 日

(51)Int. Cl.：

*C08F290/00 (2006.01)**C08G61/10 (2006.01)**C08J5/24 (2006.01)**B32B15/08 (2006.01)**B32B27/00 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)**H01L23/14 (2006.01)*

(30)優先權：2022/03/14

日本

2022-039678

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：宮本真 MIYAMOTO, MAKOTO (JP)；二村圭亮 FUTAMURA, KEISUKE (JP)

(74)代理人：周良吉；林郁君；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：3 共 147 頁

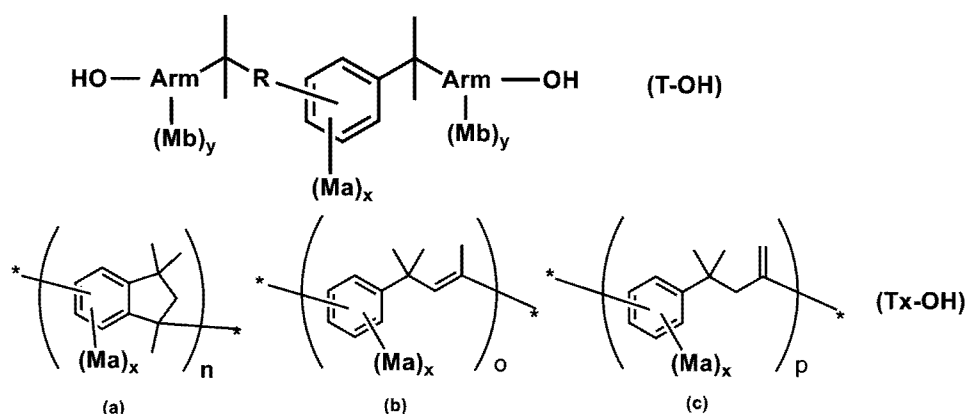
(54)名稱

羥基樹脂、苯乙烯樹脂、羥基樹脂之製造方法、苯乙烯樹脂之製造方法、及其應用

(57)摘要

本發明提供可得到低介電特性(Dk 及/或 Df)優異、耐熱性優異之硬化物之苯乙烯樹脂。提供羥基樹脂、羥基樹脂之製造方法、苯乙烯樹脂之製造方法、及使用了苯乙烯樹脂之樹脂組成物、硬化物、預浸體、覆金屬箔疊層板、樹脂複合片、印刷配線板、及半導體裝置。

一種以式(T-OH)表示，數量平均分子量為 850~4000 之羥基樹脂。式(T-OH)中，R 為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基。



指定代表圖：

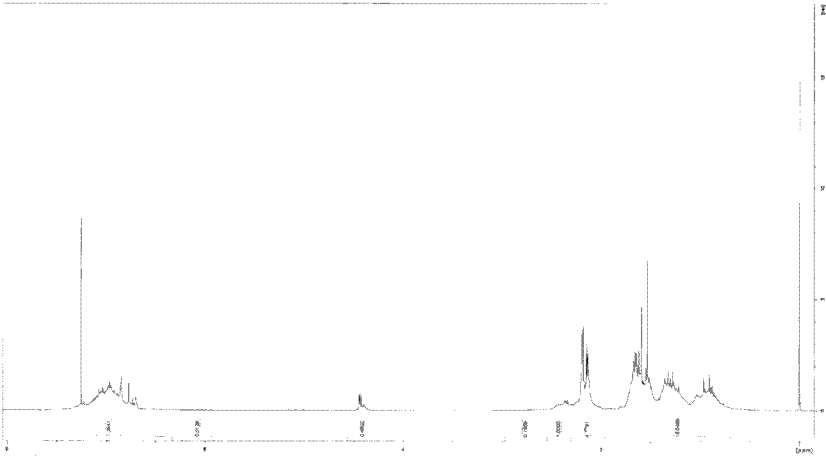
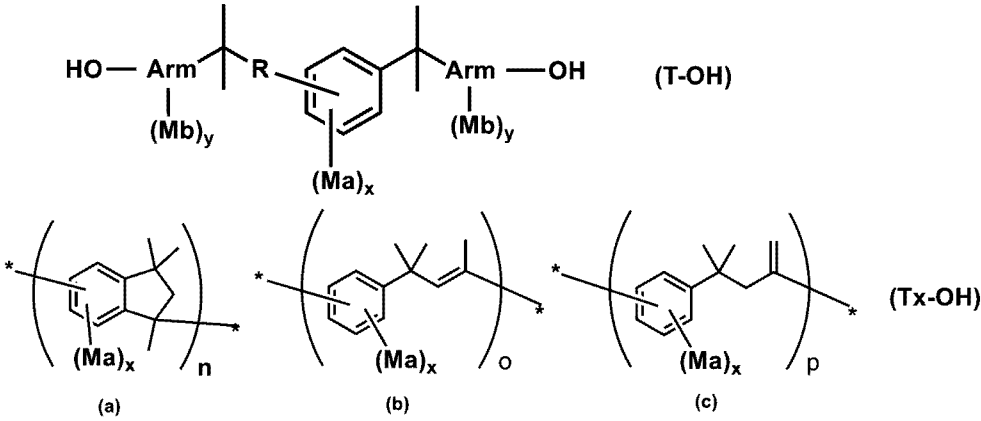


圖 1

特徵化學式：



【發明摘要】

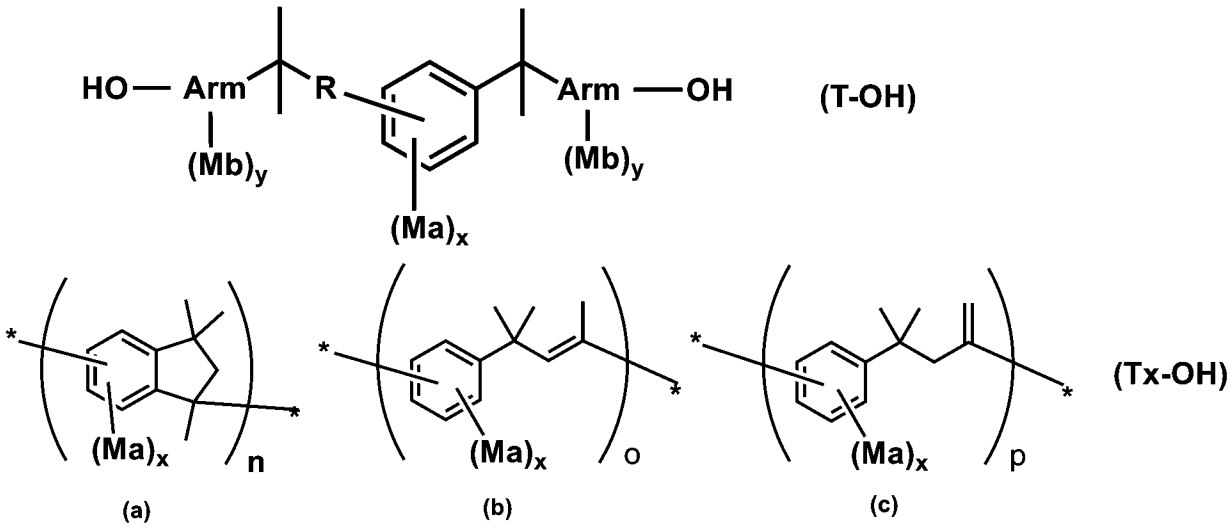
【中文發明名稱】

羥基樹脂、苯乙烯樹脂、羥基樹脂之製造方法、苯乙烯樹脂之製造方法、及其應用

【中文】

本發明提供可得到低介電特性(Dk及/或Df)優異、耐熱性優異之硬化物之苯乙烯樹脂。提供羥基樹脂、羥基樹脂之製造方法、苯乙烯樹脂之製造方法、及使用了苯乙烯樹脂之樹脂組成物、硬化物、預浸體、覆金屬箔疊層板、樹脂複合片、印刷配線板、及半導體裝置。

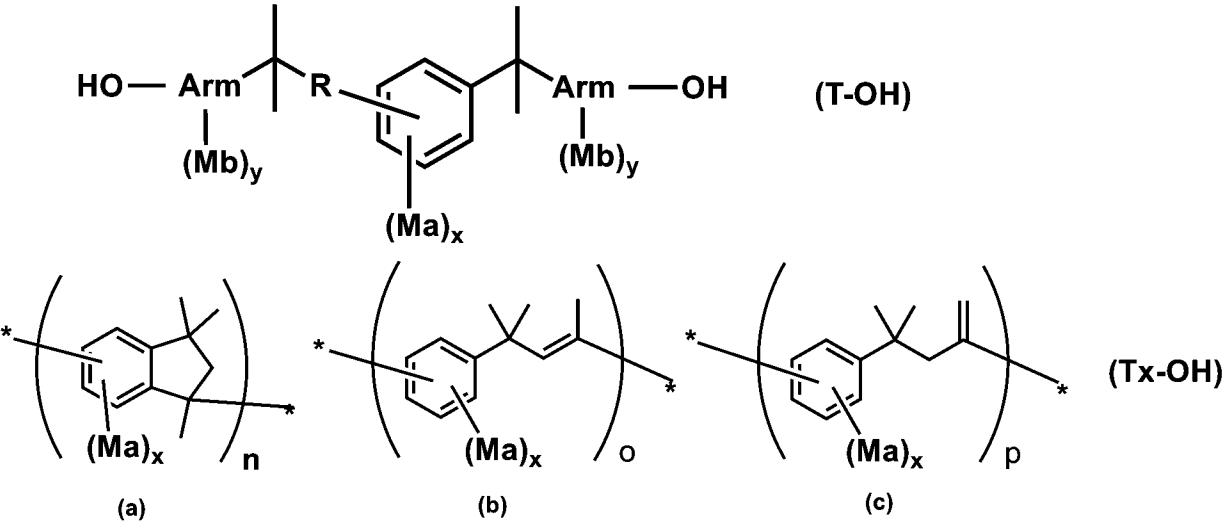
一種以式(T-OH)表示，數量平均分子量為850~4000之羥基樹脂。式(T-OH)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基。



【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

羥基樹脂、苯乙烯樹脂、羥基樹脂之製造方法、苯乙烯樹脂之製造方法、及其應用

【技術領域】

【0001】

本發明係關於羥基樹脂、苯乙烯樹脂、羥基樹脂之製造方法、苯乙烯樹脂之製造方法、樹脂組成物、硬化物、預浸體、覆金屬箔疊層板、樹脂複合片、印刷配線板、及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】

近年，以可攜式終端為代表，電子設備、通訊設備等所使用的半導體元件之高積體化及微細化正在加速。伴隨於此，正尋求能進行半導體元件之高密度安裝的技術，針對其佔重要位置之印刷配線板亦尋求改良。

另一方面，電子設備等的用途正多樣化並逐漸擴大。因此，印刷配線板或其使用的覆金屬箔疊層板、預浸體等所要求的諸特性亦正多樣化，且愈趨嚴格。為了得到考慮的如此的要求特性且同時已改善的印刷配線板，已有人提出各種材料、加工法。就其中1種而言，可列舉構成預浸體、樹脂複合片之樹脂材料的改良開發。

【0003】

作為如此的電子材料的樹脂，例如：專利文獻1已有揭示。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本特開平6-172242號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0005】

如上所述，專利文獻1之羥基樹脂能夠作為電子材料的原料使用。但本案發明人探討之後，得知專利文獻1之由羥基樹脂獲得之苯乙烯樹脂，製成硬化物時之低介電特性(Dk及/或Df)不佳。

本發明之目的係解決此課題，目的為獲得可提供低介電特性(Dk及/或Df)優異、耐熱性優異之硬化物之苯乙烯樹脂。進而，目的為提供係苯乙烯樹脂之原料的羥基樹脂、前述羥基樹脂之製造方法、前述苯乙烯樹脂之製造方法、及使用了前述苯乙烯樹脂之樹脂組成物、硬化物、預浸體、覆金屬箔疊層板、樹脂複合片、印刷配線板、及半導體裝置。

(解決課題之方式)

【0006】

如上所述，得知從專利文獻1之羥基樹脂製造苯乙烯樹脂時，該苯乙烯樹脂之硬化物，低介電特性(Dk及/或Df)不佳，不易作為電子材料使用。本案發明人探討其理由後，推測專利文獻1之羥基樹脂的分子量小係其理由。亦即，專利文獻1中，於實施例揭示了含有二氫茛骨架之重複單元之平均數(n)為2.3之羥基樹脂。其數量平均分子量為約766。亦即，分子量小，樹脂中之二氫茛骨架之比例低。所以，推測使用該羥基樹脂獲得之苯乙烯樹脂之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)不佳。

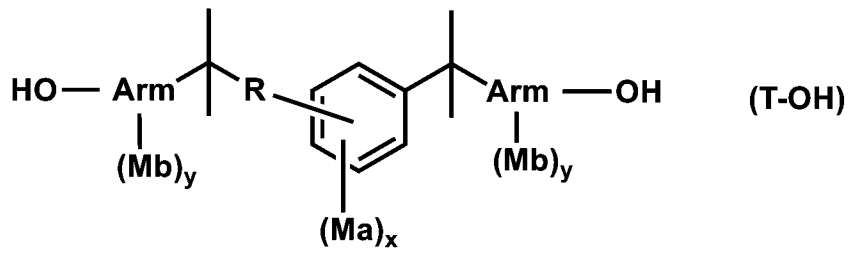
再者，本實施形態，詳情如後述，藉由將和羟基樹脂反應之多餘苯乙烯化合物予以除去，能夠使獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)更高。

【0007】

基於此狀況，依下列手段能夠解決上述課題。

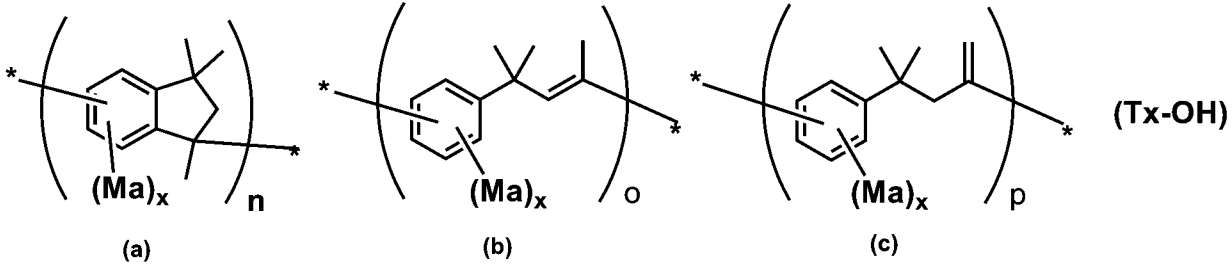
<1>一種羟基樹脂，以式(T-OH)表示，數量平均分子量為850~4000，

[化1]



式(T-OH)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基，Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烷基。Mb各自獨立地表示羟基、鹵素原子、或亦可經羟基或鹵素原子取代之碳數1~20之烷基，x及y各自獨立地表示0~4之整數，

[化2]

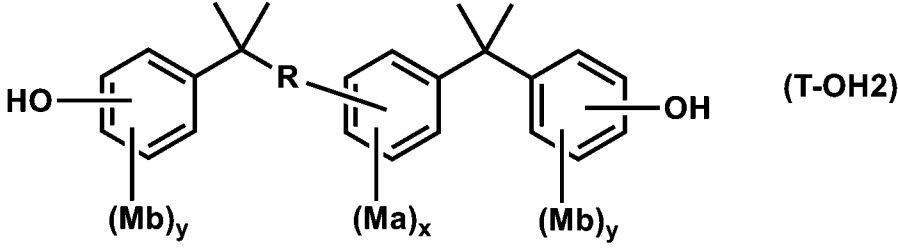


式(Tx-OH)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烷基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

<2>如<1>之羟基樹脂，其中，前述數量平均分子量為900~2500。

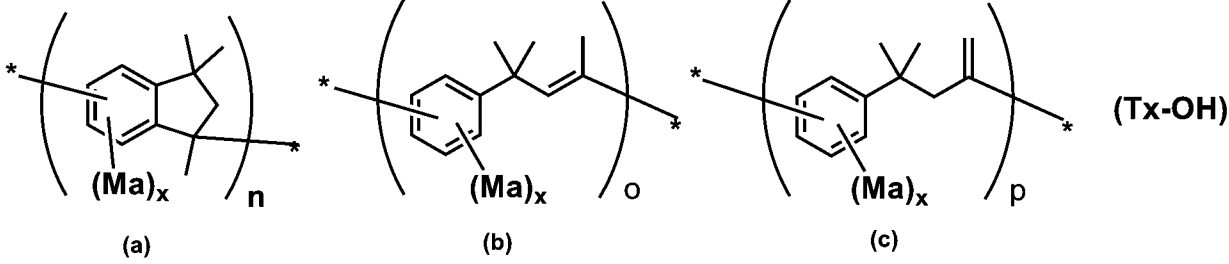
<3>如<1>或<2>之羟基樹脂，其中，式(T-OH)以式(T-OH2)表示，

[化3]



式(T-OH2)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，x及y各自獨立地表示0~4之整數，

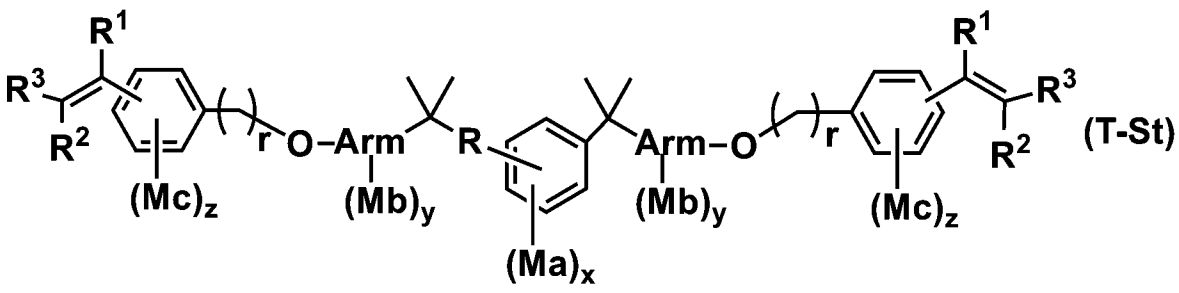
[化4]



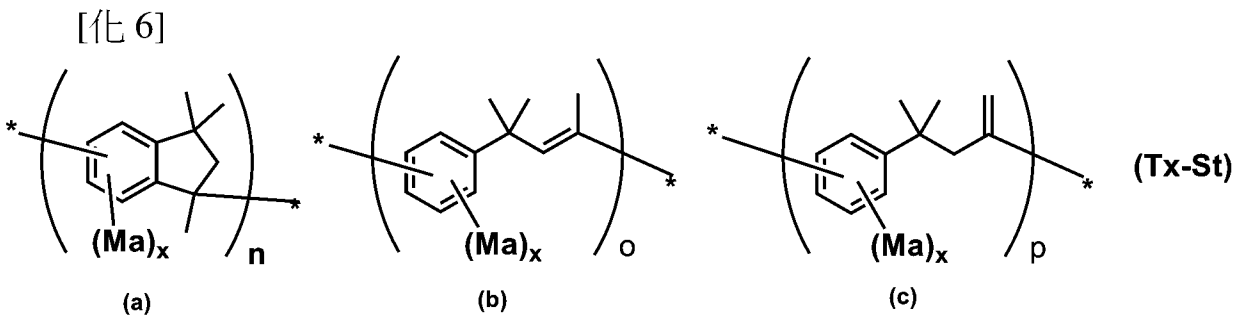
式(Tx-OH)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

<4>一種苯乙烯樹脂，以式(T-St)表示，數量平均分子量為1050~4000，

[化5]

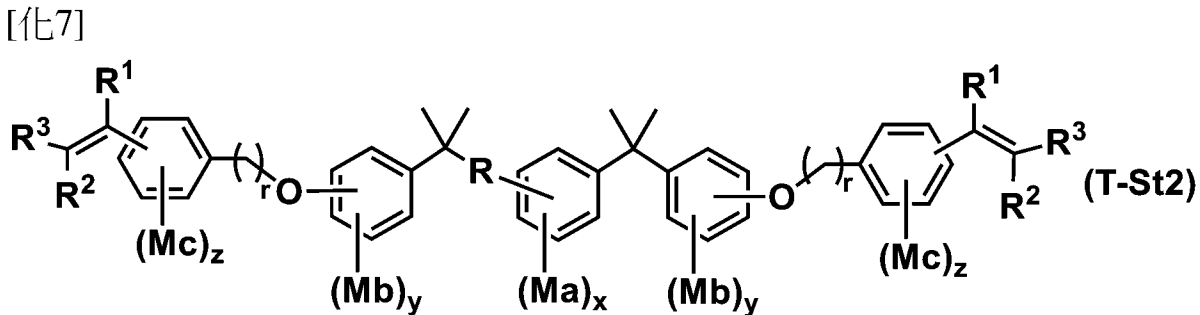


式(T-St)中，R為含有式(Tx-St)表示之構成單元之基，Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，Mc各自獨立地表示碳數1~12之烴基，x、y、及z各自獨立地表示0~4之整數，r表示1~6之整數，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、或炔基，



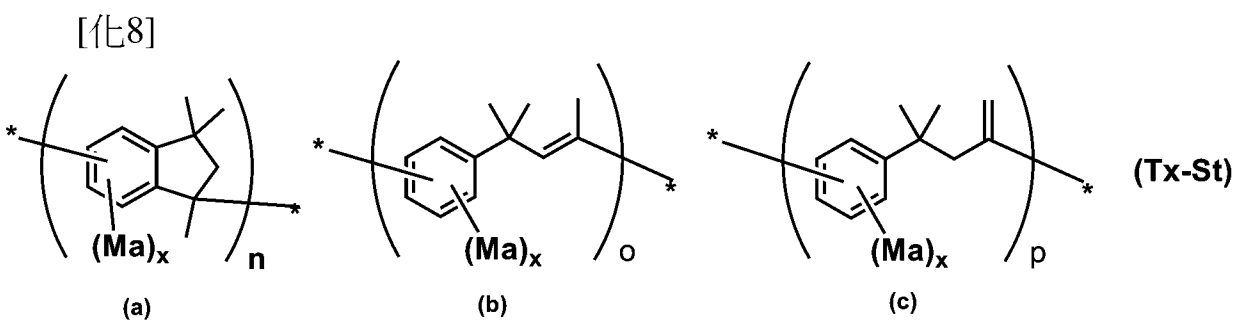
式(Tx-St)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

<5>如<4>之苯乙烯樹脂，其中，式(T-St)以式(T-St2)表示，



式(T-St2)中，R為含有式(Tx-St)表示之構成單元之基，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，Mc各自獨立地表示碳數1~12之

烴基，x、y、及z各自獨立地表示0~4之整數，r表示1~6之整數，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、或炔基，



式(Tx-St)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

<6>如<4>或<5>之苯乙烯樹脂，其中，前述數量平均分子量為1050~2500。

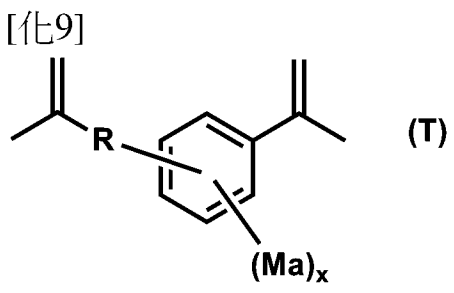
<7>如<4>~<6>中任一項之苯乙烯樹脂，其中，全氯量及全溴量之合計為2500質量ppm以下。

<8>如<4>~<7>中任一項之苯乙烯樹脂，其中，前述苯乙烯樹脂之硬化物之頻率10GHz之介電損耗正切為0.0030以下。

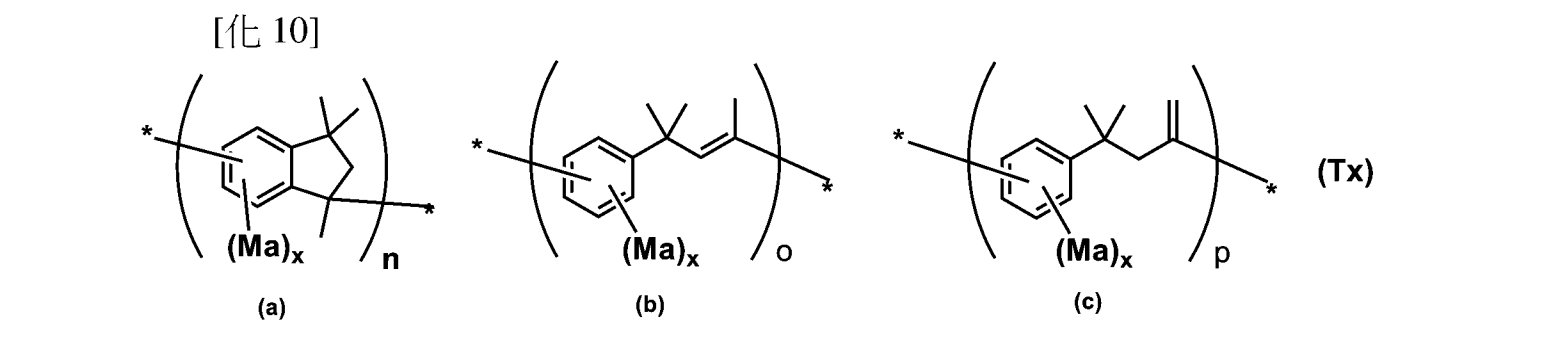
<9>一種如<1>~<3>中任一項之烴基樹脂之製造方法，

包括使用樹脂(T)之步驟，

前述樹脂(T)為式(T)表示之樹脂，

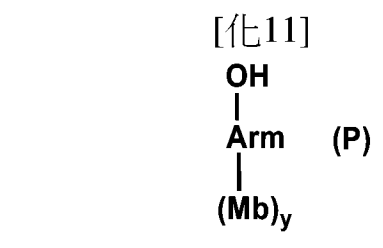


式(T)中，R為含有式(Tx)表示之構成單元之基，Ma表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數，



式(Tx)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

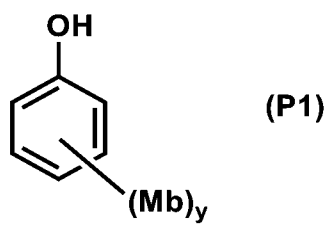
<10>如<9>之烴基樹脂之製造方法，包括使前述樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應之步驟，



式(P)中，Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，y表示0~4之整數。

<11>如<10>之烴基樹脂之製造方法，其中，前述式(P)表示之化合物包括式(P1)表示之化合物，



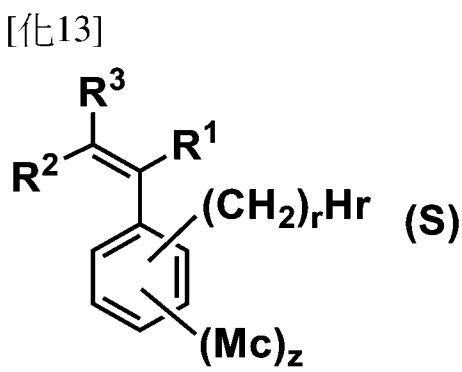


式(P1)中，Mb各自獨立地表示羥基、鹵素原子、或亦可經羥基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，y表示0~4之整數。

<12>如<10>或<11>之羥基樹脂之製造方法，其中，使前述樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應時，反應系中之間雙(α-羥基異丙基)苯、對雙(α-羥基異丙基)苯、1,3-二異丙烯基苯、及1,4-二異丙烯基苯之合計含量相對於樹脂(T)之量為10質量%以下。

<13>一種如<4>~<8>中任一項之苯乙烯樹脂之製造方法，包括使用如<1>~<3>中任一者之羥基樹脂之步驟。

<14>如<13>之苯乙烯樹脂之製造方法，包括使前述羥基樹脂和式(S)表示之化合物反應之步驟，



式(S)中，Hr表示氯原子或溴原子，Mc表示碳數1~12之烴基，z表示0~4之整數，r表示1~6之整數，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基或炔基。

<15>一種樹脂組成物，包含如<4>~<8>中任一項之苯乙烯樹脂。

<16>一種如<15>之樹脂組成物之硬化物。

<17>一種預浸體，係由基材、及如<15>之樹脂組成物形成。

<18>一種覆金屬箔疊層板，包含由如<17>之預浸體形成之至少1個層，及配置在由該預浸體形成之層之單面或兩面之金屬箔。

<19>一種樹脂複合片，包含支持體，及配置在該支持體之表面之由如<15>之樹脂組成物形成之層。

<20>一種印刷配線板，包含絕緣層及配置在該絕緣層之表面之導體層，該絕緣層含有由如<15>之樹脂組成物形成之層及由如<17>之預浸體形成之層中之至少一者。

<21>一種半導體裝置，含有如<20>之印刷配線板。

(發明之效果)

#### 【0008】

依本發明，能獲得可提供低介電特性(Dk及/或Df)優異、耐熱性優異之硬化物之苯乙烯樹脂。進而，依本發明，可提供係苯乙烯樹脂之原料的羥基樹脂、前述羥基樹脂之製造方法、前述苯乙烯樹脂之製造方法、及使用了前述苯乙烯樹脂之樹脂組成物、硬化物、預浸體、覆金屬箔疊層板、樹脂複合片、印刷配線板、及半導體裝置。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0009】

圖1顯示實施例3合成之羥基樹脂(C)之NMR圖。

圖2顯示實施例3合成之苯乙烯樹脂(C)之NMR圖。

圖3顯示實施例3合成之苯乙烯樹脂(C)之GPC圖。

#### 【實施方式】

##### 【0010】

以下，針對本實施方式(以下簡稱「本實施形態」)進行詳細地說明。另外，下列本實施形態係用以說明本發明之例示，本發明不限於僅為本實施形態。

另外，本說明書中「~」係以包含其前後所記載的數值作為下限值及上限值之涵義而予以使用。

本說明書中，各種物性值及特性值只要不特別敘明，則設為於23°C時者。

本說明書中的基(原子團)之標示中，未記載取代及無取代之標示係包含不具有取代基之基(原子團)以及亦包含具有取代基之基(原子團)。例如，「烷基」不僅包含不具有取代基之烷基(無取代烷基)，亦包含具有取代基之烷基(取代烷基)。本說明書中，未記載取代及無取代之標示，為無取代者較理想。

本說明書中，「(甲基)烯丙基」表示烯丙基及甲基烯丙基之兩者或任一者，「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之兩者或任一者，「(甲基)丙烯酸基」表示丙烯酸基及甲基丙烯酸基之兩者或任一者，「(甲基)丙烯醯基」表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基之兩者或任一者。

本說明書中，「步驟」之用語，不只是獨立的步驟，即使和其他步驟無法明確區別時，只要能達成此步驟所期待的作用，則包括在本用語中。

本說明書所例示之標準依年度有時會有測定方法等不同的情況，只要不特別敘明，則設為基於2022年1月1日時的標準。

#### 【0011】

本說明書中，樹脂固體成分係指排除填充材及溶劑之成分，係含有苯乙烯樹脂、以及因應需要而摻合之其它熱固性化合物、及其它樹脂添加劑成分(阻燃劑等添加劑等)之概念。

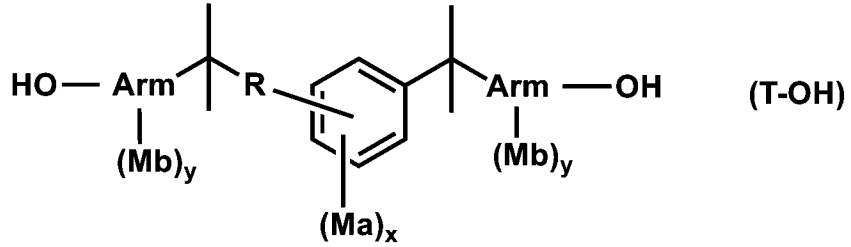
本說明書中，相對介電常數係和介電常數以相同含意使用。

#### 【0012】

<經基樹脂>

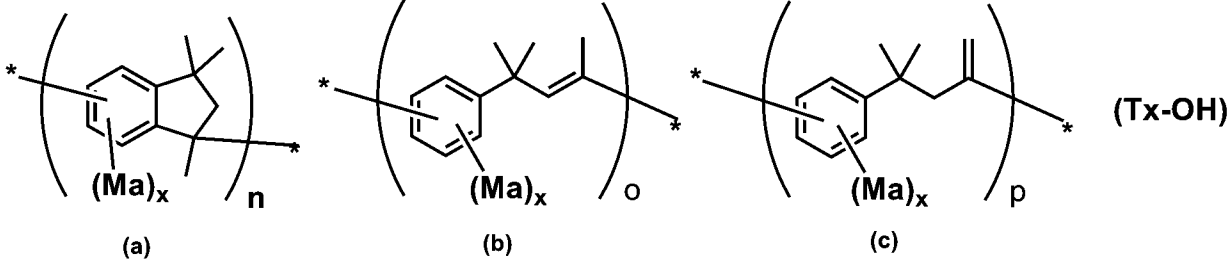
本實施形態之羥基樹脂，其特徵為以式(T-OH)表示，數量平均分子量為850~4000。

[化14]



式(T-OH)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基。Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環。Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基。Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基。x及y各自獨立地表示0~4之整數。

[化15]



式(Tx-OH)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ 。Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基。x表示0~4之整數。和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

【0013】

式(T-OH)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基。

式(Tx-OH)中，n、o及p分別指樹脂中之全部分子之平均重複單元。

式(Tx-OH)中，n、o及p之總和為 $1.1 \leq n + o + p$ 較佳， $1.2 \leq n + o + p$ 更佳， $1.5 \leq n + o + p$ 更佳， $2.0 \leq n + o + p$ 又更佳， $2.5 \leq n + o + p$ 再更佳， $3.0 \leq n + o + p$ 又更

佳， $3.3 \leq n + o + p$ 更佳，按 $3.5 \leq n + o + p$ 、 $3.7 \leq n + o + p$ 、 $4.0 \leq n + o + p$ 、 $4.2 \leq n + o + p$ 之順序更佳。式(Tx-OH)中，n、o及p之總和為又宜為 $n + o + p \leq 20.0$ 較佳， $n + o + p \leq 10.0$ 更佳， $n + o + p \leq 8.0$ 又更佳， $n + o + p \leq 7.0$ 更佳， $n + o + p \leq 6.8$ 再更佳， $n + o + p \leq 6.5$ 更理想。n、o及p之總和可按後述實施例記載的方法算出。

【0014】

式(Tx-OH)中，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，各自獨立地為亦可經鹵素原子取代之碳數1~10之烴基較佳，亦可經鹵素原子取代之碳數1~5之烴基更佳，亦可經鹵素原子取代之碳數1~3之烴基又更佳。鹵素原子例如氟原子、氯原子、溴原子，氟原子或氯原子為較佳。Ma各自獨立地表示未經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基較佳。前述烴基為烷基較佳，直鏈之烷基更佳。

Ma為甲基、乙基尤佳。

【0015】

式(Tx-OH)中，x表示0~4之整數，0~3之整數較佳，0~2之整數更佳，0或1更佳，0又更理想。

【0016】

式(T-OH)中，Arm各自獨立地為苯環、萘環或蒽環，苯環或萘環較佳，苯環更佳。

Arm為苯環且y為1~4之整數時，Arm鍵結之OH基與Mb於鄰位、對位中之1個或2個(較佳為至少鄰位的1個或2個)鍵結較佳。

式(T-OH)中，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，和式(Tx-OH)中之Ma同義，理想範圍亦同。

式(T-OH)中，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，為烴基、鹵素原子、或亦可經鹵素原子取代之碳數

1~20之烴基較佳，為烴基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、碳數1~10之直鏈或分支之烷基、碳數4~8之脂環族烷基、異丙苯基、苯基、或苄基更佳。鹵素原子宜為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子較理想，氟原子或氯原子更理想。碳數1~10之直鏈或分支之烷基，宜為甲基、乙基、異丙基、異丁基、第三丁基、戊基、辛基、壬基較佳。碳數4~8之脂環族烷基，宜為環己基較佳。本實施形態中，Mb為烴基、碳數1~10之直鏈或分支之烷基、或苄基更佳，烴基、甲基、乙基、異丙基、異丁基、第三丁基、或苄基更佳。

【0017】

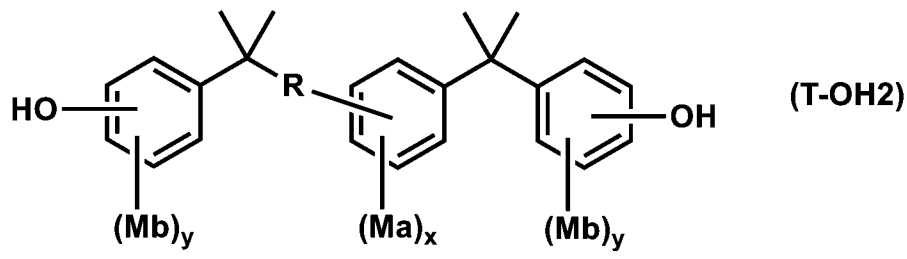
式(T-OH)中，x獨立地表示0~4之整數，和式(Tx-OH)中之x為同義，理想範圍亦同。

式(T-OH)中，y各自獨立地表示0~4之整數，0~3之整數較佳，0~2之整數更佳。

【0018】

前述式(T-OH)以式(T-OH2)表示較佳。

[化16]



式(T-OH2)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基。Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基。Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基。x及y各自獨立地表示0~4之整數。

[化17]



和式(P)表示之化合物反應，能夠使本實施形態之羥基樹脂之參數 $\alpha$ 增大。本實施形態，能使式(P)表示之化合物之加成反應時式(Tx-OH)之構成單元(a)之比例高。

#### 【0021】

羥基樹脂之參數 $\alpha$ ，宜為0.57以上較佳，0.59以上更佳，0.60以上又更佳，0.62以上再更佳，0.63以上、0.65以上、0.70以上、0.75以上、0.80以上亦可。藉由為前述下限值以上，當羥基變換為苯乙烯基時之低介電特性(低相對介電常數及/或低介電損耗正切)、耐熱性有更提升的傾向。針對參數 $\alpha$ ，考量實質上低介電特性、耐熱性優良的傾向，參數 $\alpha$ 較大較佳，為0.95以下、0.94以下、0.93以下、0.91以下、0.90以下亦可。

#### 【0022】

本實施形態之羥基樹脂，數量平均分子量為850~4000。藉由為前述下限值以上，羥基變換為苯乙烯基時之低介電特性(Dk及/或Df，尤其低介電損耗正切)有更提升的傾向。又，藉由為前述上限值以下，溶劑溶解性及羥基變換為苯乙烯基時之成形性及溶劑溶解性有更提升的傾向。

羥基樹脂之數量平均分子量為900以上較佳，950以上更佳，1000以上更佳，1050以上又更佳，1100以上、1150以上、1200以上、1250以上、1300以上亦可。羥基樹脂之數量平均分子量為4000以下較佳，3000以下更佳，2700以下更佳，2500以下又更佳，2300以下、2200以下、2100以下再更佳，按順序2000以下、1900以下、1800以下又更佳，又，1700以下、1600以下、1500以下亦可。

#### 【0023】

本實施形態之羥基樹脂之重量平均分子量為1000以上較佳，1100以上更佳，1200以上更佳，1350以上又更佳，1450以上再更佳，1500以上又更佳，進而1550以上、1600以上、1650以上、1700以上、1750以上、1800以上亦可。藉由為前述下限值以上羥基變換為苯乙烯基時之低介電特性(Dk及/或Df，尤其低介

電損耗正切)有更提升的傾向。羥基樹脂之重量平均分子量為又，5000以下較佳，4000以下更佳，3000以下更佳，2500以下又更佳，2400以下再更佳，2300以下又再更佳。藉由為前述上限值以下，溶劑溶解性及羥基變換為苯乙烯基時之成形性及溶劑溶解性有更提升的傾向。

**【0024】**

本實施形態之羥基樹脂之分散度(Mw/Mn)為1.20以上較佳，1.22以上更佳，1.25以上更佳，1.30以上又更佳，1.32以上更理想。又，羥基樹脂之分散度(Mw/Mn)為2.00以下較佳，1.90以下更佳，1.80以下更佳，1.70以下又更佳，1.60以下更理想。

**【0025】**

本實施形態之羥基樹脂之羥基當量為365g/eq.以上較佳，400g/eq.以上更佳，450g/eq.以上更佳，500g/eq.以上又更佳，550g/eq.以上再更佳，進而570g/eq.以上、600g/eq.以上、650g/eq.以上、660g/eq.以上、670g/eq.以上、680g/eq.以上、700g/eq.以上、750g/eq.以上、800g/eq.以上依序更理想。藉由為前述下限值以上，羥基變換為苯乙烯基時之相對介電常數(Dk)、介電損耗正切(Df)有更低的傾向。又，羥基樹脂之羥基當量為2000g/eq.以下較佳，1500g/eq.以下更佳，1400g/eq.以下更佳，1200g/eq.以下又更佳，1000g/eq.以下再更佳，900g/eq.以下亦可。藉由為前述上限值以下，溶劑溶解性及羥基變換為苯乙烯基時之成形性及溶劑溶解性有更提升的傾向。

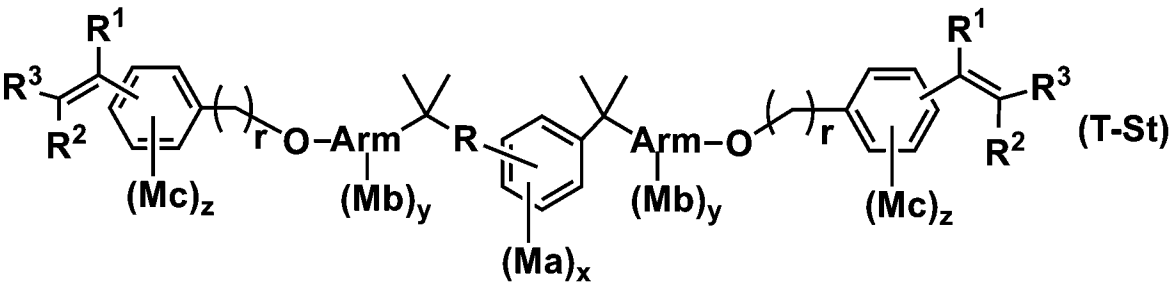
本實施形態之羥基樹脂之羥基當量係依後述實施例記載的方法測定。

**【0026】**

<苯乙烯樹脂>

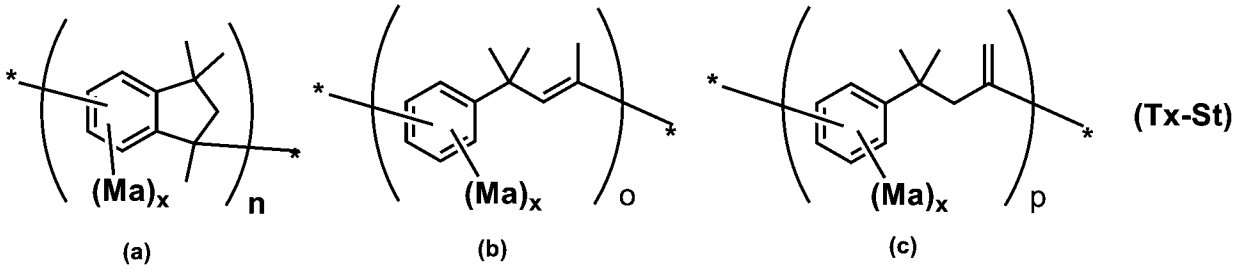
本實施形態之苯乙烯樹脂以式(T-St)表示，數量平均分子量為1050~4000。

[化18]



式(T-St)中，R為含有式(Tx-St)表示之構成單元之基。Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環。Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基。Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基。Mc各自獨立地表示碳數1~12之烴基。x、y及z各自獨立地表示0~4之整數。r表示1~6之整數。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基或炔基。

[化19]



式(Tx-St)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數，1.0≤n+o+p≤20.0。Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基。x表示0~4之整數。和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

【0027】

式(T-St)中，R為含有式(Tx-St)表示之構成單元之基。

式(Tx-St)中，n、o及p分別指樹脂中之全部分子之平均重複單元。

式(Tx-St)中，n、o及p之總和為1.1≤n+o+p較佳，1.2≤n+o+p更佳，1.5≤n+o+p更佳，2.0≤n+o+p又更佳，2.5≤n+o+p再更佳，3.0≤n+o+p又更佳，3.3≤n+o+p更佳，進而3.5≤n+o+p、3.7≤n+o+p、4.0≤n+o+p、4.2

$\leq n + o + p$ 依順序更理想。式(Tx-St)中，n、o及p之總和又宜為 $n + o + p \leq 20.0$ 較佳， $n + o + p \leq 10.0$ 更佳， $n + o + p \leq 8.0$ 又更佳， $n + o + p \leq 7.0$ 更佳， $n + o + p \leq 6.5$ 再更佳， $n + o + p \leq 6.4$ 又再更佳。n、o及p之總和可按後述實施例記載的方法算出。又，式(Tx-St)中，n、o及p之總和通常和式(Tx)中之n、o及p之總和相同。

#### 【0028】

式(Tx-St)中，Ma及x各和式(Tx-OH)之Ma及x為同義，理想範圍亦同。

#### 【0029】

式(T-St)中，Arm各自獨立地為表示苯環、萘環或蒽環，和式(T-OH)中之Arm為同義，理想範圍亦同。

式(T-St)中，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，和式(Tx-St)中之Ma為同義，理想範圍亦同。

式(T-St)中，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，和式(T-OH)中之Mb為同義，理想範圍亦同。

#### 【0030】

式(T-St)中，Mc各自獨立地表示碳數1~12之烴基，碳數1~10之烴基較佳，碳數1~10之直鏈或分支之烷基更佳，甲基、乙基、異丙基、異丁基、第三丁基、戊基、辛基、或壬基更佳，甲基、乙基、異丙基、異丁基、或第三丁基又更理想。

#### 【0031】

式(T-St)中，x及y和式(T-OH)之x及y為同義，理想範圍亦同。

式(T-St)中，z各自獨立地表示0~4之整數，0~3之整數較理想，0~2之整數更佳，0或1更理想，0又更理想。

式(T-St)中，r表示1~6之整數，1~5之整數較理想，1~4之整數更佳，1~3之整數更理想，1或2又更理想，1更理想。





升的傾向。據認為藉由分子量增大，分子中之二氫茛骨架(式(Tx-St)之構成單元(a))之比例提高係一個要因。又，藉由為前述上限值以下，成形性及溶劑溶解性有更提升的傾向。苯乙烯樹脂之數量平均分子量為1100以上較佳，1150以上更佳，1200以上更佳，1250以上又更佳，1280以上再更佳，為1300以上、1400以上、1500以上、1550以上、1590以上亦可。又，苯乙烯樹脂之數量平均分子量為3000以下較佳，2500以下更佳，2000以下更佳，1800以下又更佳，1700以下更理想。

### 【0037】

本實施形態之苯乙烯樹脂，重量平均分子量為1200以上較佳，1250以上更佳，1300以上更佳，1400以上又更佳，進而按順序為1500以上、1550以上、1600以上、1650以上、1700以上、1750以上、1790以上、1810以上、2050以上、2250以上更理想。藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df，尤其低介電損耗正切)有更提升的傾向。苯乙烯樹脂之重量平均分子量為5000以下較佳，4000以下更佳，3000以下更佳，2800以下又更佳，2500以下更理想。藉由為前述上限值以下，成形性及溶劑溶解性有更提升的傾向。

### 【0038】

本實施形態使用之苯乙烯樹脂之分散度(Mw/Mn)為1.18以上較佳，1.20以上更佳，1.25以上更佳，1.30以上又更佳，1.32以上再更佳，1.34以上亦可。又，苯乙烯樹脂之分散度(Mw/Mn)為2.00以下較佳，1.85以下更佳，1.70以下更佳，1.60以下又更佳，1.50以下更理想。

### 【0039】

本實施形態中，苯乙烯樹脂中之氯與溴之合計量少。碳原子與氯原子、溴原子會強極化，故藉由減少具有該等鹵素原子之分子，能抑制分子內之極化，故可達成獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)，能夠使低介電特性更提升。

又，若樹脂中含有大量含水解性之氯及溴之化合物，則吸濕時水解而氯離子、溴離子游離，會有遷移特性惡化的傾向，但藉由減少具有該等鹵素原子之分子，能夠使遷移特性提升。

考量上述觀點，更具體而言，苯乙烯樹脂中之全部氯量及全部溴量之合計為2500質量ppm以下較佳，2000質量ppm以下更佳，1500質量ppm以下更佳，1000質量ppm以下又更佳，500質量ppm以下再更佳，450質量ppm以下又更佳，400質量ppm以下特佳。又，苯乙烯樹脂中之全部氯量及全部溴量之合計之下限值，為0質量ppm較理想，但10質量ppm以上係實際的，即使是100質量ppm以上也能符合要求性能。

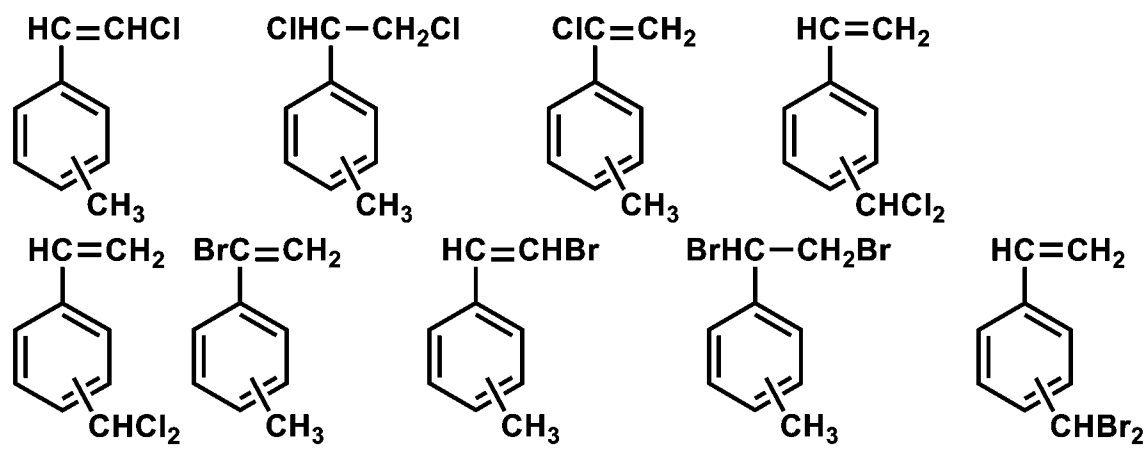
尤其本實施形態中，苯乙烯樹脂中之氯量為2500質量ppm以下較佳，2000質量ppm以下更佳，1500質量ppm以下更佳，1000質量ppm以下又更佳，500質量ppm以下再更佳，400質量ppm以下特佳。又，苯乙烯樹脂中之氯量之下限值為0質量ppm較理想，但10質量ppm以上係實際的，即使是100質量ppm以上仍符合要求性能。

#### 【0040】

如此的氯原子及溴原子少的苯乙烯樹脂，例如可藉由將後述苯乙烯樹脂之製造方法中，含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)，尤其式(S)表示之化合物、及式(S)表示之化合物之雜質除去以達成。

式(S)表示之化合物之雜質，例如式(S)表示之化合物之 $\alpha$ 碳或 $\beta$ 碳被氯原子或溴原子取代者、式(S)表示之化合物之二氯取代體或二溴取代體。更具體而言，例如：以下之化合物。

[化22]



【0041】

本實施形態之苯乙烯樹脂，經基當量為13000g/eq.以上較佳，15000g/eq.以上更佳，20000g/eq.以上更佳，30000g/eq.以上又更佳，35000g/eq.以上再更佳，40000g/eq.又更佳，60000g/eq.以上更理想，80000g/eq.以上特佳。藉由為前述下限值以上，相對介電常數(Dk)、介電損耗正切(Df)有降低的傾向。前述經基量之上限值無特殊限制，例如：100000g/eq.以下係實際的。

苯乙烯樹脂中之經基當量係依循後述實施例之記載所測定。

【0042】

本實施形態之苯乙烯樹脂，製成硬化物時之介電損耗正切低。具體而言，本實施形態之苯乙烯樹脂之硬化物於頻率10GHz之介電損耗正切為0.0030以下較佳，0.0028以下更佳，0.0025以下又更佳，0.0023以下更佳，0.0021以下再更佳，進而0.0019以下、0.0018以下、0.0017以下、0.0016以下、0.0015以下亦可。針對介電損耗正切之下限值，為0較理想，但0.0001以上係實際的。

本實施形態之苯乙烯樹脂，製成硬化物時之相對介電常數低。具體而言，本實施形態之苯乙烯樹脂之硬化物之頻率10GHz之相對介電常數為2.37以下較佳，2.36以下更佳，2.35以下更佳，2.33以下又更佳，2.32以下更理想。相對介電常數之下限值為0係理想，但0.01以上係實際的。

苯乙烯樹脂之硬化物之介電損耗正切及相對介電常數，係依後述實施例記載的方法測定。

【0043】

本實施形態之苯乙烯樹脂之硬化物，玻璃轉移溫度高較佳。具體而言，180℃以上較佳，200℃以上更佳，210℃以上更佳，213℃以上又更佳，214℃以上更理想。玻璃轉移溫度之上限不特別限定，350℃以下係實際的。

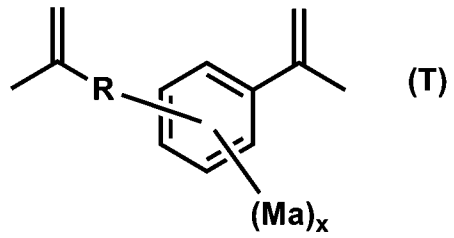
苯乙烯樹脂之硬化物之玻璃轉移溫度係依後述實施例記載的方法測定。

【0044】

<經基樹脂之製造方法>

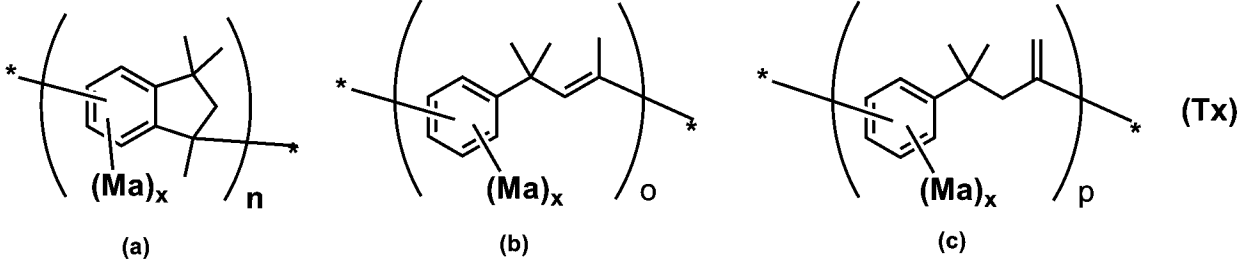
本實施形態之經基樹脂之製造方法，宜包括使用樹脂(T)之步驟較佳，樹脂(T)為式(T)表示之樹脂，較佳為式(T1)表示之樹脂。

[化23]



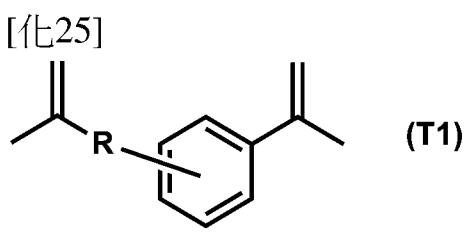
式(T)中，R為含有式(Tx)表示之構成單元之基。Ma表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之經基。x表示0~4之整數。

[化 24]



式(Tx)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ 。Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原

子取代之碳數1~12之烴基。x表示0~4之整數。和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。



式(T1)中，R為含有式(Tx)表示之構成單元之基。

【0045】

使用如此的樹脂(T)獲得之烴基樹脂，會成為本實施形態之苯乙烯樹脂之有益的原料。

【0046】

式(T)中，Ma及x各自獨立地和式(T-OH)之Ma及x為同義，理想範圍亦同。

式(Tx)中，n、o及p分別指樹脂中之全部分子之平均重複單元。

式(Tx)中，n、o及p之總和為 $1.1 \leq n + o + p$ 較佳， $1.2 \leq n + o + p$ 更佳， $1.5 \leq n + o + p$ 更佳， $2.0 \leq n + o + p$ 又更佳， $2.5 \leq n + o + p$ 再更佳， $3.0 \leq n + o + p$ 又更佳， $3.3 \leq n + o + p$ 更佳，進而依 $3.5 \leq n + o + p$ 、 $3.7 \leq n + o + p$ 、 $4.0 \leq n + o + p$ 、 $4.2 \leq n + o + p$ 之順序更理想。式(Tx-OH)中，n、o及p之總和為 $n + o + p \leq 20.0$ 較佳， $n + o + p \leq 10.0$ 更佳， $n + o + p \leq 8.0$ 更佳， $n + o + p \leq 7.0$ 又更佳， $n + o + p \leq 6.5$ 再更佳， $n + o + p \leq 6.4$ 又再更佳。n、o及p之總和可按後述實施例記載的方法算出。

【0047】

式(Tx)中，Ma及x各和式(Tx-OH)中之Ma及x為同義，理想範圍亦同。

【0048】

惟，藉由使樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應，會有分子量提升， $n + o + p$ 之值能更大的傾向。又，前述反應時，式(Tx)之構成單元(b)及構成單元(c)會成



0.95以下、0.90以下、0.85以下、0.82以下、0.80以下、0.77以下、0.75以下、0.74以下亦可。

參數 $\beta$ 為0.25以上較佳，0.30以上更佳，0.35以上更佳，0.40以上又更佳，0.43以上再更佳，0.50以上又更佳，0.60以上、0.65以上、0.70以上、0.77以上、0.80以上、0.90以上、0.95以上亦可。藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之耐熱性提升，且有Df減低的傾向。參數 $\beta$ 為2.50以下較佳，2.00以下更佳，1.50以下更佳，1.30以下又更佳，1.20以下再更佳，1.10以下又更佳，為1.00以下、0.95以下、0.90以下、0.85以下、0.83以下、0.80以下亦可。藉由為前述上限值以下，獲得之硬化物之耐熱性提升且Df有減低的傾向。

#### 【0051】

式(T)表示之樹脂之利用GPC(凝膠滲透層析)法得到的聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)(詳情依後述實施例記載的方法)，為400以上較佳，500以上更佳，550以上更佳，600以上又更佳，650以上更理想。藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之耐熱性提升，且Df有減低的傾向。又，式(T)表示之樹脂之利用GPC(凝膠滲透層析)法得到的聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)之上限值，為3000以下較佳，2500以下更佳，2000以下更佳，1500以下又更佳，1250以下更理想。藉由為前述上限值以下，獲得之硬化物之耐熱性提升且Df有減低的傾向。

又，式(T)表示之樹脂之利用GPC得到的聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)(詳情依後述實施例記載的方法)，為500以上較佳，800以上更佳，900以上更佳，1000以上又更理想。藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之耐熱性提升且Df有減低的傾向。式(T)表示之樹脂之利用GPC得到的聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)(詳情依後述實施例記載的方法)之上限值，為6000以下較佳，5000以下更佳，4000以下更佳，3000以下又更佳，2800以下更理想。藉由為前述上限值以下，獲得之硬化物之耐熱性提升且Df有減低的傾向。

## 【0052】

式(T)表示之樹脂之 $w/M_n$ 為1.2以上更佳，1.3以上更佳，1.4以上又更佳，1.5以上再更佳，1.6以上又再更佳。又，式(T)表示之樹脂之 $M_w/M_n$ 為2.5以下更佳，2.4以下更佳，2.3以下又更佳，2.0以下亦可，1.8以下亦可。

重量平均分子量及數量平均分子量係依後述實施例記載的方法測定。

## 【0053】

樹脂(T)之製造方法無特殊限定，可使用按公知之製造方法獲得者。又，合成樹脂(T)時之原料、反應溫度、觸媒種類、觸媒量、反應溶劑、原料濃度等，無特殊限定，可因應上述所望物性來適當選擇或控制。

## 【0054】

合成樹脂(T)時之原料之一例，可使用間雙( $\alpha$ -羥基異丙基)苯、對雙( $\alpha$ -羥基異丙基)苯、1,3-二異丙烯基苯、及1,4-二異丙烯基苯等。

## 【0055】

合成樹脂(T)時之反應溫度為40°C以上較佳，50°C以上更佳，60°C以上更佳，70°C以上、80°C以上、90°C以上、100°C以上、110°C以上、120°C以上亦可。藉由為前述下限值以上，會有反應速度提升及二氫茛骨架(式(Tx))之構成單元(a))比率提升的傾向，為較理想。又，反應溫度為180°C以下較佳，150°C以下更佳，140°C以下又更佳。藉由為前述上限值以下，有能有效抑制副產物之生成之傾向。

又，反應開始到結束無須為相同反應溫度，也能使溫度變化。此時，全行程之反應溫度之平均溫度為上述範圍較佳。

## 【0056】

合成樹脂(T)時使用之觸媒無特殊限定，例如酸觸媒。酸觸媒可使用如鹽酸、硫酸、磷酸之無機酸、如草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等之有機酸、 $BF_3$ 醚錯合物、 $BF_3$ 苯酚錯合物、氯化鋁、氯化鋅、氯化銻等路易斯酸、

活性白土、酸性白土、二氧化矽氧化鋁、沸石等固體酸、雜多鹽酸、強酸性離子交換樹脂等。

使用觸媒時，其量相對於樹脂(T)之上述原料100質量份，例如為0.01~20.0質量份。

觸媒通常單獨使用1種，也可併用2種以上。併用時，合計量成為上述範圍較佳。

#### 【0057】

合成樹脂(T)時之反應溶劑無特殊限定，可和甲苯、苯、氯苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑、二氯甲烷、氯仿等鹵化烴系溶劑、己烷、庚烷等脂肪族烴系溶劑、乙酸乙酯、乙酸丙酯等酯系溶劑、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑、醇溶劑或酮溶劑等併用，也可添加水。醇溶劑例如甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、甲基丙二醇、二乙二醇乙醚、丁基丙二醇、丙基丙二醇等，酮溶劑例如丙酮、甲乙酮、二乙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮等，此外，例如四氫呋喃、二噁烷等，但不限定於此等。

本實施形態中之反應溶劑之一例是含有芳香族烴系溶劑。

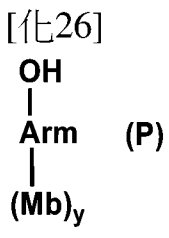
#### 【0058】

合成樹脂(T)時之上述原料之濃度為5%以上較佳，8%以上更佳，10%以上較佳，12%以上、15%以上、17%以上、20%以上、22%以上、25%以上亦可。藉由為前述下限值以上，有反應速度提升及二氫茛骨架(式(Tx))之構成單元(a))比率提升之傾向，較為理想。又，上述原料之濃度為49%以下較佳，40%以下更佳。藉由為前述上限值以下，有能有效抑制副產物之生成之傾向。

又，反應開始到結束無須為相同濃度，也能使濃度變化。

#### 【0059】

本實施形態之羥基樹脂製造時，宜包括使上述樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應之步驟較佳。本實施形態，推測式(P)表示之化合物之加成反應時，式(Tx)中之構成單元(a)之比例能更高。推測原因是加成反應時式(Tx)之構成單元(b)及構成單元(c)成為構成單元(a)的緣故。又，推測在式(P)表示之化合物之加成反應時，也會進行樹脂(T)之陽離子聚合，式(Tx)之n+o+p之合計值會增加。就其結果，推測獲得之苯乙烯樹脂之分子量增加，能夠達成更低Dk及更低Df。



式(P)中，Arm各自獨立地為苯環、萘環或蒽環。Mb各自獨立地表示羥基、鹵素原子、或亦可經羥基或鹵素原子取代之碳數1~20之羥基。y表示0~4之整數。)

【0060】

式(P)中，Arm各自獨立地為表示苯環、萘環或蒽環，和式(T-OH)之Arm為同義，理想範圍亦同。

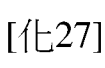
Arm為苯環且y為1~4之整數時，Arm鍵結之OH基與Mb於鄰位、對位中之1個或2個(較佳為至少鄰位的1個或2個)鍵結較佳。

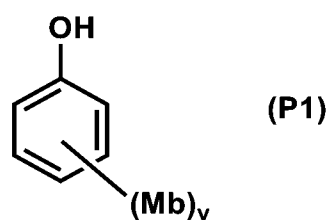
式(P)中，Mb各自獨立地表示羥基、鹵素原子、或亦可經羥基或鹵素原子取代之碳數1~20之羥基，和式(T-OH)之Mb為同義，理想範圍亦同。

式(P)中，y表示0~4之整數，和式(T-OH)之y為同義，理想範圍亦同。

【0061】

式(P)表示之化合物宜包括式(P1)表示之化合物較佳。





式(P1)中，Mb各自獨立地表示羥基、鹵素原子、或亦可經羥基或鹵素原子取代之碳數1~20之羥基。y表示0~4之整數。

式(P1)之Mb及y，各和式(P)之Mb及y為同義，理想範圍亦同。

式(P1)中，y為1~4之整數時，苯環所鍵結之OH基與Mb於鄰位、對位中之1個或2個(較佳為至少鄰位之1個或2個)鍵結較佳。

### 【0062】

式(P)表示之化合物之具體例，例如鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等甲酚；苯酚；2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚(2,6-二甲基苯酚)、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚等二甲酚；鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚等乙基苯酚；異丙基苯酚、丁基苯酚、對第三丁基苯酚等丁基苯酚；對戊基苯酚、對辛基苯酚、對壬基苯酚、對異丙苯基苯酚等烷基苯酚；氟苯酚、氯苯酚、溴苯酚、碘苯酚等鹵化苯酚；鄰苯基苯酚、對苯基苯酚、2-環己基苯酚、2-苄基苯酚等1取代苯酚；1-萘酚、2-萘酚、1-蒽酚、2-蒽酚等縮合多環族苯酚；間苯二酚、烷基間苯二酚、五倍子酚、兒茶酚、烷基兒茶酚、氫醌、烷基氫醌、根皮三酚等多價苯酚等。此等苯酚或其衍生物，可各自單獨使用，也可將2種以上併用。

其中，式(P)表示之化合物，例如使用2,6-二甲酚、2,4-二甲酚、2-環己基-6-甲基苯酚(宜為2,6-二甲酚、2,4-二甲酚)這類相對於苯酚性羥基，鄰位、對位中之2個被烷基取代的化合物(較佳為直鏈烷基取代化合物，更佳為被甲基取代的化合物)，是較理想的態樣。

又，式(P)表示之化合物，例如：2-環己基苯酚、及2-苄基苯酚這類苯酚性羥基的鄰位具有具環狀結構之基之化合物亦為理想。

更具體而言，式(P)表示之化合物為苯酚、2,6-二甲酚、2,4-二甲酚、2-環己基苯酚、2-環己基-6-甲基苯酚及2-苄基苯酚較理想，苯酚、2,6-二甲酚、及2-苄基苯酚更理想。

#### 【0063】

本實施形態中，使樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應時，反應系中之間雙( $\alpha$ -羥基異丙基)苯、對雙( $\alpha$ -羥基異丙基)苯、1,3-二異丙烯基苯、及1,4-二異丙烯基苯之合計含量相對於樹脂(T)之量為10質量%以下較佳，8質量%以下更佳，5質量%以下更佳，3質量%以下又更佳，2質量%以下再更佳，1質量%以下又再更佳。藉由為前述上限值以下，羥基樹脂之分子量有提升的傾向，較為理想。

#### 【0064】

又，本實施形態之羥基樹脂之分子量( $M_w$ 、 $M_n$ )，可藉由經樹脂(T)合成、反應溫度、觸媒種類、觸媒量、反應溶劑等來控制。

#### 【0065】

本實施形態中，使樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應時，式(P)表示之化合物之使用量相對於樹脂(T)100質量份宜使用1~200質量份較佳。

#### 【0066】

本實施形態中，使樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應時之反應溫度，為50°C以上較佳，60°C以上更佳，70°C以上更佳，80°C以上又更佳，100°C以上再更佳，120°C以上又再更佳。藉由為前述下限值以上，有反應速度提升及二氫茛骨架(式(Tx-OH)之構成單元(a))比率提升的傾向，為較理想。又，反應溫度為200°C以下較佳，150°C以下更佳。藉由為前述上限值以下，有能有效抑制副產物之生成之傾向。

又，反應開始至結束無須為相同反應溫度，亦能使溫度變化。此時，全部行程之反應溫度之平均溫度為上述範圍較佳。

**【0067】**

本實施形態中，使樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應時之觸媒，無特殊限定，例如酸觸媒。酸觸媒可使用如鹽酸、硫酸、磷酸之無機酸、如草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等之有機酸、BF<sub>3</sub>醚錯合物、BF<sub>3</sub>苯酚錯合物、氯化鋁、氯化鋅、氯化銻等路易斯酸、活性白土、酸性白土、二氧化矽氧化鋁、沸石等固體酸、雜多鹽酸、強酸性離子交換樹脂等。

使用觸媒時，其量例如相對於為原料之樹脂(T)100質量份為0.01~30.0質量份。

觸媒通常單獨使用1種，但也可將2種以上併用。併用時，合計量成為上述範圍較佳。

**【0068】**

本實施形態中，使樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應時之反應溶劑，無特殊限定，例如可和甲苯、苯、氯苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑、二氯甲烷、氯仿等鹵化烴系溶劑、己烷、庚烷等脂肪族烴系溶劑、乙酸乙酯、乙酸丙酯等酯系溶劑、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑、醇溶劑或酮溶劑等併用。醇溶劑例如甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、甲基丙二醇、二乙二醇乙醚、丁基丙二醇、丙基丙二醇等，酮溶劑例如丙酮、甲乙酮、二乙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮等，此外，例如四氫呋喃、二噁烷等，但不限定於此等。

本實施形態中之反應溶劑之一例，係含有芳香族烴系溶劑。

**【0069】**

本實施形態，藉由使用極性高的溶劑，能夠使為中間體的碳正離子安定化，能獲得更高分子量之羥基樹脂。

使用溶劑時，其量例如相對於為原料之樹脂(T)100質量份，為10~1000質量份。

溶劑可僅使用1種，也可將2種以上混合使用。使用2種以上時，混合物成為上述範圍較佳。

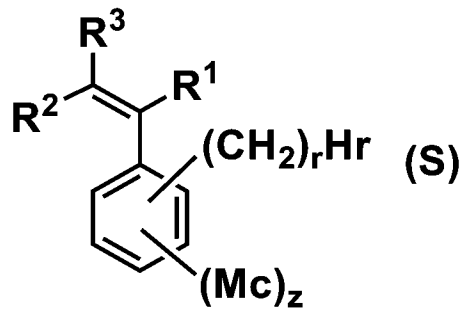
【0070】

<苯乙烯樹脂之製造方法>

本實施形態之苯乙烯樹脂，可藉由使用本實施形態之羥基樹脂來製造。

更具體而言，本實施形態之苯乙烯樹脂之製造方法，包括使本實施形態之羥基樹脂和式(S)表示之化合物反應之步驟較佳。

[化28]



式(S)中，Hr表示氯原子或溴原子。Mc表示碳數1~12之烴基。z表示0~4之整數。r表示1~6之整數。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基或炔基。

【0071】

式(S)中，Hr表示氯原子或溴原子，為氯原子較佳。

式(S)中，Mc和式(T-St)之Mc為同義，理想範圍亦同。

式(S)中，z表示0~4之整數，和式(T-St)之z為同義，理想範圍亦同。

式(S)中，r表示1~6之整數，和式(T-St)之r為同義，理想範圍亦同。

式(S)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基或炔基，和式(T-St)之R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各為同義，理想範圍亦同。

【0072】

使本實施形態之羥基樹脂和式(S)表示之化合物反應時之式(S)表示之化合物之使用量，相對於羥基樹脂100質量份，使用1~100質量份較佳。

【0073】

使本實施形態之羥基樹脂和式(S)表示之化合物反應時之反應溫度，為50℃以上較佳，又，100℃以下較佳。

【0074】

使本實施形態之羥基樹脂和式(S)表示之化合物反應時，宜於溶劑存在下進行較佳。就溶劑而言，可和甲苯、苯、氯苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑、二氯甲烷、氯仿等鹵化烴系溶劑、己烷、庚烷等脂肪族烴系溶劑、乙酸乙酯、乙酸丙酯等酯系溶劑、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑、醇溶劑或酮溶劑等併用。醇溶劑例如甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、甲基丙二醇、二乙二醇乙醚、丁基丙二醇、丙基丙二醇等，酮溶劑例如丙酮、甲乙酮、二乙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮等，此外，例如四氫呋喃、二噁烷等，但不限定於此等。

溶劑，例如相對於為原料之羥基樹脂100質量份以約100~1000質量份之程度使用。

【0075】

本實施形態之苯乙烯樹脂之製造方法中，宜使本實施形態之羥基樹脂、及式(S)表示之化合物，於相轉移觸媒存在下於鹼性條件進行脫鹵化氫反應而合成較佳。

相轉移觸媒以三乙胺、四甲基乙二胺等第三級胺、四丁基氯化銨、四丁基溴化銨、四丁基碘化銨、苄基三正丁基氯化銨、苄基三正丁基溴化銨、苄基正丁基碘化銨等四級銨鹽或四級鎂鹽為代表，不限於此等。本實施形態中，舉四級銨鹽為相轉移觸媒的一例。

相轉移觸媒，例如以相對於係原料之羥基樹脂100質量份，使用約1~100質量份。

【0076】

鹼可列舉含鹼金屬之化合物及/或含鹼土類金屬鹽之化合物。更具體而言，鹼例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉、氫氧化鈣、碳酸鈉、碳酸鉀、重碳酸鈉等為代表例。又，當然亦可為此等以外之鹼。

鹼相對於為原料之羥基樹脂100質量份例如可使用約1~100質量份。

#### 【0077】

本實施形態之苯乙烯樹脂之製造方法，宜包括至少將式(S)表示之化合物，較佳為含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)予以除去之步驟較佳。藉由將如此的化合物予以除去，獲得之苯乙烯樹脂之耐熱性提升。又，獲得之苯乙烯樹脂之硬化物會有成為更低Dk、低Df之傾向。將式(S)表示之化合物除去之步驟，在羥基樹脂與式(S)表示之化合物之反應後，再進行洗淨後進行更佳。

#### 【0078】

##### <樹脂組成物>

本實施形態之樹脂組成物包含本實施形態之苯乙烯樹脂。藉由含有本實施形態之苯乙烯樹脂，獲得之硬化物係耐熱性優異且低介電特性(Dk及/或Df)優異。

本實施形態之樹脂組成物中，苯乙烯樹脂之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為1質量份以上較佳，5質量份以上更佳，10質量份以上亦可，為15質量份以上亦可，20質量份以上亦可。又，本實施形態之樹脂組成物中，苯乙烯樹脂之含量之上限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為100質量份亦可，但70質量份以下較佳，65質量份以下更佳，60質量份以下又更佳，55質量份以下再更佳，50質量份以下更理想。

本實施形態之樹脂組成物可僅含有1種本實施形態之苯乙烯樹脂，亦可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

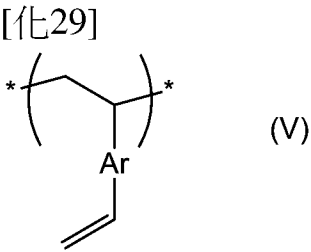
#### 【0079】

<其他樹脂成分>

本實施形態之樹脂組成物除了含有本實施形態之苯乙烯樹脂，亦可更含有熱塑性樹脂及/或本實施形態之苯乙烯樹脂以外之其他樹脂成分。尤其本實施形態之樹脂組成物宜含有其他硬化性化合物(C)(較佳為熱固性化合物)較佳。熱塑性樹脂宜包括彈性體、石油樹脂較佳。

【0080】

其他硬化性化合物(C)，宜含有選自由末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物、具有式(V)表示之構成單元之聚合物、馬來醯亞胺化合物、氰酸酯化合物、環氧化合物、苯酚化合物、含有(甲基)烯丙基之化合物、氧雜環丁烷樹脂、苯并噁吡化合物、芳基環丁烯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、全氟乙烯醚樹脂、前述末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物及式(T-St)表示之苯乙烯樹脂以外之具有苯乙烯基之化合物、前述式(T)表示之樹脂以外之具有異丙烯基之化合物、以及前述末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物以外之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物構成之群組中之1種以上較佳，含有選自由末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物、具有式(V)表示之構成單元之聚合物、及馬來醯亞胺化合物構成之群組中之1種以上更佳。藉由含有如此的成分，能更有效地發揮對於印刷配線板要求的所望性能。



式(V)中，Ar表示芳香族烴連結基。＊表示鍵結位置。

【0081】

本實施形態之樹脂組成物含有其他硬化性化合物(C)時，其含量(總量)相對於樹脂固體成分100質量份為1質量份以上較佳，10質量份以上更佳，15質量份以上更佳，20質量份以上、30質量份以上亦可。藉由為前述下限值以上，耐熱性、鍍敷密合性、低熱膨脹性等有更提升的傾向。又，其他硬化性化合物(C)之含量之上限值相對於樹脂固體成分100質量份為99質量份以下較佳，90質量份以下更佳，85質量份以下更佳，80質量份以下、70質量份以下亦可。藉由為前述上限值以下，獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)、低吸水性有更提升的傾向。

本實施形態之樹脂組成物可僅含有1種其他硬化性化合物(C)，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

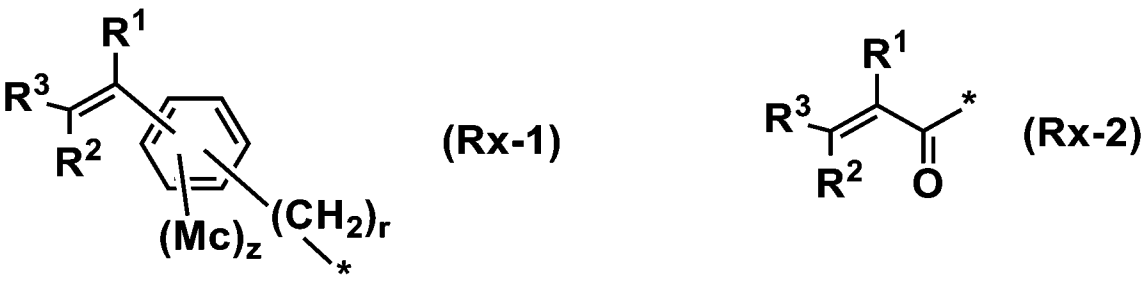
【0082】

<<末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物>>

本實施形態之樹脂組成物含有末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物。本實施形態中，聚苯醚化合物宜含有含2個以上碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物較佳。

末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物，宜為末端具有選自由乙烯基苄基等式(Rx-1)表示之基、(甲基)丙烯酸基等式(Rx-2)表示之基、馬來醯亞胺基構成之群組中之基之聚苯醚化合物較佳，具有乙烯基苄基等式(Rx-1)表示之基及/或(甲基)丙烯酸基等式(Rx-2)表示之基之聚苯醚化合物更佳，末端含有2個以上之乙烯基苄基等式(Rx-1)表示之基及/或(甲基)丙烯酸基等式(Rx-2)表示之基之聚苯醚化合物又更佳。

[化30]



式(Rx-1)及式(Rx-2)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、或炔基。\*係和氧原子之鍵結部位。Mc各自獨立地表示碳數1~12之烴基。z表示0~4之整數。r表示1~6之整數。

【0083】

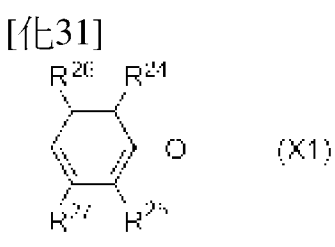
藉由使用該等聚苯醚化合物，會有能使印刷配線板等之低介電特性(Dk及/或Df)及低吸水性等更有效提升之傾向。本實施形態中，尤其末端具有乙烯基苄基之聚苯醚化合物較佳。藉由具有乙烯基苄基，會有和樹脂(A)之相容性顯著提升之傾向。

以下說明該等的詳情。

【0084】

末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物(較佳為含有2個以上的碳-碳不飽和雙鍵的聚苯醚化合物)，例如具有下式(X1)表示之伸苯醚骨架之化合物。

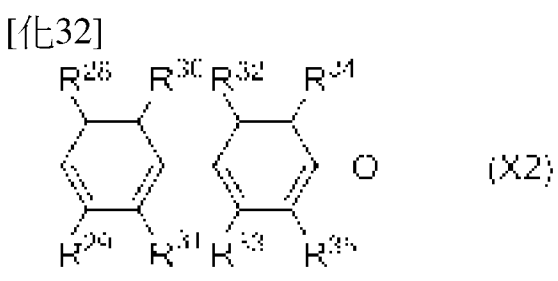
【0085】



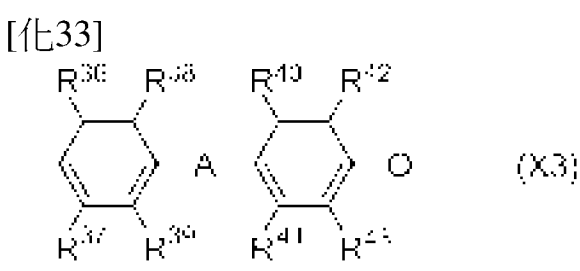
式(X1)中，R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、及R<sup>27</sup>可相同亦可不同，表示碳數6以下之烷基、芳基、鹵素原子、或氫原子。

【0086】

末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物(較佳為含有2個以上的碳-碳不飽和雙鍵的聚苯醚化合物)亦可更含有式(X2)表示之重複單元、及/或式(X3)表示之重複單元。



式(X2)中，R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup>、R<sup>30</sup>、R<sup>34</sup>、及R<sup>35</sup>可相同亦可不同，表示碳數6以下之烷基或苯基。R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、及R<sup>33</sup>可相同亦可不同，為氫原子、碳數6以下之烷基或苯基。



式(X3)中，R<sup>36</sup>、R<sup>37</sup>、R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>40</sup>、R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、及R<sup>43</sup>可相同亦可不同，為氫原子、碳數6以下之烷基或苯基。-A-為碳數20以下之直鏈、分支或環狀之2價烴基。

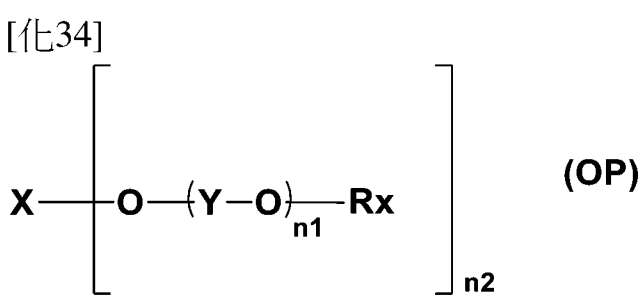
【0087】

末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物(較佳為含有2個以上之碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物)，宜為末端之一部分或全部經乙烯性不飽和基官能基化之改性聚苯醚化合物(以下有時稱為「改性聚苯醚化合物(g)」)較佳，末端具有2個以上選自由乙烯基苄基等式(Rx-1)表示之基、(甲基)丙烯酸基等式(Rx-2)表示之基、馬來醯亞胺基構成之群組之基之改性聚苯醚化合物更佳，乙烯基苄基等式(Rx-1)表示之基及/或(甲基)丙烯酸基等式(Rx-2)表示之基又更佳。藉由採用如

此的改性聚苯醚化合物(g)，樹脂組成物之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)更小且低吸水性、金屬箔剝離強度可提高。可使用它們中的1種或將2種以上組合使用。

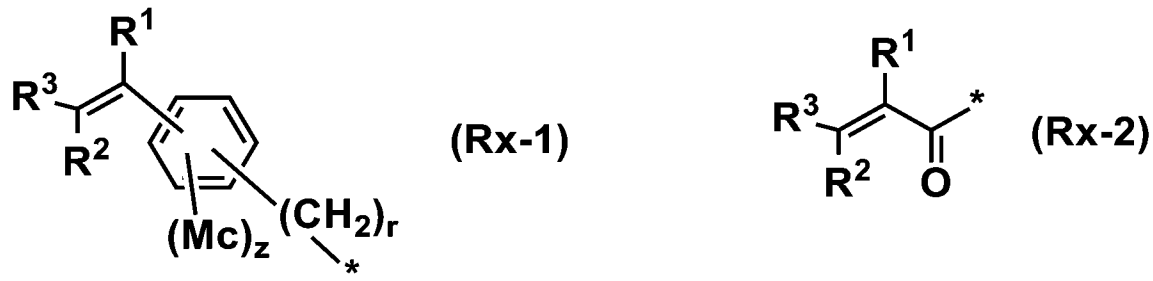
【0088】

改性聚苯醚化合物(g)，例如式(OP)表示之聚苯醚化合物。



式(OP)中，X表示芳香族基，-(Y-O)<sub>n1</sub>-表示聚苯醚結構，n1表示1~100之整數，n2表示1~4之整數。Rx為式(Rx-1)或式(Rx-2)表示之基。

[化35]



式(Rx-1)及式(Rx-2)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、或炔基。\*係和氧原子之鍵結部位。Mc各自獨立地表示碳數1~12之烴基。z表示0~4之整數。r表示1~6之整數。

【0089】

n<sub>1</sub>及/或n<sub>2</sub>為2以上之整數時，n<sub>1</sub>個構成單元(Y-O)及/或n<sub>2</sub>個構成單元可各自相同也可不同。n<sub>2</sub>為2以上較理想，更佳為2。

【0090】

式(Rx-1)及式(Rx-2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及 $R^3$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、或炔基。

$R^1$ 為氫原子或烷基較理想，氫原子或甲基更佳，氫原子又更佳。

$R^2$ 及 $R^3$ 各自獨立地為氫原子或烷基較理想，氫原子或甲基更佳，氫原子又更佳。

作為 $R^1$ 、 $R^2$ 、及 $R^3$ 之烷基、烯基、或炔基之碳數各為5以下較佳，3以下更佳。

#### 【0091】

式(Rx-1)中， $r$ 表示1~6之整數，1~5之整數較佳，1~4之整數更佳，1~3之整數更佳，1或2又更佳，1更理想。

#### 【0092】

式(Rx-1)中， $Mc$ 各自獨立地表示碳數1~12之烴基，碳數1~10之烴基較佳，碳數1~10之直鏈或分支之烷基更佳，甲基、乙基、異丙基、異丁基、第三丁基、戊基、辛基、或壬基更佳，甲基、乙基、異丙基、異丁基、或第三丁基又更理想。

式(Rx-1)中， $z$ 表示0~4之整數，0~3之整數較理想，0~2之整數更佳，0或1更理想，0又更理想。

#### 【0093】

式(Rx-1)表示之基之具體例為乙烯基苺基，式(Rx-2)表示之基之具體例為(甲基)丙烯醯基。

$R_x$ 為式(Rx-1)表示之基較佳。

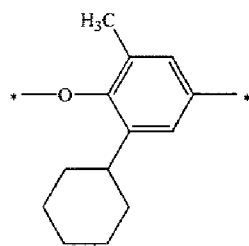
#### 【0094】

改性聚苯醚化合物(g)，例如式(OP-1)表示之聚苯醚化合物。

[化36]







具有上述結構之聚伸苯醚化合物，可參照日本特開2019-194312號公報之記載，其內容係納入本說明書中。

**【0097】**

式(OP-2)中，a及b各自獨立地表示0~100之整數，a及b中至少一者為1~100之整數。a及b各自獨立地為0~50之整數較佳，1~30之整數更佳，1~10之整數較佳。a及/或b為2以上之整數時，2以上之-(Y-O)-可各自獨立地為1種結構排列而成者，也可為2種以上之結構嵌段或無規地排列。

又，式(OP-2)表示之化合物含有多種時，a之平均值為 $1 < a < 10$ 較佳，b之平均值為 $1 < b < 10$ 較佳。

**【0098】**

式(OP-4)中，-A-，例如：亞甲基、亞乙基、1-甲基亞乙基、1,1-亞丙基、1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)基、1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)基、環亞己基、苯基亞甲基、萘基亞甲基、1-苯基亞乙基等2價有機基，但不限定於此等。

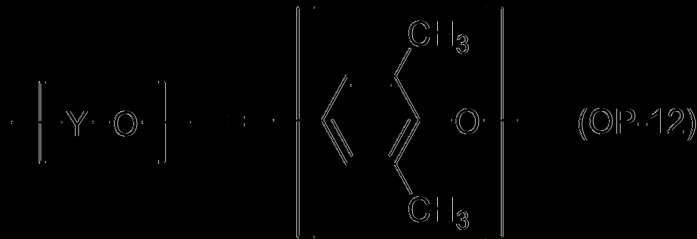
**【0099】**

R<sub>x</sub>和式(OP)之R<sub>x</sub>為同義，理想範圍亦同。

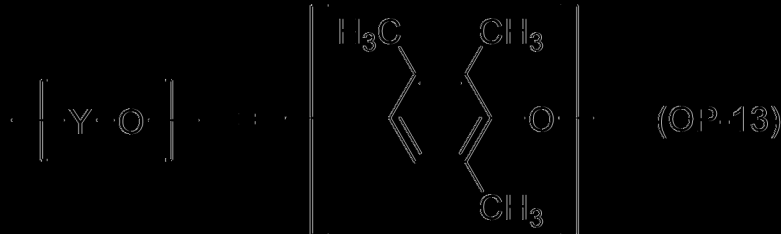
**【0100】**

上式(OP-2)表示之化合物之中，R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>20</sup>、及R<sup>21</sup>為碳數3以下之烷基且R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>22</sup>、及R<sup>23</sup>為氫原子或碳數3以下之烷基聚苯醚化合物較理想，尤其式(OP-3)或式(OP-4)表





[11:47]



[0103]

本實施形態使用之改性聚苯醌化合物(g)，宜為式(OP.14)表示之化合物及/或式(OP.15)表示之化合物又更佳。

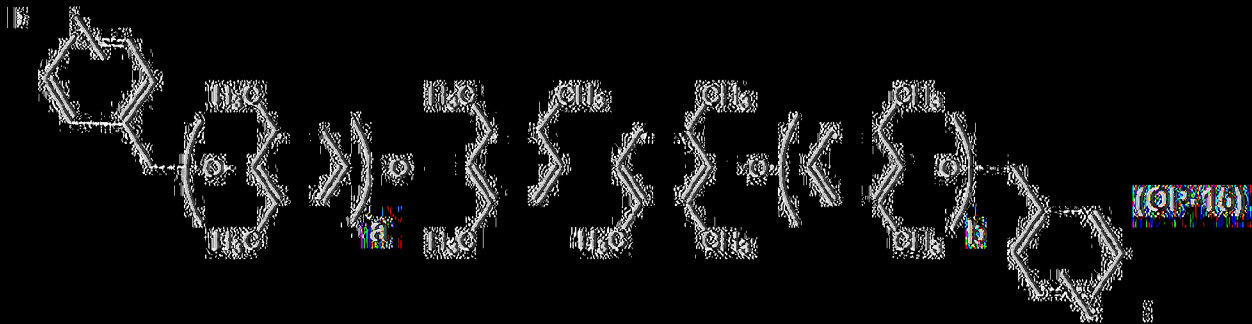
[11:48]



式(OP.14)中，a及b各自獨立地表示0~100之整數，a及b中之至少一者為1~100之整數。

式(OP.14)中，a及b各自獨立地和式(OP.2)之a及b為同義，理想範圍亦同。

[11:49]



式(OP-15)中，a及b各自獨立地表示0~100之整數，a及b中之至少一者為1~100之整數。

式(OP-15)中，a及b各自獨立地和式(OP-2)之a及b為同義，理想範圍亦同。

#### 【0104】

末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物(較佳為含有2個以上之碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物，更佳為改性聚苯醚化合物(g))之利用GPC(凝膠滲透層析)法得到的聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)(詳情依後述實施例記載的方法)，例如：500以上，進而800以上較佳，又，3,000以下較佳。數量平均分子量藉由為500以上，當本實施形態之樹脂組成物成為塗膜狀時有更抑制黏膩的傾向。數量平均分子量藉由為3,000以下，對於溶劑之溶解性有更提升的傾向。

又，末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物(較佳為含有2個以上之碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物，更佳為改性聚苯醚化合物(g))之利用GPC得到的聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)(詳情依後述實施例記載的方法)，宜為800以上6000以下較佳，800以上5000以下更佳。藉由為前述下限值以上，樹脂組成物之硬化物之相對介電常數(Dk)及介電損耗正切(Df)有更低的傾向，藉由為上述上限值以下，製作後述清漆等時樹脂組成物對於溶劑之溶解性、低黏度性及成形性有更提升的傾向。

再者，為改性聚苯醚化合物(g)時，末端之碳-碳不飽和雙鍵當量就每1個碳-碳不飽和雙鍵為400~5000g較佳，400~2500g更佳。藉由為前述下限值以上，樹脂組成物之硬化物之相對介電常數(Dk)及介電損耗正切(Df)有更低的傾向。藉由為上述上限值以下，樹脂組成物對於溶劑之溶解性、低黏度性及成形性有更提升的傾向。

#### 【0105】

本實施形態之樹脂組成物中，末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物(較佳為含有2個以上之碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物)之含量之下限值相對於樹脂(A)100質量份為10質量份以上，為50質量份以上較佳，100質量份以上更佳，150質量份以上又更佳，180質量份以上亦可。藉由為前述下限值以上，樹脂組成物之成形性、獲得之硬化物之低吸水性、低介電特性(Dk及/或Df)有更提升的傾向。又，末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物(較佳為含有2個以上之碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物)之含量之上限值相對於樹脂(A)100質量份為300質量份以下，280質量份以下較佳，250質量份以下亦可，為220質量份以下亦可。藉由為前述上限值以下，獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)、耐熱性、耐藥品性有更提升的傾向。

【0106】

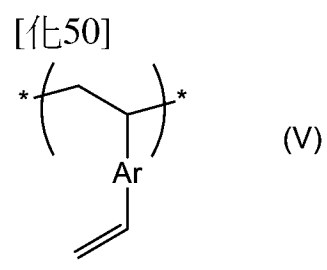
本實施形態之樹脂組成物中，相對於樹脂固體成分100質量份，樹脂(A)及聚苯醚化合物之合計含量為40質量份以上較佳，45質量份以上更佳，50質量份以上又更佳，55質量份以上亦可。樹脂(A)及聚苯醚化合物之合計含量藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之低吸水性、低介電特性(Dk及/或Df)有更提升的傾向。又，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，樹脂(A)及聚苯醚化合物之合計含量為80質量份以下較佳。樹脂(A)及聚苯醚化合物之合計含量藉由為前述上限值以下樹脂組成物之成形性，有獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)、耐熱性、耐藥品性等之均衡性優異的傾向。

本實施形態中之樹脂組成物，可僅含有1種末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

【0107】

<<具有式(V)表示之構成單元之聚合物>>

本實施形態之樹脂組成物宜含有具有式(V)表示之構成單元之聚合物較佳。  
藉由含有具有式(V)表示之構成單元之聚合物，可獲得能提供低介電特性(Dk及/或Df)優異之硬化物之樹脂組成物。



式(V)中，Ar表示芳香族烴連結基。\*表示鍵結位置。

【0108】

芳香族烴連結基，可為僅由亦可具有取代基之芳香族烴構成之基，也可為由亦可具有取代基之芳香族烴與其他連結基之組合構成之基亦可，宜為僅由亦可具有取代基之芳香族烴構成之基較佳。又，芳香族烴亦可擁有的取代基，例如取代基Z(例如：碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~6之炔基、碳數1~6之烷氧基、羥基、胺基、羧基、鹵素原子等)。又，上述芳香族烴宜沒有取代基較佳。

芳香族烴連結基通常為2價連結基。

【0109】

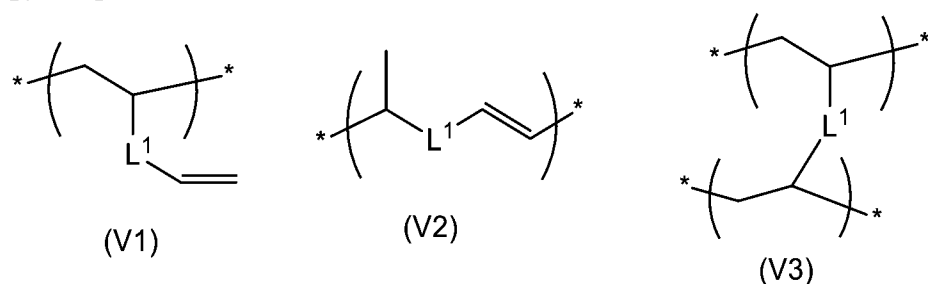
芳香族烴連結基，具體而言，例如亦可具有取代基之伸苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、聯苯二基、萸二基，其中亦可具有取代基之伸苯基為較佳。取代基例如上述取代基Z，上述伸苯基等之基宜沒有取代基較佳。

【0110】

式(V)表示之構成單元，宜含有下式(V1)表示之構成單元、下式(V2)表示之構成單元、及下式(V3)表示之構成單元中之至少一者更佳。又，下式中之\*代表鍵結位置。又，以下有時將式(V1)~(V3)表示之構成單元總稱為「構成單元(a)」。

【0111】

[化51]



式(V1)~(V3)中，L<sup>1</sup>為芳香族烴連結基(碳數6~22較理想，6~18更佳，6~10又更佳)。具體而言，例如亦可具有取代基之伸苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、聯苯二基、萸二基，其中亦可具有取代基之伸苯基為較佳。取代基例如上述取代基Z，上述伸苯基等之基宜沒有取代基較佳。

就形成構成單元(a)之化合物而言，為二乙烯基芳香族化合物較佳，例如：二乙烯基苯、雙(1-甲基乙烯基)苯、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、二乙烯基聯苯、二乙烯基菲等。其中，二乙烯基苯尤佳。該等二乙烯基芳香族化合物可使用1種，也可視需要使用2種以上。

【0112】

具有式(V)表示之構成單元之聚合物，如上所述，為構成單元(a)之均聚物亦可，為含來自其他單體之構成單元之共聚物亦可。

具有式(V)表示之構成單元之聚合物，為共聚物時，針對其共聚合比，構成單元(a)為3莫耳%以上較佳，5莫耳%以上更佳，10莫耳%以上更佳，15莫耳%以上亦可。上限值為90莫耳%以下較佳，85莫耳%以下更佳，80莫耳%以下更佳，70莫耳%以下又更佳，60莫耳%以下更佳，50莫耳%以下又更佳，40莫耳%以下更理想，30莫耳%以下更佳，為25莫耳%以下、20莫耳%以下亦可。

【0113】

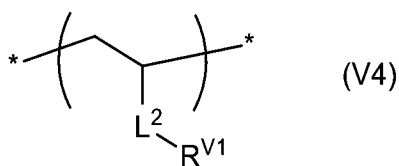
作為來自其他單體之構成單元，例如來自具有1個乙烯基之芳香族化合物(單乙烯基芳香族化合物)之構成單元(b)。

【0114】

來自單乙烯基芳香族化合物之構成單元(b)，為下式(V4)表示之構成單元較佳。

【0115】

[化52]



式(V4)中， $\text{L}^2$ 為芳香族烴連結基，理想的具體例，例如上述 $\text{L}^1$ 之例。

$\text{R}^{\text{V1}}$ 為氫原子或碳數1~12之烴基(較佳為烷基)。 $\text{R}^{\text{V1}}$ 為烴基時，其碳數為1~6較理想，1~3更理想。 $\text{R}^{\text{V1}}$ 及 $\text{L}^2$ 也可具有上述取代基Z。

【0116】

具有式(V)表示之構成單元之聚合物為含有來自單乙烯基芳香族化合物之構成單元(b)之共聚物時，單乙烯基芳香族化合物之例，例如苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基聯苯等乙烯基芳香族化合物；鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰，對-二甲基苯乙烯、鄰乙基乙烯基苯、間乙基乙烯基苯、對乙基乙烯基苯、甲基乙烯基聯苯、乙基乙烯基聯苯等核烷基取代乙烯基芳香族化合物等。在此例示之單乙烯基芳香族化合物，也可適當具有上述取代基Z。又，該等單乙烯基芳香族化合物可使用1種也可使用2種以上。

【0117】

具有式(V)表示之構成單元之聚合物為含有構成單元(b)之共聚物時，構成單元(b)之共聚合比為10莫耳%以上較佳，15莫耳%以上更佳，為20莫耳%以上、30

莫耳%以上、40莫耳%以上、50莫耳%以上、60莫耳%以上、70莫耳%以上、75莫耳%以上亦可。上限值為98莫耳%以下較佳，90莫耳%以下更佳，85莫耳%以下又更佳。

**【0118】**

具有式(V)表示之構成單元之聚合物，亦可含有構成單元(a)及構成單元(b)以外之其他構成單元。其他構成單元，例如：來自環烯烴化合物之構成單元(c)等。環烯烴化合物，例如環結構內具有雙鍵之烴類。具體而言，例如環丁烯、環戊烯、環己烯、環辛烯等單環之環狀烯烴，此外，例如降莰烯、二環戊二烯等具有降莰烯環結構之化合物、茚、乙烯合萘等芳香族環縮合成的環烯烴化合物等。降莰烯化合物之例，例如日本特開2018-39995號公報之段落0037~0043記載之例，其內容係納入本說明書中。又，在此例示的環烯烴化合物亦可更具有上述取代基Z。

**【0119】**

具有式(V)表示之構成單元之聚合物為含有構成單元(c)之共聚物時，構成單元(c)之共聚合比為10莫耳%以上較佳，20莫耳%以上更佳，30莫耳%以上又更佳。上限值為90莫耳%以下較佳，80莫耳%以下更佳，70莫耳%以下更佳，50莫耳%以下亦可，30莫耳%以下亦可。

**【0120】**

具有式(V)表示之構成單元之聚合物，亦可納入來自不同聚合性化合物(以下亦稱為其他聚合性化合物)之構成單元(d)。其他聚合性化合物(單體)，例如：含有3個乙烯基的化合物。具體而言，1,3,5-三乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基萘、1,2,4-三乙烯基環己烷。或例如乙二醇二丙烯酸酯、丁二烯等。來自其他聚合性化合物之構成單元(d)之共聚合比，為30莫耳%以下較佳，20莫耳%以下更佳，10莫耳%以下又更佳。

【0121】

具有式(V)表示之構成單元之聚合物之一實施形態，例如以構成單元(a)為必要且含有構成單元(b)~(d)之至少1種之聚合物。進而，例如構成單元(a)~(d)之合計為全部構成單元之95莫耳%以上，進而98莫耳%以上之態樣。

具有式(V)表示之構成單元之聚合物之其他一實施形態，宜為構成單元(a)係必要且除了末端外的全部構成單元中之含有芳香族環之構成單元為90莫耳%以上較佳，95莫耳%以上更佳，100莫耳%亦可。

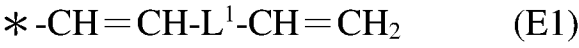
又，當算出就全部構成單元之莫耳%時，所謂1個構成單元，係來自在製造具有式(V)表示之構成單元之聚合物中使用之單體(例如：二乙烯基芳香族化合物、單乙烯基芳香族化合物等)1分子者。

【0122】

具有式(V)表示之構成單元之聚合物之製造方法不特別限定，可依常法，例如：使含有二乙烯基芳香族化合物之原料(視必要使單乙烯基芳香族化合物、環烯烴化合物等共存)於路易士酸觸媒存在下聚合。路易士酸觸媒可使用三氟化硼等金屬氟化物或其錯合物。

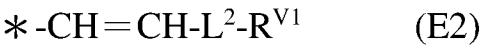
【0123】

具有式(V)表示之構成單元之聚合物之鏈末端之結構不特別限定，若針對來自上述二乙烯基芳香族化合物之基，例如採取以下之式(E1)之結構。又，式(E1)中之L<sup>1</sup>和上式(V1)規定者相同。\*代表鍵結位置。



【0124】

來自單乙烯基芳香族化合物之基成為鏈末端時，例如採取下式(E2)之結構。式中之L<sup>2</sup>及R<sup>V1</sup>各和前述式(V4)中的定義一樣。\*代表鍵結位置。



**【0125】**

具有式(V)表示之構成單元之聚合物之分子量，按數量平均分子量 $M_n$ ，為300以上較佳，500以上更佳，1,000以上更佳，1,500以上更佳。上限為130,000以下較佳，120,000以下更佳，110,000以下更佳，100,000以下又更佳。

具有式(V)表示之構成單元之聚合物之分子量，按重量平均分子量 $M_w$ ，為3,000以上較佳，5,000以上更佳，10,000以上又更佳。藉由為前述下限值以上，具有式(V)表示之構成單元之聚合物帶有的優良的低介電特性，尤其 $D_f$ 、吸濕後之介電特性能在樹脂組成物之硬化物有效發揮。上限為130,000以下較佳，100,000以下更佳，80,000以下更佳，50,000以下又更理想。藉由為前述上限值以下，在將預浸體或樹脂片疊層在電路形成基板時，有不易發生填埋不良的傾向。

以重量平均分子量 $M_w$ 與數量平均分子量 $M_n$ 之比表示之單分散度( $M_w/M_n$ )為100以下較佳，50以下更佳，20以下又更佳。下限值為1.1以上係實際的，5以上較佳，7以上更佳，10以上又更佳。

上述 $M_w$ 及 $M_n$ 係依後述實施例之記載測定。

本實施形態之樹脂組成物含有2種以上具有式(V)表示之構成單元之聚合物時，混合物之 $M_w$ 、 $M_n$ 及 $M_w/M_n$ 符合上述範圍較佳。

**【0126】**

具有式(V)表示之構成單元之聚合物之乙烯基之當量為200g/eq.以上較佳，230g/eq.以上更佳，250g/eq.以上又更佳。又，乙烯基之當量為1200g/eq.以下較佳，1000g/eq.以下更佳，進而800g/eq.以下、600g/eq.以下、400g/eq.以下、300g/eq.以下亦可。藉由為前述下限值以上，會有樹脂組成物之保存安定性提升，樹脂組成物之流動性提升之傾向。所以，成形性提升，預浸體等形成時不易發生孔隙，有可獲得可靠性更高的印刷配線板的傾向。另一方面，藉由為上述上限值以下，有獲得之硬化物之耐熱性提升的傾向。

第 55 頁，共 136 頁(發明說明書)

**【0127】**

本說明書中，具有式(V)表示之構成單元之聚合物可參照國際公開第2017/115813號之段落0029~0058記載之化合物及其合成反應條件等、日本特開2018-039995號公報之段落0013~0058記載之化合物及其合成反應條件等、日本特開2018-168347號公報之段落0008~0043記載之化合物及其合成反應條件等、日本特開2006-070136號公報之段落0014~0042記載之化合物及其合成反應條件等、日本特開2006-089683號公報之段落0014~0061記載之化合物及其合成反應條件等、日本特開2008-248001號公報之段落0008~0036記載之化合物及其合成反應條件等，並納入於本說明書中。

**【0128】**

具有式(V)表示之構成單元之聚合物之含量之下限值，在設樹脂組成物中之樹脂固體成分為100質量份時，為5質量份以上更佳，10質量份以上更佳，15質量份以上又更佳，20質量份以上更理想。另一方面，具有式(V)表示之構成單元之聚合物之含量之上限值，當樹脂組成物中之樹脂固體成分為100質量份時，為60質量份以下較佳，55質量份以下更佳，50質量份以下更佳，45質量份以下又更理想。

**【0129】**

<<馬來醯亞胺化合物>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有馬來醯亞胺化合物。

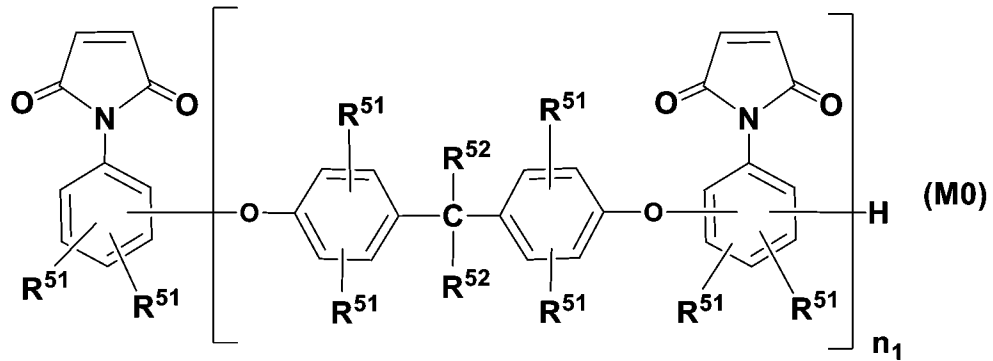
馬來醯亞胺化合物只要是分子中含有1以上(宜為2~12，更佳為2~6，又更佳為2~4、更佳為2或3)之馬來醯亞胺基之化合物即不特別限定，能廣泛使用印刷配線板之領域通常使用的化合物。

本實施形態中，馬來醯亞胺化合物宜含有選自由式(M0)表示之化合物、式(M1)表示之化合物、式(M2)表示之化合物、式(M3)表示之化合物、式(M4)表示

之化合物、式(M5)表示之化合物、馬來醯亞胺化合物(M6)、及馬來醯亞胺化合物(M7)構成之群組中之1種以上較佳，含有選自由式(M0)表示之化合物、式(M1)表示之化合物、式(M3)表示之化合物、式(M4)表示之化合物、式(M5)表示之化合物、及馬來醯亞胺化合物(M6)構成之群組中之1種以上更佳，含有選自由式(M1)表示之化合物、式(M3)表示之化合物、式(M4)表示之化合物、及式(M5)表示之化合物構成之群組中之1種以上更佳，含有選自由式(M1)表示之化合物、式(M3)表示之化合物、及式(M5)表示之化合物構成之群組中之1種以上又更佳，含有式(M1)表示之化合物及/或式(M3)表示之化合物再更佳，式(M1)表示之化合物更理想。該等馬來醯亞胺化合物若使用於印刷配線板用材料(例如：覆金屬箔疊層板)等，能夠賦予優良的耐熱性。

【0130】

[化53]



式(M0)中，R<sup>51</sup>各自獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基或苯基，R<sup>52</sup>各自獨立地為表示氫原子或甲基，n<sub>1</sub>表示1以上之整數。

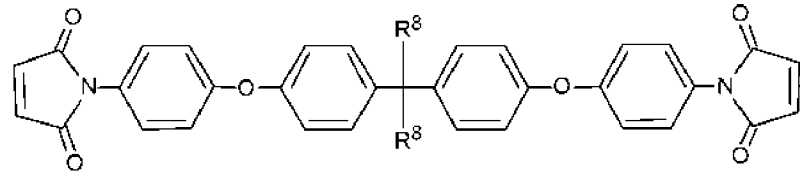
R<sup>51</sup>各自獨立地為選自由氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、及苯基構成之群組中之1種較佳，氫原子及/或甲基更佳，氫原子又更佳。

R<sup>52</sup>為甲基較佳。

$n_1$ 為1~10之整數較理想，1~5之整數更佳，1~3之整數更理想，1或2又更佳，1更理想。

具體而言，可列舉以下之化合物為式(M0)之理想例。

[化54]

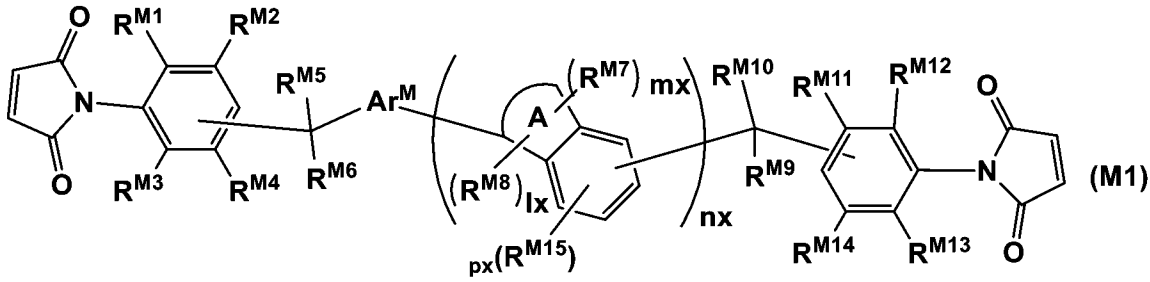


上式中， $R^8$ 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基，甲基為較佳。

【0131】

式(M0)表示之化合物可為僅1種，此外，為2種以上之混合物亦可。混合物之例，例如 $n_1$ 不同的化合物之混合物、 $R^{51}$ 及/或 $R^{52}$ 之取代基之種類不同的化合物之混合物、馬來醯亞胺基及氧原子相對於苯環之鍵結位置(間位、對位、鄰位)不同的化合物之混合物、及前述2個以上之不同點組合的化合物之混合物等。以下針對式(M1)~(M6)表示之化合物亦同。

[化55]



式(M1)中， $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 、及 $R^{M4}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。 $R^{M5}$ 及 $R^{M6}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基。 $Ar^M$ 表示2價芳香族基。 $A$ 為4~6員環之脂環基。 $R^{M7}$ 及 $R^{M8}$ 各自獨立地為烷基。 $m_x$ 為1或2， $l_x$ 為0或1。 $R^{M9}$ 及 $R^{M10}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基。 $R^{M11}$ 、 $R^{M12}$ 、 $R^{M13}$ 、及 $R^{M14}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。 $R^{M15}$ 各自獨立地表示碳數1~10之烷基、碳數1~10之烷氧基、碳數1~10之烷

基硫基、碳數3~10之環烷基、碳數6~10之芳基、碳數6~10之芳氧基、碳數6~10之芳基硫基、鹵素原子、羥基或巰基。px表示0~3之整數。nx表示1~20之整數。

【0132】

式中之 $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 、及 $R^{M4}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。在此之有機基為烷基較佳，碳數1~12之烷基更佳，碳數1~6之烷基更理想，甲基、乙基、丙基、丁基又更理想，其中甲基尤佳。 $R^{M1}$ 及 $R^{M3}$ 各自獨立地為烷基較理想， $R^{M2}$ 及 $R^{M4}$ 為氫原子為較佳。

$R^{M5}$ 及 $R^{M6}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基，烷基為較佳。在此之烷基為碳數1~12之烷基較理想，碳數1~6之烷基更佳，甲基、乙基、丙基、丁基更理想，其中甲基尤佳。

$Ar^M$ 表示2價芳香族基，較佳為伸苯基、萘二基、菲二基、蒽二基，更佳為伸苯基，更佳為間伸苯基。 $Ar^M$ 亦可具有取代基，取代基為烷基較理想，碳數1~12之烷基更佳，碳數1~6之烷基更理想，甲基、乙基、丙基、丁基又更理想，甲基尤佳。但、 $Ar^M$ 為無取代較佳。

A為4~6員環之脂環基，為5員環之脂環基(較佳為和苯環合併成為二氫茚環之基)更理想。 $R^{M7}$ 及 $R^{M8}$ 各自獨立地為烷基，碳數1~6之烷基較理想，碳數1~3之烷基更佳，甲基尤佳。

$m_x$ 為1或2，2較佳。

$l_x$ 為0或1，1較佳。

$R^{M9}$ 及 $R^{M10}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基，烷基更理想。在此之烷基為碳數1~12之烷基較理想，碳數1~6之烷基更佳，甲基、乙基、丙基、丁基更理想，其中甲基尤佳。

$R^{M11}$ 、 $R^{M12}$ 、 $R^{M13}$ 、及 $R^{M14}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。在此之有機基為烷基較佳，碳數1~12之烷基更佳，碳數1~6之烷基更理想，甲基、乙基、丙基、

丁基又更理想，其中甲基尤佳。 $R^{M12}$ 及 $R^{M13}$ 各自獨立地為表示烷基較理想， $R^{M11}$ 及 $R^{M14}$ 為氫原子為較佳。

$R^{M15}$ 各自獨立地表示碳數1~10之烷基、碳數1~10之烷氧基、碳數1~10之烷基硫基、碳數3~10之環烷基、碳數6~10之芳基、碳數6~10之芳氧基、碳數6~10之芳基硫基、鹵素原子、羥基或巯基，碳數1~4之烷基、碳數3~6之環烷基、或碳數6~10之芳基較佳。

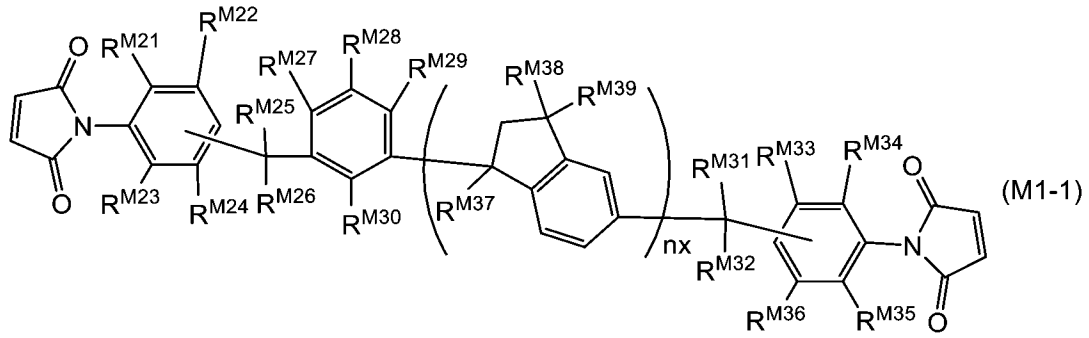
$px$ 表示0~3之整數，0~2之整數較理想，0或1更佳，0又更佳。

$nx$ 表示1~20之整數。 $nx$ 為10以下之整數亦可。

又，本實施形態之樹脂組成物為式(M1)表示之化合物，可僅含1種至少 $nx$ 之值不同的化合物，也可含有2種以上。含有2種以上時，樹脂組成物中之式(M1)表示之化合物中，針對 $nx$ 之平均值(平均重複單元數) $n$ ，為了低熔點(低軟化點)，且熔融黏度低、操作性優異，宜為0.92以上較佳，0.95以上更佳，1.0以上更佳，1.1以上又更理想。又， $n$ 為10.0以下較佳，8.0以下更佳，7.0以下更佳，6.0以下又更佳，5.0以下亦可。針對後述式(M1-2)及式(M1-3)表示之化合物亦同。

式(M1)表示之化合物宜為下列式(M1-1)表示之化合物較佳。

[化56]



式(M1-1)中， $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、及 $R^{M24}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。 $R^{M25}$ 及 $R^{M26}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基。 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、及 $R^{M30}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。 $R^{M31}$ 及 $R^{M32}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基。 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、

$R^{M35}$ 、及 $R^{M36}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、及 $R^{M39}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基。 $nx$ 表示1以上20以下之整數。

### 【0133】

式中之 $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、及 $R^{M24}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。在此之有機基為烷基較佳，碳數1~12之烷基更佳，碳數1~6之烷基更理想，甲基、乙基、丙基、丁基又更理想，甲基尤佳。 $R^{M21}$ 及 $R^{M23}$ 為烷基較理想， $R^{M22}$ 及 $R^{M24}$ 為氫原子為較佳。

$R^{M25}$ 及 $R^{M26}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基，烷基為較佳。在此之烷基為碳數1~12之烷基較理想，碳數1~6之烷基更佳，甲基、乙基、丙基、丁基更理想，其中甲基尤佳。

$R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、及 $R^{M30}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基，氫原子為較佳。在此之有機基為烷基較佳，碳數1~12之烷基更佳，碳數1~6之烷基更理想，甲基、乙基、丙基、丁基又更理想，甲基尤佳。

$R^{M31}$ 及 $R^{M32}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基，烷基為較佳。在此之烷基為碳數1~12之烷基較理想，碳數1~6之烷基更佳，甲基、乙基、丙基、丁基更理想，其中甲基尤佳。

$R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、及 $R^{M36}$ 各自獨立地表示氫原子或有機基。在此之有機基為烷基較佳，碳數1~12之烷基更佳，碳數1~6之烷基更理想，甲基、乙基、丙基、丁基又更理想，甲基尤佳。

$R^{M33}$ 及 $R^{M36}$ 為氫原子較理想， $R^{M34}$ 及 $R^{M35}$ 為烷基為較佳。

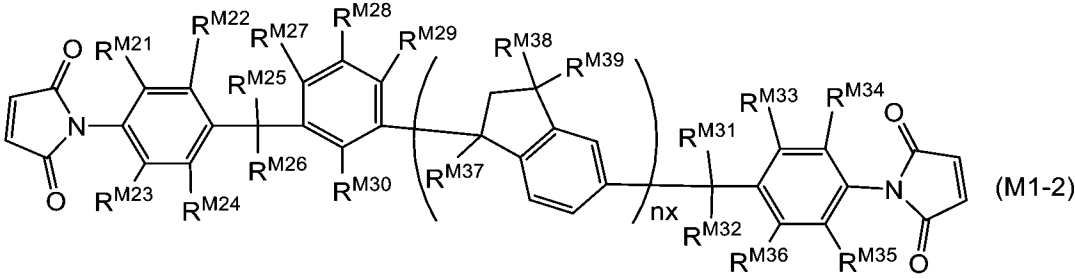
$R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、及 $R^{M39}$ 各自獨立地表示氫原子或烷基，烷基為較佳。在此之烷基為碳數1~12之烷基較理想，碳數1~6之烷基更佳，甲基、乙基、丙基、丁基更理想，其中甲基尤佳。

$nx$ 表示1以上20以下之整數。 $nx$ 為10以下之整數亦可。

【0134】

式(M1-1)表示之化合物為下式(M1-2)表示之化合物較佳。

[化57]



式(M1-2)中，R<sup>M21</sup>、R<sup>M22</sup>、R<sup>M23</sup>、及R<sup>M24</sup>各自獨立地表示氫原子或有機基。

R<sup>M25</sup>及R<sup>M26</sup>各自獨立地表示氫原子或烷基。R<sup>M27</sup>、R<sup>M28</sup>、R<sup>M29</sup>、及R<sup>M30</sup>各自獨立地表示氫原子或有機基。R<sup>M31</sup>及R<sup>M32</sup>各自獨立地表示氫原子或烷基。R<sup>M33</sup>、R<sup>M34</sup>、R<sup>M35</sup>、及R<sup>M36</sup>各自獨立地表示氫原子或有機基。R<sup>M37</sup>、R<sup>M38</sup>、及R<sup>M39</sup>各自獨立地表示氫原子或烷基。nx表示1以上20以下之整數。

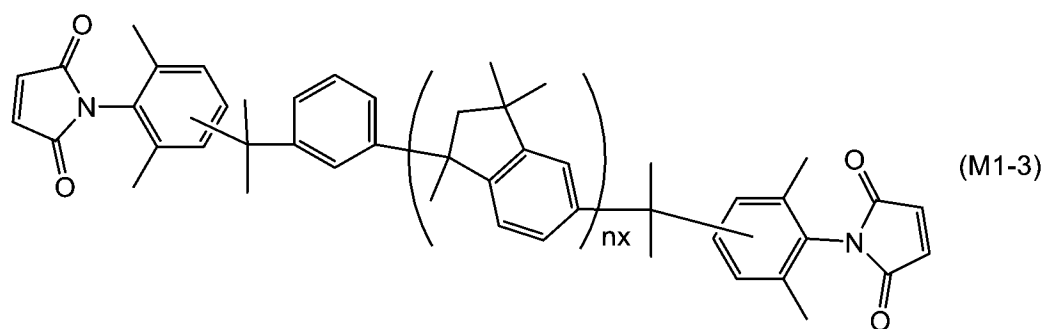
【0135】

式(M1-2)中，R<sup>M21</sup>、R<sup>M22</sup>、R<sup>M23</sup>、R<sup>M24</sup>、R<sup>M25</sup>、R<sup>M26</sup>、R<sup>M27</sup>、R<sup>M28</sup>、R<sup>M29</sup>、R<sup>M30</sup>、R<sup>M31</sup>、R<sup>M32</sup>、R<sup>M33</sup>、R<sup>M34</sup>、R<sup>M35</sup>、R<sup>M36</sup>、R<sup>M37</sup>、R<sup>M38</sup>、R<sup>M39</sup>、及nx各和式(M1-1)之R<sup>M21</sup>、R<sup>M22</sup>、R<sup>M23</sup>、R<sup>M24</sup>、R<sup>M25</sup>、R<sup>M26</sup>、R<sup>M27</sup>、R<sup>M28</sup>、R<sup>M29</sup>、R<sup>M30</sup>、R<sup>M31</sup>、R<sup>M32</sup>、R<sup>M33</sup>、R<sup>M34</sup>、R<sup>M35</sup>、R<sup>M36</sup>、R<sup>M37</sup>、R<sup>M38</sup>、R<sup>M39</sup>、及nx為同義，理想範圍亦同。

【0136】

式(M1-1)表示之化合物為下式(M1-3)表示之化合物較佳，下式(M1-4)表示之化合物更佳。

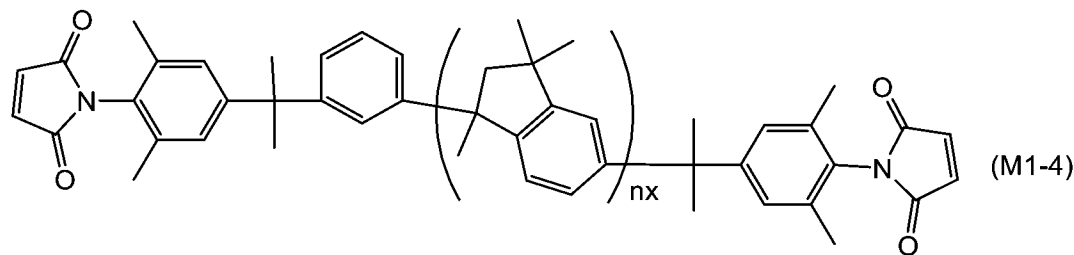
[化58]



式(M1-3)中， $n_x$ 表示1以上20以下之整數。

$n_x$ 為10以下之整數亦可。

[化59]



式(M1-4)中， $n_x$ 表示1以上20以下之整數。

$n_x$ 為10以下之整數亦可。

【0137】

式(M1)表示之化合物之分子量為500以上較佳，600以上更佳，700以上又更佳。藉由為前述下限值以上獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)及低吸水性有更提升的傾向。又，式(M1)表示之化合物之分子量為10000以下較佳，9000以下更佳，7000以下更佳，5000以下又更佳，4000以下更理想。藉由為前述上限值以下，獲得之硬化物之耐熱性及操作性有更提升的傾向。

【0138】

式(M1)表示之化合物，馬來醯亞胺基當量為50g/eq.以上較佳，100g/eq.以上更佳，200g/eq.以上又更佳。前述馬來醯亞胺基當量之上限值為2000g/eq.以下較佳，1000g/eq.以下更佳，800g/eq.以下又更佳。在此，馬來醯亞胺基當量，代表馬來醯亞胺基每1當量之馬來醯亞胺化合物之質量。式(M1)表示之化合物之馬來

醯亞胺基當量落於上述範圍時，獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)、低吸水性、耐熱性及操作性有更提升的傾向。

【0139】

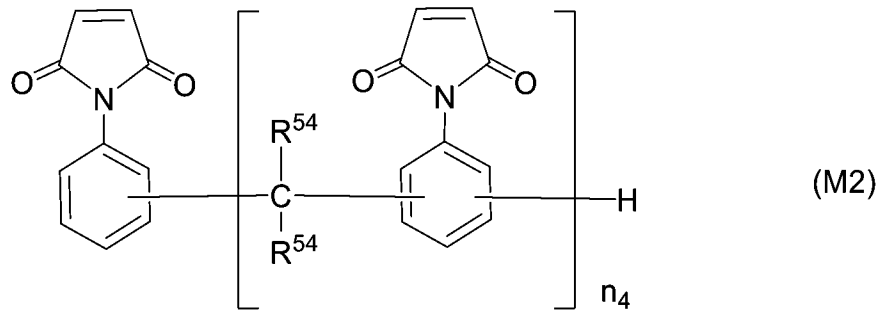
式(M1)表示之化合物，由凝膠滲透層析(GPC)測定算出之分子量分布Mw/Mn為1.0~4.0較佳，1.1~3.8更佳，1.2~3.6更佳，1.3~3.4更理想。式(M1)表示之化合物之Mw/Mn落在上述範圍時，獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)、低吸水性、耐熱性及操作性有更提升的傾向。

【0140】

此外，式(M1)表示之化合物之詳情可參見國際公開第2020-217679號之記載，該等內容係納入本說明書中。

【0141】

[化60]

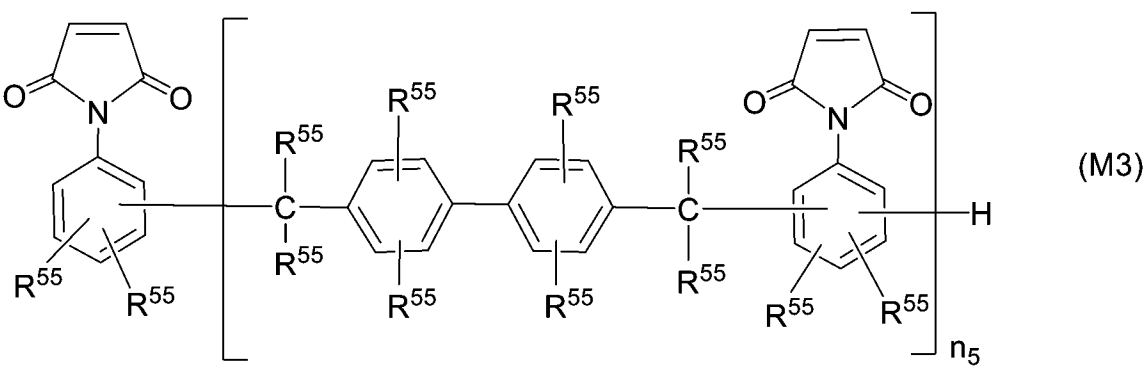


式(M2)中，R<sup>54</sup>各自獨立地表示氫原子或甲基，n<sub>4</sub>表示1以上之整數。

n<sub>4</sub>為1~10之整數較理想，1~5之整數更佳，1~3之整數更理想，1或2又更佳，1亦可。

式(M2)表示之化合物，為n<sub>4</sub>不同的化合物之混合物亦可，混合物較佳。又，式(M0)表示之化合物之處所述，其他部分不同的化合物之混合物亦可。

[化61]



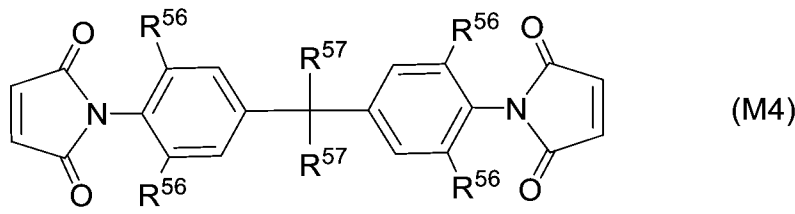
式(M3)中， $R^{55}$ 各自獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基或苯基， $n_5$ 表示1以上10以下之整數。

$R^{55}$ 各自獨立地為選自由氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、及苯基構成之群組中之1種較佳，氫原子及/或甲基更佳，氫原子又更佳。

$n_5$ 為1以上5以下之整數較佳，1~3之整數更理想，1或2又更理想。

式(M3)表示之化合物，為 $n_5$ 不同的化合物之混合物亦可，混合物較佳。又，式(M0)表示之化合物之處所述，其他部分不同的化合物之混合物亦可。

[化62]

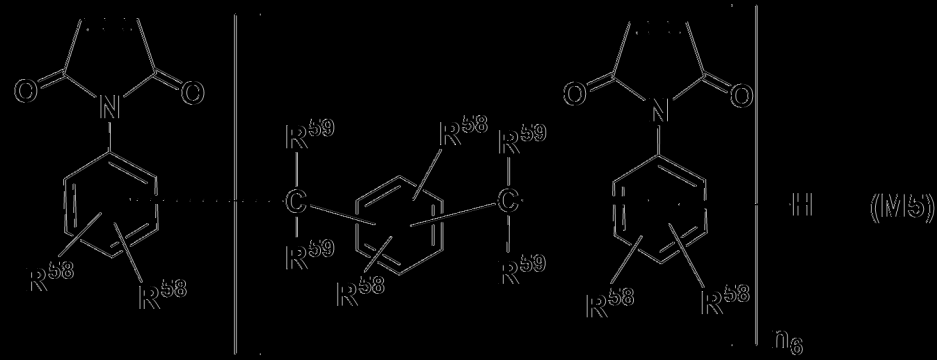


式(M4)中， $R^{56}$ 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基， $R^{57}$ 各自獨立地表示氫原子或甲基。

$R^{56}$ 各自獨立地為甲基或乙基較佳，有2個的苯環的各苯環中，為甲基及乙基更佳， $R^{57}$ 宜為甲基較佳。

【0142】

[化63]



式(M5)中， $R^{58}$ 各自獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基或苯基， $R^{59}$ 各自獨立地表示氫原子或甲基， $n_6$ 表示1以上之整數。

$R^{58}$ 各自獨立地為選自由氫原子、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、及苯基構成之群組中之1種較佳，氫原子及/或甲基更佳，氫原子又更佳。

$R^{59}$ 為甲基較佳。

$n_6$ 為1~10之整數較理想，1~5之整數更佳，1~3之整數更理想，1或2又更佳，1亦可。

式(M5)表示之化合物，可為 $n_6$ 不同的化合物之混合物，為混合物較佳。又，式(M10)表示之化合物之處所述，其他部分不同的化合物之混合物亦可。

[0143]

馬來醯亞胺化合物(M6)為具有式(M6)表示之構成單元及在分子鏈兩末端具有馬來醯亞胺基之化合物。

[化64]



式(M6)中， $R^{61}$ 表示碳數1~16之直鏈狀或分支狀之仲烷基、或碳數2~16之直鏈狀或分支狀之仲烯基。 $R^{62}$ 表示碳數1~16之直鏈狀或分支狀之仲烷基、或碳數2~16之直鏈狀或分支狀之仲烯基。 $R^{63}$ 各自獨立地表示碳數1~16之直鏈狀或分支狀之烷基、或碳數2~16之直鏈狀或分支狀之烯基。 $n$ 各自獨立地表示0~10之整數。

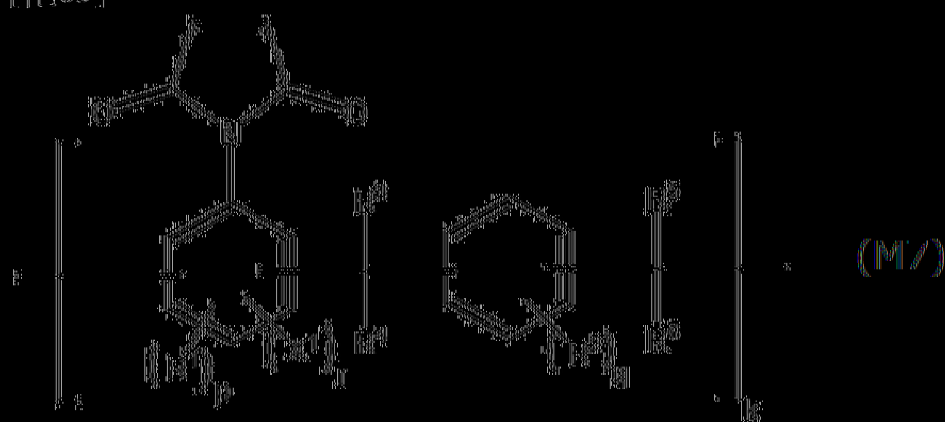
馬來醯亞胺化合物(M6)之詳情及其製造方法，可參見國際公開第2020/262577號之段落0061~0066之記載，其內容係納入本說明書中。

[(0144)]

馬來醯亞胺化合物(M7)，係以芳香環有1以上3以下之烷基之芳香族胺化合物(a1)、具有2個乙烯基之芳香族二乙烯基化合物(a2)、及馬來酸酐作為反應原料(1)之馬來醯亞胺化合物。

馬來醯亞胺化合物(M7)較佳為式(M7)表示之化合物。

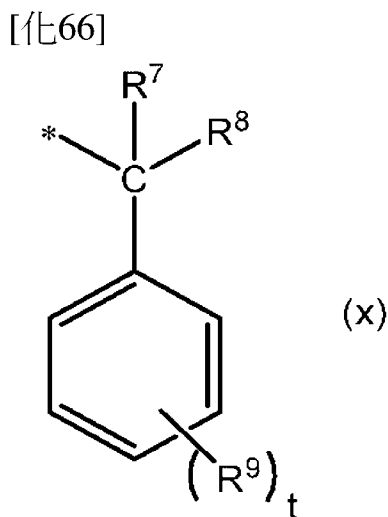
[(化65)]



式(M7)中， $R^1$ 各自獨立地表示前述烷基， $R^2$ 各自獨立地表示碳數1~10之烷基、烷氧基或烷基硫基；碳數6~10之芳基、芳氧基或芳基硫基；碳數3~10之環烷基；鹵素原子；羥基；或巰基，

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及 $R^6$ 各自獨立地表示氬原子或甲基，且 $R^3$ 及 $R^4$ 中之一者為氬原子、另一者為甲基， $R^5$ 及 $R^6$ 之一者為氬原子，另一者為甲基，

$X^1$ 表示以下之式(x)表示之取代基，



式(x)中， $R^7$ 及 $R^8$ 各自獨立地表示氫原子或甲基，且 $R^7$ 及 $R^8$ 中之一者為氫原子、另一者為甲基， $R^9$ 各自獨立地表示碳數1~10之烷基、烷氧基或烷基硫基；碳數6~10之芳基、芳氧基或芳基硫基；碳數3~10之環烷基；鹵素原子；羥基；或巯基， $t$ 表示0~4之整數。

$r$ 為鍵結了 $X^1$ 的每個苯環上 $X^1$ 的取代數之平均值，表示0~4之數， $p$ 表示1~3之整數， $q$ 表示0~4之整數， $k$ 表示1~100之整數。

【0145】

本實施形態使用之聚馬來醯亞胺化合物(M7)之詳情，可參見日本專利第7160151號之記載，其內容係納入本說明書中。

【0146】

馬來醯亞胺化合物能夠以公知之方法製造，也能使用市售品。市售品，例如：式(M0)表示之化合物可列舉KI化成公司製「BMI-80」、式(M1)表示之化合物可列舉DIC公司製「NE-X-9470S」、式(M2)表示之化合物可列舉大和化成工業公司製「BMI-2300」、式(M3)表示之化合物可列舉日本化藥(股)公司製「MIR-3000-70MT」、式(M4)表示之化合物可列舉KI化成公司製「BMI-70」、式(M5)表示之化合物可列舉日本化藥公司製「MIR-5000」、馬來醯亞胺化合物

(M6)可列舉日本化藥公司製「MIZ-001」、馬來醯亞胺化合物(M7)可列舉DIC公司製「NE-X-9500」。

#### 【0147】

又，上述以外之馬來醯亞胺化合物，例如：N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、苯基甲烷馬來醯亞胺之寡聚物、間伸苯基雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、1,6-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯醚雙馬來醯亞胺、4,4'-二苯基砜雙馬來醯亞胺、1,3-雙(3-馬來醯亞胺苯氧基)苯、1,3-雙(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯、及該等之預聚物、該等馬來醯亞胺與胺之預聚物等。

其中，N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺等單官能之馬來醯亞胺化合物，藉由和具有下式(V)表示之結構單元之聚合物併用，有能獲得可提供較低介電特性優異之硬化物之樹脂組成物之傾向。

#### 【0148】

本實施形態之樹脂組成物含有馬來醯亞胺化合物時，其含量之下限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為1質量份以上較佳，5質量份以上更佳，10質量份以上更佳，20質量份以上又更佳，25質量份以上更理想。馬來醯亞胺化合物之含量藉由為1質量份以上，獲得之硬化物之耐燃性有提升的傾向。又，馬來醯亞胺化合物之含量之上限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為70質量份以下較佳，50質量份以下更佳，40質量份以下亦可。馬來醯亞胺化合物之含量藉由為70質量份以下，就獲得之硬化物而言，有金屬箔剝離強度及低吸水性提升的傾向。

本實施形態中之樹脂組成物可僅含有1種馬來醯亞胺化合物，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物亦可為實質上不含馬來醯亞胺化合物之構成。實質上不含，係馬來醯亞胺化合物之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份未達1質量份，未達0.1質量份較佳，未達0.01質量份更佳。

#### 【0149】

##### <<氰酸酯化合物>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有氰酸酯化合物。

氰酸酯化合物，只要是分子內含有1以上(較佳為2~12，更佳為2~6，又更佳為2~4，更佳為2或3，又更佳為2)之氰酸酯基(氰氧基)之化合物即可，不特別限定，可廣泛使用印刷配線板之領域通常使用的化合物。

#### 【0150】

氰酸酯化合物，宜為印刷配線板通常使用之分子內具有2個以上之經至少1個氰氧基取代之芳香族部分之氰酸酯化合物為較佳。

具體而言，氰酸酯化合物擁有的氰氧基之數之下限為2以上較佳，3以上更佳。藉由為上述下限值以上，耐熱性有更提升的傾向。又，氰氧基之數之上限為100以下較佳，50以下更佳。

又，氰酸酯化合物其硬化物的低介電特性(Dk及/或Df)為優異較佳。例如：氰酸酯化合物之硬化物，依共振腔擾動法測定之頻率10GHz之介電常數(Dk)為4.0以下較佳，3.5以下更佳。又，前述介電常數之下限值，例如：2.0以上係實際的。又，氰酸酯化合物(B)之硬化物，依共振腔擾動法測定之頻率10GHz之介電損耗正切(Df)為0.02以下較佳，0.015以下更佳。又，前述介電損耗正切之下限值，例如：0.0001以上係實際的。介電常數、介電損耗正切，例如可依實施例記載的方法(硬化條件、測定條件)測定。

#### 【0151】

又，氰酸酯化合物其硬化物之耐熱性為高較佳。氰酸酯化合物之硬化物，依JIS C6481動態黏彈性測定測定之玻璃轉移溫度為150°C以上較佳，180°C以上更佳，200°C以上又更佳。玻璃轉移溫度藉由為前述下限值以上，可獲得耐熱性優異之硬化物。

#### 【0152】

氰酸酯化合物，利用GPC法得到的聚苯乙烯換算之重量平均分子量為200以上較佳，300以上更佳，400以上又更佳。重量平均分子量藉由為前述下限值以上，耐熱性有更提升的傾向。又，氰酸酯化合物之重量平均分子量為1000以下較佳，900以下更佳，800以下又更佳。重量平均分子量藉由為前述上限值以下成形性及操作性有更提升的傾向。

#### 【0153】

氰酸酯化合物之理想範圍，可參照國際公開第2021/172317號之段落0028~0033之記載，其內容係納入本說明書中。

#### 【0154】

理想的氰酸酯化合物，例如選自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(萘酚芳烷基型氰酸酯)、仲萘醚型氰酸酯化合物、聯苯芳烷基型氰酸酯化合物、二甲苯樹脂型氰酸酯化合物、參苯酚甲烷型氰酸酯化合物、金剛烷骨架型氰酸酯化合物、雙苯酚M型氰酸酯化合物、及雙苯酚A型氰酸酯化合物構成之群組中之至少1種。該等之中，從更提升低吸水性之觀點，宜為選自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、仲萘醚型氰酸酯化合物、二甲苯樹脂型氰酸酯化合物、及雙苯酚M型氰酸酯化合物、雙苯酚A型氰酸酯化合物構成之群組中之至少1種較佳，選自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、仲萘醚型氰酸酯化合物、雙苯酚A型氰酸酯化合物、及雙苯酚M型氰酸酯化合物構成之群組中之至少1種更佳，選自由苯酚

酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、及雙苯酚A型氰酸酯化合物構成之群組中之至少1種更佳，萘酚芳烷基型氰酸酯化合物及/或雙苯酚A型氰酸酯化合物又更佳，萘酚芳烷基型氰酸酯化合物更理想。

[0155]

萘酚芳烷基型氰酸酯化合物，為式(N1)表示之化合物更理想。

[0156]

式(N1)

[化57]



式(N1)中，R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子或甲基，m<sub>3</sub>表示1以上之整數。

[0157]

式(N1)中，R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子或甲基，其中氫原子為更佳。

式(N1)中，m<sub>3</sub>為1以上之整數，1~50之整數更佳，1~20之整數更佳，1~10之整數更佳，1~6之整數又更理想。

[0158]

又，苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物不特別限定，例如：式(VII)表示之化合物為更佳。

[化58]



式(VII)中，R<sup>6</sup>各自獨立地表示氫原子或甲基，m<sub>7</sub>表示1以上之整數。

[0159]

式(VII)中， $R^6$ 各自獨立地表示氫原子或甲基，其中氫原子為較佳。

式(VII)中， $n_7$ 為1以上之整數，1~20之整數較佳，1~10之整數更佳，1~6之整數又更佳。

#### 【0160】

雙苯酚A型氰酸酯化合物，亦可使用選自由2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷、及2,2-雙(4-氰氧基苯基)丙烷之預聚物構成之群組中之1種以上。

#### 【0161】

該等氰酸酯化合物，亦可利用公知之方法製備，也可使用市售品。又，具有萘酚芳烷基骨架、伸萘醚骨架、二甲苯骨架、參苯酚甲烷骨架、或金剛烷骨架之氰酸酯化合物，官能基當量數比較大，未反應之氰酸酯基少，故使用它們的樹脂組成物有低吸水性更優良的傾向。又，主要因為具有芳香族骨架或金剛烷骨架，有鍍敷密合性更提升的傾向。

#### 【0162】

本實施形態之樹脂組成物含有氰酸酯化合物時，在無損本發明之效果之範圍內含有較佳。本實施形態之樹脂組成物含有氰酸酯化合物時，其含量之下限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為1質量份以上較佳，5質量份以上更佳，7質量份以上又更佳。氰酸酯化合物之含量藉由為1質量份以上，獲得之硬化物之耐熱性、耐燃燒性、耐藥品性、絕緣性有提升的傾向。針對氰酸酯化合物之含量之上限值，當本實施形態之樹脂組成物含有氰酸酯化合物時，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為70質量份以下較佳，50質量份以下更佳，40質量份以下更佳，30質量份以下又更佳，20質量份以下再更佳，15質量份以下亦可。

本實施形態中之樹脂組成物可僅含有1種氰酸酯化合物，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物，亦可為實質上不含氰酸酯化合物的構成。實質上不含，係指氰酸酯化合物之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份未達1質量份，未達0.1質量份較佳，未達0.01質量份更佳。

### 【0163】

#### <<環氧化合物>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有環氧化合物。

環氧化合物只要是1分子中具有1以上(較佳為2~12，更佳為2~6，又更佳為2~4，更佳為2或3，又更佳為2)之環氧基之化合物或樹脂即不特別限定，能廣泛使用印刷配線板之領域通常使用的化合物。

環氧化合物，例如：雙苯酚A型環氧樹脂、雙苯酚E型環氧樹脂、雙苯酚F型環氧樹脂、雙苯酚S型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙苯酚A酚醛清漆型環氧樹脂、環氧丙酯型環氧樹脂、芳烷基酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、伸萘醚型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、多官能苯酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、萘骨架改性酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、脂環族環氧樹脂、多元醇型環氧樹脂、含磷之環氧樹脂、環氧丙胺、環氧丙酯、將丁二烯等雙鍵予以環氧化成的化合物、含羥基之聚矽氧樹脂類與表氯醇之反應獲得之化合物等。藉由使用它們，樹脂組成物之成形性、密合性提升。該等之中，考量使阻燃性及耐熱性更提升的觀點，聯苯芳烷基型環氧樹脂、伸萘醚型環氧樹脂、多官能苯酚型環氧樹脂、萘型環氧樹脂較佳，聯苯芳烷基型環氧樹脂更佳。

### 【0164】

本實施形態之樹脂組成物中，在不損及本發明之效果之範圍內含有環氧化合物較佳。考量成形性、密合性之觀點，本實施形態之樹脂組成物含有環氧化

合物時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為0.1質量份以上較佳，1質量份以上更佳，2質量份以上又更佳。藉由環氧化合物之含量為0.1質量份以上，金屬箔剝離強度、韌性有提升的傾向。環氧化合物之含量之上限值，於本實施形態之樹脂組成物含有環氧化合物時，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為50質量份以下較佳，30質量份以下更佳，20質量份以下更佳，10質量份以下又更佳，8質量份以下、5質量份以下亦可。藉由環氧化合物之含量為50質量份以下，獲得之硬化物之電特性有提升的傾向。

本實施形態中之樹脂組成物可僅含有1種環氧化合物，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物，亦可為實質上不含環氧化合物之構成。實質不含，係指環氧化合物之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份未達0.1質量份，較佳為未達0.01質量份，未達0.001質量份亦可。

#### 【0165】

<<苯酚化合物>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有苯酚化合物。

酚醛樹脂(phenolic resin)之詳情可參見國際公開第2021/172317號之段落0049之記載，其內容係納入本說明書中。

#### 【0166】

本實施形態之樹脂組成物，在不損及本發明之效果之範圍內含有苯酚化合物較佳。本實施形態之樹脂組成物含有苯酚化合物時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為0.1質量份以上較佳，又，50質量份以下較佳。

本實施形態中之樹脂組成物可僅含有1種苯酚化合物，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物可為實質上不含苯酚化合物之構成。實質上不含，係指苯酚化合物之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，未達0.1質量份。

#### 【0167】

<<含有(甲基)烯丙基之化合物>>

本實施形態之樹脂組成物宜包含含有(甲基)烯丙基之化合物較佳，包含含有烯丙基之化合物更佳。

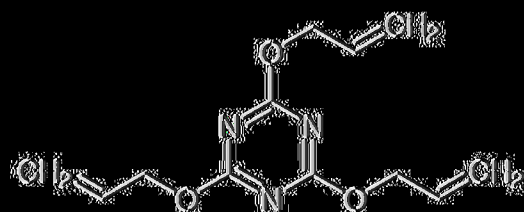
又，含有(甲基)烯丙基之化合物，為含有2個以上(甲基)烯丙基之化合物較佳，含有2個以上烯丙基之化合物更佳。

含有(甲基)烯丙基之化合物，宜含有選自由(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物、氰尿酸三(甲基)烯丙基化合物、經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物、具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物、及鄰苯二甲酸二烯丙酯構成之群組中之至少1種較佳，含有選自由(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物、經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物、及具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物構成之群組中之至少1種更佳，含有(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物、及/或經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物更佳，含有經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物又更理想。

#### 【0168】

氰尿酸三(甲基)烯丙基化合物，例如氰尿酸三(甲基)烯丙基化合物(例如：下列揭示結構之氰尿酸三烯丙酯)等。

[化69]



又，含有(甲基)烯丙基之化合物，例如國際公開第2022/210095號之具有烯丙基之樹脂(例如：同公報之合成例3、4、6、20、22記載之化合物)，其內容係納入本說明書中。

[(0169)]

本實施形態之樹脂組成物包含含有(甲基)烯丙基之化合物時，其分子量為195以上較佳，300以上更佳，400以上更佳，500以上又更理想。藉由為前述下限值以上，有低介電性、耐熱性有更提升的傾向。含有(甲基)烯丙基之化合物之分子量為3000以下較佳，2000以下更佳，1000以下更佳，800以下又更理想。藉由為前述上限值以下，低熱膨脹性有更提升的傾向。

[(0170)]

本實施形態之樹脂組成物包含含有(甲基)烯丙基之化合物時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為1質量份以上較佳，3質量份以上更佳，5質量份以上更佳，10質量份以上亦可。含有(甲基)烯丙基之化合物之含量藉由為上述下限值以上，成形性優異，耐熱性有更提升的傾向。又，含有(甲基)烯丙基之化合物之含量之上限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為40質量份以下較佳，30質量份以下更佳，20質量份以下又更佳。含有(甲基)烯丙基之化合物之含量藉由為上述上限值以下，低熱膨脹性有更提升的傾向。

本實施形態之樹脂組成物可僅包含1種含有(甲基)烯丙基之化合物，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

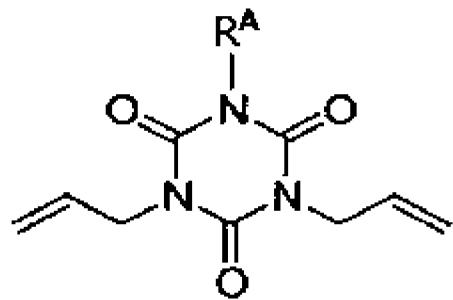
【0171】

<<<(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物>>>

(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物，只要是具有2個以上(甲基)烯丙基且具有異氰尿酸酯環(尿酸酯骨架)之化合物即可，無特殊限制。(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物，成為交聯點之(甲基)烯丙基之數多，所以會和樹脂(A)及聚苯醚化合物(B)即其他樹脂成分牢固地硬化，有獲得低介電(Dk及/或Df)、及耐熱性優異之硬化物之傾向。(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物宜為式(TA)表示之化合物較佳。

式(TA)

[化70]



式(TA)中，R<sup>A</sup>表示取代基。

【0172】

式(TA)中，R<sup>A</sup>表示取代基，為式量15~500之取代基更佳。

【0173】

R<sup>A</sup>之第一例為碳數1~22之烷基、或碳數2~22之烯基。藉由使用具有碳數1~22之烷基、或碳數2~22之烯基之烯丙基化合物，能提供交聯性優異且可獲得具有高韌性之硬化物的樹脂組成物。藉此，即使樹脂組成物不含玻璃布等之基材，仍可抑制蝕刻處理等時出現破裂。

前述烷基及/或烯基之碳數，考量操作性提升之觀點，為3以上較理想，8以上更佳，12以上亦可，18以下亦可。藉此，樹脂組成物之樹脂流動性良好，據

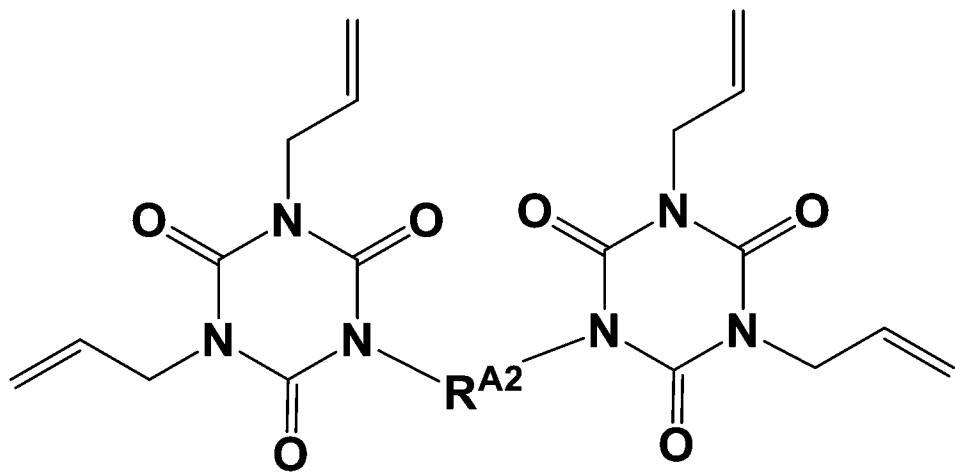
認為使用本實施形態之樹脂組成物製作多層電路基板等時之電路填充性等更優良。

【0174】

$R^A$ 之第二例為含有烯丙基異氰尿酸酯基之基。 $R^A$ 含有烯丙基異氰尿酸酯基時，式(TA)表示之化合物為式(TA-1)表示之化合物較佳。

式(TA-1)

[化71]

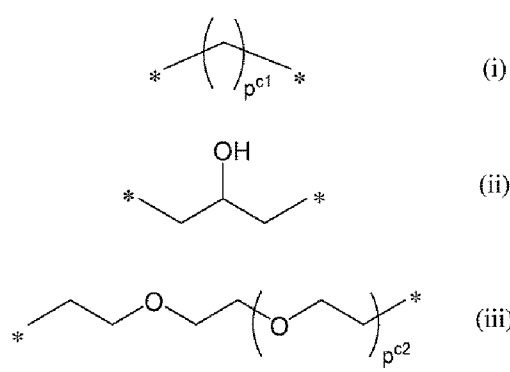


式(TA-1)中， $R^{A2}$ 為2價連結基。

【0175】

式(TA-1)中， $R^{A2}$ 為式量為54~250之2價連結基較佳，式量為54~250且兩末端為碳原子之2價連結基更佳，碳數2~20之脂肪族烴基又更佳(惟脂肪族烴基中亦可含有醚基，又，也可具有羟基)。更具體而言， $R^{A2}$ 為下式(i)~(iii)之任一者表示之基較佳。

[化72]



式中(i)~(iii)中， $p^{c1}$ 表示亞甲基之重複單元數，且為2~18之整數。 $p^{c2}$ 表示氧伸乙基之重複單元數且為0或1。 $*$ 為鍵結部位。

前述 $p^{c1}$ 較佳為2~10之整數，更佳為3~8之整數，又更佳為3~5之整數。

前述 $p^{c2}$ 為0亦可，1亦可，較佳為1。

【0176】

$R^A$ 之第三例為磷系取代基。

【0177】

$R^{A2}$ 為第一例較佳。

【0178】

本實施形態，式(TA)表示之化合物之反應基(烯丙基)當量為1000g/eq.以下較佳。據認為前述當量若為1000g/eq.以下，能更確實地獲得高Tg。

【0179】

前述碳數1~22之烷基，例如直鏈狀或分支鏈狀之烷基，例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十六基、十八基、二十基、二十二基等。又，前述碳數2~22之烯基，例如：烯丙基、癸烯基等。

【0180】

式(TA)表示之化合物之具體例，例如：異氰尿酸三烯丙酯、5-辛基-1,3-二烯丙基異氰尿酸酯、5-十二基-1,3-二烯丙基異氰尿酸酯、5-十四基-1,3-二烯丙基異

氰尿酸酯、5-十六基-1,3-二烯丙基異氰尿酸酯、5-十八基-1,3-二烯丙基異氰尿酸酯、5-二十基-1,3-二烯丙基異氰尿酸酯、5-二十二基-1,3-二烯丙基異氰尿酸酯、5-癸烯基-1,3-二烯丙基異氰尿酸酯等。可使用它們中的1種或將2種以上組合使用，亦能以預聚物的形式使用。

#### 【0181】

式(TA)表示之化合物之製造方法無特殊限定，例如可藉由使二烯丙基異氰尿酸酯與鹵化烷於N,N'-二甲基甲醯胺等非質子性極性溶劑中，在氫氧化鈉、碳酸鉀、三乙胺等鹼性物質存在下，於60°C~150°C左右之溫度反應以獲得。

#### 【0182】

又，式(TA)表示之化合物亦可使用市售品。市售品不特別限定，例如：四國化成工業(股)製L-DAIC、具有磷系取代基之四國化成工業(股)P-DAIC。異氰尿酸三烯丙酯，例如：新菱(股)製TAIC。式(TA-1)表示之化合物，例如：四國化成工業(股)製DD-1。

#### 【0183】

(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物(較佳為式(TA)表示之化合物)之分子量為200以上較佳，300以上更佳，400以上更佳，500以上又更理想。前述分子量藉由為上述下限值以上，有獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)、耐熱性更提升之傾向。又，(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物(較佳為式(TA)表示之化合物)之分子量為3000以下較佳，2000以下更佳，1000以下更佳，800以下又更理想。前述分子量藉由為上述上限值以下，有獲得之硬化物之低熱膨脹性更提升之傾向。

#### 【0184】

本實施形態之樹脂組成物含有(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為1質量份以上較佳，3質量份以上更佳，5質量份以上更佳，10質量份以上亦可。

(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物之含量藉由為上述下限值以上，有樹脂組成物成形性優異、獲得之硬化物之耐熱性、低熱膨脹性更提升之傾向。又，(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物之含量之上限值，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為40質量份以下較佳，30質量份以下更佳，20質量份以下亦可。(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物之含量藉由為上述上限值以下，有獲得之硬化物之耐熱性、低介電特性(Dk及/或Df)為更提升之傾向。

本實施形態之樹脂組成物可僅含有1種(甲基)烯丙基異氰尿酸酯化合物，亦可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

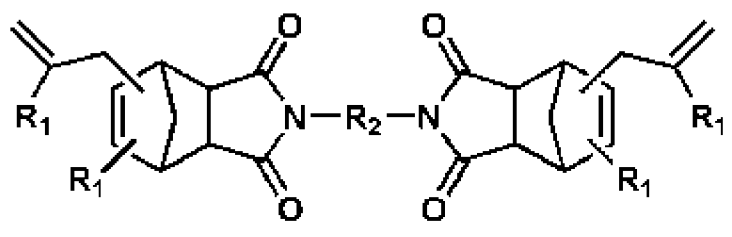
【0185】

<<<經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物>>>

經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物，只要是分子中具有2個以上之經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺基之化合物即無特殊限制。其具體例，例如下式(AN)表示之化合物。

式(AN)

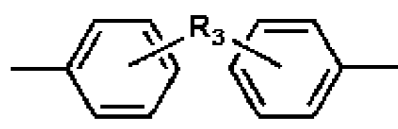
[化73]



式(AN)中，R<sub>1</sub>各自獨立地表示氫原子、或碳數1~6之烷基，R<sub>2</sub>表示碳數1~6之伸烷基、伸苯基、伸聯苯基、伸萘基、或式(AN-2)或(AN-3)表示之基。

式(AN-2)

[化74]



式(AN-2)中，R<sub>3</sub>表示亞甲基、異亞丙基、-C(=O)-、-O-、-S-、或-S(=O)<sub>2</sub>-表示之基。

式(AN-3)

[化75]



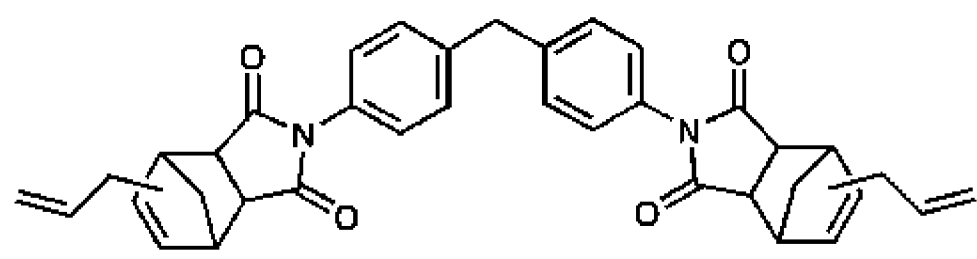
式(AN-3)中，R<sub>4</sub>各自獨立地表示碳數1~4之伸烷基、或碳數5~8之環伸烷基。

【0186】

又，式(AN)表示之化合物亦可使用市售品。市售品不特別限定，例如：式(AN-4)表示之化合物(BANI-M(丸善石油化學(股)製))、式(AN-5)表示之化合物(BANI-X(丸善石油化學(股)製))等。此等可使用1種或組合使用2種以上。

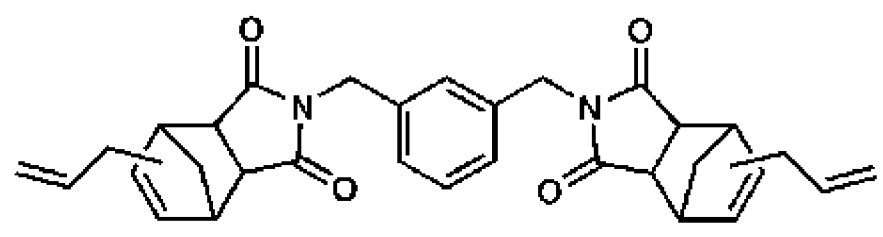
式(AN-4)

[化76]



式(AN-5)

[化77]



**【0187】**

經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物(較佳為式(AN)表示之化合物)之分子量為400以上較佳，500以上更佳，550以上亦可。經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物之分子量藉由為上述下限值以上，有低介電性、低熱膨脹性、耐熱性更提升之傾向。經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物(較佳為式(AN)表示之化合物)之分子量為1500以下較佳，1000以下更佳，800以下更佳，700以下、600以下亦可。經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物之分子量藉由為上述上限值以下，有成形性、剝離強度為更提升之傾向。

**【0188】**

本實施形態之樹脂組成物含有經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物(較佳為式(AN)表示之化合物)時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為1質量份以上較佳，3質量份以上更佳，5質量份以上更佳，10質量份以上亦可。經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物之含量藉由為上述下限值以上，有成形性優異、低介電性、低熱膨脹性、耐熱性更提升之傾向。又，經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物(較佳為式(AN)表示之化合物)之含量之上限值，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為40質量份以下較佳，30質量份以下更佳，25質量份以下更佳，20質量份以下亦可。經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物之含量藉由為上述上限值以下，有成形性、剝離強度為更提升之傾向。

本實施形態之樹脂組成物可僅含有1種經(甲基)烯丙基取代之納迪克醯亞胺化合物，亦可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

**【0189】**

<<<具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物>>>



又，式(GU)表示之化合物亦可使用市售品。市售品不特別限定，例如：四國化成工業公司製TA-G。

#### 【0192】

具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物(較佳為式(GU)表示之化合物)之分子量為195以上較佳，220以上更佳，250以上更佳，300以上、400以上亦可。具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物之分子量藉由為上述下限值以上，有獲得之硬化物之耐熱性、低熱膨脹性更提升之傾向。具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物(較佳為式(GU)表示之化合物)之分子量為1500以下較佳，1000以下更佳，800以下更佳，700以下、600以下亦可。具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物之分子量藉由為上述上限值以下，有獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)、耐熱性更提升之傾向。

#### 【0193】

本實施形態之樹脂組成物含有具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物(較佳為式(GU)表示之化合物)時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為1質量份以上較佳，3質量份以上更佳，5質量份以上更佳，10質量份以上亦可。具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物之含量藉由為上述下限值以上，樹脂組成物成形性優異，有獲得之硬化物之耐熱性及低熱膨脹性更提升之傾向。又，具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物(較佳為式(GU)表示之化合物)之含量之上限值，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為40質量份以下較佳，30質量份以下更佳，25質量份以下更佳，20質量份以下亦可。具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物之含量藉由為上述上限值以下，有獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)為更提升之傾向。

本實施形態之樹脂組成物，可僅含有1種具有甘脲結構之(甲基)烯丙基化合物，亦可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

**【0194】**

## &lt;&lt;氧雜環丁烷樹脂&gt;&gt;

本實施形態之樹脂組成物亦可含有氧雜環丁烷樹脂。

氧雜環丁烷樹脂，只要是具有1個以上之環氧丙烷基(較佳為2~12，更佳為2~6，更佳為2~4，較佳為2或3，更佳為2)之化合物即可，不特別限定，能廣泛使用印刷配線板之領域通常使用的化合物。

氧雜環丁烷樹脂，例如：氧雜環丁烷、烷基氧雜環丁烷(例如：2-甲基氧雜環丁烷、2,2-二甲基氧雜環丁烷、3-甲基氧雜環丁烷、3,3-二甲基氧雜環丁烷等)、3-甲基-3-甲氧基甲基氧雜環丁烷、3,3-二(三氟甲基)氧雜環丁烷、2-氯甲基氧雜環丁烷、3,3-雙(氯甲基)氧雜環丁烷、聯苯型氧雜環丁烷、OXT-101(東亞合成公司製)、OXT-121(東亞合成公司製)等。

**【0195】**

本實施形態之樹脂組成物中，在無損本發明之效果之範圍內含有氧雜環丁烷樹脂較佳。本實施形態之樹脂組成物含有氧雜環丁烷樹脂時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為0.1質量份以上較佳，1質量份以上更佳，2質量份以上又更佳。氧雜環丁烷樹脂之含量藉由為0.1質量份以上，有獲得之硬化物之金屬箔剝離強度及韌性提高的傾向。氧雜環丁烷樹脂之含量之上限值，於本實施形態之樹脂組成物含有氧雜環丁烷樹脂時，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份為50質量份以下較佳，30質量份以下更佳，20質量份以下更佳，10質量份以下又更佳，8質量份以下更理想。氧雜環丁烷樹脂之含量藉由為50質量份以下，獲得之硬化物之電特性有提升的傾向。

本實施形態中之樹脂組成物可僅含有1種氧雜環丁烷樹脂，亦可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物，亦可為實質不含氧雜環丁烷樹脂之構成。  
實質不含，係指氧雜環丁烷樹脂之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，未達0.1質量份。

#### 【0196】

<<苯并呋喃化合物>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有苯并呋喃化合物。

苯并呋喃化合物，只要是1分子中具有2個以上(較佳為2~12，更佳為2~6，更佳為2~4，較佳為2或3，更佳為2)之二氫苯并呋喃環之化合物即不特別限定，可廣泛使用印刷配線板之領域通常使用的化合物。

苯并呋喃化合物，例如：雙酚A型苯并呋喃BA-BXZ(小西化學公司製)、雙酚F型苯并呋喃BF-BXZ(小西化學公司製)、雙酚S型苯并呋喃BS-BXZ(小西化學公司製)等。

#### 【0197】

本實施形態之樹脂組成物，在無損本發明之效果之範圍內含有苯并呋喃化合物較佳。本實施形態之樹脂組成物含有苯并呋喃化合物時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為0.1質量份以上較佳，50質量份以下較佳。

本實施形態中之樹脂組成物可僅含有1種苯并呋喃化合物，亦可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物亦可為實質不含苯并呋喃化合物之構成。  
實質不含，係指苯并呋喃化合物之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，未達0.1質量份。

#### 【0198】

<<芳基環丁烯樹脂>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有芳基環丁烯樹脂。

其詳情，例示於日本特開2019-194312號公報之段落0042記載之芳基環丁烯樹脂等，其內容係納入本說明書中。

#### 【0199】

<<聚醯胺樹脂>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有聚醯胺樹脂，亦可含有熱固性聚醯胺樹脂。

其詳情可參見日本特開2019-194312號公報之段落0065記載之聚醯胺及日本專利第6951829號公報之段落0063記載之聚醯胺等，其內容係納入本說明書中。

#### 【0200】

<<聚醯亞胺樹脂>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有聚醯亞胺樹脂，亦可含有熱固性聚醯亞胺樹脂。

其詳情可參照日本專利第6951829號之段落0063~0064記載之聚醯亞胺等，其內容係納入本說明書中。

#### 【0201】

<<全氟乙烯醚樹脂>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有全氟乙烯醚樹脂，亦可含有全氟乙烯基苄醚樹脂。

其詳情，例示於日本特開2019-194312號公報之段落0043記載之全氟乙烯醚樹脂等，其內容係納入本說明書中。

#### 【0202】

<<末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物及式(T-St)表示之苯乙烯樹脂以外之具有苯乙烯基之化合物>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物及式(T-St)表示之苯乙烯樹脂以外之具有苯乙烯基之化合物。

該等之詳情，例如國際公開第2022/210095號記載之末端具有苯乙烯之化合物(例如：同公報之合成例12~16記載之化合物)、日本特開2022-85610號公報之段落0029~0038之記載、日本特開2019-194312號公報之段落0041記載之乙烯基苄醚樹脂等，該等內容係納入本說明書中。

**【0203】**

<<式(T)表示之樹脂以外之具有異丙烯基之化合物>>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有式(T)表示之樹脂以外之具有異丙烯基之化合物。

該等之詳情，例如國際公開第2022/210095號記載之具有異丙烯基之樹脂(例如：同公報之合成例1、2、7、8記載之化合物)，其內容係納入本說明書中。

**【0204】**

<<前述末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物以外之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物>>

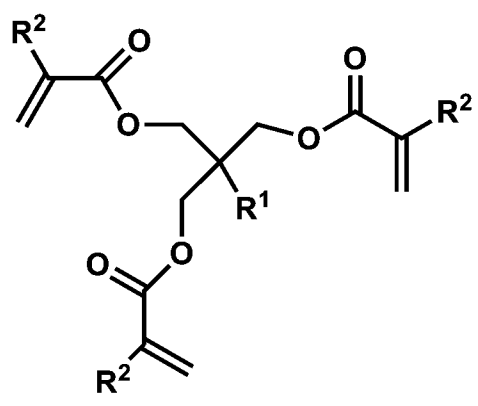
本實施形態之樹脂組成物亦可含有前述末端具有碳-碳不飽和雙鍵之聚苯醚化合物以外之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。在此，多官能(甲基)丙烯酸酯化合物，係指一分子內含有2個以上之(甲基)丙烯醯氧基之化合物，一分子內含有3個以上(甲基)丙烯醯氧基較佳。

多官能(甲基)丙烯酸酯化合物宜為具有3個至5個(甲基)丙烯醯氧基之化合物較佳，具有3個或4個(甲基)丙烯醯氧基之化合物更佳，具有3個(甲基)丙烯醯氧基之化合物又更佳。(甲基)丙烯酸酯化合物宜為具有甲基丙烯醯氧基之化合物較佳。

多官能(甲基)丙烯酸酯化合物，因成為交聯點之(甲基)丙烯酸酯基之數目多，會和其他樹脂成分牢固地硬化，可獲得低介電特性(Dk及/或Df)、及耐熱性優異之硬化物。多官能(甲基)丙烯酸酯化合物宜為式(MA)表示之化合物較佳。

式(MA)

[化79]



式(MA)中，R<sup>1</sup>表示氫原子或取代基，R<sup>2</sup>各自獨立地表示氫原子或甲基。

【0205】

式(MA)中，R<sup>1</sup>表示氫原子或取代基，式量15~500之取代基更佳，式量15~300之取代基更佳，式量15~100之取代基更佳，式量15~50之取代基又更理想。

【0206】

R<sup>1</sup>較佳為烴基或(甲基)丙烯酸酯氧基，更佳為碳數22以下之烴基，更佳為碳數1~22之烷基、或碳數2~22之烯基。藉由使用具有碳數1~22之烷基、或碳數2~22之烯基之化合物，可提供交聯性優異、且能獲得具有高韌性之硬化物之樹脂組成物。藉此，即使樹脂組成物中不含玻璃布等基材時，亦能抑制在蝕刻處理等時破裂。

針對前述烷基及/或烯基之碳數，考量操作性提升之觀點，為2以上較理想，8以上亦可，為12以上亦可，18以下亦可。藉此，樹脂組成物之樹脂流動性變得良好，據認為使用本實施形態之樹脂組成物製作多層電路基板等時之電路填充性等會變得更優良。

**【0207】**

本實施形態中，式(MA)表示之化合物之(甲基)丙烯酸基當量為1000g/eq.以下較佳。前述當量若為1000g/eq.以下，則有能更確實地獲得高T<sub>g</sub>之傾向。(甲基)丙烯酸基當量之下限值例如：99g/eq.以上。

**【0208】**

前述碳數1~22之烷基，宜為碳數1~22之直鏈狀、或碳數3~22分支鏈狀之烷基較理想，例如：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二基、十四基、十六基、十八基、二十基、二十二基等。又，前述碳數2~22之烯基，為碳數2~15之烯基較理想，例如：烯丙基、癸烯基等。

**【0209】**

式(MA)表示之化合物之具體例，例如：三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。可使用它們中的1種或將2種以上組合使用，亦能以預聚物的形式使用。

**【0210】**

又，式(MA)表示之化合物可使用市售品。市售品不特別限定，例如：三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，可列舉新中村化學工業(股)公司製「NK ESTER TMPT」。

**【0211】**

多官能(甲基)丙烯酸酯化合物之分子量為300以上較佳，330以上更佳，400以上亦可，500以上亦可。前述分子量藉由為上述下限值以上，獲得之硬化物之低介電特性(D<sub>k</sub>及/或D<sub>f</sub>)、耐熱性有更提升的傾向。又，(甲基)丙烯酸酯化合物(較佳為式(MA)表示之化合物)之分子量為3000以下較佳，2000以下更佳，1000以下更佳，800以下又更理想。前述分子量藉由為上述上限值以下，獲得之硬化物之低熱膨脹性有更提升的傾向。

**【0212】**

該等之詳情可列舉國際公開第2022/210095號記載之具有(甲基)丙烯酸基之樹脂(例如：同公報之合成例5、21記載之化合物)及日本專利第6962507號之具有(甲基)丙烯酸基之樹脂(例如：實施例1~9記載之化合物)，其內容係納入本說明書中。

**【0213】**

本實施形態之樹脂組成物含有多官能(甲基)丙烯酸酯化合物時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為1質量份以上較佳，3質量份以上更佳，5質量份以上更佳，10質量份以上亦可。多官能(甲基)丙烯酸酯化合物之含量藉由為上述下限值以上，樹脂組成物成形性優異，獲得之硬化物之耐熱性、低熱膨脹性有更提升的傾向。又，(甲基)丙烯酸酯化合物之含量之上限值，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為40質量份以下較佳，30質量份以下更佳，20質量份以下亦可。多官能(甲基)丙烯酸酯化合物之含量藉由為上述上限值以下，獲得之硬化物之耐熱性、低介電特性(Dk及/或Df)有更提升的傾向。

本實施形態之樹脂組成物可僅含有1種多官能(甲基)丙烯酸酯化合物，亦可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

**【0214】****<<彈性體>>**

本實施形態之樹脂組成物亦可含有彈性體。彈性體可為熱塑性、也可為熱固性、也可不顯示熱塑性亦不顯示熱固性，但熱塑性為較佳。

本實施形態中之彈性體不特別限定，例如選自由聚異戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯丁二烯、丁基橡膠、乙烯丙烯橡膠、苯乙烯丁二烯乙炔、苯乙烯丁二烯乙炔、苯乙烯異戊二烯乙炔、苯乙烯乙炔丁二烯乙炔、苯乙烯丙烯乙炔、

苯乙烯、丙烯腈、丁二烯、聚矽氧橡膠、它們的氫化物、它們的烷基化合物、及它們的共聚物構成之群組中之至少1種。

又，彈性體也可列舉日本特開2019-194312號公報之段落0044及0045記載之具有硬化性乙烯基官能基之寡聚物或聚合物、聚丁二烯樹脂，該等內容係納入本說明書中。

**【0215】**

本實施形態使用之彈性體(較佳為熱塑性彈性體)之數量平均分子量為1000以上較佳。數量平均分子量藉由為1000以上，獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df，尤其低介電損耗正切性)有更優良的傾向。數量平均分子量為1500以上較佳，2000以上更佳，因應用途，600,000以上、700,000以上、800,000以上亦可。彈性體之數量平均分子量之上限為400,000以下較佳，350,000以下更佳，300,000以下又更佳。藉由為前述上限值以下，彈性體成分對於樹脂組成物之溶解性有提高之傾向。

本實施形態之樹脂組成物含有2種以上之彈性體時，它們的混合物之數量平均分子量宜符合上述範圍較佳。

**【0216】**

本實施形態使用之彈性體，例如含有聚丁二烯結構之樹脂。聚丁二烯結構的一部分或全部亦可氫化。具體例，例如日本曹達(股)公司製，B-1000、B-2000、B-3000、BI-2000、BI-3000、CRAY VALLEY公司製，Ricon100、Ricon130、Ricon131、Ricon142、Ricon150、Ricon181、Ricon184等。

**【0217】**

本實施形態使用之彈性體，例如具有聚(甲基)丙烯酸酯結構之樹脂。具體例例如Nagasechemtex公司製TEISANRESIN、根上工業公司製之ME-2000、W-197C、KG-15、KG-3000等。

**【0218】**

本實施形態使用之彈性體，可列舉含有聚碳酸酯結構之樹脂。含有聚碳酸酯結構之樹脂有時稱為「聚碳酸酯樹脂」。如此的樹脂，例如不帶有反應基之碳酸酯樹脂、含羥基之碳酸酯樹脂、含苯酚性羥基之碳酸酯樹脂、含羧基之碳酸酯樹脂、含酸酐基之碳酸酯樹脂、含異氰酸酯基之碳酸酯樹脂、含胺甲酸酯基之碳酸酯樹脂、含環氧基之碳酸酯樹脂等。在此，反應基係指能和羥基、苯酚性羥基、羧基、酸酐基、異氰酸酯基、胺甲酸酯基、及環氧基等其他成分反應之官能基。

聚碳酸酯樹脂之具體例，例如三菱瓦斯化學公司製之FPC0220、FPC2136、旭化成化學公司製之T6002、T6001(聚碳酸酯二醇)等。

**【0219】**

本實施形態使用之彈性體，例如含有聚矽氧烷結構之樹脂。具體例，例如信越矽利光公司製之SMP-2006、SMP-2003PGMEA、SMP-5005PGMEA、KR-510、SMP-7014-3S等。

**【0220】**

本實施形態使用之彈性體，例如含有聚伸烷基結構及/或聚伸烷基氧基結構之樹脂。聚伸烷基氧基結構為碳數2~15之聚伸烷基氧基結構較理想，碳數3~10之聚伸烷基氧基結構更佳，碳數5~6之聚伸烷基氧基結構尤佳。含有聚伸烷基結構及/或聚伸烷基氧基結構之樹脂之具體例，例如旭化成纖維公司製之PTXG-1000、PTXG-1800等。

**【0221】**

本實施形態使用之彈性體，例如含有聚異戊二烯結構之樹脂。具體例，例如可樂麗公司製之KL-610、KL613等。

**【0222】**

本實施形態使用之彈性體，例如含有聚異丁烯結構之樹脂。具體例，例如鐘淵公司製之SIBSTAR-073T(苯乙烯-異丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物)、SIBSTAR-042D(苯乙烯-異丁烯二嵌段共聚物)等。

#### 【0223】

本實施形態中，彈性體宜為含有苯乙烯單體單元及共軛二烯單體單元之彈性體(以下稱為「彈性體(e)」)較佳。藉由使用如此的彈性體(e)，獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df，尤其低介電損耗正切性)更優良。

#### 【0224】

上述彈性體(e)含有苯乙烯單體單元。藉由含有苯乙烯單體單元，彈性體(e)對於樹脂組成物之溶解性提高。苯乙烯單體，例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、二乙烯基苯(乙烯基苯乙烯)、N,N-二甲基對胺基乙基苯乙烯、N,N-二乙基對胺基乙基苯乙烯等，該等之中，考量取得性及生產性之觀點，苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯較佳。該等之中，苯乙烯尤佳。

上述彈性體(e)中，苯乙烯單體單元之含量為全部單體單元之10~50質量%之範圍較理想，13~45質量%之範圍更佳，15~40質量%之範圍又更佳。苯乙烯單體單元之含量若為50質量%以下，則和基材等之密合性、黏著性更良好。又，若為10質量%以上，則會有可抑制黏著強度上升，不易產生殘膠、停止痕跡(stop mark)，且黏著面彼此之易剝離性良好的傾向，故較理想。

彈性體(e)可僅含有1種苯乙烯單體單元，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量為上述範圍較佳。

本實施形態之彈性體(e)中之苯乙烯單體單元之含量之測定方法，可參照國際公開第2017/126469號之記載，其內容係納入本說明書中。針對後述共軛二烯單體單元等亦同。

#### 【0225】

上述彈性體(e)含有共軛二烯單體單元。藉由含有共軛二烯單體單元，彈性體(e)對於樹脂組成物之溶解性提高。共軛二烯單體只要是具有1對共軛雙鍵之二烯烴即可，無特殊限制。共軛二烯單體，例如：1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、及菌綠烯(farnesene)，宜為1,3-丁二烯、及異戊二烯較理想，1,3-丁二烯更理想。

彈性體(e)可僅含有1種共軛二烯單體單元，也可含有2種以上。

【0226】

上述彈性體(e)中，苯乙烯單體單元與共軛二烯單體單元之質量比率，為苯乙烯單體單元/共軛二烯單體單元=5/95~80/20之範圍較佳，7/93~77/23之範圍更佳，10/90~70/30之範圍又更佳。苯乙烯聚合物單元與共軛二烯單體單元之質量比率，若為5/95~80/20之範圍，則可抑制黏著強度上升，維持黏著力為高，黏著面彼此的易剝離性變得良好。

【0227】

上述彈性體(e)，彈性體的共軛二烯鍵可全部氫化，也可部分氫化，也可未氫化。

【0228】

上述彈性體(e)，除了含有苯乙烯單體單元及共軛二烯單體單元，亦可含有其他單體單元，亦可不含。其他單體單元，例如苯乙烯單體單元以外之芳香族乙烯基化合物單元等。

上述彈性體(e)中，苯乙烯單體單元及共軛二烯單體單元之合計宜為全部單體單元之90質量%以上較佳，95質量%以上更佳，97質量%以上更佳，99質量%以上又更理想。

如上所述，彈性體(e)可各只含有1種苯乙烯單體單元及共軛二烯單體單元，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

**【0229】**

本實施形態使用之彈性體(e)，可為嵌段聚合物，也可為無規聚合物。又，共軛二烯單體單元可為經氫化之氫化彈性體，也可為未經氫化之未氫化彈性體，也可為部分經氫化之部分氫化彈性體，未氫化彈性體或部分氫化彈性體較佳。

本實施形態之一實施形態中，彈性體(e)為氫化彈性體。在此，氫化彈性體例如係指基於彈性體中之共軛二烯單體單元之雙鍵已被氫化者，係氫化率(hydrogenation rate)為100%者，除此以外也包括80%以上者之概念。氫化彈性體中，氫化率為85%以上較理想，90%以上更佳，95%以上又更佳。本實施形態中，氫化率係從<sup>1</sup>H-NMR光譜測定之測定結果算出。

本實施形態之一實施形態中，彈性體(e)為未氫化彈性體。在此，未氫化彈性體，係指基於彈性體中之共軛二烯單體單元之雙鍵中，經氫化者的比例，亦即氫化率(hydrogenation rate)為20%以下者。氫化率為15%以下較理想，10%以下更佳，5%以下又更佳。

另一方面，部分氫化彈性體，係指基於彈性體中之共軛二烯單體單元之雙鍵之一部分經氫化者，通常係指氫化率(hydrogenation rate)未達80%、超過20%者。

**【0230】**

本實施形態使用之彈性體(e)之市售品，例如可樂麗(股)公司製之SEPTON(註冊商標)2104、V9461、S8104、旭化成(股)公司製之S.O.E.(註冊商標)S1606、S1613、S1609、S1605、旭化成(股)公司製之TUFTEC(註冊商標)之H1041、H1043、P2000、MP10、JSR(股)公司製DYNARON(註冊商標)9901P、TR2250等。

**【0231】**

本實施形態使用之彈性體，為液狀二烯亦可。液狀二烯，係指含有共軛二烯單體單元之液狀彈性體。共軛二烯單體，可列舉1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(異戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、及菌綠烯，為1,3-丁二烯、及異戊二烯較理想，1,3-丁二烯更理想。

本實施形態使用之液狀二烯，例如液狀聚丁二烯、液狀聚異戊二烯、液狀聚丁二烯之改性物、液狀聚異戊二烯之改性物、液狀丙烯腈-丁二烯之共聚物、液狀苯乙烯-丁二烯共聚物。

又，針對液狀二烯之數量平均分子量，只要於20℃為液狀即可，不特別限定，較佳為500以上10,000以下。

#### 【0232】

本實施形態之樹脂組成物含有彈性體(較佳為彈性體(e))時，其含量為相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，1質量份以上較佳，5質量份以上更佳，8質量份以上更佳，因應用途，亦可為10質量份以上、12質量份以上。藉由為前述下限值以上，介電特性(低介電損耗正切性)有更提升的傾向。又，彈性體之含量之上限值，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為45質量份以下較佳，40質量份以下更佳，35質量份以下更佳，32質量份以下又更佳，28質量份以下更理想。藉由為前述上限值以下，耐熱性有更提升的傾向。

本實施形態之樹脂組成物可僅含有1種彈性體，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物，亦可為實質上不含有彈性體之構成。實質上不含有，係指彈性體之含量為相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，未達1質量份，未達0.1質量份較佳，未達0.01質量份更佳。

#### 【0233】

<<石油樹脂>>

本實施形態之樹脂組成物，亦可含有石油樹脂。藉由含有石油樹脂，能夠減低熔融黏度。

石油樹脂，係將對石油腦進行熱分解並收集了必要餾分後殘留的成分不將不飽和烴單離而是在無觸媒、或觸媒存在下聚合而獲得之樹脂。前述殘留的餾分主要是含有C5餾分(異戊二烯、間戊二烯、環戊二烯、戊烯類、戊烷類等)或C9餾分(乙基基甲苯、茚、二環戊二烯等)之餾分。

#### 【0234】

石油樹脂之製造中使用的觸媒為酸性觸媒較佳。具體而言，可使用三氟化硼苯酚錯合物、三氟化硼醚錯合物、氯化鋁、溴化鋁、氯化鐵(III)、溴化鐵(III)等路易斯酸、沸石、二氧化矽、蒙特石(montmorillonite)、氧化鋁等固體酸、含磺酸基之氟樹脂、含磺酸基之聚苯乙烯樹脂等離子交換樹脂、硫酸、鹽酸、乙酸、磷酸、草酸、硝酸、對甲苯磺酸、三氟乙酸等質子酸等。該等之中，宜使用不易引起副反應，反應速度快的路易斯酸、固體酸較佳，考量取得容易性、反應性高的觀點，三氟化硼之各種錯合物、氯化鋁更理想。

#### 【0235】

石油樹脂之重量平均分子量無特殊限制，較佳為500~10000，更佳為500~5000。藉由為前述上限值以下，容易和其他樹脂互容，且對於溶劑之溶解性有提高的傾向。藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之耐熱性、機械強度有更提升的傾向。

#### 【0236】

石油樹脂之軟化點無特殊限制，為高較佳，80°C以上較佳，100°C以上更佳。藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之耐熱性有提高之傾向。

#### 【0237】

石油樹脂，例如脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、共聚合系石油樹脂、二環戊二烯系石油樹脂，為二環戊二烯系石油樹脂較佳。

二環戊二烯系石油樹脂，例如將二環戊二烯、異丙烯基降莧烯、二甲基二環戊二烯、三環戊二烯等二環戊二烯系餾分予以聚合而獲得之樹脂、二環戊二烯系餾分與其他具有不飽和鍵之單體，較佳為不飽和環狀烯烴類予以聚合而獲得之樹脂等。

### 【0238】

前述不飽和環狀烯烴類，例如環戊二烯；2-降莧烯、5-甲基-2-降莧烯、5-亞乙基-2-降莧烯、5-苯基降莧烯、5-丙烯基-2-降莧烯，5-亞乙基-2-降莧烯等降莧烯系單體；三環體以上之降莧烯系單體，例如二乙基二環戊二烯，二氫二環戊二烯等二環戊二烯系餾分以外之三環體、四環十二烯等四環體、三環戊二烯等五環體、四環戊二烯等七環體及該等多環體之烷基取代體、亞烷基取代體、芳基取代體等。前述多環體之烷基取代體，例如：甲基、乙基、丙基、丁基取代體等，前述多環體之亞烷基取代體，例如：亞乙基取代體等，又，前述多環體之芳基取代體，例如：苯基、甲苯基、萘基取代體等。

### 【0239】

再者，不飽和環狀烯烴類以外之其他具有不飽和鍵單體，也可將碳數3~12之烯烴共聚合，例如：丙烯、丁-1-烯、戊-1-烯、1,3-戊二烯、己-1-烯、庚烯-1、辛-1-烯、二異丁烯、壬-1-烯、癸-1-烯、4-苯基丁-1-烯、6-苯基己-1-烯、3-甲基丁-1-烯、4-甲基戊-1-烯、3-甲基戊-1-烯、3-甲基己-1-烯、4-甲基己-1-烯、5-甲基己-1-烯、3,3-二甲基戊-1-烯、3,4-二甲基戊-1-烯、4,4-二甲基戊-1-烯、乙烯基環己烷、乙烯基環己烯等 $\alpha$ -烯烴；六氟丙烯、2-氟丙烯、3-氟丙烯、3,4-二氯丁烯-1等鹵素取代 $\alpha$ -烯烴等。

### 【0240】

前述以外之其他具有不飽和鍵之單體，例如：乙烯、四氟乙烯、氟乙烯、1,1-二氟乙烯、三氟乙烯；苯乙烯、對甲基苯乙烯、鄰甲基苯乙烯、間甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,5-二甲基苯乙烯、3,4-二甲基苯乙烯、3,5-二甲基苯乙烯、對第三丁基苯乙烯等烷基苯乙烯；對氯苯乙烯、間氯苯乙烯、鄰氯苯乙烯、對溴苯乙烯、間溴苯乙烯、鄰溴苯乙烯、對氟苯乙烯、間氟苯乙烯、鄰氟苯乙烯、鄰甲基對氟苯乙烯等鹵化苯乙烯；馬來酸酐、馬來酸、富馬酸、烯丙醇、3-丁烯-2-醇、甲基丁烯-1-醇、乙酸乙烯酯、氯乙烯等。

#### 【0241】

前述單體可單獨使用，亦可將2種以上併用。

#### 【0242】

石油樹脂可適當使用市售品，脂肪族系石油樹脂例如NIPPON ZEON(股)公司製QUINTON A100、QUINTON B170、QUINTON K100、QUINTON M100、QUINTON R100、QUINTON C200S、丸善石油化學(股)公司製MAURKALETS T-100AS、MAURKALETS R-100AS，芳香族系石油樹脂，例如JXTG Energy(股)公司製NEOPOLYMER L-90、NEOPOLYMER 120、NEOPOLYMER 130、NEOPOLYMER 140、NEOPOLYMER 150、NEOPOLYMER 170S、NEOPOLYMER 160、NEOPOLYMER E-100、NEOPOLYMER E-130、NEOPOLYMER 130S、NEOPOLYMER S、東曹(股)公司製PETOCOL LX、PETOCOL LX-HS、PETOCOL 100T、PETOCOL 120、PETOCOL 120HS、PETOCOL 130、PETOCOL 140、PETOCOL 140HM、PETOCOL 140HM5、PETOCOL 150、PETOCOL 150AS，共聚合系石油樹脂，例如NIPPON ZEON(股)公司製QUINTON D100、QUINTON N180、QUINTON P195N、QUINTON S100、QUINTON S195、QUINTON U185、QUINTON G100B、QUINTON G115、QUINTON D200、QUINTON E200SN、QUINTON N295、東曹(股)公司製

PETROTAC 60、PETROTAC 70、PETROTAC 90、PETROTAC 90V、PETROTAC 100、PETROTAC 100V、PETROTAC 90HM，DCPD(二環戊二烯)系石油樹脂，例如丸善石油化學(股)公司製MAURKALETS M-890A、MAURKALETS M-845A、NIPPON ZEON(股)公司製QUINTON 1325、QUINTON 1345、QUINTON 1500、QUINTON 1525L、QUINTON 1700、ENEOS(股)公司製HA085、HA103、HA105、HA125、HB103、HB125等。

又，石油樹脂亦可採用有機合成化學第25卷第6號(1967)記載者。

#### 【0243】

本實施形態之樹脂組成物含有石油樹脂時，其含量之下限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為1質量份以上較佳，5質量份以上更佳，10質量份以上更佳，20質量份以上又更佳，25質量份以上更理想。藉由為前述下限值以上，熔融黏度有下降的傾向。又，石油樹脂之含量之上限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為70質量份以下較佳，50質量份以下更佳，40質量份以下亦可。藉由為前述上限值以下，Df有降低的傾向。

本實施形態中之樹脂組成物可僅含有1種石油樹脂，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物亦可為實質上不含有石油樹脂之構成。實質上不含有，係指石油樹脂之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份未達1質量份，未達0.1質量份較佳，未達0.01質量份更佳。

#### 【0244】

##### <填充材(D)>

本實施形態之樹脂組成物宜含有填充材(D)較佳。藉由含有填充材(D)，能夠使樹脂組成物、其硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)、耐燃性、低熱膨脹性等物性更為提升。

又，本實施形態使用之填充材(D)，低介電特性(Dk及/或Df)優異更佳。例如：本實施形態使用之填充材(D)依空腔諧振器擾動法測定之頻率10GHz之相對介電常數(Dk)為8.0以下較佳，6.0以下更佳，4.0以下又更佳。又，相對介電常數之下限值，例如：2.0以上係實際的。又，本實施形態使用之填充材(D)，依空腔諧振器擾動法測定之頻率10GHz之介電損耗正切(Df)為0.05以下較佳，0.01以下更佳。又，介電損耗正切之下限值，例如：0.0001以上係實際的。

### 【0245】

本實施形態使用之填充材(D)其種類不特別限定，可理想地使用該技術領域一般使用者。具體而言，例如天然二氧化矽、熔融二氧化矽、合成二氧化矽、非晶質二氧化矽、Aerosil、中空二氧化矽等二氧化矽類、氧化鋁、白碳、鈦白、氧化鈦、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋯等金屬氧化物、硼酸鋅、錫酸鋅、鎂橄欖石(forsterite)、鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鈣等複合氧化物、氮化硼、凝聚氮化硼、氮化矽、氮化鋁等氮化物、氫氧化鋁、氫氧化鋁加熱處理品(氫氧化鋁進行加熱處理並減少了一部分結晶水者)、軟水鋁石、氫氧化鎂等金屬氫氧化物(包括水合物)、氧化鋁、鋁酸鋅等鋁化合物、硫酸鋇、黏土、高嶺土、滑石、煅燒黏土、煅燒高嶺土、煅燒滑石、雲母、E-玻璃、A-玻璃、NE-玻璃、NER-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、M-玻璃G20、玻璃短纖維(包括E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等玻璃微粉末類。)、中空玻璃、球狀玻璃等無機系之填充材，此外，苯乙烯型、丁二烯型、丙烯酸型等橡膠粉末、核殼型之橡膠粉末、聚矽氧樹脂粉末、聚矽氧橡膠粉末、聚矽氧複合粉末等有機系之填充材等。

本實施形態中，無機填充材較理想，含有選自由二氧化矽、氫氧化鋁、氮化鋁、氮化硼、鎂橄欖石、氧化鈦、鈦酸鋇、鈦酸鋇、及鈦酸鈣構成之群組中之1種以上更佳，考量低介電特性(Dk及/或Df)之觀點，含有選自由二氧化矽、及氫氧化鋁構成之群組中之1種以上更佳，含有二氧化矽又更佳。藉由使用該等無

機填充材，樹脂組成物之硬化物之耐熱性、低介電特性(Dk及/或Df)、熱膨脹特性、尺寸安定性、阻燃性等特性更為提升。

#### 【0246】

本實施形態之樹脂組成物中，填充材(D)之含量可因應所望特性而適當設定，不特別限定，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為10質量份以上較佳，20質量份以上更佳，40質量份以上更佳，60質量份以上又更佳，80質量份以上更理想。藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之耐熱性、低熱膨脹性、低介電損耗正切性有更提升的傾向。又，填充材(D)之含量之上限值，相對於樹脂固體成分100質量份為1000質量份以下較佳，500質量份以下更佳，300質量份以下更佳，250質量份以下又更佳，200質量份以下、120質量份以下亦可。藉由為前述上限值以下，樹脂組成物之成形性有更提升的傾向。

本實施形態之樹脂組成物中，理想實施形態之一例，例如填充材(D)之含量為溶劑以外之成分之30質量%~90質量%之態樣。

本實施形態之樹脂組成物可僅含有1種填充材(D)，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

#### 【0247】

本實施形態之樹脂組成物中，使用填充材(D)，尤其無機填充材時，亦可更含有矽烷偶聯劑。藉由含有矽烷偶聯劑，填充材(D)之分散性、樹脂成分與填充材(D)及後述基材之黏接強度有更提升的傾向。

矽烷偶聯劑不特別限定，可列舉一般無機物之表面處理使用之矽烷偶聯劑，例如胺基矽烷系化合物(例如： $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- $\beta$ -(胺基乙基)- $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷等)、環氧矽烷系化合物(例如： $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等)、乙烯基矽烷系化合物(例如：乙烯基三甲氧基矽烷等)、苯乙烯基矽烷系化合物、丙烯酸基矽烷系化合物(例如： $\gamma$ -丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷

等)、陽離子性矽烷系化合物(例如:N- $\beta$ -(N-乙基苄胺基乙基)- $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽等)、苯基矽烷系化合物等。矽烷偶聯劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

矽烷偶聯劑之含量不特別限定,相對於樹脂固體成分100質量份為0.1~5.0質量份亦可。

#### 【0248】

<具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物>

本實施形態之樹脂組成物中,為了提高熱固性及由於活性能量射線所獲致之硬化性(例如由紫外線獲致之光硬化性等),亦可併用具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物。本實施形態使用之具有乙烯性不飽和基之寡聚物或單體若為1分子中具有1個以上之乙烯性不飽和基之寡聚物或單體,則不特別限定,例如:具有乙基、異丙基、烯丙基、(甲基)丙烯基等之單體或寡聚物,具有乙基之單體或寡聚物為較佳。

又,本說明書中,將屬於具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物且屬於聚苯醚化合物(B)之化合物,作為聚苯醚化合物(B)。

#### 【0249】

更具體而言,具有乙烯性不飽和基之單體,例如分子量未達1,000且分子內含有1個含有乙烯性不飽和鍵之有機基之化合物(F1)(化合物(F1))。

構成前述含有乙烯性不飽和鍵之有機基之乙烯性不飽和鍵,不包括作為芳香環之一部分而含有的乙烯性不飽和鍵。另一方面,包括作為非芳香環之一部分而含有之乙烯性不飽和鍵。作為非芳香環之一部分而含有之乙烯性不飽和鍵之例,例如分子中之環己烯基等。又,尚包括直鏈或分支鏈之有機基之末端以外之部分,亦即,直鏈或分支鏈中含有的乙烯性不飽和鍵。

前述含有乙烯性不飽和鍵之有機基，宜為選自由乙烯基、異丙烯基、烯丙基、丙烯醯基、及甲基丙烯酸基構成之群組中之一者更佳，乙烯基又更佳。

又，本說明書中，將屬於具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物且也屬於矽烷偶聯劑之化合物，作為矽烷偶聯劑。

#### 【0250】

本實施形態使用之化合物(F1)又宜僅以選自碳原子、氫原子、氧原子、氮原子、及矽原子中之原子構成較佳，僅以選自碳原子、氫原子、氧原子、及矽原子中之原子構成更佳，僅以選自碳原子、氫原子、氧原子、及氧原子中之原子構成又更佳。

本實施形態使用之化合物(F1)也可具有也可不具有極性基。本實施形態使用之化合物(F1)，宜不具有極性基較佳。極性基，例如胺基、羧基、羥基、硝基。

#### 【0251】

本實施形態中，化合物(F1)之分子量為70以上較佳，80以上更佳，90以上又更佳。藉由為前述下限值以上，有能抑制化合物(F1)從本實施形態之樹脂組成物、其硬化物等揮發之傾向。前述化合物(F1)之分子量之上限為500以下較佳，400以下更佳，300以下更佳，200以下又更佳，150以下亦可。藉由為前述上限值以下，和其他樹脂成分之反應性提高之效果有更提升的傾向。

本實施形態之樹脂組成物含有2種以上化合物(F1)時，化合物(F1)之平均分子量值宜在上述範圍中含有較佳，各化合物之分子量在上述理想範圍中含有更佳。

#### 【0252】

本實施形態中，化合物(F1)之沸點為110°C以上較佳，115°C以上更佳，120°C以上又更佳。藉由為前述下限值以上，使樹脂組成物熱硬化時之化合物(F1)之揮發受抑制，能夠使其他硬化性化合物(C)與化合物(F1)反應。前述化合物(F1)之沸

點為300°C以下較佳，250°C以下更佳，200°C以下又更佳。藉由為前述上限值以下，能不易成為殘留溶劑殘留於硬化物中。

本實施形態之樹脂組成物含有2種以上化合物(F1)時，只要沸點之平均值落入上述範圍即可，但各化合物之沸點宜在上述理想範圍中含有較佳。

【0253】

化合物(F1)，例如：以(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物(較佳為苯乙烯系化合物)、含異丙烯基之化合物、飽和脂肪酸乙烯酯化合物、氰化乙烯基化合物、乙烯性不飽和羧酸、乙烯性不飽和羧酸酐、乙烯性不飽和二羧酸單烷酯、乙烯性不飽和羧醯胺、馬來酸酐、富馬酸、衣康酸、及檸康酸為基礎的不飽和聚酯化合物；含有丙烯醯基或甲基丙烯醯基之不飽和環氧(甲基)丙烯酸酯化合物；含有乙烯基或(甲基)烯丙基之不飽和環氧化合物、胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物、聚醚(甲基)丙烯酸酯化合物、多元醇(甲基)丙烯酸酯化合物、醇酸丙烯酸酯化合物、聚酯丙烯酸酯化合物、螺縮醛丙烯酸酯化合物、鄰苯二甲酸二烯丙酯化合物、二烯丙基四溴鄰苯二甲酸酯化合物、二乙二醇雙烯丙基碳酸酯及聚乙烯多元硫醇等，為選自由(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物、及飽和脂肪酸乙烯酯化合物構成之群組中之至少1種較理想，芳香族乙烯基化合物更理想。

化合物(F1)之具體例，例如甲基苯乙烯(例如：4-甲基苯乙烯)、乙基乙烯基苯、二乙基4-乙烯基苄基膦酸酯、4-乙烯基苄基環氧丙醚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等。又，化合物(F1)之具體例，可參照日本特開2019-194312號公報之段落0046及段落0049之記載，其內容係納入本說明書中。

【0254】

另一方面，本實施形態之樹脂組成物中，為了使低介電常數性及低介電損耗正切性提升，含有苯乙烯寡聚物(F2)亦為理想。本實施形態之苯乙烯寡聚物

(F2)，宜為將苯乙烯與選自由上述苯乙烯衍生物、乙烯基甲苯構成之群組中之至少1種聚合而成較佳。苯乙烯寡聚物(F2)之數量平均分子量為178以上較佳，又，1600以下較佳。又，苯乙烯寡聚物(F2)，宜為平均之芳香環數為2~14、芳香環數之2~14之總量為50質量%以上、沸點300°C以上之無分支結構之化合物較佳。

【0255】

本實施形態中使用的苯乙烯寡聚物(F2)，例如：苯乙烯聚合物、乙烯基甲苯聚合物、 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物、乙烯基甲苯- $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物、苯乙烯- $\alpha$ -苯乙烯聚合物等。苯乙烯聚合物亦可使用市售品，例如：Picolastic A5(Eastman Chemical公司製)、Picolastic A-75(Eastman Chemical公司製)、Piccotex 75(Eastman Chemical公司製)、FTR-8100(三井化學(股)製)、FTR-8120(三井化學(股)製)。又，乙烯基甲苯- $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物可列舉：Piccotex LC(Eastman Chemical公司製)。又， $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物可列舉：Crystalex 3070(Eastman Chemical公司製)、Crystalex 3085(Eastman Chemical 公司 製 )、Crystalex (3100)、Crystalex 5140(Eastman Chemical公司製)、FMR-0100(三井化學(股)製)、FMR-0150(三井化學(股)製)。又，苯乙烯- $\alpha$ -苯乙烯聚合物可列舉：FTR-2120(三井化學(股)製)。這些苯乙烯寡聚物可單獨使用，也可合併使用2種以上。

本實施形態之樹脂組成物中， $\alpha$ -甲基苯乙烯寡聚物由於會良好地熱硬化，有良好的微細配線之填埋性及焊料耐熱性、低相對介電常數、低介電損耗正切優良，故較理想。

【0256】

又，本實施形態之樹脂組成物中，為了使低介電常數性及低介電損耗正切性提升，含有二乙烯基化合物(F3)作為具有乙烯性不飽和基之單體亦可理想。

二乙烯基化合物，為具有2個乙烯基之低分子化合物。藉由乙烯基為2個，會成為程度不過高之良好的交聯密度，結果分子之自由體積增大，因而能夠壓

抑獲得之硬化物之介電損耗正切(Df)為小。再者，據認為因為二乙烯基化合物(F3)，係作為替代樹脂(A)及聚苯醚化合物(B)、及其他樹脂成分(D)之一部分而使用，故具有極性基之成分之含量減少本身也對介電損耗正切(Df)之減低有所貢獻。又，藉由二乙烯基化合物擁有之官能基2個均為乙烯基，樹脂(A)與聚苯醚化合物(B)之反應性變得良好，其結果據認為耐熱性有易提升之傾向。

又，在此之二乙烯基化合物(F3)，係指分子量未達600者，宜為300以下較佳，未達195更佳。又，分子量之下限值為54係實際的。二乙烯基化合物(F3)，例如二乙烯基苯、1-乙炔基-4-[2-(4-乙炔基苯基)乙基]苯(BVPE)、1,3-乙炔基四甲基矽氧烷等。

#### 【0257】

此外，具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物，也宜使用1,3-二異丙烯基苯、及1,4-二異丙烯基苯。

此外，具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物之詳情可參見國際公開第2017/135168號之段落0069~0087之記載、及國際公開第2019/230945號之段落0065~0067，其內容係納入本說明書中。

#### 【0258】

本實施形態之樹脂組成物含有具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物時，其含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為0.5質量份以上較佳，1質量份以上更佳，2質量份以上更佳，3質量份以上又更佳，5質量份以上亦可。藉由為前述下限值以上，獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)有更提升的傾向。又，具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物之含量之上限值，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為30質量份以下較佳，25質量份以下更佳，20質量份以下更佳，15質量份以下又更佳，10質量份以下更理想。藉由為前述

上限值以下，獲得之硬化物之耐熱性有更提升的傾向。又，低介電常數性、低介電損耗正切性及耐藥品性有更提升的傾向。

本實施形態之樹脂組成物，可僅含有1種具有乙烯性不飽和基之單體或寡聚物，也可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

#### 【0259】

##### <阻燃劑>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有阻燃劑。阻燃劑，例如磷系阻燃劑、鹵素系阻燃劑、無機系阻燃劑及聚矽氧系阻燃劑，磷系阻燃劑為較佳。

阻燃劑，可使用公知品，例如：溴化環氧樹脂、溴化聚碳酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙炔、溴化酞醯亞胺、四溴雙酚A、(甲基)丙烯酸五溴苄酯、五溴甲苯、三溴苯酚、六溴苯、十溴二苯基醚、雙-1,2-五溴苯基乙烷、氯化聚苯乙烯、氯化石蠟等鹵素系阻燃劑；紅磷、磷酸三甲酚酯、磷酸三苯酯、磷酸甲酚基二苯酯、磷酸三(二甲苯酯)、磷酸三烷酯、磷酸二烷酯、磷酸參(氯乙酯)、膦氮烯、1,3-伸苯基雙(2,6-二(二甲苯基)磷酸酯)、10-(2,5-二羥基苯基)-10H-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物等磷系阻燃劑；氫氧化鋁、氫氧化鎂、部分軟水鋁石、軟水鋁石、硼酸鋅、三氧化銻等無機系阻燃劑；聚矽氧橡膠、聚矽氧樹脂等聚矽氧系阻燃劑。

本實施形態中，在它們之中，由於1,3-伸苯基雙(2,6-二(二甲苯基)磷酸酯)不會損及獲得之硬化物之低介電特性(Dk及/或Df)，故較理想。

#### 【0260】

本實施形態之樹脂組成物含有阻燃劑時，其含量為相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為1質量份以上較佳，5質量份以上更佳。又，阻燃劑之含量之下限值為30質量份以下較佳，25質量份以下更佳。

阻燃劑可單獨使用1種或組合使用2種以上。使用2種以上時，合計量為上述範圍。

#### 【0261】

##### <活性酯化合物>

本實施形態之樹脂組成物亦可含有活性酯化合物。活性酯化合物不特別限定，例如可參見國際公開第2021/172317號之段落0064~0066之記載，其內容係納入本說明書中。

#### 【0262】

本實施形態之樹脂組成物含有活性酯化合物時，相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，1質量份以上較佳，又，90質量份以下較佳。

本實施形態中之樹脂組成物可僅含有1種活性酯化合物，亦可含有2種以上。含有2種以上時，合計量成為上述範圍較佳。

又，本實施形態中之樹脂組成物，亦可為實質上不含有活性酯化合物之構成。實質上不含有，係指活性酯化合物之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，未達1質量份，未達0.1質量份較佳，未達0.01質量份又更佳。

#### 【0263】

##### <分散劑>

本實施形態之樹脂組成物也可含有分散劑。分散劑可理想地使用通常在塗料用途中所使用者，其種類並無特別限制。分散劑較佳為使用共聚物系之濕潤分散劑、含有氟之氟系分散劑。

分散劑之具體例，例如BYK Chemie Japan(股)製之DISPERBYK(註冊商標)-110、111、161、180、2009、2152、2155、BYK(註冊商標)-W996、W9010、W903、W940、NEOS公司(股)製之Ftergent、三菱鉛筆(股)公司製MPT等。

#### 【0264】

本實施形態之樹脂組成物含有分散劑時，其含量之下限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為0.01質量份以上較佳，0.1質量份以上更佳，0.3質量份以上亦可。又，分散劑之含量之上限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為10質量份以下較佳，5質量份以下更佳，3質量份以下又更佳。

分散劑可單獨使用1種或可將2種以上組合使用。使用2種以上時，合計量成為上述範圍。

## 【0265】

### <硬化促進劑>

本實施形態之樹脂組成物亦可更含有硬化促進劑。硬化促進劑不特別限定，例如：2-乙基-4-甲基咪唑、三苯基咪唑等咪唑類；過氧化苯甲醯、雙(1-甲基-1-苯基乙基)過氧化物、二第三丁基過氧化物、過氧化月桂醯、過氧化乙醯、對氯過氧化苯甲醯、二第三丁基二過苯二甲酸酯、 $\alpha,\alpha'$ -二(第三丁基過氧化)二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(第三丁基過氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧化)己-3-炔等有機過氧化物；偶氮雙腈(例如：偶氮雙異丁腈)等偶氮化合物；N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、2-N-乙基苯胺基乙醇、三正丁胺、吡啶、喹啉、N-甲基咪啉、三乙醇胺、三乙二胺、四甲基丁烷二胺、N-甲基哌啶等三級胺類；苯酚、二甲酚、甲酚、間苯二酚、兒茶酚等苯酚類；2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等高溫分解型自由基發生劑；環烷酸鉛、硬脂酸鉛、環烷酸鋅、辛酸鋅、辛酸錳、油酸錫、蘋果酸二丁基錫、環烷酸錳、環烷酸鈷、乙醯基丙酮鐵等有機金屬鹽；此等有機金屬鹽溶於苯酚、雙酚等含羥基之化合物而成者；氯化錫、氯化鋅、氯化鋁等無機金屬鹽；二辛基氧化錫、其他之烷基錫、烷基氧化錫等有機錫化合物等。

硬化促進劑，宜為選自由咪唑類、有機過氧化物、及有機金屬鹽構成之群組中之至少1種較理想，選自由咪唑類及有機金屬鹽構成之群組中之至少1種更理想。

又，本實施形態中，亦可為實質上不含有有機過氧化物、偶氮化合物等聚合起始劑之構成。實質上不含有，係指聚合起始劑之含量相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，未達0.1質量份，未達0.01質量份較佳，未達0.001質量份更佳。

【0266】

本實施形態之樹脂組成物含有硬化促進劑時，其含量之下限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為0.005質量份以上較佳，0.01質量份以上更佳，0.1質量份以上又更佳。又，硬化促進劑之含量之上限值相對於樹脂組成物中之樹脂固體成分100質量份，為10質量份以下較佳，5質量份以下更佳，2質量份以下又更佳。

硬化促進劑可單獨使用1種或可將2種以上組合使用。使用2種以上時，合計量成為上述範圍。

【0267】

<溶劑>

本實施形態之樹脂組成物也可含有溶劑，宜含有有機溶劑。含有溶劑時，本實施形態之樹脂組成物宜為上述各種樹脂固體成分中之至少一部分且宜為全部會溶解於溶劑或相容於溶劑之形態(溶液或清漆)。溶劑若為可將上述各種樹脂固體成分中之至少一部分且宜為全部進行溶解或可相容之極性有機溶劑或無極性有機溶劑，則無特別限制，極性有機溶劑可列舉例如：酮類(例如丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮等)、賽璐蘇類(例如丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等)、酯類(例如乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異戊酯、乳酸乙酯、

甲氧基丙酸甲酯、羥基異丁酸甲酯等)、醯胺類(例如二甲氧基乙醯胺、二甲基甲醯胺類等)，無極性有機溶劑可列舉：芳香族烴(例如甲苯、二甲苯等)。

溶劑可單獨使用1種或可將2種以上組合使用。使用2種以上時，合計量為成為上述範圍。

#### 【0268】

##### <其他成分>

本實施形態之樹脂組成物除了含有上述成分之外，也可含有上述以外的熱塑性樹脂及其寡聚物等各種高分子化合物、各種添加劑。添加劑可列舉：紫外線吸收劑、抗氧化劑、光聚合起始劑、螢光增白劑、光敏劑、染料、顏料、增黏劑、流動調整劑、潤滑劑、消泡劑、整平劑、亮光劑、聚合抑制劑等。這些添加劑可單獨使用1種或組合使用2種以上。

又，本實施形態之樹脂組成物，亦可為實質上不含有聚合抑制劑之構成。實質上不含有，係指樹脂組成物不含有聚合抑制劑，或是樹脂組成物中之聚合抑制劑之含量相對於樹脂固體成分100質量份，例如：未達0.008質量份，0.007質量份以下較佳，0.001質量份以下更佳，0.0001質量份以下又更理想。

#### 【0269】

##### <用途>

本實施形態之樹脂組成物能製成硬化物來使用。具體而言，本實施形態之樹脂組成物作為具有低介電特性(Dk及/或Df)之材料，可理想地使用作為印刷配線板之絕緣層、半導體封裝體用材料等，並可理想地使用作為電子材料用樹脂組成物。本實施形態之樹脂組成物可理想地使用作為預浸體、使用預浸體之覆金屬箔疊層板、樹脂複合片、及印刷配線板用之材料。

#### 【0270】

本實施形態之樹脂組成物可使用作為成為印刷配線板之絕緣層的預浸體、樹脂複合片等之層狀(包含薄膜狀、片狀等之概念)材料，製成該層狀之材料時，其厚度宜為 $5\mu\text{m}$ 以上，為 $10\mu\text{m}$ 以上更佳。厚度之上限值宜為 $200\mu\text{m}$ 以下，為 $180\mu\text{m}$ 以下更佳。另外，上述層狀之材料的厚度，例如在使本實施形態之樹脂組成物含浸於玻璃布等時，係指包含玻璃布之厚度。

由本實施形態之樹脂組成物形成的材料，可用於進行曝光顯影並形成圖案之用途，也可用於不進行曝光顯影之用途。尤其適於不進行曝光顯影之用途。

### 【0271】

#### <<預浸體>>

本實施形態之預浸體係由基材(預浸體基材)及本實施形態之樹脂組成物形成。本實施形態之預浸體例如可藉由將本實施形態之樹脂組成物使用(例如含浸及/或塗佈)於基材後，利用加熱(例如以 $120\sim 220^{\circ}\text{C}$ 使其乾燥 $2\sim 15$ 分鐘之方法等)使其半硬化來獲得。此時，樹脂組成物對於基材之附著量，亦即樹脂組成物量(包含填充材(D))相對於半硬化後之預浸體的總量宜為 $20\sim 99$ 質量%之範圍，為 $20\sim 80$ 質量%之範圍更佳。

### 【0272】

基材若為各種印刷配線板材料所使用的基材，則無特別限制。基材之材質可列舉例如：玻璃纖維(例如：E-玻璃、D-玻璃、L-玻璃、S-玻璃、T-玻璃、Q-玻璃、UN-玻璃、NE-玻璃、NER-玻璃、球狀玻璃等)、玻璃以外之無機纖維(例如：石英等)、有機纖維(例如：聚醯亞胺、聚醯胺、聚酯、液晶聚酯、聚四氟乙烯等)。基材之形態不特別限定，例如織布、不織布、粗紗、切股氈、表面氈等。這些基材可單獨使用，也可合併使用2種以上。這些基材之中，考慮尺寸安定性之觀點，宜為已施以超開纖處理、填孔處理之織布，考慮強度及低吸水性之觀點，宜為基材之厚度 $200\mu\text{m}$ 以下、質量 $250\text{g}/\text{m}^2$ 以下之玻璃纖維，考慮吸濕耐熱

性之觀點，宜為利用環氧矽烷、胺基矽烷等矽烷偶聯劑等進行表面處理後之玻璃織布。考慮電特性之觀點，為由L-玻璃、NE-玻璃、NER-玻璃、Q-玻璃等展現低介電特性(Dk及/或Df)之玻璃纖維構成的低介電玻璃布更佳。

低相對介電常數性之基材，例如：相對介電常數5.0以下(較佳為3.0~4.9)之基材。低介電損耗正切性之基材，例如：介電損耗正切為0.006以下(較佳為0.001~0.005)之基材。相對介電常數及介電損耗正切，係利用擾動法空腔諧振器於頻率10GHz測定之值。

### 【0273】

#### <<覆金屬箔疊層板>>

本實施形態之覆金屬箔疊層板含有由本實施形態之預浸體形成之至少1層、及配置於由前述預浸體形成之層的單面或雙面之金屬箔。本實施形態之覆金屬箔疊層板之製作方法可列舉例如配置至少1片(宜為重疊2片以上)之本實施形態之預浸體，並於其單面或雙面配置金屬箔後進行疊層成形之方法。更詳細而言，可藉由在預浸體之單面或雙面配置銅、鋁等金屬箔並進行疊層成形來製作。預浸體的片數宜為1~10片，為2~10片更佳，為2~9片再更佳。金屬箔若為印刷配線板用材料所使用者。則無特別限制，可列舉例如：壓延銅箔、電解銅箔等銅箔。金屬箔(宜為銅箔)之厚度並無特別限制，也可為約1.5~70 $\mu\text{m}$ 。又，使用銅箔作為金屬箔時，銅箔宜調整為依循JIS B0601：2013進行測定之銅箔表面的粗糙度Rz為0.2~4.0 $\mu\text{m}$ 。藉由將銅箔表面的粗糙度Rz調整為0.2 $\mu\text{m}$ 以上，會有銅箔表面之粗糙度成為適當的大小，且更為改善銅箔剝離強度的傾向。另一方面，藉由將銅箔表面的粗糙度Rz調整為4.0 $\mu\text{m}$ 以下，會有銅箔表面之粗糙度成為適當的大小，且導體損失更減小的傾向。銅箔表面的粗糙度Rz，考慮剝離強度提升之觀點，為0.5 $\mu\text{m}$ 以上更佳，為0.6 $\mu\text{m}$ 以上再更佳，為0.7 $\mu\text{m}$ 以上特佳，又，考量

減小導體損失的觀點，為 $3.5\mu\text{m}$ 以下更佳，為 $3.0\mu\text{m}$ 以下再更佳，為 $2.0\mu\text{m}$ 以下更佳。

#### 【0274】

疊層成形的方法可列舉成形印刷配線板用疊層板及多層板時通常使用的方法，更詳細可列舉使用多層壓製機、多層真空壓製機、連續成形機、高溫高壓 (autoclave) 成形機等，以溫度約 $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間約 $100\sim 300$ 分鐘、面壓約 $20\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 進行疊層成形之方法。又，也可藉由將本實施形態之預浸體和另外製作的內層用之配線板組合並進行疊層成形來製成多層板。多層板之製造方法例如可藉由在本實施形態之預浸體1片之雙面配置約 $35\mu\text{m}$ 之銅箔，利用上述成形方法進行疊層形成後，形成內層電路，對該電路施以黑化處理來形成內層電路板，其後，將該內層電路板及本實施形態之預浸體交替逐片配置，再於最外層配置銅箔，並利用上述條件宜在真空下進行疊層成形來製作多層板。本實施形態之覆金屬箔疊層板可理想地使用作為印刷配線板。

#### 【0275】

如上，使用本實施形態之樹脂組成物(由特定成分之組合構成之樹脂組成物)獲得之電子材料用樹脂組成物，可成為具有樹脂組成物之成形性、其硬化物之低介電特性(Dk及/或Df，尤其低介電損耗正切性)、以及低相對介電常數、耐破裂性、硬化物之外觀、低熱膨脹性、吸濕耐熱性優異之特性者。

#### 【0276】

##### <<印刷配線板>>

本實施形態之印刷配線板係含有絕緣層、及配置於前述絕緣層之表面的導體層之印刷配線板，且前述絕緣層含有由本實施形態之樹脂組成物形成之層及由本實施形態之預浸體形成之層中之至少一者。如此的印刷配線板可依循常用方法來製造，其製造方法並無特別限制。以下例示印刷配線板之製造方法之一

例。首先，準備上述覆銅箔疊層板等覆金屬箔疊層板。然後，對覆金屬箔疊層板之表面施以蝕刻處理來實施內層電路之形成，並製作內層基板。對該內層基板之內層電路表面因應需要而實施用以提高黏接強度之表面處理，然後於其內層電路表面重疊所需片數之上述預浸體，再於其外側疊層外層電路用之金屬箔，再進行加熱加壓而成形為一體。以此方式製造在內層電路與外層電路用的金屬箔之間形成有由基材及樹脂組成物之硬化物構成的絕緣層之多層疊層板。然後，對該多層之疊層板施以通孔、導孔用之開孔加工後，於該孔之壁面形成使內層電路與外層電路用之金屬箔導通之鍍敷金屬皮膜，再對外層電路用之金屬箔施以蝕刻處理來形成外層電路，藉此製造印刷配線板。

#### 【0277】

上述製造例獲得的印刷配線板係具有絕緣層、及形成於該絕緣層之表面的導體層，且絕緣層係成為包含上述本實施形態之樹脂組成物及/或其硬化物之構成。亦即，上述本實施形態之預浸體(例如由基材及含浸或塗佈於其之本實施形態之樹脂組成物形成的預浸體)、上述由本實施形態之覆金屬箔疊層板的樹脂組成物形成的層，會成為本實施形態之絕緣層。

又，本實施形態亦關於含有前述印刷配線板之半導體裝置。半導體裝置的詳細內容可參酌日本特開2021-021027號公報之段落0200~0202之記載，並將這些內容納入本說明書中。

#### 【0278】

又，以本實施形態之樹脂組成物的硬化物形成之絕緣層，宜將該絕緣層之粗糙化處理後的表面粗糙度減小。具體而言，粗糙化處理後之絕緣層的表面之算術平均粗糙度Ra宜為200nm以下，為150nm以下更佳，為100nm以下特佳。算術平均粗糙度Ra之下限值並無特別限制，例如可為10nm以上。絕緣層的表面之

算術平均粗糙度Ra的測定係使用非接觸型表面粗糙度計，以VSI模式，使用50倍透鏡進行測定來求得。

非接觸型表面粗糙度計使用Veeco Instruments公司製WYKONT3300。

#### 【0279】

<<樹脂複合片>>

本實施形態之樹脂複合片含有支持體、及配置於前述支持體的表面之由本實施形態之樹脂組成物形成之層。樹脂複合片可使用作為堆積用薄膜或乾式薄膜阻焊劑。樹脂複合片之製造方法並無特別限制，可列舉例如藉由將上述本實施形態之樹脂組成物溶解於溶劑而成的溶液塗佈(塗覆)於支持體並進行乾燥來獲得樹脂複合片之方法。

#### 【0280】

在此使用的支持體可列舉例如：聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、乙烯四氟乙烯共聚物薄膜、以及於這些薄膜的表面塗佈脫模劑而成的脫模薄膜、聚醯亞胺薄膜等有機系之薄膜基材、銅箔、鋁箔等導體箔、玻璃板、SUS(Steel Use Stainless)板、FRP(Fiber-Reinforced Plastics)等板狀者，並無特別限制。

#### 【0281】

塗佈方法(塗覆方法)可列舉例如將使本實施形態之樹脂組成物溶解於溶劑而成的溶液，以塗佈棒、模塗機、刮刀、貝克塗敷機(Baker applicator)等塗佈於支持體上之方法。又，也可藉由在乾燥後，從由支持體及樹脂組成物疊層而成的樹脂複合片將支持體剝離或進行蝕刻來製成單層片。另外，也可藉由將使上述本實施形態之樹脂組成物溶解於溶劑而成的溶液，供給於具有片狀之模槽的模具內並進行乾燥等而形成片狀，而不使用支持體來獲得單層片。

#### 【0282】

另外，製作本實施形態之單層片或樹脂複合片時，去除溶劑時的乾燥條件並無特別限制，低溫的話，溶劑容易殘留在樹脂組成物中，高溫的話，樹脂組成物之硬化會進行，故宜為以20°C~200°C之溫度乾燥1~90分鐘。又，單層片或樹脂複合片可在僅將溶劑乾燥之未硬化的狀態下使用，也可因應需要製成半硬化(B階化)之狀態來使用。此外，本實施形態之單層片或樹脂複合片中的樹脂層之厚度，可利用塗佈(塗覆)時所使用的本實施形態之樹脂組成物之溶液的濃度及塗佈厚度來調整，並無特別限制，一般而言，塗佈厚度厚的話，乾燥時溶劑容易殘留，故宜為0.1~500 $\mu\text{m}$ 。

#### [實施例]

##### 【0283】

以下舉實施例更具體地說明本發明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容、處理程序等，只要不悖離本發明之概念，則可適當地變更。因此，本發明之範圍並不限於如下所示之具體例。

實施例使用的測定設備等因停產等而不易取得時，可使用其它具有同等性能之設備進行測定。

##### 【0284】

#### <重量平均分子量及數量平均分子量之測定>

樹脂(T)、羥基樹脂、及苯乙烯樹脂之重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)之重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)係利用凝膠滲透層析(GPC)法進行測定。使用送液泵(島津製作所公司製，LC-20AD)、差示折射率檢測器(島津製作所公司製，RID-10A)、GPC管柱(昭和電工公司製，GPC KF-801、802、803、804)，溶劑使用四氫呋喃，流量1.0mL/分鐘，管柱溫度40°C，並使用單分散聚苯乙烯所為之檢量線來實施。

##### 【0285】



<羥基樹脂(A)之合成>

於已安裝攪拌裝置、溫度計、冷卻管的反應器中裝入樹脂(T-A)100g、甲苯400g、2,6-二甲酚100g、活性白土10g，邊攪拌邊加熱內溫到70°C。於內溫70°C再反應5小時。放冷後，利用過濾去除活性白土，以1M氫氧化鈉水溶液洗淨2次，並將殘存的2,6-二甲酚。重複以純水洗淨直到pH成為中性，之後於加熱減壓下將溶劑餾去，以獲得固體樹脂。

獲得之式(T-OH)表示之樹脂(羥基樹脂(A))之Mw為1604，Mn為1090，Mw/Mn為1.47，式(Tx-OH)中，n+o+p為4.3，OH當量為571g/eq.。

Mn及Mw係依上述方法測定，重複單元數係從Mn之值算出。

【0288】

羥基樹脂之OH當量(羥基當量)，係依以下之方法測定(針對以下之實施例、比較例亦同)。

羥基當量，係於羥基樹脂添加10體積%之乙酸酐之吡啶溶液，於100°C之油浴使羥基樹脂和乙酸酐反應，然後加水，使未反應之乙酸酐和水反應後，以氫氧化鈉滴定，求得系統內的乙酸量，並藉由計算將求出之獲得之乙酸酐與羥基樹脂之反應量，作為每1莫耳羥基之羥基樹脂之質量。

【0289】

<苯乙烯樹脂(A)之合成>

於具備攪拌裝置、溫度計、及回流管之反應器中，投入上述獲得之羥基樹脂(A)100g、甲苯400g、乙 烯基 苺 基 氯 (AGCSeimichemical(股)公司製，「CMS-14」)29.40g(0.193mol)、四丁基溴化銨(富士軟片和光純藥公司製)22.58g(0.07mol)、純水66.0g、25質量%之NaOH水溶液84.1g，於反應溫度70°C攪拌。進行5小時攪拌後，將有機層先以1M之鹽酸水溶液、然後再以純水予以洗淨直到pH成為7。將獲得之溶液濃縮，滴加在甲醇中，進行固體化，去除含有氯

原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)，並利用過濾將固體回收、真空乾燥，獲得固體樹脂。

獲得之式(T-St)表示之樹脂(苯乙烯樹脂(A))之 $M_w$ 為1800， $M_n$ 為1320， $M_w/M_n$ 為1.36，式(Tx-St)中， $n+o+p$ 為4.3，OH當量為25500g/eq.，總氯及總溴之合計量為250質量ppm。

$M_n$ 及 $M_w$ 係依上述方法測定。重複單元數係從 $M_n$ 之值算出。

### 【0290】

苯乙烯樹脂之總氯原子濃度(總氯)及總溴原子濃度(總溴)，係使用附燃燒裝置之離子層析(燃燒、吸收部裝置：三菱化學分析製AQF-2100H、離子層析裝置：Dionex Integrion CT(Thermo Fisher SCIENTIFIC製))測定(針對以下之實施例、比較例亦同)。

又，本反應系未添加明示的材料以外的材料(針對以下之實施例及比較例亦同)。

### 【0291】

苯乙烯樹脂的OH當量(羥基當量)[g/eq.]，係依以下之方法測定(針對以下之實施例、比較例亦同)。

秤量苯乙烯樹脂的粉體並記錄質量。將此粉體裝入量瓶後，以二氯甲烷定容到預定量，以製備測定用之樣本液(測定樣本)。將此樣本液裝入測定用槽，安置在紅外分光光度計(FT/IR-4600、日本分光(股)公司製)。

進行樣本液之紅外分光測定，紀錄 $3600\text{cm}^{-1}$ 附近之光譜之峰部面積。從其面積值及檢量線，求出羥基濃度[mol/L]作為測定值。

然後以下式算出羥基當量。

羥基當量[g/eq.] = 測定樣本中之粉體質量[g]/羥基濃度[mol/L] × 測定樣本液量[L]

**【0292】**

<物性>

**【0293】**

<<厚度1.0mm之硬化板之試驗片之製造>>

將獲得之苯乙烯樹脂粉體 4.5g 裝填在不銹鋼製之模具 100mm×30mm×1.0mm高之框內，安置於真空壓製機(北川精機(股)公司製)，於 200°C保持1.5小時，以面壓1.9MPa壓製，製造硬化板。

使用獲得之硬化板，進行玻璃轉移溫度、相對介電常數(Dk)、介電損耗正切(Df)之評價。評價結果示於表1。

**【0294】**

<<測定方法及評價方法>>

(1)玻璃轉移溫度

玻璃轉移溫度係針對將前述硬化板縮小尺寸至12.7mm×30mm之樣本，使用動態黏彈性測定裝置，依據JIS C6481 5.17.2，以DMA(動態機械分析：Dynamic Mechanical Analysis)彎曲法測定，定義獲得之損失彈性模數之峰部溫度為玻璃轉移溫度。單位以°C表示。

動態黏彈性測定裝置使用DMA Q800、TA INSTRUMENT(股)公司製。

**【0295】**

(2)相對介電常數(Dk)及介電損耗正切(Df)

將前述硬化板縮小尺寸至寬1.0mm後，以120°C乾燥60分鐘後，使用擾動法空腔諧振器，測定10GHz時的乾燥後之相對介電常數(Dk)及介電損耗正切(Df)。測定溫度設為23°C。

擾動法空腔諧振器係使用安捷倫 (Agilent Technologies) 公司製，Agilent8722ES。

## 【0296】

## 實施例2

## &lt;樹脂(T-B)之合成&gt;

於已安裝溫度計、冷卻管之燒瓶中裝入甲苯520g、活性白土0.75g、1,3-二異丙烯基苯(東京化成公司製)150g、攪拌子，邊攪拌邊加熱直到內溫50°C。之後費時5小時緩慢加熱到內溫70°C，於內溫70°C再反應1小時。放冷後，利用過濾去除活性白土，於加熱減壓下將溶劑餾去，以獲得129g之固體樹脂。

獲得之式(T)表示之樹脂(樹脂(T-B))之Mw為1193，Mn為693，Mw/Mn為1.72，式(Tx)中，參數 $\alpha$ 為0.63，參數 $\beta$ 為1.07， $n+o+p$ 為3.4。又，利用GPC分析確認了殘存單體為1質量%以下。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

## 【0297】

## &lt;羥基樹脂(B)之合成&gt;

實施例1之<羥基樹脂(A)之合成>中，樹脂(T-A)變更為樹脂(T-B)，反應溫度變更為110°C，除此以外同樣進行，獲得羥基樹脂(B)。

獲得之式(T-OH)表示之樹脂(羥基樹脂(B))之Mw為1730，Mn為1290，Mw/Mn為1.34，式(Tx-OH)中，參數 $\alpha$ 為0.92， $n+o+p$ 為5.6，OH當量為671g/eq。

## 【0298】

## &lt;苯乙烯樹脂(B)之合成&gt;

於具備攪拌裝置、溫度計、及回流管之反應器中，投入上述獲得之羥基樹脂(B)為100g、甲苯400g、乙烯基苄基氯(AGCSeimichemical(股)公司製，「CMS-14」)25.02g(0.164mol)、四丁基溴化銨(富士軟片和光純藥公司製)19.22g(0.06mol)、純水56.2g、25質量%之NaOH水溶液71.5g，於反應溫度70°C攪拌。攪拌5小時後，將有機層先以1M之鹽酸水溶液、然後再以純水予以洗淨直

到pH成為7。將獲得之溶液濃縮，滴加到甲醇中並進行固體化，去除含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)，利用過濾將固體回收，真空乾燥而獲得固體樹脂。

獲得之式(T-St)表示之樹脂(苯乙烯樹脂(B))之Mw為2060，Mn為1520，Mw/Mn為1.36，式(Tx-St)中， $n + o + p$ 為5.6，OH當量為72600g/eq.，總氯及總溴之合計量為320質量ppm。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

【0299】

<物性>

和實施例1同樣地評價物性。結果示於表1。

【0300】

實施例3

<羥基樹脂(C)之合成>

實施例1之<羥基樹脂(A)之合成>中，將樹脂(T-A)變更為樹脂(T-B)，除此以外同樣進行，獲得羥基樹脂(C)。

獲得之式(T-OH)表示之樹脂(羥基樹脂(C))之Mw為1551，Mn為1105，Mw/Mn為1.40，式(Tx-OH)中，參數 $\alpha$ 為0.90， $n + o + p$ 為4.4，OH當量為556g/eq.。

【0301】

<苯乙烯樹脂(C)之合成>

於具備攪拌裝置、溫度計、及回流管之反應器中，投入上述獲得之羥基樹脂(C)100g、甲苯400g、乙烯基苄基氯(AGCSeimichemical(股)公司製，「CMS-14」)30.20g(0.198mol)、四丁基溴化銨(富士軟片和光純藥公司製)23.19g(0.07mol)、純水67.8g、25質量%之NaOH水溶液86.3g，於反應溫度70℃攪拌。攪拌5小時後，將有機層先以1M之鹽酸水溶液、然後再以純水洗淨直到pH

成為7。將獲得之溶液濃縮，滴加到甲醇中並進行固體化，將含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)除去，利用過濾將固體回收，並進行真空乾燥而獲得固體樹脂。

獲得之式(T-St)表示之樹脂(苯乙烯樹脂(C))之Mw為1820，Mn為1330，Mw/Mn為1.37，式(Tx-St)中，參數 $\alpha$ 為0.90， $n+o+p$ 為4.4，OH當量為84600g/eq.，總氯及總溴之合計量為200質量ppm。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

【0302】

<物性>

和實施例1同樣地評價物性。將結果示於表1。

【0303】

實施例4

<羥基樹脂(D)之合成>

在實施例1之<羥基樹脂(A)之合成>中，將樹脂(T-A)變更為樹脂(T-B)，反應溶劑之甲苯變更為氯苯，反應溫度變更為130℃，除此以外係同樣地進行，獲得羥基樹脂(D)。

獲得之式(T-OH)表示之樹脂(羥基樹脂(D))之Mw為1945，Mn為1368，Mw/Mn為1.42，式(Tx-OH)中，參數 $\alpha$ 為0.90， $n+o+p$ 為6.1，OH當量為690g/eq.。

【0304】

<苯乙烯樹脂(D)之合成>

於具備攪拌裝置、溫度計、及回流管之反應器中投入上述獲得之羥基樹脂(D)為100g、甲苯400g、乙 烯 基 苄 基 氯 (AGCSeimichemical(股)公司製，「CMS-14」)24.33g(0.159mol)、四丁基溴化銨(富士軟片和光純藥公司製)18.69g(0.06mol)、純水54.7g、25質量%之NaOH水溶液69.6g，於反應溫度70℃

攪拌。攪拌5小時後，將有機層以1M之鹽酸水溶液、然後以純水洗淨直到pH成為7。將獲得之溶液濃縮，滴加到甲醇中並進行固體化，將含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)除去，利用過濾將固體回收，真空乾燥而獲得固體樹脂。

獲得之式(T-St)表示之樹脂(羥基樹脂(D))之Mw為2270，Mn為1600，Mw/Mn為1.42，式(Tx-St)中，參數 $\alpha$ 為0.91， $n+o+p$ 為6.1，OH當量為76200g/eq.，總氯及總溴之合計量為220質量ppm。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

【0305】

<物性>

和實施例1同樣地評價物性。將結果示於表1。

【0306】

實施例5

<樹脂(T-E)之合成>

於已安裝溫度計、冷卻管之三口燒瓶中裝入甲苯520g、活性白土3g、攪拌子，邊攪拌邊加熱內溫到70°C。之後，以內溫不超過80°C之方式，控制滴加速度，滴加1,3-二異丙烯基苯(東京化成公司製)150g。滴加後攪拌直到內溫降至70°C，同樣滴加1,3-二異丙烯基苯(東京化成公司製)150g，滴加結束後使其反應2小時。反應結束時添加甲苯433g，利用過濾將活性白土去除。把濾液於加熱減壓下將溶劑餾去，以獲得231g之固體樹脂。

獲得之式(T)表示之樹脂(樹脂(T-E))之Mw為2674，Mn為1153，Mw/Mn為2.32，式(Tx)中，參數 $\alpha$ 為0.71，參數 $\beta$ 為0.50， $n+o+p$ 為6.3。又，利用GPC分析確認了殘存單體為1質量%以下。

【0307】

## &lt;羥基樹脂(E)之合成&gt;

實施例1之<羥基樹脂(A)之合成>中，樹脂(T-A)變更為樹脂(T-E)，反應溶劑之甲苯變更為氯苯，反應溫度變更為130°C，除此以外係同樣地進行，獲得羥基樹脂(E)。

獲得之式(T-OH)表示之樹脂(羥基樹脂(E))之Mw為2229，Mn為1411，Mw/Mn為1.58，式(Tx-OH)中， $n + o + p$ 為6.4，OH當量為860g/eq.。

## 【0308】

## &lt;苯乙烯樹脂(E)之合成&gt;

於具備攪拌裝置、溫度計、及回流管之反應器中投入上述獲得之羥基樹脂(E)為100g、甲苯400g、乙炔基苄基氯(AGCSeimichemical(股)公司製，「CMS-14」)19.52g(0.128mol)、四丁基溴化銨(富士軟片和光純藥公司製)14.99g(0.05mol)、純水43.9g、25質量%之NaOH水溶液55.8g，於反應溫度70°C攪拌。攪拌5小時後，將有機層先以1M之鹽酸水溶液、然後再以純水洗淨直到pH成為7。將獲得之溶液濃縮，滴加到甲醇中並進行固體化，將含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)除去，利用過濾將固體回收，真空乾燥而獲得固體樹脂。

獲得之式(T-St)表示之樹脂(苯乙烯樹脂(E))之Mw為2360，Mn為1650，Mw/Mn為1.43，式(Tx-St)中， $n + o + p$ 為6.4，OH當量為55600g/eq.，總氯及總溴之合計量為240質量ppm。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

## 【0309】

## &lt;物性&gt;

和實施例1同樣地評價物性。將結果示於表1。

## 【0310】

## 比較例1

## &lt;羥基樹脂(F)之合成&gt;

依日本特開平6-172242號公報之實施例1，如以下方式進行合成。

於附設溫度計、攪拌裝置、回流冷卻裝置之已安裝排水管的2公升4口圓底燒瓶中，投入2,6-二甲酚549.0g(4.5mol)、間雙( $\alpha$ -羥基異丙基)苯291.0g(1.5mol)、甲苯840g、酸性白土(蒙特石(montmorillonite)K10)84g，升溫到110°C，邊將水利用共沸除去邊保持8小時。於加熱減壓下濃縮，並餾去揮發成分後，以甲苯稀釋，利用過濾去除酸性白土。將濾液回收，於加熱減壓下濃縮，獲得樹脂狀固體。

獲得之樹脂(羥基樹脂(F))之 $M_w$ 為920， $M_n$ 為770， $M_w/M_n$ 為1.19，式(Tx-OH)中， $n+o+p$ 為2.3，OH當量為360g/eq.。

$M_n$ 及 $M_w$ 係依上述方法測定。重複單元數係從 $M_n$ 之值算出。

## 【0311】

## &lt;苯乙烯樹脂(F)之合成&gt;

依日本特開平6-172242號公報之實施例3，如以下方式合成。

於附設溫度計、攪拌裝置、回流冷卻裝置、滴加漏斗之2公升4口圓底燒瓶中投入上述獲得之羥基樹脂(F)90.0g(0.25moleq)、二甲基亞碲150ml、四氫呋喃150ml，於40°C使其溶解。加入粉末NaOH10.4g(0.26moleq)、甲基氫醌161mg，於40°C攪拌1小時。保持40°C，費時1小時滴加對氯甲基苯乙烯(商品名 CMS-14、Seimichemical(股)製)39.7g(0.26moleq)，升溫到80°C，保溫14小時。將反應液以甲苯300g稀釋，予以過濾，並在去除鹽後進行水洗，以無水硫酸鈉將有機層乾燥。利用過濾去除鹽，於加熱減壓下濃縮，獲得樹脂狀物。

獲得之樹脂(苯乙烯樹脂(F))之 $M_w$ 為1150， $M_n$ 為995， $M_w/M_n$ 為1.16，式(Tx-St)中， $n+o+p$ 為2.3，OH當量為27200g/eq.，總氯及總溴之合計量為3850質量ppm。

【0312】

<物性>

和實施例1同樣地評價物性。將結果示於表1。

【0313】

比較例2

<苯乙烯樹脂(G)之合成>

將比較例1獲得之苯乙烯樹脂(F)以庚烷溶解，滴加到甲醇中並進行固體化，將含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)除去，利用過濾將固體回收，真空乾燥，獲得固體樹脂(苯乙烯樹脂(G))。

獲得之樹脂(苯乙烯樹脂(G))之Mw為1170，Mn為1005，Mw/Mn為1.16，式(Tx-St)中，n+o+p為2.3，OH當量為27500g/eq.，總氯及總溴之合計量為470質量ppm。

【0314】

<物性>

和實施例1同樣地評價物性。將結果示於表1。

【0315】

[表1]

|       |       | 單位    | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 實施例 4 | 實施例 5 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 樹脂(T) | Mn    |       | 713   | 693   | 693   | 693   | 1153  | -     | -     |
|       | Mw    |       | 1336  | 1193  | 1193  | 1193  | 2674  | -     | -     |
|       | 重複單元數 |       | 3.5   | 3.4   | 3.4   | 3.4   | 6.3   | -     | -     |
|       | Mw/Mn |       | 1.87  | 1.72  | 1.72  | 1.72  | 2.32  | -     | -     |
|       | α     |       | 0.70  | 0.63  | 0.63  | 0.63  | 0.71  | -     | -     |
|       | β     |       | 0.92  | 1.07  | 1.07  | 1.07  | 0.50  | -     | -     |
| 羥基樹脂  | OH 當量 | g/eq. | 571   | 671   | 556   | 690   | 860   | 360   | 360   |
|       | 反應溫度  | °C    | 70°C  | 110°C | 70°C  | 130°C | 130°C | 110°C | 110°C |
|       | 反應溶劑  |       | 甲苯    |       |       | 氯苯    |       | 甲苯    | 甲苯    |

|       |               |       |        |        |        |        |        |        |        |
|-------|---------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|       | Mn            |       | 1090   | 1290   | 1105   | 1368   | 1411   | 770    | 770    |
|       | Mw            |       | 1604   | 1730   | 1551   | 1945   | 2229   | 920    | 920    |
|       | Mw/Mn         |       | 1.47   | 1.34   | 1.40   | 1.42   | 1.58   | 1.19   | 1.19   |
|       | 重複單元數         |       | 4.3    | 5.6    | 4.4    | 6.1    | 6.4    | 2.3    | 2.3    |
|       | 產量            | g     | 125.0  | 119.6  | 124.5  | 118.1  | 117.3  | 142.0  | 142.0  |
| 苯乙烯樹脂 | 種類            |       | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      |
|       | CMS 除去步驟之有無   |       | 有      | 有      | 有      | 有      | 有      | 無      | 有      |
|       | 全 Cl + Br     | ppm   | 250    | 320    | 200    | 220    | 240    | 3850   | 470    |
|       | OH 當量         | g/eq. | 25500  | 72600  | 84600  | 76200  | 55600  | 27200  | 27500  |
|       | Mn            |       | 1320   | 1520   | 1330   | 1600   | 1650   | 995    | 1005   |
|       | Mw            |       | 1800   | 2060   | 1820   | 2270   | 2360   | 1150   | 1170   |
|       | Mw/Mn         |       | 1.36   | 1.36   | 1.37   | 1.42   | 1.43   | 1.16   | 1.16   |
|       | 重複單元數         |       | 4.3    | 5.6    | 4.4    | 6.1    | 6.4    | 2.3    | 2.3    |
|       | 產量            | g     | 108.3  | 106.8  | 108.8  | 105.2  | 102.2  | 120.6  | 107.1  |
|       |               |       |        |        |        |        |        |        |        |
| 物性    | Tg(DMA 彎曲、E") | °C    | 215    | 211    | 216    | 222    | 206    | 212    | 216    |
|       | Dk @ 10GHz    | -     | 2.30   | 2.31   | 2.32   | 2.31   | 2.29   | 2.38   | 2.38   |
|       | Df @ 10GHz    | -     | 0.0020 | 0.0016 | 0.0019 | 0.0015 | 0.0017 | 0.0052 | 0.0032 |

【0316】

圖1揭示實施例3合成之羥基樹脂(C)之NMR圖。圖2揭示實施例3合成之苯乙烯樹脂(C)之NMR圖。圖3揭示實施例3合成之苯乙烯樹脂(C)之GPC圖。

【0317】

實施例6

<羥基樹脂(F)之合成>

於已安裝攪拌裝置、溫度計、冷卻管之反應器中，裝入樹脂(T-B)100g、氯苯400g、苯酚100g、活性白土10g，邊攪拌邊加熱直到內溫130°C。於內溫130°C再反應3小時。放冷後，利用過濾去除活性白土，以1M氫氧化鈉水溶液洗淨2次，將殘存的苯酚除去。重複以純水洗淨，直到pH成為中性，之後，於加熱減壓下將溶劑餾去，以獲得固體樹脂。

獲得之式(T-1-OH)表示之樹脂(式(T-OH)表示之樹脂、羥基樹脂(F))之Mw為2100，Mn為1355，參數 $\alpha$ 為0.86，Mw/Mn為1.55，式(Tx-OH)中， $n + o + p$ 為6.4，OH當量為680g/eq.。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

【0318】

於具備攪拌裝置、溫度計、及回流管之反應器中投入上述獲得之羥基樹脂(F)為100g、甲苯400g、乙烯基苄基氯(AGCSeimichemical(股)公司製，「CMS-14」)24.69g(0.162mol)、四丁基溴化銨(富士軟片和光純藥公司製)18.96g(0.06mol)、純水56g、25質量%之NaOH水溶液71g，於反應溫度70°C攪拌。攪拌5小時後，將有機層以1M之鹽酸水溶液、然後以純水洗淨直到pH成為7。將獲得之溶液濃縮，滴加到甲醇中並進行固體化，將含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)除去，利用過濾將固體回收，並進行真空乾燥而獲得固體樹脂。

獲得之式(T-1-St)表示之樹脂(式(T-St)表示之樹脂、苯乙烯樹脂(F))之Mw為2300，Mn為1600，Mw/Mn為1.44，式(Tx-St)中，參數 $\alpha$ 為0.88， $n + o + p$ 為6.5，OH當量為28500g/eq.，總氯及總溴之合計量為170質量ppm。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

【0319】

<物性>

和實施例1同樣地評價物性。結果示於表2。

【0320】

實施例7

<羥基樹脂(G)之合成>

於已安裝攪拌裝置、溫度計、冷卻管之反應器中裝入樹脂(T-B)100g、氯苯400g、2-苄基苯酚122g、活性白土40g，邊攪拌邊加熱直到內溫130°C。於內溫130°C再反應3小時。放冷後，利用過濾去除活性白土，以1M氫氧化鈉水溶液洗淨2次，將殘存的苯酚除去。重複以純水洗淨直到pH成為中性，之後，於加熱減壓下將溶劑餾去，以獲得固體樹脂。

獲得之式(T-1-OH)表示之樹脂(式(T-OH)表示之樹脂、羥基樹脂(G))之Mw為2110，Mn為1120，Mw/Mn為1.88，式(Tx-OH)中， $n + o + p$ 為3.8，OH當量為560g/eq.。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

【0321】

於具備攪拌裝置、溫度計、及回流管之反應器中投入上述獲得之羥基樹脂(G)100g、甲苯400g、乙 烯 基 苄 基 氯 (AGCSeimichemical(股)公司製，「CMS-14」)29.98g(0.196mol)、四丁基溴化銨(富士軟片和光純藥公司製)23.03g(0.07mol)、純水67g、25質量%之NaOH水溶液86g，於反應溫度70°C攪拌。攪拌5小時後，將有機層先以1M之鹽酸水溶液、然後再以純水洗淨直到pH成為7。將獲得之溶液濃縮，滴加到甲醇中並進行固體化，將含有氯原子及/或溴原子之低分子體(分子量：400以下之化合物)除去，利用過濾將固體回收，真空乾燥而獲得固體樹脂。

獲得之式(T-1-St)表示之樹脂(式(T-St)表示之樹脂、苯乙烯樹脂(G))之Mw為2350，Mn為1370，Mw/Mn為1.72，式(Tx-St)中，參數 $\alpha$ 為0.86， $n + o + p$ 為3.9，OH當量為39600g/eq.，總氯及總溴之合計量為320質量ppm。

Mn及Mw係依上述方法測定。重複單元數係從Mn之值算出。

【0322】

<物性>

和實施例1同樣地評價物性。結果示於表2。

【0323】

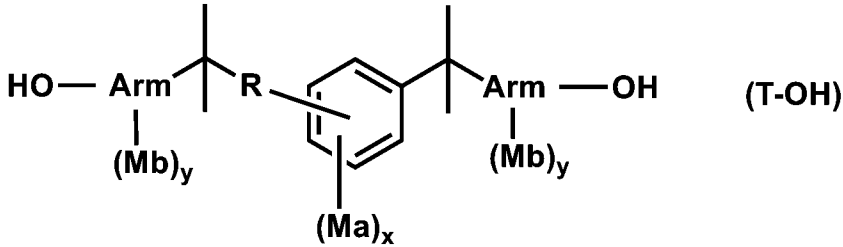
[表2]

|       |               | 單位    | 實施例 6  | 實施例 7  |
|-------|---------------|-------|--------|--------|
| 樹脂(T) | Mn            |       | 693    | 693    |
|       | Mw            |       | 1193   | 1193   |
|       | 重複單元數         |       | 3.4    | 3.4    |
|       | Mw/Mn         |       | 1.72   | 1.72   |
|       | $\alpha$      |       | 0.63   | 0.63   |
|       | $\beta$       |       | 1.07   | 1.07   |
| 羥基樹脂  | OH 當量         | g/eq. | 680    | 560    |
|       | 反應溫度          | °C    | 130°C  | 130°C  |
|       | 反應溶劑          |       | 氯苯     |        |
|       | Mn            |       | 1355   | 1120   |
|       | Mw            |       | 2100   | 2110   |
|       | Mw/Mn         |       | 1.55   | 1.88   |
|       | 重複單元數         |       | 6.4    | 3.8    |
|       | 產量            | g     | 118.3  | 124.0  |
| 苯乙烯樹脂 | 種類            |       | H      | I      |
|       | CMS 除去步驟之有無   |       | 有      | 有      |
|       | 全 Cl + Br     | ppm   | 170    | 320    |
|       | OH 當量         | g/eq. | 28500  | 39600  |
|       | Mn            |       | 1600   | 1370   |
|       | Mw            |       | 2300   | 2350   |
|       | Mw/Mn         |       | 1.44   | 1.72   |
|       | 重複單元數         |       | 6.5    | 3.9    |
|       | 產量            | g     | 107.7  | 109.6  |
| 物性    | Tg(DMA 彎曲、E") | °C    | 203    | 185    |
|       | Dk @10GHz     | -     | 2.28   | 2.35   |
|       | Df @10GHz     | -     | 0.0026 | 0.0014 |

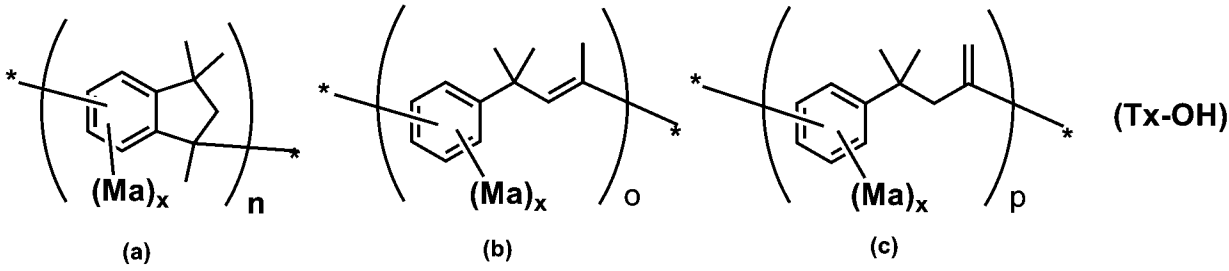
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種羟基樹脂，以式(T-OH)表示，數量平均分子量為850~4000，



式(T-OH)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基，Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基。Mb各自獨立地表示羟基、鹵素原子、或亦可經羟基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，x及y各自獨立地表示0~4之整數，



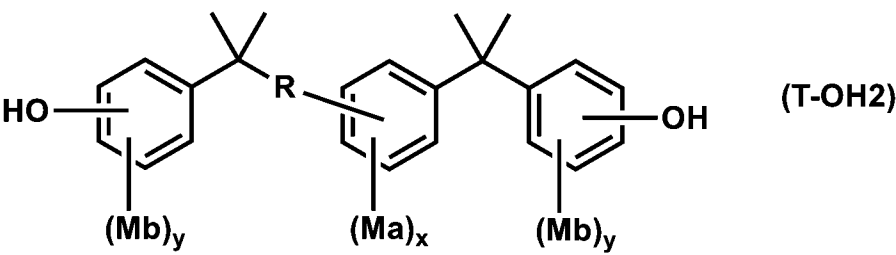
式(Tx-OH)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

【請求項2】

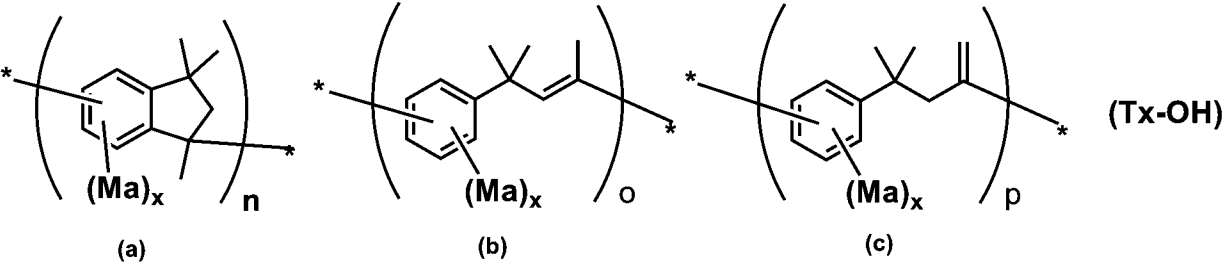
如請求項1之羟基樹脂，其中，前述數量平均分子量為900~2500。

【請求項3】

如請求項1或2之羟基樹脂，其中，式(T-OH)以式(T-OH2)表示，



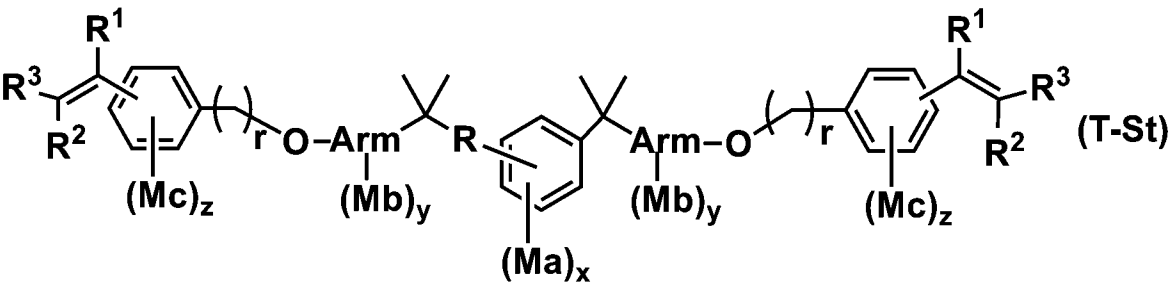
式(T-OH2)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，x及y各自獨立地表示0~4之整數，



式(Tx-OH)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

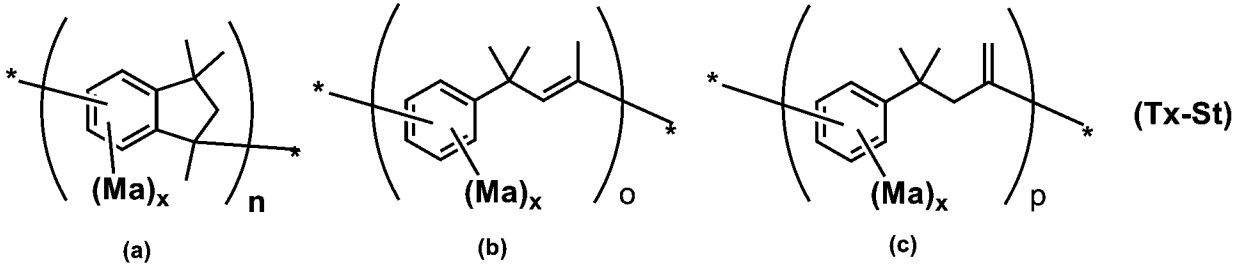
【請求項4】

一種苯乙烯樹脂，以式(T-St)表示，數量平均分子量為1050~4000，



式(T-St)中，R為含有式(Tx-St)表示之構成單元之基，Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之

烴基，Mc各自獨立地表示碳數1~12之烴基，x、y、及z各自獨立地表示0~4之整數，r表示1~6之整數，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、或炔基，

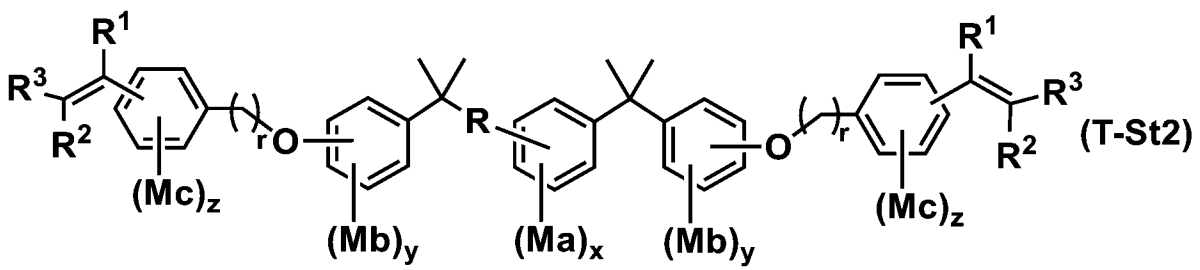


式(Tx-St)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

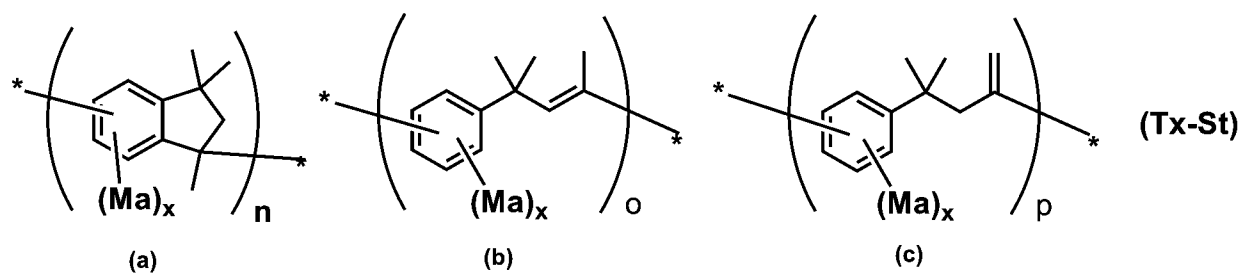
【請求項5】

如請求項4之苯乙烯樹脂，其中，式(T-St)以式(T-St2)表示，

[化7]



式(T-St2)中，R為含有式(Tx-St)表示之構成單元之基，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，Mc各自獨立地表示碳數1~12之烴基，x、y、及z各自獨立地表示0~4之整數，r表示1~6之整數，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基、或炔基，



式(Tx-St)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

【請求項6】

如請求項4或5之苯乙烯樹脂，其中，前述數量平均分子量為1050~2500。

【請求項7】

如請求項4或5之苯乙烯樹脂，其中，全氯量及全溴量之合計為2500質量ppm以下。

【請求項8】

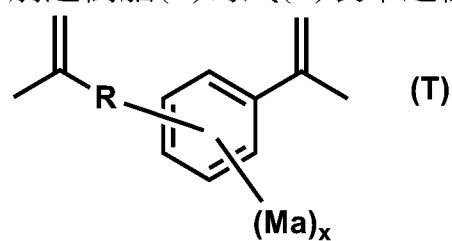
如請求項4或5之苯乙烯樹脂，其中，前述苯乙烯樹脂之硬化物之頻率10GHz之介電損耗正切為0.0030以下。

【請求項9】

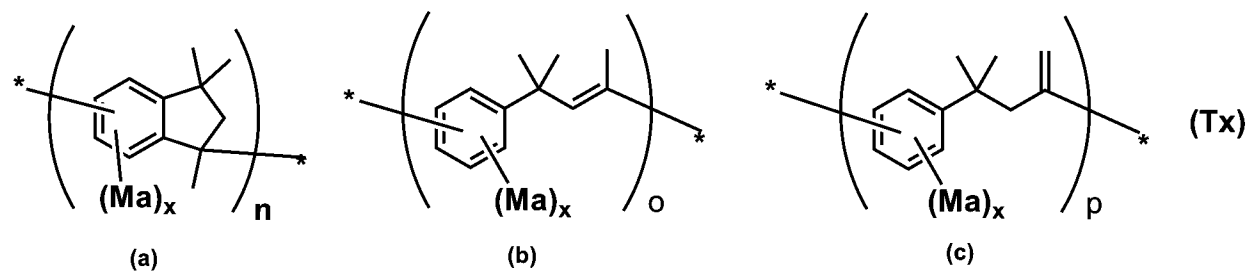
一種如請求項1或2之烴基樹脂之製造方法，

包括使用樹脂(T)之步驟，

前述樹脂(T)為式(T)表示之樹脂，



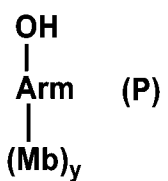
式(T)中，R為含有式(Tx)表示之構成單元之基，Ma表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數，



式(Tx)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

【請求項10】

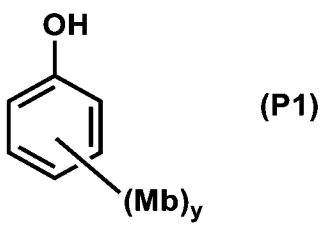
如請求項9之烴基樹脂之製造方法，包括使前述樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應之步驟，



式(P)中，Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，y表示0~4之整數。

【請求項11】

如請求項10之烴基樹脂之製造方法，其中，前述式(P)表示之化合物包括式(P1)表示之化合物，



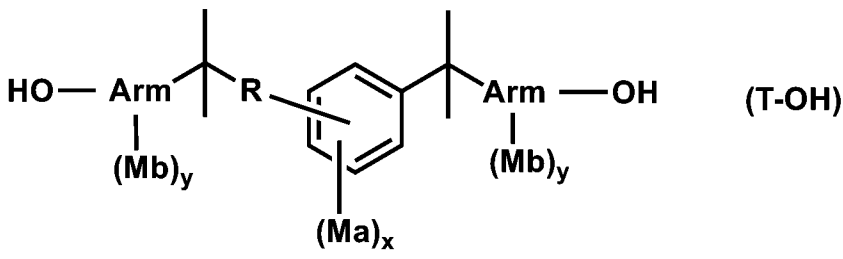
式(P1)中，Mb各自獨立地表示烴基、鹵素原子、或亦可經烴基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，y表示0~4之整數。

【請求項12】

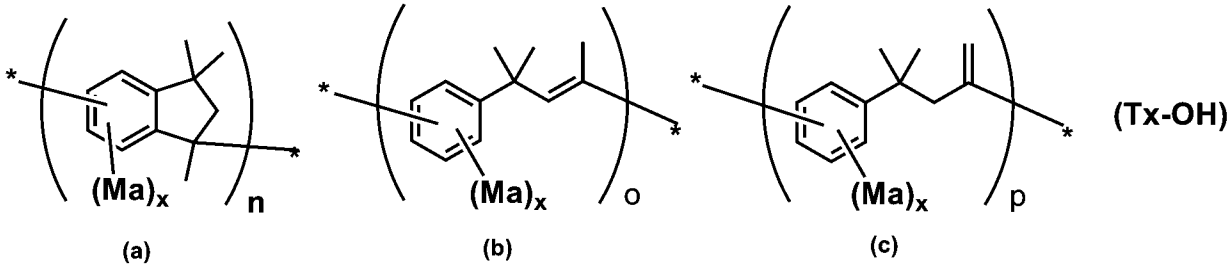
如請求項10之羥基樹脂之製造方法，其中，使前述樹脂(T)和式(P)表示之化合物反應時，反應系中之間雙( $\alpha$ -羥基異丙基)苯、對雙( $\alpha$ -羥基異丙基)苯、1,3-二異丙烯基苯、及1,4-二異丙烯基苯之合計含量相對於樹脂(T)之量為10質量%以下。

【請求項13】

一種如請求項4或5之苯乙烯樹脂之製造方法，包括使用以式(T-OH)表示且數量平均分子量為850~4000之羥基樹脂之步驟，



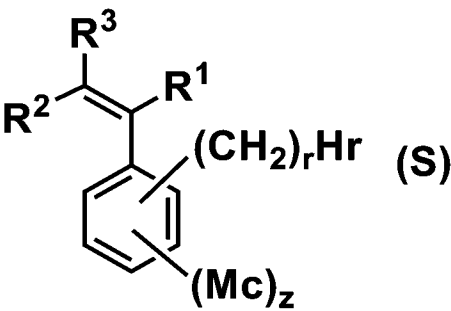
式(T-OH)中，R為含有式(Tx-OH)表示之構成單元之基，Arm各自獨立地表示苯環、萘環、或蒽環，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，Mb各自獨立地表示羥基、鹵素原子、或亦可經羥基或鹵素原子取代之碳數1~20之烴基，x及y各自獨立地表示0~4之整數，



式(Tx-OH)中，n、o及p為平均重複單元數，n表示超過0且20以下之數，o及p各自獨立地表示0~20之數， $1.0 \leq n + o + p \leq 20.0$ ，Ma各自獨立地表示亦可經鹵素原子取代之碳數1~12之烴基，x表示0~4之整數；和構成單元(a)、(b)、(c)、或其他基團鍵結，各構成單元亦可無規地鍵結。

【請求項14】

如請求項13之苯乙烯樹脂之製造方法，包括使前述羥基樹脂和式(S)表示之化合物反應之步驟，



式(S)中，Hr表示氯原子或溴原子，Mc表示碳數1~12之烴基，z表示0~4之整數，r表示1~6之整數， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、及 $\text{R}^3$ 各自獨立地表示氫原子、烷基、烯基或炔基。

**【請求項15】**

一種樹脂組成物，包含如請求項4或5之苯乙烯樹脂。

**【請求項16】**

一種如請求項15之樹脂組成物之硬化物。

**【請求項17】**

一種預浸體，係由基材、及如請求項15之樹脂組成物形成。

**【請求項18】**

一種覆金屬箔疊層板，包含由如請求項17之預浸體形成之至少1個層，及配置在由該預浸體形成之層之單面或兩面之金屬箔。

**【請求項19】**

一種樹脂複合片，包含支持體，及配置在該支持體之表面之由如請求項15之樹脂組成物形成之層。

**【請求項20】**

一種印刷配線板，包含絕緣層及配置在該絕緣層之表面之導體層，該絕緣層含有由如請求項15之樹脂組成物形成之層。

**【請求項21】**

一種半導體裝置，含有如請求項20之印刷配線板。

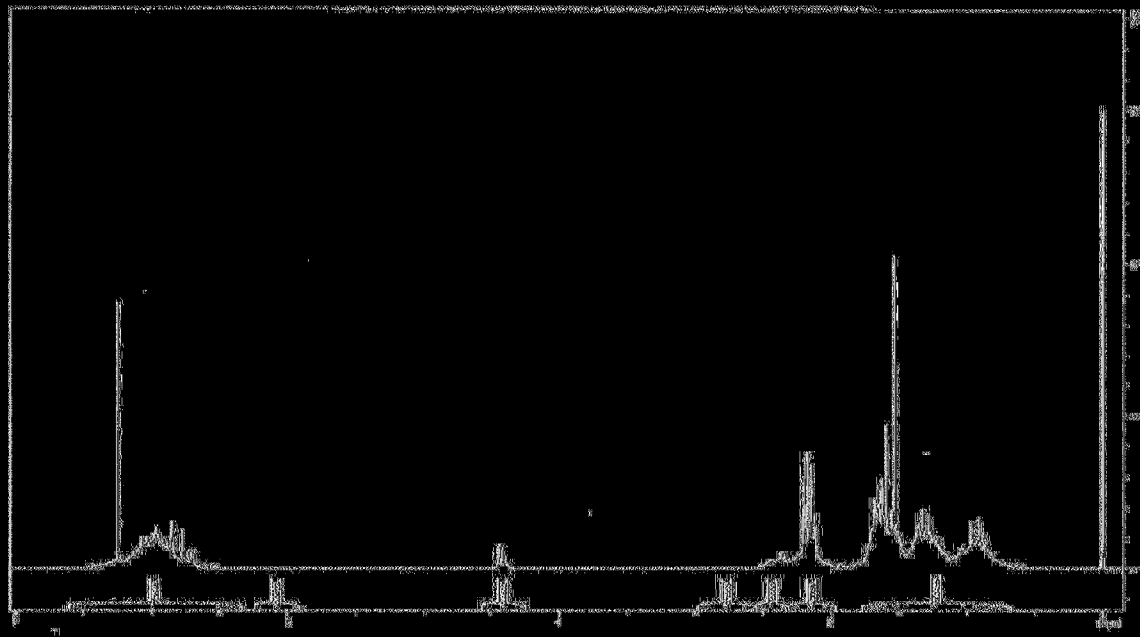


圖 1

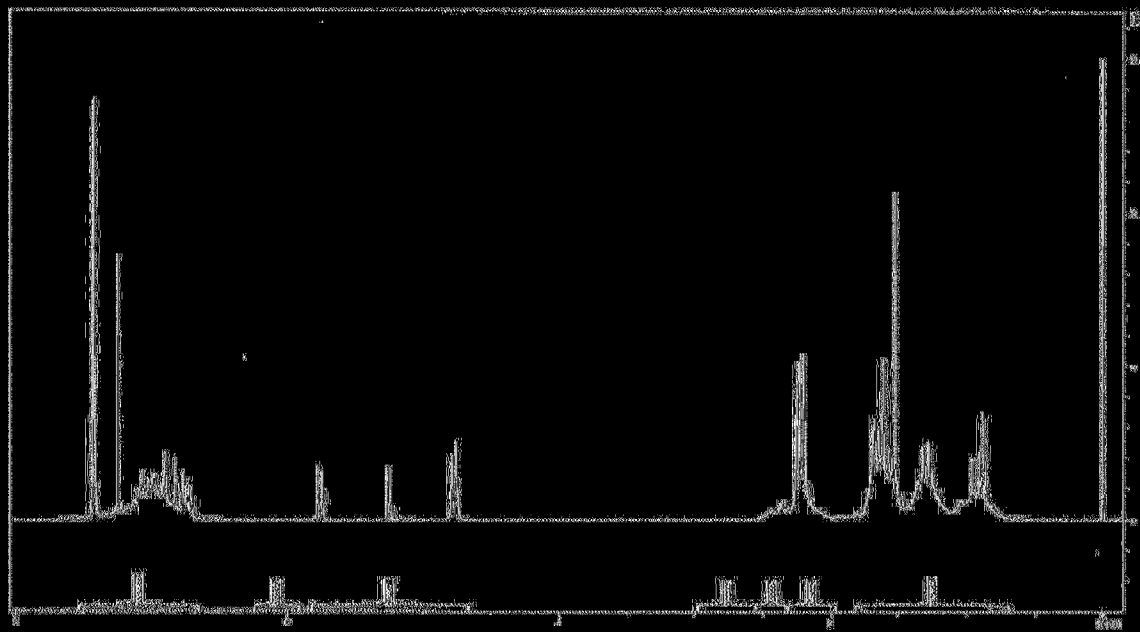


圖 2

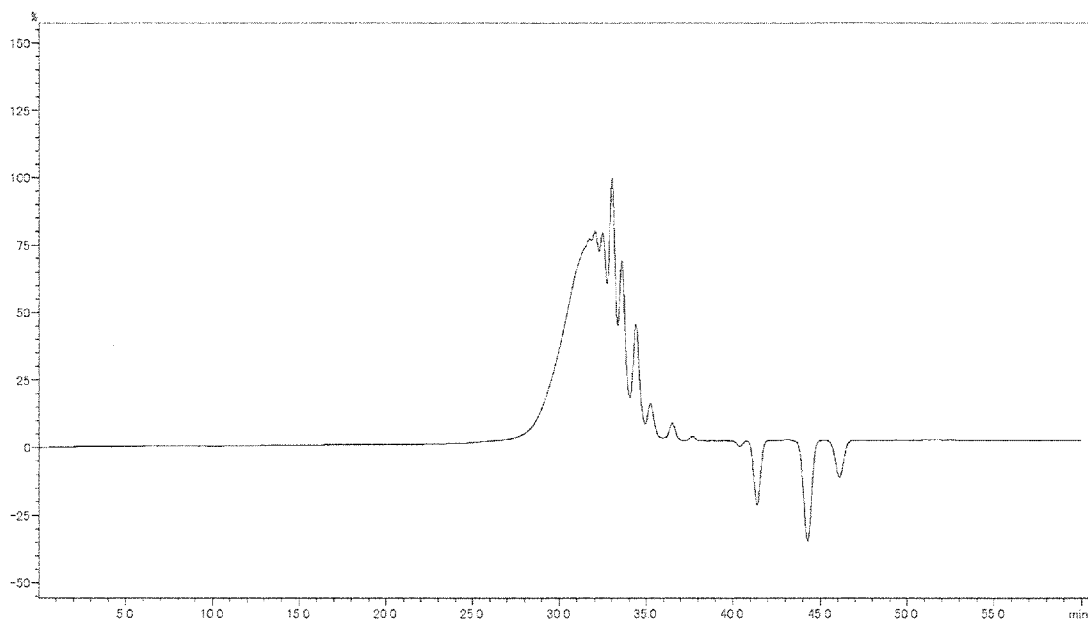


圖 3