



(10) 申请公布号 CN 118871484 A

(43) 申请公布日 2024.10.29

(21) 申请号 202380027131.6

(22) 申请日 2023.03.13

(30) 优先权数据

2022-039677 2022.03.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/009586 2023.03.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/176764 JA 2023.09.21

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本

(72) 发明人 伊藤祥一 田所弘晃 印南享

宫本真 二村圭亮

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

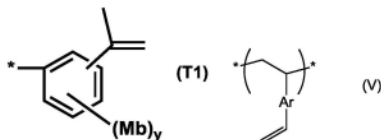
权利要求书4页 说明书62页 附图1页

(54) 发明名称

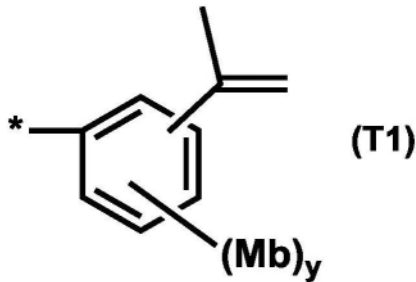
树脂组合物、固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板、以及半导体装置

(57) 摘要

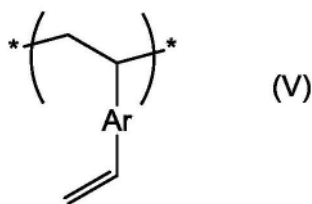
提供成形性优异、且介电损耗角正切(Df)低的树脂组合物、以及固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板和半导体装置。一种树脂组合物,其中,相对于具有式(T1)所示的末端基团且具有茚满骨架的树脂(A)100质量份,包含末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)10~300质量份和具有式(V)所示的结构单元的聚合物10~300质量份。



1. 一种树脂组合物,其中,相对于具有式(T1)所示的末端基团且具有茚满骨架的树脂(A)100质量份,包含末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)10~300质量份和具有式(V)所示的结构单元的聚合物10~300质量份,

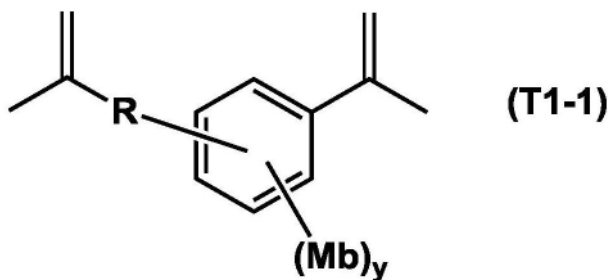


式(T1)中,Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基,y表示0~4的整数,\*表示与其他部位的键合位置,

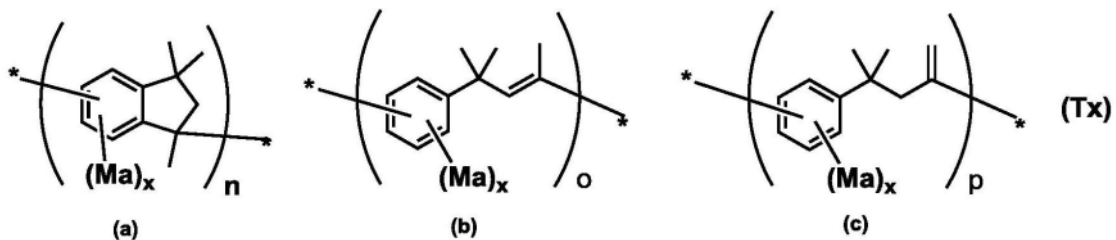


式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团,\*表示键合位置。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,所述树脂(A)包含式(T1-1)所示的树脂,

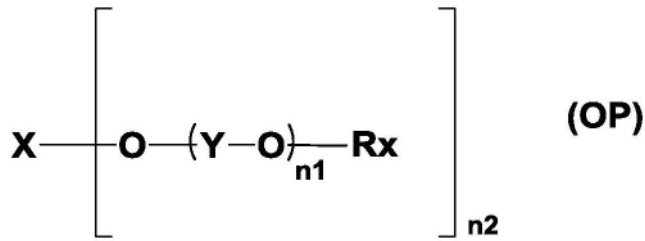


式(T1-1)中,R为包含式(Tx)所示的结构单元的基团,Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基,y为0~4的整数,

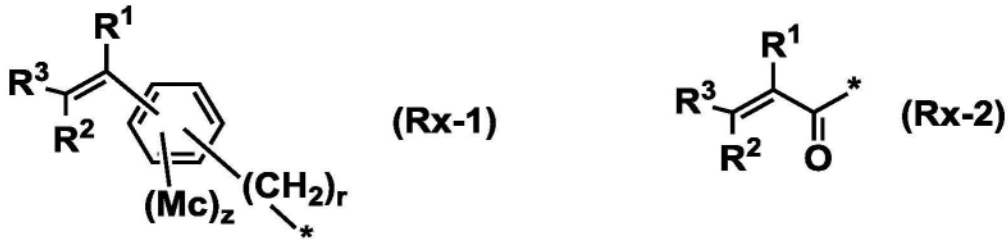


式(Tx)中,n,o和p为平均重复单元数,n表示大于0且为20以下的数,o和p各自独立地表示0~20的数,1.0≤n+o+p≤20.0,Ma各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基,x表示0~4的整数,结构单元(a)、(b)、(c)各自在\*处与结构单元(a)、(b)、(c)、或其他基团键合,各结构单元任选无规地键合。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)包含式(OP)所示的聚苯醚化合物,

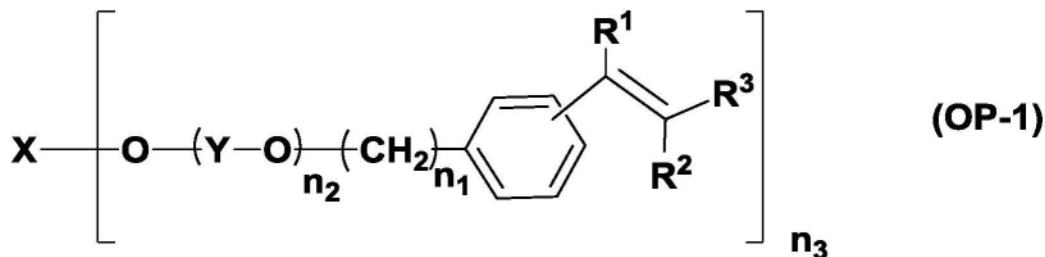


式(OP)中,X表示芳香族基团,-(Y-O)<sub>n<sub>1</sub></sub>-表示聚苯醚结构,n<sub>1</sub>表示1~100的整数,n<sub>2</sub>表示1~4的整数,R<sub>x</sub>为式(Rx-1)或式(Rx-2)所示的基团,



式(Rx-1)和式(Rx-2)中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、或炔基,\*为与氧原子的键合部位,Mc各自独立地表示碳数1~12的烃基,z表示0~4的整数,r表示1~6的整数。

4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)包含式(OP-1)所示的聚苯醚化合物,



式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O)<sub>n<sub>2</sub></sub>-表示聚苯醚结构,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,n<sub>1</sub>表示1~6的整数,n<sub>2</sub>表示1~100的整数,n<sub>3</sub>表示1~4的整数。

5. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)的数均分子量(Mn)为500~3000,且重均分子量(Mw)为800~6000。

6. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述树脂(A)的数均分子量(Mn)为400~3000。

7. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,相对于所述树脂(A)与所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)的合计100质量份,树脂(A)的质量比率为10~50质量份。

8. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其实质上不含阻聚剂。

9. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其还包含除所述树脂(A)、所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)和所述具有式(V)所示的结构单元的聚合物以外的其他化合物(C)。

10. 根据权利要求9所述的树脂组合物,其中,所述其他化合物(C)包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、包含(甲基)烯丙基的化合物、氧杂环丁烷

树脂、苯并噁嗪化合物、芳基环丁烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、全氟乙烯基醚树脂、除所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) 以外的具有苯乙烯基的化合物、除所述具有茛满骨架的树脂 (A) 以外的具有异丙烯基的化合物、除所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) 以外的多官能 (甲基) 丙烯酸酯化合物、弹性体、以及石油树脂组成的组中的1种以上。

11. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物, 其中, 相对于所述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份, 所述树脂 (A) 和所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) 的合计含量为40质量份以上。

12. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物, 其还包含填充材料 (D)。

13. 根据权利要求12所述的树脂组合物, 其中, 相对于所述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份, 所述填充材料 (D) 的含量为10~1000质量份。

14. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中,

所述树脂 (A) 包含式 (T1-1) 所示的树脂,

所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) 包含式 (OP-1) 所示的聚苯醚化合物,

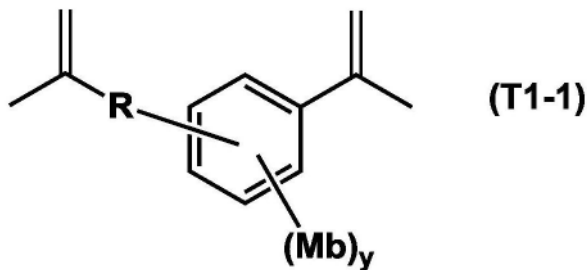
所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) 的数均分子量 ( $M_n$ ) 为500~3000, 且重均分子量 ( $M_w$ ) 为800~6000,

所述树脂 (A) 的数均分子量 ( $M_n$ ) 为400~3000,

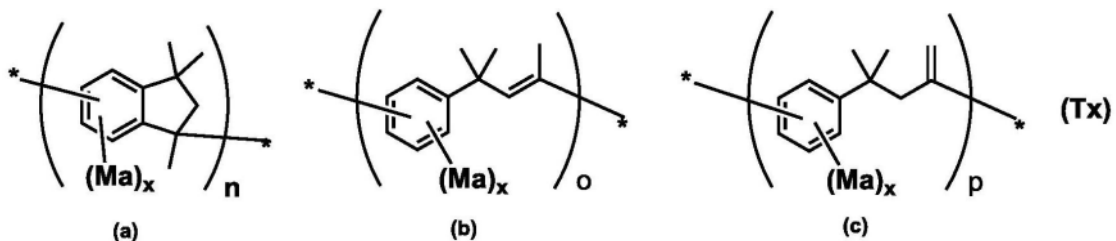
相对于所述树脂 (A) 与所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) 的合计100质量份, 树脂 (A) 的质量比率为10~50质量份,

所述树脂组合物实质上不含阻聚剂,

相对于所述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份, 所述树脂 (A) 和所述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) 的合计含量为40质量份以上,

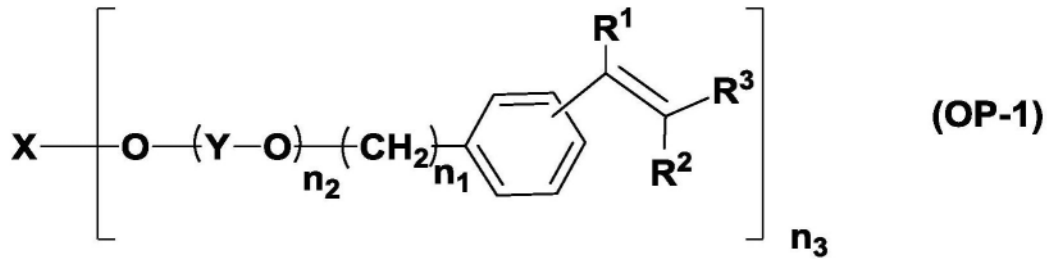


式 (T1-1) 中, R为包含式 (Tx) 所示的结构单元的基团, Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基, y为0~4的整数,



式 (Tx) 中, n、o和p为平均重复单元数, n表示大于0且为20以下的数, o和p各自独立地表示0~20的数,  $1.0 \leq n+o+p \leq 20.0$ , Ma各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的

烃基,  $x$ 表示0~4的整数, 结构单元(a)、(b)、(c)各自在\*处与结构单元(a)、(b)、(c)、或其他基团键合, 各结构单元任选无规地键合,



式(OP-1)中, X表示芳香族基团,  $-(\text{Y}-\text{O})_{n_2}-$ 表示聚苯醚结构,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 和 $\text{R}^3$ 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,  $n_1$ 表示1~6的整数,  $n_2$ 表示1~100的整数,  $n_3$ 表示1~4的整数。

15. 权利要求1、2或14所述的树脂组合物的固化物。

16. 一种预浸料, 其由基材与权利要求1、2或14所述的树脂组合物形成。

17. 一种覆金属箔层叠板, 其包含: 由权利要求16所述的预浸料形成的至少1个层、以及配置在由所述预浸料形成的层的单面或双面的金属箔。

18. 一种树脂复合片, 其包含: 支承体, 以及配置在所述支承体表面的、由权利要求1、2或14所述的树脂组合物形成的层。

19. 一种印刷电路板, 其包含绝缘层和配置在所述绝缘层表面的导体层, 所述绝缘层包含由权利要求1、2或14所述的树脂组合物形成的层。

20. 一种半导体装置, 其包含权利要求19所述的印刷电路板。

## 树脂组合物、固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、 印刷电路板、以及半导体装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板、以及半导体装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,以便携式终端为首的电子设备、通信设备等中使用的半导体元件的高集成化和微细化正在加速。与此相伴,要求能够实现半导体元件的高密度安装的技术,其中占重要位置的印刷电路板也需要改良。

[0003] 另一方面,电子设备等的用途多样化并持续扩大。受该影响,印刷电路板、其使用的覆金属箔层叠板、预浸料等要求的各种特性也多样化,且变严格。为了得到考虑这样的需求特性并且进行了改善的印刷电路板,提出了各种材料、加工方法。作为其中之一,可列举出构成预浸料、树脂复合片的树脂材料的改良开发。

[0004] 专利文献1中,作为适合于半导体密封材料和印刷布线板的材料,公开了在末端具有异丙烯基苯基、且具有茛满骨架的树脂。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2021-143333号公报

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,若直接使用上述专利文献1中记载的具有茛满骨架的树脂,则不会充分固化。因此,要求与其他化合物、特别是其他热固性化合物共混而得到的新型树脂组合物。特别是,要求成形性优异、且介电损耗角正切(Df)低的树脂组合物。

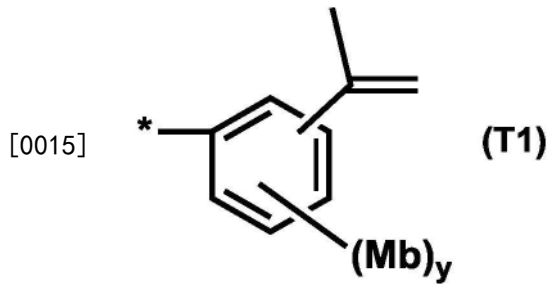
[0010] 本发明的目的在于解决该课题,且目的在于,提供成形性优异、且介电损耗角正切(Df)低的树脂组合物、以及固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板和半导体装置。

[0011] 用于解决问题的方案

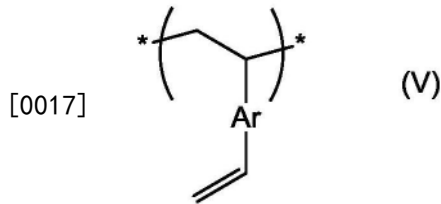
[0012] 基于上述课题,本发明人进行了研究,结果,通过在末端具有异丙烯基且具有茛满骨架的树脂中配混末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物和规定的芳香族乙烯基聚合物,从而解决了上述课题。

[0013] 具体而言,通过下述手段解决了上述问题。

[0014] <1>一种树脂组合物,其中,相对于具有式(T1)所示的末端基团且具有茛满骨架的树脂(A)100质量份,包含末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)10~300质量份和具有式(V)所示的结构单元的聚合物10~300质量份。

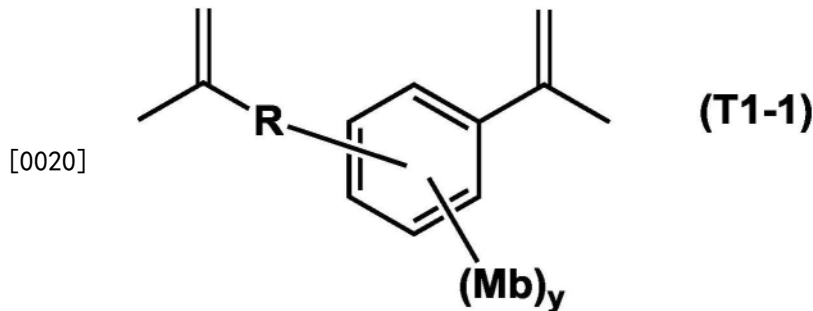


[0016] (式(T1)中,Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基,y表示0~4的整数。\*表示与其他部位的键合位置。)

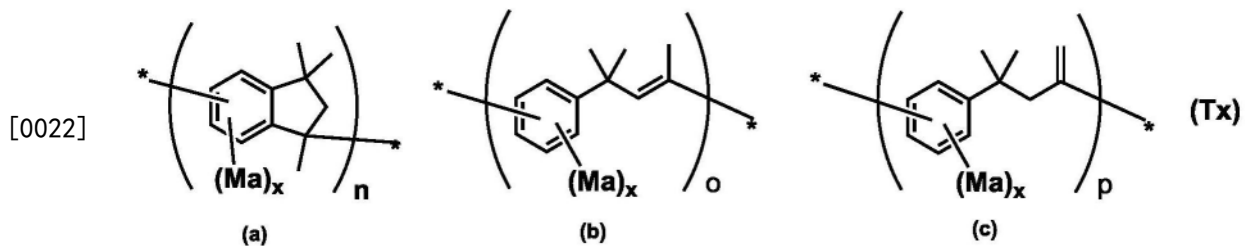


[0018] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。\*表示键合位置。)

[0019] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,前述树脂(A)包含式(T1-1)所示的树脂。

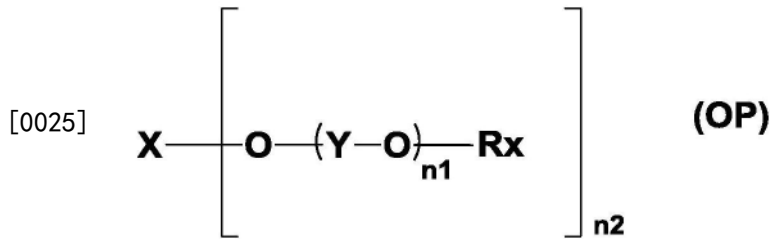


[0021] (式(T1-1)中,R为包含式(Tx)所示的结构单元的基团。Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基。y为0~4的整数。)

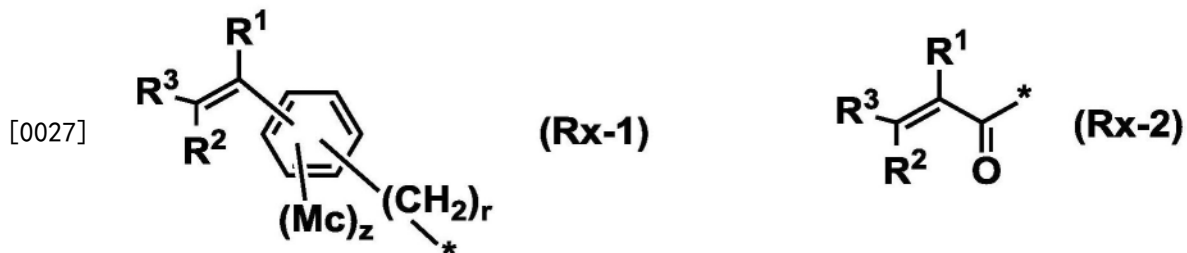


[0023] (式(Tx)中,n,o和p为平均重复单元数,n表示大于0且为20以下的数,o和p各自独立地表示0~20的数, $1.0 \leq n+o+p \leq 20.0$ 。Ma各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基。x表示0~4的整数。结构单元(a)、(b)、(c)各自在\*处与结构单元(a)、(b)、(c)、或其他基团键合,各结构单元任选无规地键合。)

[0024] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)包含式(OP)所示的聚苯醚化合物。

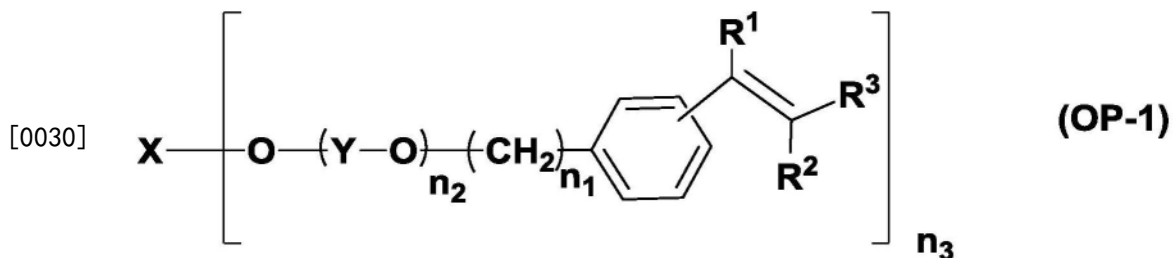


[0026] (式(OP)中,X表示芳香族基团,-(Y-O)<sub>n1</sub>-表示聚苯醚结构,n1表示1~100的整数,n2表示1~4的整数。Rx为式(Rx-1)或式(Rx-2)所示的基团。)



[0028] (式(Rx-1)和式(Rx-2)中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、或炔基。\*为与氧原子的键合部位。Mc各自独立地表示碳数1~12的烃基。z表示0~4的整数。r表示1~6的整数。)

[0029] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)包含式(OP-1)所示的聚苯醚化合物。



[0031] (式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O)<sub>n2</sub>-表示聚苯醚结构,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,n<sub>1</sub>表示1~6的整数,n<sub>2</sub>表示1~100的整数,n<sub>3</sub>表示1~4的整数。)

[0032] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)的数均分子量(Mn)为500~3000,且重均分子量(Mw)为800~6000。

[0033] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述树脂(A)的数均分子量(Mn)为400~3000。

[0034] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于前述树脂(A)与前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)的合计100质量份,树脂(A)的质量比率为10~50质量份。

[0035] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的树脂组合物,其实质上不含阻聚剂。

[0036] <9>根据<1>~<8>中任一项所述的树脂组合物,其还包含除前述树脂(A)、前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)和前述具有式(V)所示的结构单元的聚合物以外的其他化合物(C)。

[0037] <10>根据<9>所述的树脂组合物,其中,前述其他化合物(C)包含选自由马来酰亚

胺化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、包含(甲基)烯丙基的化合物(例如烯基纳迪克酰亚胺化合物)、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、芳基环丁烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、全氟乙烷基醚树脂、除前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)以外的具有苯乙烯基的化合物、除前述具有茛苕骨架的树脂(A)以外的具有异丙烯基的化合物、除前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、弹性体、以及石油树脂组成的组中的1种以上。

[0038] <11>根据<1>~<10>中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于前述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,前述树脂(A)和前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)的合计含量为40质量份以上。

[0039] <12>根据<1>~<11>中任一项所述的树脂组合物,其还包含填充材料(D)。

[0040] <13>根据<12>所述的树脂组合物,其中,相对于前述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,前述填充材料(D)的含量为10~1000质量份。

[0041] <14>根据<1>~<13>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述树脂(A)包含式(T1-1)所示的树脂,

[0042] 前記末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)包含式(OP-1)所示的聚苯醚化合物,

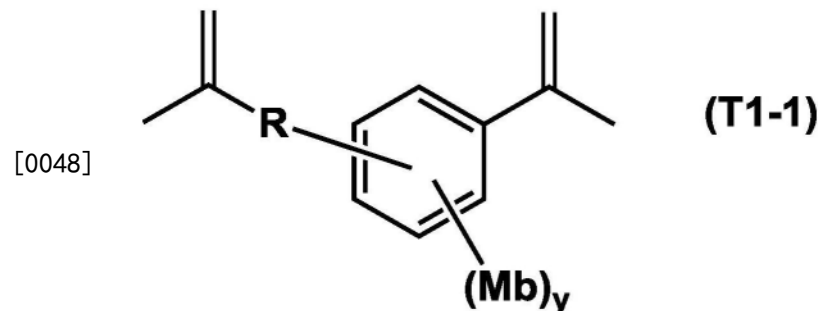
[0043] 前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)的数均分子量(Mn)为500~3000,且重均分子量(Mw)为800~6000,

[0044] 前述树脂(A)的数均分子量(Mn)为400~3000,

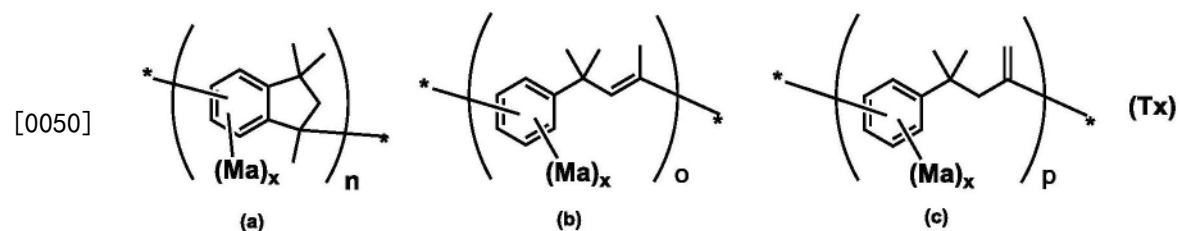
[0045] 相对于前述树脂(A)与前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)的合计100质量份,树脂(A)的质量比率为10~50质量份,

[0046] 前述树脂组合物实质上不含阻聚剂,

[0047] 相对于前述树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,前述树脂(A)和前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)的合计含量为40质量份以上,

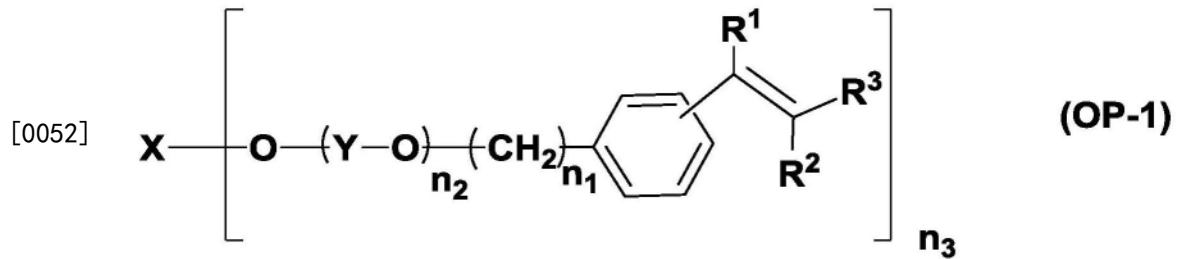


[0049] (式(T1-1)中,R为包含式(Tx)所示的结构单元的基团。Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基。y为0~4的整数。)



[0051] (式(Tx)中,n、o和p为平均重复单元数,n表示大于0且为20以下的数,o和p各自独

立地表示0~20的数,  $1.0 \leq n+o+p \leq 20.0$ 。Ma各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基。x表示0~4的整数。结构单元(a)、(b)、(c)各自在\*处与结构单元(a)、(b)、(c)、或其他基团键合,各结构单元任选无规地键合。)



[0053] (式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O)<sub>n<sub>2</sub></sub>-表示聚苯醚结构,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,n<sub>1</sub>表示1~6的整数,n<sub>2</sub>表示1~100的整数,n<sub>3</sub>表示1~4的整数。)

[0054] <15><1>~<14>中任一项所述的树脂组合物的固化物。

[0055] <16>一种预浸料,其由基材与<1>~<14>中任一项所述的树脂组合物形成。

[0056] <17>一种覆金属箔层叠板,其包含:由<16>所述的预浸料形成的至少1个层、以及配置在由前述预浸料形成的层的单面或双面的金属箔。

[0057] <18>一种树脂复合片,其包含:支承体、以及配置在前述支承体表面的、由<1>~<14>中任一项所述的树脂组合物形成的层。

[0058] <19>一种印刷电路板,其包含绝缘层和配置在前述绝缘层表面的导体层,前述绝缘层包含由<1>~<14>中任一项所述的树脂组合物形成的层。

[0059] <20>一种半导体装置,其包含<19>所述的印刷电路板。

[0060] 发明的效果

[0061] 根据本发明,能够提供成形性优异、且介电损耗角正切(Df)低的树脂组合物、以及固化物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板和半导体装置。

## 附图说明

[0062] 图1示出合成例1的NMR谱图。

## 具体实施方式

[0063] 以下,对用于实施本发明的方式(以下,简称为“本实施方式”)详细地进行说明。需要说明的是,以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明不限于仅本实施方式。

[0064] 需要说明的是,在本说明书中,“~”以包含其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0065] 在本说明书中,除非另有说明,各种物性值和特性值均为在23°C下的数值。

[0066] 在本说明书中的基团(原子团)的表述中,未标明取代和无取代的表述包括不具有取代基的基团(原子团),也包括具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(无取代烷基),也包括具有取代基的烷基(取代烷基)。本说明书中,未标明取代和无取代的表述优选为无取代。

[0067] 本说明书中,(甲基)烯丙基表示烯丙基和甲基烯丙基的两者或任一者,“(甲基)丙

烯酸酯”表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的两者或任一者,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸和甲基丙烯酸的两或任一者,“(甲基)丙烯酰”表示丙烯酰和甲基丙烯酰的两者或任一者。

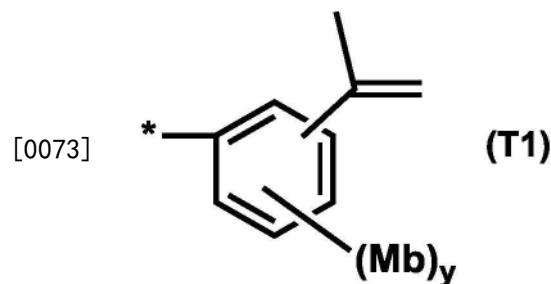
[0068] 本说明书中,“工序”这一术语不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要能够实现该工序的期望的作用,就包括在该术语内。

[0069] 在本说明书所示的标准中说明的测定方法等根据年度而不同的情况下,只要没有特别说明,则基于2022年1月1日时的标准。

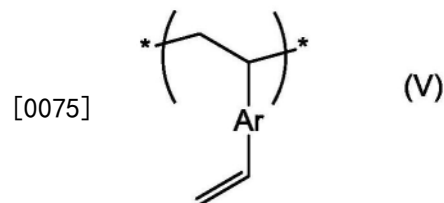
[0070] 本说明书中,树脂固体成分是指不包括填充材料和溶剂在内的成分,是包含树脂(A)、聚苯醚化合物(B)和具有式(V)所示的结构单元的聚合物、以及根据需要配混的其他化合物(C)和其他树脂添加剂成分(阻燃剂等添加剂等)的含义。

[0071] 本说明书中,相对介电常数和介电常数以同样的含义使用。

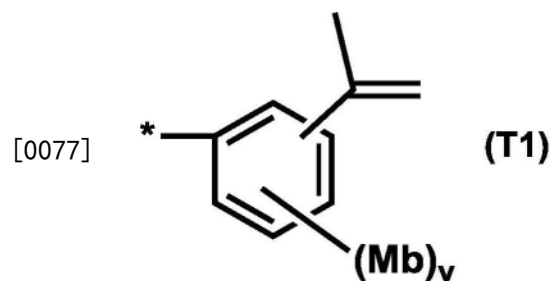
[0072] 本实施方式的树脂组合物包含:具有式(T1)所示的末端基团且具有茚满骨架的树脂(A)(有时也简称为“树脂(A)”)、末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)(有时也简称为“聚苯醚化合物(B)”)、以及具有式(V)所示的结构单元的聚合物。具体而言,本实施方式的树脂组合物的特征在于,相对于具有式(T1)所示的末端基团且具有茚满骨架的树脂(A)100质量份,包含末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)10~300质量份和具有式(V)所示的结构单元的聚合物10~300质量份。



[0074] (式(T1)中,Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基,y表示0~4的整数。\*表示与其他部位的键合位置。)



[0076] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。\*表示键合位置。)



[0078] (式(T1)中,Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基,y表示0~4的整数。\*表示与其他部位的键合位置。)

[0079] 通过设为这样的构成,可得到成形性优异、且在制成固化物时介电损耗角正切

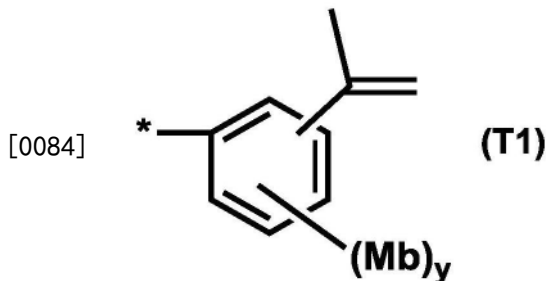
(Df) 低的树脂组合物。

[0080] 具有式 (T1) 所示的末端基团且具有茚满骨架的树脂 (A) 单独难以聚合。另外,若不组合使用与树脂 (A) 具有相容性的化合物,则容易引起相分离。本实施方式中,推测通过在树脂 (A) 中以规定的比率共混末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) 和具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物,从而相容性提高,可得到成形性优异的树脂组合物。另外,推测由于树脂 (A) 具有茚满骨架,因此可得到在制成固化物时能够降低介电损耗角正切 (Df) 的树脂组合物。另外,推测通过使用具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物,能够进一步降低得到的固化物的介电损耗角正切 (Df)。

[0081] 进而,本实施方式中,可得到熔融粘度低的树脂组合物。熔融粘度低时,例如在配混熔融粘度高、成形性差的树脂的情况下等也能够降低最低熔融粘度,能够改善成形性。另外,本实施方式中,可得到耐热性高的树脂组合物。

[0082] <具有式 (T1) 所示的末端基团且具有茚满骨架的树脂 (A)>

[0083] 本实施方式的树脂组合物包含具有式 (T1) 所示的末端基团且具有茚满骨架的树脂 (A)。通过使用树脂 (A),可得到低介电特性 (Dk和/或Df) 优异的树脂组合物。



[0085] (式 (T1) 中, Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烷基, y表示0~4的整数。\*表示与其他部位的键合位置。)

[0086] 式 (T1) 中, Mb各自独立地优选为任选被卤素原子取代的碳数1~10的烷基、更优选为任选被卤素原子取代的碳数1~5的烷基、进一步优选为任选被卤素原子取代的碳数1~3的烷基。作为卤素原子,可例示出氟原子、氯原子、溴原子,优选为氟原子或氯原子。Mb各自独立地优选为未被卤素原子取代的碳数1~12的烷基。

[0087] 前述烷基优选为烷基,更优选为直链的烷基。作为Mb,优选为甲基、乙基。

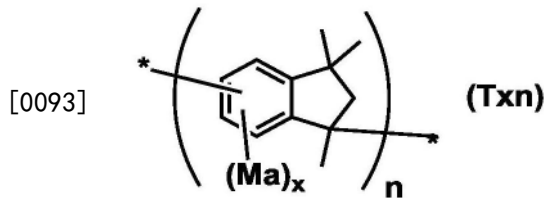
[0088] y优选为0~3的整数、更优选为0~2的整数、进一步优选为0或1、更进一步优选为0。

[0089] 树脂 (A) 对于各个树脂分子,可以在所有的末端具有式 (T1) 所示的末端基团,也可以仅在一部分末端具有式 (T1) 所示的末端基团。

[0090] 树脂 (A) 的树脂分子中的式 (T1) 所示的末端基团的数量优选为包含2个。

[0091] 树脂 (A) 具有茚满骨架。树脂 (A) 所含的树脂分子内,只要至少1个分子具有至少1个茚满骨架就没有特别限定,但树脂 (A) 的树脂分子中的茚满骨架的数量优选为每1分子包含1个以上,更优选包含1~20个。通过形成这样的构成,从而有更有效地发挥本发明的效果的倾向。

[0092] 树脂 (A) 优选包含下述式 (Txn) 所示的结构单元。



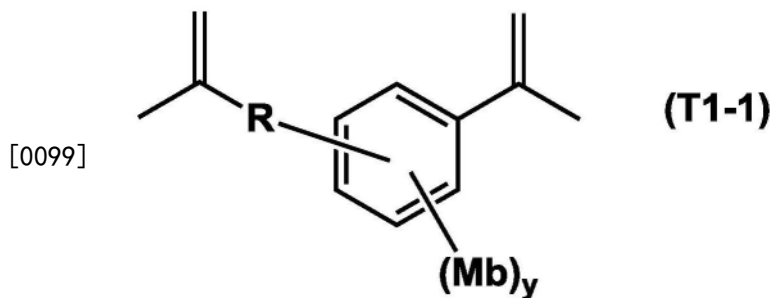
[0094] (式(Txn)中,n为平均重复单元数,表示大于0且为20以下的数。Ma各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基,x表示0~4的整数。)

[0095] 式(Txn)中,Ma各自独立地优选为任选被卤素原子取代的碳数1~10的烃基、更优选为任选被卤素原子取代的碳数1~5的烃基、进一步优选为任选被卤素原子取代的碳数1~3的烃基。作为卤素原子,可例示出氟原子、氯原子、溴原子,优选为氟原子或氯原子。Ma各自独立地优选为未被卤素原子取代的碳数1~12的烃基。前述烃基优选为烷基,更优选为直链的烷基。

[0096] 作为Ma,特别优选为甲基、乙基。

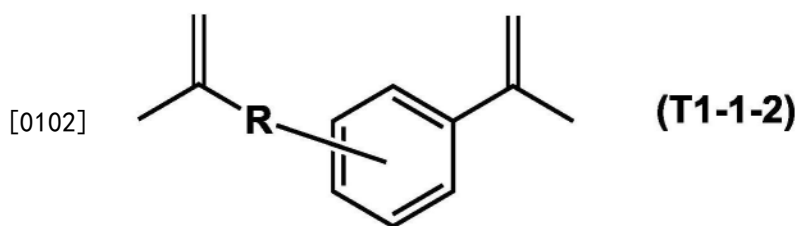
[0097] x优选为0~3的整数、更优选为0~2的整数、进一步优选为0或1、更进一步优选为0。

[0098] 树脂(A)更优选包含式(T1-1)所示的树脂、更优选包含式(T1-1-2)所示的树脂。

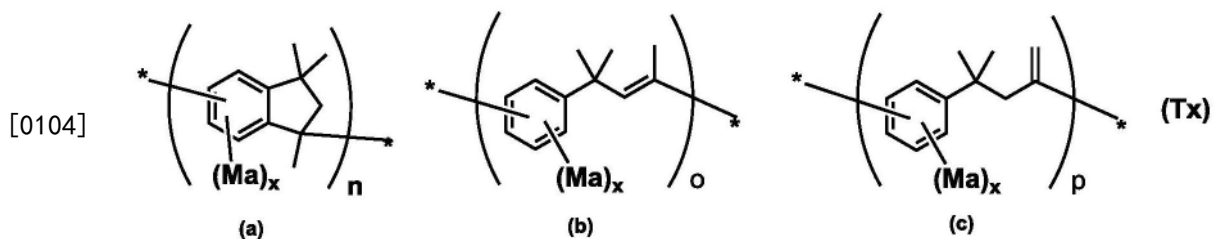


[0100] (式(T1-1)中,R为包含式(Tx)所示的结构单元的基团。Mb各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1~12的烃基。y为0~4的整数。)

[0101] 式(T1-1)中,Mb和y与式(T1)中的Mb和y含义相同,优选的范围也相同。



[0103] (式(T1-2)中,R为包含式(Tx)所示的结构单元的基团。)



[0105] (式(Tx)中,n、o和p为平均重复单元数,n表示大于0且为20以下的数,o和p各自独立地表示0~20的数, $1.0 \leq n+o+p \leq 20.0$ 。Ma各自独立地表示任选被卤素原子取代的碳数1

~12的烷基。 $x$ 表示0~4的整数。结构单元(a)、(b)、(c)各自在\*处与结构单元(a)、(b)、(c)、或其他基团键合,各结构单元任选无规地键合。)

[0106] 式(Tx)中, $n$ 、 $o$ 和 $p$ 各自是指在树脂中的全部分子中的平均重复单元数。

[0107] 式(Tx)中, $n$ 、 $o$ 和 $p$ 的总和优选为 $1.1 \leq n+o+p$ 、更优选为 $1.2 \leq n+o+p$ 、进一步优选为 $1.5 \leq n+o+p$ 、更进一步优选为 $2.0 \leq n+o+p$ 、更进一步优选为 $2.5 \leq n+o+p$ 、更进一步优选为 $3.0 \leq n+o+p$ 、特别进一步优选为 $3.3 \leq n+o+p$ 。另外,式(Tx)中, $n$ 、 $o$ 和 $p$ 的总和优选为 $n+o+p \leq 20.0$ 、更优选为 $n+o+p \leq 10.0$ 、进一步优选为 $n+o+p \leq 8.0$ 、更进一步优选为 $n+o+p \leq 7.0$ 、更进一步优选为 $n+o+p \leq 6.4$ 。 $n$ 、 $o$ 和 $p$ 的总和可以通过后述实施例中记载的方法算出。

[0108] 式(Tx)中, $Ma$ 和 $x$ 分别与式(Txn)中的 $Ma$ 和 $x$ 含义相同,优选的范围也相同。

[0109] 式(T1-1)所示的树脂(优选为式(T1-1-2)所示的树脂)进一步优选的是,由式( $\alpha$ )算出的参数 $\alpha$ 为0.55以上且1.00以下,由式( $\beta$ )算出的参数 $\beta$ 为0.20以上且3.00以下。通过使参数 $\alpha$ 和参数 $\beta$ 为上述范围,从而有得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)、耐热性优异的倾向。

$$[0110] \quad \text{参数}\alpha = \frac{(2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})}{(6.24\text{ppm} \sim 5.91\text{ppm}) + (2.98\text{ppm} \sim 2.55\text{ppm})/2 + (2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})} \quad (\alpha)$$

$$[0111] \quad \text{参数}\beta = \frac{\{(5.49\text{ppm} \sim 4.89\text{ppm}) - (4.89\text{ppm} \sim 4.45\text{ppm})\} \times 1.5}{(2.31\text{ppm} \sim 1.96\text{ppm}) - (2.55\text{ppm} \sim 2.31\text{ppm})} \quad (\beta)$$

[0112] (式( $\alpha$ )和式( $\beta$ )中的括号内表示<sup>1</sup>H-NMR中的对应化学位移值间的积分值。)

[0113] 此处, $\alpha$ 表示式(T1-1)所示的树脂(优选为式(T1-1-2)所示的树脂)中的具有茛满骨架的结构单元(式(Tx)中的结构单元(a))的比率。更具体而言,推测通过将具有茛满骨架的结构单元调整为满足上述参数 $\alpha$ 的范围,得到的树脂分子的刚性高、能够提高玻璃化转变温度。进而,推测刚性高的分子与刚性低的分子相比运动性低,介电弛豫时的弛豫时间长,能够降低Df。 $\alpha$ 可以通过在合成式(T1-1)所示的树脂时使原料的浓度变稀、使用高极性溶剂、增加催化剂量、提高反应温度等条件来提高。

[0114] 另一方面, $\beta$ 限定了式(T1-1)所示的树脂(优选为式(T1-1-2)所示的树脂)中的末端的双键比率。更具体而言,推测例如与后述其他化合物(C)所具有的官能团的交联点增多,在热固化时容易形成网络,可得到玻璃化转变温度高、Df低的固化物。 $\beta$ 可以通过在合成式(T1-1)所示的树脂时减少催化剂的量、降低反应温度、使用低极性溶剂等条件来提高。

[0115] 合成式(T1-1)所示的树脂(优选为式(T1-1-2)所示的树脂)时,可以使用上述记载的提高参数 $\alpha$ 、 $\beta$ 的方法来调整式(T1-1)所示的树脂(优选为式(T1-1-2)所示的树脂)的参数 $\alpha$ 、 $\beta$ 。当然,也可以通过上述以外的方法调整参数 $\alpha$ 、 $\beta$ 。

[0116] 参数 $\alpha$ 优选为0.57以上、进一步优选为0.59以上、更进一步优选为0.60以上、更进一步优选为0.62以上、也可以为0.65以上、0.70以上、0.75以上、0.80以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的耐热性进一步提高的倾向。对于参数 $\alpha$ ,从实质上有低介电特性(Dk和/或Df)和耐热性优异的倾向出发,参数 $\alpha$ 越大越好,但也可以为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。

[0117] 参数 $\beta$ 优选为0.25以上、更优选为0.30以上、进一步优选为0.35以上、更进一步优选为0.40以上、更进一步优选为0.43以上、更进一步优选为0.50以上、也可以为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。通过设为前述下限值以上,

从而有得到的固化物的耐热性提高、且Df降低的倾向。参数 $\beta$ 优选为2.50以下、更优选为2.00以下、进一步优选为1.50以下、更进一步优选为1.30以下、更进一步优选为1.20以下、更进一步优选为1.10以下、进而也可以为1.00以下、0.95以下、0.90以下、0.85以下、0.83以下、0.80以下。通过使参数 $\beta$ 为前述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性提高、且Df降低的倾向。

[0118] 树脂(A)的基于GPC(凝胶渗透色谱)法的聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)(详细情况按照后述实施例中记载的方法)优选为400以上、更优选为500以上、进一步优选为550以上、更进一步优选为600以上、更进一步优选为650以上。通过将数均分子量设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的耐热性提高、且Df降低的倾向。另外,树脂(A)的基于GPC(凝胶渗透色谱)法的聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)的上限值优选为3000以下、更优选为2500以下、进一步优选为2000以下、更进一步优选为1500以下、更进一步优选为1250以下,根据用途等,也可以为1000以下、800以下。通过将数均分子量设为前述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性提高、且相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)降低的倾向。

[0119] 另外,树脂(A)的基于GPC的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)(详细情况按照后述实施例中记载的方法)优选为500以上、更优选为800以上、进一步优选为900以上、更进一步优选为1000以上。通过将重均分子量设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的耐热性提高、且Df降低的倾向。树脂(A)的基于GPC的聚苯乙烯换算的重均分子量(Mw)(详细情况按照后述实施例中记载的方法)的上限值优选为6000以下、更优选为5000以下、进一步优选为4000以下、更进一步优选为3000以下、更进一步优选为2800以下,根据用途等,也可以为2500以下、2000以下、1500以下。通过将重均分子量设为前述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性提高、且相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)降低的倾向。

[0120] 树脂(A)优选重均分子量与数均分子量之比即Mw/Mn为1.1~3.0。树脂(A)的Mw/Mn更优选为1.2以上、进一步优选为1.3以上、更进一步优选为1.4以上、更进一步优选为1.5以上、更进一步优选为1.6以上。另外,树脂(A)的Mw/Mn更优选为2.5以下、进一步优选为2.4以下、可以为2.3以下、可以为2.0以下、也可以为1.8以下。

[0121] 重均分子量和数均分子量按照后述实施例记载的方法进行测定。

[0122] 本实施方式的树脂组合物中的树脂(A)的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为5质量份以上,更优选为8质量份以上,也可以为10质量份以上,根据用途等,也可以为15质量份以上、20质量份以上、25质量份以上。通过将树脂(A)的含量设为前述下限值以上,从而有降低得到的固化物的Df的倾向。另外,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,树脂(A)的含量的上限值优选为70质量份以下,进一步优选为55质量份以下,更进一步优选为50质量份以下,更进一步优选为45质量份以下,更进一步优选为40质量份以下,特别进一步优选为35质量份以下。通过将树脂(A)的含量设为前述上限值以下,从而有树脂组合物的成形性、得到的固化物的耐热性提高的倾向。

[0123] 本实施方式的树脂组合物可以仅含有1种树脂(A),也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0124] 本实施方式中的树脂(A)的制造方法没有特别限定,可以使用由公知的制造方法得到的树脂。另外,合成树脂(A)时的原料、反应温度、催化剂种类、催化剂量、反应溶剂、原料浓度等没有特别限定,可以根据上述期望的物性适当选择或控制。

[0125] 本实施方式中,作为合成树脂(A)时的原料的一例,可以使用间双( $\alpha$ -羟基异丙基)苯、对双( $\alpha$ -羟基异丙基)苯、1,3-二异丙烯基苯和1,4-二异丙烯基苯等。

[0126] 本实施方式中的合成树脂(A)时的反应温度优选为40°C以上、更优选为50°C以上、进一步优选为60°C以上、也可以为70°C以上、80°C以上、90°C以上、100°C以上、110°C以上、120°C以上。通过设为前述下限值以上,从而有反应速度提高和茛满骨架(式(Tx)中的结构单元(a))比率提高的倾向,是优选的。另外,反应温度优选为180°C以下,更优选为150°C以下,进一步优选为140°C以下。通过设为前述上限值以下,从而有能够有效抑制副产物的生成的倾向。

[0127] 另外,从反应的开始到结束不需要为相同的反应温度,也可以使温度变化。该情况下,优选整个工序的反应温度的平均温度为上述范围。

[0128] 本实施方式中的合成树脂(A)时使用的催化剂没有特别限定,可例示酸催化剂。作为酸催化剂,可以使用盐酸、硫酸、磷酸之类的无机酸、草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等有机酸、BF<sub>3</sub>醚络合物、BF<sub>3</sub>苯酚络合物、氯化铝、氯化锌、氯化铟等路易斯酸、活性白土、酸性白土、二氧化硅氧化铝、沸石等固体酸、杂多盐酸、强酸性离子交换树脂等。

[0129] 使用催化剂时,其量可列举出相对于树脂(A)的上述原料100质量份为0.01~20.0质量份。

[0130] 催化剂通常为单独1种,也可以组合使用2种以上。组合使用时,优选合计量为上述范围。

[0131] 本实施方式中,合成树脂(A)时的反应溶剂没有特别规定,可以与甲苯、苯、氯苯、二甲苯等芳香族烃系溶剂、二氯甲烷、氯仿等卤代烃系溶剂、己烷、庚烷等脂肪族烃系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丙酯等酯系溶剂、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺系溶剂、醇溶剂或酮溶剂等组合使用,也可以添加水。作为醇溶剂,可列举出甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、甲基丙二醇、二乙二醇乙基醚、丁基丙二醇、丙基丙二醇等,作为酮溶剂,可列举出丙酮、甲乙酮、二乙酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮等,另外可列举出四氢呋喃、二噁烷等,但并不限于这些。

[0132] 本实施方式中的反应溶剂的一例包含芳香族烃系溶剂。

[0133] 本实施方式中的合成树脂(A)时的上述原料的浓度优选为5%以上,更优选为8%以上,优选为10%以上,也可以为12%以上、15%以上、17%以上、20%以上、22%以上、25%以上。通过设为前述下限值以上,从而有反应速度提高和茛满骨架(式(Tx)中的结构单元(a))比率提高的倾向,是优选的。另外,上述原料的浓度优选为49%以下、更优选为40%以下。通过设为前述上限值以下,从而有能够有效抑制副产物的生成的倾向。

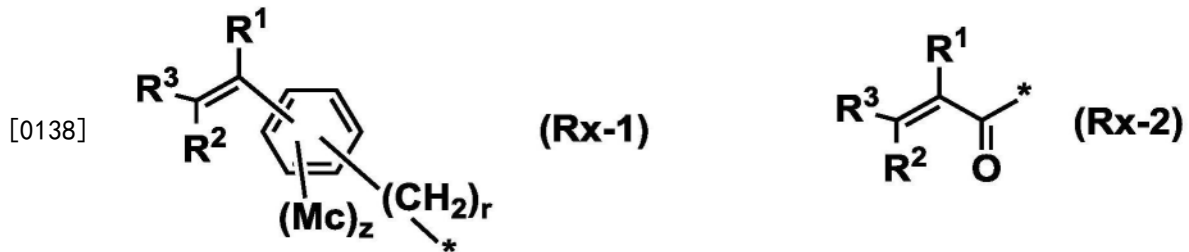
[0134] 另外,从反应的开始到结束不需要为相同的浓度,也可以使浓度变化。

[0135] <<在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)>>

[0136] 本实施方式的树脂组合物包含在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)。本实施方式中,聚苯醚化合物(B)优选含有包含2个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B2)。

[0137] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)优选为末端具有选自乙烯基苄基等式(Rx-1)所示的基团、(甲基)丙烯酸类基团等式(Rx-2)所示的基团、马来酰亚胺基组成的组中的基团的聚苯醚化合物,更优选为末端具有乙烯基苄基等式(Rx-1)所示的基团和/或(甲基)丙烯酸类基团等式(Rx-2)所示的基团的聚苯醚化合物,进一步优选为末端包

含2个以上的乙烯基苄基等式 (Rx-1) 所示的基团和/或 (甲基) 丙烯酸类基团等式 (Rx-2) 所示的基团的聚苯醚化合物。

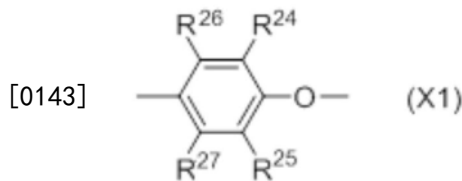


[0139] (式 (Rx-1) 和式 (Rx-2) 中,  $R^1$ 、 $R^2$  和  $R^3$  各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、或炔基。\* 为与氧原子的键合部位。Mc 各自独立地表示碳数 1 ~ 12 的烃基。z 表示 0 ~ 4 的整数。r 表示 1 ~ 6 的整数。)

[0140] 通过使用这些聚苯醚化合物, 有更加有效地提高印刷电路板等的低介电特性 (Dk 和/或 Df) 和低吸水性等的倾向。本实施方式中, 特别优选为末端具有乙烯基苄基的聚苯醚化合物。通过具有乙烯基苄基, 从而有与树脂 (A) 的相容性显著提高的倾向。

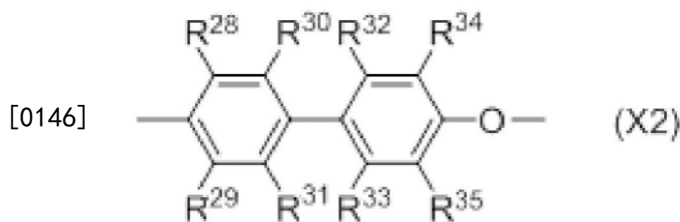
[0141] 以下, 对它们的详细情况进行说明。

[0142] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) (优选为包含 2 个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B2)) 可例示具有下述式 (X1) 所示的亚苯基醚骨架的化合物。

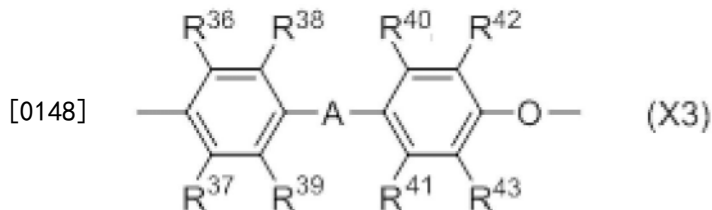


[0144] (式 (X1) 中,  $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  和  $R^{27}$  可以相同或不同, 表示碳数 6 以下的烷基、芳基、卤素原子或氢原子。)

[0145] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B) (优选为包含 2 个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (B2)) 可以进一步包含式 (X2) 所示的重复单元和/或式 (X3) 所示的重复单元。



[0147] (式 (X2) 中,  $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{34}$  和  $R^{35}$  可以相同或不同, 表示碳数 6 以下的烷基或苯基。 $R^{31}$ 、 $R^{32}$  和  $R^{33}$  可以相同或不同, 为氢原子、碳数 6 以下的烷基或苯基。)

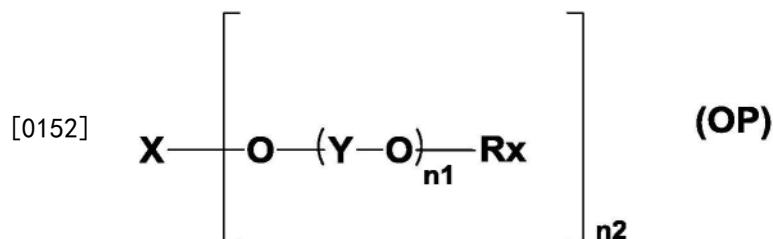


[0149] (式 (X3) 中,  $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$ 、 $R^{39}$ 、 $R^{40}$ 、 $R^{41}$ 、 $R^{42}$  和  $R^{43}$  可以相同或不同, 为氢原子、碳数 6 以

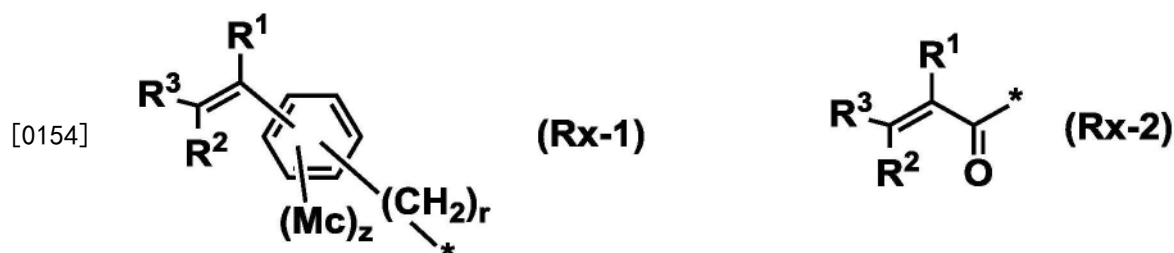
下的烷基或苯基。-A-为碳数20以下的直链、支链或环状的2价烃基)。

[0150] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)(优选为包含2个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B2))优选为将末端的一部分或全部用烯属不饱和基团进行官能团化而成的改性聚苯醚化合物(以下有时称为“改性聚苯醚化合物(g)”),更优选为末端具有2个以上的选自乙烯基苄基等式(Rx-1)所示的基团、(甲基)丙烯酸类基团等式(Rx-2)所示的基团、马来酰亚胺基组成的组中的基团的改性聚苯醚化合物,进一步优选为乙烯基苄基等式(Rx-1)所示的基团和/或(甲基)丙烯酸类基团等式(Rx-2)所示的基团。通过采用这样的改性聚苯醚化合物(g),能够使树脂组合物的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)更小,且提高低吸水性、金属箔剥离强度。这些可以使用1种或将2种以上组合使用。

[0151] 改性聚苯醚化合物(g)可列举出式(OP)所示的聚苯醚化合物。



[0153] (式(OP)中,X表示芳香族基团,-(Y-O)<sub>n1</sub>-表示聚苯醚结构,n1表示1~100的整数,n2表示1~4的整数。Rx为式(Rx-1)或式(Rx-2)所示的基团。)



[0155] (式(Rx-1)和式(Rx-2)中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、或炔基。\*为与氧原子的键合部位。Mc各自独立地表示碳数1~12的烃基。z表示0~4的整数。r表示1~6的整数。)

[0156] n<sub>1</sub>和/或n<sub>2</sub>为2以上的整数时,n<sub>1</sub>个结构单元(Y-O)和/或n<sub>2</sub>个结构单元各自可以相同也可以不同。n<sub>2</sub>优选为2以上、更优选为2。

[0157] 式(Rx-1)和式(Rx-2)中,R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、或炔基。

[0158] R<sup>1</sup>优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为氢原子。

[0159] R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为氢原子。

[0160] 作为R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>的烷基、烯基、或炔基的碳数各自优选为5以下、更优选为3以下。

[0161] 式(Rx-1)中的r表示1~6的整数,优选为1~5的整数,更优选为1~4的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,更进一步优选为1。

[0162] 式(Rx-1)中的Mc各自独立地表示碳数1~12的烃基,优选为碳数1~10的烃基,更优选为碳数1~10的直链或支链的烷基,进一步优选为甲基、乙基、异丙基、异丁基、叔丁基、戊基、辛基或壬基,更进一步优选为甲基、乙基、异丙基、异丁基或叔丁基。

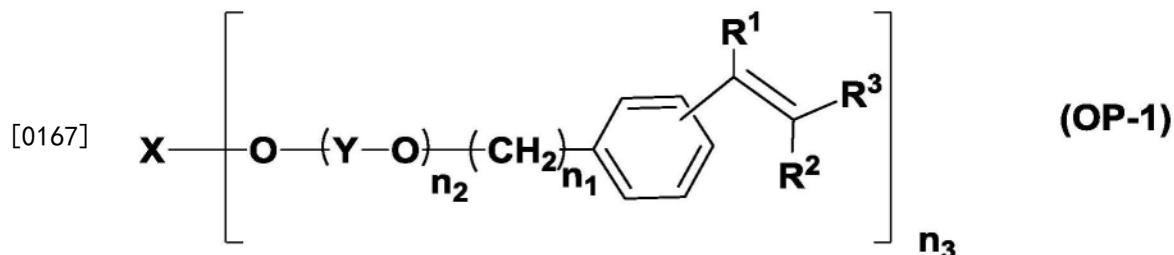
[0163] 式(Rx-1)中的z表示0~4的整数,优选为0~3的整数,更优选为0~2的整数,进一

步优选为0或1,更进一步优选为0。

[0164] 式 (Rx-1) 所示的基团的具体例为乙烯基苄基,式 (Rx-2) 所示的基团的具体例为(甲基)丙烯酰基。

[0165] Rx 优选为式 (Rx-1) 所示的基团。

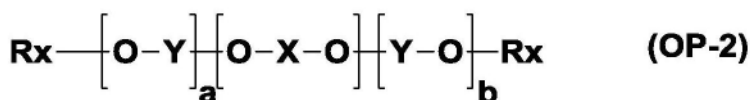
[0166] 作为改性聚苯醚化合物 (g), 可列举出式 (OP-1) 所示的聚苯醚化合物。



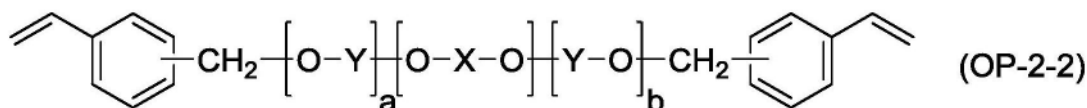
[0168] (式 (OP-1) 中, X 表示芳香族基团, - (Y-O)<sub>n<sub>2</sub></sub>- 表示聚苯醚结构, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 和 R<sup>3</sup> 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n<sub>1</sub> 表示 1 ~ 6 的整数, n<sub>2</sub> 表示 1 ~ 100 的整数, n<sub>3</sub> 表示 1 ~ 4 的整数。)

[0169] n<sub>2</sub> 和/或 n<sub>3</sub> 为 2 以上的整数时, n<sub>2</sub> 个结构单元 (Y-O) 和/或 n<sub>3</sub> 个结构单元各自可以相同也可以不同。n<sub>3</sub> 优选为 2 以上、更优选为 2。

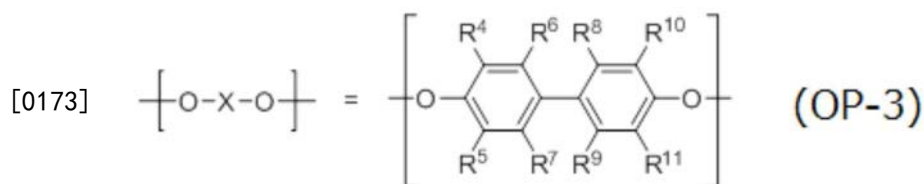
[0170] 另外, 本实施方式中的改性聚苯醚化合物 (g) 优选为式 (OP-2) 所示的化合物, 更优选为式 (OP-2-2) 所示的化合物。



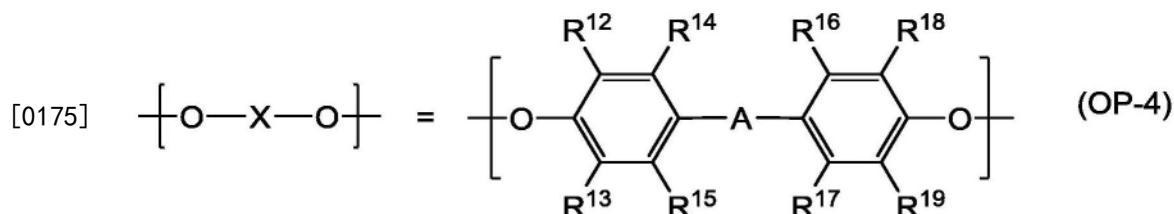
[0171]



[0172] 此处, - (O-X-O) - 优选如式 (OP-3) 和/或式 (OP-4) 所示。

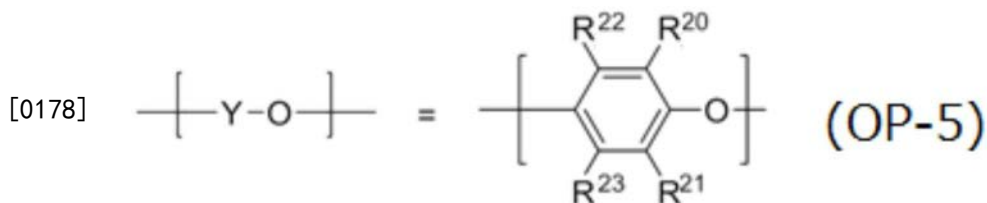


[0174] (式 (OP-3) 中, R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 可以相同或不同, 为碳数 6 以下的烷基或苯基。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup> 和 R<sup>9</sup> 可以相同或不同, 为氢原子、碳数 6 以下的烷基或苯基。)



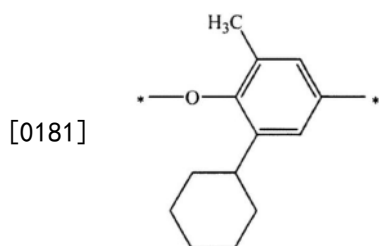
[0176] (式 (OP-4) 中, R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup> 和 R<sup>19</sup> 可以相同或不同, 为氢原子、碳数 6 以下的烷基或苯基。-A- 为碳数 20 以下的直链、支链或环状的 2 价烃基)。

[0177] 另外, - (Y-O) - 优选如式 (OP-5) 所示。



[0179] (式(OP-5)中,  $\text{R}^{20}$ 、 $\text{R}^{21}$ 可以相同或不同,为碳数6以下的烷基或苯基。 $\text{R}^{22}$ 、 $\text{R}^{23}$ 可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基)。特别是通过使 $\text{R}^{20}$ 和 $\text{R}^{21}$ 各自独立地为具有1个以上的甲基和/或环己基的基团,得到的树脂分子的刚性变高,刚性高的分子与刚性低分子相比运动性低,因此介电弛豫时的弛豫时间变长,低介电特性(Dk和/或Df)提高,故而优选。

[0180] 式(OP-5)的一例为下述结构。



[0182] 关于具有上述结构的聚苯撑化合物,可以参照日本特开2019-194312号公报的记载,其内容并入本说明书中。

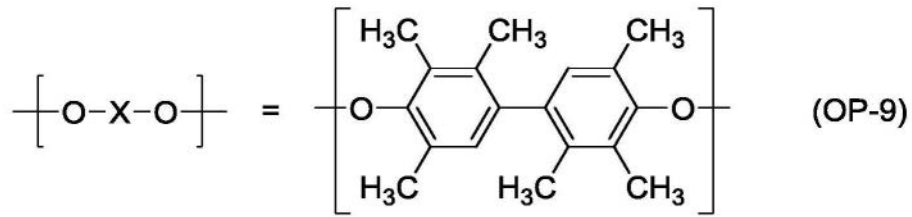
[0183] 式(OP-2)中,a和b各自独立地表示0~100的整数,a和b的至少一者为1~100的整数。a和b各自独立地优选为0~50的整数、更优选为1~30的整数、优选为1~10的整数。a和/或b为2以上的整数时,2个以上的-(Y-O)-各自独立地可以为1种结构排列而成,也可以为2种以上的结构嵌段或无规地排列而成。

[0184] 另外,包含多种式(OP-2)所示的化合物时,a的平均值优选为 $1 < a < 10$ 、b的平均值优选为 $1 < b < 10$ 。

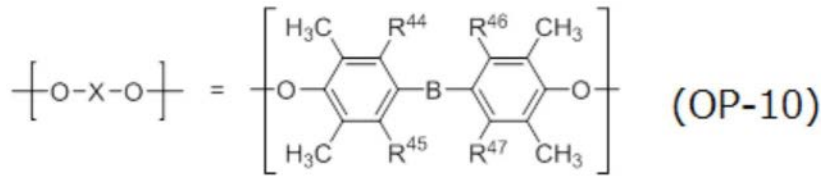
[0185] 作为式(OP-4)中的-A-,例如可列举出亚甲基、乙叉基、1-甲基乙叉基、1,1-丙叉基、1,4-亚苯基双(1-甲基乙叉基)、1,3-亚苯基双(1-甲基乙叉基)、环己叉基、苯基亚甲基、萘基亚甲基、1-苯基乙叉基等2价有机基团,但并不限于这些。

[0186]  $\text{R}_x$ 与式(OP)中的 $\text{R}_x$ 含义相同,优选的范围也相同。

[0187] 上述式(OP-2)所示的化合物中,优选 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{20}$ 和 $\text{R}^{21}$ 为碳数3以下的烷基且 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ 、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{22}$ 和 $\text{R}^{23}$ 为氢原子或碳数3以下的烷基的聚苯醚化合物,特别优选式(OP-3)或式(OP-4)所示的-(O-X-O)-为式(OP-9)、式(OP-10)和/或式(OP-11),式(OP-5)所示的-(Y-O)-为式(OP-12)或式(OP-13)。a和/或b为2以上的整数时,2个以上的-(Y-O)-各自独立地可以为2个以上的式(OP-12)和/或式(OP-13)排列而成的结构,或者为式(OP-12)与式(OP-13)嵌段或无规地排列而成的结构。

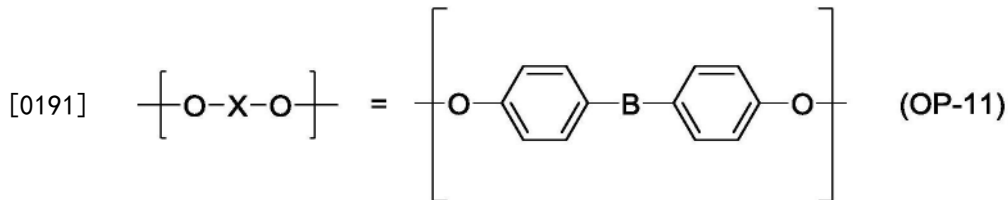


[0188]



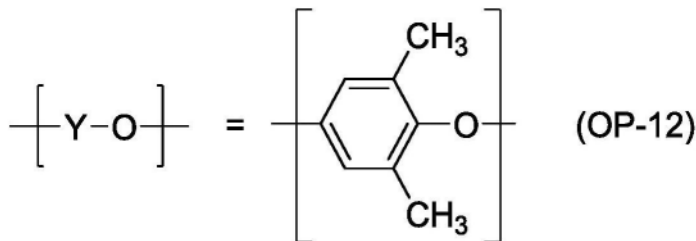
[0189] (式(OP-10)中,  $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 和 $\text{R}^{47}$ 可以相同或不同,为氢原子或甲基。-B-为碳数20以下的直链、支链或环状的2价烃基。)

[0190] -B-可列举出与式(OP-4)中的-A-的具体例相同者作为具体例。

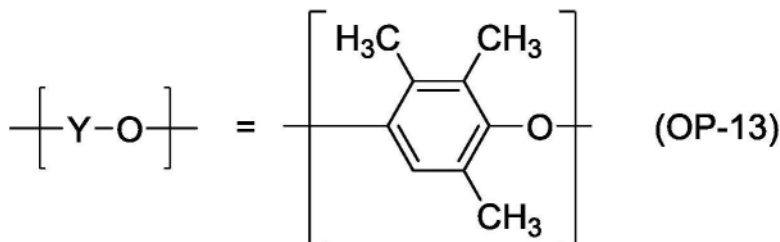


[0192] (式(OP-11)中, -B-为碳数20以下的直链、支链或环状的2价烃基。)

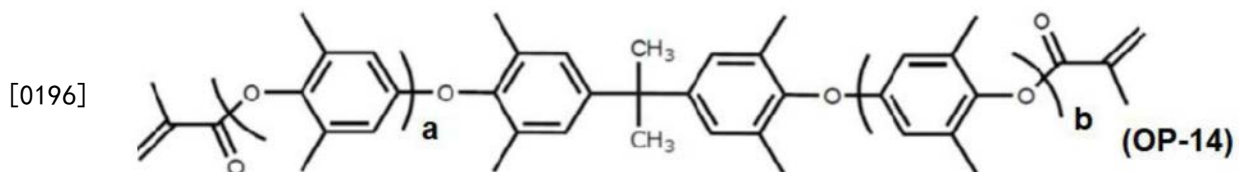
[0193] -B-可列举出与式(OP-4)中的-A-的具体例相同者作为具体例。



[0194]

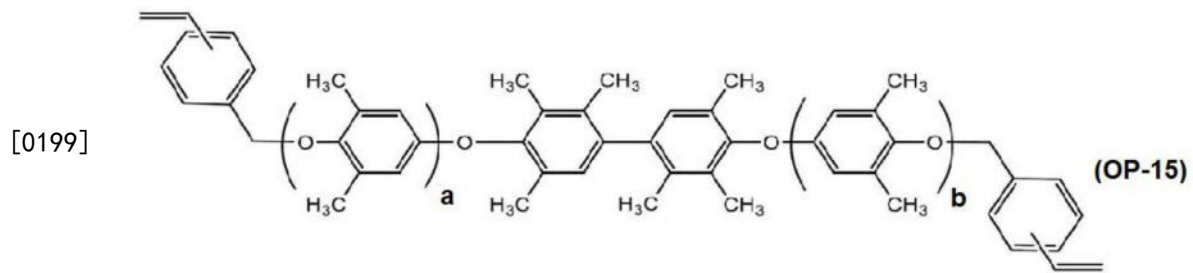


[0195] 本实施方式中使用的改性聚苯醚化合物(g)进一步优选为式(OP-14)所示的化合物和/或式(OP-15)所示的化合物。



[0197] (式(OP-14)中, a和b各自独立地表示0~100的整数, a和b的至少一者为1~100的整数。)

[0198] 式(OP-14)中的a和b各自独立地与式(OP-2)中的a和b含义相同,优选的范围也相同。



[0200] (式(OP-15)中,a和b各自独立地表示0~100的整数,a和b的至少一者为1~100的整数。)

[0201] 式(OP-15)中的a和b各自独立地与式(OP-2)中的a和b含义相同,优选的范围也相同。

[0202] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)(优选为包含2个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B2)、更优选为改性聚苯醚化合物(g))的基于GPC(凝胶渗透色谱)法的聚苯乙烯换算的数均分子量( $M_n$ ) (详细情况按照后述实施例中记载的方法)例如为500以上、进一步优选为800以上,另外,优选为3000以下。通过使数均分子量为500以上,从而在将本实施方式的树脂组合物制成涂膜状时有进一步抑制发粘的倾向。通过使数均分子量为3000以下,从而有在溶剂中的溶解性进一步提高的倾向。

[0203] 另外,末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)(优选为包含2个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B2)、更优选为改性聚苯醚化合物(g))的基于GPC的聚苯乙烯换算的重均分子量( $M_w$ ) (详细情况按照后述实施例中记载的方法)优选为800以上且6000以下、更优选为800以上且5000以下。通过设为前述下限值以上,从而有树脂组合物的固化物的相对介电常数( $D_k$ )和介电损耗角正切( $D_f$ )变得更低的倾向,通过设为上述上限值以下,从而有制作后述清漆等时的树脂组合物在溶剂中的溶解性、低粘度性和成形性进一步提高的倾向。

[0204] 进而,为改性聚苯醚化合物(g)时的末端的碳-碳不饱和双键当量优选为每1个碳-碳不饱和双键为400~5000g,更优选为400~2500g。通过设为前述下限值以上,从而有树脂组合物的固化物的相对介电常数( $D_k$ )和介电损耗角正切( $D_f$ )变得更低的倾向。通过设为上述上限值以下,从而有树脂组合物在溶剂中的溶解性、低粘度性和成形性进一步提高的倾向。

[0205] 本实施方式的树脂组合物中的末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)(优选为包含2个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B2))的含量的下限值相对于树脂(A)100质量份为10质量份以上、优选为50质量份以上、进一步优选为100质量份以上、更进一步优选为150质量份以上、更进一步优选为180质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有树脂组合物的成形性、得到的固化物的低吸水性、低介电特性( $D_k$ 和/或 $D_f$ )进一步提高的倾向。另外,末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)(优选为包含2个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B2))的含量的上限值相对于树脂(A)100质量份为300质量份以下、优选为280质量份以下、更优选为质量份以下,也可以为250质量份以下,进而也可以为220质量份以下。通过设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的低介电特性( $D_k$ 和/或

Df)、耐热性、耐化学药品性进一步提高的倾向。

[0206] 相对于本实施方式的树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,树脂(A)和聚苯醚化合物(B)的合计含量优选为40质量份以上、进一步优选为45质量份以上、更进一步优选为50质量份以上、也可以为55质量份以上。通过将树脂(A)和聚苯醚化合物(B)的合计含量设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的低吸水性、低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。另外,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,树脂(A)和聚苯醚化合物(B)的合计含量优选为80质量份以下。通过将树脂(A)和聚苯醚化合物(B)的合计含量设为前述上限值以下,从而有树脂组合物的成形性、得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)、耐热性、耐化学药品性等平衡优异的倾向。

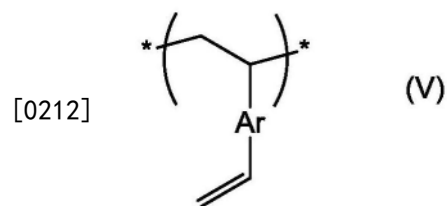
[0207] 本实施方式中,相对于树脂(A)与聚苯醚化合物(B)的合计100质量份,树脂(A)的质量比率优选为10质量份以上、更优选为15质量份以上、进一步优选为20质量份以上、更进一步优选为25质量份以上、更进一步优选为30质量份以上。通过将前述质量比率设为上述下限值以上,从而有得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。另外,相对于树脂(A)与聚苯醚化合物(B)的合计100质量份,树脂(A)的质量比率优选为50质量份以下、更优选为45质量份以下、进一步优选为40质量份以下、更进一步优选为38质量份以下。通过将前述质量比率设为上述上限值以下,从而有树脂组合物的成形性、得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。

[0208] 本实施方式的树脂组合物中的末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)(优选为包含2个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B2))的含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为30质量份以上、进一步优选为35质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的低吸水性、低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。另外,在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)(优选为包含2个以上的碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B2))的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为75质量份以下,更优选为70质量份以下,可以为65质量份以下,进而也可以为60质量份以下。通过设为前述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性、耐化学药品性进一步提高的倾向。

[0209] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B),也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0210] <具有式(V)所示的结构单元的聚合物>

[0211] 本实施方式的树脂组合物包含具有式(V)所示的结构单元的聚合物。通过包含具有式(V)所示的结构单元的聚合物,可得到能够提供低介电特性(Dk和/或Df)优异的固化物的树脂组合物。



[0213] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。\*表示键合位置。)

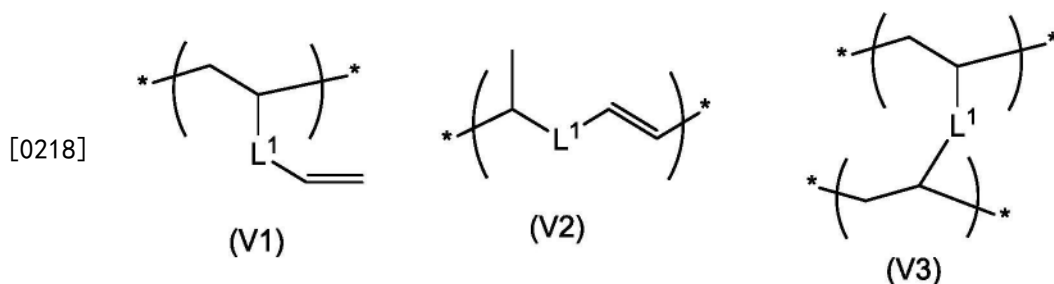
[0214] 芳香族烃连接基团可以为仅由任选具有取代基的芳香族烃形成的基团,也可以为

由任选具有取代基的芳香族烃与其他连接基团的组合形成的基团,优选为仅由任选具有取代基的芳香族烃形成的基团。需要说明的是,芳香族烃任选具有的取代基可列举出取代基Z(例如碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、碳数1~6的烷氧基、羟基、氨基、羧基、卤素原子等)。另外,上述芳香族烃优选不具有取代基。

[0215] 芳香族烃连接基团通常为2价连接基团。

[0216] 芳香族烃连接基团具体而言,可列举出任选具有取代基的、亚苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、联苯二基、茚二基,其中,优选为任选具有取代基的亚苯基。取代基可例示上述的取代基Z,但上述亚苯基等基团优选不具有取代基。

[0217] 式(V)所示的结构单元更优选包含下述式(V1)所示的结构单元、下述式(V2)所示的结构单元和下述式(V3)所示的结构单元中的至少1者。需要说明的是,下述式中的\*表示键合位置。另外,以下有时将式(V1)~(V3)所示的结构单元统称为“结构单元(a)”。



[0219] 式(V1)~(V3)中, $L^1$ 为芳香族烃连接基团(碳数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)。具体而言,可举出任选具有取代基的、亚苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、联苯二基、茚二基,其中,优选为任选具有取代基的亚苯基。取代基可例示上述的取代基Z,但上述亚苯基等基团优选不具有取代基。

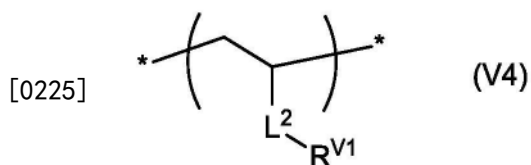
[0220] 作为形成结构单元(a)的化合物,优选为二乙烯基芳香族化合物,例如可列举出二乙烯基苯、双(1-甲基乙烯基)苯、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、二乙烯基联苯、二乙烯基菲等。其中,特别优选为二乙烯基苯。这些二乙烯基芳香族化合物可以使用1种,也可以根据需要可以使用2种以上。

[0221] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物如上所述,可以为结构单元(a)的均聚物,也可以为与源自其他单体的结构单元的共聚物。

[0222] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物为共聚物时,其共聚比优选结构单元(a)为3摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上,也可以为15摩尔%以上。作为上限值,优选为90摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下,更进一步优选为70摩尔%以下,更进一步优选为60摩尔%以下,更进一步优选为50摩尔%以下,更进一步优选为40摩尔%以下,特别优选为30摩尔%以下,进而也可以为25摩尔%以下、20摩尔%以下。

[0223] 作为源自其他单体的结构单元,可例示源自具有1个乙烯基的芳香族化合物(单乙烯基芳香族化合物)的结构单元(b)。

[0224] 源自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)优选为下述式(V4)所示的结构单元。



[0226] 式 (V4) 中,  $L^2$  为芳香族烃连接基团, 作为优选的基团的具体例, 可列举出上述  $L^1$  的例子。

[0227]  $R^{V1}$  为氢原子或碳数 1 ~ 12 的烃基 (优选为烷基)。 $R^{V1}$  为烃基时, 其碳数优选为 1 ~ 6, 更优选为 1 ~ 3。 $R^{V1}$  和  $L^2$  可以具有上述取代基 Z。

[0228] 具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物为包含源自单乙烯基芳香族化合物的结构单元 (b) 的共聚物时, 作为单乙烯基芳香族化合物的例子, 可列举出苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯等乙烯基芳香族化合物; 邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻二甲基苯乙烯、对二甲基苯乙烯、邻乙基乙烯基苯、间乙基乙烯基苯、对乙基乙烯基苯、甲基乙烯基联苯、乙基乙烯基联苯等核烷基取代的乙烯基芳香族化合物等。此处例示的单乙烯基芳香族化合物可以适当地具有上述取代基 Z。另外, 这些单乙烯基芳香族化合物可以使用 1 种, 也可以使用 2 种以上。

[0229] 具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物为包含结构单元 (b) 的共聚物时, 结构单元 (b) 的共聚比优选为 10 摩尔% 以上, 进一步优选为 15 摩尔% 以上, 进而也可以为 20 摩尔% 以上、30 摩尔% 以上、40 摩尔% 以上、50 摩尔% 以上、60 摩尔% 以上、70 摩尔% 以上、75 摩尔% 以上。作为上限值, 优选为 98 摩尔% 以下, 更优选为 90 摩尔% 以下, 进一步优选为 85 摩尔% 以下。

[0230] 具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物也可以具有除结构单元 (a) 和结构单元 (b) 以外的其他结构单元。作为其他结构单元, 例如可列举出源自环烯烃化合物的结构单元 (c) 等。作为环烯烃化合物, 可列举出在环结构内具有双键的烃类。具体而言, 可列举出环丁烯、环戊烯、环己烯、环辛烯等单环的环状烯烃、以及降冰片烯、二环戊二烯等具有降冰片烯结构的化合物、茛、茛烯等芳香族环稠合而成的环烯烃化合物等。作为降冰片烯化合物的例子, 可列举出日本特开 2018-39995 号公报第 0037 ~ 0043 段中记载的化合物, 其内容并入本说明书中。需要说明的是, 此处例示的环烯烃化合物也可以进一步具有上述取代基 Z。

[0231] 具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物为包含结构单元 (c) 的共聚物时, 结构单元 (c) 的共聚比优选为 10 摩尔% 以上, 更优选为 20 摩尔% 以上, 进一步优选为 30 摩尔% 以上。作为上限值, 优选为 90 摩尔% 以下, 更优选为 80 摩尔% 以下, 进一步优选为 70 摩尔% 以下, 可以为 50 摩尔% 以下, 也可以为 30 摩尔% 以下。

[0232] 具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物中, 也可进一步组入源自不同的聚合性化合物 (以下, 也称为其他聚合性化合物) 的结构单元 (d)。作为其他聚合性化合物 (单体), 例如可列举出包含 3 个乙烯基的化合物。具体而言, 可列举出 1,3,5-三乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基萘、1,2,4-三乙烯基环己烷。或者, 可列举出乙二醇二丙烯酸酯、丁二烯等。源自其他聚合性化合物的结构单元 (d) 的共聚比优选为 30 摩尔% 以下, 更优选为 20 摩尔% 以下, 进一步优选为 10 摩尔% 以下。

[0233] 作为具有式 (V) 所示的结构单元的聚合物的一个实施方式, 可例示: 以结构单元 (a) 为必需结构单元, 且包含结构单元 (b) ~ (d) 中的至少 1 种的聚合物。进一步可例示: 结构

单元(a)~(d)的合计占全部结构单元的95摩尔%以上、进而占98摩尔%以上的方式。

[0234] 作为具有式(V)所示的结构单元的聚合物的另一个实施方式,优选为以结构单元(a)为必需结构单元、且在除末端以外的全部结构单元中包含芳香族环的结构单元为90摩尔%以上的聚合物,更优选包含芳香族环的结构单元为95摩尔%以上,包含芳香族环的结构单元也可以为100摩尔%。

[0235] 需要说明的是,在计算相对于全部结构单元的摩尔%时,1个结构单元是指源自1分子在具有式(V)所示的结构单元的聚合物的制造中使用的单体(例如二乙烯基芳香族化合物、单乙烯基芳香族化合物等)的结构单元。

[0236] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的制造方法没有特别限定,利用常规方法即可,例如可列举出:使包含二乙烯基芳香族化合物的原料(根据需要而共存有单乙烯基芳香族化合物、环烯烃化合物等)在路易斯酸催化剂的存在下进行聚合。作为路易斯酸催化剂,可以使用三氟化硼等金属氟化物或其络合物。

[0237] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的链末端的结构没有特别限定,就源自上述二乙烯基芳香族化合物的基团而言,可列举出采用以下式(E1)的结构。需要说明的是,式(E1)中的 $L^1$ 与上述式(V1)中规定的相同。\*表示键合位置。

[0238] \* -CH=CH- $L^1$ -CH=CH<sub>2</sub> (E1)

[0239] 源自单乙烯基芳香族化合物的基团为链末端时,可列举出采用下述式(E2)的结构。式中的 $L^2$ 及 $R^{V1}$ 分别与前述式(V4)所定义的含义相同。\*表示键合位置。

[0240] \* -CH=CH- $L^2$ - $R^{V1}$  (E2)

[0241] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的分子量以数均分子量 $M_n$ 计,优选为300以上,更优选为500以上,进一步优选为1000以上,更进一步优选为1500以上。作为上限,优选为130000以下,更优选为120000以下,进一步优选为110000以下,更进一步优选为100000以下。

[0242] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的分子量以重均分子量 $M_w$ 计,优选为3000以上,更优选为5000以上,进一步优选为10000以上。通过设为前述下限值以上,从而能够使树脂组合物的固化物有效地发挥具有式(V)所示的结构单元的聚合物所具备的优异的低介电特性,特别是 $D_f$ 、吸湿后的介电特性。作为上限,优选为130000以下,更优选为100000以下,进一步优选为80000以下,更进一步优选为50000以下。通过设为前述上限值以下,从而有将预浸料或树脂片层叠于电路形成基板时不易发生填埋不良的倾向。

[0243] 以重均分子量 $M_w$ 与数均分子量 $M_n$ 之比表示的单分散度( $M_w/M_n$ )优选为100以下,更优选为50以下,进一步优选为20以下。作为下限值,为1.1以上是实际的,优选为5以上、更优选为7以上、进一步优选为10以上。

[0244] 上述 $M_w$ 和 $M_n$ 按照后述实施例的记载进行测定。

[0245] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的具有式(V)所示的结构单元的聚合物时,优选混合物的 $M_w$ 、 $M_n$ 以及 $M_w/M_n$ 满足上述范围。

[0246] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的乙烯基的当量优选为200g/eq.以上,更优选为230g/eq.以上,进一步优选为250g/eq.以上。另外,乙烯基的当量优选为1200g/eq.以下,更优选为1000g/eq.以下,进而也可以为800g/eq.以下、600g/eq.以下、400g/eq.以下、300g/eq.以下。通过设为上述下限值以上,从而有树脂组合物的保存稳定性提高、树脂组合

物的流动性提高的倾向。因此,有成形性提高、形成预浸料时不易产生空孔、可得到可靠性更高的印刷电路板的倾向。另一方面,通过设为上述上限值以下,有得到的固化物的耐热性提高的倾向。

[0247] 本说明书中,关于具有式(V)所示的结构单元的聚合物,可以参照国际公开第2017/115813号的第0029~0058段中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2018-039995号公报的第0013~0058段中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2018-168347号公报的第0008~0043段中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2006-070136号公报的第0014~0042段落中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2006-089683号公报的第0014~0061段中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2008-248001号公报的第0008~0036段中记载的化合物及其合成反应条件等,并将其内容并入本说明书中。

[0248] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物的含量的下限值相对于树脂(A)100质量份为10质量份以上、更优选为20质量份以上、进一步优选为40质量份以上、更进一步优选为60质量份以上、更进一步优选为80质量份以上。另一方面,具有式(V)所示的结构单元的聚合物的含量的上限值相对于树脂(A)100质量份为300质量份以下、优选为280质量份以下、更优选为260质量份以下、进一步优选为240质量份以下、更进一步优选为220质量份以下。通过将含量设为上述范围,从而有树脂组合物的成形性、得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)、耐热性、耐化学药品性等的平衡优异的倾向。

[0249] 将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,具有式(V)所示的结构单元的聚合物的含量的下限值更优选为5质量份以上、进一步优选为10质量份以上、更进一步优选为15质量份以上、更进一步优选为20质量份以上。另一方面,将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,具有式(V)所示的结构单元的聚合物的含量的上限值优选为60质量份以下,更优选为55质量份以下,进一步优选为50质量份以下、更进一步优选为45质量份以下。

[0250] 本实施方式中,相对于树脂(A)和具有式(V)所示的结构单元的聚合物的合计100质量份,树脂(A)的质量比率优选为10质量份以上、更优选为15质量份以上、进一步优选为20质量份以上、更进一步优选为25质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。

[0251] 另外,相对于树脂(A)和具有式(V)所示的结构单元的聚合物的合计100质量份,树脂(A)的质量比率优选为70质量份以下、也可以为65质量份以下。通过设为上述上限值以下,从而有耐热性进一步提高的倾向。

[0252] 具有式(V)所示的结构单元的聚合物在树脂组合物中可以仅包含1种,也可以包含2种以上。含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0253] 本实施方式中,例示出在树脂固体成分100质量份中,树脂(A)、聚苯醚化合物(B)和具有式(V)所示的结构单元的聚合物的合计占树脂组合物的90质量份以上的方式。

[0254] <其他化合物(C)>

[0255] 本实施方式的树脂组合物优选进一步包含除树脂(A)、聚苯醚化合物(B)和具有式(V)所示的结构单元的聚合物以外的其他化合物(C)(优选为其他固化性化合物和/或增塑性化合物、更优选为其他热固性化合物和/或热塑性化合物、进一步优选为其他热固性化合

物)。其他化合物(C)优选包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、包含(甲基)烯丙基的化合物(例如烯基纳迪克酰亚胺化合物)、氧杂环丁烷树脂、苯并噁嗪化合物、芳基环丁烯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、全氟乙烯基醚树脂、除前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)以外的具有苯乙烯基的化合物、除前述具有茛苕骨架的树脂(A)以外的具有异丙烯基的化合物、除前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、弹性体、以及石油树脂组成的组中的1种以上,更优选包含选自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、包含(甲基)烯丙基的化合物(例如烯基纳迪克酰亚胺化合物)、氧杂环丁烷树脂、以及苯并噁嗪化合物组成的组中的至少1种以上。通过包含这样的成分,能够更有效地发挥印刷电路板要求的期望的性能。

[0256] 本实施方式的树脂组合物包含其他化合物(C)时,其含量(总量)相对于树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为10质量份以上,进一步优选为15质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,更进一步优选为30质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有耐热性、镀层密合性、低热膨胀性等进一步提高的倾向。另外,其他化合物(C)(优选为其他固化性化合物和/或增塑性化合物、更优选为其他热固性化合物和/或热塑性化合物、进一步优选为其他热固性化合物)的含量的上限值相对于树脂固体成分100质量份优选为50质量份以下、更优选为45质量份以下、进一步优选为40质量份以下。通过设为前述上限值以下,从而有低介电特性(Dk和/或Df)、低吸水性进一步提高的倾向。

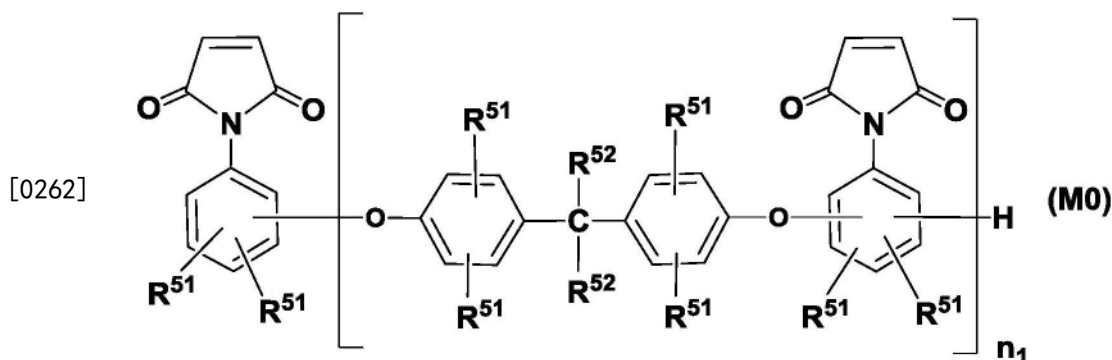
[0257] 本实施方式的树脂组合物可以仅含有1种其他化合物(C),也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0258] <<马来酰亚胺化合物>>

[0259] 本实施方式的树脂组合物可以包含马来酰亚胺化合物。

[0260] 马来酰亚胺化合物只要是分子中包含1个以上(优选为2~12个,更优选为2~6个,进一步优选为2~4个,更进一步优选为2或3个,更进一步优选为)的马来酰亚胺基的化合物就没有特别限定,可广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0261] 本实施方式中,马来酰亚胺化合物优选包含选自由式(M0)所示的化合物、式(M1)所示的化合物、式(M2)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物、式(M5)所示的化合物、马来酰亚胺化合物(M6)和马来酰亚胺化合物(M7)组成的组中的1种以上,更优选包含选自由式(M0)所示的化合物、式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物、式(M5)所示的化合物和马来酰亚胺化合物(M6)组成的组中的1种以上,进一步优选包含选自由式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物和式(M5)所示的化合物组成的组中的1种以上,更进一步优选包含选自由式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物和式(M5)所示的化合物组成的组中的1种以上,更进一步优选包含式(M1)所示的化合物和/或式(M3)所示的化合物,更进一步优选为式(M1)所示的化合物。若将这些马来酰亚胺化合物用于印刷电路板用材料(例如覆金属箔层叠板)等,则能够赋予优异的耐热性。



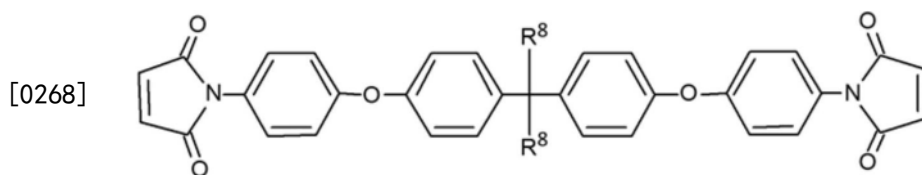
[0263] (式(M0)中, $R^{51}$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, $R^{52}$ 各自独立地表示氢原子或甲基, $n_1$ 表示1以上的整数。)

[0264]  $R^{51}$ 各自独立地优选为选自氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基和苯基组成的组中的1种,更优选为氢原子和/或甲基,进一步优选为氢原子。

[0265]  $R^{52}$ 优选为甲基。

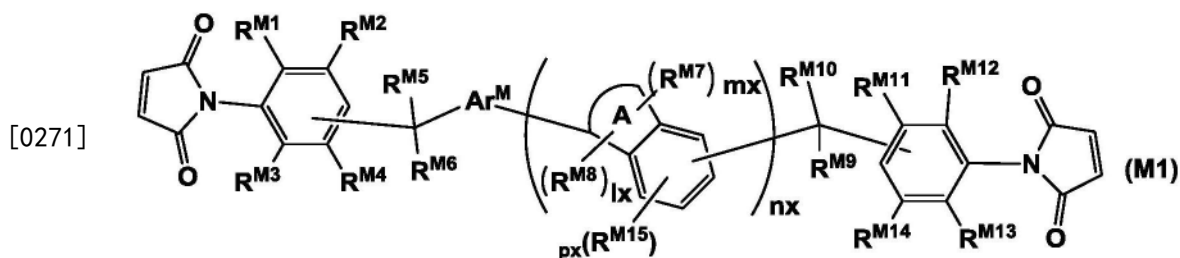
[0266]  $n_1$ 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,更进一步优选为1。

[0267] 具体而言,可列举出以下化合物作为式(M0)的优选例。



[0269] 上述式中, $R^8$ 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,优选为甲基。

[0270] 式(M0)所示的化合物除了仅为1种以外,也可以为2种以上的混合物。作为混合物的例子,可列举出 $n_1$ 不同的化合物的混合物、 $R^{51}$ 和/或 $R^{52}$ 的取代基的种类不同的化合物的混合物、马来酰亚胺基和氧原子相对于苯环的键合位置(间位、对位、邻位)不同的化合物的混合物、以及组合了前述的2个以上不同点的化合物的混合物等。以下,对于式(M1)~(M6)所示的化合物也同样。



[0272] (式(M1)中, $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 和 $R^{M4}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $R^{M5}$ 和 $R^{M6}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 $Ar^M$ 为2价的芳香族基团。 $A$ 为4~6元环的脂环基。 $R^{M7}$ 和 $R^{M8}$ 各自独立地为烷基。 $mx$ 为1或2, $lx$ 为0或1。 $R^{M9}$ 和 $R^{M10}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 $R^{M11}$ 、 $R^{M12}$ 、 $R^{M13}$ 和 $R^{M14}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $R^{M15}$ 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 $px$ 表示0~3的整数。 $nx$ 表示1~20的整数。)

[0273] 式中的 $R^{M1}$ 、 $R^{M2}$ 、 $R^{M3}$ 和 $R^{M4}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。 $R^{M1}$ 和 $R^{M3}$ 各自独立地优选为烷基, $R^{M2}$ 和 $R^{M4}$ 优选为氢原子。

[0274]  $R^{M5}$ 和 $R^{M6}$ 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

[0275]  $Ar^M$ 表示2价的芳香族基团,优选亚苯基、萘二基、菲二基、蒽二基,更优选亚苯基,进一步优选间亚苯基。 $Ar^M$ 任选具有取代基,作为取代基,优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选甲基。然而, $Ar^M$ 优选为无取代。

[0276] A为4~6元环的脂环基,更优选为5元环的脂环基(优选为与苯环一起形成茚满环的基团)。 $R^{M7}$ 和 $R^{M8}$ 各自独立地为烷基,优选碳数1~6的烷基,更优选碳数1~3的烷基,特别优选甲基。

[0277]  $m_x$ 为1或2,优选为2。

[0278]  $l_x$ 为0或1,优选为1。

[0279]  $R^{M9}$ 和 $R^{M10}$ 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

[0280]  $R^{M11}$ 、 $R^{M12}$ 、 $R^{M13}$ 和 $R^{M14}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。 $R^{M12}$ 和 $R^{M13}$ 各自独立地优选为烷基, $R^{M11}$ 和 $R^{M14}$ 优选为氢原子。

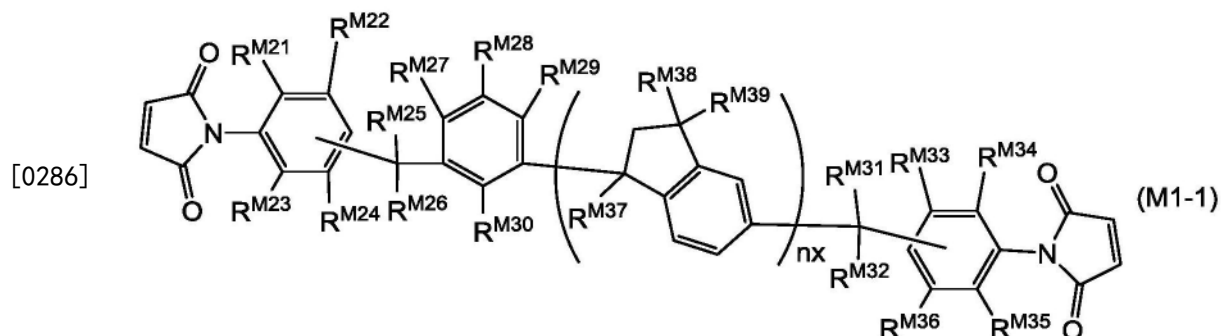
[0281]  $R^{M15}$ 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数3~10的环烷基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基,优选为碳数1~4的烷基、碳数3~6的环烷基、或碳数6~10的芳基。

[0282]  $p_x$ 表示0~3的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0283]  $n_x$ 表示1~20的整数。 $n_x$ 可以为10以下的整数。

[0284] 需要说明的是,本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种为式(M1)所示的化合物、且至少 $n_x$ 的值不同的化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,为了实现低熔点(低软化点)、且熔融粘度低、操作性优异,树脂组合物中的式(M1)所示的化合物中的 $n_x$ 的平均值(平均重复单元数) $n$ 优选为0.92以上,更优选为0.95以上,进一步优选为1.0以上,更进一步优选为1.1以上。另外, $n$ 优选为10.0以下,更优选为8.0以下,进一步优选为7.0以下,更进一步优选为6.0以下,也可以为5.0以下。对于后述的式(M1-2)和式(M1-3)所示的化合物也同样。

[0285] 式(M1)所示的化合物优选为下述式(M1-1)所示的化合物。



[0287] (式(M1-1)中, $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 和 $R^{M24}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $R^{M25}$ 和 $R^{M26}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 和 $R^{M30}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $R^{M31}$ 和 $R^{M32}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 和 $R^{M36}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 和 $R^{M39}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 $n_x$ 表示1以上且20以下的整数。)

[0288] 式中的 $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 和 $R^{M24}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选甲基。 $R^{M21}$ 和 $R^{M23}$ 优选为烷基, $R^{M22}$ 和 $R^{M24}$ 优选为氢原子。

[0289]  $R^{M25}$ 和 $R^{M26}$ 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

[0290]  $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 和 $R^{M30}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团,优选为氢原子。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选甲基。

[0291]  $R^{M31}$ 和 $R^{M32}$ 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

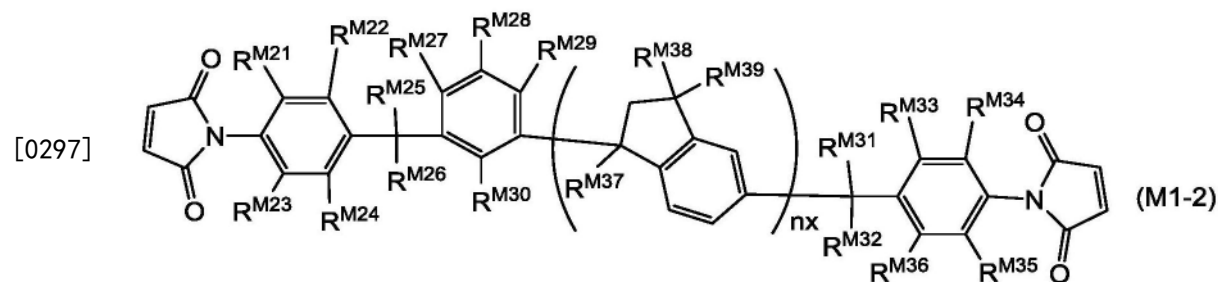
[0292]  $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 和 $R^{M36}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选烷基,更优选碳数1~12的烷基,进一步优选碳数1~6的烷基,更进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选甲基。

[0293]  $R^{M33}$ 和 $R^{M36}$ 优选为氢原子, $R^{M34}$ 和 $R^{M35}$ 优选为烷基。

[0294]  $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 和 $R^{M39}$ 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选碳数1~12的烷基,更优选碳数1~6的烷基,进一步优选甲基、乙基、丙基、丁基,其中,特别优选甲基。

[0295]  $n_x$ 表示1以上且20以下的整数。 $n_x$ 可以为10以下的整数。

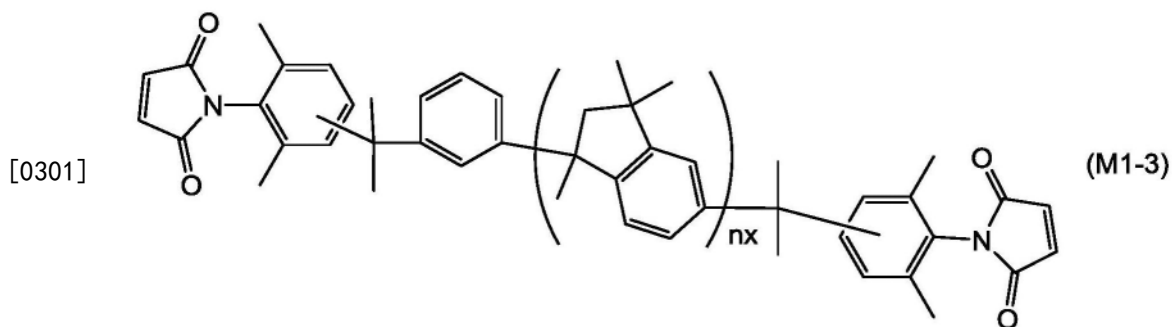
[0296] 式(M1-1)所示的化合物优选为下述的式(M1-2)所示的化合物。



[0298] (式(M1-2)中, $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 和 $R^{M24}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $R^{M25}$ 和 $R^{M26}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 和 $R^{M30}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $R^{M31}$ 和 $R^{M32}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 和 $R^{M36}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 和 $R^{M39}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 $n_x$ 表示1以上且20以下的整数。)

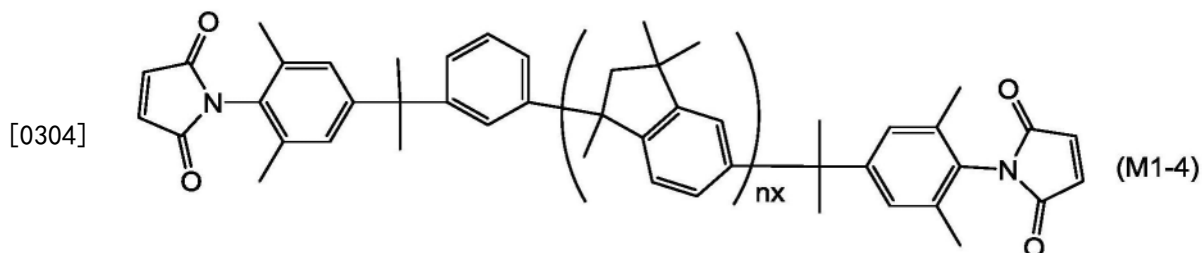
[0299] 式(M1-2)中, $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、 $R^{M24}$ 、 $R^{M25}$ 、 $R^{M26}$ 、 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、 $R^{M30}$ 、 $R^{M31}$ 、 $R^{M32}$ 、 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、 $R^{M36}$ 、 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、 $R^{M39}$ 和 $n_x$ 分别与式(M1-1)中的 $R^{M21}$ 、 $R^{M22}$ 、 $R^{M23}$ 、 $R^{M24}$ 、 $R^{M25}$ 、 $R^{M26}$ 、 $R^{M27}$ 、 $R^{M28}$ 、 $R^{M29}$ 、 $R^{M30}$ 、 $R^{M31}$ 、 $R^{M32}$ 、 $R^{M33}$ 、 $R^{M34}$ 、 $R^{M35}$ 、 $R^{M36}$ 、 $R^{M37}$ 、 $R^{M38}$ 、 $R^{M39}$ 和 $n_x$ 的含义相同,优选的范围也相同。

[0300] 式(M1-1)所示的化合物优选为下述式(M1-3)所示的化合物,更优选为下述式(M1-4)所示的化合物。



[0302] (式 (M1-3) 中,  $n_x$  表示 1 以上且 20 以下的整数。)

[0303]  $n_x$  可以为 10 以下的整数。



[0305] (式 (M1-4) 中,  $n_x$  表示 1 以上且 20 以下的整数。)

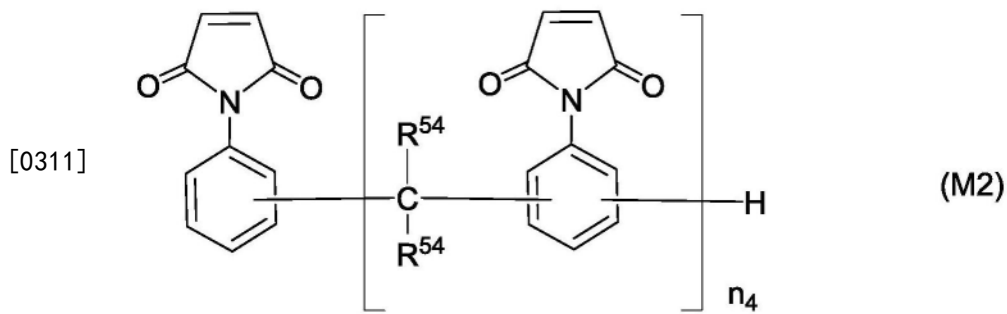
[0306]  $n_x$  可以为 10 以下的整数。

[0307] 式 (M1) 所示的化合物的分子量优选为 500 以上, 更优选为 600 以上, 进一步优选为 700 以上。通过设为前述下限值以上, 从而有得到的固化物的低介电特性 ( $D_k$  和/或  $D_f$ ) 和低吸水性进一步提高的倾向。另外, 式 (M1) 所示的化合物的分子量优选为 10000 以下, 更优选为 9000 以下, 进一步优选为 7000 以下, 更进一步优选为 5000 以下, 更进一步优选为 4000 以下。通过设为前述上限值以下, 从而有得到的固化物的耐热性和处理性进一步提高的倾向。

[0308] 式 (M1) 所示的化合物的马来酰亚胺基当量优选为 50g/eq. 以上、更优选为 100g/eq. 以上、进一步优选为 200g/eq. 以上。前述马来酰亚胺基当量的上限值优选为 2000g/eq. 以下、更优选为 1000g/eq. 以下、进一步优选为 800g/eq. 以下。此处, 马来酰亚胺基当量表示每 1 当量马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物的质量。式 (M1) 所示的化合物的马来酰亚胺基当量处于上述范围时, 有得到的固化物的低介电特性 ( $D_k$  和/或  $D_f$ )、低吸水性、耐热性和处理性进一步提高的倾向。

[0309] 式 (M1) 所示的化合物的由凝胶渗透色谱 (GPC) 测定算出的分子量分布  $M_w/M_n$  优选为 1.0 ~ 4.0、更优选为 1.1 ~ 3.8、进一步优选为 1.2 ~ 3.6、更进一步优选为 1.3 ~ 3.4。式 (M1) 所示的化合物的  $M_w/M_n$  处于上述范围时, 有得到的固化物的低介电特性 ( $D_k$  和/或  $D_f$ )、低吸水性、耐热性和处理性进一步提高的倾向。

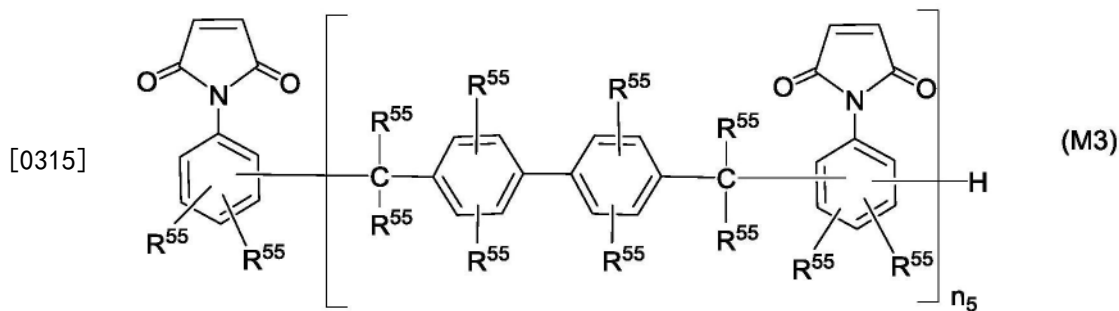
[0310] 另外, 式 (M1) 所示的化合物的详情可以参照国际公开第 2020-217679 号的记载, 其内容并入本说明书中。



[0312] (式(M2)中,  $R^{54}$ 各自独立地表示氢原子或甲基,  $n_4$ 表示1以上的整数。)

[0313]  $n_4$ 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,也可以为1。

[0314] 式(M2)所示的化合物也可以为 $n_4$ 不同的化合物的混合物,优选为混合物。另外,也可以如式(M0)所示的化合物的部分所述那样,为其他部分不同的化合物的混合物。

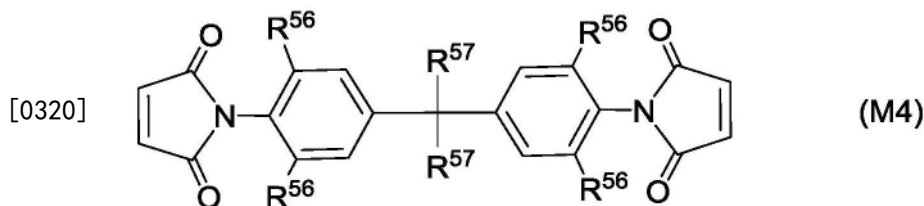


[0316] (式(M3)中,  $R^{55}$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基,  $n_5$ 表示1以上且10以下的整数。)

[0317]  $R^{55}$ 各自独立地优选为选自由氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基和苯基组成的组中的1种,更优选为氢原子和/或甲基,进一步优选为氢原子。

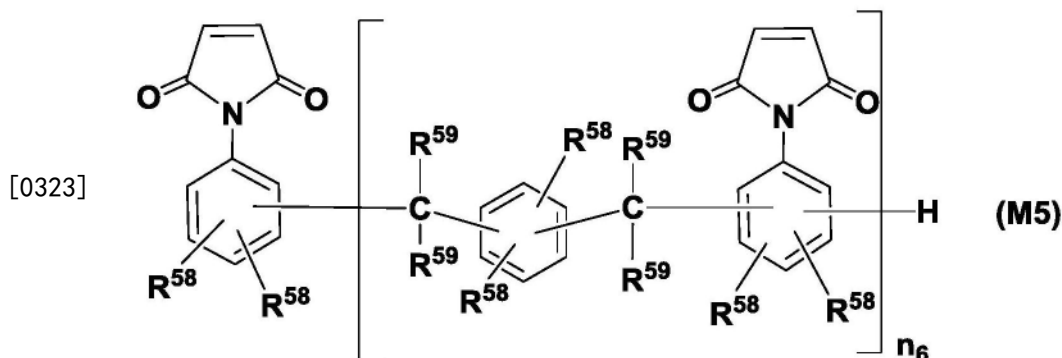
[0318]  $n_5$ 优选为1以上且5以下的整数、进一步优选为1~3的整数、更进一步优选为1或2。

[0319] 式(M3)所示的化合物也可以为 $n_5$ 不同的化合物的混合物,优选为混合物。另外,也可以如式(M0)所示的化合物的部分所述那样,为其他部分不同的化合物的混合物。



[0321] (式(M4)中,  $R^{56}$ 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基,  $R^{57}$ 各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0322]  $R^{56}$ 各自独立地优选为甲基或乙基,更优选在存在的2个苯环各自中为甲基和乙基,  $R^{57}$ 优选为甲基。



[0324] (式(M5)中, $R^{58}$ 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, $R^{59}$ 各自独立地表示氢原子或甲基, $n_6$ 表示1以上的整数。)

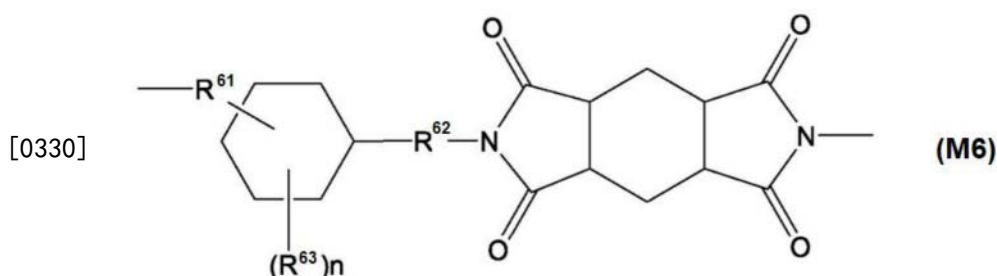
[0325]  $R^{58}$ 各自独立地优选为选自氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基和苯基组成的组中的1种,更优选为氢原子和/或甲基,进一步优选为氢原子。

[0326]  $R^{59}$ 优选为甲基。

[0327]  $n_6$ 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,也可以为1。

[0328] 式(M5)所示的化合物也可以为 $n_6$ 不同的化合物的混合物,优选为混合物。另外,也可以如式(M0)所示的化合物的部分所述那样,为其他部分不同的化合物的混合物。

[0329] 马来酰亚胺化合物(M6)为具有式(M6)所示的结构单元且在分子链的两末端具有马来酰亚胺基的化合物。

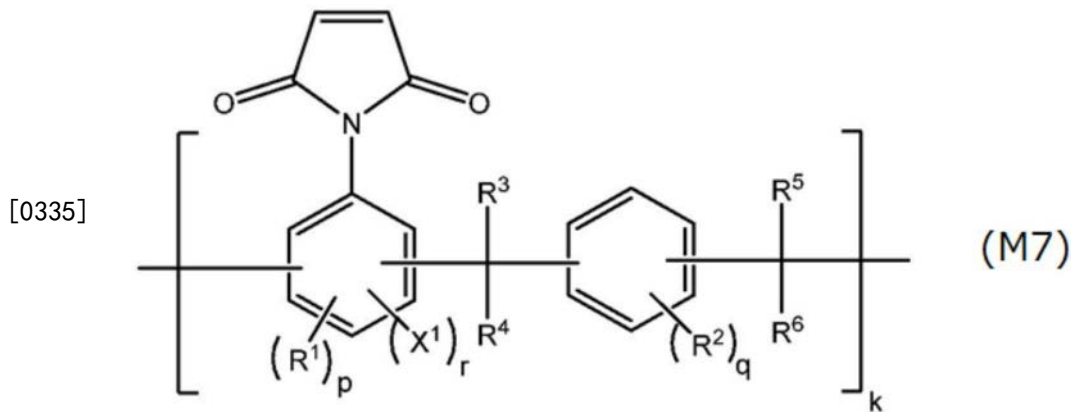


[0331] (式(M6)中, $R^{61}$ 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。 $R^{62}$ 表示碳数1~16的直链状或支链状的亚烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的亚烯基。 $R^{63}$ 各自独立地表示碳数1~16的直链状或支链状的烷基、或者碳数2~16的直链状或支链状的烯基。 $n$ 各自独立地表示0~10的整数。)

[0332] 马来酰亚胺化合物(M6)的详情及其制造方法可参照国际公开第2020/262577号第0061~0066段的记载。其内容并入本说明书中。

[0333] 马来酰亚胺化合物(M7)是将在芳香环上具有1个以上且3个以下烷基的芳香族胺化合物(a1)、具有2个乙烯基的芳香族二乙烯基化合物(a2)和马来酸酐作为反应原料(1)的马来酰亚胺化合物。

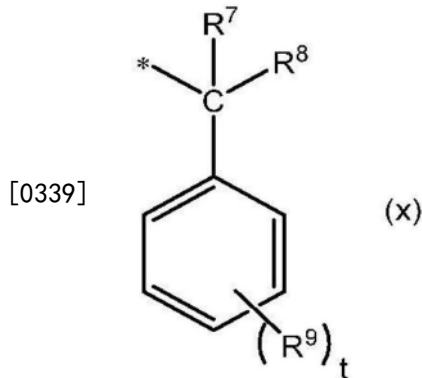
[0334] 马来酰亚胺化合物(M7)优选为式(M7)所示的化合物。



[0336] (上述式 (M7) 中,  $R^1$  各自独立地表示前述烷基,  $R^2$  各自独立地表示碳数 1 ~ 10 的烷基、烷氧基或烷硫基; 碳数 6 ~ 10 的芳基、芳氧基或芳硫基; 碳数 3 ~ 10 的环烷基; 卤素原子; 羟基; 或巯基,

[0337]  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各自独立地表示氢原子或甲基, 且  $R^3$  和  $R^4$  中的一者为氢原子, 另一者为甲基,  $R^5$  和  $R^6$  的一者为氢原子, 另一者为甲基,

[0338]  $X^1$  表示以下的式 (x) 所示的取代基,



[0340] (式 (x) 中,  $R^7$  和  $R^8$  各自独立地表示氢原子或甲基, 且  $R^7$  和  $R^8$  的一者为氢原子, 另一者为甲基,  $R^9$  各自独立地表示碳数 1 ~ 10 的烷基、烷氧基或烷硫基; 碳数 6 ~ 10 的芳基、芳氧基或芳硫基; 碳数 3 ~ 10 的环烷基; 卤素原子; 羟基; 或巯基,  $t$  表示 0 ~ 4 的整数。)

[0341]  $r$  为每 1 个键合有  $X^1$  的苯环的  $X^1$  的取代数的平均值, 表示 0 ~ 4 的数,  $p$  表示 1 ~ 3 的整数,  $q$  表示 0 ~ 4 的整数,  $k$  表示 1 ~ 100 的整数。)

[0342] 本实施方式中使用的聚马来酰亚胺化合物 (M7) 的详情可参照日本特许第 7160151 号的记载, 其内容并入本说明书中。

[0343] 马来酰亚胺化合物可以通过公知的方法制造, 也可以使用市售品。作为市售品, 例如, 作为式 (M0) 所示的化合物, 可列举出 KI 化成公司制 “BMI-80”; 作为式 (M1) 所示的化合物, 可列举出 DIC 公司制 “NE-X-9470S”; 作为式 (M2) 所示的化合物, 可列举出大和化成工业公司制 “BMI-2300”; 作为式 (M3) 所示的化合物, 可列举出日本化药株式会社制 “MIR-3000-70MT”; 作为式 (M4) 所示的化合物, 可列举出 KI 化成公司制 “BMI-70”; 作为式 (M5) 所示的化合物, 可列举出日本化药公司制 “MIR-5000”; 作为马来酰亚胺化合物 (M6), 可列举出日本化药公司制 “MIZ-001”; 作为马来酰亚胺化合物 (M7), 可列举出 DIC 公司制 “NE-X-9500”。

[0344] 另外, 作为上述以外的马来酰亚胺化合物, 例如可列举出 N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、苯基甲烷马来酰亚胺的低聚物、间亚苯基双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚

苯基双马来酰亚胺、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、以及它们的预聚物、这些马来酰亚胺与胺的预聚物等。

[0345] 其中,N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺等单官能的马来酰亚胺化合物通过与具有下述式(V)所示的结构单元的聚合物组合使用,从而有可得到能够提供低介电特性更优异的固化物的树脂组合物的倾向。

[0346] 在本实施方式的树脂组合物包含马来酰亚胺化合物时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,更进一步优选为25质量份以上。通过使马来酰亚胺化合物的含量为1质量份以上,从而有获得的固化物的低介电特性、耐燃性提高的倾向。另外,马来酰亚胺化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为70质量份以下,更优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下。通过使马来酰亚胺化合物的含量为70质量份以下,从而有金属箔剥离强度和低吸水性提高的倾向。

[0347] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种马来酰亚胺化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0348] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不包含马来酰亚胺化合物的构成。实质上不包含是指相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,马来酰亚胺化合物的含量低于1质量份,优选低于0.1质量份,更优选低于0.01质量份。

[0349] <<氰酸酯化合物>>

[0350] 本实施方式的树脂组合物可以包含氰酸酯化合物。

[0351] 氰酸酯化合物只要为在分子内包含1个以上(优选2~12个、更优选2~6个、进一步优选2~4个、更进一步优选2或3个、更进一步优选2个)的氰酸酯基(氰酰基)的化合物就没有特别限定,可以广泛使用印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0352] 氰酸酯化合物优选为通常用于印刷电路板的、在分子内具有2个以上的被至少1个氰酰基取代的芳香族部分的氰酸酯化合物。

[0353] 具体而言,氰酸酯化合物所具有的氰酰基的数量的下限优选为2个以上,更优选为3个以上。通过设为上述上限值以下,从而有耐热性进一步提高的倾向。另外,氰酰基的数量的上限优选为100以下、更优选为50以下。

[0354] 另外,氰酸酯化合物优选其固化物的低介电特性(Dk和/或Df)优异。例如,氰酸酯化合物的固化物优选按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电常数(Dk)为4.0以下,更优选为3.5以下。另外,前述介电常数的下限值例如为2.0以上是实际的。另外,氰酸酯化合物(B)的固化物优选按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)为0.02以下,更优选为0.015以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。介电常数、介电损耗角正切例如可以按照实施例记载的方法(固化条件、测定条件)进行测定。

[0355] 另外,氰酸酯化合物优选其固化物的耐热性高。氰酸酯化合物的固化物优选按照JIS C6481动态粘弹性测定而测得的玻璃化转变温度为150°C以上,更优选为180°C以上,进一步优选为200°C以上。通过将玻璃化转变温度设为前述下限值以上,可得到耐热性优异的

固化物。

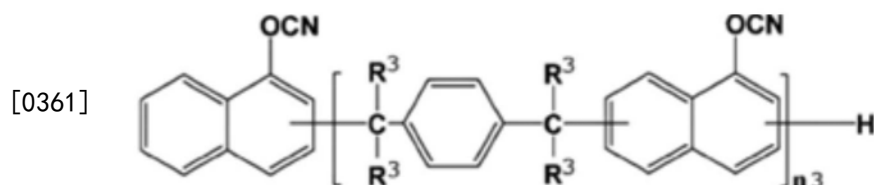
[0356] 氰酸酯化合物的基于GPC法的聚苯乙烯换算的重均分子量优选200以上、更优选300以上、进一步优选400以上。通过将重均分子量设为前述下限值以上,从而有耐热性进一步提高的倾向。另外,氰酸酯化合物的重均分子量优选1000以下、更优选900以下、进一步优选800以下。通过将重均分子量设为前述上限值以下,从而有成形性和处理性进一步提高的倾向。

[0357] 作为氰酸酯化合物的优选范围,可参照国际公开第2021/172317号第0028~0033段的记载,其内容并入本说明书中。

[0358] 作为优选的氰酸酯化合物,可列举出选自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)、亚萘基醚型氰酸酯化合物、联苯芳烷基型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、三苯酚甲烷型氰酸酯化合物、金刚烷骨架型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物和双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种。这些之中,从进一步提高低吸水性观点出发,优选为选自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、亚萘基醚型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物和双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,更优选为选自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、亚萘基醚型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物和双酚M型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,进一步优选为选自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和双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,更进一步优选为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物和/或双酚A型氰酸酯化合物,更进一步优选为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物。

[0359] 作为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物,更优选为式(N1)所示的化合物。

[0360] 式(N1)

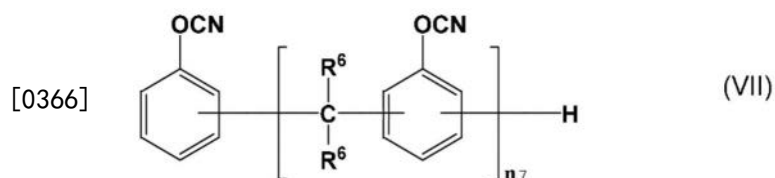


[0362] (式(N1)中, $R^3$ 各自独立地表示氢原子或甲基, $n_3$ 表示1以上的整数。)

[0363] 式(N1)中, $R^3$ 各自独立地表示氢原子或甲基,其中优选氢原子。

[0364] 式(N1)中, $n_3$ 为1以上的整数,优选为1~50的整数,更优选为1~20的整数,进一步优选为1~10的整数,更进一步优选为1~6的整数。

[0365] 另外,作为苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物,没有特别限定,例如优选为下述式(VII)所示的化合物。



[0367] (式(VII)中, $R^6$ 各自独立地表示氢原子或甲基, $n_7$ 表示1以上的整数。)

[0368] 式(VII)中, $R^6$ 各自独立地表示氢原子或甲基,其中优选氢原子。

[0369] 式(VII)中, $n_7$ 为1以上的整数,优选为1~20的整数,更优选为1~10的整数,进一

步优选为1~6的整数。

[0370] 作为双酚A型氰酸酯化合物,可以使用选自由2,2-双(4-氰酰苯基)丙烷和2,2-双(4-氰酰苯基)丙烷的预聚物组成的组中的1种以上。

[0371] 这些氰酸酯化合物能通过公知的方法制备,也可以使用市售品。需要说明的是,具有萘酚芳烷基骨架、亚萘基醚骨架、二甲苯骨架、三苯酚甲烷骨架、或金刚烷骨架的氰酸酯化合物的官能团当量数相对较大,未反应的氰酸酯基会变少,因此,使用了它们的树脂组合物有低吸水性更优异的倾向。另外,主要由于具有芳香族骨架或金刚烷骨架,有镀层密合性进一步提高的倾向。

[0372] 本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,也可以为20质量份以上。通过使氰酸酯化合物的含量为上述下限值以上,从而有耐热性、耐燃烧性、耐化学药品性、低介电常数、低介电损耗角正切、绝缘性提高的倾向。本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物时,氰酸酯化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下、30质量份以下。

[0373] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种氰酸酯化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0374] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不含氰酸酯化合物的构成。实质上不包含是指相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,氰酸酯化合物的含量低于1质量份,优选低于0.1质量份,更优选低于0.01质量份。

[0375] <<环氧化合物>>

[0376] 本实施方式的树脂组合物可以包含环氧化合物。

[0377] 环氧化合物只要为在1分子中具有1个以上(优选2~12个、更优选2~6个、进一步优选2~4个、更进一步优选2或3个、更进一步优选2个)的环氧基的化合物或树脂就没有特别限定,可以广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0378] 环氧化合物例如可列举出双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、多官能苯酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、萘骨架改性酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、脂环式环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含磷环氧树脂、缩水甘油胺、缩水甘油酯、将丁二烯等的双键环氧化而得的化合物、通过含羟基有机硅树脂类与环氧氯丙烷的反应而得到的化合物等。通过使用这些,从而树脂组合物的成形性、密合性提高。这些之中,从使阻燃性和耐热性进一步提高的观点出发,优选为联苯芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、多官能苯酚型环氧树脂、萘型环氧树脂,更优选为联苯芳烷基型环氧树脂。

[0379] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含环氧化合物。从成形性、密合性的观点出发,本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进

一步优选为2质量份以上。通过使环氧化合物的含量为0.1质量份以上,从而有金属箔剥离强度、韧性提高的倾向。在本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物的情况下,环氧化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为10质量份以下,也可以为8质量份以下、5质量份以下。通过使环氧化合物的含量为50质量份以下,从而有得到的固化物的电特性提高的倾向。

[0380] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种环氧化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0381] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不含环氧化合物的构成。实质上不包含是指相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,环氧化合物的含量低于0.1质量份,优选低于0.01质量份,进而也可以低于0.001质量份。

[0382] <<酚化合物>>

[0383] 本实施方式的树脂组合物可以包含酚化合物。

[0384] 酚醛树脂的详情可参照国际公开第2021/172317号第0049段的记载,其内容并入本说明书中。

[0385] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含酚化合物。本实施方式的树脂组合物包含酚化合物的情况下,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上,另外,优选为50质量份以下。

[0386] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种酚化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0387] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不含酚化合物的构成。实质上不含是指,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,酚化合物的含量低于0.1质量份。

[0388] <<包含(甲基)烯丙基的化合物>>

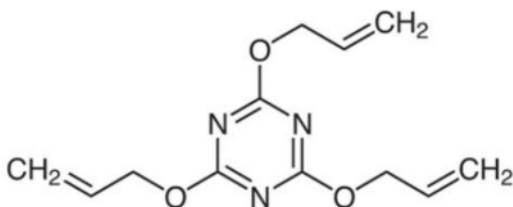
[0389] 本实施方式的树脂组合物优选含有包含(甲基)烯丙基的化合物,更优选含有包含烯丙基的化合物。

[0390] 另外,包含(甲基)烯丙基的化合物优选为包含2个以上(甲基)烯丙基的化合物,更优选为包含2个以上烯丙基的化合物。

[0391] 作为包含(甲基)烯丙基的化合物,优选包含选自自由(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物、氰脲酸三(甲基)烯丙酯化合物、(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物、具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物和邻苯二甲酸二烯丙酯组成的组中的至少1种,更优选包含选自自由(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物、(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物和具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物组成的组中的至少1种,进一步优选包含(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物和/或(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物,更进一步优选包含(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物。

[0392] 作为氰脲酸三(甲基)烯丙酯化合物,可例示氰脲酸三(甲基)烯丙酯化合物(例如,下述所示结构的氰脲酸三烯丙酯)等。

[0393]



[0394] 另外,作为包含(甲基)烯丙基的化合物,可例示国际公开第2022/210095号中记载的具有烯丙基的树脂(例如,该公报的合成例3、4、6、20、22中记载的化合物),其内容并入本说明书中。

[0395] 本实施方式的树脂组合物含有包含(甲基)烯丙基的化合物时,其分子量优选为195以上、更优选为300以上、进一步优选为400以上、更进一步优选为500以上。通过设为上述下限值以上,从而有低介电特性、耐热性进一步提高的倾向。另外,包含(甲基)烯丙基的化合物的分子量优选为3000以下、更优选为2000以下、进一步优选为1000以下、更进一步优选为800以下。通过设为上述上限值以下,从而有低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0396] 本实施方式的树脂组合物含有包含(甲基)烯丙基的化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将包含(甲基)烯丙基的化合物的含量设为上述下限值以上,从而有成形性优异、耐热性进一步提高的倾向。另外,包含(甲基)烯丙基的化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下。通过将包含(甲基)烯丙基的化合物的含量设为上述上限值以下,从而有低热膨胀性进一步提高的倾向。

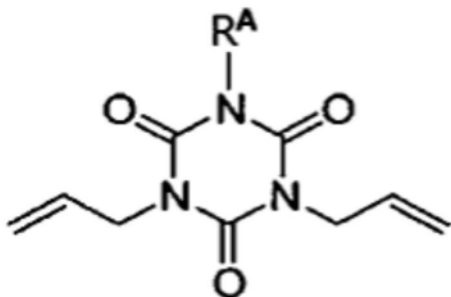
[0397] 本实施方式的树脂组合物可以仅含有1种包含(甲基)烯丙基的化合物,也可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0398] <<<(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物>>>

[0399] 作为(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物,只要是具有2个以上的(甲基)烯丙基、且具有异氰脲酸酯环(脲酸酯骨架)的化合物,就没有特别限定。(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物中,成为交联点的(甲基)烯丙基的数量多,因此与树脂(A)和聚苯醚化合物(B)以及其他树脂成分(例如其他化合物(C))牢固地固化,有得到低介电特性(Dk和/或Df)和耐热性优异的固化物的倾向。作为(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物,优选为式(TA)所示的化合物。

[0400] 式(TA)

[0401]



[0402] (式(TA)中、 $R^A$ 表示取代基)。

[0403] 式(TA)中, $R^A$ 表示取代基,更优选为式量15~500的取代基。

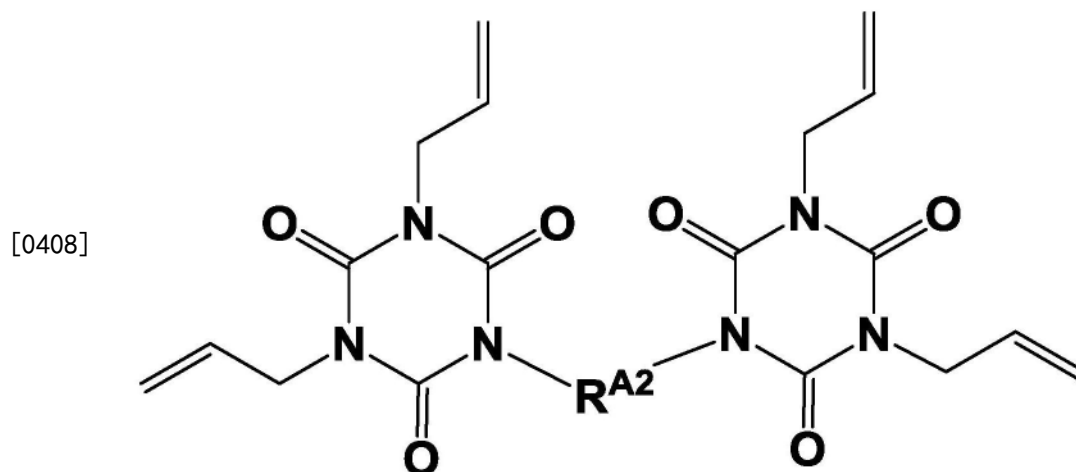
[0404]  $R^A$ 的第一例为碳数1~22的烷基、或碳数2~22的烯基。通过使用具有碳数1~22的烷基、或碳数2~22的烯基的烯丙基化合物,能够提供可得到交联性优异、且具有高韧性的

固化物的树脂组合物。由此,即使在树脂组合物中不包含玻璃布等基材的情况下,也能够抑制蚀刻处理等时发生破裂。

[0405] 从操作性提高的观点出发,前述烷基和/或烯基的碳数优选为3以上,更优选为8以上,进而可以为12以上,也可以为18以下。可认为,由此,树脂组合物的树脂流动性变得良好,使用本实施方式的树脂组合物制作多层电路板等时的电路填充性等更优异。

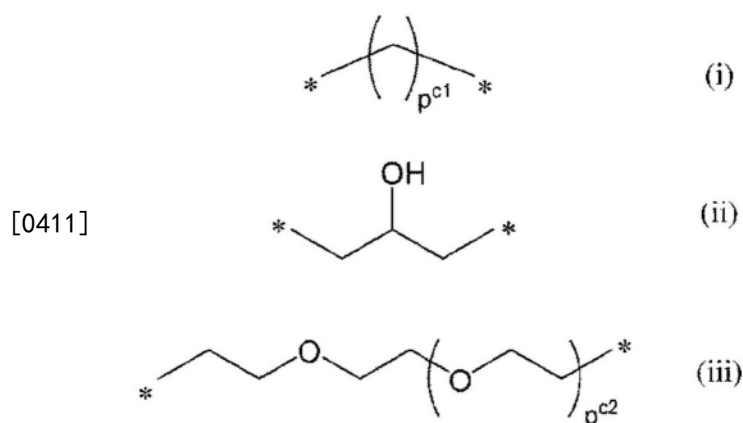
[0406]  $R^A$ 的第二例为包含烯丙基异氰脲酸酯基的基团。 $R^A$ 包含烯丙基异氰脲酸酯基时,式(TA)所示的化合物优选为式(TA-1)所示的化合物。

[0407] 式(TA-1)



[0409] (式(TA-1)中, $R^{A2}$ 为2价的连接基团。)

[0410] 式(TA-1)中, $R^{A2}$ 优选式量为54~250的2价连接基团,更优选式量为54~250且两端为碳原子的2价连接基团,进一步优选碳数为2~20的脂肪族烃基(其中,脂肪族烃基中可以含有醚基,另外,也可以具有羟基)。更具体而言, $R^{A2}$ 优选为下述式(i)~(iii)中任一者所示的基团。



[0412] (式(i)~(iii)中, $p^{c1}$ 表示亚甲基的重复单元数,为2~18的整数。 $p^{c2}$ 表示氧亚乙基的重复单元数,为0或1。\*为键合部位。)

[0413] 前述 $p^{c1}$ 优选为2~10的整数、更优选为3~8的整数、进一步优选为3~5的整数。

[0414] 前述 $p^{c2}$ 可以为0也可以为1,优选为1。

[0415]  $R^A$ 的第三例为磷系取代基。

[0416]  $R^{A2}$ 优选为第一例。

[0417] 本实施方式中,式(TA)所示的化合物的反应基团(烯丙基)当量优选为1000g/eq.以下。前述当量为1000g/eq.以下时,认为能够更可靠地得到高Tg。

[0418] 作为前述碳数1~22的烷基,可列举出直链状或支链状的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基等。另外,作为前述碳数2~22的烯基,例如可列举出烯丙基、癸烯基等。

[0419] 作为式(TA)所示的化合物的具体例,例如可列举出三烯丙基异氰脲酸酯、5-辛基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十二烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十四烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十六烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十八烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-二十烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-二十二烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-癸烯基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯等。这些可以使用1种或组合使用2种以上,也可以以预聚物的形式使用。

[0420] 式(TA)所示的化合物的制造方法没有特别限定,例如可以通过如下方法得到:在N,N'-二甲基甲酰胺等非质子性极性溶剂中,在氢氧化钠、碳酸钾、三乙胺等碱性物质的存在下,在60°C~150°C左右的温度下使二烯丙基异氰脲酸酯和烷基卤化物反应。

[0421] 另外,式(TA)所示的化合物也可以使用市售品。作为市售品,没有特别限定,例如可列举出四国化成工业株式会社制L-DAIC、具有磷系取代基的四国化成工业株式会社制P-DAIC。作为三烯丙基异氰脲酸酯,例如可列举出株式会社新菱制TAIC。作为式(TA-1)所示的化合物,例如可列举出四国化成工业株式会社制DD-1。

[0422] (甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物(优选为式(TA)所示的化合物)的分子量优选为200以上、更优选为300以上、进一步优选为400以上、更进一步优选为500以上。通过将前述分子量设为上述下限值以上,从而有得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)、耐热性进一步提高的倾向。另外,(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物(优选为式(TA)所示的化合物)的分子量优选为3000以下、更优选为2000以下、进一步优选为1000以下、更进一步优选为800以下。通过将前述分子量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0423] 本实施方式的树脂组合物包含(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物的含量设为上述下限值以上,从而有树脂组合物的成形性优异、得到的固化物的耐热性、低热膨胀性进一步提高的倾向。另外,(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,也可以为20质量份以下。通过将(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物的含量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性、低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。

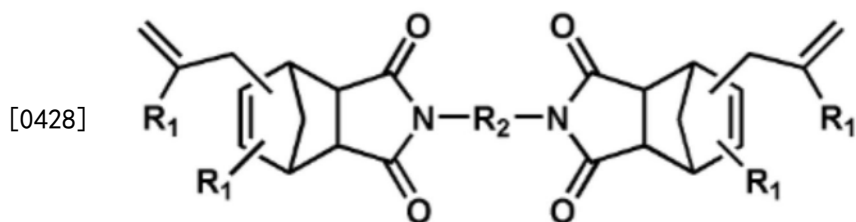
[0424] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种(甲基)烯丙基异氰脲酸酯化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0425] <<<(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物>>>

[0426] 作为(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物,只要是分子中具有2个以上的(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺基的化合物,就没有特别限定。作为其具体例,可列举出下述

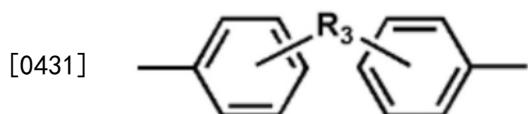
式 (AN) 所示的化合物。

[0427] 式 (AN)



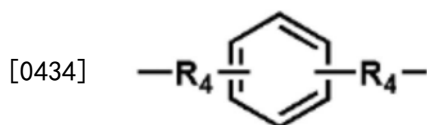
[0429] (式 (AN) 中,  $R_1$  各自独立地表示氢原子、或碳数 1 ~ 6 的烷基,  $R_2$  表示碳数 1 ~ 6 的亚烷基、亚苯基、亚联苯基、亚萘基、或者式 (AN-2) 或 (AN-3) 所示的基团。

[0430] 式 (AN-2)



[0432] (式 (AN-2) 中,  $R_3$  表示亚甲基、异丙叉基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、或  $-S(=O)_2-$  所示的基团。)

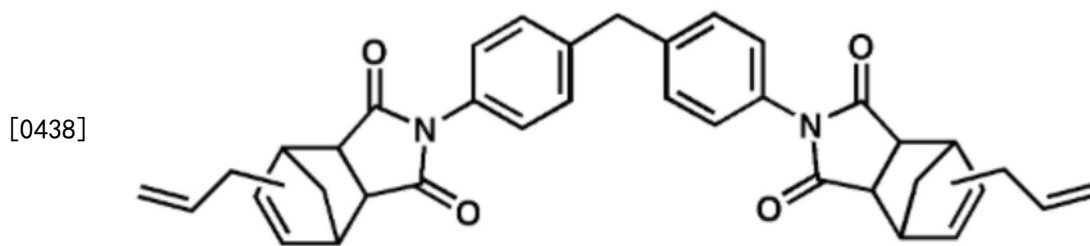
[0433] 式 (AN-3)



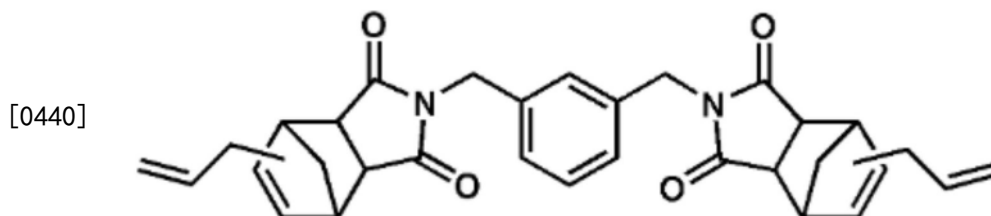
[0435] (式 (AN-3) 中,  $R_4$  各自独立地表示碳数 1 ~ 4 的亚烷基、或碳数 5 ~ 8 的亚环烷基。)

[0436] 另外, 式 (AN) 所示的化合物也可以使用市售品。作为市售品, 没有特别限定, 例如可列举出式 (AN-4) 所示的化合物 (BANI-M (丸善石油化学株式会社制))、式 (AN-5) 所示的化合物 (BANI-X (丸善石油化学株式会社制)) 等。这些可以使用 1 种或组合使用 2 种以上。

[0437] 式 (AN-4)



[0439] 式 (AN-5)



[0441] (甲基) 烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物 (优选为式 (AN) 所示的化合物) 的分子量优选为 400 以上、更优选为 500 以上, 也可以为 550 以上。通过将 (甲基) 烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物的分子量设为上述下限值以上, 从而有低介电性、低热膨胀性、耐热性进一步提高的倾向。另外, (甲基) 烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物 (优选为式 (AN) 所示的化合物) 的

分子量优选为1500以下、更优选为1000以下、进一步优选为800以下,也可以为700以下、600以下。通过将(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物的分子量设为上述上限值以下,从而有成形性、剥离强度进一步提高的倾向。

[0442] 本实施方式的树脂组合物包含(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物(优选为式(AN)所示的化合物)时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物的含量设为上述下限值以上,从而有成形性优异、低介电性、低热膨胀性、耐热性进一步提高的倾向。另外,(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物(优选为式(AN)所示的化合物)的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为25质量份以下,也可以为20质量份以下。通过将(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物的含量设为上述上限值以下,从而有成形性、剥离强度进一步提高的倾向。

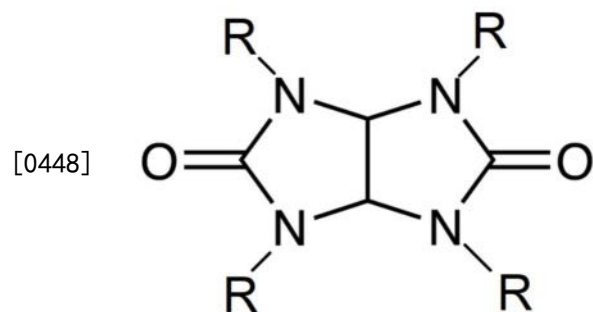
[0443] 本实施方式的树脂组合物可仅包含1种(甲基)烯丙基取代纳迪克酰亚胺化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0444] <<<具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物>>>

[0445] 作为具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物,只要是包含甘脲结构和2个以上的(甲基)烯丙基的化合物,就没有特别限定。在树脂组合物中配混了具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物时,也可以增多(甲基)烯丙基的数量,即,也可以增多交联点。因此,与(甲基)烯丙基异氰尿酸酯化合物同样地,与树脂(A)和聚苯醚化合物(B)以及其他树脂成分(例如其他化合物(C))牢固地固化,有得到低介电特性(Dk和/或Df)和耐热性优异的固化物的倾向。

[0446] 本实施方式中,具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物优选为式(GU)所示的化合物。

[0447] 式(GU)



[0449] (式(GU)中,R各自独立地为氢原子或取代基,至少2个R为包含(甲基)烯丙基的基团。)

[0450] 式(GU)中,R各自独立地优选为氢原子、碳数1~5的烷基、或碳数2~5的烯基,优选为碳数2~5的烯基、更优选为(甲基)烯丙基、进一步优选为烯丙基。

[0451] 式(GU)中,R优选3个或4个为包含(甲基)烯丙基的基团,更优选4个为包含(甲基)烯丙基的基团。

[0452] 作为式(GU)所示的化合物的具体例,可列举出1,3,4,6-四烯丙基甘脲(式(GU)中的R全部为烯丙基的化合物)。

[0453] 另外,式(GU)所示的化合物也可以使用市售品。作为市售品,没有特别限定,例如

可列举出四国化成工业株式会社制TA-G。

[0454] 具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物(优选为式(GU)所示的化合物)的分子量优选为195以上、更优选为220以上、进一步优选为250以上,也可以为300以上、400以上。通过将具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物的分子量设为上述下限值以上,从而有得到的固化物的耐热性、低热膨胀性进一步提高的倾向。另外,具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物(优选为式(GU)所示的化合物)的分子量优选为1500以下、更优选为1000以下、进一步优选为800以下,也可以为700以下、600以下。通过将具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物的分子量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)、耐热性进一步提高的倾向。

[0455] 本实施方式的树脂组合物包含具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物(优选为式(GU)所示的化合物)时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物的含量设为上述下限值以上,从而有树脂组合物的成形性优异、得到的固化物的耐热性和低热膨胀性进一步提高的倾向。另外,具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物(优选为式(GU)所示的化合物)的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为25质量份以下,也可以为20质量份以下。通过将具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物的含量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。

[0456] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种具有甘脲结构的(甲基)烯丙基化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0457] <<氧杂环丁烷树脂>>

[0458] 本实施方式的树脂组合物可以包含氧杂环丁烷树脂。

[0459] 氧杂环丁烷树脂只要是具有1个以上(优选为2~12个,更优选为2~6个,进一步优选为2~4个,更进一步优选为2或3个,更进一步优选为2个)的氧杂环丁烷基的化合物,就没有特别限定,可广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0460] 作为氧杂环丁烷树脂,例如可列举出氧杂环丁烷、烷基氧杂环丁烷(例如2-甲基氧杂环丁烷、2,2-二甲基氧杂环丁烷、3-甲基氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷等)、3-甲基-3-甲氧基甲基氧杂环丁烷、3,3-二(三氟甲基)氧杂环丁烷、2-氯甲基氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、联苯型氧杂环丁烷、OXT-101(东亚合成公司制)、OXT-121(东亚合成公司制)等。

[0461] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含氧杂环丁烷树脂。本实施方式的树脂组合物包含氧杂环丁烷树脂的情况下,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上、更优选为1质量份以上、进一步优选为2质量份以上。通过使氧杂环丁烷树脂的含量为0.1质量份以上,从而有得到的固化物的金属箔剥离强度和韧性提高的倾向。本实施方式的树脂组合物包含氧杂环丁烷树脂的情况下,氧杂环丁烷树脂的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为50质量份以下、更优选为30质量份以下、进一步优选为20质量份以下、更进一步优选为10质量份以下、更进一步优选为8质量份以下。通过使氧杂环丁烷树脂的含量为50质量份

以下,从而有得到的固化物的电特性提高的倾向。

[0462] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种氧杂环丁烷树脂,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0463] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不含氧杂环丁烷树脂的构成。实质上不含是指,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,氧杂环丁烷树脂的含量低于0.1质量份。

[0464] <<苯并噁嗪化合物>>

[0465] 本实施方式的树脂组合物可以包含苯并噁嗪化合物。

[0466] 作为苯并噁嗪化合物,只要为在1分子中具有2个以上(优选2~12个、更优选2~6个、进一步优选2~4个、更进一步优选2或3个、更进一步优选2个)的二氢苯并噁嗪环的化合物就没有特别限定,可以广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0467] 作为苯并噁嗪化合物,例如可列举出双酚A型苯并噁嗪BA-BXZ(小西化学公司制)、双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ(小西化学公司制)、双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ(小西化学公司制)等。

[0468] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含苯并噁嗪化合物。本实施方式的树脂组合物包含苯并噁嗪化合物的情况下,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上、优选为50质量份以下。

[0469] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种苯并噁嗪化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0470] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不含苯并噁嗪化合物的构成。实质上不含是指,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,苯并噁嗪化合物的含量低于0.1质量份。

[0471] <<芳基环丁烯树脂>>

[0472] 本实施方式的树脂组合物可以包含芳基环丁烯树脂。

[0473] 其详情可例示在日本特开2019-194312号公报第0042段中记载的芳基环丁烯树脂等,其内容并入本说明书中。

[0474] <<聚酰胺树脂>>

[0475] 本实施方式的树脂组合物可以包含聚酰胺树脂,也可以包含热固性聚酰胺树脂。

[0476] 其详情可以参照日本特开2019-194312号公报第0065段记载的聚酰胺和日本特许第6951829号公报第0063段记载的聚酰胺等,其内容并入本说明书中。

[0477] <<聚酰亚胺树脂>>

[0478] 本实施方式的树脂组合物可以包含聚酰亚胺树脂,也可以包含热固性聚酰亚胺树脂。

[0479] 其详情可以参照日本特许第6951829号第0063~0064段记载的聚酰亚胺等,其内容并入本说明书中。

[0480] <<全氟乙烯基醚树脂>>

[0481] 本实施方式的树脂组合物可以包含全氟乙烯基醚树脂,也可以包含全氟乙烯基苄基醚树脂。

[0482] 其详情可例示日本特开2019-194312号公报第0043段记载的全氟乙烯基醚树脂

等,其内容并入本说明书中。

[0483] <<除末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)以外的具有苯乙烯基的化合物>>

[0484] 本实施方式的树脂组合物可以包含除末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)以外的具有苯乙烯基的化合物。

[0485] 它们的详情可例示国际公开第2022/210095号中记载的末端具有苯乙烯的化合物(例如该公报的合成例12~16中记载的化合物)、日本特开2022-85610号公报第0029~0038段的记载、日本特开2019-194312号公报第0041段中记载的乙烯基苄基醚树脂等,这些内容并入本说明书中。

[0486] <<除具有茛满骨架的树脂(A)以外的具有异丙烯基的化合物>>

[0487] 本实施方式的树脂组合物可以包含除具有茛满骨架的树脂(A)以外的具有异丙烯基的化合物。

[0488] 它们的详情可例示国际公开第2022/210095号中记载的具有异丙烯基的树脂(例如该公报的合成例1、2、7、8中记载的化合物),其内容并入本说明书中。

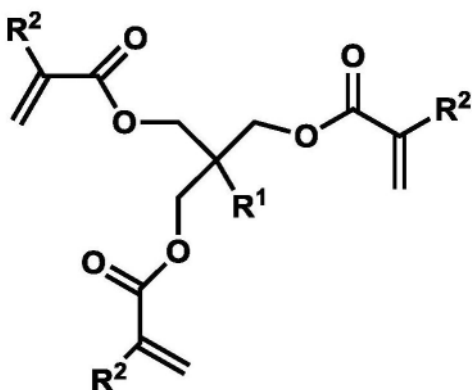
[0489] <<除前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物>>

[0490] 本实施方式的树脂组合物可以包含除前述末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)以外的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。此处,多官能(甲基)丙烯酸酯化合物是指一分子内包含2个以上(甲基)丙烯酰氧基的化合物,优选一分子内包含3个以上(甲基)丙烯酰氧基。

[0491] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物优选为具有3个~5个(甲基)丙烯酰氧基的化合物,更优选为具有3个或4个(甲基)丙烯酰氧基的化合物,进一步优选为具有3个(甲基)丙烯酰氧基的化合物。(甲基)丙烯酸酯化合物优选为具有甲基丙烯酰氧基的化合物。

[0492] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中,成为交联点的(甲基)丙烯酸酯基的数量多,因此与树脂(A)和聚苯醚化合物(B)以及其他树脂成分(例如其他化合物(C))牢固地固化,有得到低介电特性(Dk和/或Df)和耐热性优异的固化物的倾向。作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,优选为式(MA)所示的化合物。

[0493] 式(MA)



[0495] (式(MA)中,R<sup>1</sup>表示氢原子或取代基,R<sup>2</sup>各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0496] 式(MA)中,R<sup>1</sup>表示氢原子或取代基、更优选为式量15~500的取代基、更优选为式

量15~300的取代基、进一步优选为式量15~100的取代基、更进一步优选为式量15~50的取代基。

[0497] R<sup>1</sup>优选为烃基或(甲基)丙烯酸酰氧基,更优选为碳数22以下的烃基,进一步优选为碳数1~22的烷基、或碳数2~22的烯基。通过使用具有碳数1~22的烷基、或碳数2~22的烯基的化合物,能够提供可得到交联性优异、且具有高韧性的固化物的树脂组合物。由此,即使在树脂组合物中不包含玻璃布等基材的情况下,也能够抑制蚀刻处理等时发生破裂等。

[0498] 从操作性提高的观点出发,前述烷基和/或烯基的碳数优选为2以上,可以为8以上,进而可以为12以上,也可以为18以下。可认为,由此,树脂组合物的树脂流动性变得良好,使用本实施方式的树脂组合物制作多层电路板等时的电路填充性等更优异。

[0499] 本实施方式中,式(MA)所示的化合物的(甲基)丙烯酸基当量优选为1000g/eq.以下。前述当量为1000g/eq.以下时,有能够更可靠地得到高T<sub>g</sub>的倾向。(甲基)丙烯酸基当量的下限值例如为99g/eq.以上。

[0500] 作为前述碳数1~22的烷基,优选为碳数1~22的直链状或碳数3~22的支链状的烷基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基等。另外,作为前述碳数2~22的烯基,优选为碳数2~15的烯基,例如可列举出烯丙基、癸烯基等。

[0501] 作为式(MA)所示的化合物的具体例,例如可列举出三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等。这些可以使用1种或组合使用2种以上,也可以以预聚物的形式使用。

[0502] 另外,式(MA)所示的化合物也可以使用市售品。作为市售品,没有特别限定,例如,作为三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,可列举出新中村化学工业株式会社制的“NK ESTER TMPT”。

[0503] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的分子量优选为300以上,更优选为330以上,可以为400以上,也可以为500以上。通过将前述分子量设为上述下限值以上,从而有得到的固化物的低介电特性(D<sub>k</sub>和/或D<sub>f</sub>)、耐热性进一步提高的倾向。另外,(甲基)丙烯酸酯化合物(优选为式(MA)所示的化合物)的分子量优选为3000以下、更优选为2000以下、进一步优选为1000以下、更进一步优选为800以下。通过将前述分子量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的低热膨胀性进一步提高的倾向。

[0504] 它们的详情可例示国际公开第2022/210095号中记载的具有(甲基)丙烯酸基的树脂(例如该公报的合成例5、21中记载的化合物)和日本特许第6962507号的具有(甲基)丙烯酸基的树脂(例如实施例1~9中记载的化合物),其内容并入本说明书中。

[0505] 本实施方式的树脂组合物包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,也可以为10质量份以上。通过将多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的含量设为上述下限值以上,从而有树脂组合物的成形性优异、得到的固化物的耐热性、低热膨胀性进一步提高的倾向。另外,(甲基)丙烯酸酯化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下,也可以为20质量份以下。通过将多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的含量设为上述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性、低介电特性(D<sub>k</sub>和/或D<sub>f</sub>)进一步提高的倾向。

[0506] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种多官能(甲基)丙烯酸酯化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0507] <<弹性体>>

[0508] 本实施方式的树脂组合物可以包含弹性体。弹性体可以是热塑性也可以是热固性,也可以不显示热塑性和热固性的任何一种,优选为热塑性。

[0509] 本实施方式中的弹性体没有特别限定,例如可列举出选自自由聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯丁二烯、丁基橡胶、乙丙橡胶、苯乙烯丁二烯乙烯、苯乙烯丁二烯苯乙烯、苯乙烯异戊二烯苯乙烯、苯乙烯乙烯丁烯苯乙烯、苯乙烯丙烯苯乙烯、苯乙烯乙烯丙烯苯乙烯、氟橡胶、有机硅橡胶、它们的氢化化合物、它们的烷基化合物、以及它们的共聚物组成的组中的至少1种。

[0510] 另外,作为弹性体,也可例示在日本特开2019-194312号公报第0044和0045段中记载的具有固化性乙烯基官能团的低聚物或聚合物、聚丁二烯树脂,它们的内容并入本说明书中。

[0511] 本实施方式中使用的弹性体(优选为热塑性弹性体)的数均分子量优选为1000以上。通过将数均分子量设为1000以上,从而有得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df、特别是低介电损耗角正切性)更优异的倾向。数均分子量优选为1500以上、更优选为2000以上,根据用途等,也可以为600000以上、700000以上、800000以上。弹性体的数均分子量的上限优选为400000以下,更优选为350000以下,进一步优选为300000以下。通过设定为前述上限值以下,从而有弹性体成分在树脂组合物中的溶解性提高的倾向。

[0512] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的弹性体时,优选它们的混合物的数均分子量满足上述范围。

[0513] 本实施方式中使用的弹性体可列举出包含聚丁二烯结构的树脂。聚丁二烯结构可以一部分或全部进行了氢化。作为具体例,可列举出日本曹达株式会社制的B-1000、B-2000、B-3000、BI-2000、BI-3000、CRAY VALLEY公司制的Ricon100、Ricon130、Ricon131、Ricon142、Ricon150、Ricon181、Ricon184等。

[0514] 本实施方式中使用的弹性体可列举出含有聚(甲基)丙烯酸酯结构的树脂。作为具体例,可列举出Nagase ChemteX公司制Teisan Resin、根上工业公司制的ME-2000、W-197C、KG-15、KG-3000等。

[0515] 本实施方式中使用的弹性体可列举出含有聚碳酸酯结构的树脂。有时将含有聚碳酸酯结构的树脂称为“聚碳酸酯树脂”。作为这样的树脂,可列举出不具有反应基团的碳酸酯树脂、含羟基的碳酸酯树脂、含酚性羟基的碳酸酯树脂、含羧基的碳酸酯树脂、含酸酐基的碳酸酯树脂、含异氰酸酯基的碳酸酯树脂、含氨基甲酸酯基的碳酸酯树脂、含环氧基的碳酸酯树脂等。此处,反应基团是指羟基、酚性羟基、羧基、酸酐基、异氰酸酯基、氨基甲酸酯基和环氧基等可与其他成分反应的官能团。

[0516] 作为聚碳酸酯树脂的具体例,可列举出三菱瓦斯化学公司制的FPC0220、FPC2136、旭化成化学公司制的T6002、T6001(聚碳酸酯二醇)等。

[0517] 本实施方式中使用的弹性体可列举出含有聚硅氧烷结构的树脂。作为具体例,可列举出信越有机硅株式会社制的SMP-2006、SMP-2003PGMEA、SMP-5005PGMEA、KR-510、SMP-7014-3S等。

[0518] 本实施方式中使用的弹性体可列举出含有聚亚烷基结构和/或聚氧亚烷基结构的树脂。聚氧亚烷基结构优选为碳数2~15的聚氧亚烷基结构、更优选为碳数3~10的聚氧亚烷基结构、特别优选为碳数5~6的聚氧亚烷基结构。作为含有聚亚烷基结构和/或聚氧亚烷基结构的树脂的具体例,可列举出旭化成纤维公司制的PTXG-1000、PTXG-1800等。

[0519] 本实施方式中使用的弹性体可列举出含有聚异戊二烯结构的树脂。作为具体例,可列举出可乐丽公司制的KL-610、KL613等。

[0520] 本实施方式中使用的弹性体可列举出含有聚异丁烯结构的树脂。作为具体例,可列举出钟化株式会社制的SIBSTAR-073T(苯乙烯-异丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物)、SIBSTAR-042D(苯乙烯-异丁烯二嵌段共聚物)等。

[0521] 本实施方式中,弹性体优选为包含苯乙烯单体单元和共轭二烯单体单元的弹性体(以下称为“弹性体(e)”)。通过使用这样的弹性体(e),从而得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df、特别是低介电损耗角正切性)更优异。

[0522] 上述弹性体(e)包含苯乙烯单体单元。通过包含苯乙烯单体单元,弹性体(e)在树脂组合物中的溶解性提高。作为苯乙烯单体,可例示苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯(乙烯基苯乙烯)、N,N-二甲基-对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯等,这些之中,从获取性和生产率的观点出发,优选为苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯。这些之中,特别优选为苯乙烯。

[0523] 上述弹性体(e)中的苯乙烯单体单元的含量优选为全部单体单元的10~50质量%的范围,更优选为13~45质量%的范围,进一步优选为15~40质量%的范围。若苯乙烯单体单元的含量为50质量%以下,则与基材等的密合性、粘合性会变得更良好。另外,若为10质量%以上,则有能够抑制粘合过强,不易产生残胶、停留痕,粘合面之间的易剥离性变良好的倾向,因此优选。

[0524] 弹性体(e)可以仅包含1种苯乙烯单体单元,也可以包含2种以上。包含2种以上时,优选合计量为上述范围。

[0525] 本实施方式的弹性体(e)中的苯乙烯单体单元的含量的测定方法可以参照国际公开第2017/126469号的记载,其内容并入本说明书中。关于后述的共轭二烯单体单元等也同样。

[0526] 上述弹性体(e)包含共轭二烯单体单元。通过包含共轭二烯单体单元,弹性体(e)在树脂组合物中的溶解性提高。作为共轭二烯单体,只要是具有1对共轭双键的二烯烃就没有特别限定。共轭二烯单体例如可列举出1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、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-己二烯和金合欢烯,优选为1,3-丁二烯和异戊二烯,更优选为1,3-丁二烯。

[0527] 弹性体(e)可仅包含1种共轭二烯单体单元,也可以包含2种以上。

[0528] 上述弹性体(e)中,苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率优选为苯乙烯单体单元/共轭二烯单体单元=5/95~80/20的范围,更优选为7/93~77/23的范围,进一步优选为10/90~70/30的范围。若苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率为5/95~80/20的范围,则能够抑制粘合过强并维持粘合力高,粘合面之间的易剥离性变良好。

[0529] 上述弹性体(e)中,弹性体的共轭二烯键可以全部被氢化,也可以一部分被氢化,也可以未被氢化。

[0530] 上述弹性体 (e) 除了包含苯乙烯单体单元和共轭二烯单体单元以外, 还可以包含其他单体单元, 也可以不包含。作为其他单体单元, 可例示除苯乙烯单体单元以外的芳香族乙烯基化合物单元等。

[0531] 上述弹性体 (e) 中, 优选苯乙烯单体单元和共轭二烯单体单元的合计为全部单体单元的90质量%以上, 更优选为95质量%以上, 进一步优选为97质量%以上, 更进一步优选为99质量%以上。

[0532] 如上所述, 弹性体 (e) 可包含苯乙烯单体单元和共轭二烯单体单元分别仅1种, 也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下, 优选合计量为上述范围。

[0533] 本实施方式中使用的弹性体 (e) 可以为嵌段聚合物, 也可以为无规聚合物。另外, 可以是共轭二烯单体单元被氢化的氢化弹性体, 可以是未被氢化的未氢化弹性体, 也可以是部分被氢化的部分氢化弹性体, 优选为未氢化弹性体或部分氢化弹性体。

[0534] 本实施方式的一个实施方式中, 弹性体 (e) 为氢化弹性体。此处, 氢化弹性体是指例如弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键被氢化的弹性体, 除了氢化率 (Hydrogenation rate) 为100%的弹性体以外, 也包含氢化率为80%以上的弹性体。氢化弹性体中的氢化率优选为85%以上, 更优选为90%以上, 进一步优选为95%以上。本实施方式中, 氢化率由<sup>1</sup>H-NMR波谱测定的测定结果算出。

[0535] 本实施方式的一个实施方式中, 弹性体 (e) 为未氢化弹性体。此处, 未氢化弹性体是指弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键中被氢化的比例、即氢化率 (Hydrogenation rate) 为20%以下的弹性体。氢化率优选为15%以下, 更优选为10%以下, 进一步优选为5%以下。

[0536] 另一方面, 部分氢化弹性体是指弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键的一部分被氢化的弹性体, 通常是指氢化率 (Hydrogenation rate) 低于80%且大于20%。

[0537] 作为本实施方式中使用的弹性体 (e) 的市售品, 可例示株式会社可乐丽制的SEPTON (注册商标) 2104、V9461、S8104、旭化成株式会社制的S.O.E. (注册商标) S1606、S1613、S1609、S1605、旭化成株式会社制的TUFTEC (注册商标) 的H1041、H1043、P2000、MP10、JSR株式会社制的DYNARON (注册商标) 9901P、TR2250等。

[0538] 另外, 本实施方式中使用的弹性体也可以是液态二烯。液态二烯是指包含共轭二烯单体单元的液态的弹性体。作为共轭二烯单体, 可列举出1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯 (异戊二烯)、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-己二烯和金合欢烯, 优选为1,3-丁二烯和异戊二烯, 更优选为1,3-丁二烯。

[0539] 作为本实施方式中使用的液态二烯, 可列举出液态聚丁二烯、液态聚异戊二烯、液态聚丁二烯的改性物、液态聚异戊二烯的改性物、液态丙烯腈-丁二烯的共聚物、液态苯乙烯-丁二烯共聚物。

[0540] 另外, 关于液态二烯的数均分子量, 只要在20°C下为液态就没有特别限定, 优选为500以上且10000以下。

[0541] 本实施方式的树脂组合物包含弹性体 (优选为弹性体 (e)) 时, 其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上, 更优选为5质量份以上, 进一步优选为8质量份以上, 根据用途等, 也可以为10质量份以上、12质量份以上。通过设为前述下限值以上, 从而有介电特性 (低介电损耗角正切性) 进一步提高的倾向。另外, 弹性体的含量的

上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为45质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,更进一步优选为32质量份以下,更进一步优选为28质量份以下。通过设为上述上限值以下,从而有耐热性进一步提高的倾向。

[0542] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种弹性体,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0543] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不包含弹性体的构成。实质上不包含是指相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,弹性体的含量低于1质量份,优选低于0.1质量份,更优选低于0.01质量份。

[0544] <<石油树脂>>

[0545] 本实施方式的树脂组合物可以包含石油树脂。通过包含石油树脂,能够降低熔融粘度。

[0546] 石油树脂是将对石脑油进行热分解并采取必要馏分后的剩余成分在不分离不饱和和烃的情况下、在无催化剂或催化剂存在下聚合而得到的树脂。作为前述剩余馏分,主要是包含C5馏分(异戊二烯、戊间二烯、环戊二烯、戊烯类、戊烷类等)或C9馏分(乙烯基甲苯、茚、二环戊二烯等)的馏分。

[0547] 用于石油树脂的制造的催化剂优选为酸性催化剂。具体而言,可以使用三氟化硼苯酚络合物、三氟化硼醚络合物、氯化铝、溴化铝、氯化铁(III)、溴化铁(III)等路易斯酸、沸石、二氧化硅、蒙脱石、氧化铝等固体酸、含磺酸基的氟树脂、含磺酸基的聚苯乙烯树脂等离子交换树脂、硫酸、盐酸、乙酸、磷酸、草酸、硝酸、对甲苯磺酸、三氟乙酸等质子酸等。这些之中,优选使用不易发生副反应、反应速度快的路易斯酸、固体酸,从获取的容易性、反应性高的方面考虑,更优选三氟化硼的各种络合物、氯化铝。

[0548] 石油树脂的重均分子量没有特别限制,优选为500~10000、更优选为500~5000。通过设为前述上限值以下,从而有容易与其他树脂相容、且在溶剂中的溶解性也变高的倾向。通过设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的耐热性、机械强度进一步提高的倾向。

[0549] 石油树脂的软化点没有特别限定,优选较高,优选为80℃以上,更优选为100℃以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的耐热性提高的倾向。

[0550] 石油树脂可例示脂肪族系石油树脂、芳香族系石油树脂、共聚系石油树脂、二环戊二烯系石油树脂,优选为二环戊二烯系石油树脂。

[0551] 作为二环戊二烯系石油树脂,可列举出将二环戊二烯、异丙烯基降冰片烯、二甲基二环戊二烯、三环戊二烯等二环戊二烯系馏分聚合而得到的树脂、将二环戊二烯系馏分与其他具有不饱和键的单体、优选不饱和环状烯烃类聚合而得到的树脂等。

[0552] 作为前述不饱和环状烯烃类,可列举出环戊二烯;2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯、5-乙叉基-2-降冰片烯、5-苯基降冰片烯、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-乙叉基-2-降冰片烯等降冰片烯系单体;进而作为三环体以上的降冰片烯系单体的二乙基二环戊二烯、二氢二环戊二烯等除二环戊二烯系馏分以外的三环体、四环十二碳烯等四环体、三环戊二烯等五环体、四环戊二烯等七环体和这些多环体的烷基取代体、烷叉基取代体、芳基取代体等。作为前述多环体的烷基取代体,例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基取代体等,另外,作为前述多环体的烷叉基取代体,例如可列举出乙叉基取代体等,进而,作为前述多环体的芳基取

代体,例如可列举出苯基、甲基、萘基取代体等。

[0553] 进而,作为除饱和环状烯烃类以外的、其他具有不饱和键的单体,可以将碳数3~12的烯烃共聚,例如可列举出丙烯、丁烯-1、戊烯-1、1,3-戊二烯、己烯-1、庚烯-1、辛烯-1、二异丁烯、壬烯-1、癸烯-1、4-苯基丁烯-1、6-苯基己烯-1、3-甲基丁烯-1、4-甲基戊烯-1、3-甲基戊烯-1、3-甲基己烯-1、4-甲基己烯-1、5-甲基己烯-1、3,3-二甲基戊烯-1、3,4-二甲基戊烯-1、4,4-二甲基戊烯-1、乙烯基环己烷、乙烯基环己烯等 $\alpha$ -烯烃;六氟丙烯、2-氟丙烯、3-氟丙烯、3,4-二氯丁烯-1等卤素取代 $\alpha$ -烯烃等。

[0554] 作为除前述以外的其他具有不饱和键的单体,例如可列举出乙烯、四氟乙烯、氟乙烯、1,1-二氟乙烯、三氟乙烯;苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、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、对叔丁基苯乙烯等烷基苯乙烯;对氯苯乙烯、间氯苯乙烯、邻氯苯乙烯、对溴苯乙烯、间溴苯乙烯、邻溴苯乙烯、对氟苯乙烯、间氟苯乙烯、邻氟苯乙烯、邻甲基-对氟苯乙烯等卤代苯乙烯;马来酸酐、马来酸、富马酸、烯丙醇、3-丁烯-2-醇、甲基丁烯-1-醇、乙酸乙烯酯、氯乙烯等。

[0555] 前述单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0556] 石油树脂可以适当使用市售品,作为脂肪族系石油树脂,可列举出日本Zeon株式会社制Quintone A100、Quintone B170、Quintone K100、Quintone M100、Quintone R100、Quintone C200S、丸善石油化学株式会社制MARUKAREZ T-100AS、MARUKAREZ R-100AS,作为芳香族系石油树脂,可列举出JXTG能源株式会社制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、东曹株式会社制Petcoal LX、Petcoal LX-HS、Petcoal 100T、Petcoal 120、Petcoal 120HS、Petcoal 130、Petcoal 140、Petcoal 140HM、Petcoal140HM5、Petcoal 150、Petcoal 150AS,作为共聚系石油树脂,可列举出日本Zeon株式会社制Quintone D100、Quintone N180、Quintone P195N、Quintone S100、Quintone S195、Quintone U185、Quintone G100B、Quintone G115、Quintone D200、Quintone E200SN、Quintone N295、东曹株式会社制Petrotack 60、Petrotack 70、Petrotack 90、Petrotack 90V、Petrotack 100、Petrotack 100V、Petrotack 90HM,作为DCPD(二环戊二烯)系石油树脂,可列举出丸善石油化学株式会社制MARUKAREZ M-890A、MARUKAREZ M-845A、日本Zeon株式会社制Quintone 1325、Quintone 1345、Quintone 1500、Quintone1525L、Quintone 1700、ENEOS株式会社制HA085、HA103、HA105、HA125、HB103、HB125等。

[0557] 另外,作为石油树脂,还可以采用有机合成化学第25卷第6号(1967)中记载的树脂。

[0558] 本实施方式的树脂组合物包含石油树脂时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,更进一步优选为25质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有熔融粘度降低的倾向。另外,石油树脂的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为70质量份以下,更优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下。通过设为前述上限值以下,从而有Df降低的倾向。

[0559] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种石油树脂,也可以包含2种以上。在含

有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0560] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不包含石油树脂的构成。实质上不包含是指相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,石油树脂的含量低于1质量份,优选低于0.1质量份,更优选低于0.01质量份。

[0561] <填充材料(D)>

[0562] 本实施方式的树脂组合物优选包含填充材料(D)。通过包含填充材料(D),从而能够进一步提高树脂组合物、其固化物的低介电特性(Dk和/或Df)、耐燃性、低热膨胀性等物性。

[0563] 另外,本实施方式中使用的填充材料(D)更优选低介电特性(Dk和/或Df)优异。例如,本实施方式使用的填充材料(D)的按照空腔谐振器扰动法测得的10GHz下的相对介电常数(Dk)优选为8.0以下,更优选为6.0以下,进一步优选为4.0以下。另外,相对介电常数的下限值例如为2.0以上是实际的。另外,本实施方式使用的填充材料(D)的按照空腔谐振器扰动法测得的10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.05以下,更优选为0.01以下。另外,介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。

[0564] 作为本实施方式中使用的填充材料(D),其种类没有特别限定,可适宜地使用在该技术领域通常使用的填充材料。具体而言,可列举出天然二氧化硅、熔融二氧化硅、合成二氧化硅、无定形二氧化硅、AEROSIL、中空二氧化硅等二氧化硅类;氧化铝、白碳、钛白、氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化锆等金属氧化物;硼酸锌、锡酸锌、镁橄榄石、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙等复合氧化物;氮化硼、聚集氮化硼、氮化硅、氮化铝等氮化物;氢氧化铝、氢氧化铝加热处理品(将氢氧化铝进行加热处理并减少一部分结晶水而得的物质)、勃姆石、氢氧化镁等金属氢氧化物(包括水合物);氧化钼、钼酸锌等钼化合物;硫酸钡、粘土、高岭土、滑石、煅烧粘土、煅烧高岭土、煅烧滑石、云母、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、玻璃短纤维(包括E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等的玻璃微粉末类)、中空玻璃、球状玻璃等无机系填充材料;以及苯乙烯型、丁二烯型、丙烯酸系型等的橡胶粉末、核壳型橡胶粉末、有机硅树脂粉末、有机硅橡胶粉末、有机硅复合粉末等有机系填充材料等。

[0565] 本实施方式中,优选无机填充材料,更优选包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶和钛酸钙组成的组中的1种以上,从低介电特性(Dk和/或Df)的观点出发,更优选包含选自由二氧化硅和氢氧化铝组成的组中的1种以上,进一步优选包含二氧化硅。通过使用这些无机填充材料,从而树脂组合物的固化物的耐热性、低介电特性(Dk和/或Df)、热膨胀特性、尺寸稳定性、阻燃性等特性进一步提高。

[0566] 本实施方式的树脂组合物中的填充材料(D)的含量可根据期望的特性而适当设定,没有特别限定,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为40质量份以上,更进一步优选为60质量份以上,更进一步优选为80质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的耐热性、低热膨胀性、低介电损耗角正切性进一步提高的倾向。另外,填充材料(D)的含量的上限值相对于树脂固体成分100质量份优选为1000质量份以下,更优选为500质量份以下,进一步优选为300质量份以下,更进一步优选为250质量份以下,也可以为200质量份以下、120质量份以下。通过设定为前述上限值以下,从而有树脂组合物的成形性进一步提高的倾向。

[0567] 本实施方式的树脂组合物中,作为优选的实施方式的一例,可例示填充材料(D)的含量为除溶剂以外的成分的30质量%~90质量%的方式。

[0568] 本实施方式的树脂组合物可仅包含1种填充材料(D),也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0569] 本实施方式的树脂组合物中,在使用填充材料(D)、尤其是使用无机填充材料的情况下,可以进一步包含硅烷偶联剂。通过包含硅烷偶联剂,从而有填充材料(D)的分散性、树脂成分与填充材料(D)及后述基材的粘接强度进一步提高的倾向。

[0570] 作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可列举出通常在无机物的表面处理中使用的硅烷偶联剂,可列举出氨基硅烷系化合物(例如 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- $\beta$ -(氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等)、环氧硅烷系化合物(例如 $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷等)、乙烯基硅烷系化合物(例如乙烯基三甲氧基硅烷等)、苯乙烯基硅烷系化合物、丙烯酸系硅烷系化合物(例如 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、阳离子硅烷系化合物(例如N- $\beta$ -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等)、苯基硅烷系化合物等。硅烷偶联剂可单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0571] 硅烷偶联剂的含量没有特别限定,相对于树脂固体成分100质量份,可以为0.1~5.0质量份。

[0572] <具有烯属不饱和基团的单体或低聚物>

[0573] 本实施方式的树脂组合物中,为了提高热固化性和基于活性能量射线的固化性(例如基于紫外线的光固化性等),也可以组合使用具有烯属不饱和基团的单体或低聚物。本实施方式中使用的具有烯属不饱和基团的低聚物或单体只要是1分子中具有1个以上烯属不饱和基团的低聚物或单体就没有特别限定,例如可列举出具有乙烯基、异丙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基等的单体或低聚物,优选为具有乙烯基的单体或低聚物。

[0574] 需要说明的是,本说明书中,将为属于具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的化合物、且也属于聚苯醚化合物(B)的化合物视为聚苯醚化合物(B)。

[0575] 更具体而言,作为具有烯属不饱和基团的单体,可列举出分子量低于1000且在分子内包含1个含有烯属不饱和键的有机基团的化合物(F1)(化合物(F1))。

[0576] 构成前述含有烯属不饱和键的有机基团的烯属不饱和键不包括作为芳香环的一部分而含有的烯属不饱和键。另一方面,包括作为非芳香环的一部分而含有的烯属不饱和键。对于作为非芳香环的一部分而含有的烯属不饱和键的例子,可列举出分子中的环己烯基等。另外,也包含直链或支链的有机基团的末端以外的部分、即直链或支链中所含的烯属不饱和键。

[0577] 前述含有烯属不饱和键的有机基团更优选为选自自由乙烯基、异丙烯基、烯丙基、丙烯酰基和甲基丙烯酸类基团组成的组中的1种,进一步优选为乙烯基。

[0578] 另外,本说明书中,将为属于具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的化合物且也属于硅烷偶联剂的该化合物视为硅烷偶联剂。

[0579] 另外,本实施方式中使用的化合物(F1)优选仅由选自碳原子、氢原子、氧原子、氮原子和硅原子的原子构成,更优选仅由选自碳原子、氢原子、氧原子和硅原子的原子构成,进一步优选仅由选自碳原子、氢原子、氧原子和氧原子的原子构成。

[0580] 另外,本实施方式中使用的化合物(F1)可以具有极性基团,也可以不具有。本实施

方式中使用的化合物(F1)优选不具有极性基团。作为极性基团,可例示氨基、羧基、羟基、硝基。

[0581] 本实施方式中,化合物(F1)的分子量优选为70以上,更优选为80以上,进一步优选为90以上。通过设为前述下限值以上,从而有能够抑制化合物(F1)从本实施方式的树脂组合物、其固化物等中挥发的倾向。前述化合物(F1)的分子量的上限优选为500以下,更优选为400以下,进一步优选为300以下,更进一步优选为200以下,也可以为150以下。通过设为前述上限值以下,从而有提高与其他树脂成分的反应性的效果进一步提高的倾向。

[0582] 在本实施方式的树脂组合物含有2种以上的化合物(F1)的情况下,优选化合物(F1)的平均分子量值包含在上述范围内,更优选各化合物的分子量包含在上述优选的范围内。

[0583] 本实施方式中,化合物(F1)优选沸点为110°C以上,更优选为115°C以上,进一步优选为120°C以上。通过设为前述下限值以上,能够抑制使树脂组合物热固化时的化合物(F1)的挥发,使其他化合物(C)与化合物(F1)反应。前述化合物(F1)的沸点优选为300°C以下,更优选为250°C以下,进一步优选为200°C以下。通过设为前述上限值以下,能够使其不易以残留溶剂的形式残留在固化物中。

[0584] 在本实施方式的树脂组合物含有2种以上的化合物(F1)的情况下,沸点的平均值落入上述范围内即可,优选各化合物的沸点包含在上述优选的范围内。

[0585] 作为化合物(F1),可例示(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物(优选为苯乙烯系化合物)、含异丙烯基的化合物、饱和脂肪酸乙烯酯化合物、氰化乙烯基化合物、烯属不饱和羧酸、烯属不饱和羧酸酐、烯属不饱和二羧酸单烷基酯、烯属不饱和羧酸酰胺、马来酸酐、以富马酸、衣康酸和柠康酸为基础的不饱和聚酯化合物;含有丙烯酰基或甲基丙烯酰基的不饱和环氧(甲基)丙烯酸酯化合物;含有乙烯基或(甲基)烯丙基的不饱和环氧化合物、氨基甲酸酯(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、螺缩醛丙烯酸酯化合物、邻苯二甲酸二烯丙酯化合物、四溴邻苯二甲酸二烯丙酯化合物、二乙二醇双烯丙基碳酸酯和聚亚乙基多硫醇等,优选为选自由(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物和饱和脂肪酸乙烯酯化合物组成的组中的至少1种。更优选为芳香族乙烯基化合物。

[0586] 作为化合物(F1)的具体例,可例示甲基苯乙烯(例如4-甲基苯乙烯)、乙基苯乙烯、4-乙烯基苄基膦酸二乙酯、4-乙烯基苄基缩水甘油醚、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等。另外,作为化合物(F1)的具体例,可以参照日本特开2019-194312号公报第0046段和第0049段的记载,其内容并入本说明书中。

[0587] 另一方面,为了提高介电常数性和低介电损耗角正切性,本实施方式的树脂组合物还优选含有苯乙烯低聚物(F2)。本实施方式的苯乙烯低聚物(F2)优选将选自由苯乙烯和上述苯乙烯衍生物、乙烯基甲苯组成的组中的至少1种聚合而成。苯乙烯低聚物(F2)的数均分子量优选为178以上,另外,优选为1600以下。另外,苯乙烯低聚物(F2)优选平均芳香环数为2~14、芳香环数2~14的总量为50质量%以上、沸点为300°C以上且没有支链结构的化合物。

[0588] 作为本实施方式中使用的苯乙烯低聚物(F2),例如可列举出苯乙烯聚合物、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。作为苯乙烯聚合物,可以使用市售品,例如可列举出Piccolastic A5 (Eastman Chemical公司制)、Piccolastic A-75 (Eastman Chemical公司制)、Piccotex 75 (Eastman Chemical公司制)、FTR-8100 (三井化学株式会社制)、FTR-8120 (三井化学株式会社制)。另外,作为乙烯基甲苯- $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物,可列举出Piccotex LC (Eastman Chemical公司制)。另外,作为 $\alpha$ -甲基苯乙烯聚合物,可列举出Kristalex 3070 (Eastman Chemical公司制)、Kristalex 3085 (Eastman Chemical公司制)、Kristalex (3100)、Kristalex 5140 (Eastman Chemical公司制)、FMR-0100 (三井化学株式会社制)、FMR-0150 (三井化学株式会社制)。另外,作为苯乙烯- $\alpha$ -苯乙烯聚合物,可列举出FTR-2120 (三井化学株式会社制)。这些苯乙烯低聚物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0589] 本实施方式的树脂组合中, $\alpha$ -甲基苯乙烯低聚物良好地热固化、微细布线的填埋性良好并且焊料耐热性、低相对介电常数、低介电损耗角正切优异,因此优选。

[0590] 另外,为了提高低介电常数性和低介电损耗角正切性,本实施方式的树脂组合还优选包含二乙烯基化合物(F3)作为具有烯属不饱和基团的单体。

[0591] 二乙烯基化合物为具有2个乙烯基的低分子化合物。通过使乙烯基为2个,从而成为不会过于升高的程度的良好的交联密度,其结果,分子的自由体积变大,因此能够将得到的固化物的介电损耗角正切(Df)抑制为较小。进而可认为,二乙烯基化合物(F3)是作为树脂(A)和聚苯醚化合物(B)、以及其他化合物(C)的一部分的替代而使用的,因此具有极性基团的成分的含量降低本身也有助于介电损耗角正切(Df)的降低。另外,可认为通过使二乙烯基化合物所具有的2个官能团均为乙烯基,从而与树脂(A)及聚苯醚化合物(B)的反应性变得良好,其结果,有耐热性容易提高的倾向。

[0592] 需要说明的是,此处的二乙烯基化合物(F3)是指分子量低于600的化合物,优选为300以下,更优选为低于195。另外,分子量的下限值为54是实际的。作为二乙烯基化合物(F3),可列举出二乙烯基苯、1-乙炔基-4-[2-(4-乙炔基苯基)乙基]苯(BVPE)、1,3-乙烯基四甲基硅氧烷等。

[0593] 另外,作为具有烯属不饱和基团的单体或低聚物,也优选使用1,3-二异丙烯基苯和1,4-二异丙烯基苯。

[0594] 另外,具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的详情可以参照国际公开第2017/135168号第0069~0087段的记载、以及国际公开第2019/230945第0065~0067段,其内容并入本说明书中。

[0595] 在本实施方式的树脂组合包含具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的情况下,其含量相对于树脂组合中的树脂固体成分100质量份优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,更进一步优选为3质量份以上,进而也可以为5质量份以上。通过设为前述下限值以上,从而有得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)进一步提高的倾向。另外,具有烯属不饱和基团的单体的含量上限值相对于树脂组合中的树脂固体成分100质量份优选为30质量份以下,更优选为25质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为15质量份以下,更进一步优选为10质量份以下。通过设为前述上限值以下,从而有得到的固化物的耐热性进一步提高的倾向。另外,有低介电常数性、低介电损耗角正切性和耐化学药品性进一步提高的倾向。

[0596] 本实施方式的树脂组合可仅含有1种具有烯属不饱和基团的单体或低聚物,也

可以含有2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0597] <阻燃剂>

[0598] 本实施方式的树脂组合物可以包含阻燃剂。作为阻燃剂,可例示磷系阻燃剂、卤素系阻燃剂、无机系阻燃剂和有机硅系阻燃剂,优选为磷系阻燃剂。

[0599] 作为阻燃剂,可以使用公知的阻燃剂,例如可列举出溴化环氧树脂、溴化聚碳酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙烯、溴化邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚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、双-1,2-五溴苯基乙烷、氯化聚苯乙烯、氯化石蜡等卤素系阻燃剂;红磷、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸三(二甲苯酯)、磷酸三烷基酯、磷酸二烷基酯、磷酸三(氯乙酯)、磷腈、1,3-亚苯基双(2,6-双(二甲苯基)磷酸酯)、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等磷系阻燃剂;氢氧化铝、氢氧化镁、部分勃姆石、勃姆石、硼酸锌、三氧化铋等无机系阻燃剂;有机硅橡胶、有机硅树脂等有机硅系阻燃剂。

[0600] 本实施方式中,这些之中,1,3-亚苯基双(2,6-双(二甲苯基)磷酸酯)不会损害得到的固化物的低介电特性(Dk和/或Df),因此优选。

[0601] 本实施方式的树脂组合物包含阻燃剂时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上。另外,前述阻燃剂的含量的下限值优选为30质量份以下,更优选为25质量份以下。

[0602] 阻燃剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上的情况下,总量成为上述范围。

[0603] <活性酯化合物>

[0604] 本实施方式的树脂组合物可以包含活性酯化合物。作为活性酯化合物,没有特别限定,例如可以参照国际公开第2021/172317号第0064~0066段的记载,其内容并入本说明书中。

[0605] 本实施方式的树脂组合物包含活性酯化合物的情况下,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,另外,优选为90质量份以下,也可以为50质量份以下。

[0606] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种活性酯化合物,也可以包含2种以上。在含有2种以上的情况下,优选合计量为上述范围。

[0607] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不包含活性酯化合物的构成。实质上不包含是指相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,活性酯化合物的含量低于1质量份,优选低于0.1质量份,进一步优选低于0.01质量份。

[0608] <分散剂>

[0609] 本实施方式的树脂组合物也可以包含分散剂。作为分散剂,可适宜地使用通常用于涂料用途的分散剂,其种类没有特别限定。分散剂优选使用共聚物基体的湿润分散剂、含有氟的氟系分散剂。

[0610] 作为分散剂的具体例,可列举出BYK Japan株式会社制的DISPERBYK(注册商标)-110、111、161、180、2009、2152、2155、BYK(注册商标)-W996、W9010、W903、W940、株式会社NEOS制的Ftergent、三菱铅笔株式会社制的MPT等。

[0611] 本实施方式的树脂组合物包含分散剂的情况下,其含量的下限值相对于树脂组合

物中的树脂固体成分100质量份优选为0.01质量份以上、更优选为0.1质量份以上,也可以为0.3质量份以上。另外,分散剂的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0612] 分散剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上的情况下,总量成为上述范围。

[0613] <固化促进剂>

[0614] 本实施方式的树脂组合物可以进一步包含固化促进剂。作为固化促进剂,没有特别限定,例如可列举出2-乙基-4-甲基咪唑、三苯基咪唑等咪唑类;过氧化苯甲酰、双(1-甲基-1-苯基乙基)过氧化物、二叔丁基过氧化物、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化对氯苯甲酰、二-过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯、 $\alpha, \alpha'$ -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己炔-3等有机过氧化物;偶氮二腈(例如偶氮二异丁腈)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-乙基苯氨基乙醇、三正丁胺、吡啶、喹啉、N-甲基吗啉、三乙醇胺、三乙二胺、四甲基丁二胺、N-甲基哌啶等叔胺类;苯酚、二甲苯酚、甲酚、间苯二酚、邻苯二酚等苯酚类;2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等高温分解型自由基产生剂;环烷酸铅、硬脂酸铅、环烷酸锌、辛酸锌、辛酸锰、油酸锡、马来酸二丁基锡、环烷酸锰、环烷酸钴、乙酰丙酮铁等有机金属盐;将这些有机金属盐溶解于苯酚、双酚等含羟基的化合物中而得到的物质;氯化锡、氯化锌、氯化铝等无机金属盐;二辛基氧化锡、其他烷基锡、烷基氧化锡等有机锡化合物等。

[0615] 固化促进剂优选为选自由咪唑类、有机过氧化物和有机金属盐组成的组中的至少1种,更优选为选自由咪唑类和有机金属盐组成的组中的至少1种,进一步优选咪唑类。

[0616] 另外,本实施方式中,也可以设为实质上不包含有机过氧化物、偶氮化合物等聚合引发剂的构成。实质上不包含是指相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,聚合引发剂的含量低于0.1质量份,优选低于0.01质量份,更优选低于0.001质量份。

[0617] 特别是在使用式(OP-1)所示的聚苯醚化合物作为末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)时,即使设为实质上不含聚合引发剂(包含固化促进剂)的构成,也能够充分固化。

[0618] 本实施方式的树脂组合物包含固化促进剂时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.005质量份以上,更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上。另外,固化促进剂的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为2质量份以下。

[0619] 固化促进剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上的情况下,总量成为上述范围。

[0620] <溶剂>

[0621] 本实施方式的树脂组合物可以含有溶剂,优选包含有机溶剂。含有溶剂的情况下,本实施方式的树脂组合物为上述各种树脂固体成分的至少一部分、优选全部溶解或相容于溶剂的形态(溶液或清漆)。作为溶剂,只要是能够使上述各种树脂固体成分的至少一部分、优选全部溶解或相容的极性有机溶剂或无极性有机溶剂就没有特别限定,作为极性有机溶剂,例如可列举出酮类(例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)、溶纤剂类(例如丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等)、酯类(例如乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异

戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯等)、酰胺类(例如二甲氧基乙酰胺、二甲基甲酰胺类等),作为无极性有机溶剂,可列举出芳香族烃(例如甲苯、二甲苯等)。

[0622] 溶剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上的情况下,总量成为上述范围。

[0623] <其他成分>

[0624] 本实施方式的树脂组合物除了上述成分以外,也可以含有树脂及其低聚物等各种高分子化合物、各种添加剂。作为添加剂,可列举出紫外线吸收剂、抗氧化剂、光聚合引发剂、荧光增白剂、光敏剂、染料、颜料、增稠剂、流动调节剂、润滑剂、消泡剂、流平剂、光亮剂、阻聚剂等。这些添加剂可以单独使用1种,或将2种以上组合使用。

[0625] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为实质上不包含阻聚剂的构成。实质上不包含是指树脂组合物不包含阻聚剂,或者树脂组合物中的阻聚剂的含量相对于树脂固体成分100质量份例如低于0.008质量份,优选为0.007质量份以下,进一步优选为0.001质量份以下,更进一步优选为0.0001质量份以下。

[0626] <用途>

[0627] 本实施方式的树脂组合物可以以固化物的形式使用。具体而言,本实施方式的树脂组合物可以作为具有低介电特性(Dk和/或Df)的材料而适宜地用作印刷电路板的绝缘层、半导体封装体用材料等电子材料用树脂组合物。本实施方式的树脂组合物可以适宜地用作预浸料、使用了预浸料的覆金属箔层叠板、树脂复合片和印刷电路板用的材料。

[0628] 本实施方式的树脂组合物优选最低熔融粘度为100000Pa·s以下、更优选为20000Pa·s以下。最低熔融粘度的下限值没有特别限定,为10Pa·s以上是实际的。这样的低熔融粘度可以通过使用树脂(A)和具有式(V)所示的结构单元的聚合物来实现。

[0629] 另外,本实施方式的树脂组合物优选(最低熔融温度+10°C)的粘度÷最低熔融粘度为80倍以下,更优选为20倍以下。(最低熔融温度+10°C)的粘度÷最低熔融粘度低时,有固化反应温和地进行、能够有效地抑制生成空孔的倾向。

[0630] 最低熔融粘度按照后述实施例中记载的方法进行测定。

[0631] 本实施方式的树脂组合物的最低熔融温度优选为210°C以下、更优选为200°C以下、进一步优选为190°C以下、更进一步优选为180°C以下、更进一步优选为175°C以下。下限值例如为120°C以上是实际的。

[0632] 最低熔融温度按照后述实施例中记载的方法进行测定。

[0633] 本实施方式的树脂组合物优选其固化物的按照DMA(动态机械分析)的玻璃化转变温度为130°C以上、更优选为150°C以上、进一步优选为165°C以上、更进一步优选为175°C以上,进而,也可以为180°C以上、190°C以上。

[0634] 这样的高玻璃化转变温度主要通过使用聚苯醚化合物(B)来实现。玻璃化转变温度的上限值例如为350°C以下是实际的。

[0635] 玻璃化转变温度按照后述实施例中记载的方法进行测定。

[0636] 本实施方式的树脂组合物优选其固化物的相对介电常数(Dk)低。具体而言,按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的相对介电常数(Dk)优选为2.50以下,更优选低于2.45,进一步优选为2.44以下。关于相对介电常数(Dk)的下限值,没有特别限定,例如为0.01以上是实际的。

[0637] 另外,本实施方式的树脂组合物优选其固化物的介电损耗角正切(Df)低。具体而言,按照空腔谐振器扰动法测得的频率10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选低于0.0022、更优选为0.0021以下、进一步优选为0.0020以下,也可以为0.0018以下、0.0015以下、0.0014以下、0.0013以下。关于介电损耗角正切(Df)的下限值,没有特别限定,例如为0.0001以上是实际的。

[0638] 这样的低介电特性主要可通过使用树脂(A)和具有式(V)所示的结构单元的聚合物来实现。

[0639] 相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)按照后述实施例中进行记载的方法进行测定。

[0640] 本实施方式的树脂组合物可以用作成为印刷电路板的绝缘层的预浸料、树脂复合片等层状(包含薄膜状、片状等)的材料,在制作该层状的材料时,其厚度优选为5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为10 $\mu\text{m}$ 以上。作为厚度的上限值,优选为200 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为180 $\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,上述层状的材料厚度例如在使本实施方式的树脂组合物浸渗于玻璃布等中的情况下是指包括玻璃布在内的厚度。

[0641] 由本实施方式的树脂组合物形成的材料可以用于进行曝光显影而形成图案的用途,也可以用于不进行曝光显影的用途。特别适合于不进行曝光显影的用途。

[0642] <<预浸料>>

[0643] 本实施方式的预浸料由基材(预浸料基材)和本实施方式的树脂组合物形成。本实施方式的预浸料例如可以通过如下方式得到:将本实施方式的树脂组合物应用(例如浸渗和/或涂布)于基材后,通过加热(例如以120~220 $^{\circ}\text{C}$ 进行2~15分钟干燥的方法等)而使其半固化。此时,树脂组合物相对于基材的附着量、即相对于半固化后的预浸料的总量的树脂组合物的量(包含填充材料(D))优选为20~99质量%的范围,更优选为20~80质量%的范围。

[0644] 作为基材,只要是用于各种印刷电路板材料的基材就没有特别限定。作为基材的材质,例如可列举出玻璃纤维(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、球状玻璃等)、除玻璃以外的无机纤维(例如石英等)、有机纤维(例如聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯、液晶聚酯、聚四氟乙烯等)。基材的形态没有特别限定,可列举出织布、无纺布、粗纱、短玻璃丝毡、表面毡等。这些基材可以单独使用,也可以组合使用2种以上。这些基材中,从尺寸稳定性的观点出发,优选为实施了超开纤处理、填缝处理的织布,从强度和低吸水性观点出发,基材优选为厚度200 $\mu\text{m}$ 以下、质量250g/ $\text{m}^2$ 以下的玻璃织布,从吸湿耐热性的观点出发,优选为利用环氧硅烷、氨基硅烷等硅烷偶联剂等实施了表面处理的玻璃织布。从电特性的观点出发,更优选为由L-玻璃、NE-玻璃、NER-玻璃、Q-玻璃等表现出低相对介电常数、低介电损耗角正切的玻璃纤维形成的低介电玻璃布。

[0645] 低相对介电常数性的基材例如可例示相对介电常数为5.0以下(优选为3.0~4.9)的基材。低介电损耗角正切性的基材例如可例示介电损耗角正切为0.006以下(优选为0.001~0.005)的基材。相对介电常数和介电损耗角正切为利用扰动法空腔谐振器在频率10GHz下测得的值。

[0646] <<覆金属箔层叠板>>

[0647] 本实施方式的覆金属箔层叠板包含:由本实施方式的预浸料形成的至少1个层、以

及配置在由前述预浸料形成的层的单面或双面的金属箔。作为本实施方式的覆金属箔层叠板的制作方法,例如可以举出如下方法:配置至少1张(优选重叠2张以上)本实施方式的预浸料,在其单面或双面配置金属箔并进行层叠成形。更详细而言,可以通过在预浸料的单面或双面配置铜、铝等的金属箔并进行层叠成形而制作。作为预浸料的张数,优选为1~10张,更优选为2~10张,进一步优选为2~9张。金属箔只要是用于印刷电路板用材料的金属箔就没有特别限定,例如可列举出压延铜箔、电解铜箔等铜箔。金属箔(优选为铜箔)的厚度没有特别限定,可以为1.5~70 $\mu\text{m}$ 左右。使用铜箔作为金属箔时,作为铜箔,优选按照JIS B0601:2013测得的铜箔表面的粗糙度Rz被调整为0.2~4.0 $\mu\text{m}$ 。通过将铜箔表面的粗糙度Rz设为0.2 $\mu\text{m}$ 以上,从而有铜箔表面的粗糙度成为适度的大小、铜箔剥离强度进一步提高的倾向。另一方面,通过将铜箔表面的粗糙度Rz设为4.0 $\mu\text{m}$ 以下,从而有铜箔表面的粗糙度成为适度的大小、介电损耗角正切特性进一步提高的倾向。从介电损耗角正切降低的观点出发,铜箔表面的粗糙度Rz更优选为0.5 $\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为0.6 $\mu\text{m}$ 以上、特别优选为0.7 $\mu\text{m}$ 以上,另外,更优选为3.5 $\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为3.0 $\mu\text{m}$ 以下、特别优选为2.0 $\mu\text{m}$ 以下。

[0648] 作为层叠成形的方法,可列举出将印刷电路板用层叠板和多层板成形时通常使用的方法,更详细而言,可列举出使用多段压制机、多段真空压制机、连续成形机、高压釜成形机等以温度180~350 $^{\circ}\text{C}$ 左右、加热时间100~300分钟左右、表面压力20~100 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右进行层叠成形的方法。另外,也可通过将本实施方式的预浸料与另行制作的内层用电路板组合并进行层叠成形,从而制成多层板。作为多层板的制造方法,例如可以在本实施方式的1张预浸料的双面配置35 $\mu\text{m}$ 左右的铜箔,利用上述成形方法进行层叠形成后形成内层电路,对该电路实施黑化处理而形成内层电路板,之后,将该内层电路板与本实施方式的预浸料交替地各配置1张,进一步在最外层配置铜箔,在上述条件下、优选在真空下进行层叠成形,由此制作多层板。本实施方式的覆金属箔层叠板可以适宜地用作印刷电路板。

[0649] 如上所述,使用本实施方式的树脂组合物(包含特定成分的组合的树脂组合物)而得到的电子材料用树脂组合物能够具有树脂组合物的成形性、其固化物的低介电特性(Dk和/或Df、特别是低介电损耗角正切性)、以及低相对介电常数、耐裂纹性、固化物的外观、低热膨胀性、吸湿耐热性优异的特性。

[0650] <<印刷电路板>>

[0651] 本实施方式的印刷电路板包含绝缘层和配置在前述绝缘层表面的导体层,前述绝缘层包含由本实施方式的树脂组合物形成的层和由本实施方式的预浸料形成的层中的至少一者。这样的印刷电路板可以按照常规方法制造,其制造方法没有特别限定。以下,示出印刷电路板的制造方法的一例。首先,准备上述覆铜箔层叠板等覆金属箔层叠板。接着,对覆金属箔层叠板的表面实施蚀刻处理,进行内层电路的形成,制作内层基板。在该内层基板的内层电路表面,根据需要进行用于提高粘接强度的表面处理,然后在该内层电路表面重叠所需张数的上述预浸料,进一步在其外侧层叠外层电路用的金属箔,进行加热加压并使其一体成形。如此操作,制造在内层电路与外层电路用的金属箔之间形成有由基材和树脂组合物的固化物形成的绝缘层的多层层叠板。然后,对该多层层叠板实施通孔、导通孔用的开孔加工后,在该孔的壁面形成使内层电路与外层电路用的金属箔导通的镀金属覆膜,进而对外层电路用的金属箔实施蚀刻处理,形成外层电路,由此制造印刷电路板。

[0652] 上述制造例中得到的印刷电路板为以下构成:具有绝缘层和在该绝缘层表面形成

的导体层,且绝缘层含有上述本实施方式的树脂组合物和/或其固化物。即,由上述本实施方式的预浸料(例如,由基材和浸渗或涂布于该基材的本实施方式的树脂组合形成的预浸料)、上述本实施方式的覆金属箔层叠板的树脂组合形成的层成为本实施方式的绝缘层。

[0653] 另外,本实施方式还涉及包含前述印刷电路板的半导体装置。半导体装置的详情可以参考日本特开2021-021027号公报第0200~0202段的记载,这些内容并入本说明书中。

[0654] 另外,由本实施方式的树脂组合物的固化物形成的绝缘层优选减小该绝缘层的粗糙化处理后的表面粗糙度。具体而言,粗糙化处理后的绝缘层表面的算术平均粗糙度Ra优选为200nm以下、更优选为150nm以下、特别优选为100nm以下。算术平均粗糙度Ra的下限值没有特别限定,例如可以为10nm以上。绝缘层表面的算术平均粗糙度Ra的测定使用非接触型表面粗糙度计,利用VSI模式、50倍透镜进行测定而求出。

[0655] 非接触型表面粗糙度计使用Veeco Instruments Inc.制WYKONT3300。

[0656] <<树脂复合片>>

[0657] 本实施方式的树脂复合片包含:支承体,以及配置在前述支承体表面的、由本实施方式的树脂组合形成的层。树脂复合片可以作为积层用薄膜或干膜阻焊剂使用。作为树脂复合片的制造方法,没有特别限定,例如可列举出通过将上述本实施方式的树脂组合溶解于溶剂而得到的溶液涂布(涂覆)于支承体并进行干燥,从而得到树脂复合片的方法。

[0658] 作为此处使用的支承体,例如可列举出聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、乙烯四氟乙烯共聚物薄膜、以及在这些薄膜的表面涂布脱膜剂而得到的脱膜薄膜、聚酰亚胺薄膜等有机系薄膜基材、铜箔、铝箔等导体箔、玻璃板、SUS(Steel Use Stainless,不锈钢)板、FRP(Fiber-Reinforced Plastics,纤维强化塑料)等板状的支承体,没有特别限定。

[0659] 作为涂布方法(涂覆方法),例如可列举出如下方法:使用棒涂机、模涂机、刮刀、Baker涂膜器等,将使本实施方式的树脂组合溶解于溶剂而得到的溶液涂布在支承体上。另外,也可以在干燥后从由支承体和树脂组合层叠而成的树脂复合片上将支承体剥离或对其进行蚀刻,由此制成单层片。需要说明的是,也可以通过将使上述本实施方式的树脂组合溶解于溶剂而得到的溶液供给至具有片状模腔的模具内并进行干燥等而成形为片状,由此不使用支承体地得到单层片。

[0660] 需要说明的是,在本实施方式的单层片或树脂复合片的制作中,去除溶剂时的干燥条件没有特别限定,从低温时溶剂容易残留在树脂组合中、高温时树脂组合物的固化加快的方面来看,优选20°C~200°C的温度下、1~90分钟。另外,单层片或树脂复合片可以在仅将溶剂干燥后的未固化的状态下使用,也可以根据需要使其成为半固化(B阶化)的状态来使用。进而,本实施方式的单层片或树脂片中的树脂层的厚度可以通过用于涂布(涂覆)的本实施方式的树脂组合物的溶液的浓度和涂布厚度来调整,没有特别限定,通常,若涂布厚度变厚,则干燥时溶剂变得容易残留,因此优选为0.1~500 $\mu$ m。

[0661] 实施例

[0662] 以下列举实施例对本发明进一步进行具体说明。以下实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不脱离本发明的主旨,则可适当地进行变更。因此,本

发明的范围并不限于以下所示的具体例。

[0663] 在实施例中使用的测定设备等因停止生产等而难以获得时,可以使用其他具有同等性能的设备来进行测定。

[0664] <重均分子量和数均分子量的测定>

[0665] 具有式(T1)所示的末端基团且具有茛满骨架的树脂(A)、末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B1)、具有式(V)所示的结构单元的聚合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定。使用送液泵(岛津制作所株式会社制,LC-20AD)、差示折射率检测器(岛津制作所株式会社制,RID-10A)、GPC柱(昭和电工株式会社制,GPC KF-801、802、803、804),溶剂使用四氢呋喃,以流量1.0mL/分钟、柱温度40°C,使用基于单分散聚苯乙烯的标准曲线来进行。

[0666] <参数 $\alpha$ 、 $\beta$ 的测定>

[0667] 树脂(A)的参数 $\alpha$ 、 $\beta$ 通过<sup>1</sup>H-NMR测定而算出。将所合成的树脂溶解于庚烷与甲醇的混合溶剂中,使其干固,反复进行该操作,由此将回收的固体中所含的残留溶剂去除。其后,将回收的固体溶解于CDCl<sub>3</sub>中,进行<sup>1</sup>H-NMR测定。在测得的<sup>1</sup>H-NMR中,使用下述所示的式子算出各树脂的参数 $\alpha$ 、 $\beta$ 。

$$[0668] \quad \text{参数}\alpha = \frac{(2.55\text{ppm}\sim 2.31\text{ppm})}{(6.24\text{ppm}\sim 5.91\text{ppm}) + (2.98\text{ppm}\sim 2.55\text{ppm})/2 + (2.55\text{ppm}\sim 2.31\text{ppm})} \quad (\alpha)$$

$$[0669] \quad \text{参数}\beta = \frac{\{(5.49\text{ppm}\sim 4.89\text{ppm}) - (4.89\text{ppm}\sim 4.45\text{ppm})\} \times 1.5}{(2.31\text{ppm}\sim 1.96\text{ppm}) - (2.55\text{ppm}\sim 2.31\text{ppm})} \quad (\beta)$$

[0670] (式(α)和式(β)中的括号内表示<sup>1</sup>H-NMR中的对应化学位移值间的积分值。)

[0671] <合成例1具有式(T1)所示的末端基团且具有茛满骨架的树脂(A)的合成>

[0672] 在安装有温度计、冷却管的三口烧瓶中加入甲苯520g、活性白土3g和搅拌子,一边搅拌一边加热至内温70°C。其后,以内温不超过80°C的方式控制滴加速度,滴加1,3-二异丙烯基苯(东京化成公司制)150g。滴加后搅拌至内温降低到70°C。然后,同样地滴加1,3-二异丙烯基苯(东京化成公司制)150g,滴加结束后进一步反应2小时。反应结束时添加甲苯433g,通过过滤去除活性白土。将滤液在加热减压下蒸馏去除溶剂,由此得到231g的固体树脂。

[0673] 得到的树脂(A)的Mw为2674、Mn为1153、Mw/Mn为2.3,式(Tx)中,参数 $\alpha$ 为0.71、参数 $\beta$ 为0.50、n+o+p为6.3。(a)、(b)、(c)所示的括号内的结构均为同一分子量,将合成的树脂的Mn假设为平均分子量而算出n+o+p。另外,通过GPC分析确认了残留单体为1质量%以下。

[0674] 关于得到的树脂,图1示出NMR谱图。

[0675] <合成例2末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(B)>

[0676] <<2官能亚苯基醚低聚物的合成>>

[0677] 在带有搅拌装置、温度计、空气导入管和挡板的12L的纵长反应器中,加入CuBr<sub>2</sub> 9.64g(43.2mmol)、N,N'-二叔丁基乙二胺1.86g(10.8mmol)、正丁基二甲基胺69.83g(690.1mmol)、甲苯2600g,在反应温度40°C下进行搅拌,一边以5.2L/分钟的流速将混合氮气和空气并调整为氧浓度8体积%的混合气体进行鼓泡,一边用230分钟滴加预先溶解于2300g甲醇中的2,2',3,3',5,5'-六甲基-(1,1'-联苯酚)-4,4'-二醇129.3g(0.48mol)、2,6-二甲基苯酚878.4g(7.2mol)、N,N'-二叔丁基乙二胺1.26g(7.3mmol)、正丁基二甲基胺

27.19g (268.7mmol) 的混合溶液,并进行搅拌。滴加结束后,添加溶解有乙二胺四乙酸四钠 48.06g (126.4mmol) 的水溶液1500g,使反应停止。对水层和有机层进行分液,用1N的盐酸水溶液清洗有机层,接着用纯水进行清洗。将得到的溶液用蒸发器浓缩至50质量%,得到2官能性亚苯基醚低聚物体(树脂“B0”)的甲苯溶液1980g。树脂“B0”的基于GPC法的聚苯乙烯换算的数均分子量为2100,基于GPC法的聚苯乙烯换算的重均分子量为3740,羟基当量为1070。

[0678] <<改性聚苯醚化合物的合成>>

[0679] 用蒸发器将2官能性亚苯基醚低聚物体(B0)的50质量%甲苯溶液792g干固后,加入N,N-二甲基乙酰胺2772g,浓缩至固体成分成为20质量%,得到2官能亚苯基醚低聚物体的N,N-二甲基乙酰胺79.80质量%、甲苯0.20质量%溶液(B0)1980g。接着,向具备搅拌装置、温度计、回流管的反应器中投入2官能亚苯基醚低聚物体溶液(B0)1980g(以OH当量计为0.37mol)、氯甲基苯乙烯(CMS-P)67.78g(0.44mol),在50°C下加热搅拌。一边将反应温度保持在50°C,一边滴加甲醇钠的甲醇溶液(浓度:28.4质量%)84.48g(0.44mol),搅拌1小时。进一步滴加甲醇钠的甲醇溶液(浓度:28.4质量%)9.75g(0.05mol),搅拌2小时。然后,加入85质量%的磷酸水溶液5.91g(0.05mol),去除所生成的无机盐后,将反应溶液滴加到1975g的水中,由此进行固态化,通过离心分离机进行固液分离后,用纯水和甲醇清洗,然后减压干燥,得到目标聚苯醚化合物(B)381.87g。改性聚苯醚化合物的基于GPC法的聚苯乙烯换算的数均分子量为2350,重均分子量为3880,乙烯基当量为1220g/乙烯基。

[0680] <合成例3具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)的合成>

[0681] 将二乙烯基苯2.25摩尔(292.9g)、乙基乙烯基苯1.32摩尔(172.0g)、苯乙烯11.43摩尔(1190.3g)、乙酸正丙酯15.0摩尔(1532.0g)投入反应器内,在70°C下添加600毫摩尔的三氟化硼的二乙醚络合物,使其反应4小时。用碳酸氢钠水溶液使聚合反应停止后,用纯水将油层清洗3次,并在60°C下进行减压脱挥,回收具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)。称量得到的具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va),确认得到了860.8g具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)。

[0682] 得到的具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)的数均分子量Mn为2060、重均分子量Mw为30700、单分散度Mw/Mn为14.9。通过进行<sup>13</sup>C-NMR和<sup>1</sup>H-NMR分析,在具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)中观察到源自作为原料使用的各单体单元的共振线。基于NMR测定结果和GC分析结果,如下算出具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)中的各单体单元(源自各原料的结构单元)的比例。

[0683] 源自二乙烯基苯的结构单元:20.9摩尔%(24.3质量%)

[0684] 源自乙基乙烯基苯的结构单元:9.1摩尔%(10.7质量%)

[0685] 源自苯乙烯的结构单元:70.0摩尔%(65.0质量%)

[0686] 另外,具有源自二乙烯基苯的残留乙烯基的结构单元为16.7摩尔%(18.5质量%)。

[0687] 实施例1

[0688] 将上述合成例1中得到的树脂(A)20质量份、合成例2中得到的末端具有碳-碳不饱和和双键的聚苯醚化合物(B)40质量份和合成例3中得到的具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)40质量份用甲乙酮和甲苯溶解并混合,得到清漆。上述各成分的配混量表示以固体

分量计的值。

[0689] <厚度1.0mm的固化板的试验片的制造>

[0690] 通过从得到的清漆中蒸发馏去溶剂而得到树脂组合物粉末。使用得到的树脂组合物的粉末,如以下所述地制作固化板。在不锈钢制的模具100mm×30mm×1.0mm高的框中铺满树脂组合物的粉末4.5g,设置于真空压制机(北川精机株式会社制)中,在200℃下保持1.5小时,以表面压力1.9MPa进行压制。

[0691] 使用得到的树脂组合物的粉末或固化板,进行最低熔融粘度、(最低熔融温度+10℃)的粘度÷最低熔融粘度、成形性、最低熔融温度、玻璃化转变温度、相对介电常数(Dk)、介电损耗角正切(Df)的评价。将评价结果示于表1。

[0692] <测定方法和评价方法>

[0693] (1) 最低熔融粘度、以及(最低熔融温度+10℃)的粘度÷最低熔融粘度

[0694] 对于得到的树脂组合物的粉末,通过GC测定(GC-2025,株式会社岛津制作所制)确认残留溶剂量为1质量%以下后,采取1g并形成直径25mm的片剂,制作测定用样品,使用粘弹性测定装置(ARES-G2,TA Instruments株式会社制),在升温温度2℃/min、频率10rad/s的条件下进行测定,求出最低熔融粘度(Pa·s)和(最低熔融温度+10℃)的粘度。

[0695] 最低熔融粘度如下所述地进行评价。

[0696] A:20000Pa·s以下

[0697] B:超过20000Pa·s且为100000Pa·s以下

[0698] C:超过100000Pa·s

[0699] 另外,算出(最低熔融温度+10℃)的粘度÷最低熔融粘度的值。如下所述地进行评价。

[0700] A:20倍以下

[0701] B:超过20倍且为80倍以下

[0702] C:超过80倍

[0703] (2) 成形性

[0704] 成形性如下所述地进行评价。

[0705] A:上述最低熔融粘度和(最低熔融温度+10℃)的粘度÷最低熔融粘度的值的评价结果均为A。

[0706] B:上述最低熔融粘度和(最低熔融温度+10℃)的粘度÷最低熔融粘度的值的评价结果为A或B,至少一者为B。

[0707] C:上述最低熔融粘度和(最低熔融温度+10℃)的粘度÷最低熔融粘度的值的评价结果中包含C。

[0708] (3) 最低熔融温度

[0709] 将达到最低熔融粘度时的温度作为最低熔融温度。

[0710] 单位以℃表示。

[0711] (4) 玻璃化转变温度

[0712] 对于将前述固化板小型化为12.7mm×30mm而成的样品,使用动态粘弹性测定装置,按照JIS C6481 5.17.2,通过DMA(动态机械分析:Dynamic Mechanical Analysis)弯曲法进行测定,将得到的损耗模量的峰温度作为玻璃化转变温度。单位以℃表示。

[0713] 动态粘弹性分析装置使用DMA Q800、TA Instruments株式会社制。

[0714] (5) 相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)

[0715] 将前述固化板小型化为宽1.0mm后,在120°C下干燥60分钟,然后使用扰动法空腔谐振器测定频率10GHz下的干燥后的相对介电常数(Dk)和介电损耗角正切(Df)。测定温度设为23°C。

[0716] 扰动法空腔谐振器使用Agilent Technologies公司制的Agilent8722ES。

[0717] 实施例2

[0718] 实施例1中,将树脂(A)的含量变更为25质量份、将聚苯醚化合物(B)的含量变更为50质量份、将具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)的含量变更为25质量份,除此以外同样地进行。

[0719] 比较例1

[0720] 实施例1中,不使用树脂(A)和具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va),将聚苯醚化合物(B)的含量变更为100质量份,除此以外同样地进行。

[0721] 比较例2

[0722] 实施例1中,不使用树脂(A)和聚苯醚化合物(B),将具有式(V)所示的结构单元的聚合物(va)的含量变更为100质量份,除此以外同样地进行。

[0723] [表1]

[0724]

	单位	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2
最低熔融粘度	Pa·s	1280	2030	22,800	17
	-	A	A	B	A
(最低熔融温度+10°C)的粘度÷最低熔融粘度的值	-	A	A	A	C
成形性	-	A	A	B	C
最低熔融温度	°C	160	163	169	148
Tg(DMA)	°C	182	167	210	128
Dk @10GHz	-	2.36	2.35	2.42	2.38
Df @10GHz	-	0.0010	0.0012	0.0022	0.0009

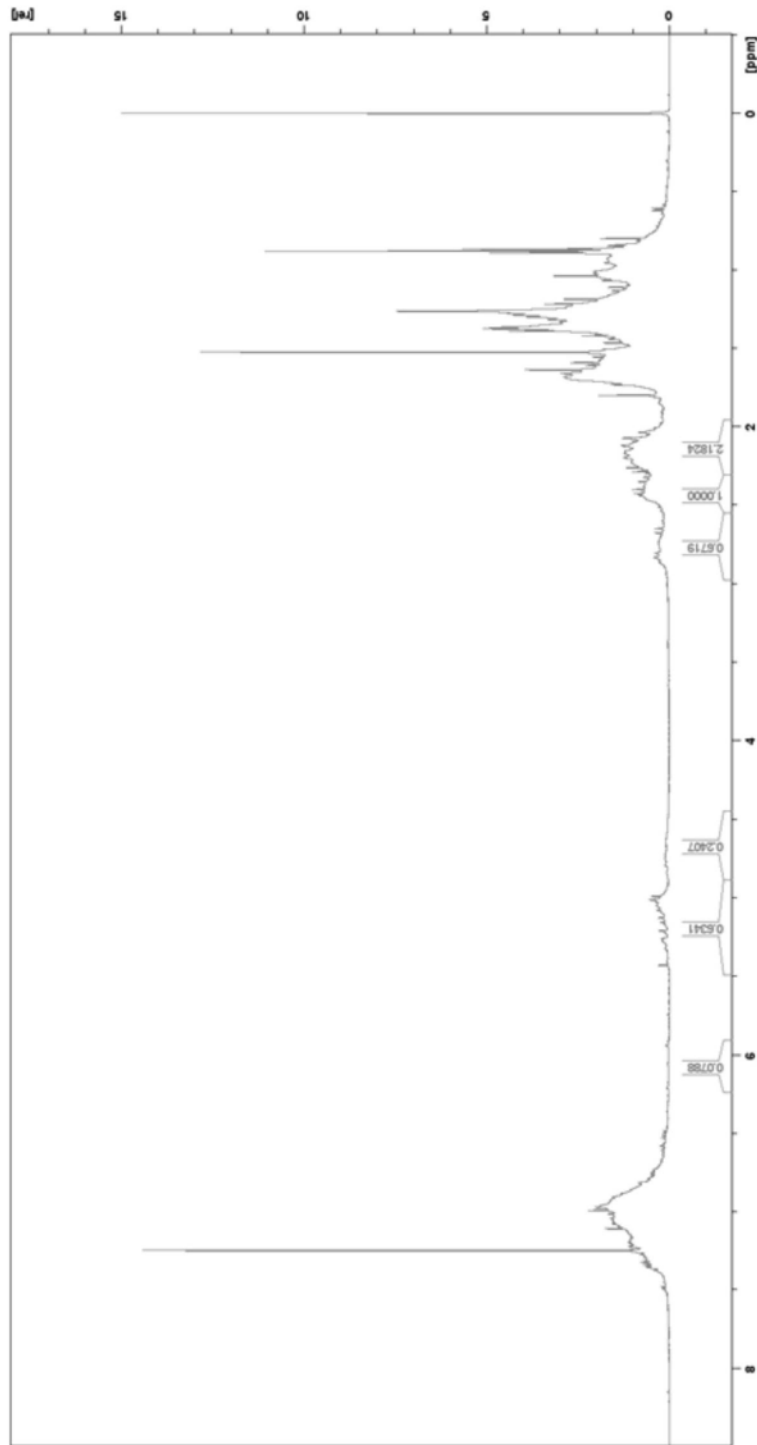


图1