(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119013318 A
(43)申请公布日 2024.11.22

(21)申请号 202380034238.3
(22)申请日 2023.04.24
(30)优先权数据
2022-074066 2022.04.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/016058 2023.04.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/210562 JA 2023.11.02
(71)申请人 AGC株式会社
地址 日本
(72)发明人 桥本和美 臼田司 野村好廷 松并明日香
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 杨青 安翔
(51)Int.Cl.
C08F 30/08(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
C08F 299/00(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

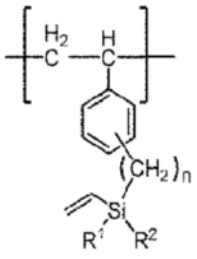
权利要求书2页 说明书30页 附图1页

(54)发明名称

固化性聚合物、固化性组合物、预浸料坯、层叠体、覆金属层叠板和布线基板

(57)摘要

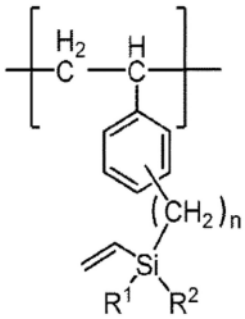
本公开提供一种固化性聚合物,所述固化性聚合物能够得到可有效降低高频条件下的介质损耗角正切(D_f)、且玻璃化转变温度(Tg)充分高的树脂。一种固化性聚合物,所述固化性聚合物为包含一种以上的由下式表示的结构单元(UX)、和一种以上的其它结构单元的共聚物。一种固化性聚合物,所述固化性聚合物为仅包含一种以上的由下式表示的结构单元(UX)作为结构单元的均聚物或共聚物,并且用于制造预浸料坯、覆金属层叠板或布线基板。在式(1)中,R^1和R^2各自独立地为氢原子、羟基或有机基团。苯环可以具有除上述以外的取代基。n为0以上的整数,



(1)

CN 119013318 A

1.一种固化性聚合物,其中,所述固化性聚合物为包含一种以上的由下式表示的结构单元(UX)和一种以上的其它结构单元的共聚物,

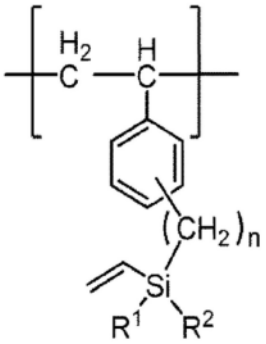


(在上式中,R^1和R^2各自独立地为氢原子、羟基或有机基团;苯环可以具有除上述以外的取代基;n为0以上的整数)。

2.如权利要求1所述的固化性聚合物,其中,所述固化性聚合物为包含一种以上的结构单元(UX)和一种以上的来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(UY)的共聚物。

3.如权利要求1或2所述的固化性聚合物,其中,相对于全部结构单元的总量100摩尔%,一种以上的结构单元(UX)的含量为1摩尔%~90摩尔%。

4.一种固化性聚合物,其中,所述固化性聚合物为仅包含一种以上的由下式表示的结构单元(UX)作为结构单元的均聚物或共聚物,并且用于制造预浸料坯、覆金属层叠板或布线基板,



(在上式中,R^1和R^2各自独立地为氢原子、羟基或有机基团;苯环可以具有除上述以外的取代基;n为0以上的整数)。

5.如权利要求1或4所述的固化性聚合物,其中,R^1和R^2各自独立地为碳原子数1~18的烷基、或可以具有取代基的苯基。

6.如权利要求1或4所述的固化性聚合物,其中,n为1~18。

7.一种固化性组合物,其中,所述固化性组合物包含权利要求1或4所述的固化性聚合物。

8.如权利要求7所述的固化性组合物,其中,所述固化性组合物还包含具有一个以上聚合性官能团的其它固化性化合物。

9.一种预浸料坯,其中,所述预浸料坯包含:纤维基材;和权利要求7所述的固化性组合物的半固化物或固化物。

10.一种层叠体,其中,所述层叠体包含:基材;和包含权利要求7所述的固化性组合物的固化性组合物层。

11.一种层叠体,所述层叠体包含:基材;和包含权利要求7所述的固化性组合物的半固化物或固化物的含(半)固化物层。

12.一种覆金属层叠板,其中,所述覆金属层叠板包含:金属箔;和包含权利要求7所述的固化性组合物的固化物的绝缘层。

13.一种布线基板,其中,所述布线基板包含:布线;和包含权利要求7所述的固化性组合物的固化物的绝缘层。

固化性聚合物、固化性组合物、预浸料坯、层叠体、覆金属层叠板和布线基板

技术领域

[0001] 本公开涉及固化性聚合物、固化性组合物、预浸料坯、层叠体、覆金属层叠板和布线基板。

背景技术

[0002] 本公开涉及固化性聚合物、固化性组合物、预浸料坯、层叠体、覆金属层叠板和布线基板。

背景技术

[0003] 在电气设备和电子设备等用途中,使用布线基板(也称为印刷布线板。)。布线基板例如能够如下制造。将纤维基材浸渍在包含固化性聚合物、和根据需要加入的阻燃剂和无机填充材料(也称为填料)等添加剂的固化性组合物中,并使固化性组合物(半)固化,从而制作预浸料坯。将一个以上的预浸料坯夹在一对金属箔之间,对所得到的第一临时层叠体进行加热加压,由此制作覆金属层叠板。使用位于该覆金属层叠板的最外表面的金属箔,形成布线等导体图案(也称为电路图案。)。最外表面的金属箔可以仅配置于第一临时层叠体的单面侧。

[0004] 进一步在所得到的布线基板上层叠一个以上预浸料坯,将所得物夹在一对金属箔之间,对所得到的第二临时层叠体进行加热加压,使用位于最外表面的金属箔形成布线等导体图案,由此能够制造多层布线基板(也称为多层印刷布线板。)。最外表面的金属箔可以仅配置于第二临时层叠体的单面侧。

[0005] 预浸料坯的加热加压物包含纤维基材、树脂和无机填充材料等,也被称为复合基材。在布线基板中,复合基材作为绝缘层发挥功能。

[0006] 预浸料坯中包含的树脂为固化性组合物的(半)固化物,复合基材中包含的树脂为固化性组合物的固化物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭60-90205号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 以往,作为用于制造布线基板的预浸料坯用途的固化性聚合物,广泛使用了在两末端具有聚合性官能团的改性聚苯醚(改性PPE)低聚物(参见后述式(PPE-o)。)。

[0012] 近年来,在移动用电子设备等用途中,通信的高速化和大容量化正在进行,信号的高频化不断发展。对于该用途中使用的布线基板,要求降低高频区域下的传输损耗。传输损耗主要有由金属箔的表面电阻导致的导体损耗和由复合基材的介质损耗角正切(D_f)导致的介电损耗。因此,对于上述用途中使用的布线基板的复合基材所包含的树脂,要求降低高

频区域下的介电损耗。通常介质损耗角正切(D_f)取决于频率,如果为相同的材料,则存在频率越高介质损耗角正切(D_f)越大的倾向。就复合基材所包含的树脂而言,高频条件下的介质损耗角正切(D_f)优选低。

[0013] 作为上述改性聚苯醚(改性PPE)低聚物的固化物的聚苯醚(PPE)树脂在10GHz下的介质损耗角正切(D_f)为约0.002～约0.003。

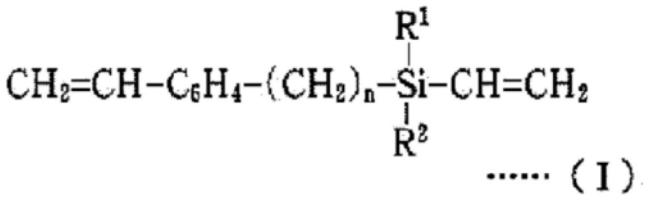
[0014] 可以设想,今后,通信的高速化和大容量化将日益发展,因此需要能够使复合基材所包含的树脂在高频条件下的介质损耗角正切(D_f)进一步降低的材料。

[0015] 布线基板有时在较高温的环境下使用。为了在该情况下也确保布线基板的可靠性,预浸料坯和复合基材所包含的树脂优选具有充分高的玻璃化转变温度(Tg)。

[0016] 本申请的发明人认为与主链上包含作为极性原子的氧原子的PPE树脂相比,主链上不包含极性原子的树脂能够进一步降低高频条件下的介质损耗角正切(D_f),并进行了材料开发。结果,发明了适合作为用于制造布线基板的预浸料坯用途、并且能够得到高频条件下的介质损耗角正切(D_f)更低的树脂的固化性聚合物。可知就使用包含该固化性聚合物的固化性组合物而得到的复合基材而言,可有效地降低高频条件下的介质损耗角正切(D_f),并且玻璃化转变温度(Tg)充分高,具有作为高频区域下使用的布线基板用途的良好特性。

[0017] 作为本公开的相关技术,可以列举专利文献1。

[0018] 在专利文献1中公开了由下式(I)表示的含有乙烯基甲硅烷基的苯乙烯化合物的均聚物的制造方法(权利要求1)。

[0019] 

$$CH_2=CH-C_6H_4-(CH_2)_n-\underset{\displaystyle R^2}{\overset{\displaystyle R^1}{Si}}-CH=CH_2 \quad \cdots\cdots (I)$$

[0020] (在式中,R^1、R^2为碳原子数1～4的烷基或苯基,n为0～3的数)

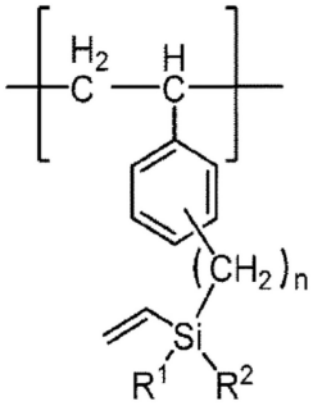
[0021] 在专利文献1中,没有记载预浸料坯、覆金属层叠板和布线基板的用途,也没有记载介电特性。在专利文献1中,没有记载由式(I)表示的含有乙烯基甲硅烷基的苯乙烯化合物的共聚物。

[0022] 本公开是鉴于上述情况而做出的,目的在于提供一种固化性聚合物和包含该固化性聚合物的固化性组合物,所述固化性聚合物能够得到可有效地降低高频条件下的介质损耗角正切(D_f)、并且玻璃化转变温度(Tg)充分高的树脂。

[0023] 用于解决问题的手段

[0024] 本公开提供以下的固化性聚合物、固化性组合物、预浸料坯、层叠体、覆金属层叠板和布线基板。

[0025] [1] 一种固化性聚合物,其中,所述固化性聚合物为包含一种以上的由下式表示的结构单元(UX)和一种以上的其它结构单元的共聚物,

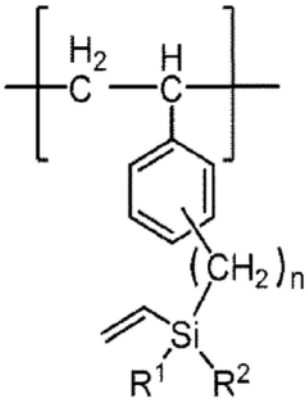
[0026] 

[0027] (在上式中,R^1和R^2各自独立地为氢原子、羟基或有机基团。苯环可以具有除上述以外的取代基。n为0以上的整数)。

[0028] [2] 如[1]所述的固化性聚合物,其中,所述固化性聚合物为包含一种以上的结构单元(UX)和一种以上的来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(UY)的共聚物。

[0029] [3] 如[1]或[2]所述的固化性聚合物,其中,相对于全部结构单元的总量100摩尔%,一种以上的结构单元(UX)的含量为1摩尔%~90摩尔%。

[0030] [4] 一种固化性聚合物,其中,所述固化性聚合物为仅包含一种以上的由下式表示的结构单元(UX)作为结构单元的均聚物或共聚物,并且用于制造预浸料坯、覆金属层叠板或布线基板,

[0031] 

[0032] (在上式中,R^1和R^2各自独立地为氢原子、羟基或有机基团。苯环可以具有除上述以外的取代基。n为0以上的整数)。

[0033] [5] 如[1]或[4]所述的固化性聚合物,其中,R^1和R^2各自独立地为碳原子数1~18的烷基、或可以具有取代基的苯基。

[0034] [6] 如[1]或[4]所述的固化性聚合物,其中,n为1~18。

[0035] [7] 一种固化性组合物,其中,所述固化性组合物包含[1]或[4]所述的固化性聚合物。

[0036] [8] 如[7]所述的固化性组合物,其中,所述固化性组合物还包含具有一个以上聚合性官能团的其它固化性化合物。

[0037] [9] 一种预浸料坯,其中,所述预浸料坯包含:纤维基材;和[7]所述的固化性组合物的半固化物或固化物。

[0038] [10] 一种层叠体,其中,所述层叠体包含:基材;和包含[7]所述的固化性组合物

的固化性组合物层。

[0039] [11] 一种层叠体,所述层叠体包含:基材;和包含[7]所述的固化性组合物的半固化物或固化物的含(半)固化物层。

[0040] [12] 一种覆金属层叠板,其中,所述覆金属层叠板包含:金属箔;和包含[7]所述的固化性组合物的固化物的绝缘层。

[0041] [13] 一种布线基板,其中,所述布线基板包含:布线;和包含[7]所述的固化性组合物的固化物的绝缘层。

[0042] 发明的效果

[0043] 根据本公开,能够提供一种固化性聚合物和包含该固化性聚合物的固化性组合物,所述固化性聚合物能够得到可有效降低高频条件下的介质损耗角正切(D_f)、并且玻璃化转变温度(Tg)充分高的树脂。

附图说明

[0044] 图1为本发明涉及的第1实施方式的覆金属层叠板的示意剖视图。

[0045] 图2为本发明涉及的第2实施方式的覆金属层叠板的示意剖视图。

[0046] 图3为本发明涉及的一实施方式的布线基板的示意剖视图。

具体实施方式

[0047] 在本说明书中,(半)固化为半固化和固化的总称。

[0048] 在本说明书中,只要没有特别分开记载,“布线基板”包含多层布线基板。

[0049] 在本说明书中,只要没有特别说明,“聚合物”包括均聚物和共聚物。

[0050] 在本说明书中,只要没有特别说明,“碳原子数为3以上的烷基”可以为直链状,也可以为支链状。

[0051] 在本说明书中,只要没有特别说明,存在异构体的化合物包括所有异构体。

[0052] 在本说明书中,只要没有特别说明,“重均分子量(Mw)”为利用凝胶渗透色谱(GPC)法求出的按标准聚苯乙烯换算的重均分子量,“数均分子量(Mn)”为利用凝胶渗透色谱(GPC)法求出的按聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0053] 在本说明书中,化学式中,Me表示甲基,Et表示乙基,Ph表示苯基。

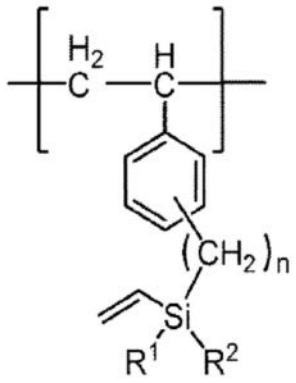
[0054] 在本说明书中,“高频区域”定义为频率1GHz以上的区域。

[0055] 在本说明书中,只要没有特别说明,表示数值范围的“~”以包含记载于其前后的数值作为下限值和上限值的含义使用。

[0056] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0057] [固化性聚合物]

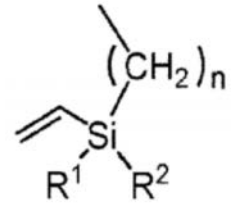
[0058] 本公开的第一固化性聚合物为包含一种以上的由下式表示的结构单元(UX)、和一种以上的其它结构单元的共聚物。

[0059] 

(UX)

[0060] 上式也称为式(UX)。

[0061] 在式(UX)中,R^1和R^2各自独立地为氢原子、羟基或有机基团。有机基团优选不包含氧原子等极性原子。苯环可以具有除由下式表示的取代基(SX)以外的取代基。n为0以上的整数。

[0062] 

(SX)

[0063] 从提高本公开的第一固化性聚合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)的观点考虑,作为其它结构单元,优选来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(UY)。

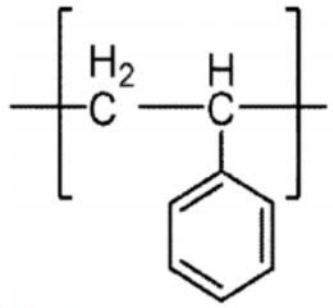
[0064] 单乙烯基芳香族化合物是包含在芳香环上连接有一个聚合性乙烯基的结构的化合物。聚合性乙烯基可以为芳香环的取代基,也可以为与芳香环稠合的环戊二烯环中包含的乙烯基。

[0065] 例如可以列举:苯乙烯和乙烯基萘;甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、和叔丁基苯乙烯等环上烷基取代苯乙烯;环上烷基取代乙烯基萘;其它环上烷基取代芳香族乙烯基化合物;二甲基苯乙烯等环上二烷基取代苯乙烯;其它环上二烷基取代芳香族乙烯基化合物;α-甲基苯乙烯等α-烷基取代苯乙烯;其它α-烷基取代芳香族乙烯基化合物;β-甲基苯乙烯等β-烷基取代苯乙烯;其它β-烷基取代芳香族乙烯基化合物;茚、苊烯;它们的取代物和改性物等衍生物;等。

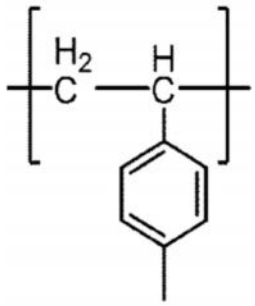
[0066] 在单乙烯基芳香族化合物具有结构异构体的情况下,可以使用邻位体、间位体、对位体中的任意一种。

[0067] 作为结构单元(UY),可以列举由下式(UY-1)~(UY-5)表示的结构单元。

[0068]

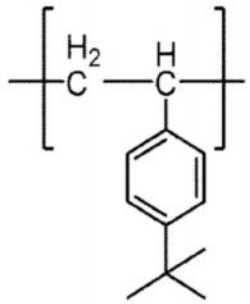


(UY-1)

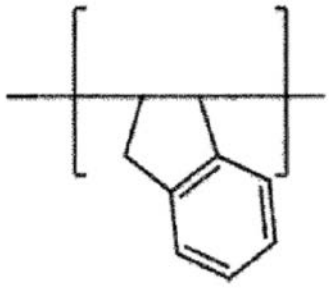


(UY-2)

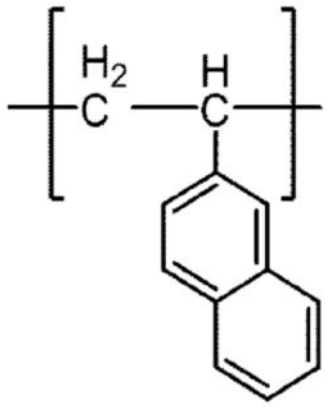
[0069]



(UY-3)



(UY-4)

[0070] 

(UY-5)

[0071] 本公开的第一固化性聚合物作为化合物是新颖的,能够用于任意的用途,适合于固化性组合物、预浸料坯、层叠体、覆金属层叠板和布线基板等。

[0072] 本申请的发明人进行了研究,结果可知,通过使用本公开的第一固化性聚合物,能够有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(Df)。

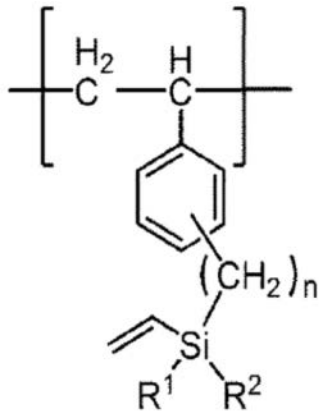
[0073] 在本公开的第一固化性聚合物中,相对于全部结构单元的合计量100摩尔%,一种以上的结构单元(UX)的含量没有特别限制。本申请的发明人进行了研究,结果可知,在将除结构单元(UX)的含量以外的条件设定为共同条件来进行比较的情况下,存在当结构单元(UX)的含量增多时,固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(D_f)变高的倾向。

[0074] 与仅包含一种以上的结构单元(UX)作为结构单元的均聚物或共聚物相比,包含一种以上的结构单元(UX)和一种以上的其它结构单元(优选为来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(UY))的共聚物具有更能够有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(D_f)的倾向。

[0075] 本公开的固化性聚合物优选为包含一种以上的结构单元(UX)和一种以上的来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(UY)的共聚物,因为能够有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(Df)。

[0076] 在本公开的第一固化性聚合物中,相对于全部结构单元的合计量100摩尔%,一种以上的结构单元(UX)的含量优选为1摩尔%~90摩尔%,更优选为5摩尔%~80摩尔%,特别优选为5摩尔%~70摩尔%,最优选为10摩尔%~50摩尔%,因为能够有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(Df)。

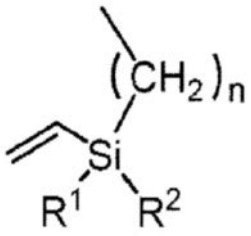
[0077] 本公开的第二固化性聚合物为仅包含一种以上的由下式表示的结构单元(UX)作为结构单元的均聚物或共聚物,并且用于制造预浸料坯、覆金属层叠板或布线基板。

[0078] 

(UX)

[0079] 与本公开的第一固化性聚合物同样地,上式也称为式(UX)。

[0080] 在式(UX)中,R^1和R^2各自独立地为氢原子、羟基或有机基团。有机基团优选不包含氧原子等极性原子。苯环可以具有除由下式表示的取代基(SX)以外的取代基。n为0以上的整数。

[0081] 

(SX)

[0082] 本申请的发明人进行了研究,结果可知,通过使用本公开的第二固化性聚合物,能够有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(Df)。

[0083] 在本公开的第一固化性聚合物、第二固化性聚合物所包含的结构单元(UX)中,R^1和R^2优选各自独立地为可具有取代基的烷基、或者可具有取代基的苯基。

[0084] R^1和R^2优选不包含氧原子等极性原子,因为能够更有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(D_f)。

[0085] 在R^1和/或R^2为烷基的情况下,烷基可以为直链状也可以为支链状,优选为直链状。

[0086] 在R^1和/或R^2为烷基的情况下,从原料单体的合成容易性等观点考虑,烷基的碳原子数优选为1~18,更优选为1~12,特别优选为1~8。

[0087] 在R^1和/或R^2为可具有取代基的苯基的情况下,具有能够更有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(D_f)的倾向。认为其原因在于:在R^1和/或R^2为可具有取代基的苯基的情况下,即使施加电位,也可有效地抑制将固化性聚合物(半)固化而得到的聚合物的分子运动。

[0088] 但是,在R^1和/或R^2为可具有取代基的苯基的情况下,将固化性聚合物单独固化的情况下得到的树脂硬且脆,有时作为预浸料坯、覆金属层叠板或布线基板用途不实用。在该情况下,通过并用合适的其它固化性化合物,能够将得到的树脂的脆度改善为作为预浸料坯、覆金属层叠板或布线基板用途实用的水平。

[0089] 在本公开的第一固化性聚合物、第二固化性聚合物所包含的结构单元(UX)中,作

为苯环上的取代基(SX)的取代位置,有邻位、间位和对位,可以为任意一个。从原料单体的合成容易性和本公开的第一固化性聚合物、第二固化性聚合物的合成容易性等观点考虑,上述取代位置优选为对位。

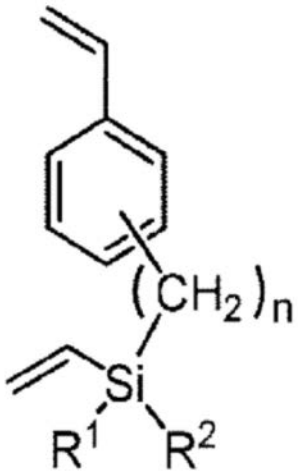
[0090] 结构单元(UX)中的苯环可以具有除上述取代基(SX)以外的其它取代基。作为苯环可具有的其它取代基,例如可以列举:碳原子数1~18的烷基和芳基,从原料获得性的观点考虑,优选为甲基、乙基、丙基、丁基、已基、辛基、苯基和甲苯基。式(UX)中的苯环优选不具有除上述取代基(SX)以外的取代基。

[0091] 在结构单元(UX)中,n为0以上的整数,优选为1~18,更优选为1~12,特别优选为1~8,最优选为1~3。

[0092] 本公开的第一固化性聚合物、第二固化性聚合物既可以为热固性,也可以为活性能量射线固化性。活性能量射线固化性聚合物为通过紫外线和电子束等活性能量射线的照射而固化的聚合物。在覆金属层叠板和布线基板等用途中,优选热固性。

[0093] 就包含一种以上的结构单元(UX)和一种以上的其它结构单元的本公开的第一固化性聚合物而言,能够通过使由下式表示的一种以上的单体(MX)、和能够与其共聚的一种以上的其它单体(优选为一种以上的单乙烯基芳香族化合物)共聚而制造。换言之,本公开的第一固化性聚合物为一种以上的单体(MX)、和能够与其共聚的一种以上的其它单体(优选为包含一种以上的单乙烯基芳香族化合物的一种以上的其它单体)的共聚物。

[0094] 仅包含一种以上的结构单元(UX)作为结构单元的本公开的第二固化性聚合物能够通过将由下式表示的一种以上的单体(MX)进行均聚或共聚而制造。换言之,本公开的第二固化性聚合物为一种以上的单体(MX)的均聚物或共聚物。

[0095] 

(MX)

[0096] 上式也称为式(MX)。

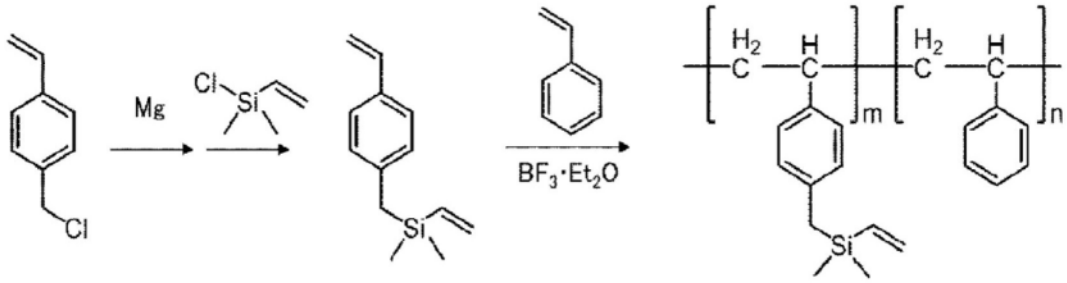
[0097] 在式(MX)中,R^1和R^2各自独立地为氢原子、羟基或有机基团。有机基团优选不包含氧原子等极性原子。苯环可以具有除上述以外的取代基。n为0以上的整数。优选的R^1、优选的R^2、和优选的n与式(UX)相同。

[0098] 作为聚合方法,优选链聚合等。作为链聚合,可以列举阳离子聚合、阴离子聚合和自由基聚合等,优选阳离子聚合等。

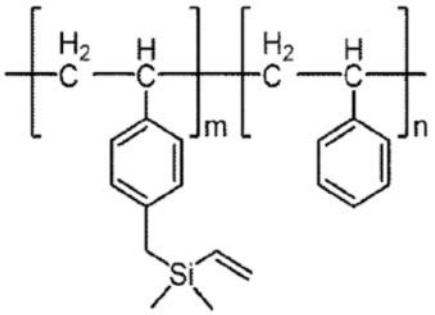
[0099] 单体(MX)可以将氯甲基苯乙烯(CMS)等氯烷基苯乙烯作为起始原料,利用已知方

法合成。单体(MX)优选为将氯甲基苯乙烯(CMS)作为起始原料而得到的CMS改性体。

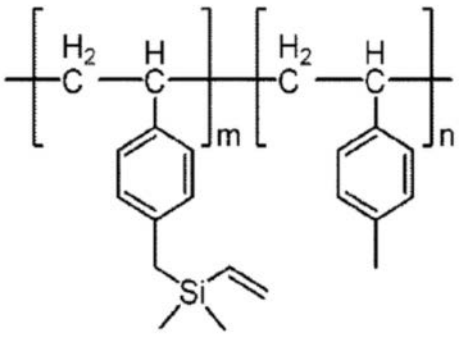
[0100] 以下,示出以氯甲基苯乙烯(CMS)作为起始原料的、单体(MX)的合成的反应路线和使用了所得到的单体(MX)的聚合的反应路线的一例。在该例子中,在单体(MX)中,苯环上的取代基(SX)的取代位置为对位,n=1。在该例子中,示出了所得到的单体与作为单乙烯基芳香族化合物的苯乙烯的共聚。

[0101] 

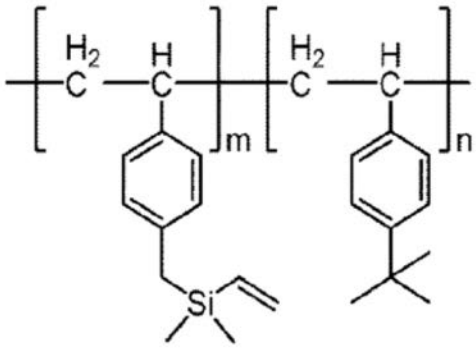
[0102] 作为本公开的第一固化性聚合物,可以列举由下式(MC-11)~(MC-20)表示的共聚物。共聚物中的结构单元的排列可以为交替排列、嵌段排列、和无规排列中的任意一种。



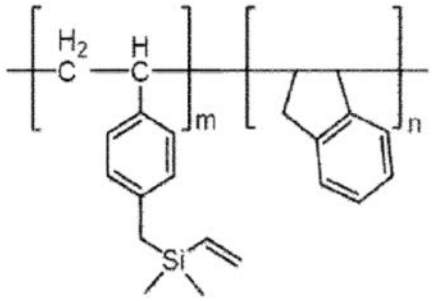
(MC-11)

[0103] 

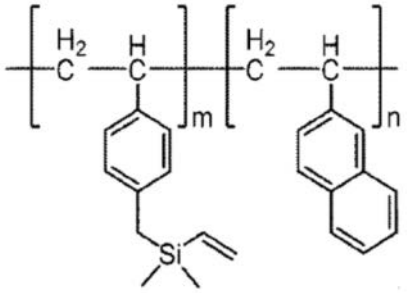
(MC-12)



[0104] (MC-13)

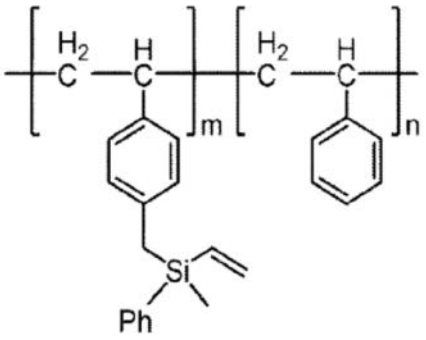


(MC-14)

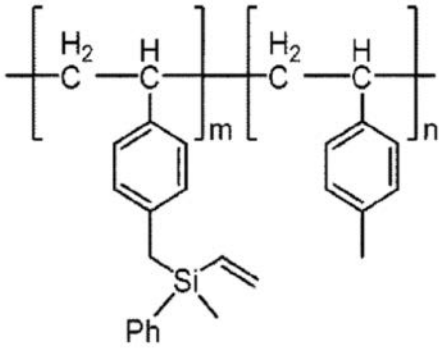


(MC-15)

[0105]

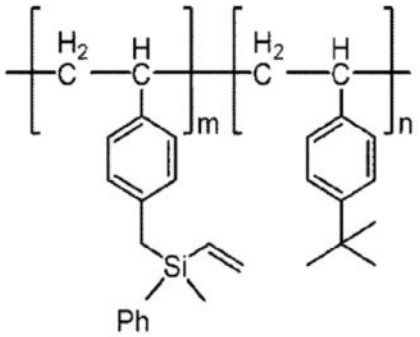


(MC-16)

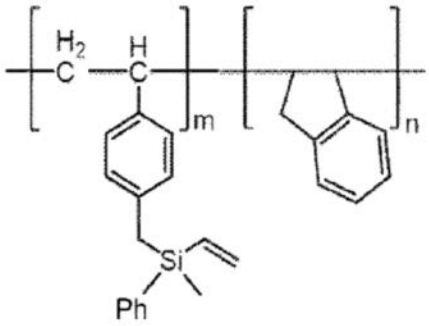


(MC-17)

[0106]

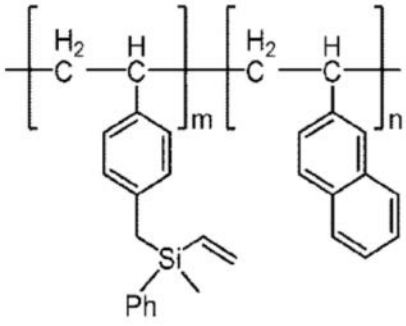


(MC-18)



(MC-19)

[0107]



(MC-20)

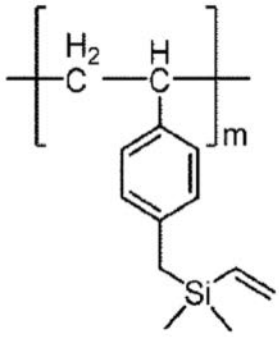
[0108] 式(MC-11)～(MC-20)中的m、n表示各结构单元的摩尔数,m＞0、n＞0。这些式中的n与式(MX)、(SX)中的n无关。

[0109] 将m与n的合计摩尔数设为100摩尔%时,m的摩尔分数优选为1摩尔%～90摩尔%,更优选为5摩尔%～80摩尔%,n的摩尔分数优选为10摩尔%～99摩尔%,更优选为20摩尔%～95摩尔%。

[0110] 在由式(MC-11)～(MC-20)表示的共聚物中,作为Si与苯环的键合基团的亚烷基的碳原子数n为1。作为本公开的第一固化性聚合物,还可以列举在由式(MC-11)～(MC-20)表示的共聚物中,将作为Si与苯环的键合基团的亚烷基的碳原子数n变更为除1以外的0以上的整数(例如,0、2和3等)的共聚物。关于作为Si与苯环的键合基团的亚烷基的碳原子数n为除1以外的0以上的整数的共聚物的具体例,可以列举后述[实施例]一项的共聚物(P24)、(P25)。

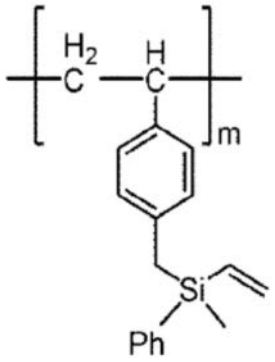
[0111] 作为本公开的第二固化性聚合物,可以列举由下式(MC-21)和(MC-22)表示的均聚物。

[0112]



(MC-21)

[0113]



(MC-22)

[0114] 式(MC-21)和(MC-22)中的m表示结构单元的摩尔数,m＞0。m优选为5～250,更优选为10～200。需要说明的是,这些式中的m与式(MX)、(SX)中的m无关。

[0115] 在由式(MC-21)和(MC-22)表示的共聚物中,作为Si与苯环的键合基团的亚烷基的碳原子数n为1。作为本公开的第二固化性聚合物,还可以列举在由式(MC-21)和(MC-22)表示的共聚物中,将作为Si与苯环的键合基团的亚烷基的碳原子数n变更为除1以外的0以上的整数(例如,0、2和3等)的均聚物。

[0116] 作为其它的本公开的第二固化性聚合物,可以列举具有将上式(MC-21)与上式(MC-22)组合而得到的结构的共聚物。在该共聚物中,作为Si与苯环的键合基团的亚烷基的碳原子数n也能够变更为除1以外的0以上的整数(例如,0、2和3等)。

[0117] 本公开的第一固化性聚合物、第二固化性聚合物的分子量没有特别限制。数均分子量(Mn)优选为1000～30000,更优选为5000～17000。重均分子量(Mw)优选为5000～100000,更优选为10000～90000。

[0118] 本公开的第一固化性聚合物、第二固化性聚合物与在两末端具有聚合性官能团的改性聚苯醚(改性PPE)低聚物等不同,能够为主链不包含极性原子的结构。

[0119] 本公开的第一固化性聚合物、第二固化性聚合物能够为不包含极性原子、或极性原子少的结构。本公开的第一固化性聚合物、第二固化性聚合物优选不包含极性原子。

[0120] 通过使用不包含极性原子或极性原子少的本公开的第一固化性聚合物或者本公开的第二固化性聚合物，能够得到有效地降低了高频条件下的介质损耗角正切(D_f)的树脂。

[0121] [固化性组合物]

[0122] 以下，将上述的本公开的第一固化性聚合物和上述的本公开的第二固化性聚合物总称并简称为“本公开的固化性聚合物”。

[0123] 本公开的固化性组合物包含一种以上的本公开的固化性聚合物。

[0124] 本公开的固化性组合物根据需要可以包含一种以上的具有一个以上聚合性官能团的其它固化性化合物。

[0125] 就本公开的固化性聚合物而言，根据分子结构，单独固化的情况下得到的树脂硬且脆，有时作为预浸料坯、覆金属层叠板或布线基板用途不实用。在该情况下，通过并用合适的其它固化性化合物，能够将得到的树脂的脆度改善为作为预浸料坯、覆金属层叠板或布线基板用途实用的水平。

[0126] 通过将本公开的固化性聚合物与合适的其它固化性化合物并用，有时能够提高固化性组合物的(半)固化物的玻璃化转变温度(Tg)。

[0127] 本公开的固化性组合物根据需要可以进一步包含一种以上的任选成分。

[0128] 本公开的固化性组合物既可以为热固性，也可以为活性能量射线固化性。在覆金属层叠板和布线基板等用途中，优选热固性。

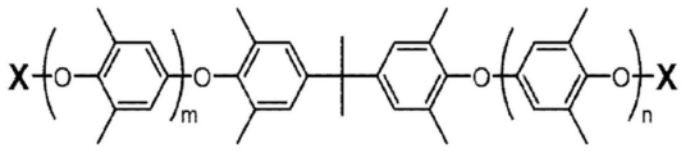
[0129] 其它固化性化合物既可以为具有一个以上聚合性官能团的单官能化合物，也可以为具有两个以上聚合性官能团的多官能化合物。

[0130] 作为聚合性官能团，例如可以列举：具有聚合性碳-碳不饱和键的基团、环氧基、异氰酸酯基、羟基、巯基、氨基、脲基、羧基、磺酸基、酰氯基和氯原子等。作为具有聚合性碳-碳不饱和键的基团，例如可以列举：乙烯基、烯丙基、二烯基、(甲基)丙烯酰氧基和(甲基)丙烯酰基氨基等。

[0131] 作为其它固化性化合物，例如在单独固化的情况下，可以列举成为下述树脂的固化性化合物，所述树脂为聚苯醚树脂(PPE)、双马来酰亚胺树脂、环氧树脂、含氟树脂、聚酰亚胺树脂、烯烃类树脂、聚酯树脂、聚苯乙烯树脂、烃类弹性体、苯并噁嗪树脂、活性酯树脂、氰酸酯树脂、丁二烯树脂、氢化或未氢化苯乙烯丁二烯树脂、乙烯基类树脂、环烯烃聚合物、芳香族聚合物、和二乙烯基芳香族聚合物等。

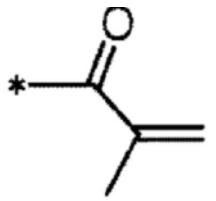
[0132] 作为其它固化性化合物的形态，可以列举单体、低聚物和预聚物等。

[0133] 作为其它固化性化合物，例如可以列举：由下式(PPE-o)表示的在两末端具有聚合性官能团的改性聚苯醚(改性PPE)低聚物等。

[0134]  (PPE-o)

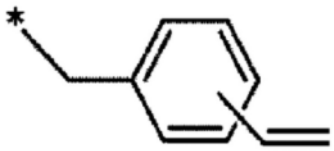
[0135] 式(PPE-o)中的m、n与式(MX)、(SX)、(MC-11)～(MC-22)中的m、n无关。

[0136] 式(PPE-o)的两端的X各自独立地为由下式(x1)或下式(x2)表示的基团。在这些式中,“*”表示与氧原子的连接键。



(x1)

[0137]



(x2)

[0138] 在式(PPE-o)中,m优选为1～20,更优选为3～15,n优选为1～20,更优选为3～15。

[0139] 改性聚苯醚(改性PPE)低聚物的数均分子量(Mn)没有特别限制,优选为1000～5000,更优选为1000～4000。

[0140] 在将本公开的固化性聚合物与改性聚苯醚(改性PPE)低聚物等主链包含极性原子的其它固化性化合物作为固化性化合物并用的情况下,与仅使用改性PPE低聚物等包含大量极性原子的固化性化合物作为固化性化合物的情况相比,能够降低固化性组合物的(半)固化物所包含的极性原子的量。结果,能够有效地降低固化性组合物的(半)固化物的介质损耗角正切(D_f)。

[0141] 由于能够有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(Df),在本公开的固化性组合物中,相对于一种以上的本公开的固化性聚合物与一种以上的其它固化性化合物的总量100质量份,一种以上的本公开的固化性聚合物的含量优选为20质量份～100质量份,更优选为30质量份～100质量份,特别优选为50质量份～100质量份,最优选为70质量份～100质量份。

[0142] 固化性组合物优选包含一种以上的聚合引发剂。作为聚合引发剂,可以使用有机过氧化物、偶氮类化合物、其它已知的聚合引发剂和它们的组合。作为具体例,可以列举:过氧化二异丙苯、过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、二叔丁基过氧化物、过氧化叔丁基异丙苯、α,α'-二(叔丁基过氧基)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、过氧化间苯二甲酸二叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-双(叔丁基过氧基)辛烷、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化苯甲酰)己烷、二(三甲基甲硅烷基)过氧化物、三甲基甲硅烷基三苯基甲硅烷基过氧化物和偶氮二异丁腈等。

[0143] 固化性组合物根据需要可以包含一种以上的添加剂。作为添加剂,可以列举无机填充材料(也称为填料。)、增容剂和阻燃剂等。

[0144] 作为无机填充材料,例如可以列举:球形二氧化硅等二氧化硅、氧化铝、氧化钛和云母等金属氧化物;氢氧化铝和氢氧化镁等金属氢氧化物;滑石;硼酸铝;硫酸钡;碳酸钙等。这些可以使用一种以上。其中,从低热膨胀性的观点考虑,优选二氧化硅、云母和滑石等,更优选球形二氧化硅。

[0145] 无机填充材料可以为利用环氧硅烷型、乙烯基硅烷型、甲基丙烯酸硅烷型、或氨基

硅烷型的硅烷偶联剂进行表面处理后的材料。利用硅烷偶联剂进行的表面处理的时机没有特别限制。既可以预先准备利用硅烷偶联剂进行了表面处理的无机填充材料,也可以在制备固化性组合物时利用整体共混法添加硅烷偶联剂。

[0146] 作为阻燃剂,例如可以列举:卤素类阻燃剂和含磷阻燃剂等。这些可以使用一种以上。作为卤素类阻燃剂,例如可以列举:五溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯醚、四溴双酚A和六溴环十二烷等含溴阻燃剂;氯化石蜡等含氯阻燃剂等。作为含磷阻燃剂,例如可以列举:缩合磷酸酯和环状磷酸酯等磷酸酯;环状磷腈化合物等磷腈化合物;二烷基次膦酸铝盐等次膦酸盐类阻燃剂;磷酸三聚氰胺和聚磷酸三聚氰胺等三聚氰胺类阻燃剂;具有二苯基氧化膦基团的氧化膦化合物等。

[0147] 固化性组合物根据需要可以包含一种以上的有机溶剂。作为有机溶剂,没有特别限制,可以列举甲基乙基酮等酮类;二丁基醚等醚类;乙酸乙酯等酯类;二甲基甲酰胺等酰胺类;苯、甲苯和二甲苯等芳香族烃类;三氯乙烯等氯化烃等。

[0148] 在固化性组合物中,配合组成和固态成分浓度能够适当设计。

[0149] 固化性组合物的配合组成能够以所得到的(半)固化物不变脆、所得到的(半)固化物的介质损耗角正切(Df)和玻璃化转变温度(Tg)等特性变得合适的方式进行设计。

[0150] 在预浸料坯等用途中,固化性组合物的固态成分浓度能够以容易使纤维基材浸渍在其中的方式进行设计,优选为50质量%~90质量%。

[0151] [预浸料坯]

[0152] 本公开的预浸料坯包含:纤维基材;和本公开的固化性组合物的(半)固化物。

[0153] 预浸料坯能够通过使纤维基材浸渍于固化性组合物中,并利用热固化等使其(半)固化来制造。

[0154] (半)固化物可以包含:一种本公开的固化性聚合物的单独固化物;多种的本公开的固化性聚合物的反应产物;或者一种以上本公开的固化性聚合物与一种以上其它固化性化合物的反应产物。

[0155] (半)固化物根据需要可以包含无机填充材料(填料)等添加剂。

[0156] 作为纤维基材的材料,没有特别限制,可以列举玻璃纤维、二氧化硅纤维和碳纤维等无机纤维;芳族聚酰胺纤维和聚酯纤维等有机纤维;它们的组合等。在覆金属层叠板和布线基板等用途中,优选玻璃纤维等。作为玻璃纤维基材的形态,可以列举玻璃布、玻璃纸和玻璃毡等。

[0157] 固化性组合物的固化条件能够根据固化性组合物的组成来设定,优选为半固化条件(不完全固化的条件)。

[0158] 例如优选在80℃~180℃下加热1分钟~10分钟的热固化。

[0159] 在覆金属层叠板和布线基板等用途中,优选以所得到的预浸料坯中的树脂含量处于40质量%~80质量%的范围内的方式调节固化性组合物的组成和固化条件。

[0160] [层叠体]

[0161] 本公开的第一层叠体包含:基材;和包含上述的本公开的固化性组合物的固化性组合物层。

[0162] 本公开的第二层叠体包含:基材;和包含上述的本公开的固化性组合物的(半)固化物的含(半)固化物层。

[0163] 在本公开的第一层叠体、第二层叠体中,作为基材,没有特别限制,可以列举树脂膜、金属箔和它们的组合等。

[0164] 含(半)固化物层可以为包含纤维基材和本公开的固化性组合物的(半)固化物的层。

[0165] 作为树脂膜,没有特别限制,可以使用已知的树脂膜。作为树脂膜的构成树脂,可以列举聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、环烯烃聚合物和聚醚砜等。

[0166] 作为金属箔,优选铜箔、银箔、金箔、铝箔和它们的组合等,更优选铜箔等,因为电阻低。

[0167] [覆金属层叠板]

[0168] 本公开的覆金属层叠板包含:金属箔;和包含本公开的固化性组合物的固化物的绝缘层。

[0169] 绝缘层可以为包含纤维基材和本公开的固化性组合物的固化物的层。

[0170] 作为金属箔,优选铜箔、银箔、金箔、铝箔和它们的组合等,更优选铜箔等,因为电阻低。金属箔可以在表面具有金属镀敷层。金属箔也可以为包含极薄金属箔和支承该极薄金属箔的载体金属箔的带有载体的金属箔。金属箔可以为对至少一个表面实施了防锈处理、硅烷处理、表面粗糙化处理和屏障形成处理等表面处理的金属箔。

[0171] 金属箔的厚度没有特别限制,为了适合形成布线等导体图案(也称为电路图案。),优选为0.1μm~100μm,更优选为0.2μm~50μm,特别优选为1.0μm~40μm。

[0172] 覆金属层叠板既可以为单面具有金属箔的单面覆金属层叠板,也可以为双面具有金属箔的双面覆金属层叠板,优选为双面覆金属层叠板。

[0173] 单面覆金属层叠板能够通过将一个以上的上述预浸料坯与金属箔重叠,并对所得到的第一临时层叠体进行加热加压来制造。

[0174] 双面覆金属层叠板能够通过用一对金属箔将一个以上的上述预浸料坯夹在中间,并对所得到的第一临时层叠体进行加热加压来制造。

[0175] 使用铜箔作为金属箔的覆金属层叠板被称为覆铜层叠板(Copper Clad Laminate:CCL)。

[0176] 绝缘层优选包含预浸料坯的加热加压物。预浸料坯的加热加压物包含纤维基材和树脂,根据需要可以包含无机填充材料和阻燃剂等一种以上的添加剂。预浸料坯的加热加压物也被称为复合基材。

[0177] 第一临时层叠体的加热加压条件没有特别限制,例如优选为温度170℃~250℃、压力0.3MPa~30MPa、时间3分钟~240分钟。

[0178] 图1和图2示出本公开涉及的第一实施方式、第二实施方式的覆金属层叠板的示意剖视图。

[0179] 图1所示的覆金属层叠板1包含预浸料坯的加热加压物,是在包含本公开的固化性组合物的固化物的复合基材(含有固化物的层)11的单面层叠有金属箔(金属层)12的单面覆金属层叠板(层叠体)。

[0180] 图2所示的覆金属层叠板2包含预浸料坯的加热加压物,是在包含本公开的固化性组合物的固化物的复合基材(含有固化物的层)11的两面层叠有金属箔(金属层)12的双面

覆金属层叠板。

[0181] 覆金属层叠板1、2可以具有除上述以外的层。

[0182] 覆金属层叠板1、2可以在复合基材(含有固化物的层)11与金属箔(金属层)12之间具有胶粘层以提高它们的粘接性。作为胶粘层的材料,可以使用已知的材料,可以列举环氧树脂、氰酸酯树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、马来酰亚胺树脂、粘接性含氟树脂和它们的组合等。作为市售的粘接性含氟树脂,可以列举AGC公司制造的“Fluon LM-ETFE LH-8000”、“AH-5000”、“AH-2000”和“EA-2000”等。

[0183] 复合基材的厚度可以根据用途来适当设计。从预防布线基板的断线的观点考虑,优选为50μm以上,更优选为70μm以上,特别优选为100μm以上。从布线基板的柔软性、小型化和轻质化的观点考虑,优选为300μm以下,更优选为250μm以下,特别优选为200μm以下。

[0184] [布线基板]

[0185] 本公开的布线基板包含:布线;和包含本公开的固化性组合物的固化物的绝缘层。

[0186] 布线基板能够通过使用位于上述的本公开的覆金属层叠板的最外表面的金属箔形成布线等导体图案(电路图案)来制造。作为形成布线等导体图案的方法,可以列举对金属箔进行蚀刻而形成布线等的减成法、和通过镀敷在金属箔上形成布线的MSAP(改良型半加成法)法等。

[0187] 图3示出本公开涉及的一个实施方式的布线基板的示意剖视图。图3所示的布线基板3是使用图2所示的位于第2实施方式的覆金属层叠板2的至少一个最外表面的金属箔12形成布线22W等导体图案(电路图案)22而得到的布线基板。

[0188] 布线基板3包含预浸料坯的加热加压物,在包含本公开的固化性组合物的固化物的复合基材(含有固化物的层,绝缘层)11的至少单面上形成有布线22W等导体图案(电路图案)22。

[0189] 也可以对所得到的布线基板进一步重叠一个以上预浸料坯,将所得物夹在一对金属箔之间,对所得到的第二临时层叠体进行加热加压,使用最外表面的金属箔形成布线等导体图案,由此制造多层布线基板(也称为多层印刷布线板。)。最外表面的金属箔可以仅配置于第二临时层叠体的单面侧。

[0190] 本公开的布线基板适合在高频区域(频率1GHz以上的区域)下使用。

[0191] 近年来,在移动用电子设备等用途中,通信的高速化和大容量化正在进行,信号的高频化不断发展。对于该用途中使用的布线基板,要求降低高频区域下的传输损耗。因此,对于上述用途中使用的布线基板的复合基材所包含的树脂,要求降低高频区域下的介电损耗。通常介质损耗角正切(D_f)取决于频率,如果为相同的材料,则存在频率越高介质损耗角正切(D_f)越大的倾向。就复合基材所包含的树脂而言,高频条件下的介质损耗角正切(D_f)优选低。

[0192] 布线基板有时在较高温的环境下使用。为了在该情况下也确保布线基板的可靠性,预浸料坯和复合基材所包含的树脂优选具有充分高的玻璃化转变温度(Tg)。

[0193] 当预浸料坯或复合基材与金属箔的热膨胀系数(CTE)之差大时,在对包含预浸料坯和金属箔的第一临时层叠体、或者包含复合基材、预浸料坯和金属箔的第二临时层叠体进行加热加压时,担心发生金属箔的错位或剥离。预浸料坯或复合基材与金属箔的热膨胀系数(CTE)之差越小越优选。通常树脂的热膨胀系数(CTE)大于金属箔,因此预浸料坯和复

合基材的热膨胀系数(CTE)越小越优选。

[0194] 本申请的发明人进行了研究,结果可知,通过使用不包含极性原子或者极性原子少的本公开的固化性聚合物,能够有效地降低固化性组合物的(半)固化物在高频条件下的介质损耗角正切(Df)。

[0195] 另外可知,包含本公开的固化性聚合物的固化性组合物的(半)固化物的玻璃化转变温度(Tg)充分高。

[0196] 另外可知,包含本公开的固化性聚合物的固化性组合物的(半)固化物的热膨胀系数(CTE)充分低。

[0197] 另外可知,包含本公开的固化性聚合物的固化性组合物的(半)固化物与铜箔等金属的密合性在实用方面也良好。

[0198] 通过使用本公开的固化性聚合物,能够得到可有效地降低高频条件下的介质损耗角正切(D_f)、并且玻璃化转变温度(Tg)充分高的树脂。该(半)固化物适合于作为高频区域下使用的布线基板用途合适的复合基材和绝缘层等。

[0199] 本公开的固化性组合物的(半)固化物和包含该固化性组合物的(半)固化物的复合基材在高频条件下的介质损耗角正切(D_f)例如优选在以下这样的范围内。

[0200] 频率10GHz下的介质损耗角正切(D_f)越小越优选,优选为0.010以下,更优选为0.005以下,进一步优选为0.003以下,特别优选为0.002以下,最优选小于0.002。

[0201] 频率10GHz下的介质损耗角正切(D_f)可以为0.0018以下、0.0016以下、0.0014以下、0.0012以下、或0.0010以下。

[0202] 频率10GHz下的介质损耗角正切(D_f)的下限值没有特别限制,例如为0.0001。

[0203] 本公开的固化性组合物的(半)固化物的玻璃化转变温度(Tg)优选为130°C以上,更优选为150°C以上,特别优选为180°C以上。上限值没有特别限制,例如为300°C。

[0204] 本公开的固化性组合物的(半)固化物和包含该固化性组合物的(半)固化物的复合基材的热膨胀系数(CTE)例如优选在以下这样的范围内。

[0205] 热膨胀系数(CTE)越小越优选,优选为70ppm/°C以下,更优选为60ppm/°C以下。下限值没有特别限制,例如为1ppm/°C。

[0206] 介质损耗角正切(D_f)和玻璃化转变温度(Tg)可利用后述[实施例]一项中记载的方法进行测定。

[0207] 热膨胀系数(CTE)可以使用市售的热机械分析装置,利用公知方法进行测定。

[0208] 如以上说明的,根据本公开,能够提供一种固化性聚合物和包含其的固化性组合物,所述固化性聚合物能够得到可有效地降低高频条件下的介质损耗角正切(D_f)、并且玻璃化转变温度(Tg)充分高的树脂。

[0209] 本公开的固化性聚合物和包含该固化性聚合物的固化性组合物适合于预浸料坯、覆金属层叠板和布线基板等用途,但能够用于任意用途。

[0210] [用途]

[0211] 本公开的固化性聚合物和包含该固化性聚合物的固化性组合物适合于预浸料坯、覆金属层叠板和布线基板等用途。

[0212] 本公开的覆金属层叠板适合于各种电气设备和各种电子设备等所使用的布线基板等。

[0213] 本公开的布线基板适合于移动电话、智能手机、移动信息终端和笔记本电脑等移动用电子设备;移动电话基站和汽车等的天线;服务器、路由器和底板等电子设备;无线基础设施;防碰撞用等雷达;各种传感器(例如发动机管理传感器等汽车用传感器)等。

[0214] 本公开的布线基板特别适合于使用高频信号进行通信的用途,适合于要求在高频区域下降低传输损耗的各种用途。

[0215] 实施例

[0216] 以下举出例子来具体地说明本发明,但本发明不限于此。例11、12、21～25、31、41、51、61、71、81、91、101～115、121、301为实施例,例201为比较例。只要没有特别说明,室温为约25°C。

[0217] [市售试剂]

[0218] 在[实施例]一项中,就催化剂和试剂而言,只要没有特别说明,将市售品直接用于反应。溶剂使用经脱水和脱氧的市售品。

[0219] [固化性聚合物的评价项目和评价方法]

[0220] (单体的结构)

[0221] 使用核磁共振装置(Bruker公司制"AVANCE NEO400"),进行^{1}H-NMR测定,由此鉴定所合成的单体的结构。

[0222] (数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw))

[0223] 所合成的固化性聚合物的数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)利用凝胶渗透色谱(GPC)法求出。作为GPC装置,使用具有示差折射率检测器(RI检测器)的东曹公司制造的"HLC一8320GPC"。作为洗脱液,使用四氢呋喃。作为色谱柱,使用将"TSKgel SuperHZ2000"、"TSKgel SuperHZ2500"、"TSKgel SuperHZ3000"和"TSKgel SuperHZ4000"(均为东曹公司制造)这四根柱串联连接而得到的色谱柱。使20mg树脂溶解于2mL四氢呋喃中,由此制备了试样溶液。注入10μl试样溶液,并测定色谱图。使用分子量在400～5000000的范围内的10种标准聚苯乙烯进行GPC测定,制作了表示保留时间与分子量的关系的标准曲线。基于该标准曲线,确定固化性聚合物的Mn和Mw。

[0224] [膜状固化物的评价项目和评价方法]

[0225] (相对介电常数(D_k)和介质损耗角正切(D_f))

[0226] 在室温下,使用矢量网络分析仪(Agilent Technologies公司制造"E8361C"),利用SPDR法对评价用样品(膜状固化物)的10GHz下的相对介电常数(D_k)和介质损耗角正切(D_f)进行测定。

[0227] (玻璃化转变温度Tg)

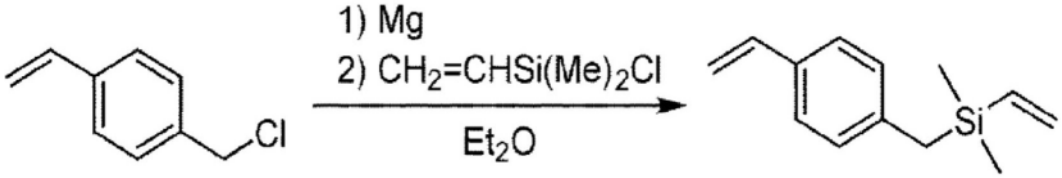
[0228] 使用动态粘弹性测定装置(IT Keisoku Seigyo株式会社制造"DVA-200"),进行评价用样品(膜状固化物)的动态粘弹性测定(DMA),测定了玻璃化转变温度(Tg)(°C)。测定在频率为10Hz、升温速度为2°C/分钟、温度范围为25°C～300°C的条件下进行。

[0229] [合成例1]二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)的合成

[0230] 在氮气气氛下,向1L的四颈瓶中投入镁(切削片状,7.96g,328毫摩尔)和乙醚(327mL),利用冰浴进行了冷却。向该悬浮液中加入碘(250mg、0.985毫摩尔)后,用1小时滴加4-(氯甲基)苯乙烯(50.0g、328毫摩尔),进一步搅拌了1小时。用30分钟向反应混合物中滴加氯二甲基乙烯基硅烷(51.9mL、377毫摩尔)后,将烧瓶加热至室温并搅拌了20小时。将

烧瓶冷却至0°C,加入饱和氯化铵水溶液(328mL)进行淬灭,然后通过过滤将不溶物去除。将滤液静置后,进行了分离出有机相的萃取。进一步向水相中加入乙酸乙酯(328mL),进行了分离出有机相的萃取。将这些通过萃取而得到的有机相合并,使用硫酸镁进行干燥并过滤,在真空下将滤液浓缩,从而得到了粗产物。使用硅胶柱色谱(移动相:正己烷)对粗产物进行纯化,由此得到了59.0g无色液体的二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)(收率:86%)。所得到的化合物为单体(MX)之一(R^1=甲基,R^2=甲基,n=1)。

[0231] 反应路线和NMR分析结果如下所述。

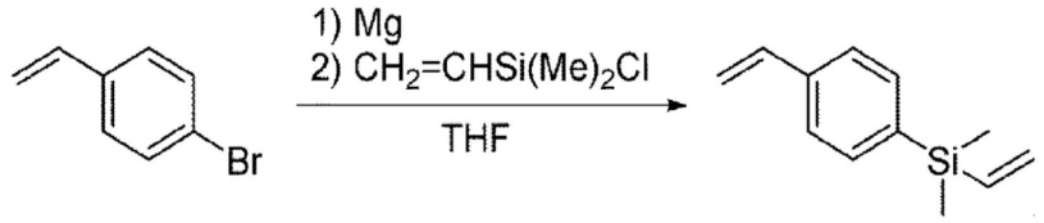
[0232] 

[0233] ^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ(ppm)7.26(d,2H,J=8.34Hz,Ar-H),6.96(d,2H,J=8.34Hz,Ar-H),6.67(dd,1H,J=10.85,17.52Hz),6.12(dd,J=14.66,20.03Hz,1H),5.96(dd,1H,J=3.93,14.66Hz),5.69-5.63(m,2H),5.14(dd,1H,J=0.83,10.85Hz),2.13(s,2H),0.05(s,6H).

[0234] [合成例2]二甲基乙烯基硅烷B(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苯基)硅烷)的合成

[0235] 在氮气气氛下,向500mL的四颈瓶中投入镁(切削片状,1.50g,61.7毫摩尔)和四氢呋喃(65mL),利用冰浴进行了冷却。向该悬浮液中加入碘(53.9mg、0.212毫摩尔)后,滴加4-溴苯乙烯(9.67g、52.8毫摩尔),在室温下搅拌了15分钟,并在70°C加热条件下搅拌了1小时。将反应混合物冷却至室温,加入镁(切削片状,0.40g,16.3毫摩尔),并加热回流了1小时。将反应混合物再次冷却至室温,滴加氯二甲基乙烯基硅烷(8.04g、66.6毫摩尔)后,在室温下搅拌了1小时。将烧瓶冷却至0°C,加入饱和氯化铵水溶液(100mL),在室温下搅拌过夜而淬灭后,加入乙酸乙酯,进行了分离出有机相的萃取。使用硫酸镁对通过萃取而得到的有机相进行干燥并过滤,将滤液在真空下浓缩,从而得到了粗产物。使用硅胶柱色谱(移动相:正己烷)对粗产物进行纯化,由此得到了6.58g的无色液体的二甲基乙烯基硅烷B(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苯基)硅烷)(收率:54%)。所得到的化合物为单体(MX)之一(R^1=甲基,R^2=甲基,n=0)。

[0236] 反应路线和NMR分析结果如下所述。

[0237] 

[0238] ^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ(ppm)7.57-7.45(m,2H),7.46-7.36(m,2H),6.71(dd,1H,J=10.9,17.6Hz),6.28(dd,1H,J=14.6,20.2Hz),6.05(dd,1H,J=3.8,14.6Hz),5.82-5.70(m,2H),5.26(dd,1H,J=1.0,10.9Hz),0.34(s,6H).

[0239] [合成例3]二甲基乙烯基硅烷C(二甲基(乙烯基)(2-(4-乙烯基苯基)乙基)硅烷)的合成

[0240] 在氮气气氛下,向500mL的四颈瓶中投入正丁基锂的己烷溶液(28.8mL、46毫摩尔)

和二异丙胺(6.5mL、46毫摩尔),在-78°C下进行了搅拌。向该溶液中投入4-甲基苯乙烯(5.0g、42毫摩尔)和四氢呋喃(40mL),再次在-78°C下进行了搅拌。使该溶液恢复至室温后,加入乙烯基(氯甲基)二甲基硅烷(7.5mL、50毫摩尔),在50°C下搅拌了12小时。将烧瓶冷却至室温,加入氯化铵水溶液进行淬灭后,在真空下将粗液浓缩。使用硅胶柱色谱(移动相:正己烷)和凝胶渗透色谱(GPC)对该浓缩物进行纯化,由此得到了3.2g的二甲基乙烯基硅烷C(二甲基(乙烯基)(2-(4-乙烯基苯基)乙基)硅烷)(收率:35%)。所得到的化合物为单体(MX)之一(R^1=甲基,R^2=甲基,n=2)。

[0241] 反应路线和NMR分析结果如下所述。

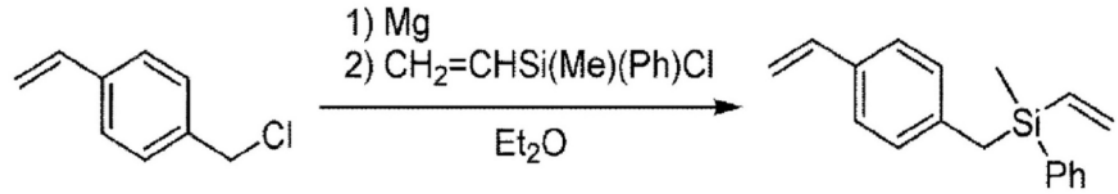
[0242] 

[0243] ^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ(ppm)7.33(d,2H,J=8.0Hz),7.20-7.08(m,2H),6.70(dd,1H,J=17.6,10.9Hz),6.16(dd,1H,J=20.2,14.7Hz,),5.99(dd,1H,J=14.7,3.9Hz),5.80-5.60(m,2H),5.19(dd,1H,J=10.9,1.0Hz),2.72-2.42(m,2H),1.03-0.79(m,2H),0.10(s,6H).

[0244] [合成例4]甲基(苯基)(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷的合成

[0245] 在氮气气氛下,向500mL的四颈瓶中投入镁(切削片状,1.59g,65.4毫摩尔)和乙醚(65.4mL),利用冰浴进行了冷却。向该悬浮液中加入少量的碘后,用1.5小时滴加4-(氯甲基)苯乙烯(10.0g、65.5毫摩尔)的乙醚(65.4mL)溶液,进一步搅拌了1小时。向反应混合物中用10分钟滴加 (甲基)(苯基)(乙烯基)氯硅烷(13.9mL、78.4毫摩尔)后,将烧瓶加热至室温,并搅拌了22小时。将烧瓶冷却至0°C,加入饱和氯化铵水溶液(131mL)进行淬灭后,进行了分离出有机相的萃取。进一步向水相中加入乙醚(100mL),进行了2次分离出有机相的萃取。将这些通过萃取而得到的有机相合并,使用硫酸镁进行干燥并过滤,在真空下将滤液浓缩,从而得到了粗产物。使用硅胶柱色谱(移动相:正己烷)对粗产物进行纯化,由此得到了15.0g的无色液体的甲基(苯基)(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷(收率:86%)。所得到的化合物为单体(MX)之一(R^1=甲基,R^2=苯基,n=1)。

[0246] 反应路线和NMR分析结果如下所述。

[0247] 

[0248] ^{1}H-NMR($CDCl_3$):δ(ppm)7.46(dm,2H,J=7.75Hz,Ar-H),7.39-7.32(m,3H,Ar-H),7.22(d,2H,J=7.99Hz,Ar-H),6.90(d,2H,J=7.87Hz,Ar-H),6.65(dd,1H,J=10.85,17.52Hz),6.27(ddd,1H,J=1.19,14.66,20.15Hz),6.09(ddd,1H,J=1.19,3.82,14.78Hz),5.72(ddd,1H,J=1.19,3.70,20.15Hz),5.66(dd,1H,J=0.95,17.64Hz),5.14(d,1H,J=10.85Hz),2.42(d,1H,J=13.71Hz),2.37(d,1H,J=13.71Hz),0.30(d,3H,J=1.19Hz).

[0249] [例11]共聚物(P11)的合成

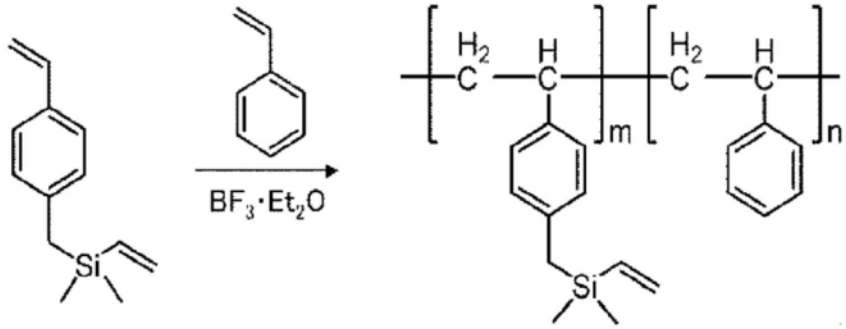
[0250] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入在合成例1中得到的二甲基乙烯基

硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)(6.7g、32.9毫摩尔)、苯乙烯(13.3g、128.2毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔),并在50°C下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了12.0g的共聚物(P11)(收率:59.8%)。

[0251] [例12]共聚物(P12)的合成

[0252] 将二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)的量变更为9.0g、44.5毫摩尔,将苯乙烯的量变更为11.0g、105.8毫摩尔,除此以外,与例11同样地操作,得到了11.9g的共聚物(P12)(收率:59.4%)。

[0253] 例11、12的反应路线如下所述。

[0254] 

[0255] [例21]共聚物(P21)的合成

[0256] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)(4.6g、22.7毫摩尔)、4-甲基苯乙烯(15.4g、130.4毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔),并在50°C下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠水溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了19.4g的共聚物(P21(收率:97.2%)。

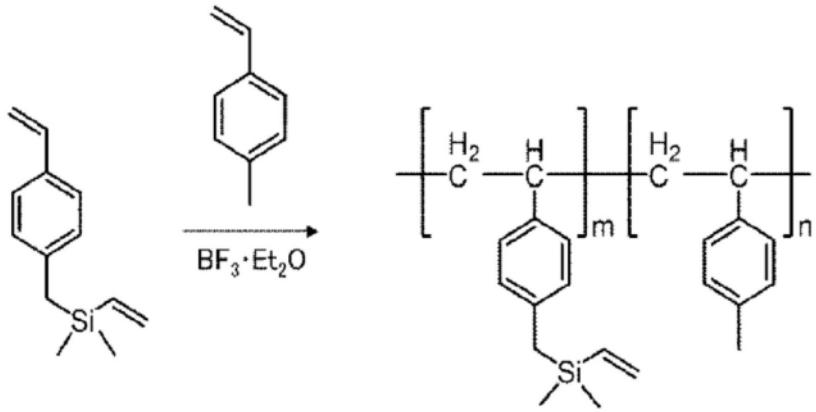
[0257] [例22]共聚物(P22)的合成

[0258] 将二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)的量变更为6.0g、29.6毫摩尔,将4-甲基苯乙烯的量变更为14.0g、118.5毫摩尔,除此以外,与例21同样地操作,由此得到了19.3g的共聚物(P22)(收率:96.3%)。

[0259] [例23]共聚物(P23)的合成

[0260] 将二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)的量变更为8.4g、41.5毫摩尔,将4-甲基苯乙烯的量变更为11.6g、98.2毫摩尔,除此以外,与例21同样地操作,由此得到了18.9g的共聚物(P23)(收率:94.6%)。

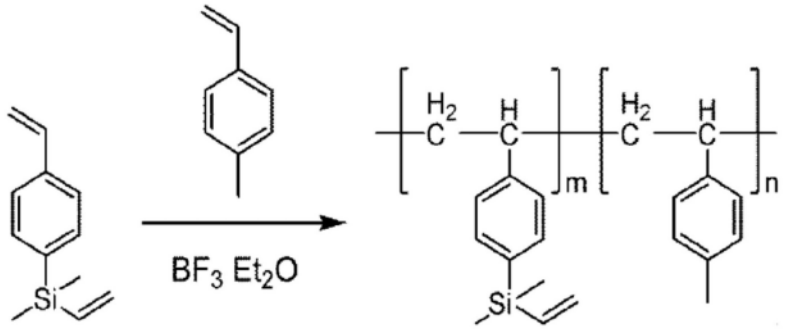
[0261] 例21～23的反应路线如下所述。

[0262] 

[0263] [例24]共聚物(P24)的合成

[0264] 将二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)变更为在合成例2中得到的二甲基乙烯基硅烷B(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苯基)硅烷)(6.8g,29.8毫摩尔),将4-甲基苯乙烯的量变更为14.0g、118.8毫摩尔,除此以外,与例21同样地操作,由此得到了17.6g的共聚物(P24)(收率:84.7%)。

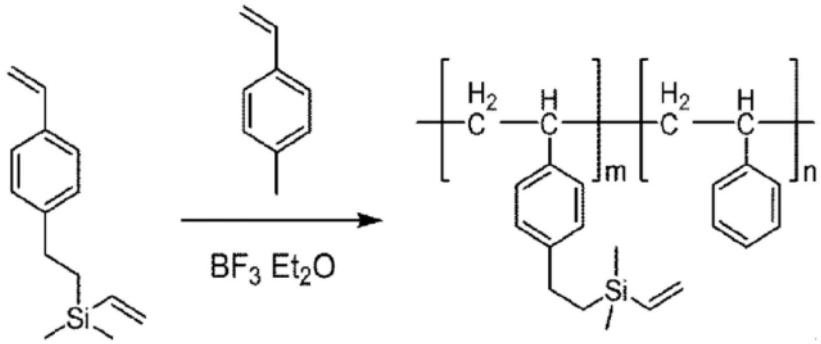
[0265] 例24的反应路线如下所述。

[0266] 

[0267] [例25]共聚物(P25)的合成

[0268] 将二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)变更为在合成例3中得到的二甲基乙烯基硅烷C(二甲基(乙烯基)(2-(4-乙烯基苯基)乙基)硅烷)(6.4g,29.7毫摩尔),将4-甲基苯乙烯的量变更为14.0g、118.4毫摩尔,除此以外,与例21同样地操作,由此得到了18.5g的共聚物(P25)(收率:91.0%)。

[0269] 例25的反应路线如下所述。

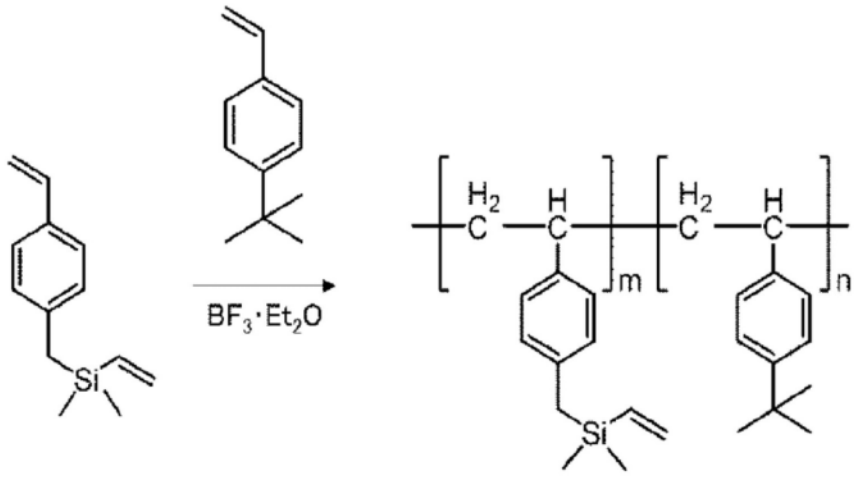
[0270] 

[0271] [例31]共聚物(P31)的合成

[0272] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入合成例1中得到的二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)(4.8g、23.7毫摩尔)、4-叔丁基苯乙烯(15.2g、

94.8毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔,并在50°C下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠水溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了19.0g的共聚物(P31)(收率:95%)。

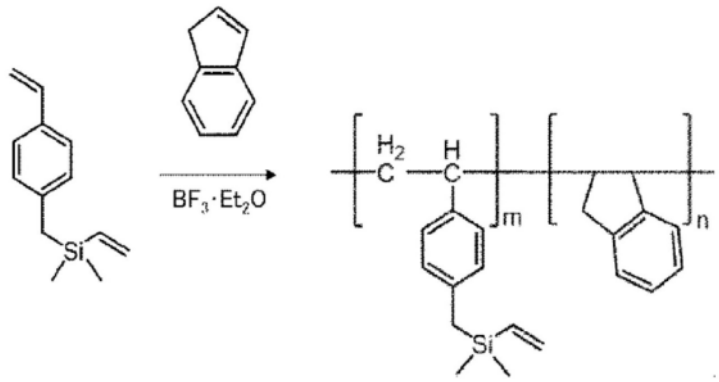
[0273] 反应路线如下所述。

[0274] 

[0275] [例41]共聚物(P41)的合成

[0276] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入合成例1中得到的二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)(6.0g、29.6毫摩尔)、茚(14.0g、120.5毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔),并在50°C下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠水溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了18.9g的共聚物(P41)(收率:94.7%)。

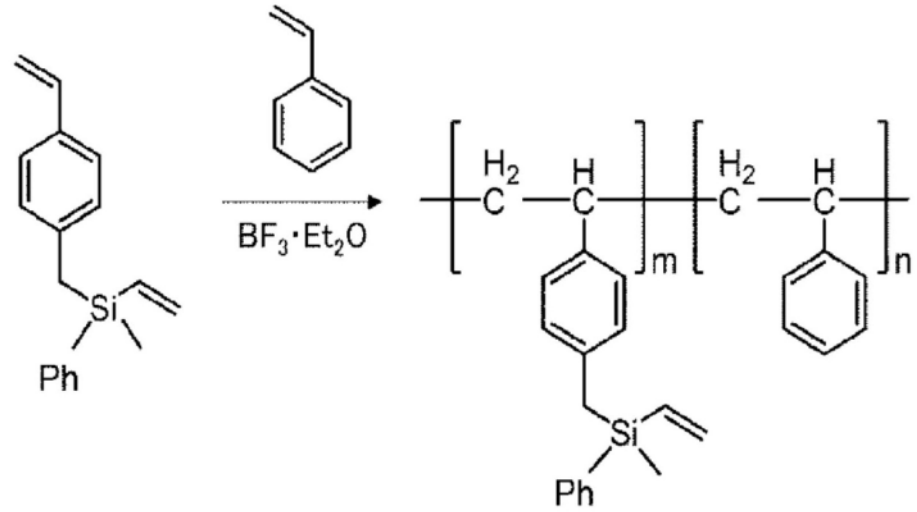
[0277] 反应路线如下所述。

[0278] 

[0279] [例51]共聚物(P51)的合成

[0280] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入在合成例4中得到的甲基(苯基)(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷(7.6g、29.1毫摩尔)、苯乙烯(12.4g、119.2毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔),并在50°C下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠水溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了17.8g的共聚物(P51)(收率:89.2%)。

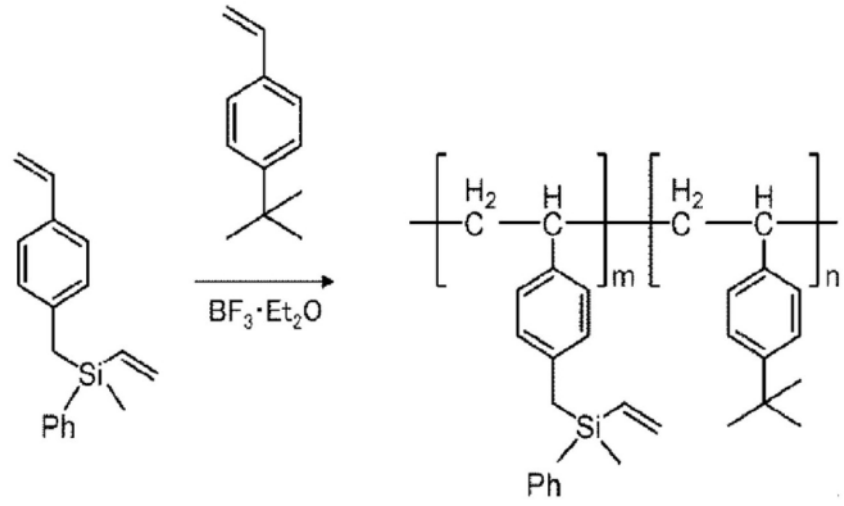
[0281] 反应路线如下所述。

[0282] 

[0283] [例61]共聚物(P61)的合成

[0284] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入在合成例4中得到的甲基(苯基)(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷(5.8g、22.2毫摩尔)、4-叔丁基苯乙烯(14.2g、88.6毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔),并在50℃下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠水溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了18.6g的共聚物(P61)(收率:93.2%)。

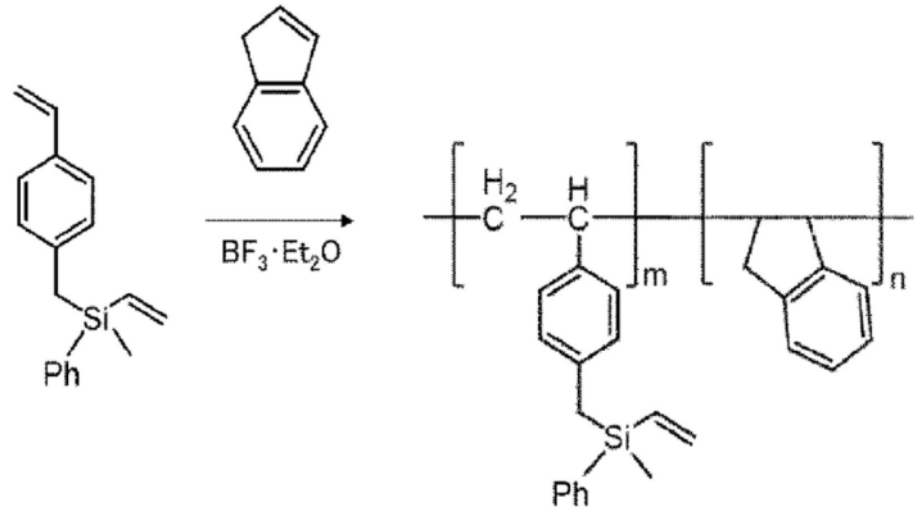
[0285] 反应路线如下所述。

[0286] 

[0287] [例71]共聚物(P71)的合成

[0288] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入在合成例4中得到的甲基(苯基)(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷(7.2g、27.5毫摩尔)、苊(12.8g、110.2毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔),并在50℃下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠水溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了19.0g的共聚物(P71)(收率:95.1%)。

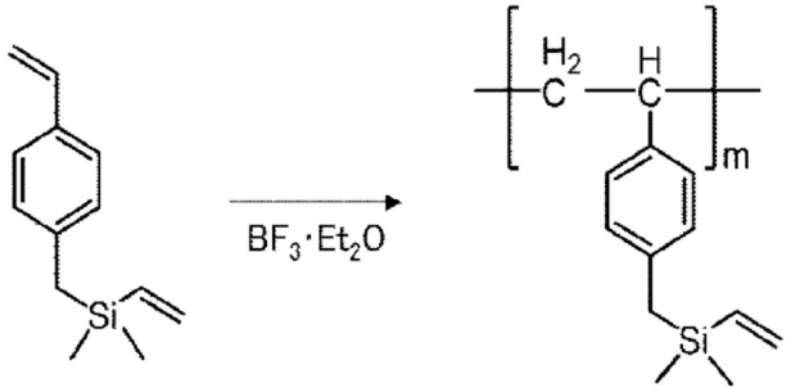
[0289] 反应路线如下所述。

[0290] 

[0291] [例81]均聚物(P81)的合成

[0292] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入合成例1中得到的二甲基乙烯基硅烷A(二甲基(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷)(20g、98.8毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔),并在50℃下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠水溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了16.8g的均聚物(P81)(收率:83.8%)。

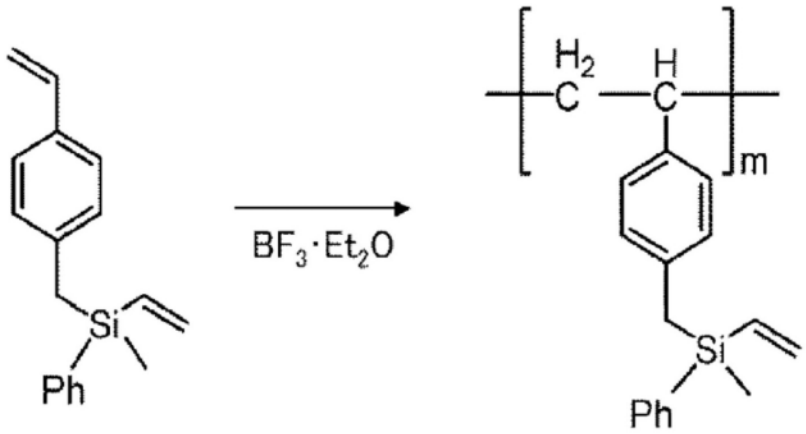
[0293] 反应路线如下所述。

[0294] 

[0295] [例91]均聚物(P91)的合成

[0296] 在氮气气氛下,向100mL的耐压反应容器中投入合成例4中得到的甲基(苯基)(乙烯基)(4-乙烯基苄基)硅烷(20g、76.5毫摩尔)、甲苯(20g、21.7毫摩尔)、和三氟化硼乙醚络合物(0.36g、2.6毫摩尔),并在50℃下反应了5小时。反应结束后,向聚合溶液中投入饱和碳酸氢钠水溶液,使反应停止。将该聚合溶液滴加至大量的甲醇中,从而使聚合物沉淀。将沉淀物回收,并进行洗涤和干燥,由此得到了17.9g的均聚物(P91)(收率:89.3%)。

[0297] 反应路线如下所述。

[0298] 

[0299] 在例11、12、21～25、31、41、51、61、71、81、91中,将单体组成和所得到的聚合物的物性示于表1。

表 1

[0300]

例	固化性聚合物	CMS 改性单体		单乙烯基芳香族化合物		Mn	Mw
		种类	量 [摩尔%]	种类	量 [摩尔 %]		
11	P11	二甲基乙烯基硅烷 A	22	苯乙烯	78	7280	16206
12	P12	二甲基乙烯基硅烷 A	39	苯乙烯	61	8121	18695
21	P21	二甲基乙烯基硅烷 A	14	4-甲基苯乙烯	86	7129	43205
22	P22	二甲基乙烯基硅烷 A	19	4-甲基苯乙烯	81	8043	39587
23	P23	二甲基乙烯基硅烷 A	28	4-甲基苯乙烯	72	9797	51134
24	P24	二甲基乙烯基硅烷 B	11	4-甲基苯乙烯	89	8539	27851
25	P25	二甲基乙烯基硅烷 C	18	4-甲基苯乙烯	82	36397	9621
31	P31	二甲基乙烯基硅烷 A	18	4-叔丁基苯乙烯	82	7658	32937
41	P41	二甲基乙烯基硅烷 A	18	茚	82	6744	17862
51	P51	甲基苯基乙烯基硅烷	19	苯乙烯	81	5513	15031
61	P61	甲基苯基乙烯基硅烷	19	4-叔丁基苯乙烯	81	6898	41432
71	P71	甲基苯基乙烯基硅烷	19	茚	81	6309	19333
81	P81	二甲基乙烯基硅烷 A	100	-	-	16289	83429
91	P91	甲基苯基乙烯基硅烷	100	-	-	10759	58629

[0301] [例101]

[0302] 将固化性聚合物(P11)、作为自由基聚合引发剂的过氧化二异丙苯(DCP)、和甲苯以100:1:100的质量比混合,在室温下搅拌,由此制备了固化性组合物。

[0303] 接着,使用涂敷器(YOSHIMITSU SEIKI公司制造),在厚度125μm的聚酰亚胺膜上涂布上述固化性组合物,由此形成了厚度250μm的涂布膜。

[0304] 在利用烘箱中,在空气气氛下,在80°C下加热干燥30分钟后,在氮气氛下,在200°C下加热2小时,由此使涂布膜热固化,从而得到了厚度约100μm的膜状固化物。

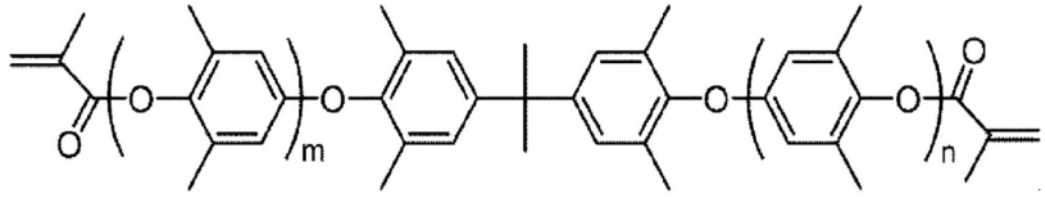
[0305] 将固化性组合物的除了溶剂以外的配合组成、和所得到的膜状固化物的评价结果示于表2中。表中的配合量的单位为“质量份”。

[0306] [例102]

[0307] 将固化性聚合物(P12)、以下的改性聚苯醚(PPE)低聚物(SA9000)、作为自由基聚合引发剂的过氧化二异丙苯(DCP)和甲苯以50:50:1:100的质量比混合,在室温下搅拌,由此制备了固化性组合物。使用所得到的固化性组合物,与例101同样地操作,从而制作了膜状固化物。

[0308] (SA9000)由下式表示的二官能甲基丙烯酸改性PPE低聚物(SABIC公司制造

“SA9000”)。

[0309] 

[0310] 将固化性组合物的除了溶剂以外的配合组成、和所得到的膜状固化物的评价结果示于表2中。

[0311] [例103～115、121、201]

[0312] 除了变更一种以上的固化性聚合物的种类和配合量以外,与例101或例102同样地操作,实施了固化性组合物的制备和膜状固化物的制作。将固化性组合物的除了溶剂以外的配合组成、和所得到的膜状固化物的评价结果示于表2和表3中。

[0313] 表 2

例		101	102	103	104	105	106	107	108
固化性组合物	P11	100	50						
	P12			100					
	P21				100				
	P22					100	70	50	
	P23								100
	P24								
	P25								
	P31								
	P51								
	P91								
	改性 PPE(SA9000)		50				30	50	
	聚合引发剂(DCP)	1	1	1	1	1	1	1	1
膜状固化物	Dk(10GHz)	2.58	2.61	2.61	2.46	2.46	2.55	2.57	2.55
	Df(10GHz)	0.00078	0.00162	0.00091	0.00070	0.00060	0.00095	0.00135	0.00081
	Tg [°C]	130	196	153	136	150	180	198	184

[0314] 表 3

例		109	110	111	112	113	114	115	121	201
固化性组合物	P11									
	P12									
	P21									
	P22									
	P23									
	P24	100								
	P25		100							
	P31			100	70	50				
	P51						50	30		
	P91								100	
	改性 PPE(SA9000)				30	50	50	70		100
	聚合引发剂(DCP)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
膜状固化物	Dk(10GHz)	2.45	2.45	2.61	2.49	2.49	2.60	2.63	2.71	2.55
	Df(10GHz)	0.00068	0.00070	0.00072	0.00113	0.00148	0.00115	0.00157	0.00098	0.00321
	Tg [°C]	155	168	167	198	208	180	198	73	238

[0315] [结果总结]

[0316] 在例101～115中,使用作为包含结构单元(UX)和来自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(UY)的共聚物的固化性聚合物,得到了膜状固化物。

[0317] 在例121中,使用作为仅包含结构单元(UX)作为结构单元的均聚物的固化性聚合物,得到了膜状固化物。

[0318] 在例201中,仅使用不包含结构单元(UX)的改性PPE低聚物,得到了膜状固化物。

[0319] 就例101～115、121而言,相对于例201,能够有效地降低高频条件下的介质损耗角

正切(D_f)。在这些例子中,能够得到可有效降低高频条件下的介质损耗角正切(D_f)、并且玻璃化转变温度(Tg)充分高的膜状固化物。

[0320] [例301]

[0321] 将例11中得到的固化性聚合物(P11)、作为自由基聚合引发剂的过氧化二异丙苯(DCP)、作为无机填充材料的球形二氧化硅和甲苯以100:1:100:100的质量比混合,在室温下搅拌,由此制备了固化性组合物(清漆)。

[0322] 将作为纤维基材的玻璃布(E玻璃、#2116)浸渍在所得到的固化性组合物(清漆)中,然后在130°C下加热5分钟,从而使固化性组合物半固化,由此得到了预浸料坯。

[0323] 重叠两张所得到的预浸料坯,并将它们夹在一对铜箔之间,在200°C、1.5小时、3MPa的条件下对所得到的临时层叠体进行加热加压,由此制作了覆金属层叠板。

[0324] 本发明不限于上述实施方式和实施例,只要不脱离本发明的主旨范围,则能够适当进行设计变更。

[0325] 本申请主张以于2022年4月28日提出的日本申请特愿2022-074066号为基础的优先权,将其全部公开内容并入本文。

[0326] 标号说明

[0327] 1、2:覆金属层叠板、3:布线基板、11:复合基材、12:金属箔、22:导体图案(电路图案)、22W:布线。

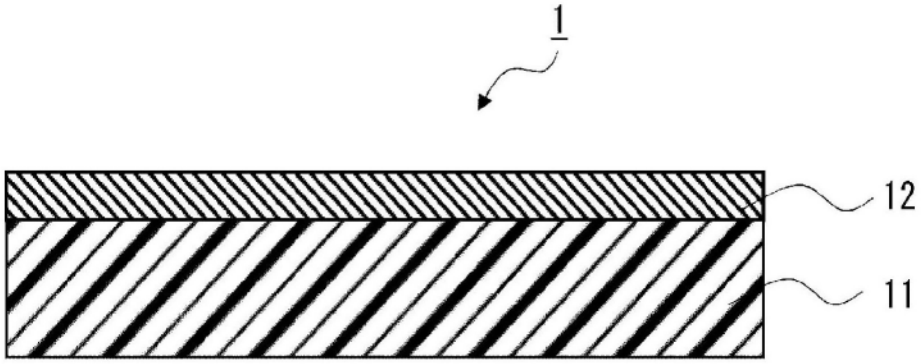


图1

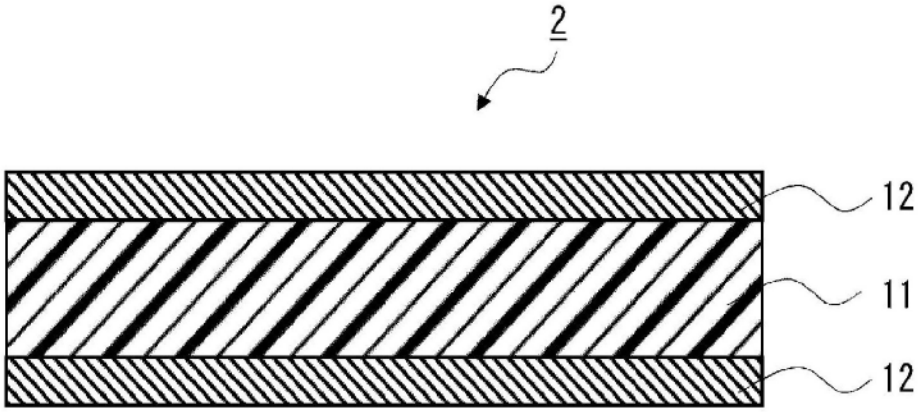


图2

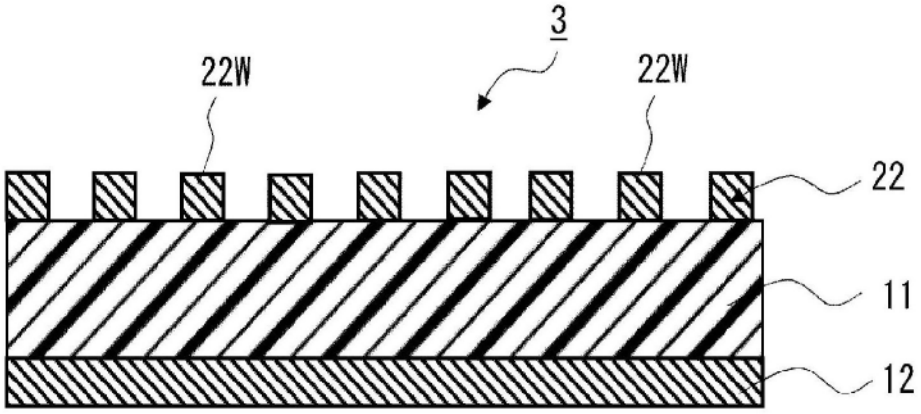


图3