



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116018268 A

(43) 申请公布日 2023.04.25

(21) 申请号 202180054314.8

(22) 申请日 2021.09.09

(30) 优先权数据

2020-153179 2020.09.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/033120 2021.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/054862 JA 2022.03.17

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 渡边李步子 斋藤宏典 梅原大明

井上博晴

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 张毅群

(51) Int. Cl.

B32B 27/30 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页 附图2页

(54) 发明名称

树脂组合物、预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板、以及布线板

(57) 摘要

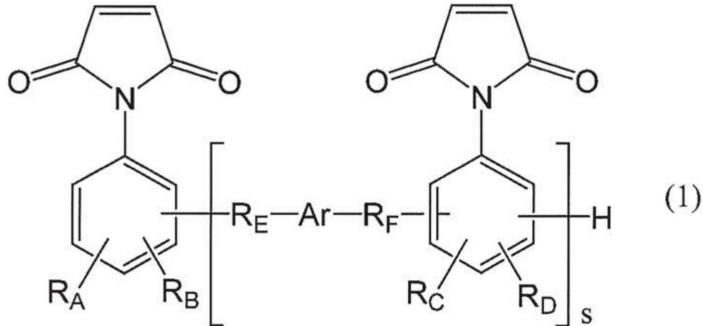
本发明一个方面使用一种树脂组合物,其含有:在分子内具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(A);以及在25℃下为固体的苯乙烯系聚合物。

1. 一种树脂组合物,其特征在于含有:

在分子内具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(A);以及在25°C下为固体的苯乙烯系聚合物。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,

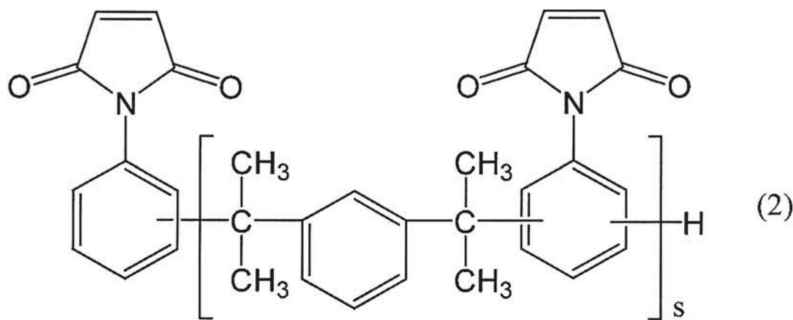
所述马来酰亚胺化合物(A)包含下述式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1),



式(1)中,Ar表示在间位定向而键合的亚芳基, R_A 、 R_B 、 R_C 及 R_D 各自独立地表示氢原子、碳数1~5的烷基或苯基, R_E 及 R_F 各自独立地表示脂肪烃基, s 表示1~5。

3. 根据权利要求2所述的树脂组合物,其特征在于,

所述式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1)包含下述式(2)所示的马来酰亚胺化合物(A2),



式(2)中, s 表示1~5。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,

所述苯乙烯系聚合物包含氢化苯乙烯系共聚物。

5. 根据权利要求4所述的树脂组合物,其特征在于,

所述氢化苯乙烯系共聚物包含从由氢化甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物、氢化甲基苯乙烯(乙烯-丙烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯嵌段共聚物、以及氢化苯乙烯(乙烯-丙烯)苯乙烯嵌段共聚物构成的组中选择的至少一种。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,

相对于所述马来酰亚胺化合物(A)和所述苯乙烯系聚合物的合计质量100质量份,所述马来酰亚胺化合物(A)的含量为10~80质量份。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的树脂组合物,其特征在于还含有:

除所述马来酰亚胺化合物(A)以及所述苯乙烯系聚合物以外的有机成分,其中,

所述有机成分包含从不同于所述马来酰亚胺化合物(A)的马来酰亚胺化合物(B)、环氧化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酸酯化合物、乙烯基化合物、氰酸酯化合物、活性酯化合

物以及烯丙基化合物中选择的至少一种。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的树脂组合物,其特征在于还含有:
无机填充材料。

9. 根据权利要求8所述的树脂组合物,其特征在于,
相对于所述马来酰亚胺化合物(A)和所述苯乙烯系聚合物的合计质量100质量份,所述无机填充材料的含量为1~250质量份。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,
相对于所述马来酰亚胺化合物(A)、所述苯乙烯系聚合物以及所述有机成分的合计质量100质量份,所述苯乙烯系聚合物的含量为20~90质量份。

11. 根据权利要求7至10中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,
相对于所述马来酰亚胺化合物(A)、所述苯乙烯系聚合物以及所述有机成分的合计质量100质量份,所述有机成分的含量为1~60质量份。

12. 一种预浸料,其特征在于包括:

权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物;以及
纤维质基材。

13. 一种带树脂的膜,其特征在于包括:

包含权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层;以及
支承膜。

14. 一种带树脂的金属箔,其特征在于包括:

包含权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层;以及
金属箔。

15. 一种覆金属箔层压板,其特征在于包括:

包含权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求12所述的预浸料的固化物的绝缘层;以及
金属箔。

16. 一种布线板,其特征在于包括:

包含权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求12所述的预浸料的固化物的绝缘层;以及
布线。

树脂组合物、预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板、以及布线板

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板、以及布线板。

背景技术

[0002] 对于各种电子设备而言,随着信息处理量的增大,所搭载的半导体器件的高集成化、布线的高密度化、以及多层化等的安装技术日趋发展。此外,作为各种电子设备中所用的布线板,寻求例如车载用途中的毫米波雷达基板等应对高频的布线板。为了提高信号的传输速度、减少信号传输时的损失,对于用以构成各种电子设备中所用的布线板的绝缘层的基板材料,要求相对介电常数及介电损耗因数低。作为该基材材料,可列举例如包含聚苯醚的树脂组合物等。

[0003] 作为该含有聚苯醚的树脂组合物,可列举例如专利文献1中记载的树脂组合物等。专利文献1中记载了一种树脂组合物,其含有:聚苯醚树脂;SP值为 $9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下、重均分子量为80000以上且在25℃下为固体的弹性体;以及SP值为 $9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下,重均分子量为40000以下且在25℃下为液体的弹性体。根据专利文献1,公开了能够提供与其它层压板层叠而构成层压板的工序中的操作性优异、不易发生翘曲或裂纹、而且吸湿后的耐热性、剥离强度、电气特性、尺寸稳定性、成形性等特性适合于应对层数较大的多层及高频的印刷布线板的树脂组合物。

[0004] 在制造布线板等时使用的覆金属箔层压板和带树脂的金属箔不仅具备绝缘层,而且在所述绝缘层上具备金属箔。此外,布线板也不仅具备绝缘层,而且在所述绝缘层上具备布线。并且,作为所述布线,可列举所述覆金属箔层压板等所具备的由金属箔形成的布线等。

[0005] 近年来,特别是移动通信终端、笔记本电脑等小型移动设备的多功能化、高性能化、薄型化和小型化快速发展。伴随于此,这些产品中使用的布线板也进一步要求导体布线的微细化、导体布线层的多层化、薄型化、机械特性等的高性能化。因此,由于对所述布线板要求即使是微细化的布线也不会从所述绝缘层剥离,因此,还要求布线与绝缘层的密合性高。因此,对于覆金属箔层压板和带树脂的金属箔,要求金属箔与绝缘层的密合性高,对于用于构成布线板的绝缘层的基板材料,要求能够获得与金属箔的密合性优异的固化物。

[0006] 对于各种电子设备中所用的布线板,要求不易受到外部环境变化等的影响。例如,对于布线板的绝缘层,要求即使在较高的温度下也能够良好地维持低介电特性,使得即使在温度高的环境下也能够使用布线板。因此,对于用于构成布线板的绝缘层的基板材料,要求能够获得充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物。此外,还要求即使在温度较高的环境下,布线板所具备的绝缘层不变形。如果所述绝缘层的玻璃化转变温度高,则该变形得到抑制,基于该理由也要求用于构成布线板的绝缘层的基板材料具有高玻璃化转变温度。

- [0007] 现有技术文献
[0008] 专利文献
[0009] 专利文献1:日本专利公开公报特开2018-131519号

发明内容

[0010] 本发明鉴于所述情况而做出,其目的在于提供一种树脂组合物,该树脂组合物能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物。此外,本发明的目的在于提供一种使用所述树脂组合物而得到的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板。

[0011] 本发明一个方面涉及一种树脂组合物,其含有:在分子内具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(A);以及在25℃下为固体的苯乙烯系聚合物。

附图说明

- [0012] 图1是表示本发明的实施方式涉及的预浸料的一例的示意性剖视图。
[0013] 图2是表示本发明的实施方式涉及的覆金属箔层压板的一例的示意性剖视图。
[0014] 图3是表示本发明的实施方式涉及的布线板的一例的示意性剖视图。
[0015] 图4是表示本发明的实施方式涉及的带树脂的金属箔的一例的示意性剖视图。
[0016] 图5是表示本发明的实施方式涉及的带树脂的膜的一例的示意性剖视图。

具体实施方式

[0017] 本发明人们进行了各种研究,结果发现通过以下的本发明可以实现上述目的。

[0018] 以下对于本发明涉及的实施方式进行说明,但本发明并不限于这些实施方式。

[0019] [树脂组合物]

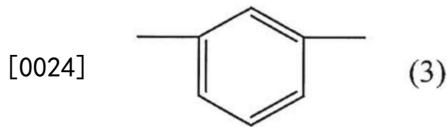
[0020] 本实施方式涉及的树脂组合物是含有:在分子内具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(A);以及在25℃下为固体的苯乙烯系聚合物的树脂组合物。通过使该构成的树脂组合物固化,能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物。

[0021] 首先,认为:由于所述树脂组合物通过使所述苯乙烯系聚合物与所述马来酰亚胺化合物(A)一起固化从而能够良好地固化,能够得到介电特性低、与金属箔的密合性高且玻璃化转变温度高的固化物。此外认为:通过使用所述马来酰亚胺化合物(A),能够充分抑制将所述树脂组合物固化而得到的固化物因温度上升而相对介电常数及介电损耗因数上升。基于这些理由,认为:所述树脂组合物能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物。

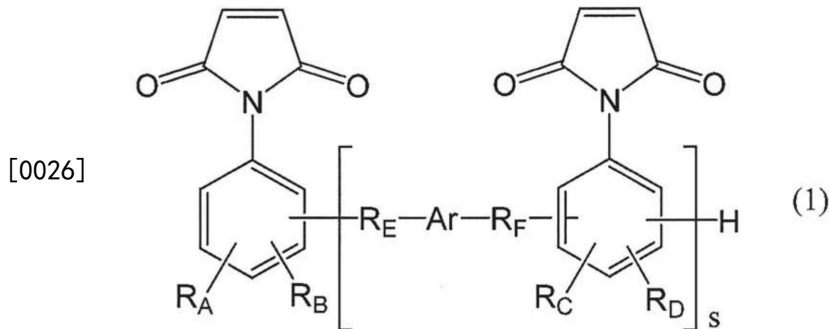
[0022] (马来酰亚胺化合物(A))

[0023] 所述马来酰亚胺化合物(A)只要是在分子内具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物,则没有特别限定。作为所述在间位定向而键合的亚芳基结构,可列举

包含马来酰亚胺基的结构键合于间位的亚芳基结构(包含马来酰亚胺基的结构在间位被取代的亚芳基结构)等。所述在间位定向而键合的亚芳基结构是如下述式(3)所示的基团那样的所述在间位定位而键合的亚芳基。作为所述在间位定向而键合的亚芳基结构,可列举例如间亚苯基及间亚萘基等间亚芳基等,更具体而言,可列举下述式(3)所示的基团等。



[0025] 作为所述马来酰亚胺化合物(A),可列举例如下述式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1)等,更具体而言,可列举下述式(2)所示的马来酰亚胺化合物(A2)。



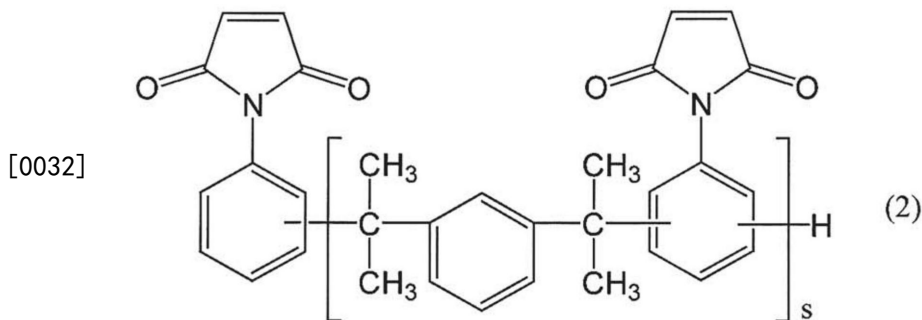
[0027] 式(1)中,Ar₁表示在间位定向而键合的亚芳基。R_A、R_B、R_C及R_D各自独立。即,R_A、R_B、R_C及R_D可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团。此外,R_A、R_B、R_C及R_D表示氢原子、碳数1~5的烷基或苯基,优选为氢原子。R_E及R_F各自独立。即,R_E及R_F可以为相同的基团,也可以为不同的基团。此外,R_E及R_F表示脂肪烃基。s表示1~5。

[0028] 所述亚芳基只要是在间位定向而键合的亚芳基,则没有特别限定,可列举例如间亚苯基及间亚萘基等间亚芳基等,更具体而言,可列举所述式(3)所示的基团等。

[0029] 作为所述碳数1~5的烷基,可列举例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基及新戊基等。

[0030] 所述脂肪烃基是二价基团,可以是无环的,也可以是环状的。作为所述脂肪烃基,可列举例如亚烷基等,更具体而言,可列举亚甲基、甲基亚甲基以及二甲基亚甲基等。其中,优选为二甲基亚甲基。

[0031] 所述式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1)优选重复数s为1~5。该s是重复数(聚合度)的平均值。



[0033] 式(2)中,s表示1~5。该s与式(1)中的s相同,是重复数(聚合度)的平均值。

[0034] 所述式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1)以及所述式(2)所示的马来酰亚胺化合

物(A2)只要重复数(聚合度)的平均值s成为1~5,则可以含有s为0的一官能物,此外也可以含有s为6以上的七官能物或八官能物等多官能物。

[0035] 作为所述马来酰亚胺化合物(A),也可以使用市售品,例如可以使用日本化药株式会社制造的MIR-5000-60T中的固体成分等。

[0036] 作为所述马来酰亚胺化合物(A),可以单独使用所述例示的马来酰亚胺化合物,也可以将两种以上组合使用。例如,作为所述马来酰亚胺化合物(A),可以单独使用式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1),也可以将两种以上式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1)组合使用。在将两种以上式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1)组合使用的情况下,可列举例如:将除式(2)所示的马来酰亚胺化合物(A2)以外的式(1)所示的马来酰亚胺化合物(A1)和式(2)所示的马来酰亚胺化合物(A2)并用的情况等。

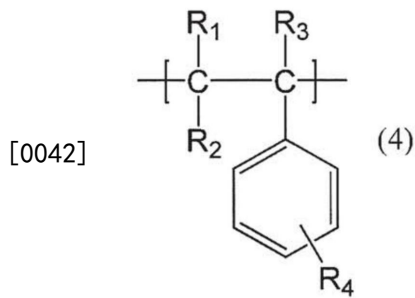
[0037] (苯乙烯系聚合物)

[0038] 所述苯乙烯系聚合物只要是在25℃下为固体的苯乙烯系聚合物,则没有特别限定。作为所述苯乙烯系聚合物,可列举在25℃下为固体且能够用作为形成覆金属箔层压板及布线板等所具备的绝缘层而使用的树脂组合物等中所含的树脂的苯乙烯系聚合物等。为了形成覆金属箔层压板及布线板等所具备的绝缘层而使用的树脂组合物可以是为了形成带树脂的膜及带树脂的金属箔等所具备的树脂层而使用的树脂组合物,也可以是预浸料中所含的树脂组合物。由于所述苯乙烯系聚合物在25℃下为固体,因此,能够提高与金属箔的密合性。

[0039] 所述苯乙烯系聚合物是例如通过聚合包含苯乙烯系单体的单体而获得的聚合物,可以是苯乙烯系共聚物。此外,作为所述苯乙烯系共聚物,可列举例如将1种以上所述苯乙烯系单体和与所述苯乙烯系单体能够共聚的1种以上的其它单体共聚而得到的共聚物等。所述苯乙烯系共聚物只要在分子内具有源自所述苯乙烯系单体的结构,则可以为无规共聚物,也可以为嵌段共聚物。作为所述嵌段共聚物,可列举源自所述苯乙烯系单体的结构(重复单元)和所述能够共聚的其它单体(重复单元)的二元共聚物、以及源自所述苯乙烯系单体的结构(重复单元)、所述能够共聚的其它单体(重复单元)以及源自所述苯乙烯系单体的结构(重复单元)的三元共聚物等。所述苯乙烯系聚合物也可以是将所述苯乙烯系共聚物氢化而得到的氢化苯乙烯系共聚物。

[0040] 所述苯乙烯系单体没有特别限定,可列举例如苯乙烯、苯乙烯衍生物、苯乙烯中的苯环的一部分氢原子被烷基取代的物质、苯乙烯中的乙烯基的一部分氢原子被烷基取代的物质、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯、以及异丙烯基甲苯等。所述苯乙烯系单体可以单独使用这些,也可以将两种以上组合使用。此外,所述能够共聚的其它单体没有特别限定,可列举例如: α -蒎烯、 β -蒎烯及二戊烯等烯烃类;1,4-己二烯及3-甲基-1,4-己二烯等非共轭二烯类;1,3-丁二烯及2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)等共轭二烯类等。所述能够共聚的其它单体可以单独使用这些,也可以将两种以上组合使用。

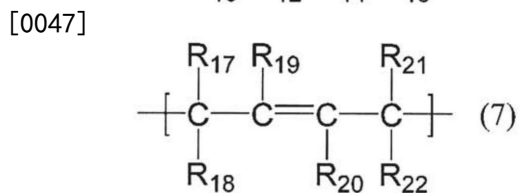
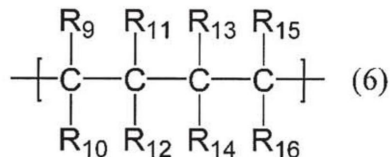
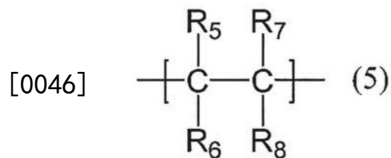
[0041] 作为所述苯乙烯系聚合物,可以广泛使用以往公知的苯乙烯系聚合物,没有特别限定,可列举例如在分子内具有下述式(4)所示的结构单元(源自所述苯乙烯系单体的结构)的聚合物等。



[0043] 式(4)中, $R_1 \sim R_3$ 各自独立地表示氢原子或烷基, R_4 表示从由氢原子、烷基、烯基以及异丙烯基构成的组中选择的任一种基团。所述烷基没有特别限定, 例如, 优选为碳数1~18的烷基, 更优选为碳数1~10的烷基。具体而言, 可列举例如: 甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。此外, 所述烯基优选为碳数1~10的烯基。

[0044] 所述苯乙烯系聚合物优选含有至少一种所述式(4)所示的结构单元, 也可以组合含有2种以上不同的结构单元。此外, 所述苯乙烯系聚合物也可以含有重复所述式(4)所示的结构单元的结构。

[0045] 所述苯乙烯系聚合物不仅具有所述式(4)所示的结构单元, 而且也可以具有下述式(5)、下述式(6)及下述式(7)所示的结构单元和分别重复下述式(5)、下述式(6)及下述式(7)所示的结构单元的结构中的至少一种作为源自能够与所述苯乙烯系单体共聚的其它单体的结构单元。

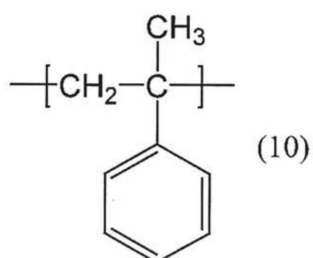
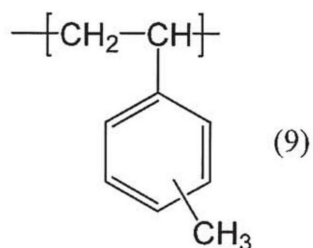
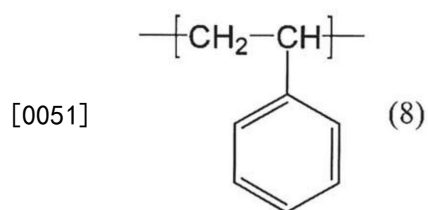


[0048] 所述式(5)、所述式(6)及所述式(7)中, $R_5 \sim R_{22}$ 各自独立地表示从由氢原子、烷基、烯基以及异丙烯基构成的组中选择的任一种基团。所述烷基没有特别限定, 例如, 优选为碳数1~18的烷基, 更优选为碳数1~10的烷基。具体而言, 可列举例如: 甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。此外, 所述烯基优选为碳数1~10的烯基。

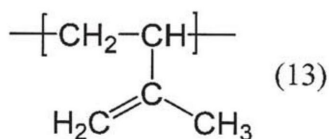
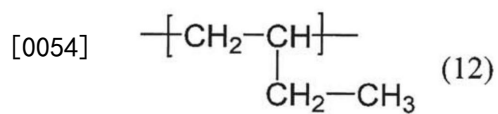
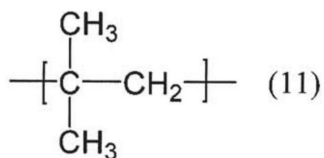
[0049] 所述苯乙烯系聚合物优选含有所述式(5)、所述式(6)及所述式(7)所示的结构单元中的至少一种, 也可以组合含有其中的2种以上不同的结构单元。此外, 所述苯乙烯系聚合物也可以具有重复所述式(5)、所述式(6)及所述式(7)所示的结构单元的结构中的至少一种。

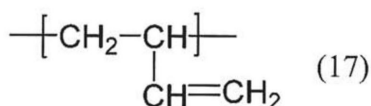
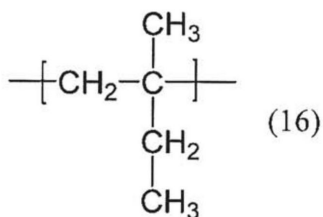
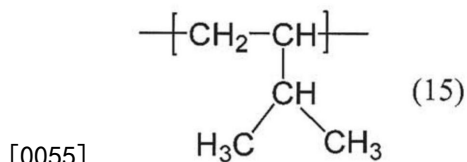
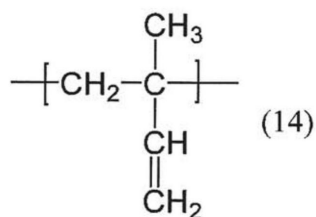
[0050] 作为所述式(4)所示的结构单元, 更具体而言, 可列举下述式(8)~(10)所示的结构单元等。此外, 作为所述式(4)所示的结构单元, 可以是分别重复下述式(8)~(10)所示的

结构单元的结构等。所述式(4)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以是2种以上不同结构单元的组合。

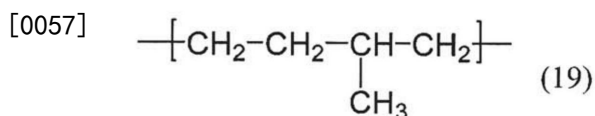


[0053] 作为所述式(5)所示的结构单元,更具体而言,可列举下述式(11)~(17)所示的结构单元等。此外,作为所述式(5)所示的结构单元,可以是分别重复下述式(11)~(17)所示的结构单元的结构等。所述式(5)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以是2种以上不同结构单元的组合。

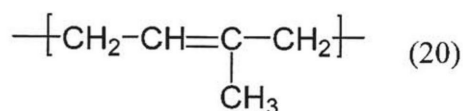




[0056] 作为所述式(6)所示的结构单元,更具体而言,可列举下述式(18)及下述式(19)所示的结构单元等。此外,作为所述式(6)所示的结构单元,可以是分别重复下述式(18)及下述式(19)所示的结构单元的结构等。所述式(6)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以是2种以上不同结构单元的组合。



[0058] 作为所述式(7)所示的结构单元,更具体而言,可列举下述式(20)及下述式(21)所示的结构单元等。此外,作为所述式(7)所示的结构单元,可以是分别重复下述式(20)及下述式(21)所示的结构单元的结构等。所述式(7)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以是2种以上不同结构单元的组合。



[0059]



[0060] 作为所述苯乙烯系共聚物的优选的示例,可列举:将苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、异丙烯基甲苯、二乙烯基苯、以及烯丙基苯乙烯等苯乙烯系单体的1种以上进行聚合或共聚而得到的聚合物或共聚物。作为所述苯乙烯系共聚物,更具体而言,可列举甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物、甲基苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯(乙

烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯(丁二烯/丁烯)苯乙烯嵌段共聚物、以及苯乙烯·异丁烯-苯乙烯嵌段共聚物等。作为所述氢化苯乙烯系嵌段共聚物,可列举例如:所述苯乙烯系嵌段共聚物的氢化物。更具体而言,作为所述氢化苯乙烯系嵌段共聚物,可列举氢化甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物、氢化甲基苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、氢化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯嵌段共聚物、以及氢化苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)苯乙烯嵌段共聚物等。

[0061] 所述苯乙烯系聚合物,可以单独使用上述例示的苯乙烯系聚合物,也可以将2种以上组合使用。

[0062] 所述苯乙烯系聚合物的重均分子量优选为1000~300000,更优选为1200~200000。如果所述分子量过低,则存在所述树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度降低或耐热性降低的倾向。此外,如果所述分子量过高,则存在将所述树脂组合物制成清漆状时的粘度、加热成形时的所述树脂组合物的粘度变得过高的倾向。需要说明的是,重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可,具体而言,可列举使用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值等。

[0063] 作为所述苯乙烯系聚合物,也可以使用市售品,可以使用例如株式会社可乐丽制造的V9827、V9461、2002、7125F、三井化学株式会社制造的FTR2140、FTR6125、以及旭化成株式会社制造的H1041等。

[0064] (有机成分)

[0065] 本实施方式涉及的树脂组合物在不损害本发明效果的范围内还可以根据需要含有除所述马来酰亚胺化合物(A)及所述苯乙烯系聚合物以外的有机成分。在此,有机成分可以与所述马来酰亚胺化合物(A)以及所述苯乙烯系聚合物的至少其中之一反应,也可以不反应。作为所述有机成分,可列举例如不同于所述马来酰亚胺化合物(A)的马来酰亚胺化合物(B)、环氧化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酸酯化合物、乙烯基化合物、氰酸酯化合物、活性酯化合物以及烯丙基化合物等。

[0066] 所述马来酰亚胺化合物(B)是在分子内具有马来酰亚胺基且在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物。作为所述马来酰亚胺化合物(B),可列举例如:在分子内具有1个以上马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物、以及改性马来酰亚胺化合物等。作为所述马来酰亚胺化合物(B),只要是在分子内具有1个以上马来酰亚胺基且在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物,则没有特别限定。作为所述马来酰亚胺化合物(B),可列举:例如4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、聚苯甲烷马来酰亚胺、间苯撑双马来酰亚胺、双酚A二苯醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-苯撑双马来酰亚胺、联苯芳烷基型聚马来酰亚胺化合物等苯基马来酰亚胺化合物;以及具有脂肪族骨架的N-烷基双马来酰亚胺化合物等。作为所述改性马来酰亚胺化合物,可列举例如分子内的一部分被胺化合物改性的改性马来酰亚胺化合物、以及分子内的一部分被有机硅化合物改性的改性马来酰亚胺化合物等。作为所述马来酰亚胺化合物(B),也可以使用市售品,例如可以使用日本化药株式会社制造的MIR-3000-70MT中的固体成分、大和化成工业株式会社制造的BMI-4000、BMI-5100、以及设计者分子公司(Designer Molecules Inc.)制造的BMI-689、BMI-1500、BMI-3000J等。

[0067] 所述环氧化合物是在分子内具有环氧基的化合物,具体而言,可列举:双酚A型环氧化合物等双酚型环氧化合物、苯酚酚醛型环氧化合物、甲酚酚醛型环氧化合物、双环戊二烯型环氧化合物、双酚A酚醛型环氧化合物、联苯芳烷基型环氧化合物、以及含有萘环的环氧化合物等。此外,作为所述环氧化合物,也包括作为各所述环氧化合物的聚合物的环氧树脂。

[0068] 所述甲基丙烯酸酯化合物是在分子内具有甲基丙烯酰基的化合物,可列举例如:在分子内具有1个甲基丙烯酰基的单官能甲基丙烯酸酯化合物、及在分子内具有2个以上的甲基丙烯酰基的多官能甲基丙烯酸酯化合物等。作为所述单官能甲基丙烯酸酯化合物,可列举例如:甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、及甲基丙烯酸丁基酯等。作为所述多官能甲基丙烯酸酯化合物,可列举例如:三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(DCP)等的二甲基丙烯酸酯化合物等。

[0069] 所述丙烯酸酯化合物是在分子内具有丙烯酰基的化合物,可列举例如:在分子内具有1个丙烯酰基的单官能丙烯酸酯化合物、及在分子内具有2个以上的丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物等。作为所述单官能丙烯酸酯化合物,可列举例如:丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、及丙烯酸丁基酯等。作为所述多官能丙烯酸酯化合物,可列举例如三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯等的二丙烯酸酯化合物等。

[0070] 所述乙烯基化合物是在分子内具有乙烯基的化合物,可列举例如:在分子内具有1个乙烯基的单官能乙烯基化合物(单乙烯基化合物)、以及在分子内具有2个以上的乙烯基的多官能乙烯基化合物。作为所述多官能乙烯基化合物,可列举例如:二乙烯基苯、在分子内具有碳-碳不饱和双键的可固化聚丁二烯、所述苯乙烯系聚合物以外的丁二烯-苯乙烯共聚物、在末端具有乙烯基苄基(乙烯苄基)的聚苯醚化合物、以及将聚苯醚的末端羟基用甲基丙烯酰基进行了改性的改性聚苯醚等。此外,作为所述苯乙烯系聚合物以外的丁二烯-苯乙烯共聚物,可列举例如:在25℃下为液体的在分子内具有碳-碳不饱和双键的可固化丁二烯-苯乙烯共聚物、在分子内具有碳-碳不饱和双键的可固化丁二烯-苯乙烯无规共聚物、以及在25℃下为液体的在分子内具有碳-碳不饱和双键的可固化丁二烯-苯乙烯无规共聚物等。

[0071] 所述氰酸酯化合物是在分子内具有氰氧基(cyanato group)的化合物,可列举例如:2,2-双(4-氰氧苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-氰氧苯基)甲烷、及2,2-双(4-氰氧苯基)乙烷等。

[0072] 所述活性酯化合物是在分子内具有高反应活性的酯基的化合物,可列举例如:苯羧酸活性酯(benzenecarboxylic acid active ester)、苯二羧酸活性酯(benzenedicarboxylic acid active ester)、苯三羧酸活性酯(benzenetricarboxylic acid active ester)、苯四羧酸活性酯(benzenetetracarboxylic acid active ester)、萘羧酸活性酯(naphthalenecarboxylic acid active ester)、萘二羧酸活性酯(naphthalenedicarboxylic acid active ester)、萘三羧酸活性酯(naphthalenetricarboxylic acid active ester)、萘四羧酸活性酯(naphthalenetetracarboxylic acid active ester)、芴羧酸活性酯(flourenecarboxylic acid active ester)、芴二羧酸活性酯(flourenedicarboxylic acid active ester)、芴三羧酸活性酯(flourenetricarboxylic acid active ester)、以

及芴四羧酸活性酯 (fluorenetetracarboxylic acid active ester) 等。

[0073] 所述烯丙基化合物是在分子内具有烯丙基的化合物,可列举例如:三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) 等三烯丙基异氰脲酸酯化合物、二烯丙基双酚化合物、以及邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP) 等。

[0074] 关于所述有机成分而言,可以单独使用上述有机成分,也可以将两种以上组合使用。

[0075] 所述有机成分的重均分子量没有特别限定,例如优选为100~5000,更优选为100~4000,进一步优选为100~3000。如果所述有机成分的重均分子量过低,则存在所述有机成分有可能容易从树脂组合物的配合成分体系挥发之虞。此外,如果所述有机成分的重均分子量过高,则存在树脂组合物的清漆的粘度、加热成形时的熔体粘度变得过高,从而制成乙阶时外观变差、成形性变差之虞。因此,如果所述有机成分的重均分子量在该范围内,则可以得到固化物的耐热性以及成形性更优异的树脂组合物。认为这是因为能够使所述树脂组合物良好地固化。需要说明的是,此处,重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可,具体可列举使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得的值等。

[0076] 关于所述有机成分而言,每一分子所述有机成分中的有助于所述树脂组合物固化时的反应的官能团的平均个数(官能团数),根据所述有机成分的重均分子量而不同,例如优选为1~20个,更优选为2~18个。如果该官能团数过少,则存在难以获得具有充分耐热性的固化物的倾向。此外,如果官能团数过多,则反应性变得过高,存在可能会发生例如树脂组合物的保存性降低、或者树脂组合物的流动性降低等不良状况之虞。

[0077] (无机填充材料)

[0078] 所述无机填充材料只要可以作为树脂组合物所含有的无机填充材料而使用的无机填充材料,则没有特别限定。作为所述无机填充材料,可列举例如:二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化镁及云母等金属氧化物、氢氧化镁及氢氧化铝等金属氢氧化物、滑石、硼酸铝、硫酸钡、氮化铝、氮化硼、钛酸钡、无水碳酸镁等碳酸镁、以及碳酸钙等。其中,优选二氧化硅、氢氧化镁及氢氧化铝等金属氢氧化物、氧化铝、氮化硼、及钛酸钡等,更优选二氧化硅。所述二氧化硅没有特别限定,可列举例如粉碎状二氧化硅、球状二氧化硅、及二氧化硅粒子等。

[0079] 所述无机填充材料可以是进行了表面处理的无机填充材料,也可以是没有进行表面处理的无机填充材料。此外,作为所述表面处理,可列举例如用硅烷偶联剂进行的处理等。

[0080] 作为所述硅烷偶联剂,可列举例如:具有选自乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、苯氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基、异氰酸酯基、环氧基、及酸酐构成的组中的至少一种官能团的硅烷偶联剂等。即,作为该硅烷偶联剂,可列举:具有乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、苯氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基、异氰酸酯基、环氧基及酸酐基中的至少一种作为反应性官能团并且具有甲氧基或乙氧基等水解性基团的化合物等。

[0081] 关于所述硅烷偶联剂,作为具有乙烯基的硅烷偶联剂,可列举例如乙烯基三乙氧基硅烷、及乙烯基三甲氧基硅烷等。关于所述硅烷偶联剂,作为具有苯乙烯基的硅烷偶联剂,可列举例如对苯乙烯基三甲氧基硅烷及对苯乙烯基三乙氧基硅烷等。关于所述硅烷偶联剂,作为具有甲基丙烯酰基的硅烷偶联剂,可列举例如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-

甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、以及、3-甲基丙烯酰氧基丙基乙基二乙氧基硅烷等。关于所述硅烷偶联剂,作为具有丙烯酰基的硅烷偶联剂,可列举例如3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、及3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。关于所述硅烷偶联剂,作为具有苯氨基的硅烷偶联剂,可列举例如N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、及N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

[0082] 所述无机填充材料的平均粒径没有特别限定,例如优选为0.01~50 μm ,更优选为0.05~20 μm 。需要说明的是,此处的平均粒径是指体积平均粒径。体积平均粒径可以通过例如激光衍射法等来进行测定。

[0083] (含量)

[0084] 相对于所述马来酰亚胺化合物(A)和所述苯乙烯系聚合物的合计质量100质量份,所述马来酰亚胺化合物(A)的含量优选为10~80质量份,更优选为15~75质量份。即,相对于所述马来酰亚胺化合物(A)和苯乙烯系聚合物的合计质量100质量份,所述苯乙烯系聚合物的含量优选为20~90质量份,更优选为25~85质量份。此外,在所述树脂组合物含有所述有机成分的情况下,相对于所述马来酰亚胺化合物(A)、苯乙烯系聚合物以及所述有机成分的合计质量100质量份,所述苯乙烯系聚合物的含量优选为20~90质量份,更优选为25~85质量份。如果所述马来酰亚胺化合物(A)的含量过少,则不容易发挥添加所述马来酰亚胺化合物(A)的效果,例如存在难以维持优异的耐热性的倾向。如果所述马来酰亚胺化合物(A)的含量过多,则存在与金属箔的密合性降低的倾向。基于这些理由,如果所述马来酰亚胺化合物(A)及所述苯乙烯系聚合物的各含量在上述范围内,能够更好地得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物。

[0085] 如上所述,所述树脂组合物可以含有无机填充材料。在所述树脂组合物含有所述无机填充材料的情况下,相对于所述马来酰亚胺化合物(A)和所述苯乙烯系聚合物的合计质量100质量份,所述无机填充材料的含量优选为1~250质量份,更优选为10~200质量份。

[0086] 如上所述,所述树脂组合物可以含有有机成分。在所述树脂组合物含有所述有机成分的情况下,相对于所述马来酰亚胺化合物(A)、苯乙烯系聚合物以及所述有机成分的合计质量100质量份,所述有机成分的含量优选为1~60质量份,更优选为1~55质量份。

[0087] (其它成分)

[0088] 本实施方式涉及的树脂组合物在不损害本发明效果的范围内还可以根据需要含有除所述马来酰亚胺化合物(A)以及所述苯乙烯系聚合物以外的成分(其它成分)。作为本实施方式涉及的树脂组合物所含的其它成分,不仅含有如上所述的有机成分及无机填充材料,而且还可以含有例如反应引发剂、反应促进剂、催化剂、聚合阻滞剂、聚合抑制剂、分散剂、均化剂、硅烷偶联剂、消泡剂、抗氧化剂、热稳定剂、防静电剂、紫外线吸收剂、染料或颜料、及润滑剂等添加剂。

[0089] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有反应引发剂。所述反应引发剂只要可以促进所述树脂组合物的固化反应,则没有特别限定,可列举例如过氧化物及有机偶氮化合物等。作为所述过氧化物,可列举例如: α, α' -双(叔丁基过氧间异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔、及过氧化苯甲酰等。此外,作为所述有机偶氮化合物,可列举例如偶氮二异丁腈等。此外,根据需要可以并用羧酸金属盐等。据此,可以进一步促

进固化反应。其中,优选使用 α, α' -双(叔丁基过氧间异丙基)苯。 α, α' -双(叔丁基过氧间异丙基)苯由于反应开始温度比较高,因此在预浸料干燥时等不需要固化的时刻能够抑制固化反应的促进,能够抑制树脂组合物的保存性降低。而且, α, α' -双(叔丁基过氧间异丙基)苯由于挥发性低,因此在预浸料干燥时、以及保存时不会挥发,稳定性良好。此外,反应引发剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0090] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有硅烷偶联剂。硅烷偶联剂可以包含于树脂组合物中,也可以以对于树脂组合物所含的无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含。其中,作为所述硅烷偶联剂,优选以对于无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含,更优选的是,如此以对于无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含,并且树脂组合物中也包含硅烷偶联剂。此外,就预浸料而言,在该预浸料中可以以对于纤维质基材进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含。作为所述硅烷偶联剂,可列举例如:与如上所述的对所述无机填充材料进行表面处理时使用的硅烷偶联剂相同的硅烷偶联剂。

[0091] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有阻燃剂。通过含有阻燃剂,可以提高树脂组合物的固化物的阻燃性。所述阻燃剂没有特别限定。具体而言,在使用溴系阻燃剂等卤素系阻燃剂的领域中,优选例如:熔点为 300°C 以上的乙撑双五溴苯(ethylenedipentabromobenzene)、乙撑双四溴酰亚胺(ethylenebistetra bromoimide)、十溴二苯醚、及十四溴二苯氧基苯。认为:通过使用卤素系阻燃剂,可以抑制高温下的卤素脱离,可以抑制耐热性的降低。此外,在要求无卤素的领域中,有时也使用含磷的阻燃剂(磷系阻燃剂)。所述磷系阻燃剂没有特别限定,可列举例如:磷酸酯系阻燃剂(phosphate ester-based flame retardant)、磷腈系阻燃剂(phosphazene-based flame retardant)、双二苯基氧磷系阻燃剂(bisdiphenylphosphine-based flame retardant)、及次磷酸盐系阻燃剂(phosphinate-based flame retardant)。作为磷酸酯系阻燃剂的具体例,可列举双二甲苯基磷酸酯的缩聚磷酸酯。作为磷腈系阻燃剂的具体例,可列举苯氧基磷腈。作为双二苯基氧磷系阻燃剂的具体例,可列举亚二甲苯双(二苯基氧磷)。作为次磷酸盐系阻燃剂的具体例,例如可列举二烷基次磷酸铝盐的次磷酸金属盐。作为所述阻燃剂,可以单独使用例示的各阻燃剂,也可以将两种以上组合使用。

[0092] (制造方法)

[0093] 作为制造所述树脂组合物的方法,没有特别限定,可列举例如:将所述马来酰亚胺化合物(A)及所述苯乙烯系聚合物以成为指定含量的条件进行混合的方法等。此外,在得到包含有机溶媒的清漆状的组合物的情况下,可列举后述的方法等。

[0094] 此外,通过使用本实施方式涉及的树脂组合物,如下述那样可以得到预浸料、覆金属箔层压板、布线板、带树脂的金属箔、以及带树脂的膜。

[0095] [预浸料]

[0096] 图1是表示本发明的实施方式涉及的预浸料1的一例的示意性剖视图。

[0097] 如图1所示,本实施方式涉及的预浸料1具备:所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物2;以及纤维质基材3。该预浸料1具备:所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物2;以及存在于所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物2中的纤维质基材3。

[0098] 需要说明的是,本实施方式中,半固化物是将树脂组合物固化至中途成为还能进

一步固化的程度的状态的物质。即,半固化物是使树脂组合物半固化的状态(乙阶化)的物质。例如,如果对树脂组合物进行加热,则最初粘度逐渐降低,然后开始固化,粘度逐渐上升。在该情况下,作为半固化,可列举从粘度开始上升起至完全固化前的期间的状态等。

[0099] 作为使用本实施方式涉及的树脂组合物而得的预浸料,如上所述可以是具备所述树脂组合物的半固化物的预浸料,此外,也可以是具备未固化的所述树脂组合物的预浸料。即,可以是具备所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料,也可以是具备固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。

[0100] 在制造所述预浸料时,为了浸渗至用于形成预浸料的基材即纤维质基材3中,所述树脂组合物2大多调制成为清漆状来使用。即,所述树脂组合物2通常大多为调制成为清漆状的树脂清漆。该清漆状的树脂组合物(树脂清漆)例如可以按照以下方式调制。

[0101] 首先,将可溶解于有机溶媒的各成分投入有机溶媒中并使其溶解。此时根据需要可以进行加热。然后,添加根据需要使用的不溶于有机溶媒的成分,使用球磨机、珠磨机、行星搅拌机、辊磨机等,使其分散至成为指定的分散状态,由此可以调制清漆状的树脂组合物。作为此处使用的有机溶媒,只要是能够使所述聚苯醚化合物和所述有机成分等溶解且不会阻碍固化反应的有机溶媒,则没有特别限定。具体而言,可列举例如甲苯、甲基乙基酮(MEK)等。

[0102] 作为所述纤维质基材,具体而言,可列举例如玻璃布、芳纶布、聚酯布、玻璃无纺布、芳纶无纺布、聚酯无纺布、浆纸及棉绒纸。需要说明的是,如果使用玻璃布,则可以得到机械强度优异的层压板,尤其优选经扁平处理加工的玻璃布。作为所述扁平处理加工,具体而言,可列举例如用压辊以适当压力对玻璃布连续加压而将纱线压缩成扁平的方法。需要说明的是,通常使用的纤维质基材的厚度例如为0.01mm以上且0.3mm以下。此外,作为构成所述玻璃布的玻璃纤维,没有特别限定,可列举例如Q玻璃、NE玻璃、E玻璃、L玻璃、S玻璃、T玻璃、及L2玻璃等。此外,所述纤维质基材的表面可以用硅烷偶联剂进行表面处理。作为该硅烷偶联剂,没有特别限定,可列举例如:在分子内具有从由乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、氨基以及环氧基构成的组中选择的至少一种的硅烷偶联剂等。

[0103] 所述预浸料的制造方法只要可以制造所述预浸料,则没有特别限定。具体而言,在制造所述预浸料时,上述的本实施方式涉及的树脂组合物如上所述大多调制成为清漆状而作为树脂清漆来使用。

[0104] 作为制造预浸料1的方法,具体而言,可列举:将所述树脂组合物2(例如被调制成为清漆状的树脂组合物2)浸渗至纤维质基材3后进行干燥的方法。所述树脂组合物2向所述纤维质基材3中的浸渗通过浸渍及涂布等进行。根据需要也可以重复多次进行浸渗。而且,此时也可以通过使用组成、浓度不同的多种树脂组合物反复浸渗而调节成最终期望的组成及浸渗量。

[0105] 浸渗有所述树脂组合物(树脂清漆)2的纤维质基材3在所需的加热条件(例如,以80℃以上且180℃以下加热1分钟以上且10分钟以下)之下被加热。通过加热,可以得到固化前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的预浸料1。需要说明的是,通过所述加热,使有机溶媒从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶媒。

[0106] 本实施方式涉及的树脂组合物是能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的树脂组合物。因此,具备该树脂组合物或该树脂组合物的半固化物的预浸料是能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的预浸料。并且,该预浸料能够良好地制造具备包含低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的绝缘层的布线板。

[0107] [覆金属箔层压板]

[0108] 图2是表示本发明的实施方式涉及的覆金属箔层压板11的一例的示意性剖视图。

[0109] 如图2所示,本实施方式涉及的覆金属箔层压板11具备:包含所述树脂组合物的固化物的绝缘层12;以及设置于所述绝缘层12上的金属箔13。作为所述覆金属箔层压板11,可列举例如具备包含图1所示的预浸料1的固化物的绝缘层12;以及与所述绝缘层12一起层叠的金属箔13的覆金属箔层压板等。此外,所述绝缘层12可以由所述树脂组合物的固化物形成,也可以由所述预浸料的固化物形成。此外,所述金属箔13的厚度根据最终得到的布线板所要求的性能等而不同,没有特别限定。所述金属箔13的厚度可以根据所要求的目的而适当设定,例如优选为 $0.2\sim 70\mu\text{m}$ 。此外,作为所述金属箔13,可列举例如铜箔及铝箔等,在所述金属箔较薄的情况下,为了提高操作性,可以是具备剥离层及载体的带载体的铜箔。

[0110] 作为制造所述覆金属箔层压板11的方法,只要可以制造所述覆金属箔层压板11,则没有特别限定。具体而言,可列举使用所述预浸料1来制作覆金属箔层压板11的方法。作为该方法,可列举:取一片所述预浸料1或重叠数片所述预浸料1,进而在其上下两侧表面或单侧表面重叠铜箔等金属箔13,将所述金属箔13和所述预浸料1加热加压成形而层叠一体化,由此制作两侧表面覆金属箔或单侧表面覆金属箔的层压板11的方法等。即,所述覆金属箔层压板11是在所述预浸料1上层叠所述金属箔13并进行加热加压成形而得到。此外,所述加热加压的条件可以根据所述覆金属箔层压板11的厚度或所述预浸料1所包含的树脂组合物的种类等而适当设定。例如,可以将温度设为 $170\sim 220^{\circ}\text{C}$,将压力设为 $3\sim 4\text{MPa}$,将时间设为 $60\sim 200$ 分钟。此外,所述覆金属箔层压板也可以不使用预浸料而制造。例如可列举:将清漆状的树脂组合物涂布于金属箔上,在金属箔上形成包含树脂组合物的层之后,进行加热加压的方法等。

[0111] 本实施方式涉及的树脂组合物是能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物的固化物的绝缘层的覆金属箔层压板是具备包含低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的绝缘层的覆金属箔层压板。并且,该覆金属箔层压板能够良好地制造具备包含低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的绝缘层的布线板。

[0112] [布线板]

[0113] 图3是表示本发明的实施方式涉及的布线板21的一例的示意性剖视图。

[0114] 如图3所示,本实施方式涉及的布线板21具备:包含所述树脂组合物的固化物的绝缘层12;以及设置于所述绝缘层12上的布线14。作为所述布线板21,可列举例如:具备将图1所示预浸料1固化而使用的绝缘层12;以及与所述绝缘层12一起层叠且将一部分所述金属箔13除去而形成的布线14的布线版等。此外,所述绝缘层12可以由所述树脂组合物的固化物形成,也可以由所述预浸料的固化物形成。

[0115] 制造所述布线板21的方法只要可以制造所述布线板21,则没有特别限定。具体而言,可列举使用所述预浸料1来制作布线板21的方法等。作为该方法,可列举例如:将如上述那样制作的覆金属箔层压板11的表面的所述金属箔13进行蚀刻加工等而形成布线,由此制作在所述绝缘层12的表面设有布线作为电路的布线板21的方法等。即,对于所述布线板21而言,可以通过将所述覆金属箔层压板11表面的一部分所述金属箔13除去,由此形成电路而获得。此外,作为形成电路的方法,除了上述的方法以外,可列举例如通过半加成法(SAP: Semi Additive Process)形成电路的方法等。所述布线板21是具备包含低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的绝缘层12的布线板。

[0116] [带树脂的金属箔]

[0117] 图4是表示本实施方式涉及的带树脂的金属箔31的一例的示意性剖视图。

[0118] 如图4所示,本实施方式涉及的带树脂的金属箔31具备:包含所述树脂组合物的半固化物的树脂层32;以及金属箔13。该带树脂的金属箔31在所述树脂层32的表面上具有金属箔13。即,该带树脂的金属箔31具备:所述树脂层32;以及与所述树脂层32一起层叠的金属箔13。此外,所述带树脂的金属箔31还可以在所述树脂层32与所述金属箔13之间具备其它层。

[0119] 作为所述树脂层32,可以包含如上述那样的所述树脂组合物的半固化物,此外也可以包含未固化的所述树脂组合物。即,所述带树脂的金属箔31可以是具备:包含所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及金属箔的带树脂的金属箔,也可以是具备:包含固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及金属箔的带树脂的金属箔。此外,作为所述树脂层,只要包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物即可,可以包含或不包含纤维质基材。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。此外,作为所述纤维质基材,可以使用与预浸料的纤维质基材相同的材料。

[0120] 作为所述金属箔,可以不作限制地使用覆金属箔层压板以及带树脂的金属箔中所用的金属箔。作为所述金属箔,可列举例如铜箔及铝箔等。

[0121] 所述带树脂的金属箔31可以根据需要具备覆盖膜等。通过具备覆盖膜,可以防止异物的混入等。作为所述覆盖膜,没有特别限定,可列举例如聚烯烃膜、聚酯膜、聚甲基戊烯膜、以及在这些膜上设置脱模剂层而形成的膜等。

[0122] 制造所述带树脂的金属箔31的方法只要可以制造所述带树脂的金属箔31,则没有特别限定。作为所述带树脂的金属箔31的制造方法,可列举将上述清漆状的树脂组合物(树脂清漆)涂布于金属箔13上并进行加热来制造的方法等。例如通过使用刮涂机而将清漆状的树脂组合物涂布于金属箔13上。所涂布的树脂组合物例如在80℃以上且180℃以下、1分钟以上且10分钟以下的条件下被加热。经加热的树脂组合物作为未固化的树脂层32形成于

所述金属箔13上。需要说明的是,通过所述加热,使有机溶媒从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶媒。

[0123] 本实施方式涉及的树脂组合物是能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物或该树脂组合物的半固化物的树脂层的带树脂的金属箔是具备能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的树脂层的带树脂的金属箔。并且,该带树脂的金属箔能够在制造具备包含低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的绝缘层的布线板时使用。例如可以通过层叠于布线板上制造多层布线板。作为使用该带树脂的金属箔而得到的布线板,能够得到具备包含低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的绝缘层的布线板。

[0124] [带树脂的膜]

[0125] 图5是表示本实施方式涉及的带树脂的膜41的一例的示意性剖视图。

[0126] 如图5所示,本实施方式涉及的带树脂的膜41具备:包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层42;以及支承膜43。该带树脂的膜41具备:所述树脂层42;以及与所述树脂层42一起层叠的支承膜43。此外,所述带树脂的膜41还可以在所述树脂层42与所述支承膜43之间具备其它层。

[0127] 作为所述树脂层42,可以包含如上述那样的所述树脂组合物的半固化物,此外也可以包含未固化的所述树脂组合物。即,所述带树脂的膜41可以是具备:包含所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及支承膜的带树脂的膜,也可以是具备:包含固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及支承膜的带树脂的膜。此外,作为所述树脂层,只要包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物即可,可以包含或不包含纤维质基材。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。此外,作为纤维质基材,可以使用与预浸料的纤维质基材相同的材料。

[0128] 作为所述支承膜43,可以不作限制地使用带树脂的膜中所用的支承膜。作为所述支承膜,可列举例如聚酯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚酰亚胺膜、聚乙二酰脲膜、聚醚醚酮膜、聚苯硫醚膜、聚酰胺膜、聚碳酸酯膜及聚芳酯膜等电绝缘性膜等。

[0129] 所述带树脂的膜41可以根据需要具备覆盖膜等。通过具备覆盖膜,可以防止异物的混入等。作为所述覆盖膜,没有特别限定,可列举例如聚烯烃膜、聚酯膜及聚甲基戊烯膜等。

[0130] 作为所述支承膜及所述覆盖膜,可以是根据需要实施了消光处理、电晕处理、脱模处理及粗糙化处理等表面处理的膜。

[0131] 制造所述带树脂的膜41的方法只要可以制造所述带树脂的膜41,则没有特别限定。所述带树脂的膜41的制造方法可列举例如将上述清漆状的树脂组合物(树脂清漆)涂布于支承膜43上并进行加热来制造的方法等。例如通过使用刮涂机而将清漆状的树脂组合物涂布于支承膜43上。所涂布的树脂组合物例如在80℃以上且180℃以下、1分钟以上且10分

钟以下的条件下被加热。经加热的树脂组合物作为未固化的树脂层42形成于所述支承膜43上。需要说明的是,通过所述加热,使有机溶媒从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶媒。

[0132] 本实施方式涉及的树脂组合物是能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物或该树脂组合物的半固化物的树脂层的带树脂的膜是具备能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的树脂层的带树脂的膜。并且,该带树脂的膜能够在良好地制造具备包含低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的绝缘层的布线板时使用。例如,可以通过在层叠于布线板上后剥离支承膜,或者,剥离支承膜后层叠于布线板上,来制造多层布线板。作为使用该带树脂的膜而得到的布线板,能够得到具备包含低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的绝缘层的布线板。

[0133] 根据本发明,可以提供能够获得低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的树脂组合物。此外,根据本发明,可以提供使用所述树脂组合物而得到的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板。

[0134] 以下,通过实施例对本发明进一步进行具体说明,但是,本发明的范围并不受这些实施例的限定。

[0135] 实施例

[0136] [实施例1~17及比较例1~9]

[0137] 对于在本实施例中制备树脂组合物时所用的各成分进行说明。

[0138] (马来酰亚胺化合物(A))

[0139] 马来酰亚胺化合物(A):在分子内具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(日本化药株式会社制造的MIR-5000-60T(马来酰亚胺化合物的甲苯溶解组合物)中的固体成分,所述式(2)所示的马来酰亚胺化合物(A2))

[0140] (苯乙烯系聚合物)

[0141] 苯乙烯系聚合物-1:氢化甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物(株式会社可乐丽制造的V9827,重均分子量 M_w 92000,在25℃下为固体)

[0142] 苯乙烯系聚合物-2:氢化甲基苯乙烯(乙烯/乙烯丙烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物(株式会社可乐丽制造的V9461,重均分子量 M_w 240000,在25℃下为固体)

[0143] 苯乙烯系聚合物-3:氢化苯乙烯(乙烯丙烯)苯乙烯嵌段共聚物(株式会社可乐丽制造的2002,重均分子量 M_w 54000,在25℃下为固体)

[0144] 苯乙烯系聚合物-4:氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(株式会社可乐丽制造的7125F,重均分子量 M_w 99000,数均分子量 M_n 82000,在25℃下为固体)

[0145] 苯乙烯系聚合物-5:氢化苯乙烯(乙烯丁烯)苯乙烯嵌段共聚物(旭化成株式会社制造的H1041,重均分子量 M_w 80000,在25℃下为固体)

[0146] 苯乙烯系聚合物-6: 苯乙烯-(甲基苯乙烯)系嵌段共聚物(三井化学株式会社制造的FTR2140, 重均分子量Mw3230, 在25℃下为固体)

[0147] 苯乙烯系聚合物-7: 苯乙烯系聚合物(三井化学株式会社制造的FTR6125, 重均分子量Mw1950, 数均分子量Mn1150, 在25℃下为固体)

[0148] (有机成分)

[0149] 马来酰亚胺化合物(B)-1: 在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(大和化成工业株式会社制造的BMI-4000)

[0150] 马来酰亚胺化合物(B)-2: 在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(大和化成工业株式会社制造的BMI-5100)

[0151] 马来酰亚胺化合物(B)-3: 在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(designer molecules Inc.制造的BMI-689, N-烷基双马来酰亚胺化合物)

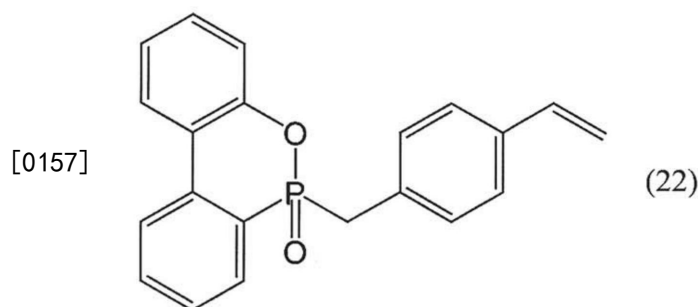
[0152] 马来酰亚胺化合物(B)-4: 在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(designer molecules Inc.制造的BMI-1500, N-烷基双马来酰亚胺化合物)

[0153] 马来酰亚胺化合物(B)-5: 在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(designer molecules Inc.制造的BMI-3000J)

[0154] 环氧化合物: 二环戊二烯型环氧树脂(DIC株式会社制造的HP-7200)

[0155] 乙烯基化合物-1: 液态丁二烯-苯乙烯共聚物(克雷威利(Cray Valley)公司制造的Ricon100, 在25℃下为液体)

[0156] 乙烯基化合物-2: 下述式(22)所示的化合物(三光株式会社制造的SD-5)



[0158] 乙烯基化合物-3: 将聚苯醚的末端羟基用甲基丙烯酰基进行了改性的改性聚苯醚(沙伯基础创新塑料公司制造的SA9000, 重均分子量Mw2000)

[0159] 乙烯基化合物-4: 在末端具有乙烯基苄基(乙烯苄基)的聚苯醚化合物(三菱瓦斯化学株式会社制造的OPE-2st 2200, 数均分子量Mn2200)

[0160] 烯丙基化合物: 三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)(日本化成株式会社制造的TAIC)

[0161] (反应引发剂)

[0162] PBP: α, α' -二(叔丁基过氧)二异丙基苯(日油株式会社制造的PERBUTYL(PBP))

[0163] (反应促进剂)

[0164] 2E4MZ: 2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制造的2E4MZ)

[0165] (无机填充材料)

[0166] 二氧化硅: 以在分子内具有苯氨基的硅烷偶联剂进行了表面处理的二氧化硅粒子(株式会社雅都玛(Admatechs Company Limited)制造的SC2050-MTX)

[0167] [制备方法]

[0168] 首先,将除无机填充材料以外的各成分以表1及表2中记载的组成(质量份)添加至甲苯并进行了混合,以使固体成分浓度成为30质量%。将该混合物搅拌了60分钟。然后,向所得的液体中添加了填充材料,并且用珠磨机使无机填充材料分散了。通过如此操作,得到了清漆状的树脂组合物(清漆)。

[0169] 接着,如下地获得了带树脂的金属箔以及评价基板(带树脂的金属箔的固化物)。

[0170] 将得到的清漆涂布在铜箔(三井金属矿业株式会社制造的3EC-VLP,厚度12 μm)上,使其厚度达到50 μm ,并在130 $^{\circ}\text{C}$ 下加热干燥3分钟,从而制作了带树脂的金属箔(带树脂的铜箔)。然后,重叠2片所得的各带树脂的金属箔,并以3 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度加热至温度220 $^{\circ}\text{C}$,以220 $^{\circ}\text{C}$ 、120分钟、压力3MPa的条件进行加热加压,从而得到了评价基板(带树脂的金属箔的固化物)。

[0171] 通过以下所示的方法对如上所述地制备的带树脂的金属箔以及评价基板(带树脂的金属箔的固化物)进行了评价。

[0172] [玻璃化转变温度(Tg)]

[0173] 将通过蚀刻从所述评价基板(带树脂的金属箔的固化物)除去了铜箔的裸板作为试验片,使用精工电子株式会社(Seiko Instruments Inc.)制造的粘弹性分光计“DMS6100”,测定了树脂组合物的固化物的Tg。此时,用拉伸模块将频率设为10Hz进行了动态粘弹性测定(DMA),将以升温速度5 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的条件从室温升温至320 $^{\circ}\text{C}$ 时的 $\tan\delta$ 呈现出极大的温度设为Tg($^{\circ}\text{C}$)。

[0174] 需要说明的是,如果测得的Tg超过300 $^{\circ}\text{C}$,则在表1中记为“>300”。此外,如果测得的Tg低于20 $^{\circ}\text{C}$,则在表1中记为“<20”。

[0175] [热膨胀系数]

[0176] 将通过蚀刻从所述评价基板(带树脂的金属箔的固化物)除去了铜箔的裸板切割为长度25mm且宽度5mm。将该切割出的裸板作为试验片,使用TMA装置(精工电子奈米科技株式会社制造的TMA6000),以探针间隔15mm、拉伸负载50mV,在-70~320 $^{\circ}\text{C}$ 的范围测定了所述试验片的尺寸变化。根据该尺寸变化计算出30~260 $^{\circ}\text{C}$ 的范围的平均热膨胀系数,将该平均热膨胀系数作为热膨胀系数(CTE:ppm/ $^{\circ}\text{C}$)。

[0177] [剥离强度]

[0178] 从评价基板(带树脂的金属箔的固化物)剥离铜箔,按照JIS C 6481(1996)测定了此时的剥离强度。具体而言,在评价基板上形成宽10mm、长100mm的图案,利用拉伸试验机以50mm/分钟的速度将所述铜箔剥离,测定了此时的剥离强度(N/mm)。

[0179] [耐热性]

[0180] 将所述评价基板(带树脂的金属箔的固化物)分别放置在280 $^{\circ}\text{C}$ 、290 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中1小时。然后,以目视观察了放置后的层压体中是否有发生膨胀。对两个层压体进行了该观察。如果即使放置在290 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中也没有确认到发生膨胀(如果膨胀发生数为0),则评价为“◎”。此外,如果放置在290 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中则确认到发生膨胀,但即使放置在280 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中也没有确认到发生膨胀(如果膨胀的发生数为0),则评价为“○”。另外,如果放置在280 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥机中则确认到发生膨胀,则评价为“×”。

[0181] [加热处理前的介电特性(相对介电常数及介电损耗因数)]

[0182] 通过蚀刻从所述评价基板(带树脂的金属箔的固化物)除去了铜箔。将如上所述地得到的基板用作试验片,将试验片放入120℃的干燥机中2小时使其干燥,除去了试验片中的水分。将从干燥机取出的试验片放入干燥器(desiccator)中恢复至25℃,利用谐振腔微扰法测定了该试验片的相对介电常数(Dk)及介电损耗因数(Df)。具体而言,使用网络分析仪(是德科技(Keysight Technologies)株式会社制造的N5230A),测定了在10GHz下的加热处理前的试验片的相对介电常数(Dk)及介电损耗因数(Df)。

[0183] [加热处理后的介电特性(相对介电常数及介电损耗因数)]

[0184] 进行了将在所述加热处理前的相对介电常数及介电损耗因数的测定中使用的试验片在130℃的干燥机中放置168小时(1周)的加热处理。以与所述加热处理前的相对介电常数及介电损耗因数的测定相同的方法测定了该加热处理后的试验片的相对介电常数(Dk)及介电损耗因数(Df)。

[0185] [相对介电常数的变化量(加热处理后一加热处理前)]

[0186] 计算了加热处理后的相对介电常数与加热处理前的相对介电常数之差(加热处理后的相对介电常数-加热处理前的介电损耗因数)。

[0187] [介电损耗因数的变化量(加热处理后一加热处理前)]

[0188] 计算了加热处理后的介电损耗因数与加热处理前的介电损耗因数之差(加热处理后的介电损耗因数-加热处理前的介电损耗因数)。

[0189] 上述各评价的结果示于表1及表2。需要说明的是,在没能制备出清漆的情况下,在评价中记为“-”。

[0190]

表 1

	实施例										比较例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6		
组成 (质量份)	马来酞亚胺化合物	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	马来酞亚胺化合物(A)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	苯乙烯系聚合物-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	苯乙烯系聚合物-2	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	苯乙烯系聚合物-3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	苯乙烯系聚合物-4	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	苯乙烯系聚合物-5	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	苯乙烯系聚合物-6	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	苯乙烯系聚合物-7	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
	马来酞亚胺化合物(B)-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100		
有机成分	马来酞亚胺化合物(B)-2	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100	100		
	马来酞亚胺化合物(B)-3	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100	100		
	乙烯基化合物-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	100	100	100	100		
反应引发剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
无机填充材料	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
二氧化硅	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230	230		
玻璃化转变温度T _g (°C)	170	110	110	110	110	110	110	100	100	100	100	100	100	100		
热膨胀系数(ppm/°C)	0.85	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55		
剥离强度(N/mm)	0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
耐热性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
评价	相对介电常数	2.25	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.98	2.30	2.30		
	介电损耗因数	0.0023	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0039	0.0018	0.0020		
	加热处理前	2.25	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.35	2.98	2.30	2.30		
	加热处理后	0.0023	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0039	0.0018	0.0020		
	相对介电常数的变化量(加热处理后-加热处理前)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	介电损耗因数的变化量(加热处理后-加热处理前)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		

[0191] 表 2

组成 (质量份)	实施例										比较例		
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	7	8	9	
马来酰亚胺化合物	10	60	80	50	40	40	40	40	40	-	-	-	
苯乙烯系聚合物	90	40	20	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
马来酰亚胺化合物 (B)-4	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
马来酰亚胺化合物 (B)-5	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	
有机成分													
环氧化合物	-	-	-	-	-	-	10	-	-	50	-	-	
乙烯基化合物-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
乙烯基化合物-2	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	
乙烯基化合物-3	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
乙烯基化合物-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	
烯丙基化合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	
PBP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	
2E4MZ	-	-	-	-	-	-	0.05	0.05	-	1	-	-	
无机填充材料	100	100	100	200	100	100	100	100	100	100	100	100	
二氧化硅	225	232	245	225	220	220	220	220	220	210	190	200	
玻璃化转变温度Tg(°C)	150	55	50	80	120	120	100	110	100	120	110	110	
热膨胀系数(ppm/°C)	0.90	0.70	0.60	0.55	0.75	0.75	0.75	0.75	0.60	0.90	0.70	0.70	
剥离强度(N/mm)	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
耐热性													
相对介电常数	2.25	2.73	2.78	2.65	2.28	2.28	2.28	2.45	2.40	3.30	2.72	2.60	
介电损耗因数	0.0018	0.0023	0.0028	0.0018	0.0020	0.0020	0.0020	0.0025	0.0024	0.0075	0.0042	0.0025	
加热处理后	2.25	2.73	2.78	2.65	2.28	2.28	2.45	2.60	2.41	3.30	2.74	2.70	
介电损耗因数	0.0018	0.0023	0.0028	0.0018	0.0020	0.0020	0.0025	0.0023	0.0025	0.0075	0.0045	0.0031	
相对介电常数的变化量(加热处理后-加热处理前)	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	0.02	0.10	
介电损耗因数的变化量(加热处理后-加热处理前)	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0001	0	0.0003	0.0006	

[0192] 由表1及表2可知,含有在25°C下为固体的苯乙烯系聚合物的树脂组合中,使用含有在分子内具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(马来酰亚胺化合物(A))的树脂组合(实施例1~25)的情况与不使用这些树脂组合的情况相比,得到了玻璃化转变温度及剥离强度高、并且不仅相对介电常数及介电损耗因数低而且加热处理后的相对介电常数及介电损耗因数的变化量也小的固化物。具体而言,作为马来酰亚胺化合物不含有所述马来酰亚胺化合物(A)而含有在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(B) [(B)-1或(B)-2],除此以外,与实施例2一样的比较例1及比较例2涉及的树脂组合没有良好地制造出清漆。此外,即使使用在分子内不具有在间位定向而键合的亚芳基结构的马来酰亚胺化合物(B)-3时(比较例6),根据马来酰亚胺化合物的不同,也能够制造出清漆。即使与该比较例6相比较,实施例2涉及的树脂组合的玻璃化转变温度及剥离强度也高。此外,实施例2涉及的树脂组合与除了不含所述苯乙烯系聚合物以

外与实施例2一样的比较例4相比较,剥离强度高且相对介电常数及介电损耗因数低。另外,实施例2涉及的树脂组合物与不含所述苯乙烯系聚合物而取而代之含有机成分的情况(比较例3、比较例7~9)相比较,玻璃化转变温度高、且相对介电常数及介电损耗因数低、或者加热处理后的相对介电常数及介电损耗因数的变化量也小。此外,实施例2涉及的树脂组合物与不含马来酰亚胺化合物的比较例5相比较,不仅玻璃化转变温度等耐热性低,而且热膨胀系数也低。根据这些可知:实施例1~25涉及的树脂组合物能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物。此外,由表1及表2可知,即使改变苯乙烯系聚合物的种类、改变马来酰亚胺化合物(A)的含量、或进一步含有有机成分,也能够得到低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物。

[0193] 本申请以2020年9月11日申请的日本国专利申请特愿2020-153179为基础,其内容包含于本申请中。

[0194] 为了表述本发明,上文中通过实施方式对本发明进行了适当且充分的说明,但应认识到本领域技术人员能够容易地对上述实施方式进行变更和/或改良。因此,本领域技术人员实施的变更实施方式或改良实施方式,只要是没有脱离权利要求书中记载的权利要求的保护范围的水平,则该变更实施方式或该改良实施方式可解释为被包含在该权利要求的保护范围内。

[0195] 产业上的可利用性

[0196] 根据本发明,可以提供能够获得低介电特性及与金属箔的密合性优异、玻璃化转变温度高、而且充分抑制了因温度上升所致的相对介电常数及介电损耗因数的上升的固化物的树脂组合物。此外,根据本发明,可以提供使用所述树脂组合物而得到的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板。

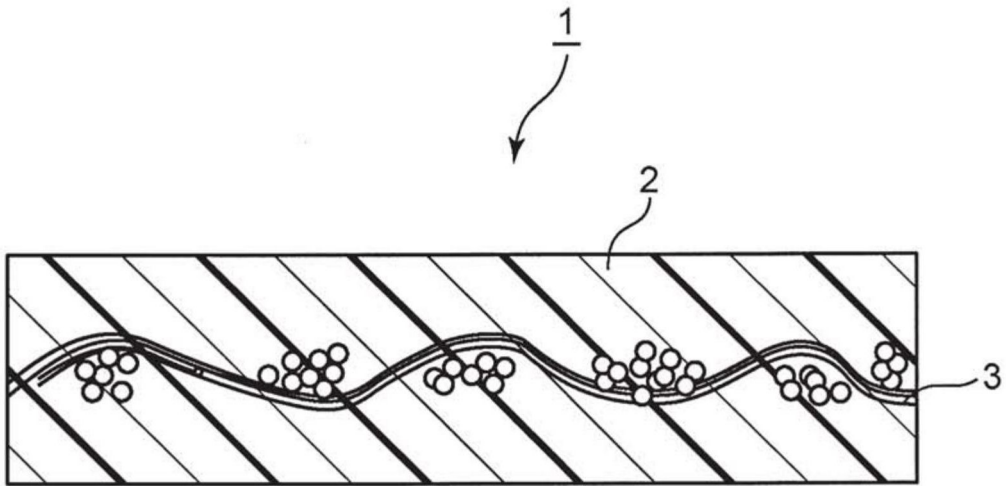


图1

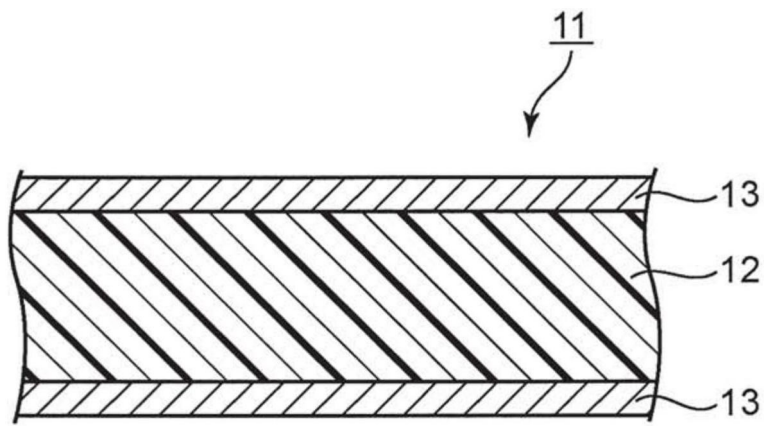


图2

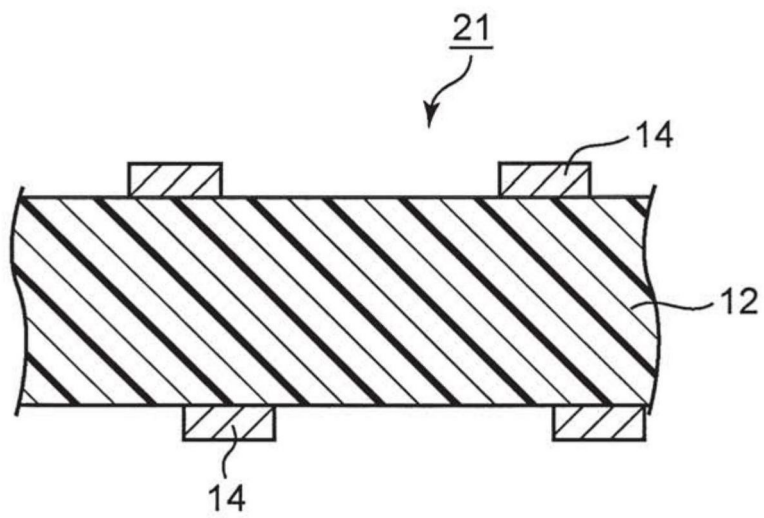


图3

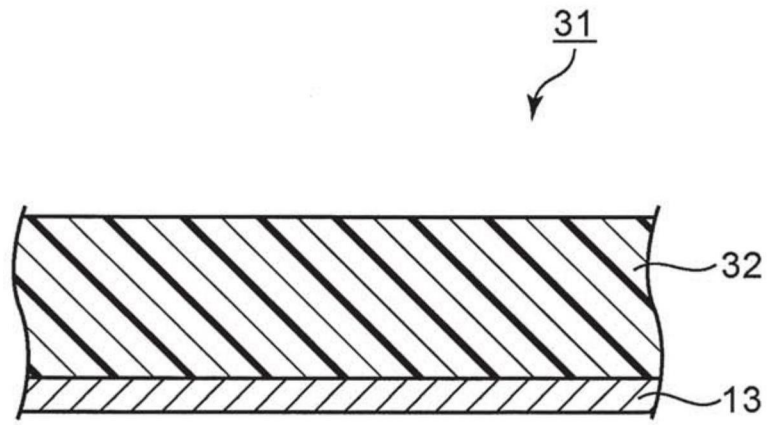


图4

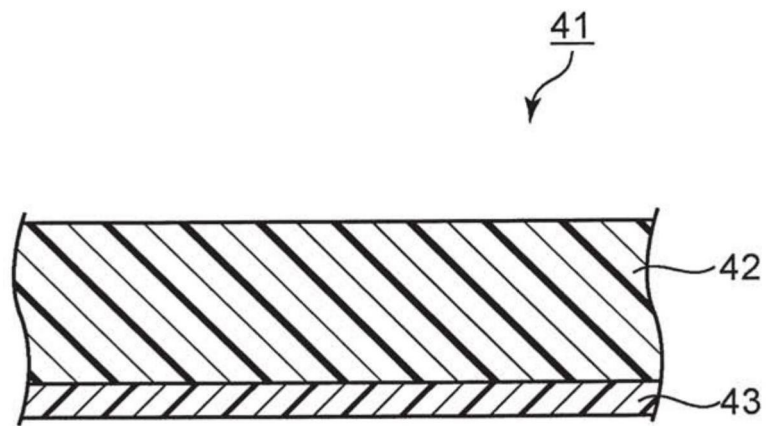


图5