



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I858781 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：112123115

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C08F2/44 (2006.01)**C09D7/20 (2018.01)****B32B27/20 (2006.01)****C09K3/10 (2006.01)****G02B1/14 (2015.01)**

(30)優先權：2022/06/28

日本

2022-104042

(71)申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：青山和賢 AOYAMA, KAZUMASA (JP)；橋本慎太郎 HASHIMOTO, SHINTAROU

(JP)；岡本龍也 OKAMOTO, TATSUYA (JP)；下野智弘 SHIMONO, TOMOHIRO

(JP)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

CN 112313265A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：19 共 83 頁

(54)名稱

聚馬來醯亞胺樹脂、硬化性組成物、硬化物、預浸漬物、電路基板、增層薄膜、半導體封裝材料及半導體裝置

(57)摘要

本揭示之課題係提供一種具有對溶劑為高溶解性且在硬化時顯示低介電損耗因數及高耐熱性的聚馬來醯亞胺樹脂、含有該聚馬來醯亞胺樹脂的硬化性組成物及其硬化物、預浸漬物、電路基板、增層薄膜、半導體封裝材料以及半導體裝置。

本揭示之解決手段為一種聚馬來醯亞胺樹脂，其具有通式(1)所表示的部分結構、與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(T-1)所表示的部分結構、及與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(T-2)所表示的部分結構。



I858781

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚馬來醯亞胺樹脂、硬化性組成物、硬化物、預浸漬物、電路基板、增層薄膜、半導體封裝材料及半導體裝置

【中文】

本揭示之課題係提供一種具有對溶劑為高溶解性且在硬化時顯示低介電損耗因數及高耐熱性的聚馬來醯亞胺樹脂、含有該聚馬來醯亞胺樹脂的硬化性組成物及其硬化物、預浸漬物、電路基板、增層薄膜、半導體封裝材料以及半導體裝置。

本揭示之解決手段為一種聚馬來醯亞胺樹脂，其具有通式(1)所表示的部分結構、與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(T-1)所表示的部分結構、及與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(T-2)所表示的部分結構。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚馬來醯亞胺樹脂、硬化性組成物、硬化物、預浸漬物、電路基板、增層薄膜、半導體封裝材料及半導體裝置

【技術領域】

【0001】本揭示係關於聚馬來醯亞胺樹脂、硬化性組成物、硬化物、預浸漬物、電路基板、增層薄膜、半導體封裝材料及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】將環氧系樹脂或 BT(雙馬來醯亞胺-三吡)系樹脂等之熱硬化性樹脂含浸至玻璃布並予以加熱乾燥而得之預浸漬物、將該預浸漬物加熱硬化而成的積層板、及將該積層板與該預浸漬物組合並予以加熱硬化而成的多層板係被廣泛使用作為電子機器用的電路基板材料。其中，達成用於安裝半導體的中介層(interposer)之作用的印刷配線板之一種的封裝基板係持續進展薄型化，而安裝時的封裝基板之翹曲成為問題，因此為了抑制安裝時的封裝基板之翹曲，而要求展現高耐熱性的材料。

又，近年來，訊號的高速化及高頻化持續進展，希望提供一種能夠形成在此等環境下維持充分低的介電常數，且展現充分低的介電損耗因數之硬化物的熱硬化性組成物。特別是最近於各種電子材料用途中，尤其是尖端材料用途中，要求以耐熱性、介電特性為代表的性能提升，及兼備該等性能的材料、組成物。

【0003】對於此種要求，馬來醯亞胺樹脂作為兼具耐熱性、低介電特性的材料而受到注目。特別地，作為印刷基板用材料中使用的馬來醯亞胺樹脂，要求具有與精細圖案加工性、尺寸安定性、耐熱性或高頻電氣特性相關的性能改進。例如，在專利文獻 1 及 2 中，已揭示使用新穎的馬來醯亞胺樹脂的硬化性樹脂組成物之硬化物顯示耐熱性及低介電常數的技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1]日本特開 2020-176190 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2020-176191 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】一般而言，由於傳輸損耗隨著頻率提高而增大，故要求在高頻區域中的傳輸損耗的降低。然而，在專利文獻 1 及 2 的技術中，僅研究了現在已在利用的頻段(數百 MHz 至 3GHz 之範圍)的介電特性，但未有研究是否可對應所謂利用 Sub6 之頻段的第 5 代移動通訊系統(5G)用的技術。

又，由於對顯示耐熱性及低介電常數的馬來醯亞胺樹脂亦要求作為熱硬化性樹脂之易操作性(加工性)，因此特別需要有對主要溶劑之優異溶解性。上述專利文獻 1 之馬來醯亞胺樹脂由於使用無取代之苯胺，所以源自該苯胺的芳香環之電子密度低，與二甲苯甲醛樹脂的反

應性容易變低。又，上述專利文獻 1 之技術係使用無取代之苯胺。由於苯胺芳香環上在胺基的鄰位和對位具有 3 個反應點，因而容易進行三次元的鍵結形成反應，所以容易使分子量的控制變困難。再者，形成有三次元的鍵結的馬來醯亞胺樹脂係容易使在馬來醯亞胺基附近的立體障礙變大，而會擔心在硬化反應中未反應的馬來醯亞胺基的殘存。實際上，在使用無取代的苯胺的專利文獻 1 之馬來醯亞胺樹脂中，耐熱性並不充分。又，專利文獻 2 之芳香族胺樹脂中的苯胺環由於是 2 位與 6 位被烷基取代的結構，所以在芳香族胺樹脂之生成時，會產生作為副產物的亞甲基雙(2,6-二烷基苯胺)。源自亞甲基雙(2,6-二烷基苯胺)的馬來醯亞胺化物由於有成為低分子量體且結晶性高的傾向，所以會產生所謂對溶媒的溶解性降低的新問題。然而，在專利文獻 2 之技術中，完全沒有關於對溶劑的溶解性的研究。

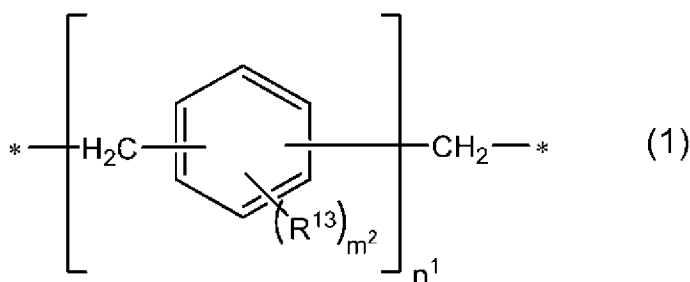
因此，本揭示所欲解決的技術課題係提供一種具有對溶劑的高溶解性且在硬化時顯示低介電損耗因數及高耐熱性的聚馬來醯亞胺樹脂、含有該聚馬來醯亞胺樹脂的硬化性組成物及其硬化物、預浸漬物、電路基板、增層薄膜、半導體封裝材料以及半導體裝置。

[用以解決課題之手段]

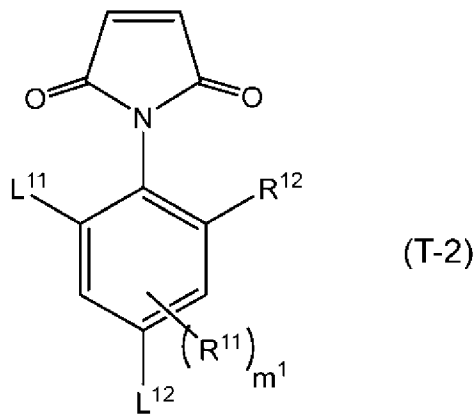
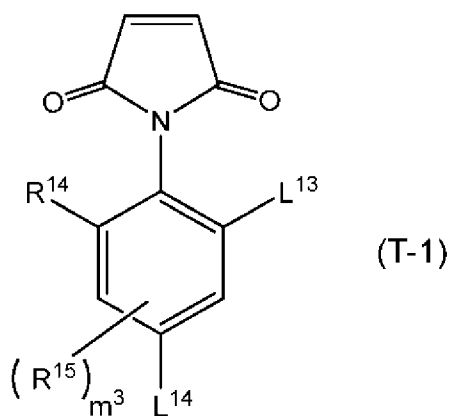
【0006】本發明人等為了解決上述課題而反覆鑽研的結果，發現藉由使用具有指定化學結構的聚馬來醯亞胺樹脂，可獲得具有對溶劑的高溶解性且在硬化時顯示低介電損耗因數及高耐熱性的聚馬來醯亞胺樹脂、含有

該聚馬來醯亞胺樹脂的硬化性組成物及其硬化物，遂而完成以下之聚馬來醯亞胺樹脂。

本揭示為一種聚馬來醯亞胺樹脂，其具有下述通式(1)所表示的部分結構、與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(T-1)所表示的部分結構、及與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(T-2)所表示的部分結構。



(上述通式(1)中， R^{13} 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 18 之烴基， m^2 係表示 0 以上 4 以下之整數， n^1 係表示平均重複單元數，2 個 * 係各自表示鍵結鍵，表示一個鍵結鍵在下述通式(T-1)中之 L^{13} 或 L^{14} 的位置進行化學鍵結，且另一個鍵結鍵在下述通式(T-2)中之 L^{11} 或 L^{12} 的位置進行化學鍵結。)



(上述通式(T-1)或(T-2)中， R^{11} 及 R^{15} 係各自獨立地

表示氫原子或碳原子數 1~18 之烴基，

R^{12} 及 R^{14} 係各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烴基，

$L^{11} \sim L^{14}$ 係各自獨立地表示鍵結鍵或氫原子，在 L^{11} 或 L^{12} 之位置與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結且在 L^{13} 或 L^{14} 之位置與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結，又，未與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的 $L^{11} \sim L^{14}$ 為氫原子，

m^1 及 m^3 係各自表示 2。)

[發明之效果]

【0007】根據本揭示，能提供具有對溶劑的高溶解性且在硬化時顯示低介電損耗因數及高耐熱性的聚馬來醯亞胺樹脂、含有該聚馬來醯亞胺樹脂的硬化性組成物及其硬化物、預浸漬物、電路基板、增層薄膜、半導體封裝材料以及半導體裝置。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 係呈示中間體胺化合物(c-1)之 FD-MS 光譜圖。

圖 2 係呈示中間體胺化合物(c-1)之 ^{13}C -NMR 圖。

圖 3 係呈示聚馬來醯亞胺樹脂(A-1)之 GPC 圖。

圖 4 係呈示聚馬來醯亞胺樹脂(A-1)之 FD-MS 光譜圖。

圖 5 係呈示聚馬來醯亞胺樹脂(A-1)之 ^{13}C -NMR 圖。

圖 6 係呈示中間體胺化合物(c-2)之 FD-MS 光譜圖。

圖 7 係呈示中間體胺化合物(c-2)之 ^{13}C -NMR 圖。

圖 8 係呈示聚馬來醯亞胺樹脂 (A-2) 之 GPC 圖。

圖 9 係呈示聚馬來醯亞胺樹脂 (A-2) 之 FD-MS 光譜圖。

圖 10 係呈示聚馬來醯亞胺樹脂 (A-2) 之 ^{13}C -NMR 圖。

圖 11 係呈示比較用中間體胺化合物 (c1) 之 FD-MS 光譜圖。

圖 12 係呈示比較用中間體胺化合物 (c1) 之 ^{13}C -NMR 圖。

圖 13 係呈示比較用馬來醯亞胺化合物 (1) 之 GPC 圖。

圖 14 係呈示比較用馬來醯亞胺化合物 (1) 之 FD-MS 光譜圖。

圖 15 係呈示比較用馬來醯亞胺化合物 (1) 之 ^{13}C -NMR 圖。

圖 16 係呈示比較用中間體胺化合物 (c2) 之 FD-MS 光譜圖。

圖 17 係呈示比較用中間體胺化合物 (c2) 之 ^{13}C -NMR 圖。

圖 18 係呈示比較用馬來醯亞胺化合物 (2) 之 FD-MS 光譜圖。

圖 19 係呈示比較用馬來醯亞胺化合物 (2) 之 ^{13}C -NMR 圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0009】以下，詳細說明本發明之實施形態(稱為「本實施形態」)，惟本揭示不受以下之記載所限定，在其要旨之範圍內可進行各種變化而實施。

【0010】

<用語>

在本說明書中只要沒有特別記載，可適用以下之用語。

本說明書中的「反應原料」係指用於藉由化合或分解等化學反應而得到標的化合物，並部分地構成標的化合物的化學結構之化合物，且溶媒、觸媒等之擔任化學反應助劑的角色之物質係被排除在外。在本說明書中，特別是「反應原料」係指用以藉由化學反應獲得標的聚馬來醯亞胺樹脂或其前驅物化合物(例如，芳香族胺化合物(A)彼此通過源自具有苣基醚骨架的化合物(B)的結構單元連結而成的中間體胺化合物(C))的前驅物。

本說明書中的「結構單元」係指反應或聚合時所形成的化學結構的單元，換言之，係指在由反應或聚合所形成的生成化合物中，參與該反應或聚合的化學鍵結之結構以外的部分結構，指所謂的殘基。又，聚合的情形亦稱為重複單元。

本說明書中的「芳香族基」較佳為具有碳原子數 3～30 的芳香族環，更佳為具有碳原子數 4～26 的芳香族環。而且，本說明書中的「芳香族基」係該芳香族基中之芳香族環的氫原子可被取代基取代，例如，被碳原子數 1～10 的烷基、碳原子數 1～10 的烷氧基或鹵素

原子取代。又，「芳香族基」包含雜芳香族，且可被 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-N=$ 取代使得「芳香族基」中的 $-CH_2-$ 或 $-CH=$ 彼此不鄰接。

該芳香族環之種類可列舉例如：單環芳香族環、稠環芳香族環或環集合芳香族環等。就前述單環芳香族環而言，可列舉例如：苯、呋喃、吡咯、噻吩、咪唑、吡唑、噁唑、異噁唑、噻唑、異噻唑、吡啶、嘧啶、嗒咭、吡咭、三咭等。就前述稠環芳香族環而言，可列舉例如：萘、蒽、𨒇、菲、喹啉、異喹啉、喹啉、吡咭、喋咭、香豆素、吲哚、苯并咪唑、苯并呋喃、吡咭等。就前述環集合芳香族環而言，可列舉例如：聯苯、聯萘、聯吡啶、聯噻吩、苯基吡啶、苯基噻吩、聯三苯、二苯基噻吩、聯四苯(quarterphenyl)等。又，該芳香族基中之芳香族環的氫原子可被取代為例如碳原子數 1~10 的烷基、碳原子數 1~10 的烷氧基或鹵素原子。又，一價之芳香族基係指去除「芳香族基」中之 1 個氫原子的基。

本說明書中的「烷基」可為直鏈狀、分支狀或環狀的任一者，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、三級戊基、新戊基、1,2-二甲基丙基、正己基、異己基、(正)庚基、(正)辛基、(正)壬基、(正)癸基、(正)十一烷基、(正)十二烷基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、降莧基或金剛烷基。

本說明書中的「環烷基」可列舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、降莖基或金剛烷基等。

本說明書中的「烷基」可列舉甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、辛硫基或 2-乙基己硫基。

本說明書中的「烯基」可列舉乙烯基 (ethenyl group)、1-丙烯基、2-丙烯基、2-丁烯基、戊烯基、己烯基、乙烯基 (vinyl group)、烯丙基或異丙烯基等。又，「伸烯基」可列舉從前述「烯基」去除 1 個任意之氫原子的二價基。

本說明書中的「烷氧基」可列舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、2-乙基己氧基、辛氧基或壬氧基等。

本說明書中的「芳基」可列舉例如：苯基、萘基、蒽基、菲基、蔥基、薹基、茛基、二氫茛基、四氫萘基 (tetralinyl) 等。又，該「芳基」係該芳基中之芳香族環的氫原子可被例如：碳原子數 1~10 的烷基、碳原子數 1~10 的烷氧基或鹵素原子取代。

就本說明書中的「芳烷基」而言，可列舉例如：苄基、二苯基甲基、聯苯基、萘基甲基等。該芳烷基中之芳香族環的氫原子可被例如：碳原子數 1~10 的烷基、碳原子數 1~10 的烷氧基或鹵素原子取代。

本說明書中的「芳氧基」可列舉苯氧基、萘氧基、蔥氧基、菲氧基或薹氧基等。

本說明書中的「芳硫基」可列舉苯硫基、萘硫基、

蔥硫基、菲硫基或芘硫基等之芳硫基。

本說明書中的「鹵素原子」可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子或碘原子等。

本說明書中的「伸烷基」可列舉例如：亞甲基、伸乙基、伸丙基、1-甲基亞甲基、1,1-二甲基亞甲基、1-甲基伸乙基、1,1-二甲基伸乙基、1,2-二甲基伸乙基、伸丙基、伸丁基、1-甲基伸丙基、2-甲基伸丙基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸壬基、伸癸基、伸十一烷基、伸十二烷基等。

本說明書中的「伸烷氧基」可列舉例如：氧亞甲基(oxymethylene)、氧伸乙基(oxyethylene)、氧伸丙基、氧基(1-甲基亞甲基)基、氧基(1,1-二甲基亞甲基)基、氧基(1-甲基伸乙基)基、氧基(1,1-二甲基伸乙基)基、氧基(1,2-二甲基伸乙基)基、氧基伸丁基、氧基(1-甲基伸丙基)基、氧基(2-甲基伸丙基)基、氧基伸戊基、氧基伸己基、氧基伸庚基、氧基伸辛基、氧基伸壬基、氧基伸癸基、氧基伸十一烷基、氧基伸十二烷基等。

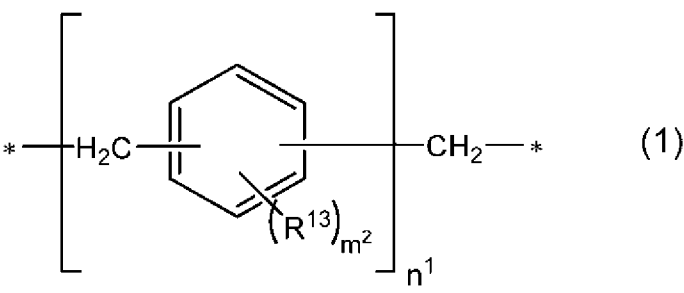
本說明書中的「烴基」為一價基，包含直鏈狀、分支狀或環狀的飽和烴、不飽和烴、或芳香族基。例如，「烴基」為選自由烷基(例如，上述烷基)、烯基(例如，上述烯基)、芳基(例如，上述芳基)、芳氧基(例如，上述芳氧基)、芳烷基(例如，上述芳烷基)及烷氧基(例如，上述烷氧基)所組成的群組中的 1 種基，且可被 -O-、-C(=O)-或-S-取代而使該基中之 1 個以上之 -CH₂-彼此不鄰接，或可被 -CH=CH-取代而使該烷基

中之 1 個以上之 -CH₂-CH₂-彼此不鄰接。

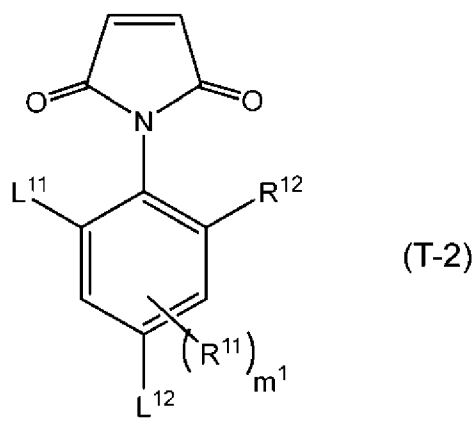
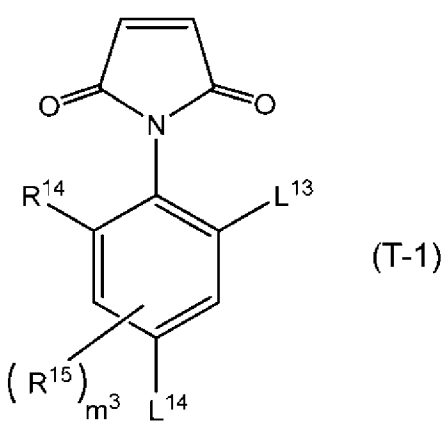
【 0011 】

< 聚馬來醯亞胺樹脂 >

本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂係具有下述通式 (1) 所表示的部分結構、與前述通式 (1) 所表示的部分結構進行化學鍵結的通式 (T-1) 所表示的部分結構、及與前述通式 (1) 所表示的部分結構進行化學鍵結的通式 (T-2) 所表示的部分結構之聚馬來醯亞胺樹脂。



(上述通式 (1) 中，R¹³ 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 18 之烴基，m² 係表示 0 以上 4 以下之整數，n¹ 係表示平均重複單元數，2 個 * 係各自表示鍵結鍵，表示一個鍵結鍵在下述通式 (T-1) 中之 L¹³ 或 L¹⁴ 的位置進行化學鍵結，且另一個鍵結鍵在下述通式 (T-2) 中之 L¹¹ 或 L¹² 的位置進行化學鍵結。)



(上述通式(T-1)或(T-2)中， R^{11} 及 R^{15} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~18 之烴基，

R^{12} 及 R^{14} 係各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烴基，

$L^{11} \sim L^{14}$ 係各自獨立地表示鍵結鍵或氫原子，惟，在 L^{11} 或 L^{12} 之位置與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結，且在 L^{13} 或 L^{14} 之位置與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結，又，未與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的 $L^{11} \sim L^{14}$ 為氫原子，

m^1 係表示 2， m^3 係表示 2。)

據此，具有對溶劑的高溶解性且在硬化時顯示低介電損耗因數及高耐熱性。本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂的化學結構因在馬來醯亞胺基所鍵結的苯環之鄰位及對位各自僅具有 1 個鍵結位，故由於可獲得直鏈狀地鏈伸長的聚馬來醯亞胺樹脂而容易控制分子量，成為可兼具耐熱性、低介電特性及溶劑溶解性。

【0012】在上述通式(1)中，2 個*係各自表示鍵結鍵。而且，2 個鍵結鍵之中的一個鍵結鍵係在上述通式(T-1)中之 L^{13} 或 L^{14} 的位置進行化學鍵結。又，另一個鍵結鍵係在上述通式(T-2)中之 L^{11} 或 L^{12} 的位置進行化學鍵結。因此，本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂係具有通式(T-1)所表示的部分結構與通式(T-2)所表示的部分結構藉由通式(1)所表示的部分結構而連結的結構單元，在通式(T-1)及通式(T-2)中之相對於苯環上的馬來醯亞胺基為對位或 1 個鄰位中，化學鍵結有通式(1)所表

示的部分結構。

又，上述通式(1)中， n^1 為 2 以上的情形，複數個存在的 R^{13} 係可彼此相同，亦可相異。 m^2 為 2 以上的情形，複數個存在的 R^{13} 係可彼此相同，亦可相異。

【0013】上述通式(1)中， R^{13} 係各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烴基，較佳為表示碳原子數 1~12 之烴基，更佳為表示碳原子數 1~6 之烴基。又， m^2 為 2 以上的整數的情形，複數個存在的 R^{13} 係可彼此相同，亦可相異。就通式(1)中之較佳的 R^{13} 而言，較佳為直鏈狀的烷基，更佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、三級戊基或新戊基。

又，通式(1)中之 R^{13} 所鍵結的苯環可為具有苺基醚骨架的化合物(B)之苯環。

【0014】上述通式(1)中， m^2 係表示 0 以上 4 以下之整數，較佳為 2 以下的整數，更佳為 2。又，在通式(1)中之 R^{13} 所鍵結的苯環中 1 位及 3 位被亞甲基鍵結的情形，較佳為 R^{13} 各自被鍵結在 4 位及 6 位。

上述通式(1)中， n^1 係表示平均重複單元數，從獲得的聚馬來醯亞胺樹脂的黏度之觀點來看，較佳為 0 以上 50 以下，較佳為 0 以上 30 以下，較佳為 0 以上 15 以下。該平均重複單元數係如後述之實施例之段落欄中所示，可從進料比或 NMR 等而算出。

【0015】本實施形態中的聚馬來醯亞胺樹脂係相對於該聚馬來醯亞胺樹脂之總量(100 質量%)，較佳為含有

1~99 質量%之通式(1)所表示的部分結構，更佳為含有 3~97 質量%，進一步較佳為含有 5~95 質量%。

【0016】上述通式(T-1)中， R^{15} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~18 之烴基，較佳為表示氫原子或碳原子數 1~12 之烴基，更佳為表示氫原子或碳原子數 1~6 之烴基。就特佳的 R^{15} 而言，可為氫原子或碳原子數 1~6 之直鏈狀的烷基。因 m^3 為 2，2 個 R^{15} 係可彼此相同，亦可相異。

上述通式(T-1)中， R^{14} 係各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烴基，較佳為表示碳原子數 1~12 之烴基，更佳為表示碳原子數 1~6 之烴基。就特佳的 R^{14} 而言，可為碳原子數 1~6 之直鏈狀的烷基。

在上述通式(T-1)或上述通式(T-2)之苯環的鄰位(6位)，藉由允許與通式(1)所表示的部分結構的鍵結部位，而具有對溶劑更高的溶解性，且在硬化時顯示更優異的低介電損耗因數及高耐熱性。又，通式(T-1)中之 R^{14} 所鍵結的苯環可為芳香族胺化合物(A)之苯環。

上述通式(T-1)中， L^{13} 或 L^{14} 係各自獨立地表示鍵結鍵或氫原子。惟，在 L^{13} 或 L^{14} 之至少一者的位置，通式(1)所表示的部分結構與通式(T-1)所表示的部分結構被化學鍵結。又，未與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的 L^{13} 或 L^{14} 為氫原子。又，亦可各自對 L^{13} 及 L^{14} 之 2 處，將通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結。

【0017】上述通式(T-2)中， R^{11} 係各自獨立地表示氫

原子或碳原子數 1~18 之烴基，較佳為表示氫原子或碳原子數 1~12 之烴基，更佳為表示氫原子或碳原子數 1~6 之烴基。就較佳的 R^{11} 而言，可為氫原子或碳原子數 1~6 之直鏈狀的烷基。因 m^1 為 2，2 個 R^{11} 係可彼此相同，亦可相異。

上述通式 (T-2) 中， R^{12} 係各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烴基，較佳為表示碳原子數 1~12 之烴基，更佳為表示碳原子數 1~6 之烴基。就較佳的 R^{12} 而言，表示碳原子數 1~6 之直鏈狀的烷基。

又，通式 (T-2) 中之 R^{12} 所鍵結的苯環可為芳香族胺化合物 (A) 之苯環。

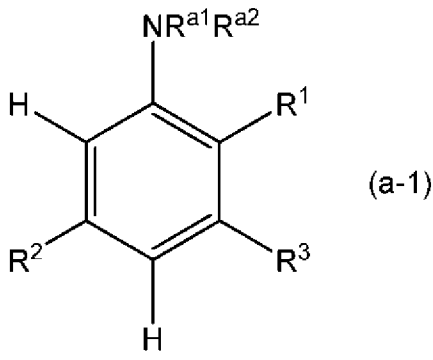
上述通式 (T-2) 中， L^{11} 或 L^{12} 係各自獨立地表示鍵結鍵或氫原子。惟，在 L^{11} 或 L^{12} 之至少一者的位置，通式 (1) 所表示的部分結構與通式 (T-2) 所表示的部分結構被化學鍵結。又，未與通式 (1) 所表示的部分結構進行化學鍵結的 L^{11} 或 L^{12} 為氫原子。又，亦可各自對 L^{11} 及 L^{12} 之 2 處，將通式 (1) 所表示的部分結構進行化學鍵結。

【0018】本實施形態中的聚馬來醯亞胺樹脂係相對於該聚馬來醯亞胺樹脂之總量 (100 質量%)，較佳為含有 1~99 質量%之通式 (T-1) 所表示的部分結構，更佳為含有 3~97 質量%，進一步較佳為含有 5~95 質量%。

本實施形態中的聚馬來醯亞胺樹脂係相對於該聚馬來醯亞胺樹脂之總量 (100 質量%)，較佳為含有 1~99 質量%之通式 (T-2) 所表示的部分結構，更佳為含有 3~97

質量%，進一步較佳為含有 5～95 質量%。

【0019】本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂係較佳以下述通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)(以下，亦簡稱為芳香族胺化合物(A))、具有苺基醚骨架的化合物(B)、及馬來酸酐作為反應原料(1)。



(上述通式(a-1)中， $\text{R}^{\text{a}1}$ 及 $\text{R}^{\text{a}2}$ 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數1～6之烷基， R^1 係表示碳原子數1～18之烴基， R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數1～18之烴基。)

【0020】又，本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂係較佳以芳香族胺化合物(A)彼此通過源自具有苺基醚骨架的化合物(B)的結構單元連結而成的中間體胺化合物(C)、及馬來酸酐作為反應原料(2)。再者，前述中間體胺化合物(C)係較佳為以芳香族胺化合物(A)、及具有苺基醚骨架的化合物(B)作為反應原料(3)的化合物。

換言之，本實施形態中的中間體胺化合物(C)係較佳為具有：具有鍵結有胺基的芳香環的芳香族胺化合物(A)之結構單元與源自具有苺基醚骨架的化合物(B)之結構單元藉由化學鍵結連結而成的結構單元。而且，本實施形態中的聚馬來醯亞胺樹脂係具有與前述中間體胺化

合物(C)之芳香環鍵結的胺基被取代為 N-取代馬來醯亞胺環的結構。又，本說明書中的「胺基」亦包含 -NH_2 之氮原子進一步被碳原子數 1~6 之烷基取代的經取代胺基。

因此，本實施形態中的「聚馬來醯亞胺樹脂」與為該「聚馬來醯亞胺樹脂」之前驅物的「中間體胺化合物(C)」係在與芳香環鍵結的胺基被 N-取代馬來醯亞胺環取代的點為不同之聚合物化合物。

又，上述芳香族胺化合物(A)之結構單元係指自芳香族胺化合物(A)之芳香環去除至少 1 個氮原子的基。例如，芳香族胺化合物(A)為後述之通式(a-1)所表示的情形，將自通式(a-1)之苯環去除至少 1 個氮原子的基稱為芳香族胺化合物(A)之結構單元。又，上述源自具有苣基醚骨架的化合物(B)之結構單元係指具有苣基醚骨架的化合物(B)中之末端基以外的 $\text{-(CH}_2\text{O)-}$ 被取代為 $\text{-(CH}_2\text{)-}$ ，且與苯環直接鍵結的 $\text{-(CH}_2\text{O)-R}^b$ 全部被取代為 $\text{-(CH}_2\text{)-}$ 的基。又，前述 R^b 係表示氮原子或碳原子數 1~18 之烴基。

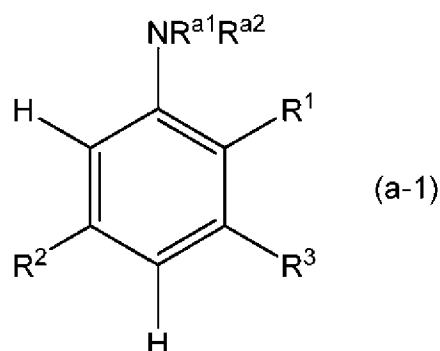
在本實施形態中，由於使用具有在特定位置具有取代基的芳香環結構之芳香族胺基化合物(A)作為反應原料，而變得容易控制與後述之具有苣基醚骨架的化合物(B)的反應部位，因而容易獲得均一化學結構且鏈狀的聚馬來醯亞胺樹脂，其結果，可提供顯示對溶劑的優異溶解性、硬化時的高耐熱性及低介電損耗因數性的聚馬來醯亞胺樹脂。

【0021】以下，針對為聚馬來醯亞胺樹脂之反應原料(1)之構成成分的通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)、具有苺基醚骨架的化合物(B)、及馬來酸酐進行說明後，針對聚馬來醯亞胺樹脂之其他較佳形態及聚馬來醯亞胺樹脂之製造方法進行說明。

【0022】

-通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)-

本實施形態中的芳香族胺化合物(A)係如以下之通式(a-1)所示，具有鍵結有胺基的芳香環，且前述芳香環之鄰位的一者有碳原子數 1~18 之烴基鍵結的結構為必要。



(上述通式(a-1)中， R^{a1} 及 R^{a2} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~6 之烷基， R^1 係表示碳原子數 1~18 之烴基， R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~18 之烴基。)

【0023】在本實施形態之芳香族胺化合物(A)中，就該芳香族胺化合物(A)之芳香環的 1 以上 2 以下之氫原子可被取代的烴基(R^2 ， R^3)而言，可列舉直鏈、分支狀或環狀的碳原子數 1~18 之烴基，較佳為直鏈或分支狀的碳原子數 1~12 之烴基，更佳為直鏈或分支狀的碳原子

數 1~6 之烷基。如上述通式(a-1)記載，在芳香環之鄰位與對位各一個上具有與具有苺基醚骨架的化合物(B)的鍵結部位。

上述通式(a-1)中， R^1 係表示碳原子數 1~18 之烴基，較佳為碳原子數 1~12 之烴基，更佳為碳原子數 1~6 之烴基。

上述通式(a-1)中， R^2 係表示氫原子或碳原子數 1~18 之烴基，較佳為碳原子數 1~12 之烴基，更佳為碳原子數 1~6 之烴基。

上述通式(a-1)中， R^3 係表示氫原子或碳原子數 1~18 之烴基，較佳為碳原子數 1~12 之烴基，更佳為碳原子數 1~6 之烴基。

【0024】又，藉由將芳香族胺化合物(A)之芳香環上取代的烴基(例如烷基)之數目設定為 1 以上，因變得容易控制與後述之具有苺基醚骨架的化合物(B)的反應部位，而可容易獲得具有特定之化學結構的聚馬來醯亞胺樹脂。其結果，於聚馬來醯亞胺樹脂之硬化物，容易發揮溶劑溶解性、耐熱性及優異的高頻電氣特性。

尤其，由於對芳香族胺化合物(A)之鄰位(近接位)導入取代基(R^1)，因而認為在將源自該芳香族胺化合物(A)的胺基進行馬來醯亞胺化後，隨著苯胺骨架的芳香環平面與馬來醯亞胺的含氮五員環平面形成的二面角變大，源自馬來醯亞胺基的結晶性容易崩潰，溶解性會提升。

【0025】於本實施形態，較佳為構成芳香族胺化合

物(A)的苯環中的碳原子之中，具有最大 HOMO 之電子密度(休克耳係數(Hückel coefficient))的碳原子為 1 個以上無取代(被氫原子取代)。因此，就本實施形態之通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)而言，較佳為 2、4、6 位之任 2 個被氫原子取代。就本實施形態之通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)之特佳形態而言，2 位被烷基取代，且 4 位及 6 位為氫原子。

據此，變得容易控制後述之由具有苄基醚骨架的化合物(B)形成的類陽離子試劑所致的 ArS_E 反應及分子設計。其結果，於聚馬來醯亞胺樹脂之硬化物，變得容易發揮溶劑溶解性、耐熱性及優異的高頻電氣特性。特別是，藉由將通式(a-1)之苯環的 4、6 位以氫原子取代，可獲得分子直鏈狀地伸長的聚馬來醯亞胺樹脂(或中間體胺樹脂)。

【0026】就本實施形態之芳香族胺化合物(A)之具體例而言，可使用例如，鄰甲苯胺、2-乙基苯胺、2-丙基苯胺、2-丁基苯胺、2-環丁基苯胺、2-環戊基苯胺、2-環己基苯胺、二甲基苯胺(2,3-二甲苯胺、2,4-二甲苯胺或 2,5-二甲苯胺)、二乙基苯胺(2,3-二乙基苯胺、2,4-二乙基苯胺或 2,5-二乙基苯胺)、二異丙基苯胺(2,3-二異丙基苯胺、2,4-二異丙基苯胺或 2,5-二異丙基苯胺)、乙基甲基苯胺(例如，2,3 位、2,4 位或 2,5 位之任一者為甲基，另一者為乙基的乙基甲基苯胺)、甲基異丙基苯胺(例如，2,3 位、2,4 位或 2,5 位之任一者為甲基，另一者為異丙基的甲基異丙基苯胺)、或乙基丁基苯胺(例如，

2,3 位、2,4 位或 2,5 位之任一者為乙基，另一者為丁基的乙基丁基苯胺)等。又前述丁基包含正丁基、三級丁基及二級丁基。又，本實施形態中的芳香族胺化合物(A)係可單獨使用，或可組合 2 種以上使用。

【0027】例如，如 N-苯基馬來醯亞胺，在無取代的苯環上直接鍵結馬來醯亞胺基之化學結構的情形，苯環與馬來醯亞胺的 5 員環因在同一平面上排列的狀態為安定，因而變得容易堆積(stacking)，會展現高結晶性。因此，成為溶劑溶解性差的原因。相對於此，在本揭示的情形，例如，如 2-乙基苯胺，具有烷基(例如，乙基)作為對苯環的取代基的情形，由於乙基的立體障礙而苯環與馬來醯亞胺的 5 員環採取相錯構形(staggered conformation)，變得不易堆積，因此結晶性降低，溶劑溶解性提升，而成為較佳的態樣。惟，立體障礙過大的情形或取決於烷基的取代位置，由於亦擔心抑制馬來醯亞胺化之合成時的反應性、或製作硬化物之際馬來醯亞胺基的硬化性會惡化，因而較佳使用例如具有碳原子數 1~6 之烴基的芳香族胺化合物(A)。

又，於本實施形態，上述通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)係可單獨使用，或可組合 2 種以上使用。

【0028】

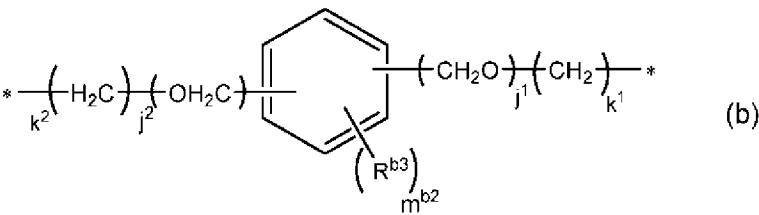
-具有苺基醚骨架的化合物(B)-

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)可為化合物單體亦可為混合物。本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)為化合物單體的情形，較佳為後述之

具有式(b)所表示的部分結構的化合物，更佳為後述之具有式(b-1)所表示的化合物，進一步較佳為後述之式(b-2)所表示的化合物。

另一方面，本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)為混合物的情形，不僅為包含具有下述之式(b)所表示的部分結構的化合物及/或具有下述之式(b-1)所表示的苺基醚骨架的化合物之混合物，較佳為具有下述通式(b-3)所表示的部分結構的成分佔全體之 95 質量%以上 100 質量%以下的混合物。

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)較佳為具有下述之式(b)所表示的苺基醚骨架的化合物。



(上述通式(b)中， R^{b3} 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 18 之烷基， m^{b2} 係表示 0 以上 4 以下之整數， j^1 及 j^2 係各自獨立地表示 0 以上 4 以下的整數， $j^1 + j^2 \geq 1$ ， k^1 及 k^2 係各自獨立地表示 0 或 1，* 係表示與其他原子之鍵結。)

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)係較佳為在酸觸媒下使烷基苯與甲醛反應而成的生成物。

【 0029 】

--具有苺基醚骨架的化合物(B)之物性--

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)係較

佳為具有上述式(b)所表示的苺基醚骨架且滿足以下物性值之至少一者。據此，能合成發揮更優異的溶劑溶解性、耐熱性及介電特性的樹脂。

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)之數量平均分子量(Mn)之上限係較佳為 1200 以下，更佳為 800 以下，進一步較佳為 500 以下。具有苺基醚骨架的化合物(B)之數量平均分子量(Mn)之下限係較佳為 200 以上，更佳為 240 以上，進一步較佳為 250 以上。

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)之含氧率的上限係較佳為 15 質量%以下，更佳為 13 質量%以下，進一步較佳為 12 質量%以下。具有苺基醚骨架的化合物(B)之含氧率的下限係較佳為 4 質量%以上，更佳為 5 質量%以上，進一步較佳為 7 質量%以上。

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)之比重的上限係較佳為低於 1.2，更佳為低於 1.15，進一步較佳為低於 1.10。該具有苺基醚骨架的化合物(B)之比重的下限係較佳為 1.0 以上，更佳為 1.01 以上，進一步較佳為 1.02 以上。

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)之黏度(75°C)之上限係較佳為 1500mPa·s 以下，更佳為 1000mPa·s 以下，進一步較佳為 900mPa·s 以下。具有苺基醚骨架的化合物(B)之黏度(75°C)之下限係較佳為 30mPa·s 以上，更佳為 50mPa·s 以上，進一步較佳為 70mPa·s 以上。

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)之間

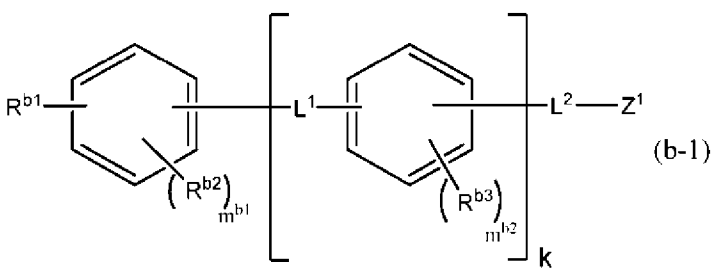
接黏度(20℃)之上限係較佳為 1000mPa·s 以下，更佳為 800mPa·s 以下，進一步較佳為 500mPa·s 以下。具有苺基醚骨架的化合物(B)之間接黏度(20℃)之下限係較佳為 10mPa·s 以上，更佳為 20mPa·s 以上，進一步較佳為 30mPa·s 以上。

本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物(B)之羥基價係較佳為 16 ~ 50(mgKOH/g)，更佳為 18 ~ 40(mgKOH/g)，進一步較佳為 22 ~ 35(mgKOH/g)。

【 0030 】

--具有苺基醚骨架的化合物(B)之較佳形態--

本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂的反應原料(1)的具有苺基醚骨架的化合物(B)之一例較佳為具有下述式(b-1)所表示的結構單元的化合物。



(上述通式(b-1)中， R^{b1} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1 ~ 11 之烷基，該烷基中之 1 個以上的 -CH₂-係可被取代為 -O-或 -C(=O)-而使彼此不鄰接，

R^{b2} 及 R^{b3} 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 18 之烴基，

L^1 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 11 之伸烷基，該伸烷基中之 1 個以上的 -CH₂-係可被 -O-取代而使彼此不鄰接，

L^2 係表示單鍵或碳原子數 1~11 之伸烷基，該伸烷基中之 1 個以上的 $-CH_2-$ 係可被取代為 $-O-$ 或 $-(C=O)-$ 而使彼此不鄰接，

Z^1 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~11 之烴基，

k 係表示 0 以上 20 以下的整數，

m^{b1} 及 m^{b2} 係各自獨立地表示 0 以上 4 以下的整數，在 R^{b1} 或 L^2 之至少任一者具有 $-CH_2O-$ 基。)

【0031】上述通式 (b-1) 中之 R^{b1} 較佳為表示氫原子或碳原子數 1~11 之烴基，更佳為表示氫原子或碳原子數 1~9 之烴基，該烴基中之 1 個以上的 $-CH_2-$ 係可被 $-O-$ 取代而使彼此不鄰接。較佳的 R^{b1} 為選自由氫原子、碳原子數 1~9 之烷基、碳原子數 1~9 之烷氧基、碳原子數 1~9 之羟基烷基、 $-(CH_2O)_{p1}-C(=O)-R^{b4}$ 、 $-(CH_2O)_{p1}-R^{b4}$ 、 $-(CH_2O)_{p1}-(CH_2)_{p2}-R^{b4}$ 、 $-(CH_2)_{p3}-(CH_2O)_{p1}-(CH_2)_{p2}-R^{b4}$ 、 $-(OCH_2)_{q1}-R^{b4}$ 、 $-(OCH_2)_{q1}-(CH_2)_{q2}-R^{b4}$ 及 $-(CH_2)_{q3}-(OCH_2)_{q1}-(CH_2)_{q2}-R^{b4}$ 所組成的群組中之 1 種為較佳。此處，前述 R^{b4} 係表示氫原子或碳原子數 1~5 之烷基。又，前述 $p1 \sim p3$ 及前述 $q1 \sim q3$ 係較佳為各自獨立地表示 1~11 的整數，更佳為 1~6 的整數，進一步較佳為 1~3 的整數，特佳為 1~2 的整數。

再者，較佳為在 R^{b1} 或 L^2 之至少任一者具有 $-CH_2O-$ 基，更佳為在 R^{b1} 及 L^2 之兩者具有 $-CH_2O-$ 基。

【0032】上述通式 (b-1) 中之 R^{b2} 及 R^{b3} 係可各自獨立地對應通式 (1) 中之 R^{13} 。據此，上述通式 (b-1) 中之 R^{b2}

及 R^{b^3} 係與通式(1)同樣地，較佳為各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烷基，更佳為表示碳原子數 1~12 之烷基，進一步較佳為表示碳原子數 1~6 之烷基。又， m^{b^1} 為 2 以上的整數的情形，2 個以上的 R^{b^2} 係可彼此相同，或亦可各自為不同的基。同樣地， m^{b^2} 為 2 以上的整數的情形，2 個以上的 R^{b^3} 係可彼此相同，或亦可各自為不同的基。

【0033】上述通式(b-1)中， L^1 係較佳為各自獨立地表示碳原子數 1~11 之伸烷基，更佳為表示碳原子數 1~9 之伸烷基，該伸烷基中之 1 個以上的 $-CH_2-$ 係可被 $-O-$ 取代而使彼此不鄰接。具體而言， L^1 係較佳為選自由碳原子數 1~11 之伸烷基、碳原子數 1~11 之伸烷氧基、 $-(CH_2O)_{p1}-C(=O)-R^{b^4}$ 、 $-(CH_2O)_{p1}-R^{b^4}$ 、 $-(CH_2O)_{p1}-(CH_2)_{p2}-$ 、 $-(CH_2)_{p3}-(CH_2O)_{p1}-(CH_2)_{p2}-$ 、 $-(OCH_2)_{q1}-$ 、 $-(OCH_2)_{q1}-(CH_2)_{q2}-$ 及 $-(CH_2)_{q3}-(OCH_2)_{q1}-(CH_2)_{q2}-$ 所組成的群組中之 1 種。又，前述 $p1 \sim p3$ 及前述 $q1 \sim q3$ 係較佳為各自獨立地表示 1~11 的整數，更佳為 1~6 的整數，進一步較佳為 1~3 的整數，特佳為 1~2 的整數。

【0034】上述通式(b-1)中， L^2 係較佳為各自獨立地表示單鍵或碳原子數 1~11 之伸烷基，更佳為表示單鍵或碳原子數 1~9 之伸烷基，該伸烷基中之 1 個以上的 $-CH_2-$ 係可被 $-O-$ 取代而使彼此不鄰接。具體而言， L^2 係較佳為選自由單鍵、碳原子數 1~11 之伸烷基、碳原子數 1~11 之伸烷氧基、 $-(CH_2O)_{p1}-$

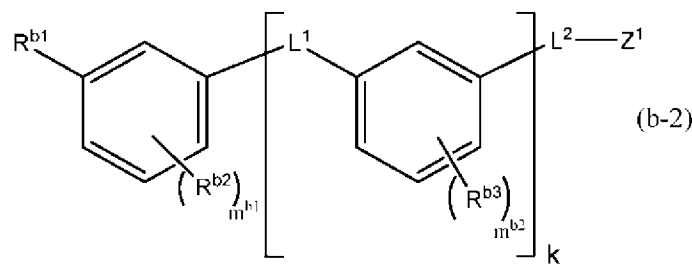
$C(=O)-$ 、 $-(CH_2O)_{p1}-$ 、 $-(CH_2O)_{p1}-(CH_2)_{p2}-$ 、 $-(CH_2)_{p3}-(CH_2O)_{p1}-(CH_2)_{p2}-$ 、 $-(OCH_2)_{q1}-$ 、 $-(OCH_2)_{q1}-(CH_2)_{q2}-$ 及 $-(CH_2)_{q3}-(OCH_2)_{q1}-(CH_2)_{q2}-$ 所組成的群組中之 1 種。
又，前述 $p1 \sim p3$ 及前述 $q1 \sim q3$ 係較佳為各自獨立地表示 1~11 的整數，更佳為 1~6 的整數，進一步較佳為 1~3 的整數，特佳為 1~2 的整數。

再者，較佳為在 R^{b1} 或 L^2 之至少任一者具有 $-CH_2O-$ 基，更佳為在 R^{b1} 及 L^2 之兩者具有 $-CH_2O-$ 基。

【0035】上述通式 (b-1) 中之 Z^1 係較佳為表示氫原子或碳原子數 1~11 之烷基，更佳為表示氫原子或碳原子數 1~9 之烷基。

【0036】上述通式 (b-1) 中，較佳為 k 係 0~20 的整數，更佳為 0~15 的整數，進一步較佳為 0~10 的整數。又， k 為 2 以上的情形，複數個存在的 L^1 係可彼此為相同基，亦可為不同基。

【0037】就本實施形態之具有苺基醚骨架的化合物 (B) 之較佳形態而言，可為具有以下之通式 (b-2) 所表示的結構單元的化合物。



(上述通式 (b-2) 中， R^{b1} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~11 之烷基，該烷基中之 1 個以上的 $-CH_2-$ 係

可被取代為 $-O-$ 或 $-C(=O)-$ 而使彼此不鄰接，

R^{b2} 及 R^{b3} 係各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烷基，

L^1 係各自獨立地表示碳原子數 1~11 之伸烷基，該伸烷基中之 1 個以上的 $-CH_2-$ 係可被 $-O-$ 取代而使彼此不鄰接，

L^2 係表示單鍵或碳原子數 1~11 之伸烷基，該伸烷基中之 1 個以上的 $-CH_2-$ 係可被取代為 $-O-$ 或 $-C(=O)-$ 而使彼此不鄰接，

Z^1 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~11 之烷基，

k 係表示 0 以上 20 以下的整數，

m^{b1} 及 m^{b2} 係各自獨立地表示 0 以上 4 以下的整數，在 R^{b1} 或 L^2 之至少任一者具有 $-CH_2O-$ 基。)

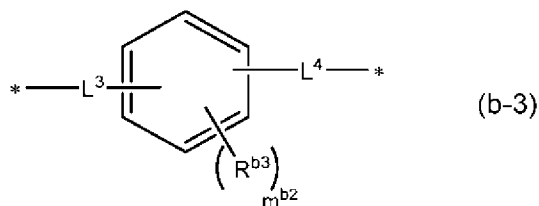
上述通式 (b-2) 中， R^{b1} 、 R^{b2} 及 R^{b3} 、 L^1 、 L^2 、 Z^1 、 k 、以及 m^{b1} 及 m^{b2} 之較佳形態係與上述通式 (b-1) 相同。

【0038】本實施形態中的具有苺基醚骨架的化合物 (B) 係可單獨使用，或亦可組合 2 種以上使用，又，亦可為含有 2 種以上之彼此不同之具有苺基醚骨架的化合物 (B) 的混合物。

又，在本說明書中，為了方便說明，用語「具有苺基醚骨架的化合物 (B)」中，含有 2 種以上之彼此不同之具有苺基醚骨架的化合物 (B) 的混合物，稱為具有苺基醚骨架的混合物 (B)。據此，「具有苺基醚骨架的化合物 (B)」不僅包含僅表示 1 種之化合物的情形，亦包含具

有苺基醚骨架的混合物(B)。

【0039】本實施形態之具有苺基醚骨架的混合物(B)係較佳為具有以下之通式(b-3)所表示的部分結構的成分佔具有苺基醚骨架的混合物(B)全體之95質量%以上100質量%以下：



(上述通式(b-3)中， L^3 及 L^4 為連結基，各自獨立為選自由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2-$ 及 $-(\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_2-$ 所組成的群組中之1種的基，*係表示與其他原子之鍵結)。

本實施形態之具有苺基醚骨架的混合物(B)係具有上述通式(b-3)所表示的部分結構的成分佔具有苺基醚骨架的混合物(B)全體之95質量%以上100質量%以下，且滿足以下之(I)或(II)之要件者為較佳。

(I)構成具有上述通式(b-3)所表示的部分結構的成分之每一分子的連結基之數(L^3 及 L^4 之合計數)為1.1以上2.4以下。

(II)鍵結於構成具有上述通式(b-3)所表示的部分結構的成分的分子之末端的末端基之數目係前述每1分子為0.5以上1.5以下。

【0040】於本實施形態，就構成具有上述通式(b-3)所表示的部分結構的成分的分子之連結基(L^3 及 L^4)而

言，可列舉選自由 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2-$ 及 $-(\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_2-$ 所組成的群組中之 1 種的基。

於具有苳基醚骨架的混合物 (B) 全體，具有上述通式 (b-3) 所表示的苳基醚骨架的每一分子的以下連結基 (L^3 及 L^4 的合計數) 之數目，較佳為以下之 (1)~(4) 之組成。

(1) 較佳為連結基「 $-\text{CH}_2-$ 」的數目係 0.65 以上 1.4 以下。

(2) 較佳為連結基「 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 」的數目係 0.07 以上 0.2 以下，更佳為 0.08 以上 0.14 以下。

(3) 較佳為連結基「 $-(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_2-$ 」的數目係 0.10 以上 0.8 以下，更佳為 0.2 以上 0.8 以下。在另外的形態中，較佳為大於 0.41 且 0.8 以下。

(4) 較佳為連結基「 $-(\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_2-$ 」的數目係 0.05 以上 0.65 以下，較佳為 0.09 以上 0.6 以下，進一步較佳為 0.10 以上 0.55 以下。

【0041】於本實施形態之具有苳基醚骨架的混合物 (B) 中，作為在構成具有上述通式 (b-3) 所表示的部分結構的成分的分子之末端上鍵結的末端基，較佳為具有選自由 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$ 及 $-(\text{CH}_2\text{O})-\text{COH}$ 所組成的群組中之 1 種以上的基。

而且，於具有苳基醚骨架的混合物 (B) 全體中，具有上述通式 (b-3) 所表示的苳基醚骨架且每一分子的末端基的數目為 0.5 以上 1.5 以下者為較佳。

於具有苳基醚骨架的混合物 (B) 全體中，具有苳基

醚骨架的每一分子之以下的末端基之數目較佳為以下之(5)~(10)之組成。

(5)末端基「 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 」的數目係較佳為 0.17 以上 0.4 以下，更佳為 0.18 以上 0.25 以下。

(6)末端基「 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$ 」的數目係較佳為 0.17 以上 0.7 以下，更佳為 0.18 以上 0.44 以下。

(7)末端基「 $-(\text{CH}_2\text{O})_2-\text{CH}_3$ 」的數目係較佳為 0.08 以上 0.6 以下，較佳為 0.09 以上 0.3 以下。

(8)末端基「 $-(\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$ 」的數目係較佳為實質上不含有，更佳為 0.3 以下，進一步較佳為 0.2 以下。

(9)末端基「 $-(\text{CH}_2\text{O})-\text{COH}$ 」的數目係較佳為 0 以上 0.1 以下，更佳為 0.01 以上 0.1 以下。

在本實施形態之具有苺基醚骨架的混合物(B)中，連結基之化學結構及其數目、以及末端基之化學結構及其數目係如後述之實施例的段落欄中所示，可從 NMR 算出，或可參照製造商的目錄。

【0042】於本實施形態，具有苺基醚骨架的化合物(B)可為合成品亦可為市售品，就市售之具有苺基醚骨架的化合物(B)而言，較佳為例如，Fudow Company Limited 製之二甲苯樹脂(商標名：NIKANOL(Y-50、Y-100、Y-300、Y-1000、LLL、LL、L 或 H))。

於本實施形態，相對於聚馬來醯亞胺樹脂之總量(100 質量%)，具有苺基醚骨架的化合物(B)之結構單元係較佳為含有 1~99 質量%，更佳為含有 5~95 質量%。上述具有苺基醚骨架的化合物(B)之結構單元係指上述

通式(1)所表示的基。

【 0043 】

-馬來酸酐-

於本實施形態，馬來酸酐為聚馬來醯亞胺樹脂之反應原料(1)之必須成分，如後述之聚馬來醯亞胺樹脂之製造方法的段落欄中說明，其係用於將源自芳香族胺化合物(A)的胺基進行馬來醯亞胺化的反應。

【 0044 】

<聚馬來醯亞胺樹脂之物性>

本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂的數量平均分子量(Mn)係較佳為 200~1500 的範圍，更佳為 300~800 的範圍。又，聚馬來醯亞胺樹脂的重量平均分子量(Mw)係較佳為 280~2000 的範圍，更佳為 330~1200 的範圍。

由溶劑溶解性、耐熱性及低介電損耗因數優異的觀點來看，本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂，由凝膠滲透層析術(GPC)測量所算出的分子量分布(重量平均分子量(Mw)/數量平均分子量(Mn))較佳為 1.01~4.0 的範圍，更佳為 1.05~2.0，進一步較佳為 1.10~1.8。又，依據從 GPC 測量獲得的 GPC 圖，分子量分布橫跨廣範圍，高分子量成分多的情況下，有助於可撓性的高分子量成分之比例變多，因此與使用以往的馬來醯亞胺之硬化物比較下，可得到抑制脆性，且可撓性、柔軟性優異之硬化物，成為較佳的態樣。

又，本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂的數量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及分子量分布(重量平

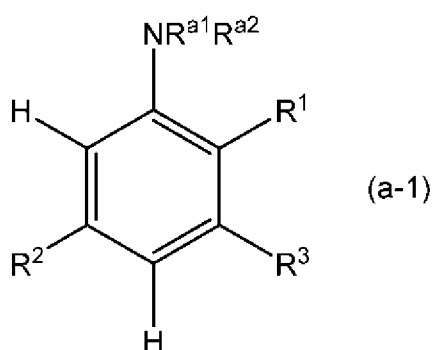
均分子量(Mw)/數量平均分子量(Mn))係使用凝膠滲透層析術(以下，簡稱為「GPC」)，以後述實施例中記載之測量條件測量者。

【0045】

<聚馬來醯亞胺樹脂之製造方法>

以下，對於本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂之製造方法進行說明。

本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂係未特別限定其製法，只要具有上述通式(1)所表示的部分結構、與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的上述通式(T-1)所表示的部分結構、及與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的上述通式(T-2)所表示的部分結構，即可以任何方式製造。就本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂之製造方法的較佳態樣而言，較佳為使用下述通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)(以下，亦簡稱為芳香族胺化合物(A))、具有苄基醚骨架的化合物(B)、及馬來酸酐作為反應原料(1)。



(上述通式(a-1)中， R^{a1} 及 R^{a2} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數1~6之烷基， R^1 係表示碳原子數1~18之烴基， R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數1

～18 之烴基。)

【0046】就本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂之製造方法的具體的態樣而言，可列舉例如：包含以下之步驟(1)及(2)的製造方法。

步驟(1)：使作為反應原料(2)之上述通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)與具有苺基醚骨架的化合物(B)反應，而獲得本實施形態中的中間體胺化合物(C)的步驟；

步驟(2)：使作為反應原料(3)之上述步驟(1)所獲得的中間體胺化合物(C)與馬來酸酐反應，而獲得本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂的步驟。

具體而言，本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂之製造方法較佳為具有使上述通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)與具有苺基醚骨架的化合物(B)在固體酸觸媒下反應的步驟(1)(亦稱為交聯步驟)；及使經由前述步驟(1)所生成的中間體胺化合物(C)與馬來酸酐縮合的步驟(2)(亦稱為縮合步驟)。

【0047】以下，針對製造本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂的方法之各步驟，依序進行說明。

<< 步驟(1)：中間體胺化合物(C)之製造步驟 >>

以下，針對本實施形態中的中間體胺化合物(C)之製造步驟，進行說明。

本實施形態中的步驟(1)並未特別被限制，例如為：在酸觸媒存在下使上述芳香族胺化合物(A)、上述具有苺基醚骨架的化合物(B)(例如，NIKANOL 等)、以

及因應必要而添加的其他化合物反應的步驟。藉此，能生成中間體胺化合物(C)。

【0048】就前述芳香族胺化合物(A)與前述具有苺基醚骨架的化合物(B)之摻合比例而言，考慮獲得的硬化物之製造時的成形性、硬化性的物性平衡時，相對於前述芳香族胺化合物(A)1莫耳，作為前述具有苺基醚骨架的化合物(B)之莫耳比例，較佳為 0.001~1 莫耳，更佳為 0.1~0.5 莫耳。

又，使用上述之具有苺基醚骨架的混合物(B)等之混合物作為具有苺基醚骨架的化合物(B)的情形，與芳香族胺化合物(A)之反應點可為該混合物中所含的具有苺基醚骨架的化合物(B)中之亞甲基氧基部(例如，苺基醚部($\text{Ph-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-}$)、苺基醇部($\text{Ph-CH}_2\text{O-H}$)或亞甲基氧基部($\text{-CH}_2\text{-O-}$))。又，將此等各反應點的合計數設為1的情形，芳香族胺化合物(A)之摻合量較佳為等量以上10倍以下，例如，相對於前述各反應點的合計數1莫耳，芳香族胺化合物(A)之摻合量較佳為1~10莫耳。

【0049】又，就實施上述反應的具體的方法而言，一般有將全部原料一次裝入，直接在指定的溫度下使其反應，或者裝入芳香族胺化合物(A)或具有苺基醚骨架的化合物(B)之一者與酸觸媒，一邊保持於指定的溫度，一邊使芳香族胺化合物(A)或具有苺基醚骨架的化合物(B)之另一者滴下而反應的方法。此時，滴下時間通常為0.1~12小時，較佳為6小時以下。反應後，使用溶媒的情形，視需要使溶媒與未反應物餾除，可獲得

前述中間體胺化合物(C)，未使用溶媒的情形，藉由餾除未反應物，可獲得為目的物的前述中間體胺化合物(C)。

【0050】就用於本實施形態之步驟(1)的酸觸媒而言，有機酸、無機酸或固體酸之任一者皆可使用。就上述有機酸而言，可列舉例如：甲磺酸或氟甲磺酸等之脂肪族磺酸；3-咪啉基丙磺酸、哌啶-1,4-雙(2-乙磺酸)、10-樟腦磺酸、4-氯苯磺酸、苯磺酸、對甲苯磺酸或三氟甲磺酸等之芳香族磺酸；磷酸二甲酯或磷酸二乙酯等之烷基磷酸；硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、月桂基硫酸等之烷基硫酸；硫酸苯酯、氟硫酸苯酯等之芳香族硫酸；草酸等之各種酸。

就上述無機酸而言，可列舉磷酸、鹽酸、硫酸、硝酸或硼酸等。就上述固體酸而言，可列舉活性白土、酸性白土、氧化鋁、二氧化矽氧化鋁、沸石、層狀矽酸鹽、雜多酸鹽或強酸性離子交換樹脂等。就該層狀矽酸鹽而言，可列舉：地開石(dickite)、珍珠陶土(nacrite)、高嶺石、富矽高嶺石(anauxite)、偏水高嶺土(metahalloysite)、多水高嶺土(halloysite)等之高嶺土族；溫石綿(chrysotile)、蜥蛇紋岩(lizardite)、葉蛇紋石(antigorite)等之蛇紋石族；蒙脫石、鋅皂石(sauconite)、貝得石(heidellite)、綠脫石(nontronite)、皂石、帶雲母、鋰膨潤石、矽鎂石(stevensite)等之膨潤石族；蛭石等之蛭石族；雲母、伊萊石、絹雲母、海綠石等之雲母族；綠坡縷石(attapulgite)、海泡石

(sepiolite)、坡縷石(palygorskite)、膨土(bentonite)、葉蠟石(pyrophyllite)、滑石、綠泥石(chlorite)群。此等層狀矽酸鹽可形成混合層。又，上述酸觸媒可單獨使用 1 種，或可組合 2 種以上使用。

上述步驟(1)之反應後，從處理性之觀點來看，較佳為藉由過濾過可簡便去除觸媒的固體酸，使用其他酸時，反應後，較佳為進行利用鹼的中和與利用水的洗淨。

又，就上述鹼而言，並未特別限制，可為有機鹼或無機鹼。該有機鹼而言，可列舉：甲醇鈉、甲醇鋰、乙醇鈉、乙醇鋰、第三丁醇鈉、第三丁醇鉀等之鹼金屬烷氧化物類；三乙基胺、乙基二異丙基胺等之三烷基胺；N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等之具有碳數 1 至 4 之烷基的苯胺衍生物；吡啶、2,6-二甲基吡啶等之可具有碳原子數 1~4 之烷基取代基的吡啶衍生物；1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯等之含氮雜環化合物等。另一方面，就上述無機鹼而言，可列舉：氫化鈉、氫化鋰等之鹼金屬氫化物；氫化鈣等之鹼土類金屬氫化物；氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼金屬氫氧化物；碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等之鹼金屬或鹼土類金屬之碳酸鹽或碳酸氫鹽；氟化鉀、氟化銻、碘化鉀等之鹼金屬或鹼土類金屬之鹵素化合物。此等之鹼可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

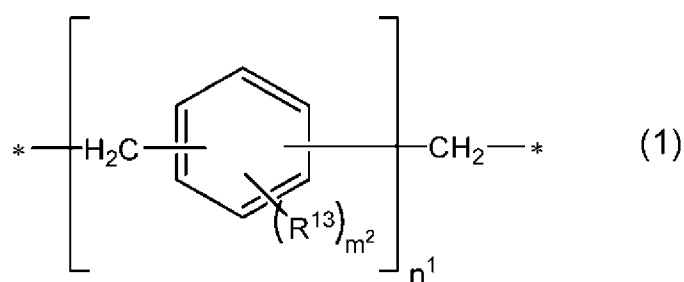
【0051】於本實施形態，相對於投入的原料(具有苜基醚骨架的化合物(B)及芳香族胺化合物(A))之總量 100

質量份，酸觸媒的摻含量係以 0.1~50 質量份之範圍摻合酸觸媒，但從處理性與經濟性之觀點來看，較佳為 1~20 質量份之範圍。反應溫度係通常為 100~300℃之範圍即可，但為了抑制異構物結構的生成，並避免熱分解等之副反應，較佳為 120~250℃之範圍。

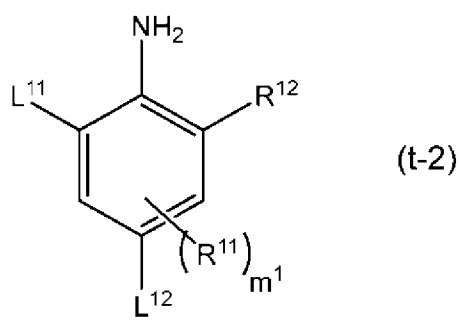
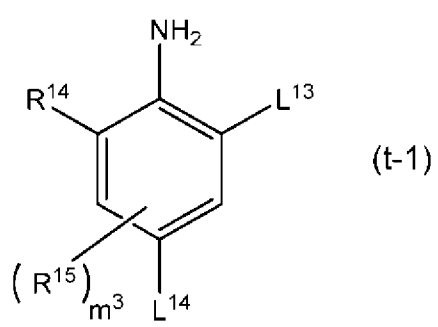
【0052】於本實施形態之步驟(1)中，就具有苺基醚骨架的化合物(B)與芳香族胺化合物(A)之混合物反應時間，即交聯反應之時間而言，由於若短時間則反應不完全地進行，又若設為長時間則會發生生成物的熱分解反應等之副反應，故在前述反應溫度條件下，通常在總計 1~60 小時的範圍，較佳為總計 1~20 小時的範圍。

於本實施形態中的中間體胺化合物(C)之製造方法中，由於芳香族胺化合物(A)或其衍生物兼作溶劑，故可不必使用其他溶劑，但亦可使用溶劑。例如，作為具有苺基醚骨架的化合物(B)，在將 NIKANOL L 作為原料而使其反應的情形，可採用下列方法：使用甲苯、二甲苯、或氯苯等之能共沸脫水的溶劑，視需要使含於觸媒等的水分共沸脫水後，先餾除溶媒，再於上述反應溫度之範圍下進行反應。

【0053】經由上述步驟(1)所獲得的中間體胺化合物(C)係較佳為具有下述通式(1)所表示的部分結構、與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(t-1)所表示的部分結構、及與前述通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(t-2)所表示的部分結構。



(上述通式(1)中， R^{13} 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 18 之烴基， m^2 係表示 0 以上 4 以下之整數， n^1 係表示平均重複單元數，2 個 * 係各自表示鍵結鍵，表示一個鍵結鍵在下述通式(t-1)中之 L^{13} 或 L^{14} 的位置進行化學鍵結，且另一個鍵結鍵在下述通式(t-2)中之 L^{11} 或 L^{12} 的位置進行化學鍵結。)



(上述通式(t-1)或(t-2)中， R^{11} 及 R^{15} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~18 之烴基，

R^{12} 及 R^{14} 係各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烴基，

$L^{11} \sim L^{14}$ 係各自獨立地表示鍵結鍵，在 L^{11} 或 L^{12} 之位置與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結，且在 L^{13} 或 L^{14} 之位置與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結，

m^1 表示 0 以上 2 以下的整數， m^3 為 0 以上 2 以下的整數。)

上述通式(1)中之「 R^{13} 、 m^2 及 n^1 」係與上述通式(1)中之「 R^{13} 、 m^2 及 n^1 」同意義。又，通式(t-1)及通式(t-2)中之「 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 、 L^{14} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 m^1 及 m^3 」係與通式(T-1)及(T-2)中之「 L^{11} 、 L^{12} 、 L^{13} 、 L^{14} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 m^1 及 m^3 」同意義。

【0054】於本實施形態，就中間體胺化合物(C)之胺當量而言，較佳為 160～1200g/當量，更佳為 180～600g/當量。

又，本說明書中的中間體胺化合物(C)之胺當量之測量係採以依據 JIS K 0070(1992)所規定的中和滴定法的方法所測量的值。

【0055】

<< 步驟(2)：馬來醯亞胺化 >>

本實施形態中的步驟(2)係使步驟(1)所獲得的中間體胺化合物(C)與馬來酸酐反應的步驟。由於中間體胺化合物(C)之胺基係藉由馬來醯亞胺化反應，可形成前述胺基被取代為 N-取代馬來醯亞胺環的化學結構，因而可獲得本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂。

於本實施形態，將經由步驟(1)所獲得之上述具有通式(1)所表示的部分結構、通式(t-1)所表示的部分結構及通式(t-2)所表示的部分結構的中間體胺化合物(C)投入反應器中，溶解於適當溶媒後，在觸媒的存在下使其與馬來酸酐反應。而且反應後，藉由水洗等而去除未反應的馬來酸酐或其他雜質，藉由減壓去除溶媒，可獲得為目的物之聚馬來醯亞胺樹脂。又，視需要在反應時

可使用脫水劑。

【0056】就於本實施形態之步驟(2)中使用的有機溶媒而言，可列舉：丙酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基異丁基酮、環己酮、苯乙酮等之酮類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、乙腈、環丁砜等之非質子性溶媒；二噁烷、四氫呋喃等之環狀醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯等之酯類；苯、甲苯、二甲苯等之芳香族系溶媒等，又此等可單獨使用，亦可混合使用。

【0057】於本實施形態之步驟(2)中，就中間體胺化合物(C)與馬來酸酐之混合比率而言，較佳為將馬來酸酐對中間體胺化合物(C)之胺基當量的當量比在 1~5 之範圍摻合，更佳為以 1~3 投入，相對於中間體胺化合物(C)與馬來酸酐的合計量，在為 0.1~10 的質量比、較佳為 0.2~5 的質量比之有機溶媒中使其反應者成為較佳態樣。

【0058】就於本實施形態之步驟(2)中可使用的觸媒而言，可列舉：鎳、鈷、鈉、鈣、鐵、鋰、錳等之乙酸鹽、氯化物、溴化物、硫酸鹽、硝酸鹽等之無機鹽；如磷酸、鹽酸、硫酸的無機酸；草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲磺酸等之有機酸；如活性白土、酸性白土、二氧化矽氧化鋁、沸石、強酸性離子交換樹脂的固體酸、雜多酸鹽等，但特佳使用甲苯磺酸。

【0059】就本實施形態之步驟(2)中使用的脫水劑而言，可列舉：如乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐的低級脂肪族

羧酸酐；五氧化二磷、氧化鈣、氧化鋇等之氧化物；硫酸等之無機酸；分子篩等之多孔性陶瓷等，但較佳可使用乙酸酐。

於本實施形態之步驟(2)中使用的觸媒、脫水劑之使用量並無特別限制，但通常相對於中間體胺化合物(C)之胺基(-NH₂)1當量，觸媒可以 0.0001~1 莫耳使用，較佳為 0.01~0.3 莫耳，脫水劑可以 1~3 莫耳使用，較佳為 1~1.5 莫耳。

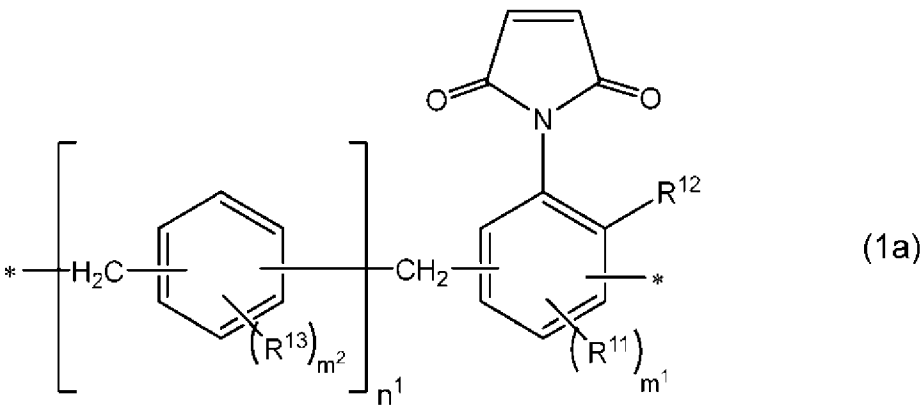
於本實施形態之步驟(2)中，就馬來醯亞胺化之反應條件而言，可投入上述中間體胺化合物(C)與馬來酸酐，並在 10~100℃、較佳為 30~60℃之溫度範圍下，使其反應 0.5~12 小時，較佳為反應 1~4 小時後，添加前述觸媒，在 90~130℃、較佳為 105~120℃之溫度範圍下，使其反應 1~24 小時，較佳為反應 1~10 小時。

【0060】

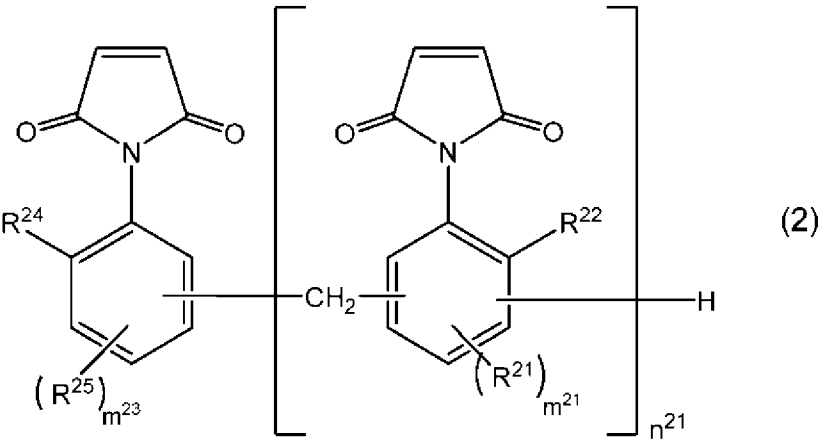
<聚馬來醯亞胺樹脂混合物>

本揭示係一種聚馬來醯亞胺樹脂混合物，其係含有具有下述通式(1a)所表示的部分結構單元的聚馬來醯亞胺樹脂成分、及下述通式(2)所表示的馬來醯亞胺多聚體化合物的聚馬來醯亞胺樹脂混合物，相對於前述聚馬來醯亞胺樹脂成分之總量，含有 1~99 質量%之上述聚馬來醯亞胺樹脂，

相對於聚馬來醯亞胺樹脂混合物之總量，含有 80 質量%以下之前述馬來醯亞胺多聚體化合物。



(上述通式(1a)中， R^{11} 係表示氫原子或碳原子數 1～18 之烴基， R^{12} 係表示碳原子數 1～18 之烴基， R^{13} 係各自獨立地表示碳原子數 1～18 之烷基， m^1 係表示 0 以上 2 以下的整數， m^2 係表示 0 以上 4 以下之整數， n^1 係表示平均重複單元數。)



(上述通式(2)中， R^{21} 及 R^{25} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1～18 之烴基， R^{22} 及 R^{24} 係各自獨立地表示碳原子數 1～18 之烴基， m^{21} 係表示 2， m^{23} 係表示 3， n^{21} 係表示 1 以上 5 以下的整數。)

據此，具有對溶劑的高溶解性，且在硬化時顯示低介電損耗因數及高耐熱性。又，於通式(2)所表示的馬來醯亞胺多聚體化合物中， n^{21} 為 1 的二聚體係結晶性高，且隨著成為 n^{21} 為 2 以上的三聚體、四聚體，顯示

有溶解性改善的傾向。又，藉由將通式(T-1)或通式(T-2)所表示的部分結構中的取代基(R^{11} 或 R^{15} 、 R^{12} 或 R^{14})之數目與位置如本案發明進行設定，可提高溶解性優異的三聚體、四聚體的比例。

上述通式(1a)中之「 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 n^1 、 m^1 及 m^2 」係與上述通式(1)或通式(T-1)中之「 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 n^1 、 m^1 及 m^2 」同意義。

又，通式(2)中之「 R^{21} 及 R^{25} 」係各自獨立地與通式(T-1)及通式(T-2)中之「 R^{11} 或 R^{15} 」同意義。通式(2)中之「 R^{22} 及 R^{24} 」係各自獨立地與通式(T-1)及通式(T-2)中之「 R^{12} 或 R^{14} 」同意義。

【0061】

[硬化性組成物之調製]

本揭示之硬化性組成物係較佳為含有上述聚馬來醯亞胺樹脂。本實施形態之聚馬來醯亞胺樹脂係溶劑溶解性、介電損耗因數及耐熱性優異，進一步因有助於加熱熔融時之流動性、處理性、尺寸安定性、低吸濕性、耐脆性、及低介電常數，所以由含有前述聚馬來醯亞胺樹脂的硬化性組成物所獲得的硬化物係溶劑溶解性、介電特性及耐熱性優異。

【0062】本揭示之硬化性組成物可含有硬化劑，進一步視需要可添加硬化促進劑、矽烷偶合劑、脫模劑、顏料、乳化劑、非鹵素系阻燃劑、無機填充材等之各種摻合劑。又，若於無損本揭示之目的的範圍，除了前述聚馬來醯亞胺樹脂以外，亦可適當摻合環氧樹脂、酚樹

脂、活性酯樹脂、氰酸酯樹脂、胺化合物、含有乙烯基的化合物、含有(甲基)丙烯醯基的化合物等。

【 0063 】

[硬化物]

本揭示之硬化物較佳為藉由前述硬化性組成物而獲得。前述硬化物係可使前述硬化性組成物進行硬化反應而獲得。前述硬化性組成物係可藉由將上述各成分均勻地混合而獲得，且可以與歷來已知的方法同樣之方法而容易地作成硬化物。就前述硬化物而言，可列舉積層物、澆鑄成型物、接著層、塗膜、薄膜等之成形硬化物。

【 0064 】

[半導體封裝材料]

本揭示係含有本實施形態之硬化性組成物的半導體封裝材料。使用本實施形態之硬化性組成物而獲得的半導體封裝材料係藉由使用本揭示之聚馬來醯亞胺化合物，由於改善了吸濕性、低介電損耗因數性或尺寸安定性，因而於製造步驟中的加工性、成形性、耐回流性優異而成為較佳態樣。

前述半導體封裝材料中所使用的本實施形態之硬化性組成物中，可含有無機填充劑。又，就前述無機填充劑之填充率而言，相對於本實施形態之硬化性組成物 100 質量份，可例如將無機填充劑於 0.5～1200 質量份之範圍下使用。又，就該無機填充劑而言，可列舉例如：硫酸鋇、鈦酸鋇、無定形二氧化矽、結晶性二氧化

矽、新堡矽藻土(Neuburg Siliceous Earth)、熔融二氧化矽、球狀二氧化矽、滑石、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、氮化矽、氮化鋁等。

【0065】就獲得前述半導體封裝材料的方法而言，可列舉在本實施形態之硬化性組成物中，視需要進一步將為任意成分的添加劑，使用擠出機、捏合機、輥機等而充分地熔融混合至均勻為止的方法等。

【0066】

[半導體裝置]

本揭示係包含前述半導體封裝材料之硬化物的半導體裝置。使用本實施形態之硬化性組成物獲得半導體封裝材料並使用其而獲得的半導體裝置，由於使用本揭示之聚馬來醯亞胺化合物，故為低黏度且流動性優異，進一步由於改善了吸濕性、熱彈性模數或與金屬材料的接著性，故製造步驟中的加工性、成形性、耐回流性優異，而成為較佳態樣。

【0067】就獲得前述半導體裝置的方法而言，可列舉使用澆鑄成型、或轉注成型機、射出成型機等將前述半導體封裝材料成形，進一步在室溫(20℃)～250℃的溫度範圍下進行加熱硬化的方法。

【0068】

[預浸漬物]

本揭示係具有補強基材、及含浸於前述補強基材的本實施形態之硬化性組成物的預浸漬物。就從上述硬化性組成物獲得預浸漬物的方法而言，可列舉：摻合後述

的有機溶媒，將經清漆化的硬化性組成物含浸於補強基材(紙、玻璃布、玻璃不織布、聚芳醯胺(aramid)紙、聚芳醯胺布、玻璃氈、玻璃紗束布等)後，藉由在因應使用之溶媒種類的加熱溫度、較佳為 50～170℃下加熱去除溶媒，而獲得預浸漬物的方法。就此時使用的硬化性組成物與補強基材之質量比例而言，雖未特別限定，但通常將預浸漬物中的樹脂分量調製成 20～60 質量%為較佳。

於本實施形態中，亦可使預浸漬物中之硬化性組成物半硬化而使用。硬化性組成物之半硬化物係藉由調整加熱溫度及加熱時間，不使硬化反應完成，於中途使其停止而獲得。又，例如，半硬化物可為例如 85%以下 5%以上之硬化度。另一方面，本實施形態中的硬化物可具有比半硬化物更高的硬化度。

又，該半硬化物之硬化度係可藉由 DSC 測量加熱硬化性組成物之際的硬化發熱量、其半硬化物之硬化發熱量，並由以下之式算出。

硬化度(%) = $[1 - (\text{半硬化物的硬化發熱量} / \text{硬化性組成物的硬化發熱量})] \times 100$

【0069】就預浸漬物之製造所使用的有機溶媒而言，可列舉例如：甲基乙基酮、丙酮、二甲基甲醯胺、甲基異丁基酮、甲氧基丙醇、環己酮、甲基賽路蘇、乙基二乙二醇乙酸酯(ethyl diglycol acetate)、丙二醇單甲基醚乙酸酯等，其選擇、適當的使用量係可根據用途而適宜地選擇，但例如，如下述，在從預浸漬物進一步製

造印刷電路基板的情形，較佳為使用甲基乙基酮、丙酮、二甲基甲醯胺等之沸點為 160°C 以下的極性溶媒，又，較佳為不揮發成分以成為 $40\sim 80$ 質量%的比例使用。

【0070】

[電路基板]

本揭示為前述預浸漬物、及銅箔的積層體之電路基板。就從本實施形態之硬化性組成物獲得印刷電路基板的方法而言，可列舉：將上述預浸漬物藉由通常方法進行積層，適當地重疊銅箔，在 $1\sim 10\text{MPa}$ 之加壓下，於 $170\sim 300^{\circ}\text{C}$ 使其加熱壓接 10 分鐘 $\sim$ 3 小時的方法。

【0071】

[增層薄膜]

本揭示係含有本實施形態之硬化性組成物的增層薄膜。就製造本實施形態之增層薄膜的方法而言，可列舉：藉由將上述硬化性組成物塗布於支撐薄膜上，使硬化性組成物層形成，作成多層印刷配線板用之接著薄膜而製造的方法。

【0072】由硬化性組成物製造增層薄膜的情形，重要的是該薄膜係在真空積層法中的積層溫度條件(通常 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$)下軟化，與電路基板之積層同時，顯示電路基板中存在的通孔或者貫穿孔內的樹脂填充為可能的流動性(樹脂流動)，較佳為以展現如此特性之方式摻合上述各成分。

【0073】此處，多層印刷配線板的貫穿孔之直徑通

常為 $0.1 \sim 0.5\text{mm}$ ，深度通常為 $0.1 \sim 1.2\text{mm}$ ，通常在此範圍內可填充樹脂者為較佳。又在將電路基板的兩面積層的情形，希望能填充貫穿孔的 $1/2$ 左右。

【0074】製造上述接著薄膜的方法，具體而言，可調製清漆狀之上述硬化性組成物後，將此清漆狀之組成物塗布於支撐薄膜(Y)之表面，進一步藉由加熱、或噴吹熱風等而使有機溶媒乾燥，藉由使由硬化性組成物構成的組成物層(X)形成而製造。

【0075】所形成的組成物層(X)之厚度通常較佳為作成導體層的厚度以上。電路基板所具有的導體層之厚度通常為 $5 \sim 70\mu\text{m}$ 之範圍，因而樹脂組成物層之厚度較佳為具有 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 之厚度。

【0076】又，本實施形態中的組成物層(X)係能夠以後述的保護薄膜保護。藉由以保護薄膜保護，可防止灰塵等附著、損傷樹脂組成物層表面。

【0077】上述的支撐薄膜(Y)及保護薄膜係可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等之聚烯烴；聚對苯二甲酸乙二酯(以下有時簡稱為「PET」)、聚萘二甲酸乙二酯等之聚酯；聚碳酸酯、聚醯亞胺、還有脫模紙、銅箔、鋁箔等之金屬箔等。又，支撐薄膜及保護薄膜係除了消光處理、電暈處理之外，亦可施予脫模處理。

【0078】支撐薄膜的厚度並未特別限定，但通常為 $10 \sim 150\mu\text{m}$ ，較佳為在 $25 \sim 50\mu\text{m}$ 之範圍內使用。又保護薄膜的厚度係較佳設為 $1 \sim 40\mu\text{m}$ 。

【0079】上述支撐薄膜(Y)係在積層於電路基板後，

或者藉由加熱硬化而形成絕緣層後，被剝離。若在將接著薄膜加熱硬化後將支撐薄膜(Y)剝離，可防止硬化步驟中的灰塵等之附著。在硬化後剝離的情形，通常對支撐薄膜預先施予脫模處理。

【0080】

<耐熱材料及電子材料>

藉由含有本揭示之聚馬來醯亞胺樹脂的硬化性組成物所獲得的硬化物因顯示低吸濕性且耐熱性及介電特性優異，故可適合使用於耐熱構件或電子構件。特別可適合使用於預浸漬物、電路基板、半導體封裝材料、半導體裝置、增層薄膜、增層基板(build-up substrate)、使用導電性糊的接著劑或阻劑材料等。又，亦可適合使用於纖維強化樹脂的基質樹脂，特別適合作為高耐熱性之預浸漬物。又，前述硬化性組成物所含有的具有前述二氫茛骨架的馬來醯亞胺，由於顯示對各種溶劑的優異溶解性，故可塗料化。如此所獲得的耐熱構件、電子構件可適合使用於各種用途，可列舉例如：產業用機械零件、一般機械零件、汽車・鐵路・車輛等零件、太空・航空關聯零件、電子・電氣零件、建築材料、容器・包裝構件、生活用品、運動・休閒用品、風力發電用殼體構件等，但非限定於此等。

[實施例]

【0081】藉由實施例、比較例而具體地說明本發明。又，合成的聚馬來醯亞胺樹脂之物性測量係如以下實施，並示於表1。

【 0082 】**(1)胺 當 量**

藉由以下之測量法，測量中間體胺化合物(c-1)～(c-2)及中間體胺化合物(c1)～(c2)之胺當量。

於 500mL 附塞子的三角燒瓶中，精秤為試料的上述各中間體胺化合物約 2.5g、吡啶 7.5g、乙酸酐 2.5g、三苯基磷 7.5g 後，安裝冷卻管，於設定在 120℃的油浴中加熱回流 150 分鐘。

冷卻後，添加蒸餾水 5.0mL、丙二醇單甲基醚 100mL、四氫呋喃 75mL，以 0.5mol/L 氫氧化鉀-乙醇溶液，藉由電位差滴定法進行滴定。以同樣之方法進行空白試驗，而進行修正。

$$\text{胺當量 (g/當量)} = (S \times 2,000) / (\text{Blank} - A)$$

S：試料之量(g)

A：0.5mol/L 氫氧化鉀-乙醇溶液之消耗量(mL)

Blank：空白試驗中的 0.5mol/L 氫氧化鉀-乙醇溶液之消耗量(mL)

【 0083 】**(2)GPC 測量**

使用以下之測量裝置、測量條件，對於實施例及比較例所獲得之聚馬來醯亞胺樹脂，算出數量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、及分子量分布(Mw/Mn)。

「測量裝置」

Tosoh 股份有限公司製「HLC-8320 GPC」

「測量條件」

管柱：Tosoh 股份有限公司製保護管柱「HXL-L」
+ Tosoh 股份有限公司製「TSK-GEL G2000HXL」+
Tosoh 股份有限公司製「TSK-GEL G2000HXL」+ Tosoh
股份有限公司製「TSK-GEL G3000HXL」+ Tosoh 股份
有限公司製「TSK-GEL G4000HXL」

檢測器：RI(示差折射計)

資料處理：Tosoh 股份有限公司製「GPC
Workstation EcoSEC-WorkStation」

測量條件：管柱溫度 40℃

展開溶媒 四氫呋喃

流速 1.0ml/分鐘

標準：依據前述「GPC Workstation EcoSEC-
WorkStation」之測量手冊，使用分子量已知的下述之
單分散聚苯乙烯。

(使用聚苯乙烯)

Tosoh 股份有限公司製「A-500」

Tosoh 股份有限公司製「A-1000」

Tosoh 股份有限公司製「A-2500」

Tosoh 股份有限公司製「A-5000」

Tosoh 股份有限公司製「F-1」

Tosoh 股份有限公司製「F-2」

Tosoh 股份有限公司製「F-4」

Tosoh 股份有限公司製「F-10」

Tosoh 股份有限公司製「F-20」

Tosoh 股份有限公司製「F-40」

Tosoh 股份有限公司製「F-80」

Tosoh 股份有限公司製「F-128」

試料：將合成例所獲得的聚馬來醯亞胺樹脂之樹脂固體含量換算為 1.0 質量%之四氫呋喃溶液以微過濾器過濾者(50 μ l)。

【0084】

(3)NMR 測量

< ^1H -NMR 測量 >

^1H -NMR：JEOL RESONANCE 製「JNM-ECA600」

磁場強度：600MHz

累計次數：32 次

溶媒：DMSO- d_6

< ^{13}C -NMR 測量 >

^{13}C -NMR：JEOL RESONANCE 製「JNM-ECA600」

磁場強度：125MHz

累計次數：1000 次

溶媒：CDCL₃

試料濃度：12 質量%

由前述 ^{13}C -NMR 圖之結果，可確認源自目的生成物的峰，且確認有獲得各反應中的目的生成物。

【0085】

(4)聚馬來醯亞胺樹脂之合成

< 實施例 1 > 聚馬來醯亞胺樹脂(A-1)之合成

(I)中間體胺化合物(c-1)之合成

於安裝有溫度計、冷卻管、迪安-斯塔克阱(Dean-

Stark trap) 及攪拌機之燒瓶中，投入 2-乙基苯胺 400g(3.3mol)、具有苣基醚骨架的化合物(B)(NIKANOL L, Fudow Company Limited 製)127g、甲苯 193g 及活性白土 53g，一邊攪拌一邊升溫至 120℃，保持 30 分鐘。之後，升溫至 150℃並保持 3 小時。保持結束後，歷經 30 分鐘使其升溫至 200℃，保持 10 小時。保持結束後，以甲苯 193g 稀釋，藉由過濾而濾除活性白土。濾液藉由加熱減壓而餾除溶劑及過剩的 2-乙基苯胺，獲得中間體胺化合物(c-1)(胺當量 209g/當量)。將所獲得的中間體胺化合物(c-1)之 MS 及 ^{13}C -NMR 示於圖 1 及圖 2。

(II)馬來醯亞胺化

於安裝有溫度計、冷卻管、迪安-斯塔克阱及攪拌機之 2L 燒瓶中，投入馬來酸酐 73.2g(126mol、1.3 當量)、甲苯 461g，並於室溫下攪拌。接著歷經 1 小時滴下中間體胺化合物(c-1)209g(1 當量)與 DMF57.7g 的混合溶液，之後使其反應 2 小時。對該反應液添加對甲苯磺酸一水合物 9.72g，將反應液加熱至 115℃並將於回流下共沸的水與甲苯冷卻，分離後，僅使甲苯回到系統內，進行脫水反應 5 小時。空氣中冷卻至室溫後，減壓濃縮，將褐色溶液溶解於乙酸乙酯 600g 並以離子交換水 200g 洗淨 3 次，以 2 質量%碳酸氫鈉水溶液 150g 洗淨 3 次，添加硫酸鈉並乾燥後，減壓濃縮並將所獲得的反應物在 80℃進行 4 小時真空乾燥，獲得含有聚馬來醯亞胺樹脂(A-1)的生成物。

將該聚馬來醯亞胺樹脂(A-1)之 GPC 圖示於圖 3，將

FD-MS 光譜示於圖 4，將 ^{13}C -NMR 光譜結果示於圖 5。

【0086】

< 實施例 2 > 聚馬來醯亞胺樹脂 (A-2) 之合成

除了替代實施例 1 之 2-乙基苯胺，變更為 2,3-二甲基苯胺 400g(3.3mol)以外，與實施例 1 之(I)同樣地進行反應，調製中間體胺化合物(c-2)後，與實施例 1 之(II)同樣地進行反應，而將該中間體胺化合物(c-2)進行馬來醯亞胺化，獲得為目的物之聚馬來醯亞胺樹脂 (A-2)。又，中間體胺化合物(c-2)之胺當量為 216(g/當量)。將所獲得的中間體胺化合物(c-1)之 MS 及 ^{13}C -NMR 示於圖 6 及圖 7。而且，將該聚馬來醯亞胺樹脂 (A-2) 之 GPC 圖示於圖 8，將 FD-MS 光譜示於圖 9，將 ^{13}C -NMR 光譜結果示於圖 10。

【0087】

< 比較例 1 > 比較用馬來醯亞胺化合物(1)之合成

除了替代實施例 1 之 2-乙基苯胺，變更為 2-乙基-6-甲基苯胺 447.0g(3.3mol)以外，與實施例 1 之(I)同樣地進行反應，調製比較用中間體胺化合物(c1)後，與實施例 1 之(II)同樣地進行反應，將該比較用中間體胺化合物(c1)馬來醯亞胺化，而獲得為目的物之比較用馬來醯亞胺化合物(1)(胺當量 210g/當量)。

將所獲得的比較用中間體胺化合物(c1)之 MS 及 ^{13}C -NMR 示於圖 11 及圖 12。而且，將該比較用馬來醯亞胺化合物(1)之 GPC 圖示於圖 13，將 FD-MS 光譜示於圖 14，將 ^{13}C -NMR 光譜結果示於圖 15。

【 0088 】

< 比較例 2 > 比較用馬來醯亞胺化合物(2)之合成

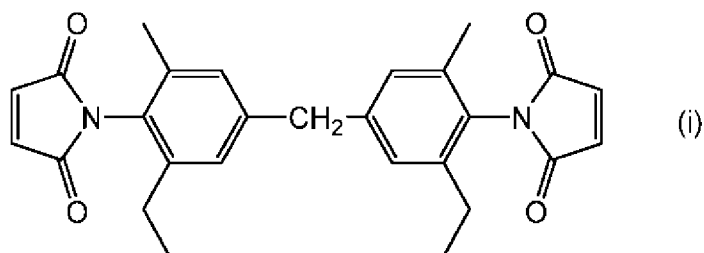
除了替代實施例 1 之 2-乙基苯胺，變更為苯胺 307.4g(3.3mol)以外，與實施例 1 之(I)同樣地進行反應，調製比較用中間體胺化合物(c2)後，與實施例 1 之(II)同樣地進行反應，將該比較用中間體胺化合物(c2)馬來醯亞胺化，而獲得為目的物之比較用馬來醯亞胺化合物(2)。又，比較用中間體胺化合物(c2)之胺當量係 201(g/當量)。將所獲得的比較用中間體胺化合物(c2)之 MS 及 ^{13}C -NMR 示於圖 16 及圖 17。而且，將該比較用馬來醯亞胺化合物(2)之 FD-MS 光譜示於圖 18，將 ^{13}C -NMR 光譜結果示於圖 19。

【 0089 】

< 實施例 3~4 及比較例 3~5 >

< 硬化性組成物之調製及硬化物之製作 >

以下列表 1 所示比例摻合上述實施例 1~2 所獲得的聚馬來醯亞胺樹脂(A-1)~(A-2)、上述比較例 1~2 所獲得的比較用馬來醯亞胺化合物(1)~(2)、以下之式(i)所表示的比較用馬來醯亞胺化合物(3)(「BMI-5100」大和化成工業股份有限公司製)：



、具有反應性雙鍵的聚苯醚化合物(1)(「SA-9000」、

SABIC 公司製、 M_w ：1700)、及作為觸媒之 DCPO(「PERCUMYL D」，日油股份有限公司製，過氧化二異丙苯(Dicumyl Peroxide))，而調製實施例 3~4 及比較例 3~5 之硬化性組成物。

【0090】接著，藉由使用以下之硬化條件，將實施例 3~4 及比較例 3~5 之硬化性組成物硬化，而製作實施例 3~4 及比較例 3~5 之硬化物。而且，藉由下述之方法，進行介電損耗因數、耐熱性及溶劑溶解性之物性評價。將其結果示於表 1。

<<硬化條件>>

使用真空加壓機，在 200℃下 2 小時後，在 250℃下加熱硬化 2 小時。

成型後板厚：1.3mm

【0091】

<<介電損耗因數之測量>>

依據 JIS-C-6481，使用 Agilent Technologies 股份有限公司製 Network Analyzer「E8362C」，以空腔共振法，測量在絕對乾燥後 23℃、濕度 50%之室內保管 24 小時後之試驗片的 10GHz 下的介電損耗因數。

又，介電損耗因數之值係將 0.0025 以下視為良好。

【0092】

<<耐熱性(DMA T_g)之測量>>

使用黏彈性測量裝置(Rheometric 公司製「固體黏彈性測量裝置 RSAII」，矩形張力法(rectangular tension method)：頻率 1Hz、升溫速度 3℃/分鐘)，將實施例 3~

4 及比較例 3～5 之硬化物的彈性模數變化成為最大 (Tanδ 變化率最大) 的溫度當作玻璃轉移溫度 (T_g) 而進行評價。又，由耐熱性的觀點來看，T_g 之值係將 230℃ 以上視為良好。

【 0093 】

< 溶劑溶解性 >

對於聚馬來醯亞胺化合物 (A-1)～(A-2)、比較用馬來醯亞胺化合物 (1)～(3)，調製甲基乙基酮 (MEK) 溶液使不揮發成分成為 60 質量%，測量至析出為止的日數。又，從與 DMF (二甲基甲醯胺) 等相比為低沸點且可抑制殘留溶媒的觀點來看，選擇 MEK 作為電路基板用途中廣泛使用的溶劑。又，關於維持未析出的狀態的日數，將 30 日以上視為良好。

【 0094 】 [表 1]

表 1	實施例 3	實施例 4	比較例 3	比較例 4	比較例 5
聚馬來醯亞胺化合物(A-1)	50				
聚馬來醯亞胺化合物(A-2)		50			
比較用馬來醯亞胺化合物(1)			50		
比較用馬來醯亞胺化合物(2)				50	
比較用馬來醯亞胺化合物(3)					50
聚苯醯化合物(1)	50	50	50	50	50
DCPO(phr)	1	1	1	1	1
介電損耗因數(10GHz)	0.0023	0.0024	0.0027	0.0029	0.0029
DMA Tg(°C)	246	250	260	220	267
溶劑溶解性(日)	>30 日	>30 日	14 日	>30 日	未溶解

【 符號說明 】

無。

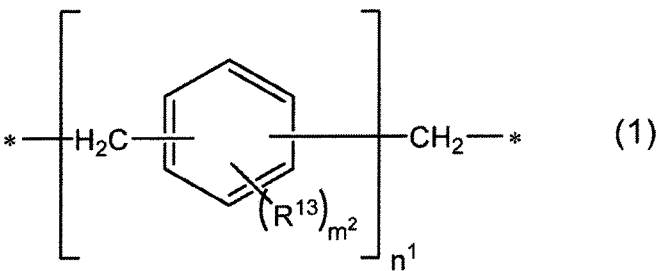
【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種聚馬來醯亞胺樹脂，其具有：

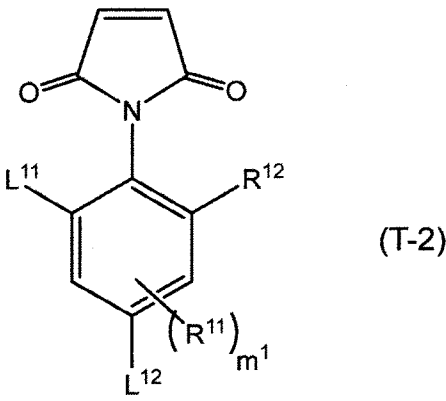
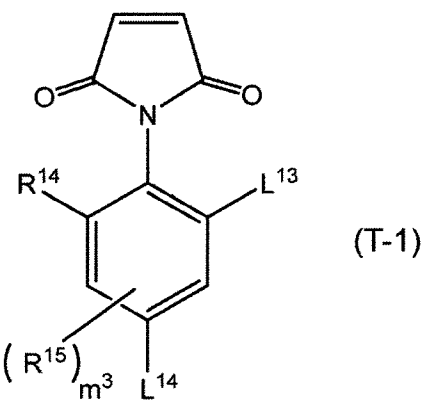
下述通式(1)所表示的部分結構、

與該通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(T-1)所表示的部分結構、及

與該通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的通式(T-2)所表示的部分結構；



(上述通式(1)中， R^{13} 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 18 之烷基， m^2 係表示 0 以上 4 以下之整數， n^1 係表示平均重複單元數且為 0 以上 50 以下，2 個 * 係各自表示鍵結鍵，表示一個鍵結鍵在下述通式(T-1)中之 L^{13} 或 L^{14} 的位置進行化學鍵結，且另一個鍵結鍵在下述通式(T-2)中之 L^{11} 或 L^{12} 的位置進行化學鍵結)；



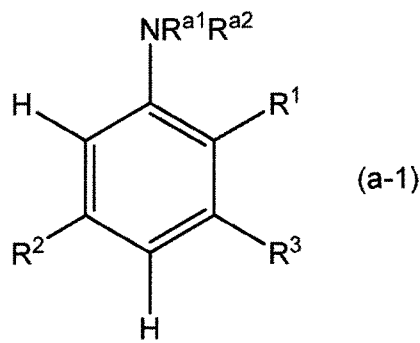
(上述通式(T-1)或(T-2)中， R^{11} 及 R^{15} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1 ~ 18 之烴基，

R^{12} 及 R^{14} 係各自獨立地表示碳原子數 1~18 之烴基，

$L^{11} \sim L^{14}$ 係各自獨立地表示鍵結鍵或氫原子，惟，在 L^{11} 或 L^{12} 之位置與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結且在 L^{13} 或 L^{14} 之位置與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結，又，未與通式(1)所表示的部分結構進行化學鍵結的 $L^{11} \sim L^{14}$ 為氫原子，

m^1 及 m^3 係各自表示 2)。

【請求項 2】如請求項 1 之聚馬來醯亞胺樹脂，其係將以下之通式(a-1)所表示的芳香族胺化合物(A)、具有苜基醚骨架的化合物(B)、及馬來酸酐作為反應原料(1)，



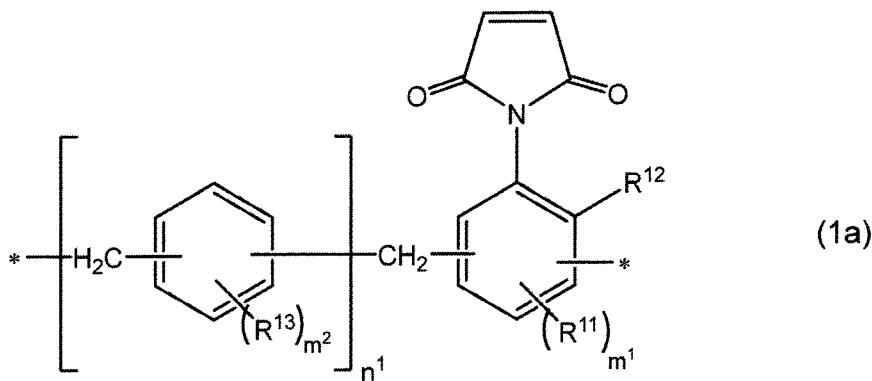
(上述通式(a-1)中， R^{a1} 及 R^{a2} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~6 之烷基， R^1 係表示碳原子數 1~18 之烴基， R^2 及 R^3 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1~18 之烴基)。

【請求項 3】一種聚馬來醯亞胺樹脂混合物，其係含有具有下述通式(1a)所表示的部分結構單元的聚馬來醯亞胺樹脂成分、及下述通式(2)所表示的馬來醯亞胺多聚體化合物的聚馬來醯亞胺樹脂混合物，

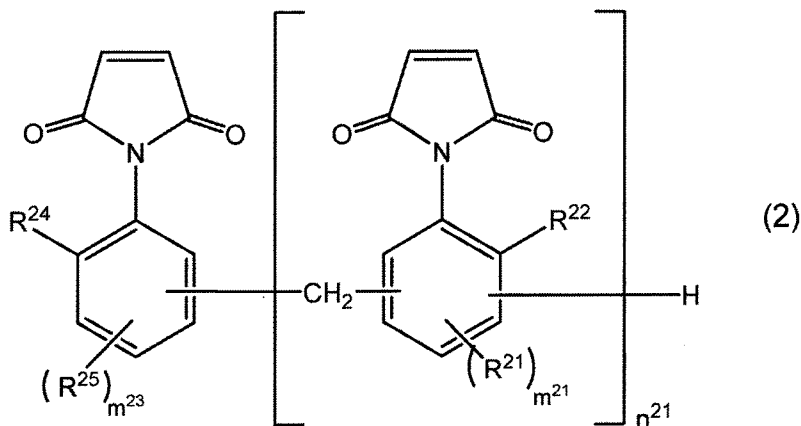
相對於該聚馬來醯亞胺樹脂成分之總量，含有 1~

99 質量%之如請求項 1 或 2 之聚馬來醯亞胺樹脂，

相對於聚馬來醯亞胺樹脂混合物之總量，含有 80 質量%以下之該馬來醯亞胺多聚體化合物，



(上述通式(1a)中， R^{11} 係表示氫原子或碳原子數 1 ~ 18 之烴基， R^{12} 係表示碳原子數 1 ~ 18 之烴基， R^{13} 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 18 之烴基， m^1 係表示 2， m^2 係表示 0 以上 4 以下之整數， n^1 係表示平均重複單元數且為 0 以上 50 以下)；



(上述通式(2)中， R^{21} 及 R^{25} 係各自獨立地表示氫原子或碳原子數 1 ~ 18 之烴基， R^{22} 及 R^{24} 係各自獨立地表示碳原子數 1 ~ 18 之烴基， m^{21} 係表示 2， m^{23} 係表示 3， n^{21} 係表示 1 以上 5 以下的整數)。

【請求項 4】一種硬化性組成物，其含有如請求項 1 或

2 之聚馬來醯亞胺樹脂。

【請求項 5】一種硬化性組成物，其含有如請求項 3 之聚馬來醯亞胺樹脂混合物。

【請求項 6】一種如請求項 4 之硬化性組成物的硬化物。

【請求項 7】一種如請求項 5 之硬化性組成物的硬化物。

【請求項 8】一種預浸漬物，其具有補強基材、及含浸於該補強基材之如請求項 4 之硬化性組成物。

【請求項 9】一種預浸漬物，其具有補強基材、及含浸於該補強基材之如請求項 5 之硬化性組成物。

【請求項 10】一種電路基板，其係具有如請求項 8 之預浸漬物、及銅箔的積層體。

【請求項 11】一種電路基板，其係具有如請求項 9 之預浸漬物、及銅箔的積層體。

【請求項 12】一種增層薄膜，其含有如請求項 4 之硬化性組成物。

【請求項 13】一種增層薄膜，其含有如請求項 5 之硬化性組成物。

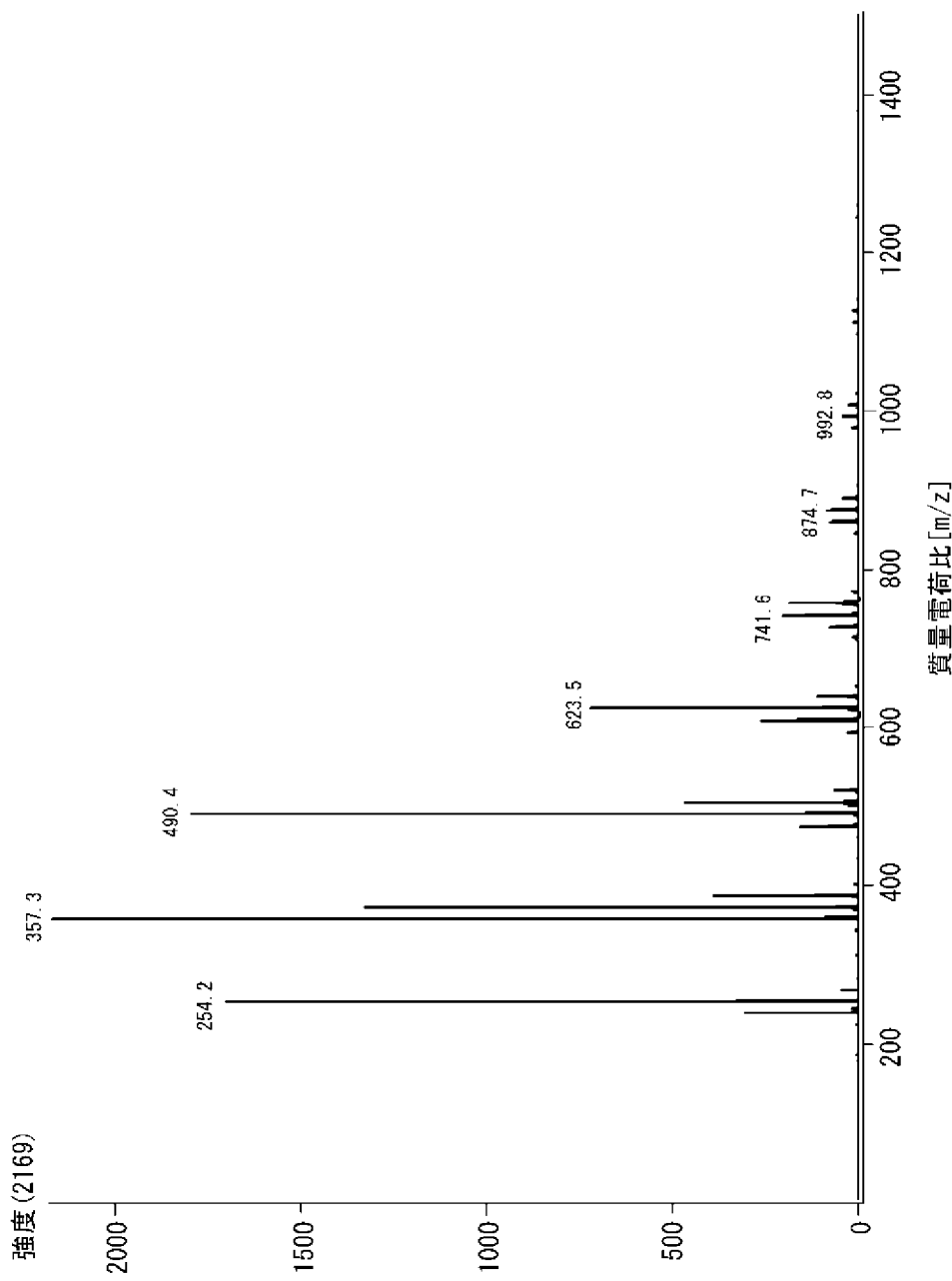
【請求項 14】一種半導體封裝材料，其含有如請求項 4 之硬化性組成物。

【請求項 15】一種半導體封裝材料，其含有如請求項 5 之硬化性組成物。

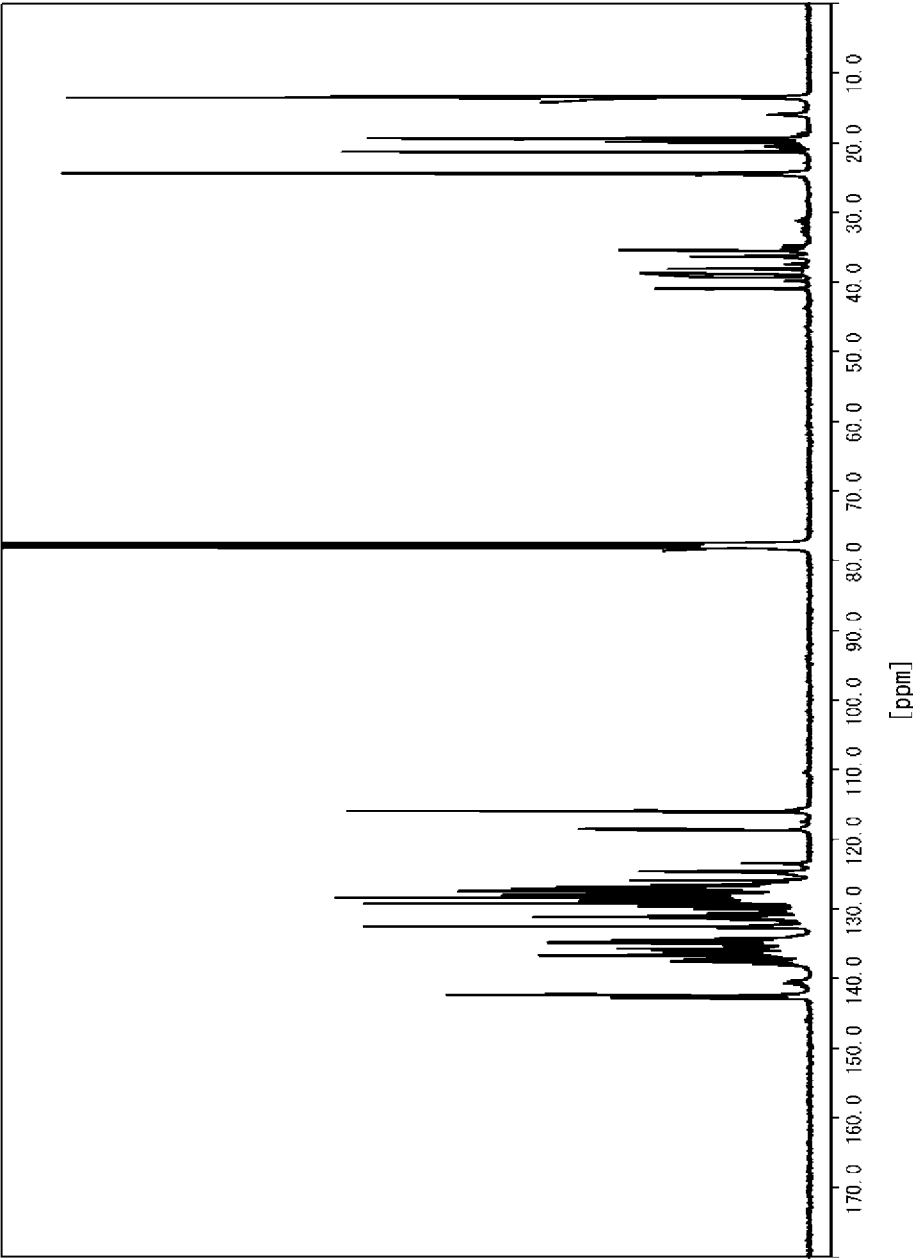
【請求項 16】一種半導體裝置，其包含如請求項 14 之半導體封裝材料的硬化物。

【請求項 17】一種半導體裝置，其包含如請求項 15 之半導體封裝材料的硬化物。

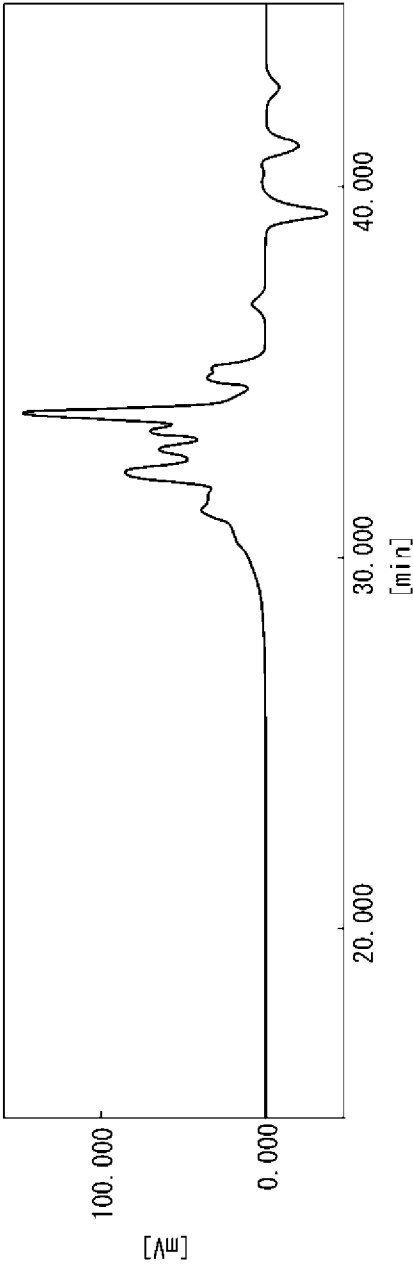
【發明圖式】



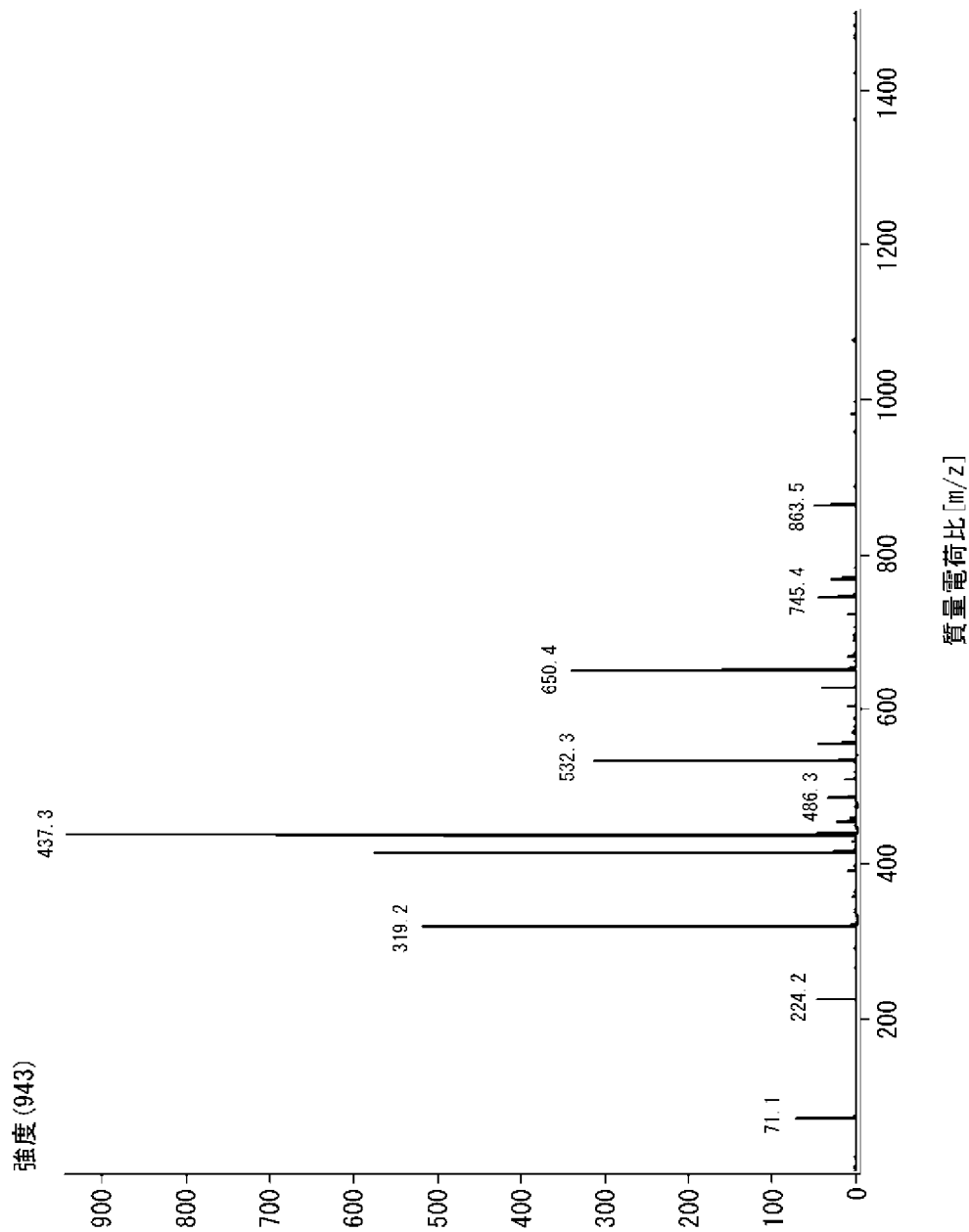
【圖 1】



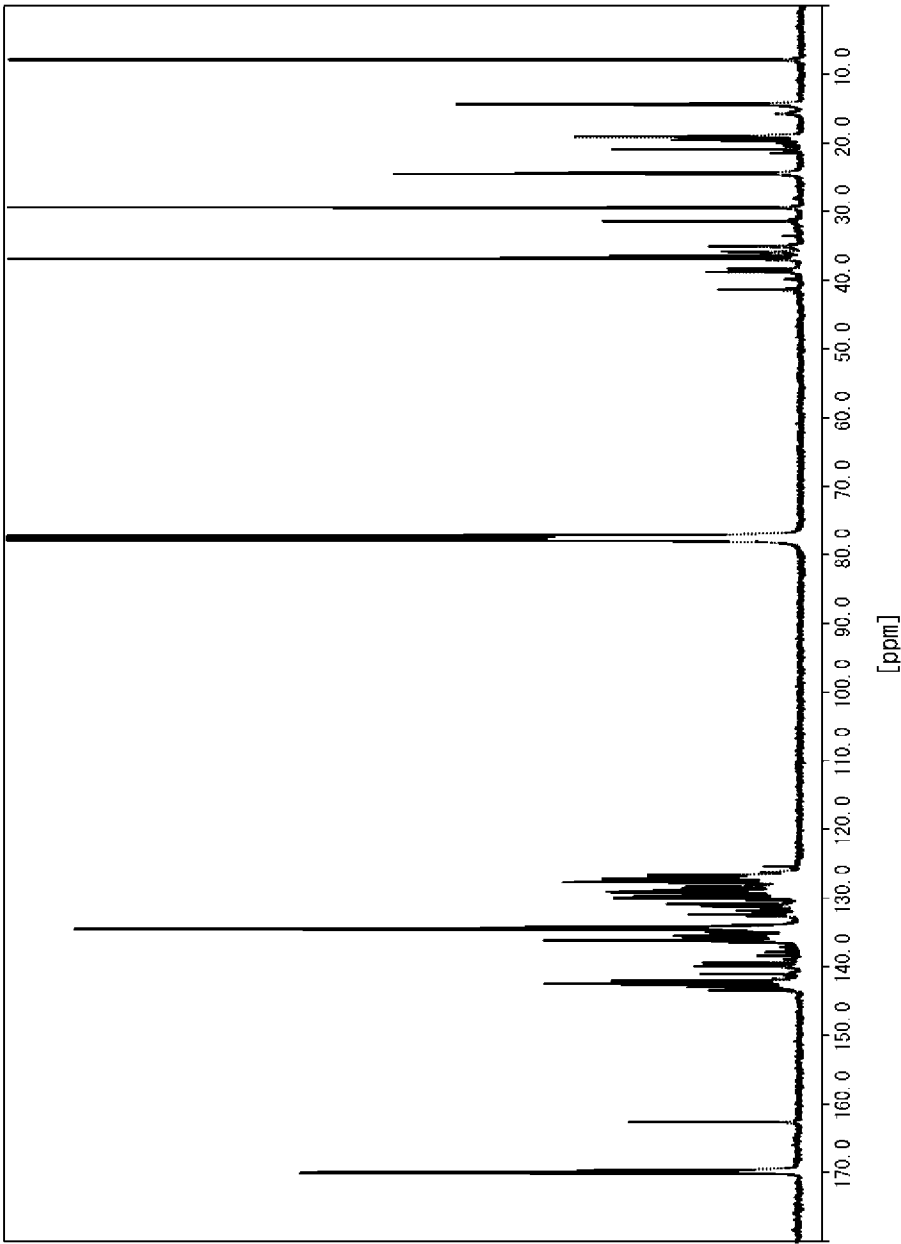
【 圖 2 】



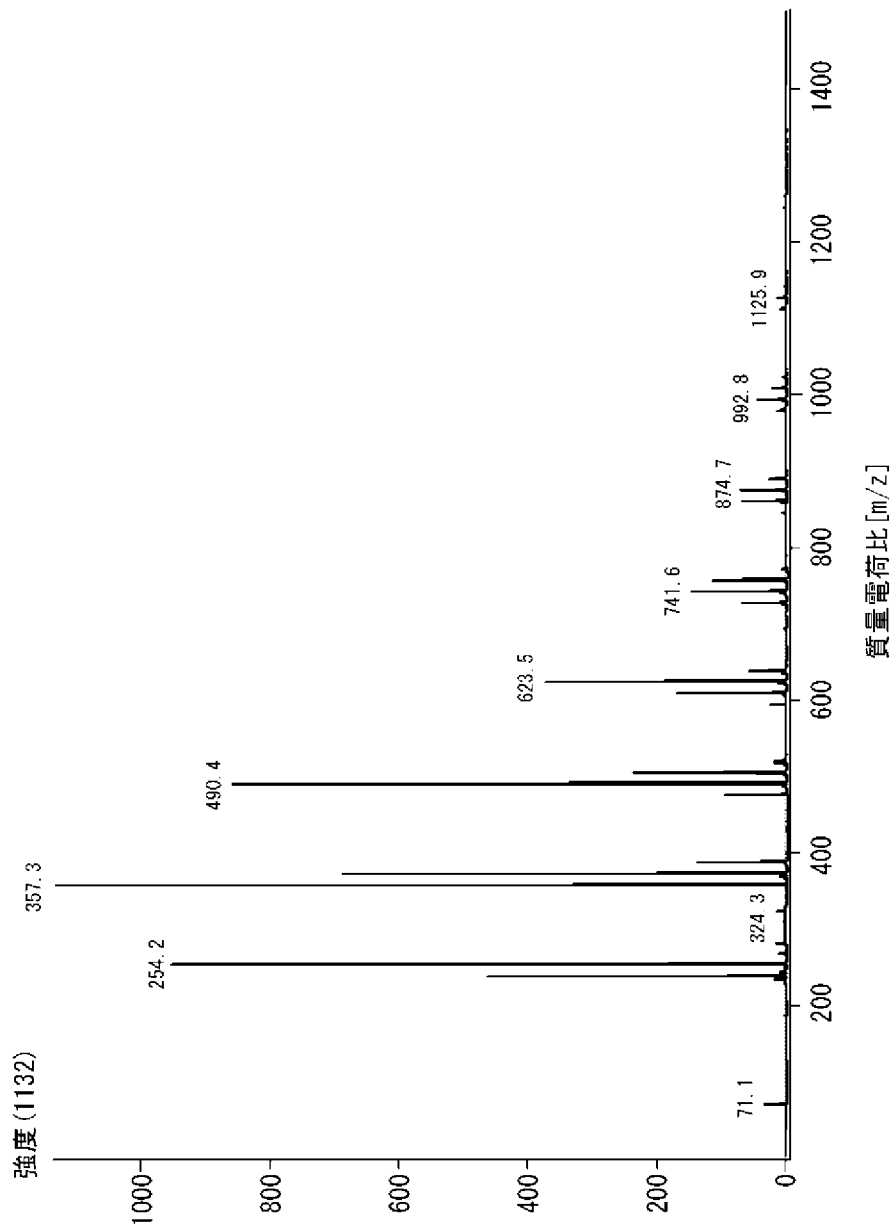
【圖 3】



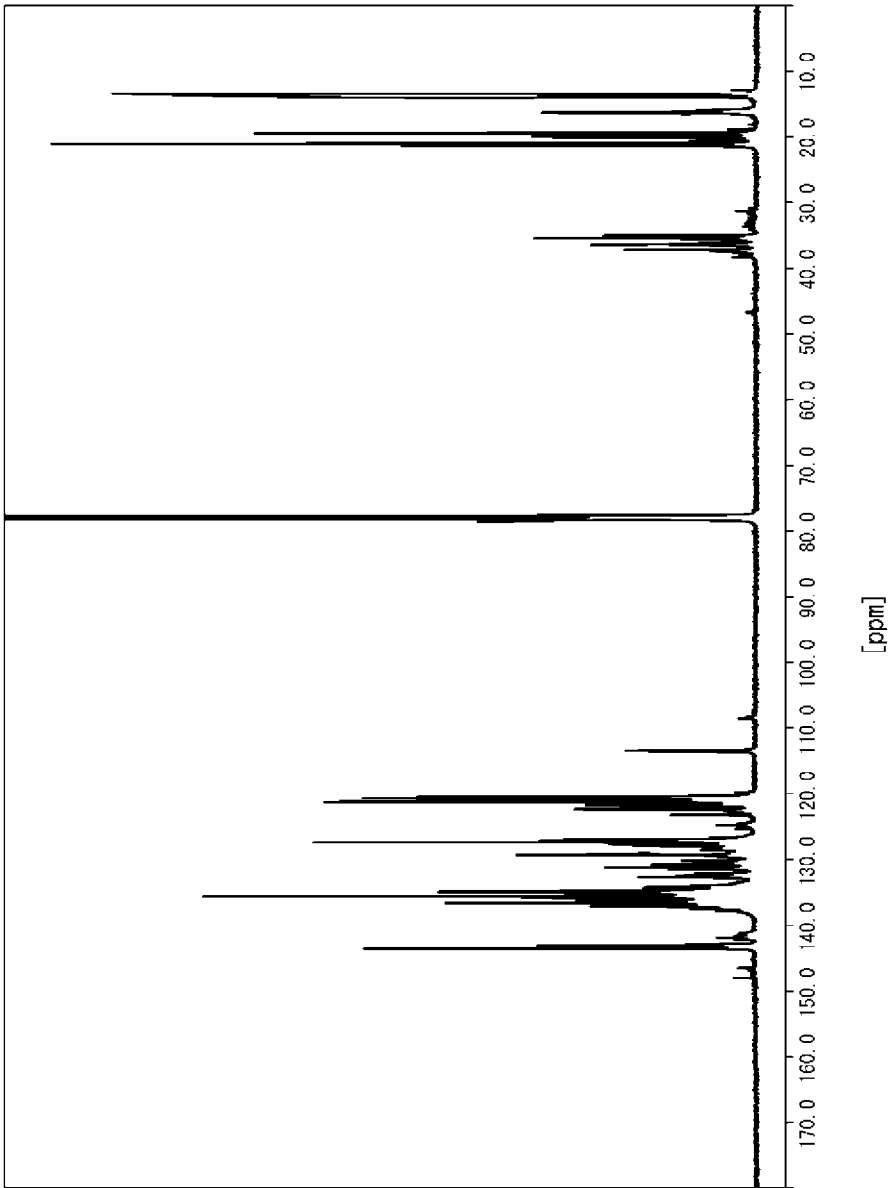
【圖 4】



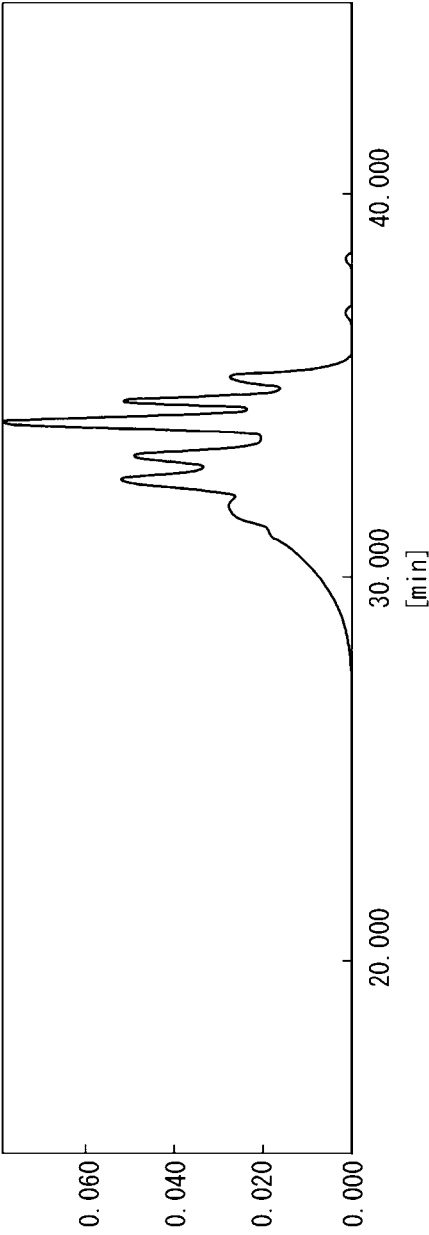
【圖 5】



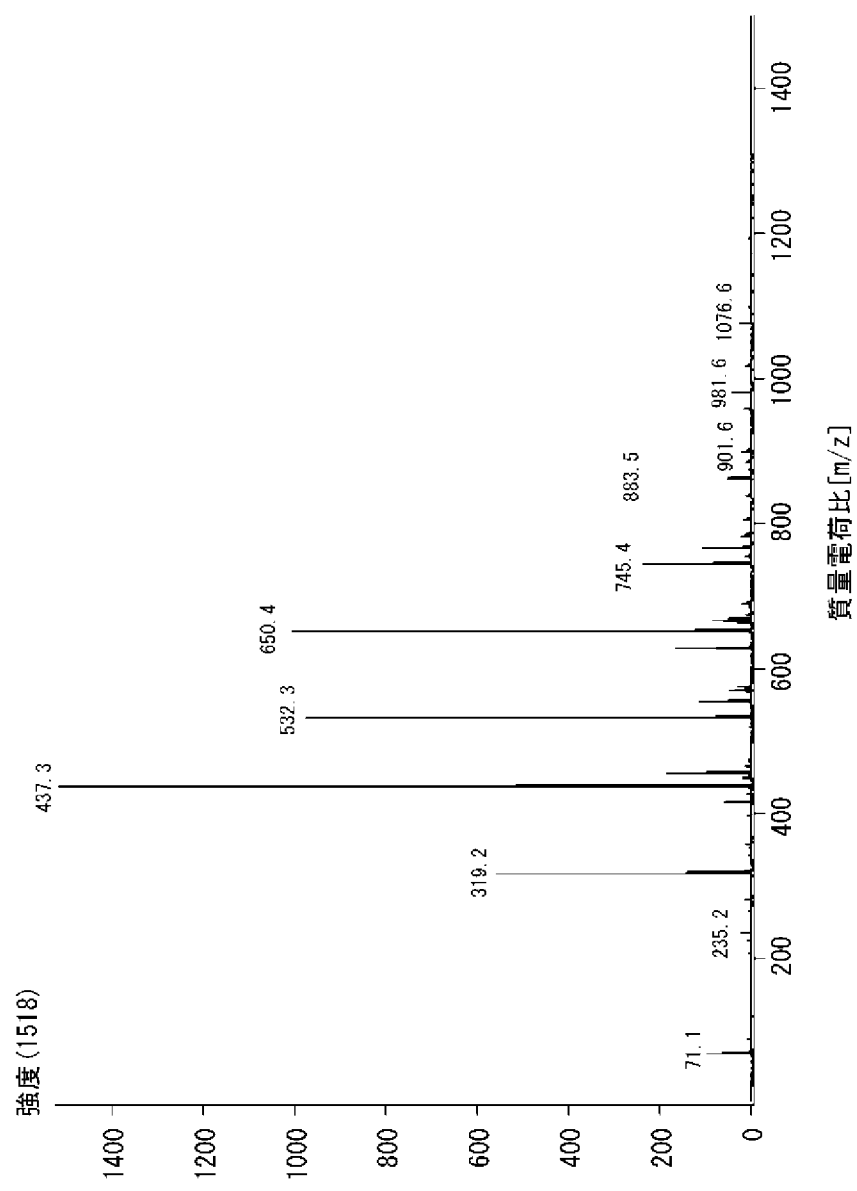
【圖 6】



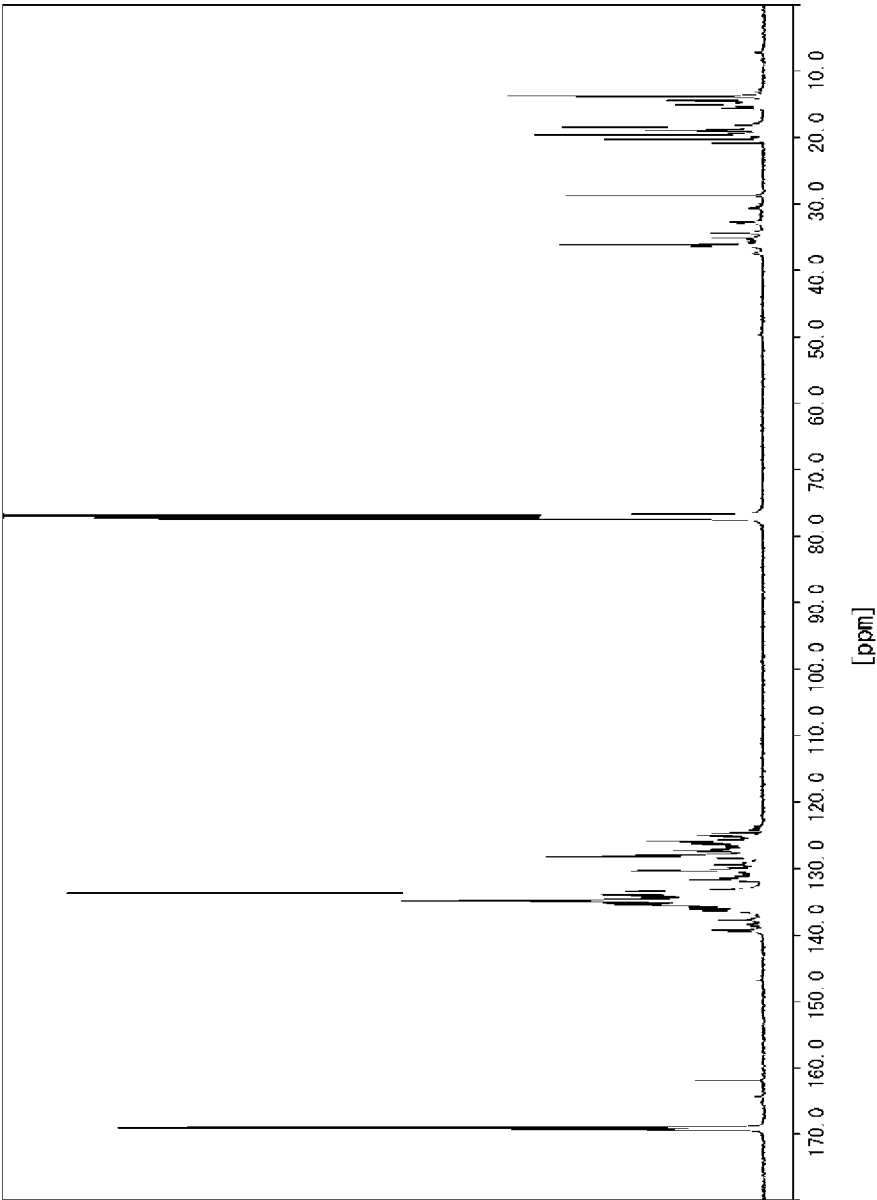
【圖 7】



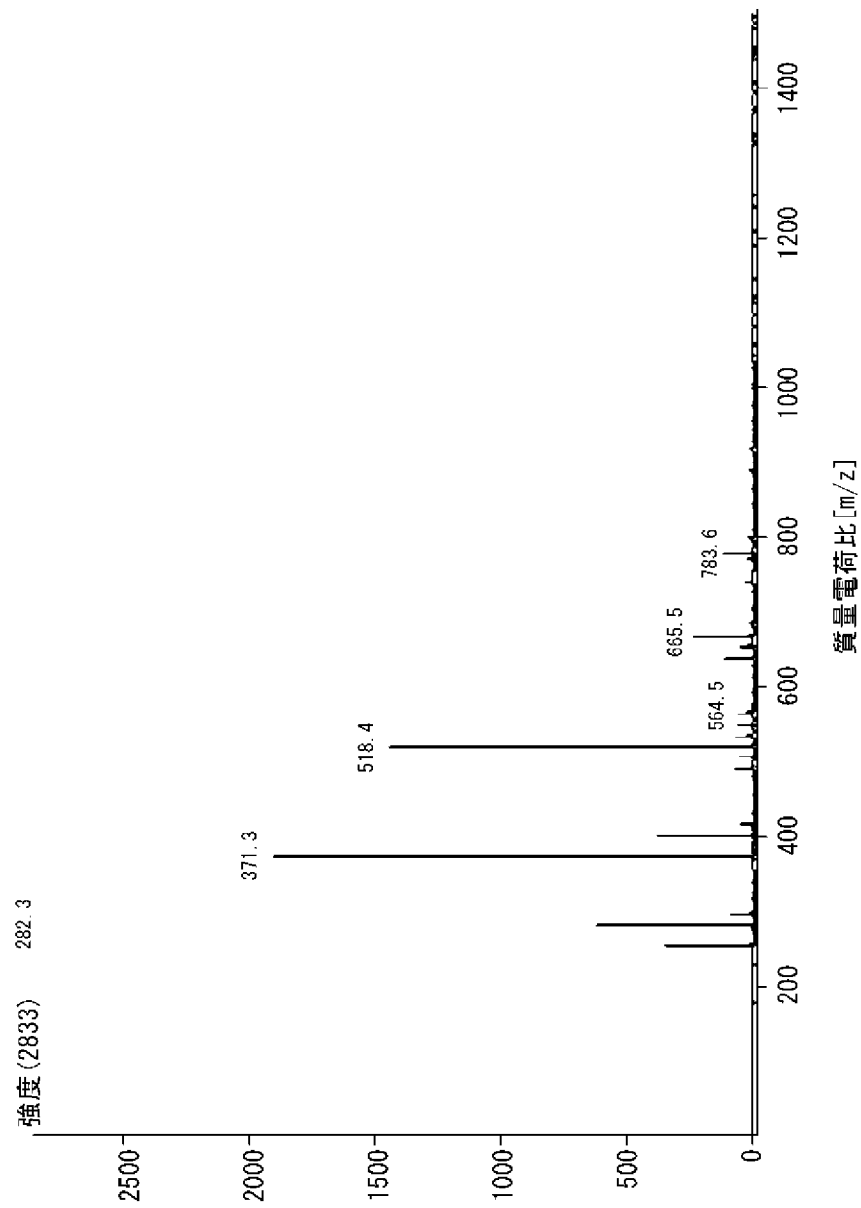
【圖 8】



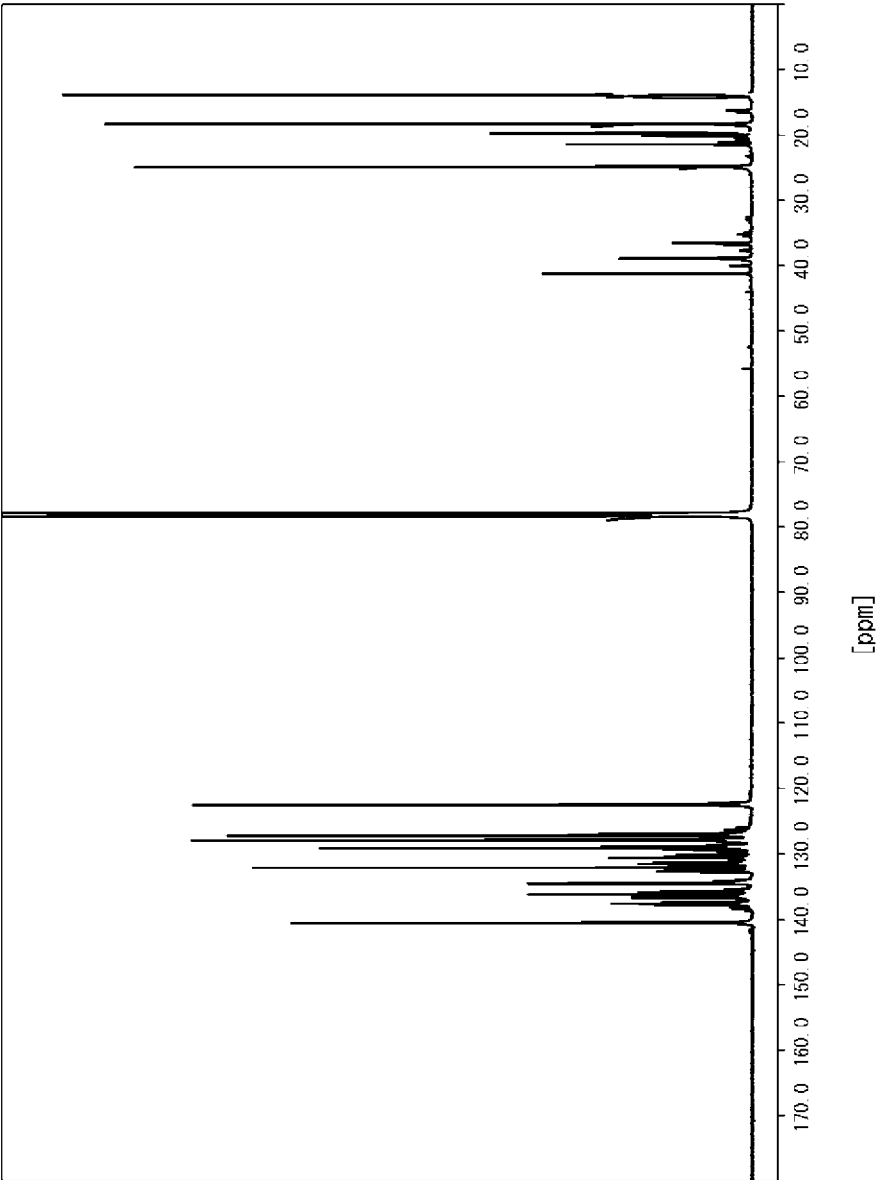
【圖 9】



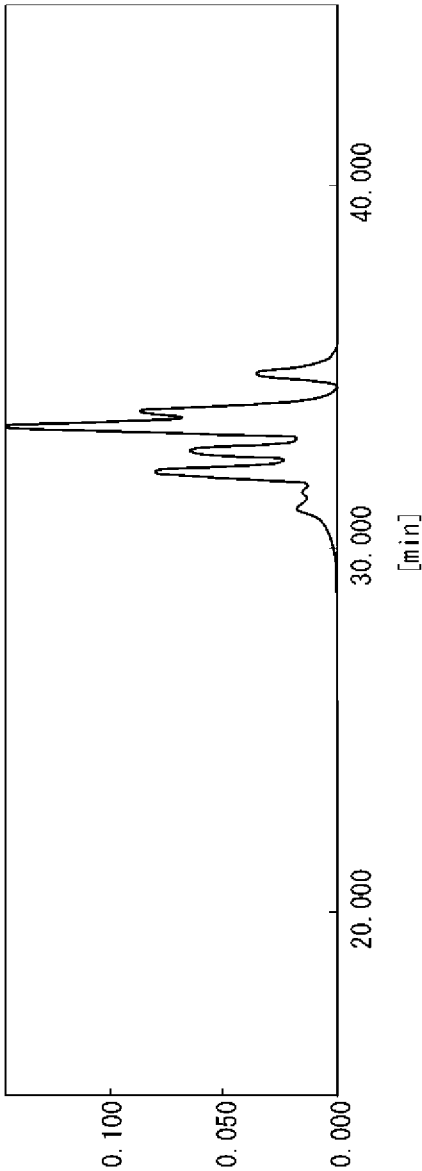
【 圖 10 】



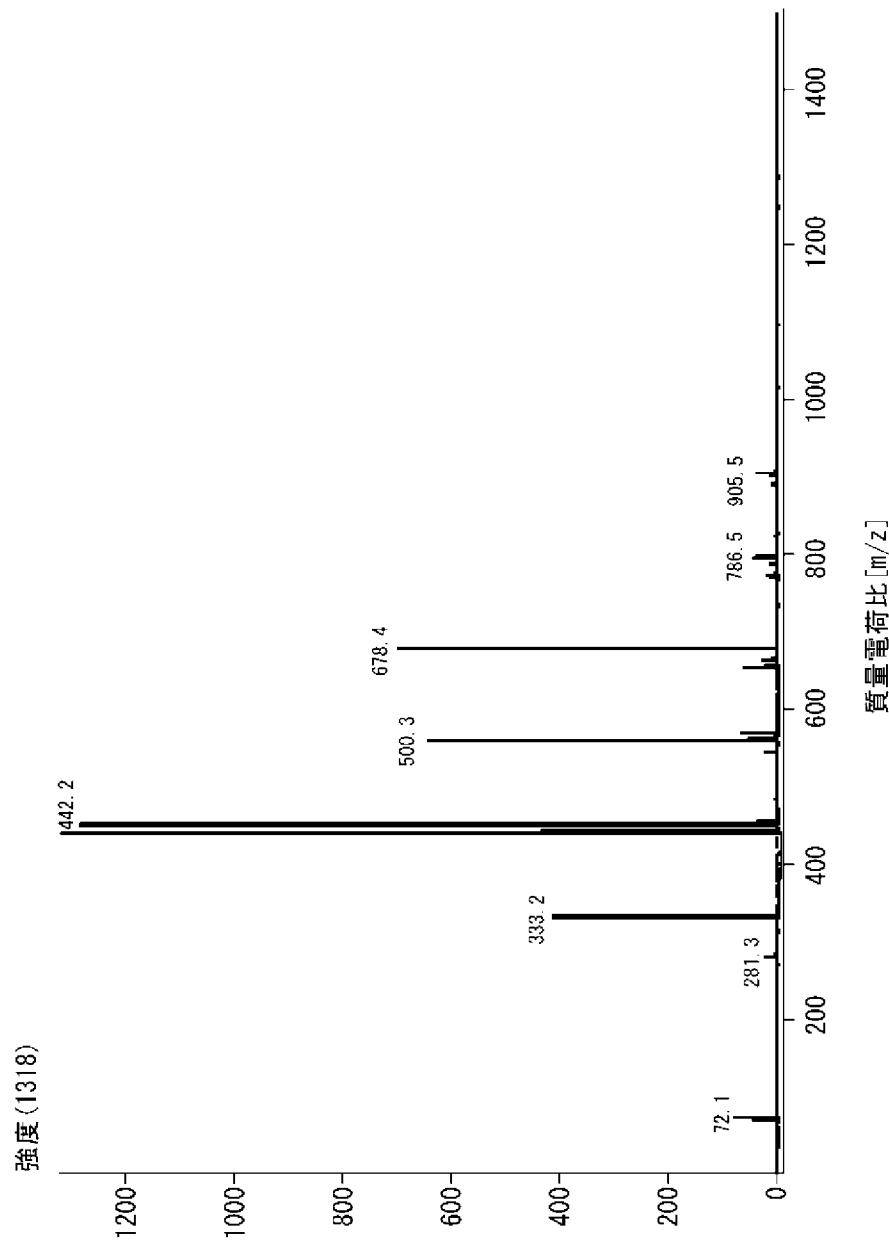
【圖 11】



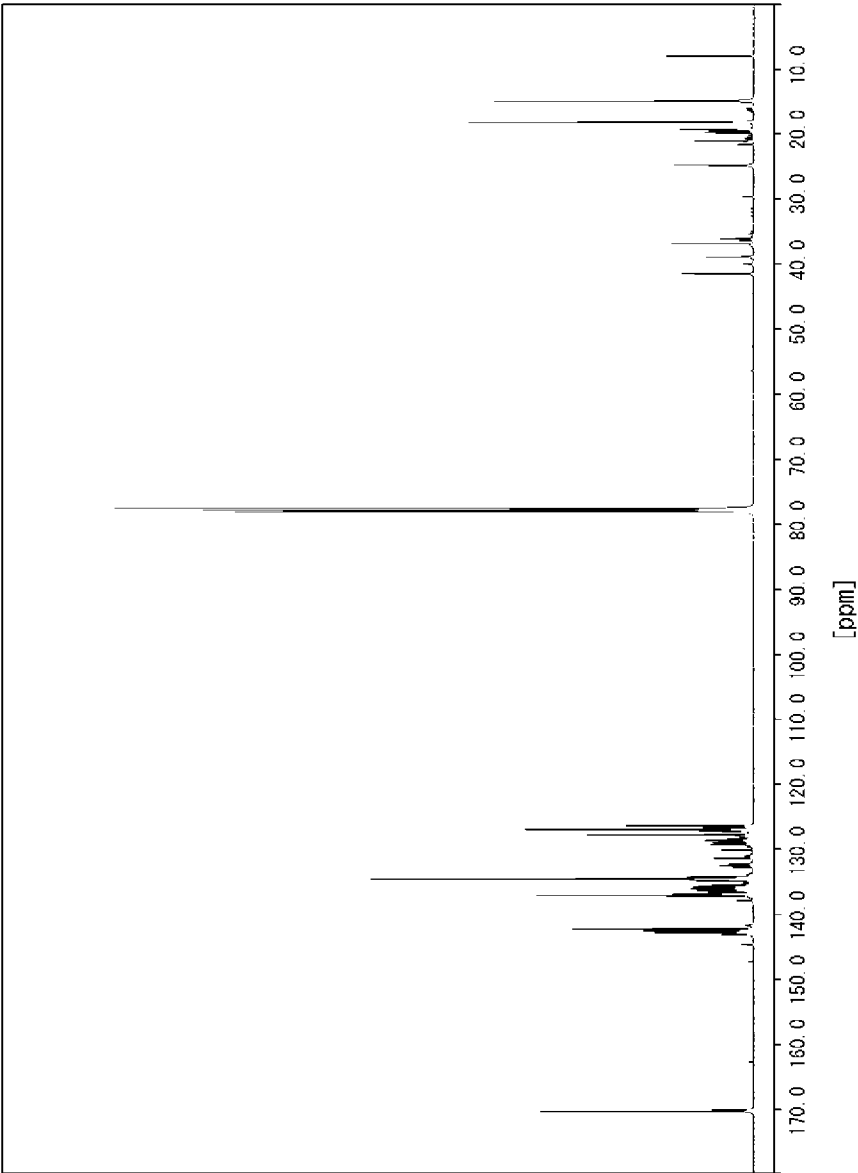
【 圖 12 】



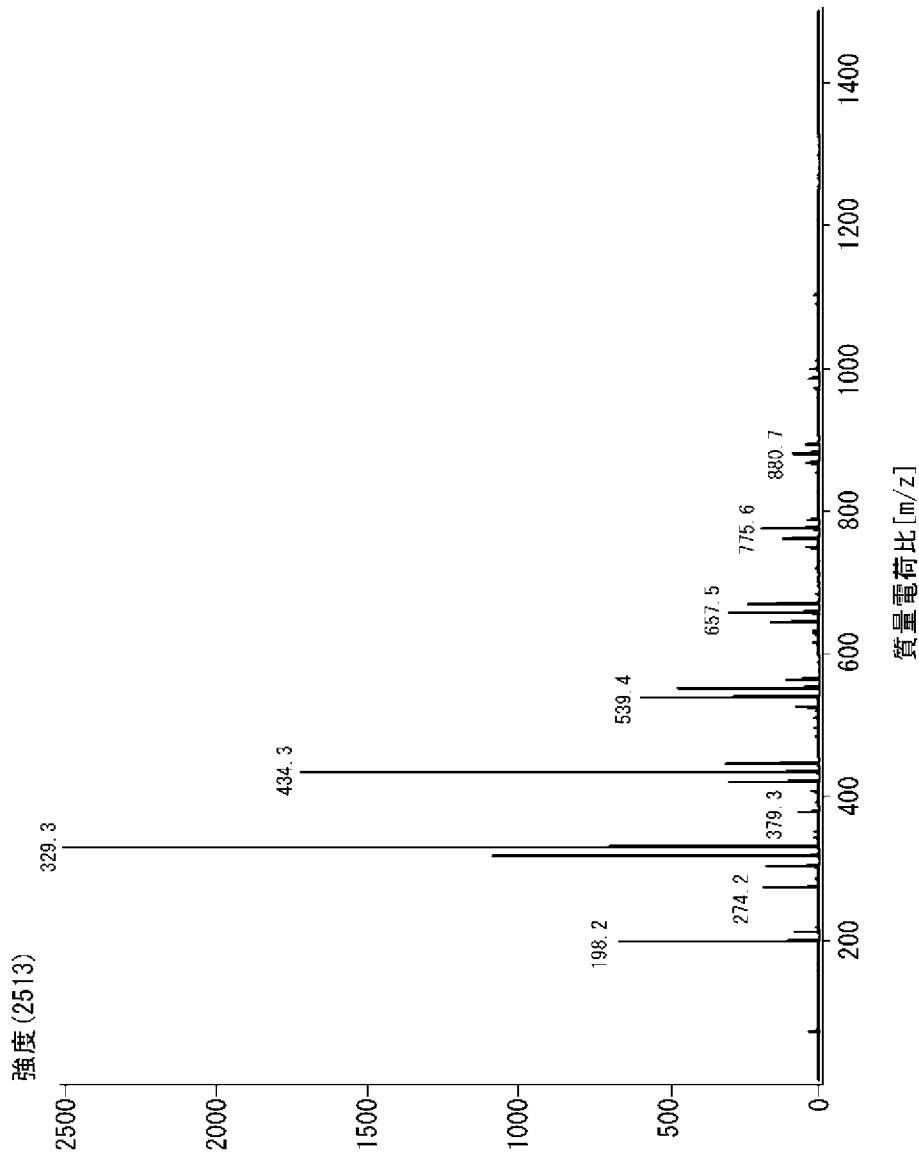
【圖 13】



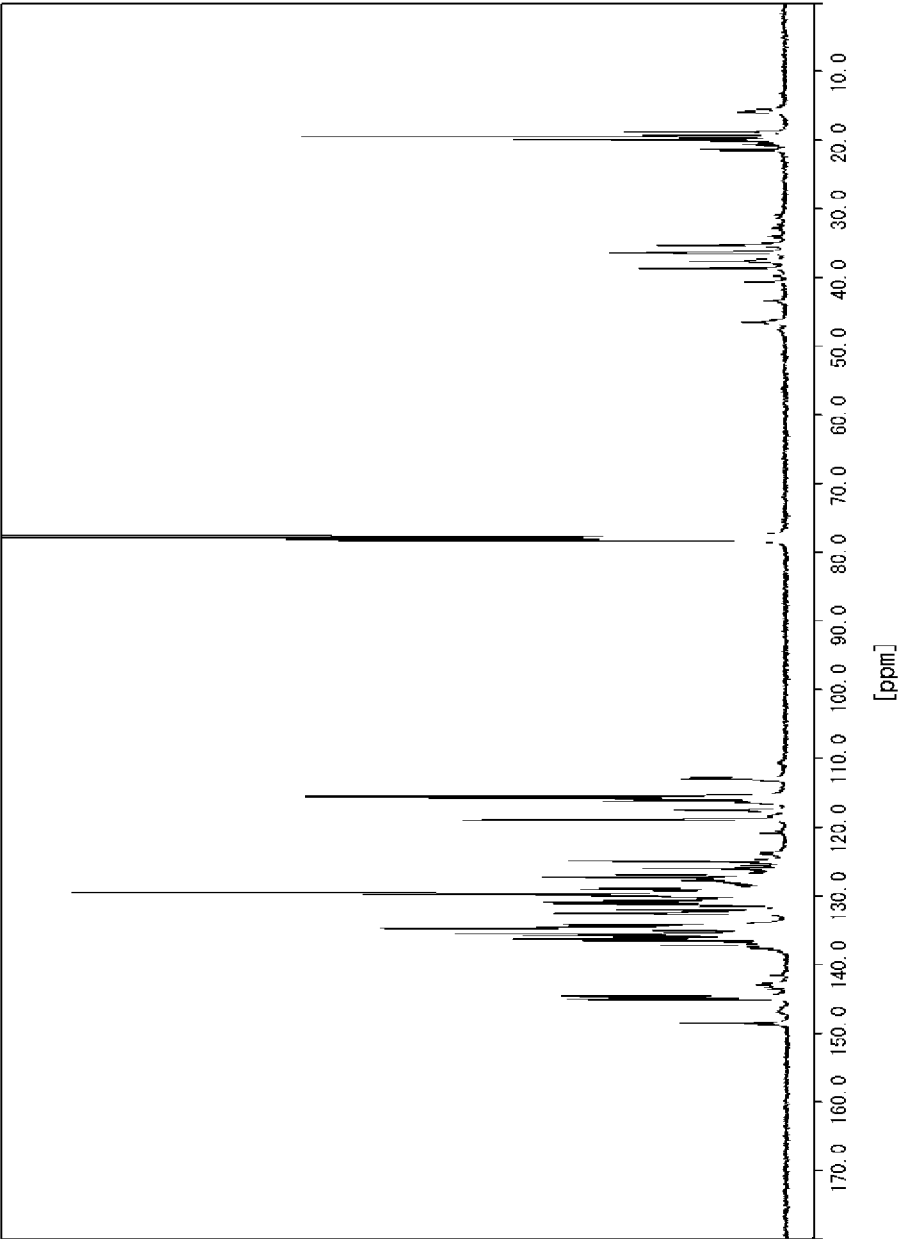
【圖 14】



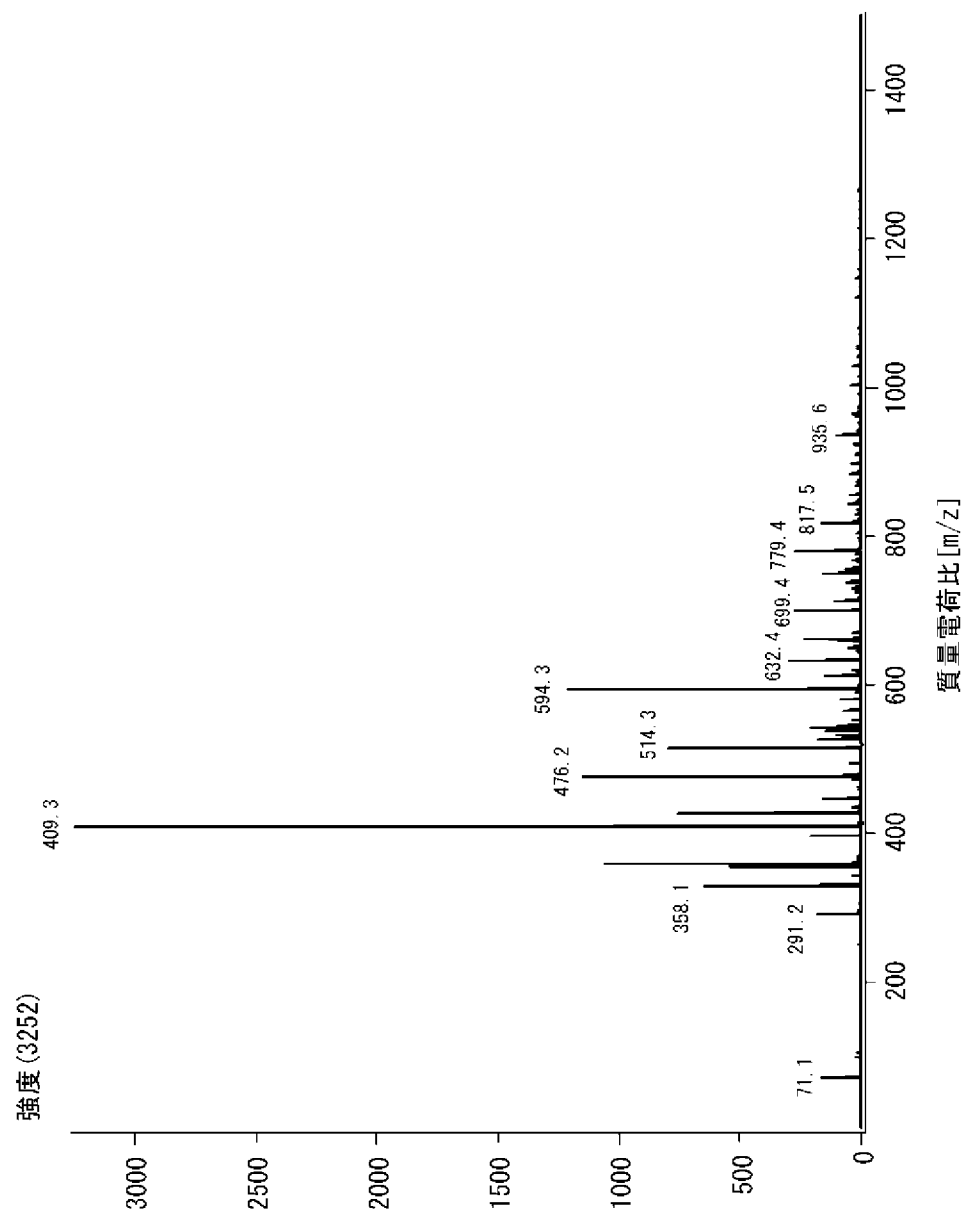
【 圖 15 】



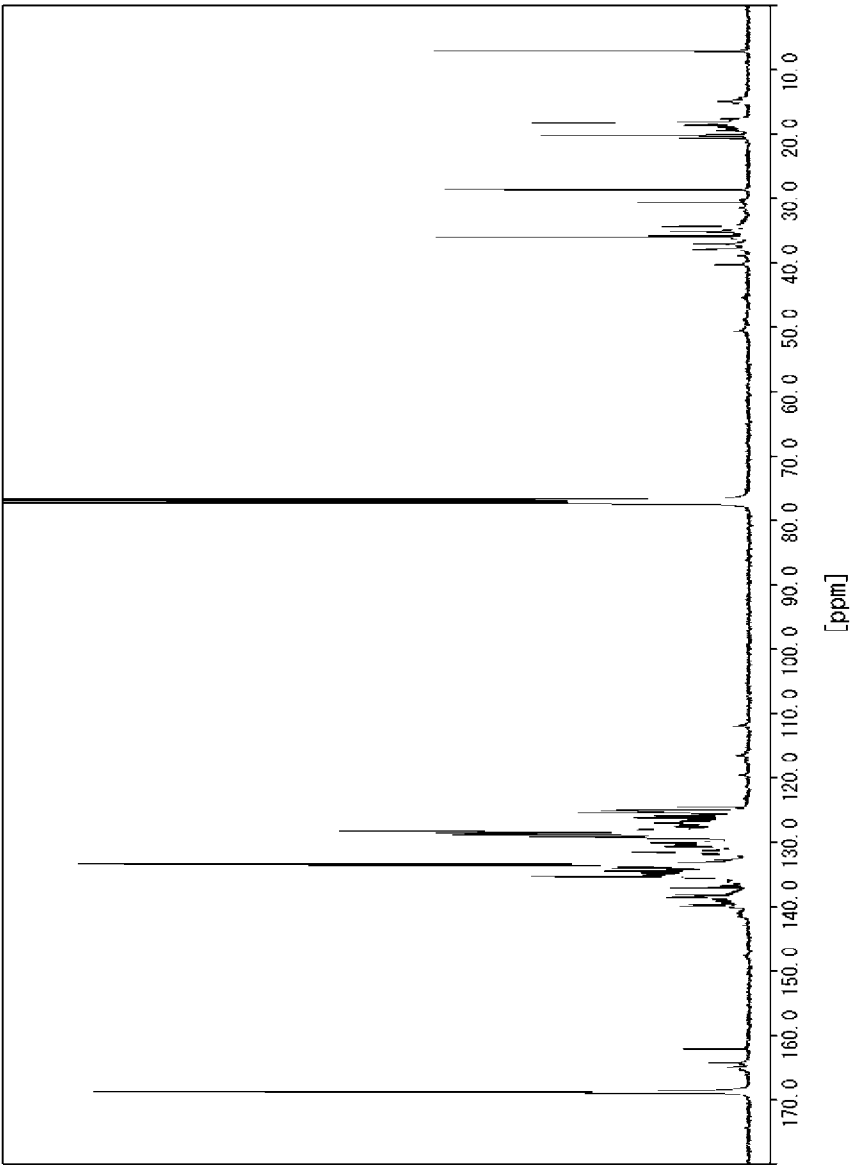
【圖 16】



【 圖 17 】



【圖 18】



【 圖 19 】