202424107

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202424107 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：112130956 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl.： *C08L71/12 (2006.01)* *C08K3/013 (2018.01)*
C08K5/523 (2006.01) *C08J5/24 (2006.01)*
B32B27/20 (2006.01) *B32B27/28 (2006.01)*
B32B15/08 (2006.01) *H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2022/09/16 日本 2022-148396

(71)申請人：日商松下知識產權經營股份有限公司 (日本) PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：佐藤幹男 SATO, MIKIO (JP) ；勝田伸一 KATSUTA, SHINICHI (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：5 共 70 頁

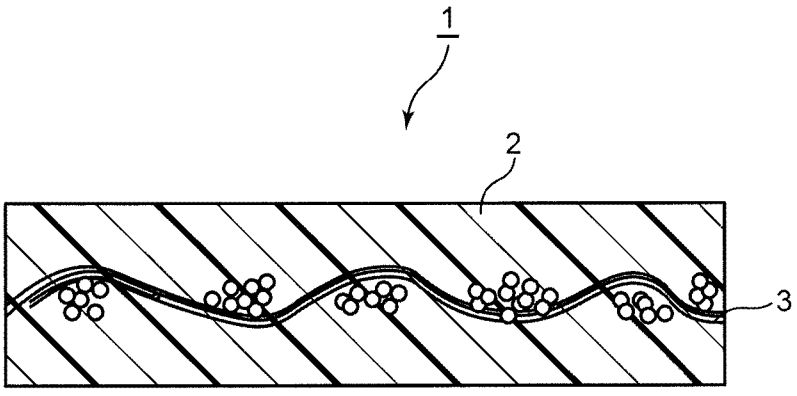
(54)名稱

樹脂組成物、預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線板

(57)摘要

本發明中之一個層面涉及一種樹脂組成物，包含：自由基聚合性化合物(A)，分子內具有碳-碳不飽和雙鍵；磷酸酯化合物(B)，分子內具有脂環式烴結構；及無機充填劑(C)，且前述樹脂組成物之硬化物的熱傳導率為 1.0W/m・K 以上。

指定代表圖：



符號簡單說明：

1:預浸體

2:樹脂組成物或樹脂組成物之半硬化物

3:纖維質基材

【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物、預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線板

【中文】

本發明中之一個層面涉及一種樹脂組成物，包含：自由基聚合性化合物(A)，分子內具有碳-碳不飽和雙鍵；磷酸酯化合物(B)，分子內具有脂環式烴結構；及無機充填劑(C)，且前述樹脂組成物之硬化物的熱傳導率為 1.0W/m・K 以上。

【指定代表圖】　圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:預浸體
2:樹脂組成物或樹脂組成物之半硬化物
3:纖維質基材

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

樹脂組成物、預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線板

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種樹脂組成物、預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線板。

【先前技術】

【0002】 各種電子機器伴隨著資訊處理量的增大，所搭載之半導體器件的高積體化、配線的高密度化及多層化等之安裝技術日趨發展。又，作為各種電子機器所使用之配線板，期望是例如車載用途之毫米波雷達基板等之對應高頻的配線板。為了提高訊號之傳輸速度，對於各種電子機器中所使用之配線板要求降低訊號傳輸時之損失，且對於對應高頻的配線板則是特別要求該點。從而，對於用以構成各種電子機器中所使用之配線板之基板的基板材料，要求低介電特性要優異，像是相對介電常數或介電正切要低等。

【0003】 又，對於配線板，也要求阻燃性要優異。關於這點，作為基板材料使用之樹脂組成物中，大多會摻混溴系阻燃劑等之鹵素系阻燃劑及含有鹵素之環氧樹脂等之含有鹵素之化合物。摻混有所述含有鹵素之化合物的樹脂組成物會在其硬化物中含有鹵素。在燃燒該硬化物時，恐怕會有生成鹵化氫等之有害物質之虞，而被指出有對人體及自然環境等造成不良影響之疑慮。在所述背景下，對於基板材料等，要求不含鹵素，即所謂的無鹵化。

【0004】 作為所述基板材料，例如專利文獻1中記載了一種含PPE樹脂組成物，其包含熱硬化性樹脂與硬化劑，並且更包含相溶性磷化合物與非相溶性磷化合物作為無鹵素之阻燃劑，前述相溶性磷化合物與熱硬化性樹脂和硬化劑

之混合物相溶，前述非相溶性磷化合物不與前述混合物相溶。有報告指出，藉由使所述樹脂組成物硬化，可得到低介電特性、阻燃性等優異的硬化物(專利文獻1)。

【0005】 另一方面，近年來，對於各種電子機器所使用之配線板之絕緣層的各種特性之要求已更加提高。例如，對於各種電子機器所使用之配線板，亦期望不易受外部環境的變化等之影響。具體而言，為了得到在廣泛溫度範圍中具有優異可靠性的配線板，而要求一種提高用以構成配線板之絕緣層的基板材料之熱傳導性的技術。又，對於前述配線板，亦期望耐電壓特性要優異，像是即便在溫度及濕度較高之環境下，耐電壓也不會劣化。因此，作為用以構成配線板之絕緣層的基板材料，亦要求是可得到即便在熱處理及吸濕處理後，也可維持優異耐電壓特性之硬化物的材料。

【0006】 然而，根據本案發明人等之研究，可知在作為無鹵素之磷系阻燃劑使用的相溶性磷化合物中，有因熱分解而產生磷酸者，藉此使得熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化。

【0007】 此外，對於各種電子機器所使用之配線板，亦要求金屬箔(配線)與絕緣層之密著性要優異。製造配線板等時所使用之覆金屬積層板及附樹脂之金屬箔不僅具備絕緣層，還在前述絕緣層上具備金屬箔。又，配線板也不僅具備絕緣層，還在前述絕緣層上具備配線。並且，前述配線可舉源自前述覆金屬積層板等所具備之金屬箔的配線等。

【0008】 對於前述配線板，期望即便所具備之配線是業已微細化的配線，前述配線也不會從前述絕緣層剝離。為了滿足該要求，在前述配線板中，配線與絕緣層之密接性最好要高。因此，對於覆金屬積層板，要求金屬箔與絕緣層之密接性要高，對於用以構成配線板之絕緣層的基板材料，要求可得到與金屬箔之密接性優異的硬化物。

【0009】本發明是有鑑於上述情事而作成的發明，可提供一種可得到介電特性(相對介電常數)低、阻燃性及與金屬箔之密著性優異、熱傳導率高、熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之硬化物的樹脂組成物。

先前技術文獻

專利文獻

【0010】專利文獻1：國際公開第2018/074278號

【發明內容】

【0011】本發明一態樣之樹脂組成物包含：自由基聚合性化合物(A)，分子內具有碳-碳不飽和雙鍵；磷酸酯化合物(B)，分子內具有脂環式烴結構；及無機充填劑(C)，且前述樹脂組成物之硬化物的熱傳導率為1.0W/m・K以上。

【圖式簡單說明】

【0012】圖1是顯示本發明實施形態之預浸體之一例的概略剖面圖。

圖2是顯示本發明實施形態之覆金屬積層板之一例的概略剖面圖。

圖3是顯示本發明實施形態之配線板之一例的概略剖面圖。

圖4是顯示本發明實施形態之附樹脂之金屬箔之一例的概略剖面圖。

圖5是顯示本發明實施形態之附樹脂之薄膜之一例的概略剖面圖。

【實施方式】

【0013】用以實施發明之形態

以下，針對本發明之實施形態進行說明，但本發明不受該等所限定。

【0014】[樹脂組成物]

本發明一實施形態之樹脂組成物包含：自由基聚合性化合物(A)，分子內具有碳-碳不飽和雙鍵；磷酸酯化合物(B)，分子內具有脂環式烴結構；及無機充填劑(C)，且前述樹脂組成物之硬化物的熱傳導率為1.0W/m・K以上。所述構成之樹脂組成物藉由使之硬化，可得到介電特性(相對介電常數)低、與金屬箔之密著

性及阻燃性優異、熱傳導率高、熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之硬化物。

【0015】 藉由前述樹脂組成物之硬化物的熱傳導率為1.0W/m・K以上，可提高使用樹脂組成物之硬化物的配線板等之基板的放熱性。前述熱傳導率宜為1.1W/m・K以上，且1.2W/m・K以上較佳。另外，前述熱傳導率的上限並無特別限定，宜為較高的值，但宜為2.0W/m・K以下。藉由將熱傳導率設為2.0W/m・K以下，可更確實地得到與金屬箔之密著性優異的硬化物。

【0016】 又，前述樹脂組成物之硬化物在頻率10GHz下的相對介電常數宜為3.2~3.8。前述相對介電常數較宜為3.3~3.5。

【0017】 (自由基聚合性化合物(A))

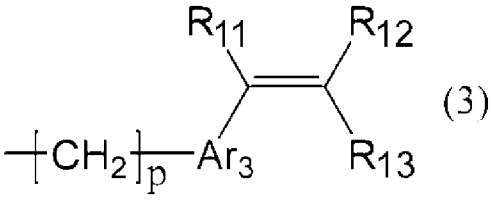
前述自由基聚合性化合物(A)只要是分子內具有碳-碳不飽和雙鍵之自由基聚合性化合物，即無特別限定。前述自由基聚合性化合物(A)宜包含例如分子內具有碳-碳不飽和雙鍵的聚伸苯基醚化合物(A1)。藉此，在樹脂組成物之硬化物中，可確保低介電特性。較宜包含前述聚伸苯基醚化合物(A1)與前述聚伸苯基醚化合物(A1)以外之前述自由基聚合性化合物(其他自由基聚合性化合物)(A2)。前述其他自由基聚合性化合物(A2)可舉例如前述聚伸苯基醚化合物(A1)之硬化劑等。

【0018】 前述聚伸苯基醚化合物(A1)只要是分子內具有碳-碳不飽和雙鍵的聚伸苯基醚化合物，即無特別限定。前述聚伸苯基醚化合物(A1)可舉例如末端具有碳-碳不飽和雙鍵的聚伸苯基醚化合物等。更具體而言，前述聚伸苯基醚化合物(A1)可舉業經具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基進行末端改質的改質聚伸苯基醚化合物等之分子末端具有具碳-碳不飽和雙鍵之取代基的聚伸苯基醚化合物等。

【0019】 前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基可舉例如下述式(3)所示基團

及下述式(4)所示基團等。亦即，前述聚伸苯基醚化合物(A1)可舉例如分子中具有選自於下述式(3)所示基團及下述式(4)所示基團中之至少1種基團的聚伸苯基醚化合物等。前述聚伸苯基醚化合物(A1)宜為分子中具有下述式(3)所示基團的聚伸苯基醚化合物。如此一來，在樹脂組成物之硬化物中，可更確實地得到低介電特性。

【0020】 [化學式1]



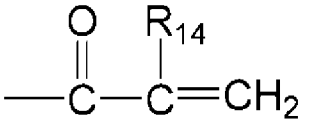
(3)

【0021】 式(3)中，p表示0~10。Ar_3表示伸芳基。R_{11}~R_{13}分別獨立。亦即，R_{11}~R_{13}可分別為相同基團，亦可為互異之基團。R_{11}~R_{13}表示氫原子或烷基。另外，前述式(3)中，p為0時，Ar_3表示直接鍵結於聚伸苯基醚。

【0022】 前述伸芳基並無特別限定。該伸芳基可舉例如伸苯基等之單環芳香族基，或是萘環等之多環芳香族即多環芳香族基等。又，該伸芳基亦包含與芳香族環鍵結之氫原子業經烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基等之官能基取代之衍生物。

【0023】 前述烷基並無特別限定，例如宜為碳數1~18之烷基，且碳數1~10之烷基較佳。具體而言，前述烷基可舉例如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

【0024】 [化學式2]



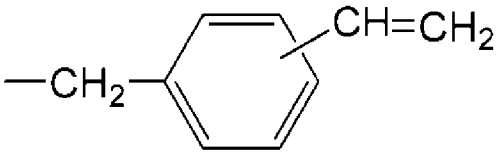
(4)

【0025】 式(4)中，R_{14}表示氫原子或烷基。前述烷基並無特別限定，例如宜為碳數1~18之烷基，且碳數1~10之烷基較佳。具體而言，前述烷基可舉例如

甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

【0026】 前述式(3)所示基團可舉例如下述式(5)所示乙烯基苄基(ethenyl benzyl group)等。又，前述式(4)所示基團可舉例如丙烯醯基及甲基丙烯醯基等。

【0027】 [化學式3]

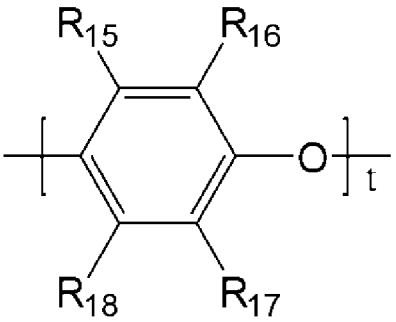


(5)

【0028】 前述取代基更具體而言，可舉鄰乙烯基苄基、間乙烯基苄基及對乙烯基苄基等之乙烯基苄基(ethenyl benzyl group)、乙烯基苯基、丙烯醯基及甲基丙烯醯基等。前述聚伸苯基醚化合物(A1)就前述取代基而言可為具有1種者，亦可為具有2種以上者。前述聚伸苯基醚化合物(A1)例如可為具有鄰乙烯基苄基、間乙烯基苄基及對乙烯基苄基等中之任一者，亦可為具有該等中之2種或3種者。

【0029】 前述聚伸苯基醚化合物(A1)於分子中具有聚伸苯基醚鏈，例如宜於分子中具有下述式(6)所示重複單元。

【0030】 [化學式4]



(6)

【0031】 式(6)中，t表示1~50。又，R_{15}~R_{18}分別獨立。亦即，R_{15}~R_{18}可分別為相同基團，亦可為互異之基團。又，R_{15}~R_{18}表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。其中，宜為氫原子及烷基。

【0032】 R_{15}~R_{18}中，所列舉之各官能基具體而言，可舉如以下之物。

【0033】 烷基並無特別限定，例如宜為碳數1~18之烷基，且碳數1~10之烷基較佳。具體而言，前述烷基可舉例如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

【0034】 烯基並無特別限定，例如宜為碳數2~18之烯基，且碳數2~10之烯基較佳。具體而言，前述烯基可舉例如乙烯基、烯丙基及3-丁烯基等。

【0035】 炔基並無特別限定，例如宜為碳數2~18之炔基，且碳數2~10之炔基較佳。具體而言，前述炔基可舉例如乙炔基及丙-2-炔-1-基(prop-2-yn-1-yl；炔丙基)等。

【0036】 烷基羰基只要是業經烷基取代之羰基，即無特別限定，例如宜為碳數2~18之烷基羰基，且碳數2~10之烷基羰基較佳。具體而言，前述烷基羰基可舉例如乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、三甲基乙醯基、己醯基、辛醯基及環己基羰基等。

【0037】 烯基羰基只要是經烯基取代之羰基，即無特別限定，例如宜為碳數3~18之烯基羰基，且碳數3~10之烯基羰基較佳。具體而言，前述烯基羰基可舉例如丙烯醯基、甲基丙烯醯基及巴豆醯基等。

【0038】 炔基羰基只要是業經炔基取代之羰基，即無特別限定，例如宜為碳數3~18之炔基羰基，且碳數3~10之炔基羰基較佳。具體而言，前述炔基羰基可舉例如丙炔醯基等。

【0039】 前述聚伸苯基醚化合物(A1)之重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)並無特別限定，具體而言，宜為500~5000，且800~4000較佳，1000~3000更佳。另外，在此，重量平均分子量及數量平均分子量只要是以一般分子量測定方法測得者即可，具體而言，可舉使用凝膠滲透層析術(GPC)測得之值等。又，聚伸苯基醚化合物(A1)於分子中具有前述式(6)所示重複單元時，t宜為像是使聚伸苯基醚化合物之重量平均分子量及數量平均分子量成為所

述範圍內之數值。具體而言，上述式(6)中之t宜為1~50。

【0040】 前述聚伸苯基醚化合物(A1)之重量平均分子量及數量平均分子量若在上述範圍內，便成為具有聚伸苯基醚所具有之優異的低介電特性，不僅硬化物之耐熱性更優異，而且成形性也很優異之物。可推論出該情況是因為以下原因所致。以一般的聚伸苯基醚來說，其重量平均分子量及數量平均分子量若在上述範圍內，便為分子量較低之物，因此會有耐熱性降低的傾向。關於這點，可推論出由於前述聚伸苯基醚化合物(A1)於末端具有1個以上不飽和雙鍵，因此藉由硬化反應進行，可得到硬化物之耐熱性充分夠高之物。又，前述聚伸苯基醚化合物(A1)之重量平均分子量及數量平均分子量若在上述範圍內，便為分子量較低之物，因此可推論出成形性也很優異。因此，可推論出所述聚伸苯基醚化合物可得到不僅硬化物之耐熱性更優異，而且成形性也很優異之物。

【0041】 前述聚伸苯基醚化合物(A1)中，聚伸苯基醚化合物每分子的分子末端具有之前述取代基的平均個數(末端官能基數)並無特別限定，具體而言，宜為1~5個，且1~3個較佳，1.5~3個更佳。該末端官能基數若過少，會有不易得到就硬化物之耐熱性而言夠充分之物的傾向。又，末端官能基數若過多，反應性會變得過高，恐怕會有例如樹脂組成物之保存性降低，或是樹脂組成物之流動性降低等之不良情況產生之虞。亦即，若使用所述聚伸苯基醚化合物，恐怕會有因流動性不足等，而發生例如於多層成形時產生孔隙等的成形不良，從而發生不易得到可靠性高之印刷配線板這種成形性之問題之虞。

【0042】 另外，聚伸苯基醚化合物之末端官能基數可舉表示聚伸苯基醚化合物1莫耳中存在之所有聚伸苯基醚化合物每分子的前述取代基之平均值的數值等。該末端官能基數例如可藉由測定所得之聚伸苯基醚化合物中殘存之羥基數，並算出從具有前述取代基前之(改質前之)聚伸苯基醚之羥基數減少的減少量而測得。從該改質前之聚伸苯基醚之羥基數減少的減少量即為末端官能基

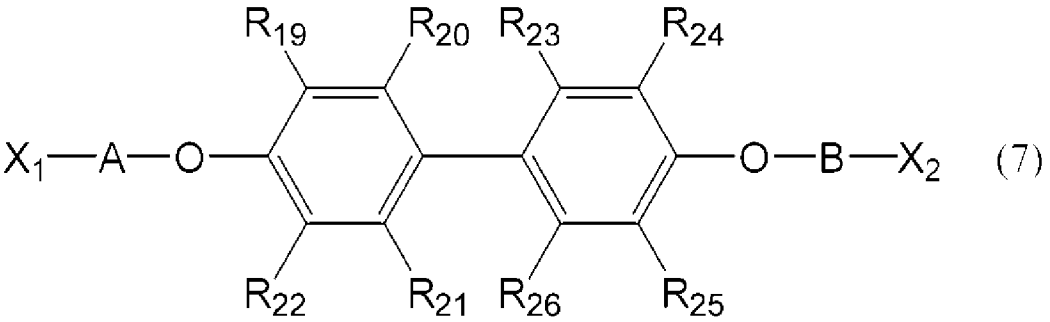
數。而且，聚伸苯基醚化合物中殘存之羥基數的測定方法，可藉由於聚伸苯基醚化合物之溶液中添加能與羥基締合之四級銨鹽(氫氧化四乙銨)，並測定其混合溶液之UV吸光度而求得。

【0043】 前述聚伸苯基醚化合物(A1)之固有黏度並無特別限定，具體而言，只要為0.03~0.12dl/g即可，宜為0.04~0.11dl/g，且0.06~0.095dl/g較佳。該固有黏度若過低，會有分子量低之傾向，從而會有不易得到低介電常數或低介電正切等之低介電性的傾向。又，固有黏度若過高，則黏度高且無法得到充分的流動性，會有硬化物之成形性降低的傾向。因此，聚伸苯基醚化合物之固有黏度只要在上述範圍內，即可實現優異的硬化物之耐熱性及成形性。

【0044】 另外，此處之固有黏度是在25℃之二氯甲烷中測得之固有黏度，更具體而言，例如是以黏度計測定0.18g/45ml之二氯甲烷溶液(液溫25℃)所得之值等。該黏度計可舉例如Schott公司製之AVS500 Visco System等。

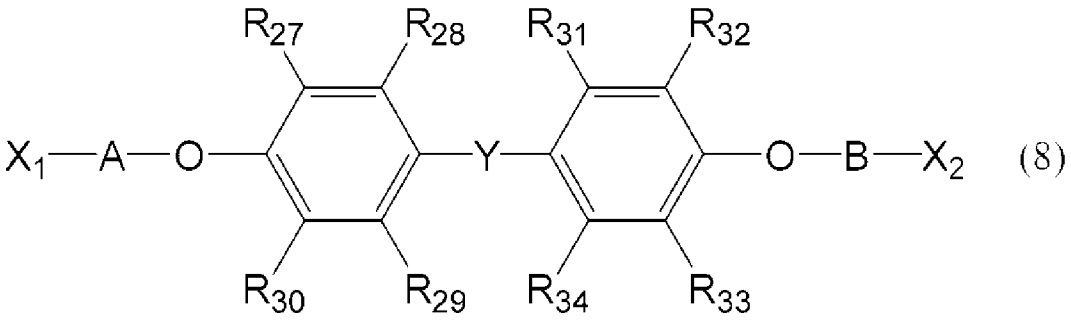
【0045】 前述聚伸苯基醚化合物(A1)可舉例如下述式(7)所示聚伸苯基醚化合物及下述式(8)所示聚伸苯基醚化合物等。又，前述聚伸苯基醚化合物(A1)可單獨使用該等聚伸苯基醚化合物，亦可組合該2種聚伸苯基醚化合物來使用。

【0046】 [化學式5]



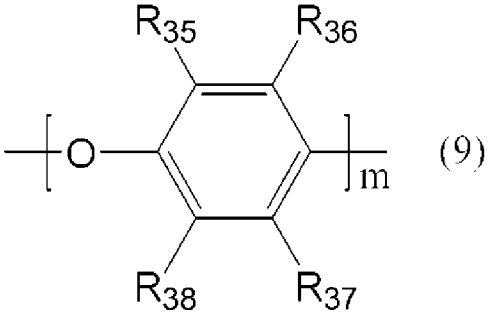
(7)

【0047】 [化學式6]

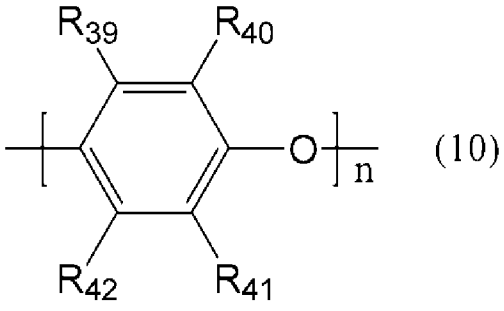


【0048】 式(7)及式(8)中，R_{19}~R_{26}以及R_{27}~R_{34}分別獨立。亦即，R_{19}~R_{26}以及R_{27}~R_{34}可分別為相同基團，亦可為互異之基團。又，R_{19}~R_{26}以及R_{27}~R_{34}表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。X_1及X_2分別獨立。亦即，X_1與X_2可為相同基團，亦可為互異之基團。X_1及X_2表示具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基。A及B分別表示下述式(9)及下述式(10)所示重複單元。又，式(8)中，Y表示碳數20以下之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴。

【0049】 [化學式7]



【0050】 [化學式8]



【0051】 式(9)及式(10)中，m及n分別表示0~20。R_{35}~R_{38}以及R_{39}~R_{42}分別

獨立。亦即，R_{35}~R_{38}以及R_{39}~R_{42}可分別為相同基團，亦可為互異之基團。又，R_{35}~R_{38}以及R_{39}~R_{42}表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。

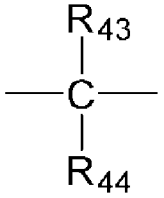
【0052】 前述式(7)所示聚伸苯基醚化合物及前述式(8)所示聚伸苯基醚化合物只要是滿足上述構成之化合物，即無特別限定。具體而言，前述式(7)及前述式(8)中，R_{19}~R_{26}以及R_{27}~R_{34}如上述，分別獨立。亦即，R_{19}~R_{26}以及R_{27}~R_{34}可分別為相同基團，亦可為互異之基團。又，R_{19}~R_{26}以及R_{27}~R_{34}表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。其中，宜為氫原子及烷基。

【0053】 式(9)及式(10)中，m及n宜分別如上述，表示0~20。又，m及n宜表示m及n之合計值成為1~30之數值。因此，m表示0~20，n表示0~20，m及n之合計表示1~30較佳。又，R_{35}~R_{38}以及R_{39}~R_{42}分別獨立。亦即，R_{35}~R_{38}以及R_{39}~R_{42}可分別為相同基團，亦可為互異之基團。又，R_{35}~R_{38}以及R_{39}~R_{42}表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。其中，宜為氫原子及烷基。

【0054】 R_{19}~R_{42}與上述式(6)中之R_{15}~R_{18}相同。

【0055】 前述式(8)中，Y如上述，為碳數20以下之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴。Y可舉例如下述式(11)所示基團等。

【0056】 [化學式9]



(11)

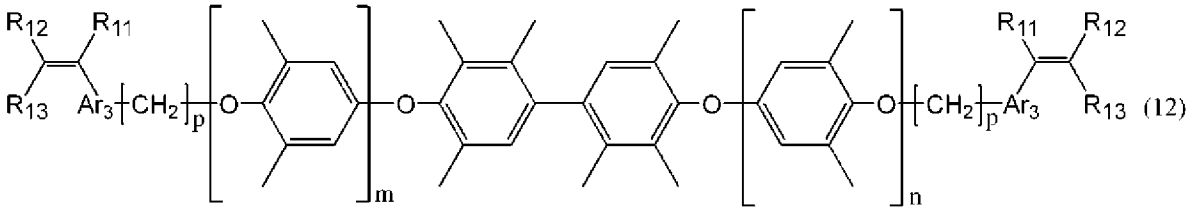
【0057】 前述式(11)中，R_{43}及R_{44}分別獨立表示氫原子或烷基。前述烷基可舉例如甲基等。又，式(11)所示基團可舉例如亞甲基、甲基亞甲基及二甲基

亞甲基等，其中，宜為二甲基亞甲基。

【0058】 前述式(7)及前述式(8)中，X_1及X_2分別獨立為具有碳-碳雙鍵之取代基。另外，前述式(7)所示聚伸苯基醚化合物及前述式(8)所示聚伸苯基醚化合物中，X_1及X_2可為相同基團，亦可為互異之基團。

【0059】 前述式(7)所示聚伸苯基醚化合物之更具體例示，可舉例如下述式(12)所示聚伸苯基醚化合物等。

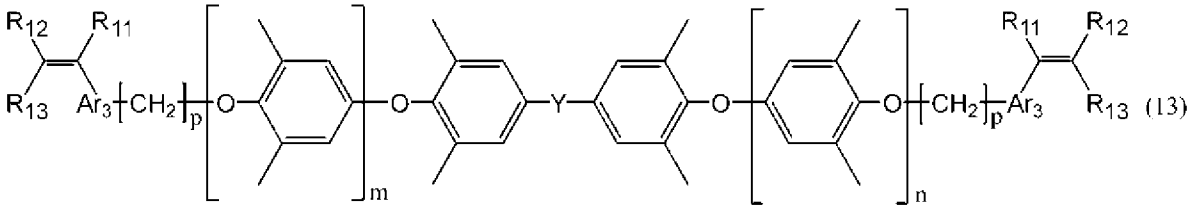
【0060】 [化學式10]



(12)

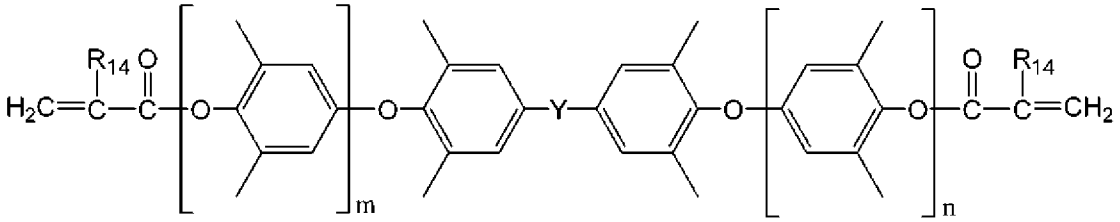
【0061】 前述式(8)所示聚伸苯基醚化合物之更具體例示，可舉例如下述式(13)所示聚伸苯基醚化合物及下述式(14)所示聚伸苯基醚化合物等。

【0062】 [化學式11]



(13)

【0063】 [化學式12]



(14)

【0064】 上述式(12)~式(14)中，m及n與上述式(9)及上述式(10)中之m及n相同。又，上述式(12)及上述式(13)中，R_{11}~R_{13}、p及Ar_3與上述式(3)中之R_{11}~R_{13}、p及Ar_3相同。又，上述式(13)及上述式(14)中，Y與上述式(8)中之Y相同。又，上述式(14)中，R_{14}與上述式(4)中之R_{14}相同。

【0065】 在本實施形態中使用之聚伸苯基醚化合物(A1)之合成方法，只要可合成分子中具有碳-碳不飽和雙鍵的聚伸苯基醚化合物，即無特別限定。該方法具體而言，可舉使具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物對聚伸苯基醚進行反應的方法等。

【0066】 前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物可舉例如前述式(3)~(5)所示取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物等。前述鹵素原子具體而言，可舉氯原子、溴原子、碘原子及氟原子，其中，宜為氯原子。前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物更具體而言，可舉鄰氯甲基苯乙烯、對氯甲基苯乙烯及間氯甲基苯乙烯等。前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。例如，可單獨使用鄰氯甲基苯乙烯、對氯甲基苯乙烯及間氯甲基苯乙烯，亦可組合2種或3種來使用。

【0067】 作為原料之聚伸苯基醚只要是最後可合成預定的聚伸苯基醚化合物者，即無特別限定。具體而言，可舉以由2,6-二甲基酚與2官能酚及3官能酚中之至少任一者所構成之聚伸苯基醚或聚(2,6-二甲基-1,4-氧化苯)等之聚伸苯基醚為主成分者等。又，2官能酚是指分子中具有2個酚性羥基之酚化合物，可舉例如四甲基雙酚A等。又，3官能酚是指分子中具有3個酚性羥基之酚化合物。

【0068】 聚伸苯基醚化合物(A1)之合成方法可舉上述方法。具體而言，是使如上述之聚伸苯基醚及前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物溶解於溶劑並攪拌。藉由如此進行，聚伸苯基醚及前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物會進行反應，而可得到本實施形態中使用之聚伸苯基醚化合物。

【0069】 進行前述反應時，宜在鹼金屬氫氧化物存在下進行。藉由如此進行，可推論出該反應可順利進行。可推論出這是因為鹼金屬氫氧化物是作為脫

鹵氫劑發揮作用，具體而言，是作為脫鹽酸劑發揮作用的緣故。亦即，可推論出鹼金屬氫氧化物會從聚伸苯基醚之酚基及前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物使鹵化氫脫離，藉由如此進行，前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基就會取代聚伸苯基醚之酚基的氫原子而與酚基的氧原子鍵結。

【0070】鹼金屬氫氧化物只要是可作為脫鹵劑發揮作用者，即無特別限定，可舉例如氫氧化鈉等。又，鹼金屬氫氧化物通常是在水溶液狀態下使用，具體而言，是作為氫氧化鈉水溶液來使用。

【0071】反應時間或反應溫度等之反應條件會因前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物等而不同，只要是可順利進行如上述之反應的條件，即無特別限定。具體而言，反應溫度宜為室溫~100℃，且30~100℃較佳。又，反應時間宜為0.5~20小時，且0.5~10小時較佳。

【0072】反應時使用之溶劑只要是可使聚伸苯基醚及前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物溶解，且不阻礙聚伸苯基醚及前述具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基與鹵素原子鍵結而成的化合物之反應者，即無特別限定。具體而言，可舉甲苯等。

【0073】上述反應宜在不僅有鹼金屬氫氧化物，且相轉移觸媒亦存在之狀態下進行反應。亦即，上述反應宜在鹼金屬氫氧化物及相轉移觸媒存在下進行反應。藉由如此進行，可推論出上述反應可更順利進行。可推論出該情況是因為以下原因所致。可推論出是因為相轉移觸媒是一種具有可攝入鹼金屬氫氧化物之功能，而且可溶於水之類的極性溶劑之相及有機溶劑之類的非極性溶劑之相的二種相中，並且可在該等相間轉移的觸媒所致。具體而言，可推論出在使用氫氧化鈉水溶液作為鹼金屬氫氧化物，且使用不與水相溶之甲苯等之有機溶劑作為溶劑時，即便將氫氧化鈉水溶液滴至供於反應使用的溶劑，溶劑與氫氧

化鈉水溶液也會分離，使得氫氧化鈉不易移動至溶劑中。如此一來，可推論出作為鹼金屬氫氧化物所添加的氫氧化鈉水溶液變得不易對促進反應有所貢獻。相對於此，可推論出若在鹼金屬氫氧化物及相轉移觸媒存在下進行反應，鹼金屬氫氧化物便會在被相轉移觸媒攝入之狀態下移動至溶劑中，於是氫氧化鈉水溶液變得容易對促進反應有所貢獻。因此，可推論出若在鹼金屬氫氧化物及相轉移觸媒存在下進行反應，上述反應便可更順利進行。

【0074】 相轉移觸媒並無特別限定，可舉例如溴化四正丁銨等之四級銨鹽等。

【0075】 本實施形態中使用之樹脂組成物中，宜包含依上述方式所得之聚伸苯基醚化合物作為前述聚伸苯基醚化合物。

【0076】 前述聚伸苯基醚化合物以外之前述自由基聚合性化合物(其他自由基聚合性化合物)(A2)可舉乙烯基化合物、烯丙基化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酸酯化合物及苊化合物等。

【0077】 前述乙烯基化合物是分子中具有乙烯基之化合物。前述乙烯基化合物可舉分子中具有1個乙烯基之單官能乙烯基化合物(單乙烯基化合物)、及分子中具有2個以上乙烯基之多官能乙烯基化合物。前述單官能乙烯基化合物可舉例如苯乙烯化合物等。前述多官能乙烯基化合物可舉例如多官能芳香族乙烯基化合物及乙烯基烴系化合物等。又，前述多官能芳香族乙烯基化合物可舉二乙烯苯等。又，前述乙烯基烴系化合物可舉例如聚丁二烯化合物等。

【0078】 前述烯丙基化合物是分子中具有烯丙基之化合物，可舉例如三聚異氰酸三烯丙酯(TAIC)等之三聚異氰酸三烯丙酯化合物、二烯丙基雙酚化合物及酞酸二烯丙酯(DAP)等。

【0079】 前述甲基丙烯酸酯化合物是分子中具有甲基丙烯醯基之化合物，可舉例如分子中具有1個甲基丙烯醯基之單官能甲基丙烯酸酯化合物、及分子

中具有2個以上甲基丙烯醯基之多官能甲基丙烯酸酯化合物等。前述單官能甲基丙烯酸酯化合物可舉例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯及甲基丙烯酸丁酯等。前述多官能甲基丙烯酸酯化合物可舉例如三環癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(DCP)等之二甲基丙烯酸酯化合物等。

【0080】 前述丙烯酸酯化合物是分子中具有丙烯醯基之化合物，可舉例如分子中具有1個丙烯醯基之單官能丙烯酸酯化合物、及分子中具有2個以上丙烯醯基之多官能丙烯酸酯化合物等。前述單官能丙烯酸酯化合物可舉例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯及丙烯酸丁酯等。前述多官能丙烯酸酯化合物可舉例如三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯等之二丙烯酸酯化合物等。

【0081】 前述苊化合物是分子中具有苊結構之化合物。前述苊化合物可舉例如苊、烷基苊類、鹵化苊類及苯基苊類等。前述烷基苊類可舉例如1-甲基苊、3-甲基苊、4-甲基苊、5-甲基苊、1-乙基苊、3-乙基苊、4-乙基苊、5-乙基苊等。前述鹵化苊類可舉例如1-氯苊、3-氯苊、4-氯苊、5-氯苊、1-溴苊、3-溴苊、4-溴苊、5-溴苊等。前述苯基苊類可舉例如1-苯基苊、3-苯基苊、4-苯基苊、5-苯基苊等。前述苊化合物可為如前述之分子中具有1個苊結構之單官能苊化合物，亦可為分子中具有2個以上苊結構之多官能苊化合物。

【0082】 前述自由基聚合性化合物(A)可為由前述聚伸苯基醚化合物(A1)構成者，亦可為由前述聚伸苯基醚化合物(A1)以外之前述自由基聚合性化合物(其他自由基聚合性化合物)(A2)構成者。前述自由基聚合性化合物(A)如上述，宜包含前述聚伸苯基醚化合物(A1)，且較宜包含前述聚伸苯基醚化合物(A1)與前述其他自由基聚合性化合物(A2)。

【0083】 又，前述其他自由基聚合性化合物(A2)可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。作為前述其他自由基聚合性化合物(A2)，在上述自由基聚合性化合物中，宜為多官能芳香族乙烯基化合物、烯丙基化合物、多官能甲基丙烯

酸酯化合物、多官能丙烯酸酯化合物、聚丁二烯化合物、苊化合物及苯乙烯化合物等。又，作為前述其他自由基聚合性化合物(A2)，在上述自由基聚合性化合物中，較宜為二乙烯苯、苊，藉此，在組成物之硬化物中，可更確實地抑制熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化。

【0084】前述自由基聚合性化合物(A)之重量平均分子量會因前述自由基聚合性化合物(A)而不同，並無特別限定，例如宜小於10,000，且500~5000較佳。前述自由基聚合性化合物(A)為例如前述聚伸苯基醚化合物(A1)時，其重量平均分子量如上述，宜為500~5000，且800~4000較佳，1000~3000更佳。另外，在此，重量平均分子量只要是以一般分子量測定方法測得者即可，具體而言，可舉使用凝膠滲透層析術(GPC)測得之值等。

【0085】前述自由基聚合性化合物(A)包含前述聚伸苯基醚化合物(A1)時，相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述聚伸苯基醚化合物(A1)之含量宜為50~90質量份。前述聚伸苯基醚化合物(A1)之含量若在上述範圍內，便可使前述樹脂組成物順利硬化，而且在其硬化物中，可維持優異的低介電特性、與金屬箔之密著性及阻燃性，並且提高熱傳導率，抑制熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化。較佳範圍為60~80質量份。

【0086】(磷酸酯化合物(B))

前述磷酸酯化合物(B)只要是分子內具有脂環式烴結構之磷酸酯化合物，即無特別限定。藉由前述磷酸酯化合物(B)是分子內具有脂環式烴結構之磷酸酯化合物，即便使用相溶性磷阻燃劑作為阻燃劑，在樹脂組成物之硬化物中，仍可抑制因為熱處理所致之磷酸離子的產生，抑制熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化，並且賦予阻燃性，確保低介電特性。

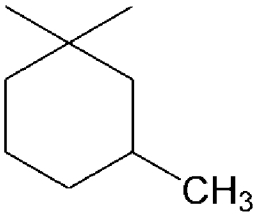
【0087】前述脂環式烴結構並無特別限定，例如宜為3~12員環之飽和脂環式烴結構，且5~7員環之飽和脂環式烴結構較佳。亦即，前述磷酸酯化合物(B)

宜包含3~12員環之飽和脂環式烴結構作為前述脂環式烴結構，且較宜包含5~7員環之飽和脂環式烴結構。前述脂環式烴結構可舉例如飽和脂環式烴的二價基團等，亦可具有與構成環狀的碳鍵結之取代基。又，前述脂環式烴結構可為單環之脂環式烴結構，亦可為多環之脂環式烴結構。前述脂環式烴結構可舉例如環丙烷、環丁烷、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷、環癸烷、環十一烷及環十二烷等之環烷的二價基團等。多環之脂環式烴結構可舉例如二環系脂環式烴的二價基團及三環系脂環式烴的二價基團等。前述二環系脂環式烴的二價基團可舉例如雙環[1.1.0]丁烷、雙環[3.2.1]辛烷、雙環[5.2.0]壬烷及雙環[4.3.2]十一烷等之二環系脂環式烴的二價基團等。前述三環系脂環式烴的二價基團可舉例如三環[2.2.1.0]庚烷及三環[5.3.1.1]十二烷等之三環系脂環式烴的二價基團等。前述脂環式烴結構可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。與構成前述環狀的碳鍵結之取代基並無特別限定，可舉例如烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基，更具體而言，可舉作為後述R_1~R_{10}所列舉之取代基等。該取代基可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。亦即，與構成前述脂環式烴結構之環狀的碳鍵結之取代基可為1個，亦可為2個以上，為2個以上時，可分別為相同基團，亦可為互異之基團。又，前述取代基為2個以上時，前述取代基可分別與構成前述脂環式烴結構之環狀的碳當中之相同的碳鍵結，亦可與不同的碳鍵結。

【0088】 構成前述脂環式烴結構之環狀的碳當中，如下述式(15)~式(18)所示二價基團，2個鍵結部位可形成於相同的碳，亦可形成於不同的碳。

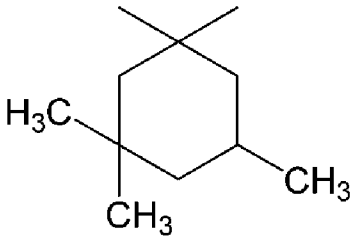
【0089】 前述脂環式烴結構更具體而言，可舉下述式(15)~式(18)所示二價基團等。

【0090】 [化學式13]



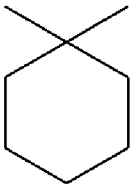
(15)

【0091】 [化學式14]



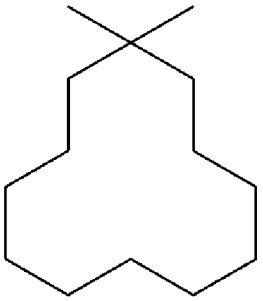
(16)

【0092】 [化學式15]



(17)

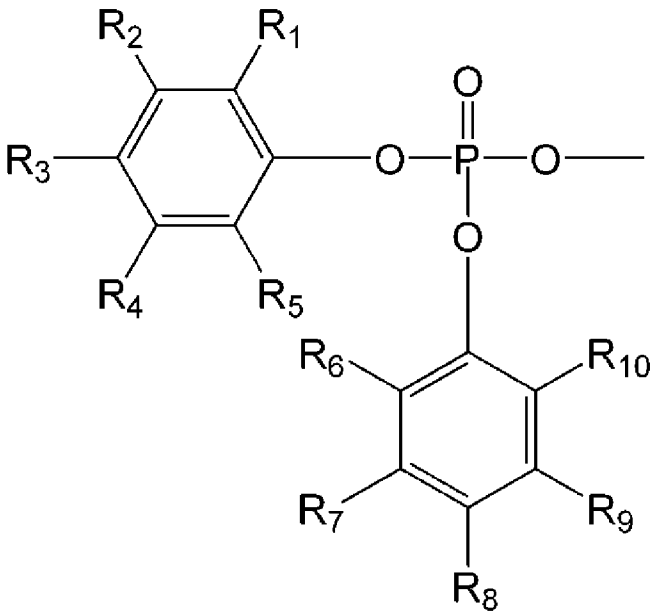
【0093】 [化學式16]



(18)

【0094】 前述磷酸酯化合物(B)可舉分子內具有至少1個下述式(1)所示結構之磷酸酯化合物等。亦即，前述磷酸酯化合物(B)可舉包含下述式(1)所示結構作為前述磷酸酯化合物(B)中含磷之結構之磷酸酯化合物等。更具體而言，前述磷酸酯化合物(B)可舉分子內具有前述脂環式烴結構及下述式(1)所示結構之磷酸酯化合物等。

【0095】[化學式17]



(1)

【0096】式(1)中，R_1~R_{10}分別獨立。亦即，R_1~R_{10}可分別為相同基團，亦可為互異之基團。又，R_1~R_{10}表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。

【0097】前述式(1)所示結構並無特別限定，宜於鄰位具有取代基。具體而言，前述式(1)所示結構中，R_1、R_5、R_6及R_{10}宜為氫原子以外，亦即烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基，且前述式(1)所示結構中，R_1、R_5、R_6及R_{10}以外(亦即，R_2~R_4及R_7~R_9)宜為氫原子。前述式(1)中之R_1~R_{10}具體而言，可舉以下之基團等。

【0098】前述烷基並無特別限定，宜為碳數1~10之烷基，且碳數1~6之烷基較佳，碳數1~4之烷基更佳。又，R_1、R_5、R_6及R_{10}尤宜為碳數1~4之烷基。前述烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

【0099】前述烷基可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、2-甲基丁基、1-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、新戊基(2,2-二甲基丙基)、三級戊基(1,1-二甲基丙基)、正己基、異己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1-二甲基丁基、

1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、異庚基、1-甲基己基、2-甲基己基、3-甲基己基、4-甲基己基、1-乙基戊基、2-乙基戊基、3-乙基戊基、1-丙基丁基、1,1-二甲基戊基、1,2-二甲基戊基、1,3-二甲基戊基、1,4-二甲基戊基、1-乙基-1-甲基丁基、1-乙基-2-甲基丁基, 1-乙基-3-甲基丁基, 2-乙基-1-甲基丁基, 2-乙基-1-甲基丁基, 2-乙基-2-甲基丁基, 2-乙基-3-甲基丁基, 1,1-二乙基丙基、正辛基、異辛基、1-甲基庚基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、5-甲基庚基、1-乙基己基、2 -乙基己基、3-乙基己基、4-乙基己基、1-丙基庚基、2-丙基庚基、壬基及癸基等。其中，較宜為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、2-甲基丁基、1-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、新戊基(2,2-二甲基丙基)、三級戊基(1,1-二甲基丙基)、正己基、異己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、1-乙基-1-甲基丙基及1-乙基-2-甲基丙基等之碳數1~6之烷基，且甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及三級丁基等之碳數1~4之烷基更佳。

【0100】 前述烯基並無特別限定，宜為碳數1~10之烯基，且碳數1~6之烯基較佳，碳數1~4之烯基更佳。又，R_1、R_5、R_6及R_{10}尤宜為碳數1~4之烯基。前述烯基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。

【0101】 前述烯基可舉例如：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、2-甲基丁氧基、1-甲基丁氧基、1,2-二甲基丙氧基、新戊氧基(2,2-二甲基丙氧基)、三級戊氧基(1,1-二甲基丙氧基)、正己基氧基、異己氧基、1-甲基戊氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、1-乙基丁氧基、2-乙基丁氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、1-乙基-1-甲基

丙氧基、1-乙基-2-甲基丙氧基、正庚氧基、異庚氧基、1-甲基己氧基、2-甲基己氧基、3-甲基己氧基、4-甲基己氧基、1-乙基戊氧基、2-乙基戊氧基、3-乙基戊氧基、1-丙基丁氧基、1,1-二甲基戊氧基、1,2-二甲基戊氧基、1,3-二甲基戊氧基、1,4-二甲基戊氧基、1-乙基-1 -甲基丁氧基、1-乙基-2-甲基丁氧基、1-乙基-3-甲基丁氧基、2-乙基-1-甲基丁氧基、2-乙基-1-甲基丁氧基、2-乙基-2-甲基丁氧基、2-乙基-3-甲基丁氧基、1,1-二乙基丙氧基、正辛氧基、異辛氧基、1-甲基庚氧基、2-甲基庚氧基、3-甲基庚氧基、4-甲基庚氧基、5-甲基庚氧基、 1-乙基己氧基、2-乙基己氧基、3-乙基己氧基、4 -乙基己氧基、1-丙基庚氧基、2-丙基庚氧基、壬氧基及癸氧基。其中，較宜為甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、三級丁氧基、正戊基氧基、異戊氧基、2-甲基丁氧基、1-甲基丁氧基、1,2-二甲基丙氧基、新戊氧基(2,2-二甲基丙氧基)、三級戊氧基(1,1-二甲基丙氧基)、正己氧基、異己氧基、1-甲基戊氧基、2-甲基戊氧基、3-甲基戊氧基、1-乙基丁氧基、2-乙基丁氧基、1,1-二甲基丁氧基、1,2-二甲基丁氧基、1,3-二甲基丁氧基、2,2-二甲基丁氧基、2,3-二甲基丁氧基、1-乙基-1-甲基丙氧基及1-乙基-2-甲基丙氧基等之碳數1~6之烯基，且甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基及三級丁氧基等之碳數1~4之烯基更佳。

【0102】 前述炔基並無特別限定，例如宜為碳數2~18之炔基，且碳數2~10之炔基較佳。具體而言，前述炔基可舉例如乙炔基及丙-2-炔-1-基(prop-2-yn-1-yl；炔丙基)等。

【0103】 前述烷基羰基只要是業經烷基取代之羰基，即無特別限定，例如宜為碳數2~18之烷基羰基，且碳數2~10之烷基羰基較佳。具體而言，前述烷基羰基可舉例如乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、三甲基乙醯基、己醯基、辛醯基及環己基羰基等。

【0104】 前述烯基羰基只要是業經烯基取代之羰基，即無特別限定，例如宜為碳數3~18之烯基羰基，且碳數3~10之烯基羰基較佳。具體而言，前述烯基羰基可舉例如丙烯醯基、甲基丙烯醯基及巴豆醯基等。

【0105】 前述炔基羰基只要是業經炔基取代之羰基，即無特別限定，例如宜為碳數3~18之炔基羰基，且碳數3~10之炔基羰基較佳。具體而言，前述炔基羰基可舉例如丙炔醯基等。

【0106】 前述式(1)所示結構可具有氫原子、前述烷基、前述烯基、前述炔基、前述甲醯基、前述烷基羰基、前述烯基羰基及前述炔基羰基中之任一種，亦可組合2種以上來具有。

【0107】 又，前述磷酸酯化合物(B)可舉具有下述式(2)所示結構之磷酸酯化合物，且宜包含該磷酸酯化合物。

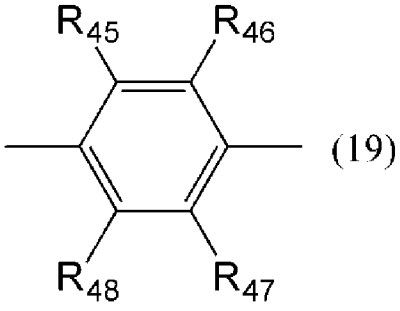
【0108】 [化學式18]

$$Ar_1—T—Ar_2 \quad (2)$$

【0109】 式(2)中，Ar_1及Ar_2分別獨立表示伸芳基。T表示3~12員環之飽和脂環式烴的二價基團。

【0110】 前述伸芳基並無特別限定。前述伸芳基可舉例如伸苯基等之單環芳香族基，或是萘環等之多環芳香族即多環芳香族基等。又，前述伸芳基可舉例如下述式(19)所示基團等。

【0111】 [化學式19]



(19)

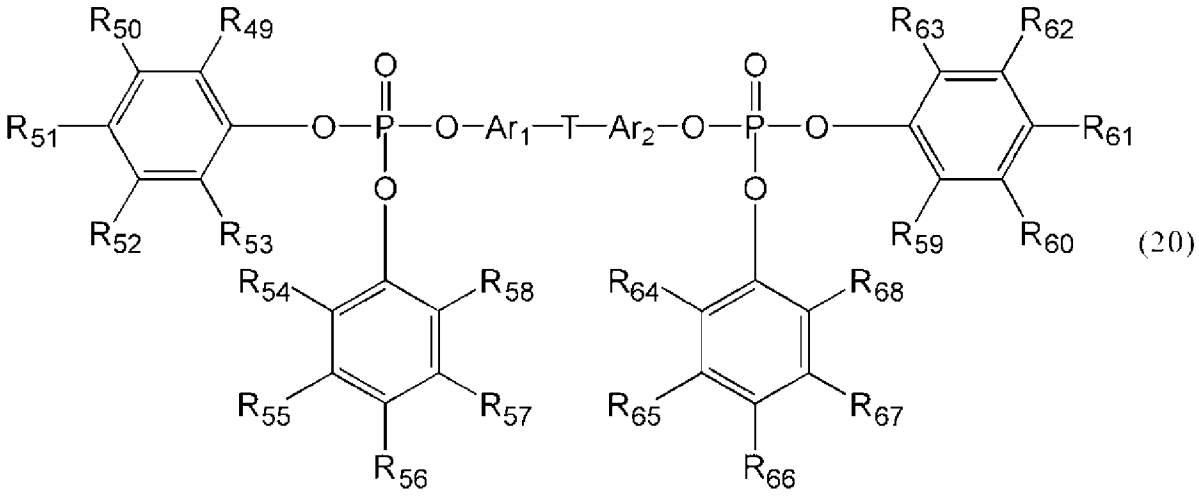
【0112】 式(19)中，R_{45}~R_{48}分別獨立。亦即，R_{45}~R_{48}可分別為相同基團，

亦可為互異之基團。又，R_{45}~R_{48}表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。

【0113】 前述式(19)中之R_{45}~R_{48}可舉與前述式(1)中之R_1~R_{10}相同之基團。

【0114】 又，具有上述式(2)所示結構之磷酸酯化合物之更具體例示，可舉例如下述式(20)所示磷酸酯化合物等。

【0115】 [化學式20]

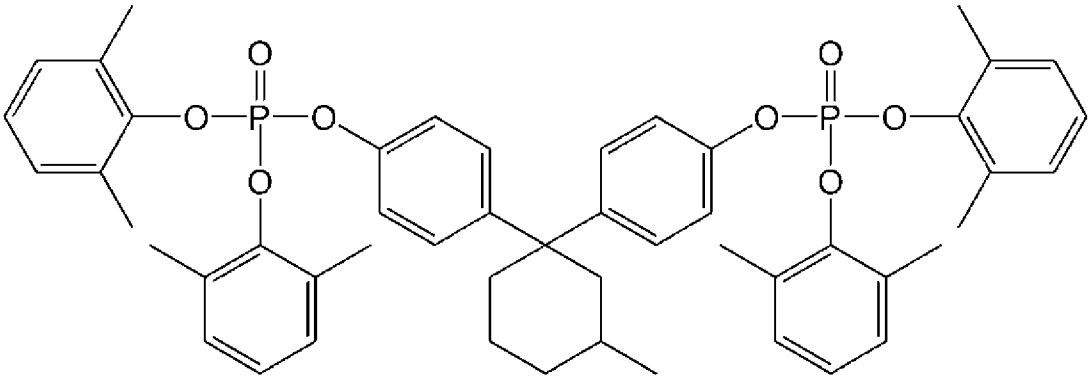


(20)

【0116】 式(20)中，R_{49}~R_{68}分別獨立。亦即，R_{49}~R_{68}可分別為相同基團，亦可為互異之基團。又，前述式(20)中之R_{49}~R_{68}可舉與前述式(1)中之R_1~R_{10}相同之基團，表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。又，Ar_1、Ar_2及T與上述式(2)中之Ar_1、Ar_2及T相同。

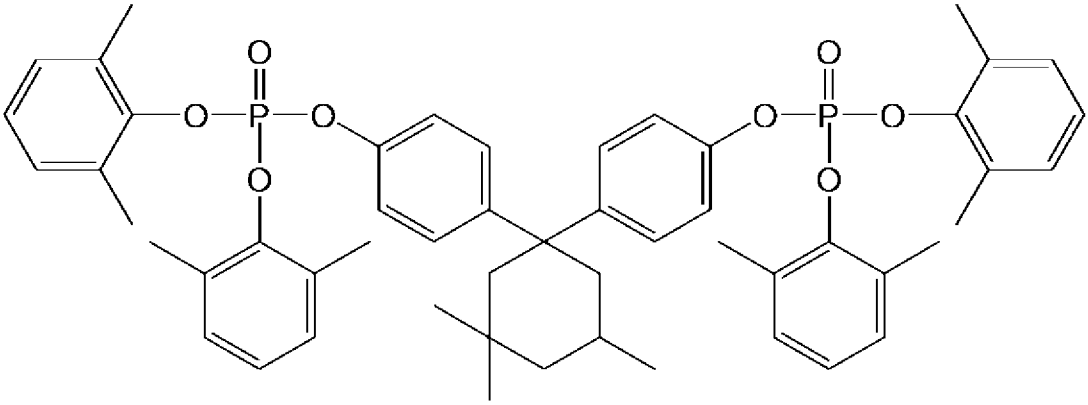
【0117】 前述磷酸酯化合物(B)之更具體例示，可舉例如下述式(21)~(24)所示化合物等。

【0118】 [化學式21]



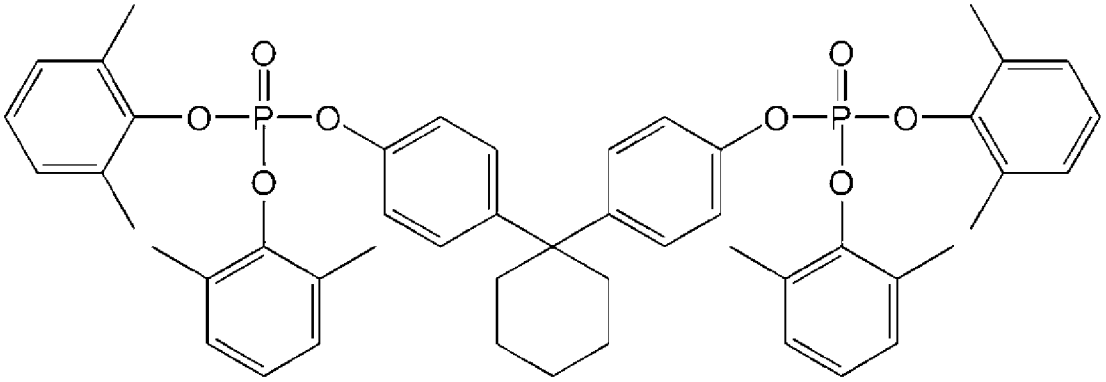
(21)

【0119】 [化學式22]



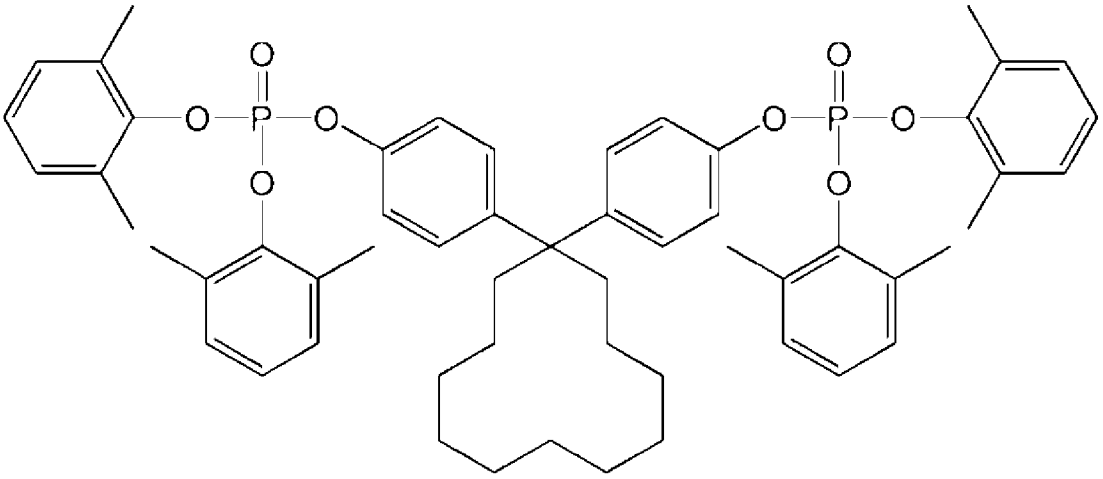
(22)

【0120】 [化學式23]



(23)

【0121】 [化學式24]



(24)

【0122】 前述磷酸酯化合物(B)可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

【0123】 前述磷酸酯化合物(B)的製造方法只要可製造前述磷酸酯化合物(B)，即無特別限定，可使用公知的方法。前述磷酸酯化合物(B)的製造方法可舉例如使用氯化磷醯(phosphoryl chloride)(三氯一氧化磷(phosphorus oxychloride))的方法等。

【0124】 相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述磷酸酯化合物(B)之含量宜為15~50質量份，且15~35質量份較佳，15~25質量份更佳。

【0125】 前述磷酸酯化合物(B)之含量若過少，會有所得之硬化物之阻燃性變得不夠充分的傾向。又，前述磷酸酯化合物(B)之含量若過多，前述自由基聚合性化合物(A)之含量則相對變得過少，會有所得之硬化物之熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化的傾向。基於該等情事，相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述磷酸酯化合物(B)之含量若為15~50質量份，便可得到抑制硬化物中之熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化，並且可發揮充分的阻燃性之樹脂組成物。

【0126】 另外，前述樹脂組成物中，亦可含有前述磷酸酯化合物(B)以外之阻燃劑。

【0127】 (非相溶性磷化合物(D))

前述樹脂組成物中，宜更包含前述非相溶性磷化合物(D)。亦即，前述樹脂組成物中，宜包含前述磷酸酯化合物(B)與前述非相溶性磷化合物(D)，作為可作為阻燃劑發揮作用之化合物。藉由併用前述磷酸酯化合物(B)與前述非相溶性磷化合物(D)，在樹脂組成物之硬化物中，可確保阻燃性，並且抑制與金屬箔之密著性降低。

【0128】 前述非相溶性磷化合物(D)只要是作為阻燃劑發揮作用且不與前述混合物相溶之非相溶的磷化合物，即無特別限定。在此，非相溶意指在前述自由基聚合性化合物(A)中不相溶，而對象物(磷化合物)在混合物中呈島狀分散之狀態。前述非相溶性磷化合物(D)可舉次磷酸鹽化合物、多磷酸鹽化合物及鏻鹽化合物等之含磷且有形成鹽之化合物及膦氧化物化合物等。又，次膦酸鹽化合物可舉例如二烷基次膦酸鋁、參二乙基次膦酸鋁、參甲基乙基次膦酸鋁、參二苯基次膦酸鋁、雙二乙基次膦酸鋅、雙甲基乙基次膦酸鋅、雙二苯基次膦酸鋅、雙二乙基次膦酸氧鈦、雙甲基乙基次膦酸氧鈦、雙二苯基次膦酸氧鈦等。又，多磷酸鹽化合物可舉例如多磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜白胺、多磷酸蜜勒胺等。又，鏻鹽化合物可舉例如四苯硼酸四苯鏻及溴化四苯鏻等。又，膦氧化物化合物可舉例如分子中具有2個以上氧化二苯膦基之膦氧化物化合物(氧化二苯膦化合物)等，更具體而言，可舉對二甲苯雙氧化二苯膦等。又，前述非相溶性磷化合物可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0129】 在本實施形態中，相對於前述磷酸酯化合物(B)及前述非相溶性磷化合物(D)之合計100質量份，前述磷酸酯化合物(B)之含量宜為25~100質量份，且25~75質量份較佳，25~50質量份最佳。

【0130】 藉由相對於前述磷酸酯化合物(B)及前述非相溶性磷化合物(D)之合計100質量份，前述磷酸酯化合物(B)之含量為25~100質量份，可得到確保阻燃性，並且與金屬箔之密著性優異的硬化物。

【0131】(無機充填劑(C))

本實施形態之樹脂組成物更包含無機充填劑(C)。無機充填劑(C)只要是可作為樹脂組成物中所含之無機充填劑使用者，即無特別限定，可舉例如氮化硼填料、二氧化矽填料、氧化鋁填料、氧化鈦填料、氧化鎂填料及雲母填料等之金屬氧化物填料、氫氧化鋁填料及氫氧化鎂填料等之金屬氫氧化物填料、滑石填料、硼酸鋁填料、硫酸鋇填料、氮化鋁填料、氮化矽填料、無水碳酸鎂填料等之碳酸鎂填料及碳酸鈣填料等。

【0132】前述氮化硼填料並無特別限定，可舉例如六方晶系之常壓相(h-BN)填料及立方晶系之高壓相(c-BN)填料等。又，前述二氧化矽填料並無特別限定，可舉例如破碎狀二氧化矽填料及二氧化矽粒子填料等，且宜為二氧化矽粒子填料。又，前述二氧化矽粒子填料可舉如結晶性二氧化矽填料、無定形二氧化矽填料、熔融二氧化矽填料、沉澱二氧化矽填料等，且宜為熔融二氧化矽填料。前述碳酸鎂填料並無特別限定，宜為無水碳酸鎂(合成菱鎂礦)填料。

【0133】該等無機充填劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上來使用。

【0134】又，如上述所例示之無機充填劑可分類成熱傳導率為10W/m・K以上之無機充填劑(C-1)與熱傳導率小於10W/m・K之無機充填劑(C-2)，前述無機充填劑(C)宜包含熱傳導率為10W/m・K以上之無機充填劑(C-1)。藉此，可推論出在樹脂組成物之硬化物中，可更確實地達成高熱傳導率。又，前述無機充填劑(C)較宜包含熱傳導率為10W/m・K以上之無機充填劑(C-1)與熱傳導率小於10W/m・K之無機充填劑(C-2)。藉由併用前述無機充填劑(C-1)與前述無機充填劑(C-2)作為前述無機充填劑(C)，具有可確保與金屬箔之密著性、抑制因為無機充填劑之高充填化所致之熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化這種優點。

【0135】前述無機充填劑(C-1)可舉例如氮化硼填料、氧化鋁填料、氧化鎂填料、碳酸鎂填料、氮化矽填料、氮化鋁填料等。作為無機充填劑(C-1)，其

中，宜為氮化硼填料、氧化鋁填料、氧化鎂填料及碳酸鎂填料，且氮化硼填料較佳。藉由讓無機充填劑(C-1)包含氮化硼填料，亦即，讓無機充填劑(C)包含氮化硼填料，在樹脂組成物之硬化物中，可確保低介電特性，並且提高樹脂組成物之硬化物及使用硬化物的配線板等之基板的放熱性。無機充填劑(C-1)可單獨使用1種如上述例示之無機充填劑，亦可併用2種以上來使用。

【0136】 前述無機充填劑(C-2)可舉例如熔融二氧化矽填料、氫氧化鎂填料、雲母填料等。作為無機充填劑(C-2)，其中，宜為熔融二氧化矽填料。無機充填劑(C-2)可單獨使用1種如上述例示之無機充填劑，亦可併用2種以上來使用。

【0137】 前述無機充填劑(C)可為業經表面處理的無機充填劑，亦可為未經表面處理的無機充填劑。又，前述表面處理可舉例如由矽烷耦合劑進行之處理等。

【0138】 前述矽烷耦合劑可舉例如具有選自於由乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基、苯胺基所構成群組中之至少1種官能基的矽烷耦合劑等。亦即，該矽烷耦合劑之反應性官能基可舉具有乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯基及苯胺基中之至少1者，而且還具有甲氧基或乙氧基等之水解性基之化合物等。

【0139】 前述矽烷耦合劑可舉例如乙烯基三乙氧基矽烷及乙烯基三甲氧基矽烷等作為具有乙烯基者。前述矽烷耦合劑可舉例如對苯乙烯基三甲氧基矽烷及對苯乙烯基三乙氧基矽烷等作為具有苯乙烯基者。前述矽烷耦合劑可舉例如3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷及3-甲基丙烯醯氧基丙基乙基二乙甲氧基矽烷等作為具有甲基丙烯醯基者。前述矽烷耦合劑可舉例如3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及3-丙烯醯氧基

丙基三乙氧基矽烷等作為具有丙烯醯基者。前述矽烷耦合劑可舉例如N-苯基-3-胺丙基三甲氧基矽烷及N-苯基-3-胺丙基三乙氧基矽烷等作為具有苯胺基者。

【0140】 相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述無機充填劑(C)之含量宜為100~380質量份。藉此，在樹脂組成物之硬化物中，可更確實地抑制熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化。相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述無機充填劑(C)之含量較宜為200~380質量份，且300~380質量份更佳。

【0141】 又，前述無機充填劑(C)包含熱傳導率為10W/m・K以上之無機充填劑(C-1)時，相對於前述無機充填劑(C)100質量份，前述無機充填劑(C-1)之含量宜為25~100質量份。藉此，可推論出在樹脂組成物之硬化物中，可更確實地達成高熱傳導率。

【0142】 前述無機充填劑(C-1)包含氮化硼填料時，亦即，前述無機充填劑(C)包含氮化硼填料時，相對於前述無機充填劑(C)100質量份，前述氮化硼填料之含量宜為25~100質量份。藉此，可推論出在樹脂組成物之硬化物中，可更確實地達成高熱傳導率。相對於前述無機充填劑(C)100質量份，前述氮化硼填料之含量較宜為25~70質量份，且30~50質量份更佳。

【0143】 此外，前述無機充填劑(C)包含熱傳導率為10W/m・K以上之無機充填劑(C-1)及熱傳導率小於10W/m・K之無機充填劑(C-2)時，相對於前述無機充填劑(C-1)及前述無機充填劑(C-2)之合計100質量份，前述無機充填劑(C-1)之含量宜為25~70質量份。藉此，在樹脂組成物之硬化物中，可更確實地抑制熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化。相對於前述無機充填劑(C-1)及前述無機充填劑(C-2)之合計100質量份，前述無機充填劑(C-1)之含量較宜為25~50質量份，且25~40質量份更佳。

【0144】 本實施形態之無機充填劑(C)中，在前述無機充填劑(C)之粒度分

布中，利用雷射繞射式粒度分布測定法測定之粒度分布之峰值宜在粒徑1.0~50.0μm之範圍中至少存在2個。亦即，本實施形態中使用之無機充填劑中，宜混合有至少具有2種以上之峰值粒徑(峰頂)之無機充填劑。藉由如此地使用峰值在前述粒徑範圍內至少存在2個的無機充填劑，在樹脂組成物之硬化物中，可達成高熱傳導率與低介電特性(Dk)。

【0145】 此外，該等峰值宜分別在粒徑1.0~5.0μm範圍中存在至少一個，且在粒徑5.0~50.0μm範圍中存在至少一個。亦即，較理想實施形態中使用之無機充填劑中，混合有較小粒徑之無機充填劑及較大粒徑之無機充填劑，亦即混合有至少具有2種以上之峰值粒徑(峰頂)之無機充填劑。可推論出藉此可兼顧確保與金屬箔之密著性與高熱傳導率。

【0146】 在本說明書中，前述粒度分布是藉由利用雷射繞射散射法之粒度分布測定測得之值，例如可藉由後述實施例中使用之雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置「LA-960V2」(股份公司堀場製作所製)等來測定。又，在本實施形態中，前述峰值是指粒度分布之圖表中的極大值，具體而言，是藉由以橫軸為粒徑，且以縱軸為相對粒子量(頻率)時之粒度分布之圖表中的極大值而得之數值。

【0147】 (其他成分)

本實施形態之樹脂組成物亦可在不損及本發明效果之範圍內，視需求含有上述成分以外之成分(其他成分)。本實施形態之樹脂組成物中所含之其他成分亦可更包含例如苯乙烯系聚合物、自由基化合物、反應引發劑、矽烷耦合劑、消泡劑、抗氧化劑、熱穩定劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、染料或顏料、分散劑及助滑劑等之添加劑。又，本實施形態之樹脂組成物除了前述自由基聚合性化合物(A)以外，亦可含有環氧樹脂、馬來醯亞胺樹脂、芳香族烴樹脂、脂肪族烴樹脂等之熱硬化性樹脂。

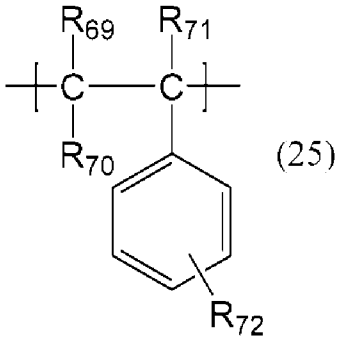
【0148】 苯乙烯系聚合物

本實施形態之樹脂組成物除了如上述之成分以外，亦可更包含有苯乙烯系聚合物。可推論出藉由讓前述樹脂組成物包含苯乙烯系聚合物，則具有樹脂之進一步低介電常數化這種優點。

【0149】 本實施形態中使用之苯乙烯系聚合物例如為將含苯乙烯系單體之單體聚合而得之聚合物，亦可為苯乙烯系共聚物。又，前述苯乙烯系共聚物可舉例如使1種以上苯乙烯系單體和1種以上可與苯乙烯系單體共聚之其他單體共聚而得之共聚物等。前述苯乙烯系單體可舉苯乙烯、苯乙烯衍生物、苯乙烯之部分氫原子業經取代基取代者等。

【0150】 具體的苯乙烯系聚合物可廣泛使用以往公知之物，並無特別限定，可舉例如分子中具有下述式(25)所示結構單元(源自苯乙烯系單體之結構)的聚合物等。

【0151】 [化學式25]



(25)

【0152】 式(25)中，R_{69}~R_{71}分別獨立表示氫原子或烷基，R_{72}表示選自於由氫原子、烷基、烯基及異丙烯基所構成群組中之基團。前述烷基並無特別限定，例如宜為碳數1~18之烷基，且碳數1~10之烷基較佳。又，前述烯基宜為碳數1~10之烯基。具體而言，可舉例如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

【0153】 本實施形態之苯乙烯系聚合物宜包含有至少1種上述式(25)所示結構單元，但亦可組合互異之2種以上來包含。又，前述苯乙烯系聚合物宜包

含有重複上述式(25)所示結構單元之結構。

【0154】苯乙烯系聚合物之理想例示可舉將苯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、異丙烯基甲苯、二乙烯苯、烯丙基苯乙烯等之苯乙烯系單體之1種以上聚合或共聚而得之聚合物或共聚物，更具體而言，可舉苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-異丁烯共聚物等。又，前述苯乙烯系聚合物亦可為加氫(氫化)之苯乙烯系聚合物，可舉例如氫化甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物、氫化甲基苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)甲基苯乙烯共聚物、氫化苯乙烯異戊二烯共聚物、氫化苯乙烯異戊二烯苯乙烯共聚物、氫化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物及氫化苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)苯乙烯共聚物等。

【0155】另外，前述苯乙烯系聚合物可單獨使用上述例示之物，亦可組合2種以上來使用。

【0156】藉由包含所述苯乙烯系聚合物，除了如上述之效果之外，還可發揮抑制樹脂組成物之硬化物的吸濕率，從而可抑制因為吸濕量增加所致之電特性劣化這種進一步的效果。

【0157】在理想實施形態之前述苯乙烯系聚合物中，包含上述式(25)所示結構單元之至少一種時，相對於前述聚合物整體，其結構單元之莫耳分率宜為10~70%左右，更宜為15~65%。藉此，可確保與樹脂之相溶性，因此具有可確保樹脂組成物內部之特性的均一性這種進一步的優點。

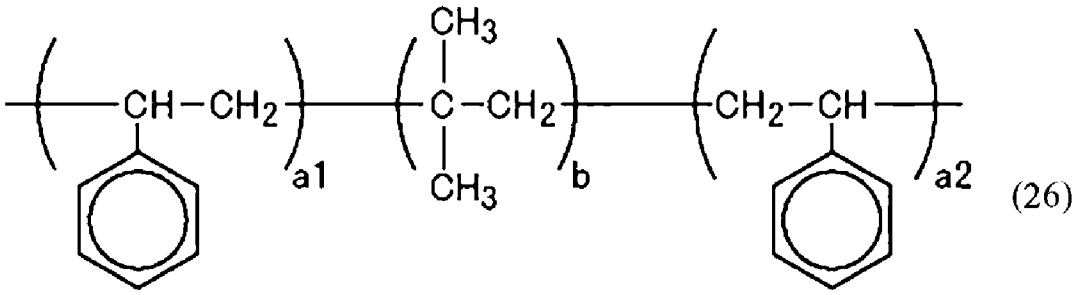
【0158】前述苯乙烯系聚合物之聚合形態並無特別限定，可為嵌段共聚物、交替共聚物、隨機共聚物、接枝共聚物等。又，亦可為彈性體之形態。

【0159】本實施形態之苯乙烯系聚合物之重量平均分子量宜為10,000~200,000左右，且20,000~150,000左右較佳。重量平均分子量只要在上述範圍內，即具有可在樹脂硬化物之B階段確保適當之樹脂流動性這種優點。另外，在此，數量平均分子量只要是以一般分子量測定方法測得者即可，具體而

言，可舉使用凝膠滲透層析術測得之值等。

【0160】 在理想實施形態中，前述苯乙烯系聚合物更期望包含含有下述式(26)所示結構單元之苯乙烯・異丁烯・苯乙烯系嵌段共聚物(SIBS)。藉此，變得可得到氣體阻障性高之樹脂組成物，而具有可抑制對樹脂組成物的吸濕這種優點。

【0161】 [化學式26]



(26)

【0162】 式(26)中，a1、a2之合計表示1,000~60,000之整數，b表示1,000~70,000之整數，且a1、a2及b之合計表示10,000~130,000。

【0163】 本實施形態中使用之苯乙烯系聚合物的製造方法並無特別限定，例如，若例示前述SIBS的製造方法之一例，首先藉由活性陽離子聚合法將異丁烯聚合後，接著添加苯乙烯使其聚合，藉此便可進行合成。

【0164】 本實施形態之苯乙烯系聚合物亦可使用市售物，可舉例如股份公司Kaneka製之「SIBSTAR(註冊商標)073T」、「SIBSTAR(註冊商標)103T」、「SIBSTAR(註冊商標)102T」、股份公司Kuraray製之「SEPTON V9827」等。

【0165】 本實施形態之樹脂組成物包含前述苯乙烯系聚合物時，前述苯乙烯系聚合物之含量並無特別限定，相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，宜為1~30質量份，且1~20質量份較佳，1~15質量份更佳。藉由相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述苯乙烯系聚合物之含量為30質量份以下，在樹脂組成物之硬化物中，可更確實地得到優異的成形性及阻燃性，藉由為1質量份以上，在樹脂組成物之硬化物中，可更確實地確保低介電特性。

【0166】自由基化合物

本實施形態之樹脂組成物中亦可含有自由基化合物。可推論出藉由讓前述樹脂組成物包含自由基化合物，則具有樹脂之流動性變良好而成形性變良好這種優點。前述自由基化合物只要是可作為聚合抑制劑使用之類的自由基化合物，即無特別限定。

【0167】本實施形態中可適宜使用之更具體的自由基化合物可舉4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-乙醯胺-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-氰基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-環氧丙基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基苯甲酸酯自由基、4-異硫氰酸基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-(2-碘乙醯胺)-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-[2-[2-(4-碘苯氧基)乙氧基]羰基]苯甲醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-甲基丙烯醯氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-側氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-側氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、2,2,6,6-四甲基-4-(2-丙炔氧基)哌啶1-氧基自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4,5-二氫-4,4,5,5-四甲基-2-苯基-1H-咪唑-1-基氧基-1-氧化物、癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1-氧基)、3-羧基-2,2,5,5-四甲基吡咯啶1-氧基自由基、4-(2-氯乙醯胺)-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、2-(4-硝苯基)-4,4,5,5-四甲基咪唑啉-3-氧化物-1-氧基自由基、2-(14-羧基十四基)-2-乙基-4,4-二甲基-3-噁唑啶基氧基自由基、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基等。該等可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。如上述之自由基化合物亦可使用市售物，例如可從東京化成工業股份公司等取得。

【0168】本實施形態之樹脂組成物包含前述自由基化合物時，前述自由基

化合物之含量並無特別限定，相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，宜為0.01~0.1質量份，且0.01~0.05質量份較佳。

【0169】 反應引發劑

本實施形態之樹脂組成物中，如上述，亦可含有反應引發劑(引發劑)。前述樹脂組成物即便為例如包含前述聚伸苯基醚化合物與前述硬化劑者，硬化反應仍得以進行。然而，依製程條件有時會很難維持高溫直到硬化進行，因此亦可添加反應引發劑。

【0170】 前述反應引發劑只要是可促進前述樹脂組成物之硬化反應者，即無特別限定。具體而言，可舉例如金屬氧化物、偶氮化合物、有機過氧化物等。

【0171】 金屬氧化物具體而言，可舉羧酸金屬鹽等。

【0172】 有機過氧化物可舉α, α'-二(三級丁基過氧基)二異丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)-3-己炔、苯甲醯基過氧化物、3,3',5,5'-四甲基-1,4-聯苯醌、氯醌、2,4,6-三-三級丁基苯氧基、三級丁基過氧基異丙基單碳酸酯、偶氮雙異丁腈等。

【0173】 偶氮化合物具體而言，可舉2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)等。

【0174】 其中理想之反應引發劑為2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(N-丁基-2-甲基丙醯胺)等。該等反應引發劑對介電特性的影響小。又，這是因為具有以下優點的緣故：由於反應引發溫度較高，因此可抑制在預浸體乾燥時等無須硬化之時間點下的硬化反應之促進，從而可抑制前述樹脂組成物之保存性降低。

【0175】 如上述之反應引發劑可單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

【0176】 本實施形態之樹脂組成物包含前述反應引發劑時，其含量並無特

別限定，相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，宜為0.5~3質量份，且0.5~2質量份較佳。

【0177】 矽烷耦合劑

本實施形態之樹脂組成物中，如上述，亦可含有矽烷耦合劑。前述矽烷耦合劑可直接含有於前述樹脂組成物中，亦可作為預先對前述無機充填劑進行表面處理時使用之矽烷耦合劑來含有。其中，前述矽烷耦合劑宜作為預先對無機充填劑進行表面處理時使用之矽烷耦合劑來含有。又，較宜作為預先對無機充填劑進行表面處理時使用之矽烷耦合劑來含有，而且矽烷耦合劑還直接含有於樹脂組成物中。又，在預浸體的情況下，亦可於該預浸體中作為預先對纖維質基材進行表面處理時使用之矽烷耦合劑來含有。前述矽烷耦合劑可舉例如與上述之對前述無機充填劑進行表面處理時使用之矽烷耦合劑相同之物。

【0178】 本實施形態之樹脂組成物包含矽烷耦合劑時，其含量並無特別限定，相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，宜為1~6質量份，且2~5質量份較佳。

【0179】 (用途)

前述樹脂組成物如後述，可在製造預浸體時使用。又，前述樹脂組成物可在形成附樹脂之金屬箔及附樹脂之薄膜所具備之樹脂層以及覆金屬積層板及配線板所具備之絕緣層時使用。又，前述樹脂組成物如上述，可得到低相對介電常數等之低介電特性優異的硬化物。因此，前述樹脂組成物適宜用來形成天線用配線板或毫米波雷達天線基板等之對應高頻的配線板所具備之絕緣層。亦即，前述樹脂組成物適宜作為對應高頻的配線板製造用。

【0180】 (製造方法)

製造前述樹脂組成物的方法並無特別限定，可舉例如將前述自由基聚合性化合物(A)、前述磷酸酯化合物(B)及視需求之其他有機成分混合，然後添加前述

無機充填劑(C)的方法等。具體而言，要得到包含有機溶劑之清漆狀組成物時，可舉後述預浸體之說明中所記載的方法等。

【0181】 接著，針對使用本實施形態之樹脂組成物的預浸體、覆金屬積層板、配線板、附樹脂之金屬箔及附樹脂之薄膜，一邊參照圖式一邊進行說明。另外，在各圖式中，各符號表示1:預浸體、2:樹脂組成物或樹脂組成物之半硬化物、3:纖維質基材、11:覆金屬積層板、12:絕緣層、13:金屬箔、14:配線、21:配線板、31:附樹脂之金屬箔、32、42:樹脂層、41:附樹脂之薄膜、43:支持薄膜。

【0182】 [預浸體]

圖1是顯示本發明實施形態之預浸體1之一例的概略剖面圖。

【0183】 如圖1所示，本實施形態之預浸體1具備前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物2及纖維質基材3。該預浸體1具備前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物2及存在於前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物2之中的纖維質基材3。

【0184】 另外，在本實施形態中，半硬化物是指使樹脂組成物在可進一步硬化之程度上硬化至中途之狀態者。亦即，半硬化物是樹脂組成物呈半硬化狀態(經B階段化)者。例如，當樹脂組成物加熱時，剛開始黏度會緩慢地下降，然後會開始硬化，黏度又緩慢地上升。此時，半硬化可舉從黏度開始上升後至完全硬化前之期間的狀態等。

【0185】 又，使用本實施形態之樹脂組成物得到之預浸體可為如上述之具備前述樹脂組成物之半硬化物者，亦可為具備未硬化之前述樹脂組成物本身者。亦即，可為具備前述樹脂組成物之半硬化物(B階段之前述樹脂組成物)與纖維質基材的預浸體，亦可為具備硬化前之前述樹脂組成物(A階段之前述樹脂組成物)與纖維質基材的預浸體。又，前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化

物亦可為前述樹脂組成物經乾燥或加熱乾燥者。

【0186】 製造預浸體時，為了浸潤至用以形成預浸體之基材即纖維質基材3，樹脂組成物2大多是調製成清漆狀來使用。亦即，樹脂組成物2通常大多是調製成清漆狀的樹脂清漆。所述清漆狀樹脂組成物(樹脂清漆)例如可依以下方式進行調製。

【0187】 首先，將樹脂組成物之組成中可溶解於有機溶劑之各成分投入有機溶劑中使其溶解。此時，亦可視需求進行加熱。然後，添加視需求使用之不溶解於有機溶劑的成分(例如無機充填劑等)，並使用球磨機、珠磨機、行星式混合器、輥磨機等進行分散直到成為預定分散狀態為止，藉此調製清漆狀樹脂組成物。在此使用之有機溶劑只要是可使前述改質聚伸苯基醚化合物或前述硬化劑等溶解且不阻礙硬化反應者，即無特別限定。具體而言，可舉例如甲苯或甲基乙基酮(MEK)等。

【0188】 前述預浸體的製造方法只要可製造前述預浸體，即無特別限定。具體而言，製造預浸體時，上述本實施形態中使用之樹脂組成物如上述，大多是調製成清漆狀作為樹脂清漆來使用。

【0189】 前述纖維質基材具體而言，可舉例如玻璃布、芳醯胺布、聚酯布、玻璃不織布、芳醯胺不織布、聚酯不織布、紙漿紙及棉絨紙。另外，若使用玻璃布，便可得到機械強度優異的積層板，尤宜為經扁平處理加工之玻璃布。扁平處理加工具體而言，可舉例如在適當壓力下以壓輥將玻璃布連續加壓，將紗線(yarn)壓縮成扁平的方法。另外，一般使用之纖維質基材的厚度例如為0.01mm以上且0.3mm以下。

【0190】 前述預浸體的製造方法只要可製造前述預浸體，即無特別限定。具體而言，製造預浸體時，上述本實施形態之樹脂組成物如上述，大多是調製成清漆狀作為樹脂清漆來使用。

【0191】製造預浸體1的方法可舉例如使樹脂組成物2，例如使已調製成清漆狀之樹脂組成物2浸潤至纖維質基材3中後進行乾燥的方法。樹脂組成物2可藉由浸漬及塗佈等浸潤至纖維質基材3。亦可視需求重複複數次進行浸潤。又，此時，亦可藉由使用組成或濃度不同之複數種樹脂組成物重複浸潤，調整成最後所希望的組成及浸潤量。

【0192】已浸潤樹脂組成物(樹脂清漆)2的纖維質基材3可在所期望之加熱條件下，例如80℃以上且180℃以下，加熱1分鐘以上且10分鐘以下。藉由加熱，可得到硬化前(A階段)或半硬化狀態(B階段)之預浸體1。另外，藉由前述加熱，可使有機溶劑從前述樹脂清漆揮發，減少或去除有機溶劑。

【0193】具備本實施形態之樹脂組成物或該樹脂組成物之半硬化物的預浸體，是一種可順利得到介電特性(相對介電常數)低、與金屬箔之密著性及阻燃性優異、熱傳導率高、熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之硬化物的預浸體。

【0194】[覆金屬積層板]

圖2是顯示本發明實施形態之覆金屬積層板11之一例的概略剖面圖。

【0195】如圖2所示，覆金屬積層板11是由絕緣層12與金屬箔13所構成，前述絕緣層12包含圖1所示預浸體1之硬化物，前述金屬箔13積層於絕緣層12之上下兩面或單面。亦即，覆金屬積層板11具有包含樹脂組成物之硬化物的絕緣層12與設置於絕緣層12上的金屬箔13。又，絕緣層12可為由前述樹脂組成物之硬化物構成者，亦可為由前述預浸體之硬化物構成者。又，前述金屬箔13的厚度會因應對於最後得到的配線板所要求之性能等而不同，並無特別限定。金屬箔13的厚度可因應所期望之目的適當設定，例如宜為0.2~70μm。又，前述金屬箔13可舉例如銅箔及鋁箔等，當前述金屬箔較薄時，為提升處理性，亦可為具備了剝離層及載體的附載體之銅箔。

【0196】 製造前述覆金屬積層板11的方法只要可製造前述覆金屬積層板11，即無特別限定。具體而言，可舉使用預浸體1來製作覆金屬積層板11的方法。該方法可舉以下方法等：取1片預浸體1或層疊多片預浸體1，接著於其上下兩面或單面層疊銅箔等的金屬箔13，並將金屬箔13及預浸體1加熱加壓成形進行積層一體化，藉此來製作兩面覆有金屬箔或單面覆有金屬箔之積層板11。亦即，覆金屬積層板11是於預浸體1積層金屬箔13後進行加熱加壓成形而製得。又，加熱加壓條件可根據欲製造之覆金屬積層板11的厚度及預浸體1之組成物種類等適當設定。例如，可將溫度設為170~220℃，壓力設為3~4MPa，時間設為60~150分鐘。又，前述覆金屬積層板亦可不使用預浸體來製造。例如，可舉將清漆狀樹脂組成物塗佈於金屬箔上，於金屬箔上形成包含樹脂組成物之層後再進行加熱加壓的方法等。

【0197】 具備包含本實施形態之樹脂組成物之硬化物的絕緣層的覆金屬積層板，是一種具備介電特性(相對介電常數)低、與金屬箔之密著性及阻燃性優異、熱傳導率高、熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之絕緣層的覆金屬積層板。

【0198】 [配線板]

圖3是顯示本發明實施形態之配線板21之一例的概略剖面圖。

【0199】 如圖3所示，本實施形態之配線板21是由絕緣層12與配線14所構成，前述絕緣層12是將圖1所示預浸體1硬化來使用，前述配線14積層於絕緣層12之上下兩面或單面，且是將金屬箔13局部去除而形成。亦即，前述配線板21具有包含樹脂組成物之硬化物的絕緣層12與設置於絕緣層12之上下兩面或單面的配線14。又，絕緣層12可為由前述樹脂組成物之硬化物構成者，亦可為由前述預浸體之硬化物構成者。

【0200】 製造前述配線板21的方法只要可製造前述配線板21，即無特別限

定。具體而言，可舉使用前述預浸體1來製作配線板21的方法等。該方法可舉例如將依上述製作出之覆金屬積層板11之表面的金屬箔13利用蝕刻加工等形成配線，藉此來製作於絕緣層12之表面設有配線作為電路的配線板21的方法等。亦即，配線板21是藉由將覆金屬積層板11之表面的金屬箔13局部去除來形成電路而製得。又，形成電路的方法除了上述方法以外，還可舉例如利用半加成法(SAP：Semi Additive Process)或改良半加成法(MSAP：Modified Semi Additive Process)來形成電路等。配線板21具有介電特性(相對介電常數)低、與金屬箔之密著性及阻燃性優異、熱傳導率高、熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之絕緣層12。

【0201】 所述配線板是一種具備介電特性(相對介電常數)低、與金屬箔之密著性及阻燃性優異、熱傳導率高、熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之絕緣層的配線板。

【0202】 [附樹脂之金屬箔]

圖4是顯示本實施形態之附樹脂之金屬箔31之一例的概略剖面圖。

【0203】 如圖4所示，本實施形態之附樹脂之金屬箔31具備包含前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物的樹脂層32及金屬箔13。該附樹脂之金屬箔31於前述樹脂層32之表面上具有金屬箔13。亦即，該附樹脂之金屬箔31具備前述樹脂層32及與前述樹脂層32積層的金屬箔13。又，前述附樹脂之金屬箔31亦可在前述樹脂層32與前述金屬箔13之間具備其他層。

【0204】 又，前述樹脂層32可為如上述之包含前述樹脂組成物之半硬化物者，且亦可為包含未硬化之前述樹脂組成物者。亦即，前述附樹脂之金屬箔31可為具備包含前述樹脂組成物之半硬化物(B階段之前述樹脂組成物)的樹脂層與金屬箔的附樹脂之金屬箔，亦可為具備包含硬化前之前述樹脂組成物(A階段之前述樹脂組成物)的樹脂層與金屬箔的附樹脂之金屬箔。又，前述樹脂層只要包

含有前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物即可，至於纖維質基材可含或可不含。又，前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物亦可為前述樹脂組成物經乾燥或加熱乾燥者。又，纖維質基材可使用與預浸體之纖維質基材相同之物。

【0205】 又，金屬箔可不作限定地使用可用於覆金屬積層板的金屬箔。金屬箔可舉例如銅箔及鋁箔等。

【0206】 前述附樹脂之金屬箔31及後述附樹脂之薄膜41亦可視需求具備覆蓋薄膜等。藉由具備覆蓋薄膜，可防止異物混入等。前述覆蓋薄膜並無特別限定，可舉例如聚烯烴薄膜、聚酯薄膜、聚甲基戊烯薄膜及於該等薄膜設置脫模劑層而形成之薄膜等。

【0207】 製造前述附樹脂之金屬箔31的方法只要可製造前述附樹脂之金屬箔31，即無特別限定。前述附樹脂之金屬箔31的製造方法可舉藉由將上述清漆狀樹脂組成物(樹脂清漆)塗佈於金屬箔13上進行加熱來製造的方法等。清漆狀樹脂組成物例如可藉由使用棒塗機而塗佈於金屬箔13上。經塗佈之樹脂組成物例如可在80℃以上且180℃以下、1分鐘以上且10分鐘以下的條件下加熱。經加熱之樹脂組成物是作為未硬化之樹脂層32形成於金屬箔13上。另外，藉由前述加熱，可使有機溶劑從前述樹脂清漆揮發，減少或去除有機溶劑。

【0208】 具備包含本實施形態之樹脂組成物或該樹脂組成物之半硬化物的樹脂層的附樹脂之金屬箔，是一種可順利得到介電特性(相對介電常數)低、與金屬箔之密著性及阻燃性優異、熱傳導率高、熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之硬化物的附樹脂之金屬箔。

【0209】 [附樹脂之薄膜]

圖5是顯示本實施形態之附樹脂之薄膜41之一例的概略剖面圖。

【0210】 如圖5所示，本實施形態之附樹脂之薄膜41具備包含前述樹脂組

成物或前述樹脂組成物之半硬化物的樹脂層42及支持薄膜43。該附樹脂之薄膜41具備前述樹脂層42及與前述樹脂層42積層的支持薄膜43。又，前述附樹脂之薄膜41亦可在前述樹脂層42與前述支持薄膜43之間具備其他層。

【0211】 又，前述樹脂層42可為如上述之包含前述樹脂組成物之半硬化物者，且亦可為包含未硬化之前述樹脂組成物者。亦即，前述附樹脂之薄膜41可為具備包含前述樹脂組成物之半硬化物(B階段之前述樹脂組成物)的樹脂層與支持薄膜的附樹脂之薄膜，亦可為具備包含硬化前之前述樹脂組成物(A階段之前述樹脂組成物)的樹脂層與支持薄膜的附樹脂之薄膜。又，前述樹脂層只要包含有前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物即可，至於纖維質基材可含或可不含。又，前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物亦可為前述樹脂組成物經乾燥或加熱乾燥者。又，纖維質基材可使用與預浸體之纖維質基材相同之物。

【0212】 又，支持薄膜43可不作限定地使用可用於附樹脂之薄膜的支持薄膜。前述支持薄膜可舉例如聚酯薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚乙二醯脲薄膜、聚醚醚酮薄膜、聚苯硫醚薄膜、聚醯胺薄膜、聚碳酸酯薄膜及聚芳酯薄膜等之電絕緣性薄膜等。

【0213】 前述附樹脂之薄膜41亦可視需求具備覆蓋薄膜等。藉由具備覆蓋薄膜，可防止異物混入等。前述覆蓋膜薄並無特別限定，可舉例如聚烯烴薄膜、聚酯薄膜及聚甲基戊烯薄膜等。

【0214】 前述支持薄膜及覆蓋薄膜亦可為視需求施行過消光處理、電暈處理、脫模處理及粗化處理等表面處理者。

【0215】 製造前述附樹脂之薄膜41的方法只要可製造前述附樹脂之薄膜41，即無特別限定。前述附樹脂之薄膜41的製造方法可舉例如藉由將上述清漆狀樹脂組成物(樹脂清漆)塗佈於支持薄膜43上進行加熱來製造的方法等。清漆

狀樹脂組成物例如可藉由使用棒塗機而塗佈於支持薄膜43上。經塗佈之樹脂組成物例如可在80℃以上且180℃以下、1分鐘以上且10分鐘以下的條件下加熱。經加熱之樹脂組成物是作為未硬化之樹脂層42形成於支持薄膜43上。另外，藉由前述加熱，可使有機溶劑從前述樹脂清漆揮發，減少或去除有機溶劑。

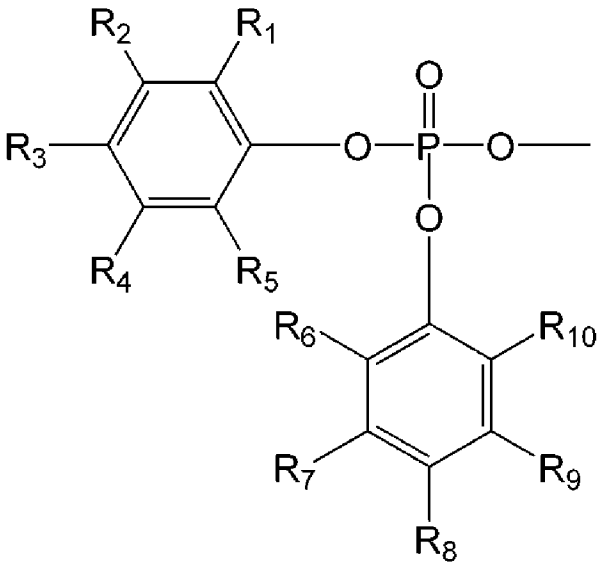
【0216】 具備包含本實施形態之樹脂組成物或該樹脂組成物之半硬化物的樹脂層的附樹脂之薄膜，是一種可順利得到介電特性(相對介電常數)低、與金屬箔之密著性及阻燃性優異、熱傳導率高、熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之硬化物的附樹脂之薄膜。

【0217】 本說明書如上述揭示了各種態樣之技術，並將其中主要技術彙整如下。

【0218】 第1態樣之樹脂組成物包含：自由基聚合性化合物(A)，分子內具有碳-碳不飽和雙鍵；磷酸酯化合物(B)，分子內具有脂環式烴結構；及無機充填劑(C)，且前述樹脂組成物之硬化物的熱傳導率為1.0W/m・K以上。

【0219】 第2形態之樹脂組成物是在第1態樣之樹脂組成物中，前述磷酸酯化合物(B)於分子內具有至少1個下述式(1)所示結構。

【0220】 [化學式17]



(1)

【0221】 [式(1)中，R_1~R_{10}分別獨立表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基]。

【0222】 第3形態之樹脂組成物是在第1或第2態樣之樹脂組成物中，前述脂環式烴結構包含3~12員環之飽和脂環式烴結構。

【0223】 第4形態之樹脂組成物是在第1至第3任一態樣之樹脂組成物中，前述磷酸酯化合物(B)包含分子內具有至少1個下述式(2)所示結構之磷酸酯化合物。

【0224】 [化學式18]

$$Ar_1—T—Ar_2 \quad (2)$$

【0225】 [式(2)中，Ar_1及Ar_2分別獨立表示伸芳基，T表示3~12員環之飽和脂環式烴的二價基團]。

【0226】 第5形態之樹脂組成物是在第1至第4任一態樣之樹脂組成物中，相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述無機充填劑(C)之含量為100~380質量份。

【0227】 第6形態之樹脂組成物是在第1至第5任一態樣之樹脂組成物中，

前述無機充填劑(C)包含熱傳導率為10W/m・K以上之無機充填劑(C-1)及熱傳導率小於10W/m・K之無機充填劑(C-2)。

【0228】 第7形態之樹脂組成物是在第6態樣之樹脂組成物中，前述無機充填劑(C-1)包含選自於由氮化硼填料、氧化鋁填料、氧化鎂填料、碳酸鎂填料、氮化矽填料、氮化鋁填料、氮化鋁填料所構成群組中之至少1種。

【0229】 第8形態之樹脂組成物是在第6或第7態樣之樹脂組成物中，前述無機充填劑(C-2)包含選自於由熔融二氧化矽填料、氫氧化鎂填料、雲母填料所構成群組中之至少1種。

【0230】 第9形態之樹脂組成物是在第6至第8任一態樣之樹脂組成物中，相對於無機充填劑(C-1)及無機充填劑(C-2)之合計100質量份，前述無機充填劑(C-1)之含量為25~70質量份。

【0231】 第10形態之樹脂組成物是在第1至第9任一態樣之樹脂組成物中，相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述磷酸酯化合物(B)之含量為15~50質量份。

【0232】 第11形態之樹脂組成物是在第1至第10任一態樣之樹脂組成物中，其更包含：非相溶性磷化合物(D)，其不與前述自由基聚合性化合物(A)相溶。

【0233】 第12形態之樹脂組成物是在第1至第11任一態樣之樹脂組成物中，前述非相溶性磷化合物(D)包含選自於由膦氧化物化合物、次磷酸鹽化合物、多磷酸鹽化合物及鏻鹽化合物所構成群組中之至少1種。

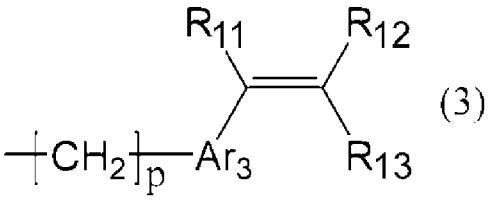
【0234】 第13形態之樹脂組成物是在第1至第12任一態樣之樹脂組成物中，相對於前述磷酸酯化合物(B)及前述非相溶性磷化合物(D)之合計100質量份，前述磷酸酯化合物(B)之含量為25~100質量份。

【0235】 第14形態之樹脂組成物是在第1至第13任一態樣之樹脂組成物

中，前述自由基聚合性化合物(A)包含選自於由下列所構成群組中之至少1種：分子內具有碳-碳不飽和雙鍵的聚伸苯基醚化合物、多官能芳香族乙烯基化合物、烯丙基化合物、多官能甲基丙烯酸酯化合物、多官能丙烯酸酯化合物、聚丁二烯化合物、苊化合物及苯乙烯化合物。

【0236】 第15形態之樹脂組成物是在第14態樣之樹脂組成物中，前述聚伸苯基醚化合物包含分子中具有下述式(3)所示基團及下述式(4)所示基團中之至少一者的聚伸苯基醚化合物。

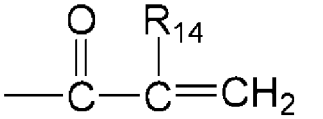
【0237】 [化學式1]



(3)

【0238】 [式(3)中，p表示0~10，Ar_3表示伸芳基，R_{11}~R_{13}分別獨立表示氫原子或烷基]。

【0239】 [化學式2]



(4)

【0240】 [式(4)中，R_{14}表示氫原子或烷基]。

【0241】 第16形態之樹脂組成物是在第1至第15任一態樣之樹脂組成物中，前述樹脂組成物之硬化物在10GHz下的相對介電常數為3.2~3.8。

【0242】 第17形態之預浸體具備：第1至第16中任一態樣之樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物；及纖維質基材。

【0243】 第18形態之附樹脂之薄膜具備：樹脂層，包含第1至第16中任一態樣之樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物；及支持薄膜。

【0244】 第19形態之附樹脂之金屬箔具備：樹脂層，包含第1至第16中任

一態樣之樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物；及金屬箔。

【0245】 第20形態之覆金屬積層板具備：絕緣層，包含第1至第16中任一態樣之樹脂組成物之硬化物或第17態樣之預浸體之硬化物；及金屬箔。

【0246】 第21形態之配線板具備：絕緣層，包含如第1至第16中任一態樣之樹脂組成物之硬化物或第17態樣之預浸體之硬化物；及配線。

【0247】 以下，藉由實施例來更具體地說明本發明，但本發明之範圍不受該等所限定。

【0248】 [實施例]

[實施例1~17及比較例1~5]

針對在本實施例中調製樹脂組成物時使用之各成分進行說明。

【0249】 ((A)自由基聚合性化合物)

PPE-1：聚伸苯基醚之末端羥基業經甲基丙烯醯基改質的改質聚伸苯基醚(SABIC Innovative Plastics公司製之SA9000，數量平均分子量Mn2300，末端官能基數2個)

PPE-2：末端具有乙烯基苄基(ethenyl benzyl group)的聚伸苯基醚化合物(使聚伸苯基醚與氯甲基苯乙烯反應所得之改質聚伸苯基醚化合物)。具體而言，是如以下方式進行反應所得之改質聚伸苯基醚化合物。

【0250】 首先，於具備了溫度調節器、攪拌裝置、冷卻設備及滴下漏斗之1公升的3口燒瓶中，饋入聚伸苯基醚(SABIC Innovative Plastics公司製之SA90，末端羥基數2個，重量平均分子量Mw1700)200g、對氯甲基苯乙烯與間氯甲基苯乙烯之質量比為50：50的混合物(東京化成工業股份公司製之氯甲基苯乙烯：CMS)30g、作為相轉移觸媒之溴化四正丁銨1.227g及甲苯400g並進行攪拌。然後，持續攪拌直到聚伸苯基醚、氯甲基苯乙烯及溴化四正丁銨溶解於甲苯為止。此時，緩慢地加熱，並加熱至最後液溫成為75℃為止。接著，於該溶液中

耗時20分鐘滴下作為鹼金屬氫氧化物之氫氧化鈉水溶液(氫氧化鈉20g/水20g)。然後，進一步在75℃下攪拌4小時。接下來，以10質量%之鹽酸將燒瓶之內容物進行中和後，投入大量的甲醇。藉由如此進行，於燒瓶內之液體中產生了沉澱物。亦即，使燒瓶內之反應液中所含之產物再次沉澱。然後，藉由過濾取出該沉澱物，以甲醇與水之質量比為80：20的混合液洗淨3次後，在減壓下以80℃乾燥3小時。

【0251】 將所得之固體以^{1}H-NMR(400MHz、$CDCl_3$、TMS)進行分析。測定NMR的結果，於5~7ppm確認到源自乙烯基苄基(ethenyl benzyl group)的峰值。藉此，得以確認所得之固體是分子中於分子末端具有乙烯基苄基(ethenyl benzyl group)作為前述取代基之改質聚伸苯基醚化合物。具體而言，得以確認是經乙烯基苄基化之聚伸苯基醚。該所得之改質聚伸苯基醚化合物是上述式(13)所示改質聚伸苯基醚化合物，且式(13)中之Y為二甲基亞甲基(式(11)所示基團，且式(11)中之R_{43}及R_{44}為甲基)，Ar_3為伸苯基，R_{11}~R_{13}為氫原子，p為1。

【0252】 又，依以下方式測定改質聚伸苯基醚之末端官能基數。

【0253】 首先，正確秤量改質聚伸苯基醚。令此時之重量為X(mg)。然後，使該秤量出之改質聚伸苯基醚溶解於25mL之二氯甲烷中，並於該溶液中添加100μL之10質量%氫氧化四乙銨(TEAH)之乙醇溶液(TEAH：乙醇(體積比)=15：85)後，使用UV分光光度計(股份公司島津製作所製之UV-1600)，測定318nm之吸光度(Abs)。接著，從該測定結果用下述式算出改質聚伸苯基醚之末端羥基數。

【0254】 殘存OH量(μmol/g)=[(25×Abs)/(ε×OPL×X)]×106

在此，ε表示吸光係數，為4700L/mol・cm。又，OPL為測試槽光徑長度，為1cm。

【0255】 然後，由該所算出之改質聚伸苯基醚的殘存OH量(末端羥基數)幾

乎為零的結果可知，改質前之聚伸苯基醚的羥基幾乎已被改質。由此可知，從改質前之聚伸苯基醚之末端羥基數減少的減少量即為改質前之聚伸苯基醚之末端羥基數。亦即可知，改質前之聚伸苯基醚之末端羥基數為改質聚伸苯基醚之末端官能基數。亦即，末端官能基數為2個。

【0256】 又，測定改質聚伸苯基醚在25℃之二氯甲烷中之固有黏度(IV)。具體而言，改質聚伸苯基醚之固有黏度(IV)是以黏度計(Schott公司製AVS500 Visco System)測定改質聚伸苯基醚在0.18g/45ml之二氯甲烷溶液(液溫25℃)中之黏度。其結果，改質聚伸苯基醚之固有黏度(IV)為0.086dl/g。

【0257】 又，使用GPC測定改質聚伸苯基醚之分子量分布。然後，從該所得之分子量分布算出重量平均分子量(Mw)。其結果，Mw為1900。

【0258】 硬化劑-1：三聚異氰酸三烯丙酯(日本化成股份公司製，「TAIC」)

硬化劑-2：二乙烯苯(新日鐵住金股份公司製，「DVB810」)

【0259】 ((B)磷酸酯化合物)

(B)磷酸酯化合物-1：分子內具有脂環式烴結構之磷酸酯化合物(使3,3,5-三甲基-1,1-雙(4-羥苯基)環己烷與2,6-二甲苯酚與氯化磷醯反應所得之磷酸酯化合物)。具體而言，是如以下方式進行反應所得之磷酸酯化合物。

【0260】 <DXPC之合成法>

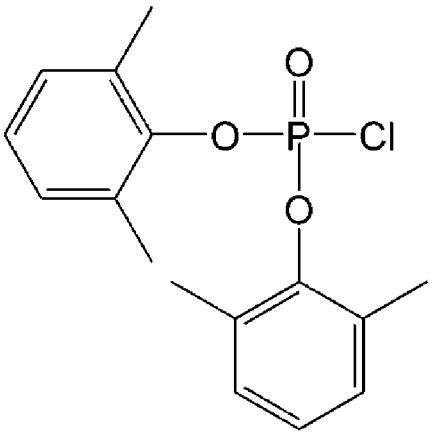
首先，合成氯磷酸二二甲苯酯(dixylyl phosphorochloridate)(DXPC)。具體而言，是依以下方式進行合成。

【0261】 於具備了攪拌機、溫度計及鹽酸回收裝置(連結水洗滌器之電容器)之容量2公升的四口燒瓶中，充填氯化磷醯(三氯一氧化磷)(東京化成工業股份公司製)767g、2,6-二甲苯酚(東京化成工業股份公司製)1200g、作為溶劑之二甲苯140g及作為觸媒之氯化鎂6.2g。

【0262】 一邊攪拌前述四口燒瓶中之液體一邊加熱，耗時約3小時使液溫

慢慢升溫至160℃。藉此，進行2,6-二甲苯酚與氯化磷醯之反應，利用水洗滌器回收因前述反應而產生之氯化氫(鹽酸氣體)。然後，在同溫度(160℃)下將燒瓶內之壓力慢慢減壓至20kPa，去除二甲苯、未反應之氯化磷醯及未反應之2,6-二甲苯酚及副生成之氯化氫。藉由如此進行，得到下述式(27)所示氯磷酸二二甲苯酯(DXPC)1700g。

【0263】 [化學式27]



(27)

【0264】 <磷酸酯化合物之合成法>

接著，使用藉由前述DXPC之合成法所得之氯磷酸二二甲苯酯(DXPC)，合成分子內具有脂環式烴結構之磷酸酯化合物(前述式(22)所示磷酸酯化合物)。具體而言，是依以下方式進行合成。

【0265】 於具備了攪拌機、溫度計、滴下漏斗及電容器之容量2公升的四口燒瓶中，充填藉由前述DXPC之合成法所得之氯磷酸二二甲苯酯(DXPC)460g、3,3,5-三甲基-1,1-雙(4-羥苯基)環己烷(本州化學工業股份公司製之BisP-TMC)196g、作為溶劑之甲苯540g及四氫呋喃140g。又，於前述滴下漏斗中，充填作為鹵化氫捕捉劑之三乙胺151g。

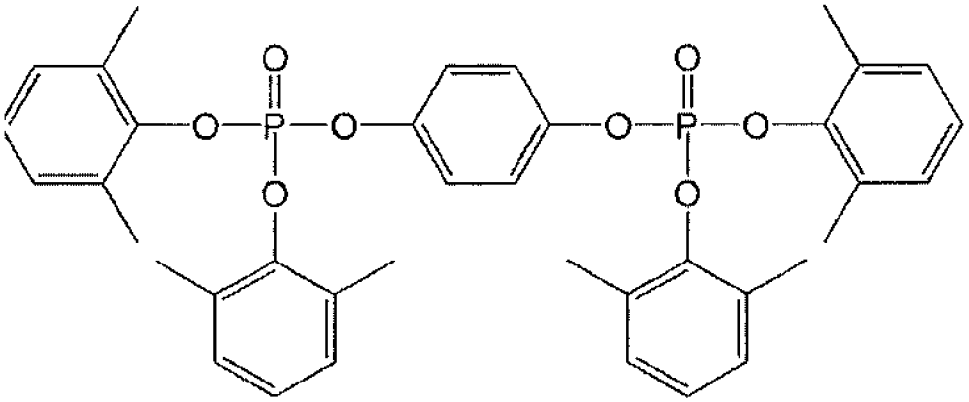
【0266】 一邊攪拌前述四口燒瓶中之液體，一邊加熱至液溫成為65℃為止。然後，一邊維持同溫度(65℃)，一邊耗時1小時30分鐘滴下前述滴下漏斗中之三乙胺。滴下結束後，在同溫度(65℃)下攪拌2小時。將依上述方式所得之反

應產物以稀鹽酸及水洗淨後，以氫氧化鈉水溶液進行中和洗淨，再以水洗淨。然後，加熱至液溫成為110℃為止，並減壓至1kPa，回收水、甲苯及四氫呋喃。此外，在1kPa之減壓下，在110℃下進行水蒸氣蒸餾，餾去低沸點成分，然後使其冷卻至常溫。藉由如此進行，得到淡黃色透明之玻璃狀固體553g。以^{1}H-NMR確認該所得之產物為前述式(22)所示磷酸酯化合物。

【0267】(其他磷酸酯化合物)

其他磷酸酯化合物-1：分子內不具有脂環式烴結構之磷酸酯化合物(大八化學工業股份公司製，「PX-200」，下述式(28)所示磷酸酯化合物)

【0268】[化學式28]



(28)

【0269】((D)非相溶性磷化合物)

(D)非相溶性磷化合物-1：二苯基膦氧化物化合物(晉一化工有限公司製，「PQ60」)

(D)非相溶性磷化合物-2：次磷酸鹽化合物(Clariant Japan股份公司製，「OP-935」)

【0270】((C)無機充填劑)

(C-1)無機充填劑-1：氮化硼填料(Denka股份公司製，「SGP」，熱傳導率40~80W/m・K，體積平均粒徑18μm)

(C-1)無機充填劑-2：氮化硼填料(股份公司MARUKA製，「AP-20S」，熱

傳導率60W/m・K，體積平均粒徑0.7μm)

(C-1)無機充填劑-3：氧化鋁填料(Denka股份公司製，「DAW-03DC」，熱傳導率20~40W/m・K，體積平均粒徑4.9μm)

(C-1)無機充填劑-4:碳酸鎂填料(神島化學工業股份公司製,「MAGTHERMO MS-L」，熱傳導率15W/m・K，體積平均粒徑8.0μm)

(C-1)無機充填劑-5：氧化鎂填料(宇部Material股份公司製，「RF-10CS」，熱傳導率60W/m・K，體積平均粒徑6.0μm)

(C-2)無機充填劑-1：二氧化矽填料(Denka股份公司製，「FB-7SDC」，熱傳導率1W/m・K，體積平均粒徑5μm)

【0271】(反應引發劑)

反應引發劑-1：過氧化物(1,3-雙(丁基過氧基異丙基)苯，日油股份公司製，「PERBUTYL P」)

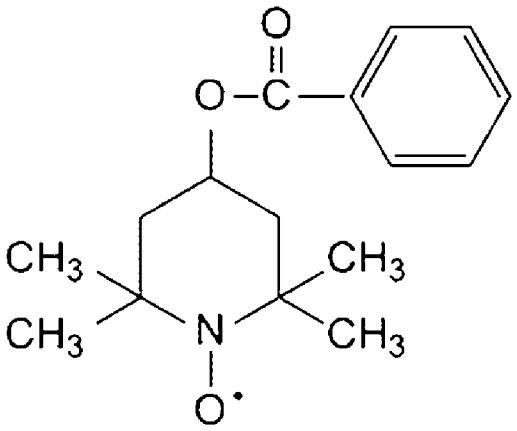
【0272】(耦合劑)

耦合劑-1：矽烷耦合劑(信越化學工業股份公司製，「KBM-503」)

【0273】(自由基化合物)

自由基化合物-1：4-苯甲醯氧基TEMPO，下述式所示之自由基化合物(東京化成工業股份公司製，「H0878」)

【0274】 [化學式29]



【0275】 [調製方法]

首先，將無機充填劑以外之各有機樹脂成分以表1及表2記載之組成(質量份)添加至作為溶劑之甲苯中進行混合，以使固體成分濃度成為60~70質量%。將該混合物攪拌60分鐘。然後，於所得之液體中，以表1及表2記載之摻混(質量份)添加各成分，並以珠磨機使無機充填劑分散。藉由如此進行，得到清漆狀樹脂組成物(清漆)。

【0276】 接著，依以下方式進行，得到評估基板(預浸體之硬化物)。

【0277】 使所得之清漆浸潤至纖維質基材(玻璃布：旭化成股份公司製之#1078型，L玻璃)後，在120℃下加熱乾燥2分鐘，藉此製作出預浸體。然後，將所得之各預浸體層疊1、2、4、6片，在已層疊之物的各兩面貼合銅箔(福田金屬箔粉工業股份公司製「CF-T4X-SV」銅箔厚度：35μm)，以升溫速度4℃/分鐘加熱至溫度200℃，並且在200℃、120分鐘、壓力3MPa的條件下進行加熱加壓，藉此作成4種板厚的覆銅積層板。

【0278】 將以上述方式調製之覆銅積層板作為評估基板，藉由以下所示的方法進行了評估。另外，在後述之介電特性(相對介電常數)的評估試驗中，使用了從層疊4片預浸體的覆銅積層板去除銅箔者(預浸體之硬化物)。在後述之銅箔剝離強度的評估試驗中，使用了層疊4片預浸體的覆銅積層板。在後述之熱

傳導率的測定中，使用了1片預浸體之硬化物及從層疊2片預浸體的覆銅積層板去除銅箔者(預浸體之硬化物)。在後述之阻燃性的評估試驗中，使用了從層疊6片預浸體的覆銅積層板去除銅箔者(預浸體之硬化物)。

【0279】 又，在後述之熱處理及吸濕處理後的耐電壓的評估試驗中，依以下方式進行，得到評估基板(預浸體之硬化物)。使所得之清漆浸潤至纖維質基材(玻璃布：日東紡績股份公司製之#3313型，E玻璃)後，在110℃下加熱乾燥2分鐘，藉此製作出預浸體。然後，將所得之各預浸體層疊4片，在已層疊之物的兩面貼合銅箔(福田金屬箔粉工業股份公司製「CF-T4X-SV」銅箔厚度：35μm)，以升溫速度4℃/分鐘加熱至溫度200℃，並且在200℃、120分鐘、壓力3MPa的條件下進行加熱加壓，藉此作成3種板厚的覆銅積層板。使用了從所得之覆銅積層板去除銅箔者(預浸體之硬化物)。

【0280】 [介電特性(相對介電常數)]

以空腔共振器微擾法測定評估基板(預浸體之硬化物)在頻率10GHz下的相對介電常數(Dk)。具體而言，是使用網路分析器(Keysight Technologies股份公司製之N5230A)，測定評估基板在10GHz下的相對介電常數。另外，相對介電常數若為3.2~3.8即良好。

【0281】 [銅箔剝離強度]

使用上述評估基板，依循JIS C 6481測定銅箔從絕緣層剝開的剝開強度。形成寬10mm、長100mm之圖案，藉由拉伸試驗機以50mm/分鐘之速度剝開，測定當下的剝開強度(剝離強度)。測定單位為N/mm。本實施例中之合格基準設為0.50N/mm以上。

【0282】 [熱傳導率]

藉由依循ASTM D5470的方法測定所得之評估基板(預浸體之硬化物)的熱傳導率。具體而言，是使用熱特性評估裝置(Mentor Graphics公司製之T3Ster

DynTIM Tester)，測定所得之評估基板(1片預浸體之硬化物、層疊2片預浸體之硬化物)的熱電阻與厚度，將該測定值作成圖表並以直線近似，從熱電阻與厚度增加量算出熱傳導率。本實施例中之熱傳導率的合格基準設為1.0W/m・K以上。

【0283】 [阻燃性]

從評估基板裁切出長125mm、寬12.5mm之試驗片。然後，針對該試驗片，依循Underwriters Laboratories之“Test for Flammability of Plastic Materials-UL 94”(塑膠材料燃燒測試UL 94)進行燃燒試驗。其結果，若為「V-0」層級，則將燃燒性評估為「V-0」，若為「HB」層級，則將燃燒性評估為「HB」。

【0284】 [熱處理及吸濕處理後的耐電壓]

從評估基板裁切出100±5mmφ、厚度0.5mm之試驗片。然後，針對該試驗片，使用耐電壓(交流)試驗裝置(有限公司恩田製，YOU-DAA-100R)，依循ASTM-D-149規格試驗法，測定熱處理及吸濕處理後的耐電壓。具體的測定條件如下。

【0285】 (升壓速度的選定)

從評估基板裁切出100±5mmφ、厚度0.5mm之試驗片。以25mmφ×25mm、邊緣3.2mmR的上下電極(形狀：圓柱形、材質：不鏽鋼)包夾該試驗片，選定會在10~20秒內從0V發生絕緣破壞之升壓速度。

【0286】 (時效(aging)處理)

從評估基板進一步裁切出3個100±5mmφ、厚度0.5mm之試驗片。對裁切出之試驗片，在處理溫度150℃下，將處理時間分別設為500小時、750小時、1000小時，進行了時效處理。並且，對進行了各時效處理之試驗片，進行了35℃90%96小時的吸濕處理。

【0287】 (耐電壓的測定)

在進行了時效及吸濕處理之試驗片中，以上述所選定之升壓速度使電壓上

升，測定絕緣破壞電壓。將未進行時效處理之試驗片的耐電壓設為100%時，在時效處理後之試驗片的耐電壓成為小於50%的時效處理時間(半值時間)判定有顯著差異。評估基準如下。

◎：時效處理時間1000小時，耐電壓50%以上

○：時效處理時間750小時，耐電壓50%以上，時效處理時間1000小時，耐電壓小於50%

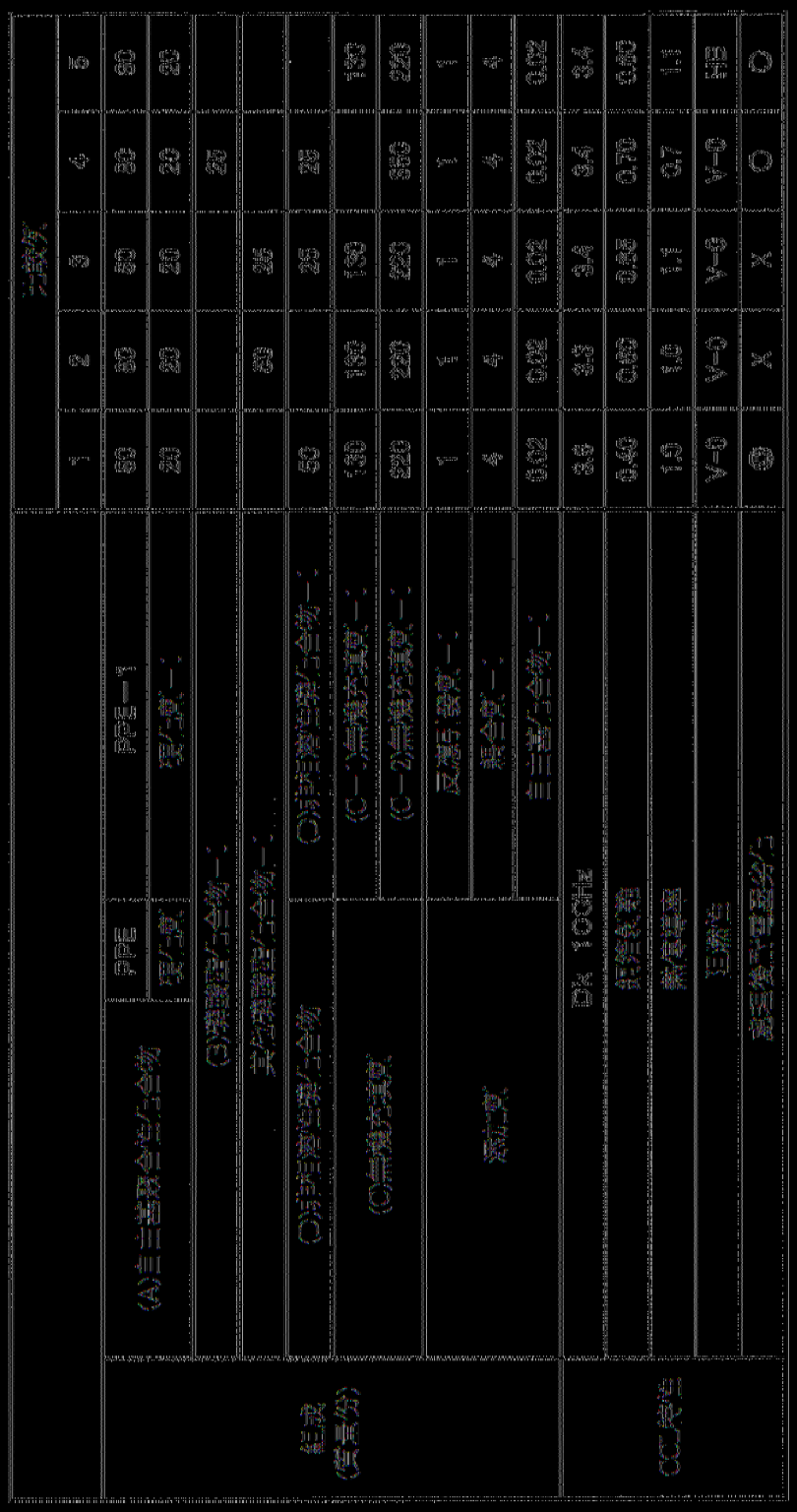
△：時效處理時間500小時，耐電壓50%以上，時效處理時間750小時，耐電壓小於50%

×：時效處理時間500小時，耐電壓小於50%

[(0288)] [表1]

書誌的
(A)書誌的合成方法
(B)書誌的合成方法
(C)書誌的合成方法
書誌的合成方法
書誌的合成方法

【0289】 『表2』



【0290】 『考察』

由表1可知，在使用了本發明之樹脂組成物的實施例中，皆確認到可得到介電特性(相對介電常數)低、與金屬箔之密著性及阻燃性優異、熱傳導率高、熱處

理及吸濕處理後的耐電壓劣化業經抑制之硬化物。

【0291】另一方面，如表2所示，不含分子內具有脂環式烴結構之磷酸酯化合物(B)的比較例1~3、5之試樣中，剝離強度、阻燃性或抑制熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化中之任一者皆不夠充分。具體而言，僅使用了非相溶性磷化合物的比較例1之試樣中，無法得到充分的剝離強度。又，僅使用了分子內不具有脂環式烴結構之磷酸酯化合物的比較例2之試樣、及使用了分子內不具有脂環式烴結構之磷酸酯化合物與非相溶性磷化合物的比較例3之試樣中，觀察到熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化。不使用阻燃劑的比較例5之試樣中，阻燃性不夠充分。又，比較例4之試樣中，樹脂組成物之硬化物的熱傳導率小於1.0W/m・K，熱傳導率不夠充分。

【0292】又，比較實施例1與實施例2，確認到相較於使用三聚異氰酸三烯丙酯作為硬化劑的實施例1之試樣，使用二乙烯苯作為硬化劑的實施例2之試樣有更抑制住熱處理及吸濕處理後的耐電壓劣化。

【0293】又，比較實施例1與實施例3，確認到相較於使用聚伸苯基醚之末端羥基業經甲基丙烯醯基改質的聚伸苯基醚化合物的實施例1之試樣，使用末端具有乙烯基苄基的改質聚伸苯基醚化合物的實施例3之試樣具有更優異的低介電特性。

【0294】又，相較於實施例1，實施例7、16、17之試樣的無機充填劑(C-2)之含量較少，且連同氮化硼填料，還分別使用氧化鋁填料、碳酸鎂填料、氧化鎂填料作為無機充填劑(C-1)。確認到相較於實施例1之試樣，所述實施例7、16、17之試樣的熱傳導率更良好。可推論出這是因為相較於無機充填劑(C-2)，無機充填劑(C-1)會使得無機充填劑本身的熱傳導率變高，因此硬化物的熱傳導率也有變高的傾向的緣故。

【0295】本申請案是以已於2022年9月16日提申之日本專利申請案特願

2022-148396號為基礎，且其內容包含在本申請案中。

【0296】 為了闡述本發明，在前述中一邊參照具體例或圖式等，一邊透過實施形態適當且充分說明了本發明，惟應知悉，只要是所屬技術領域中具有通常知識者，便可輕易地做到變更及/或改良前述實施形態。從而，所屬技術領域中具有通常知識者所實施的變更形態或改良形態只要不是脫離申請專利範圍所記載之請求項的權利範圍的層級的形態，該變更形態或該改良形態就可解釋為有包括在該請求項的權利範圍內。

【0297】 產業上之可利用性

本發明在涉及電子材料或使用其之各種器件的技術領域中，具有廣泛的產業上之可利用性。

【符號說明】

【0298】

1:預浸體

2:樹脂組成物或樹脂組成物之半硬化物

3:纖維質基材

11:覆金屬積層板

12:絕緣層

13:金屬箔

14:配線

21:配線板

31:附樹脂之金屬箔

32,42:樹脂層

41:附樹脂之薄膜

43:支持薄膜

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種樹脂組成物，包含：

自由基聚合性化合物(A)，分子內具有碳-碳不飽和雙鍵；

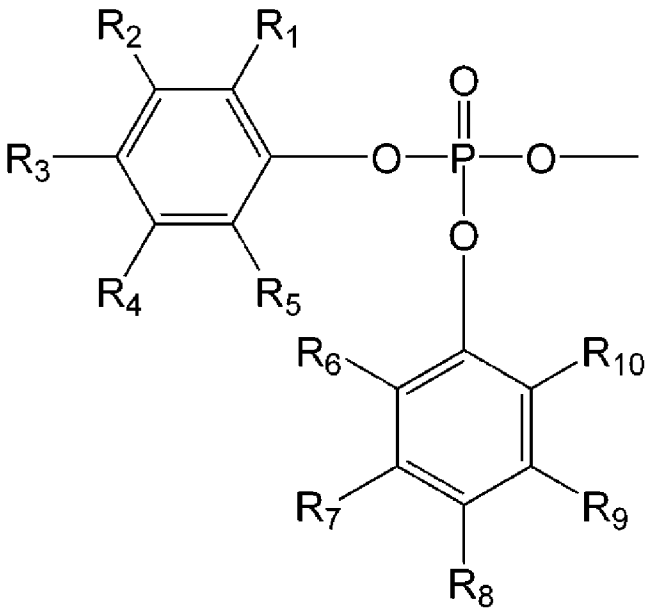
磷酸酯化合物(B)，分子內具有脂環式烴結構；及

無機充填劑(C)，且

前述樹脂組成物之硬化物的熱傳導率為1.0W/m・K以上。

【請求項2】 如請求項1之樹脂組成物，其中前述磷酸酯化合物(B)於分子內具有至少1個下述式(1)所示結構：

[化學式1]



(1)

[式(1)中，R_1~R_{10}分別獨立表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基]。

【請求項3】 如請求項1之樹脂組成物，其中前述脂環式烴結構包含3~12員環之飽和脂環式烴結構。

【請求項4】 如請求項1之樹脂組成物，其中前述磷酸酯化合物(B)包含分子內具有至少1個下述式(2)所示結構之磷酸酯化合物：

[化學式2]

$$Ar_1—T—Ar_2 \quad (2)$$

[式(2)中，Ar_1及Ar_2分別獨立表示伸芳基，T表示3~12員環之飽和脂環式烴的二價基團]。

【請求項5】 如請求項1之樹脂組成物，其中相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述無機充填劑(C)之含量為100~380質量份。

【請求項6】 如請求項1之樹脂組成物，其中前述無機充填劑(C)包含熱傳導率為10W/m・K以上之無機充填劑(C-1)及熱傳導率小於10W/m・K之無機充填劑(C-2)。

【請求項7】 如請求項6之樹脂組成物，其中前述無機充填劑(C-1)包含選自於由氮化硼填料、氧化鋁填料、氧化鎂填料、碳酸鎂填料、氮化矽填料、氮化鋁填料所構成群組中之至少1種。

【請求項8】 如請求項6之樹脂組成物，其中前述無機充填劑(C-2)包含選自於由熔融二氧化矽填料、氫氧化鎂填料、雲母填料所構成群組中之至少1種。

【請求項9】 如請求項6之樹脂組成物，其中相對於無機充填劑(C-1)及無機充填劑(C-2)之合計100質量份，前述無機充填劑(C-1)之含量為25~70質量份。

【請求項10】如請求項1之樹脂組成物，其中相對於前述自由基聚合性化合物(A)100質量份，前述磷酸酯化合物(B)之含量為15~50質量份。

【請求項11】如請求項1之樹脂組成物，其更包含：非相溶性磷化合物(D)，其不與前述自由基聚合性化合物(A)相溶。

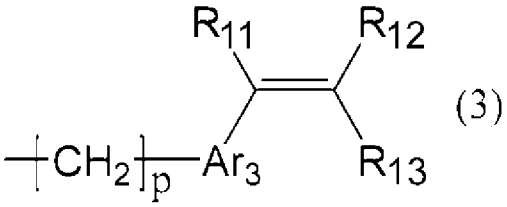
【請求項12】如請求項11之樹脂組成物，其中前述非相溶性磷化合物(D)包含選自於由膦氧化物化合物、次磷酸鹽化合物、多磷酸鹽化合物及鏻鹽化合物所構成群組中之至少1種。

【請求項13】如請求項11之樹脂組成物，其中相對於前述磷酸酯化合物(B)及前述非相溶性磷化合物(D)之合計100質量份，前述磷酸酯化合物(B)之含量為25~100質量份。

【請求項14】如請求項1之樹脂組成物，其中前述自由基聚合性化合物(A)包含選自於由下列所構成群組中之至少1種：分子內具有碳-碳不飽和雙鍵的聚伸苯基醚化合物、多官能芳香族乙烯基化合物、烯丙基化合物、多官能甲基丙烯酸酯化合物、多官能丙烯酸酯化合物、聚丁二烯化合物、苊化合物及苯乙烯化合物。

【請求項15】如請求項14之樹脂組成物，其中前述聚伸苯基醚化合物包含分子中具有下述式(3)所示基團及下述式(4)所示基團中之至少一者的聚伸苯基醚化合物：

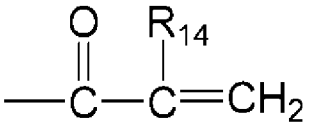
[化學式3]



(3)

[式(3)中，p表示0~10，Ar_3表示伸芳基，R_{11}~R_{13}分別獨立表示氫原子或烷基]；

[化學式4]



(4)

[式(4)中，R_{14}表示氫原子或烷基]。

【請求項16】如請求項1之樹脂組成物，其中前述樹脂組成物之硬化物在10GHz下的相對介電常數為3.2~3.8。

【請求項17】一種預浸體，具備：如請求項1至16中任一項之樹脂組成物

或前述樹脂組成物之半硬化物；及纖維質基材。

【請求項18】一種附樹脂之薄膜，具備：樹脂層，包含如請求項1至16中任一項之樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物；及支持薄膜。

【請求項19】一種附樹脂之金屬箔，具備：樹脂層，包含如請求項1至16中任一項之樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物；及金屬箔。

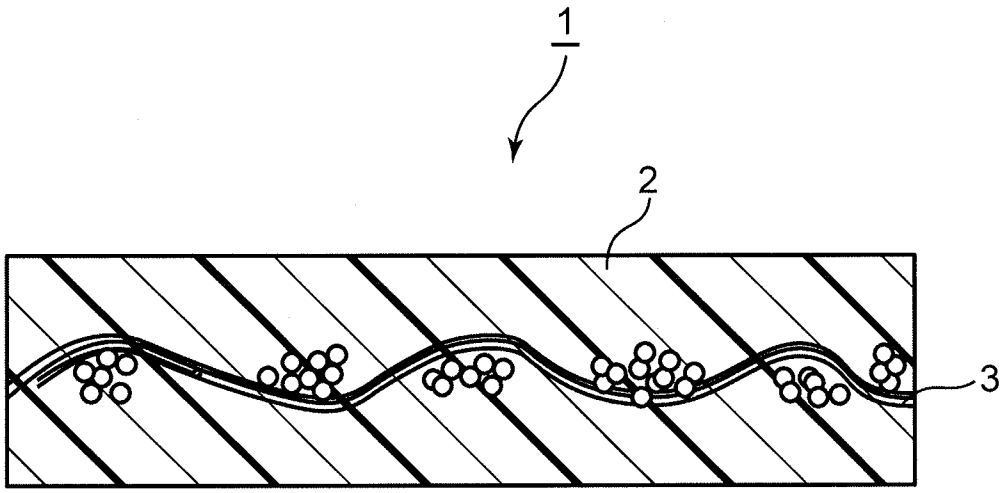
【請求項20】一種覆金屬積層板，具備：絕緣層，包含如請求項1至16中任一項之樹脂組成物之硬化物；及金屬箔。

【請求項21】一種配線板，具備：絕緣層，包含如請求項1至16中任一項之樹脂組成物之硬化物；及配線。

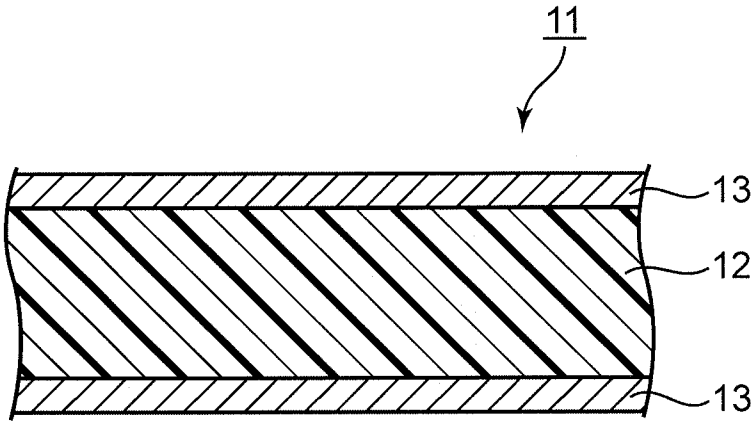
【請求項22】一種覆金屬積層板，具備：絕緣層，包含如請求項17之預浸體之硬化物；及金屬箔。

【請求項23】一種配線板，具備：絕緣層，包含如請求項17之預浸體之硬化物；及配線。

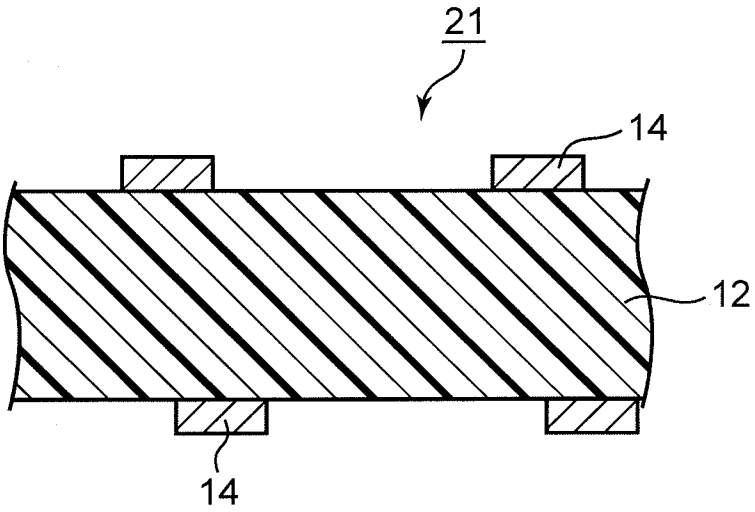
【發明圖式】



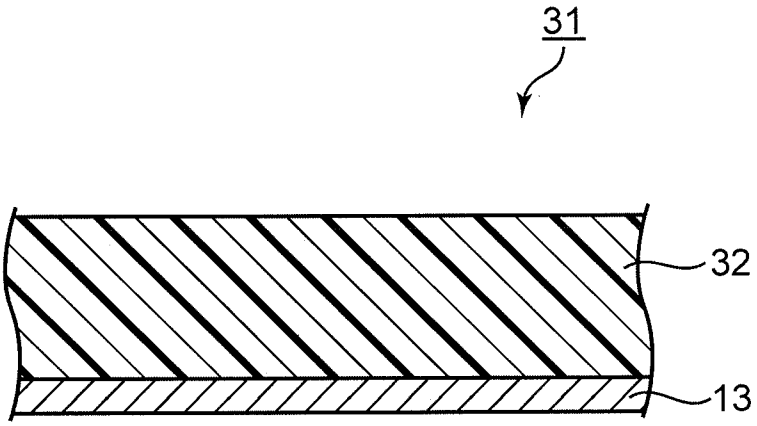
【圖1】



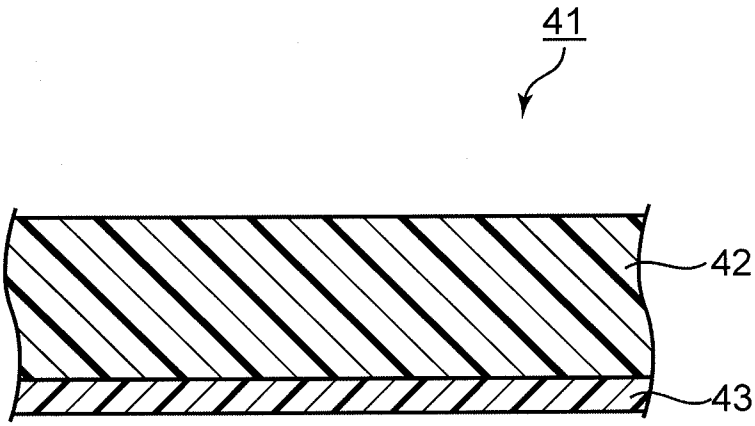
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】