



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118019799 A

(43) 申请公布日 2024.05.10

(21) 申请号 202280064980.4

(22) 申请日 2022.07.22

(30) 优先权数据

2021-157023 2021.09.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/028443 2022.07.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/047782 JA 2023.03.30

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中岛祐司 桥口和弘 平野俊介

长谷部惠一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08L 25/02 (2006.01)

C08G 73/12 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

权利要求书5页 说明书42页

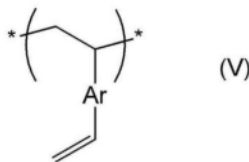
(54) 发明名称

树脂组合物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板及半导体装置

(57) 摘要

本发明提供维持优异的介电特性且吸湿耐热性优异的树脂组合物、以及预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板、及半导体装置。一种树脂组合物,其包含:具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)、以及分子量小于1000且分子内含有1个包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物(B)。式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基

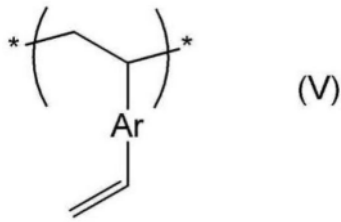
团。*表示键合位置。



1. 一种树脂组合物,其包含:

具有式 (V) 表示的结构单元的聚合物 (A), 以及

分子量小于1000且分子内含有1个包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物 (B);



式 (V) 中, Ar 表示芳香族烃连接基团; * 表示键合位置。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 所述聚合物 (A) 的重均分子量为1,000 ~ 160,000。

3. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份, 所述聚合物 (A) 的含量为5 ~ 70质量份。

4. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 所述包含碳-碳不饱和键的有机基团具有 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})$ - 结构, X 为氢原子或甲基。

5. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 所述包含碳-碳不饱和键的有机基团为选自由乙烯基、烯丙基、丙烯酸基、以及甲基丙烯酸基组成的组中的1种。

6. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 所述化合物 (B) 的分子量为70 ~ 500。

7. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 所述化合物 (B) 的沸点为110 ~ 300℃。

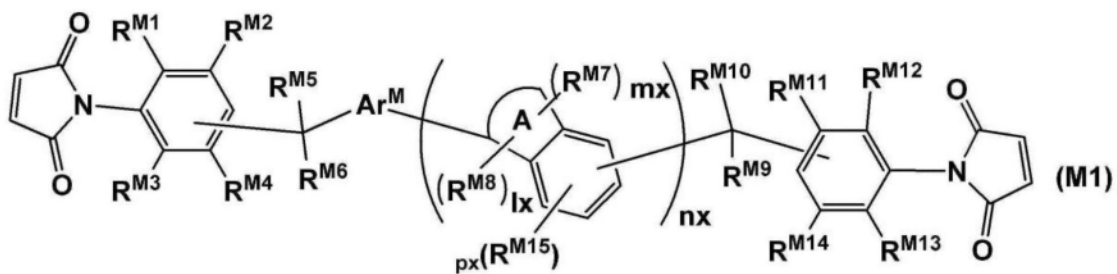
8. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份, 所述化合物 (B) 的含量为1 ~ 10质量份。

9. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中, 树脂组合物中的所述聚合物 (A) 与所述化合物 (B) 的质量比率为1:0.025 ~ 0.7。

10. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其还包含不属于所述聚合物 (A) 及所述化合物 (B) 的其他热固性化合物 (C)。

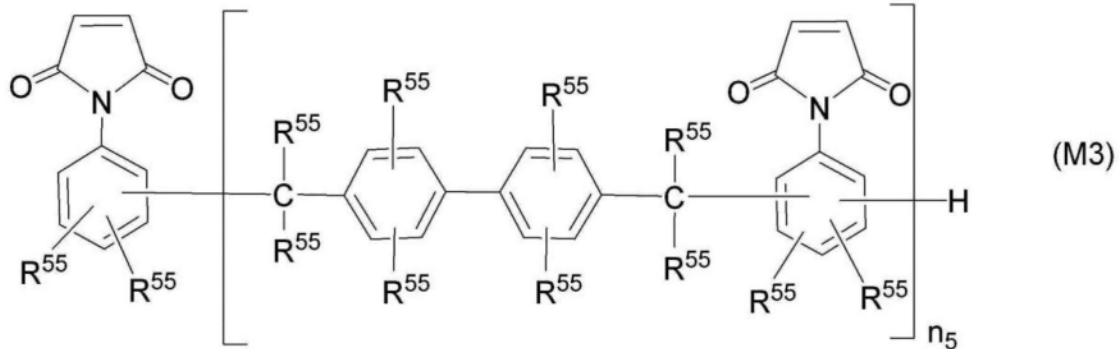
11. 根据权利要求10所述的树脂组合物, 其中, 所述其他热固性化合物 (C) 包含选自由马来酰亚胺化合物、含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物、氰酸酯化合物、环氧树脂化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、氧杂环丁烷树脂、以及苯并噁嗪化合物组成的组中的至少1种。

12. 根据权利要求10所述的树脂组合物, 其中, 所述其他热固性化合物 (C) 包含选自由式 (M1) 表示的化合物 (M1)、式 (M3) 表示的化合物、式 (M5) 表示的化合物、以及式 (OP-1) 表示的化合物组成的组中的至少1种;

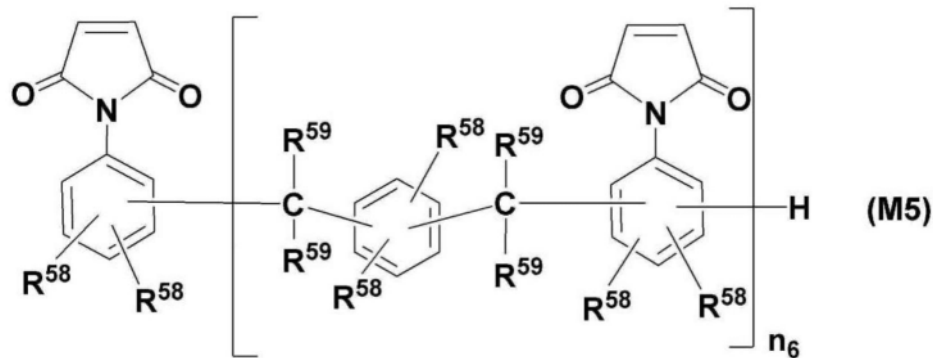


式 (M1) 中, R^{M1}、R^{M2}、R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团; R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表

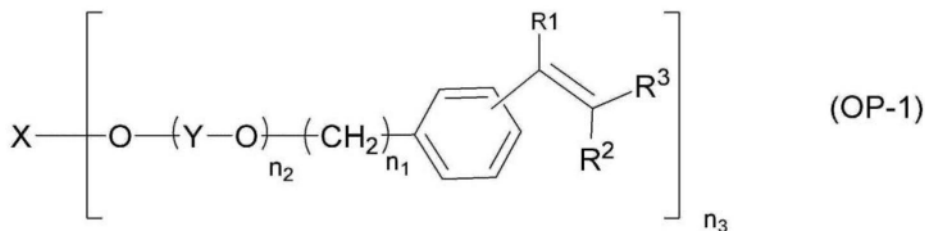
示氢原子或烷基;Ar^M表示2价的芳香族基团;A为4~6元环的脂环基;R^{M7}及R^{M8}各自独立地为烷基;mx为1或2,1x为0或1;R^{M9}及R^{M10}各自独立地表示氢原子或烷基;R^{M11}、R^{M12}、R^{M13}及R^{M14}各自独立地表示氢原子或有机基团;R^{M15}各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基;px表示0~3的整数;nx表示1~20的整数;



式(M3)中,R⁵⁵各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基,n₅表示1以上且10以下的整数;

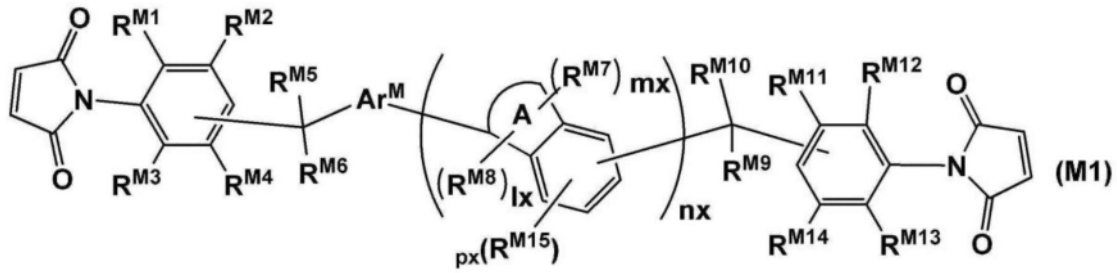


式(M5)中,R⁵⁸各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基,R⁵⁹各自独立地表示氢原子或甲基,n₆表示1以上的整数;

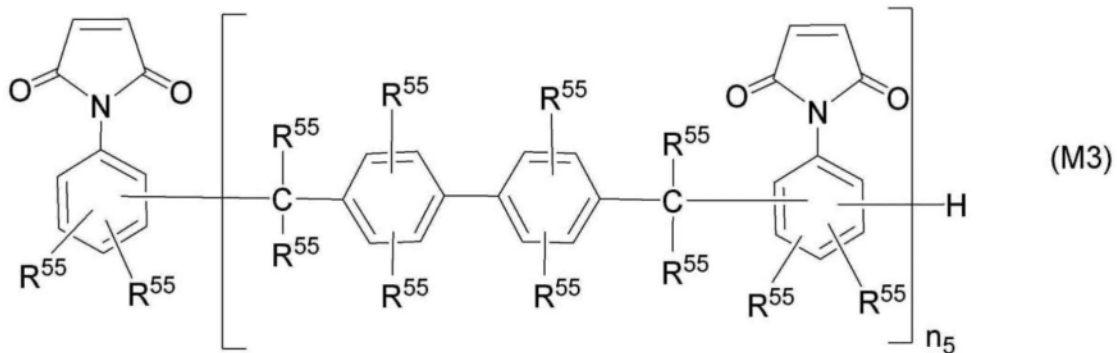


式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O)_{n₂}-表示聚苯醚结构,R¹、R²及R³各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,n₁表示1~6的整数,n₂表示1~100的整数,n₃表示2~4的整数。

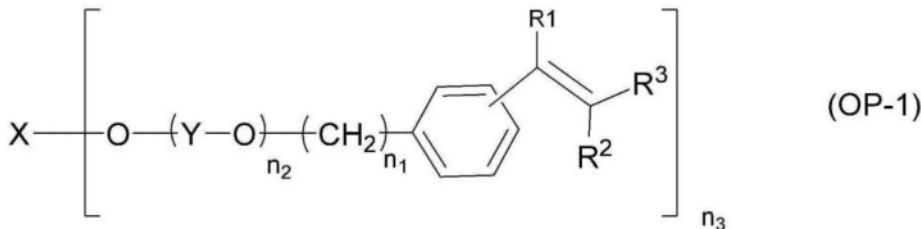
13. 根据权利要求10所述的树脂组合物,其中,所述其他热固性化合物(C)包含选自由式(M1)表示的化合物(M1)、式(M3)表示的化合物、以及式(OP-1)表示的化合物组成的组中的至少1种;



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



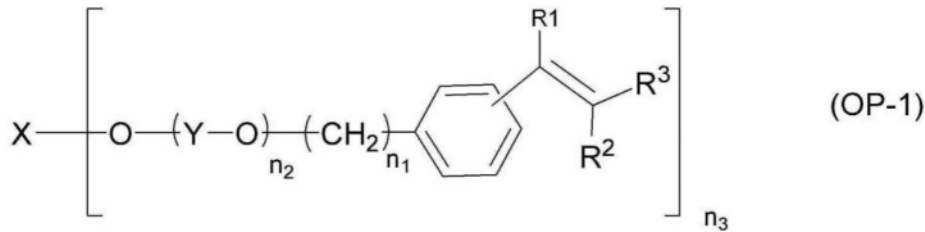
式 (M3) 中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数 1 ~ 8 的烷基或苯基, n_5 表示 1 以上且 10 以下的整数;



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

14. 根据权利要求 10 所述的树脂组合物, 其中, 相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份, 所述热固性化合物 (C) 的含量为 5 ~ 95 质量份。

15. 根据权利要求 10 所述的树脂组合物, 其中, 所述其他热固性化合物 (C) 包含选自由式 (OP-1) 表示的化合物组成的组中的至少 1 种, 且其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份为 3 ~ 50 质量份;



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

16. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 其还包含填充材料 (D)。

17. 根据权利要求 16 所述的树脂组合物, 其中, 相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份, 所述填充材料 (D) 的含量为 10 ~ 500 质量份。

18. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 其中, 相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份, 所述聚合物 (A) 的含量为 5 ~ 70 质量份, 且所述化合物 (B) 的含量为 1 ~ 10 质量份。

19. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 其实质上不含聚合引发剂。

20. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 其中, 所述聚合物 (A) 的重均分子量为 1,000 ~ 160,000,

相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份, 所述聚合物 (A) 的含量为 5 ~ 70 质量份,

所述包含碳-碳不饱和键的有机基团为选自由乙烯基、烯丙基、丙烯酸基、以及甲基丙烯酸基组成的组中的 1 种,

所述化合物 (B) 的分子量为 70 ~ 500,

所述化合物 (B) 的沸点为 110 ~ 300°C,

相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份, 所述化合物 (B) 的含量为 1 ~ 10 质量份,

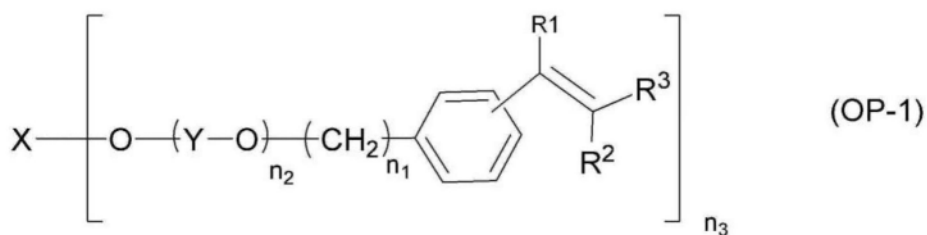
树脂组合物中的所述聚合物 (A) 与所述化合物 (B) 的质量比率为 1:0.025 ~ 0.7,

所述树脂组合物还包含不属于所述聚合物 (A) 及所述化合物 (B) 的其他热固性化合物 (C),

所述其他热固性化合物 (C) 包含选自由马来酰亚胺化合物、含有 2 个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、氧杂环丁烷树脂、以及苯并噁嗪化合物组成的组中的至少 1 种,

相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份, 所述热固性化合物 (C) 的含量为 5 ~ 95 质量份。

21. 根据权利要求 20 所述的树脂组合物, 其中, 所述其他热固性化合物 (C) 包含选自由式 (OP-1) 表示的化合物组成的组中的至少 1 种, 且其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份为 3 ~ 50 质量份;



式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O)_{n₂}-表示聚苯醚结构,R¹、R²及R³各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,n₁表示1~6的整数,n₂表示1~100的整数,n₃表示2~4的整数。

22. 根据权利要求21所述的树脂组合物,其实质上不含聚合引发剂。

23. 一种预浸料,其由基材、以及权利要求1至22中任一项所述的树脂组合物形成。

24. 一种覆金属箔层叠板,其包含由权利要求23所述的预浸料形成的至少1层、以及配置于由所述预浸料形成的层的单面或双面的金属箔。

25. 一种树脂复合片,其包含支承体、以及配置于所述支承体的表面的由权利要求1至22中任一项所述的树脂组合物形成的层。

26. 一种印刷电路板,其包含绝缘层、以及配置于所述绝缘层的表面的导体层,所述绝缘层包含由权利要求1至22中任一项所述的树脂组合物形成的层。

27. 一种半导体装置,其包含权利要求26所述的印刷电路板。

树脂组合物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板及半导体装置

技术领域

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

背景技术

[0002] 近年,以便携终端为首,电子设备、通讯设备等中使用的半导体元件的高集成化及微细化正在加速。伴随于此,要求能够进行半导体元件的高密度安装的技术,对于占据其重要地位的印刷电路板也要求改良。

[0003] 另一方面,电子设备等的用途多样化且在继续扩大。对此,印刷电路板、用于其的覆金属箔层叠板、预浸料等要求的各特性也变得多样化且严格。为了获得考虑了这样的所要求的特性、同时得到了改善的印刷电路板,提出了各种材料、加工法。作为其中之一,可列举构成预浸料、树脂复合片的树脂材料的改良开发。

[0004] 例如,专利文献1中公开了耐热性、相容性、透明性及韧性得到改善的新型可溶性多官能乙烯基芳香族共聚物、其制造方法、及含有该共聚物的固化性组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开第2017/115813号

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 如上所述,电子设备等的用途多样化且在继续扩大,对于构成预浸料等的树脂材料也要求新的材质。尤其是针对维持优异的介电特性且吸湿耐热性优异的树脂组合物,要求进一步的材料开发。

[0010] 本发明以解决上述课题为目的,其目的在于,提供维持优异的介电特性且吸湿耐热性优异的树脂组合物、以及预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板、及半导体装置。

[0011] 用于解决问题的方案

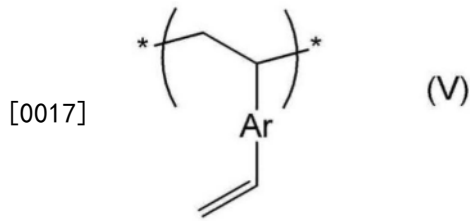
[0012] 基于上述课题,本发明人进行了研究,结果发现,通过在规定的芳香族乙烯基化合物中配混分子量小于1000且分子内含有1个包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物(B),可解决上述课题。

[0013] 具体而言,通过下列手段来解决上述课题。

[0014] <1>一种树脂组合物,其包含:

[0015] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A),以及

[0016] 分子量小于1000且分子内含有1个包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物(B)。



[0018] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团;*表示键合位置。)

[0019] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,所述聚合物(A)的重均分子量为1,000~160,000。

[0020] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,所述聚合物(A)的含量为5~70质量份。

[0021] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的树脂组合物,其中,所述包含碳-碳不饱和键的有机基团具有 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})$ -结构,X为氢原子或甲基。

[0022] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,所述包含碳-碳不饱和键的有机基团为选自由乙烯基、烯丙基、丙烯酸基、以及甲基丙烯酸基组成的组中的1种。

[0023] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的树脂组合物,其中,所述化合物(B)的分子量为70~500。

[0024] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的树脂组合物,其中,所述化合物(B)的沸点为110~300℃。

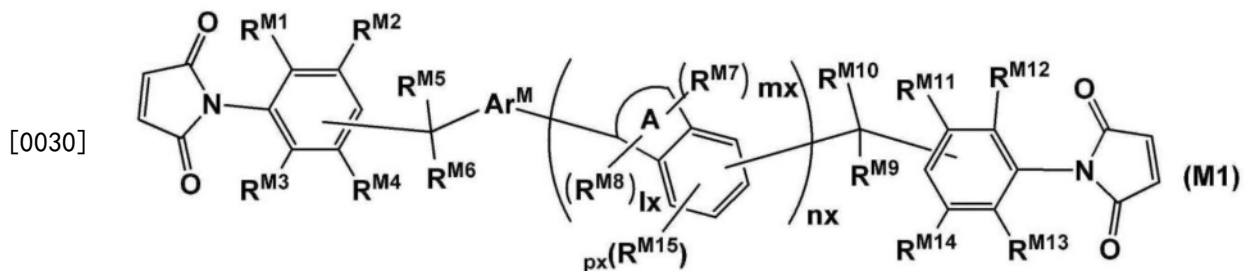
[0025] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,所述化合物(B)的含量为1~10质量份。

[0026] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的树脂组合物,其中,树脂组合物中的所述聚合物(A)与所述化合物(B)的质量比率为1:0.025~0.7。

[0027] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的树脂组合物,其还包含不属于所述聚合物(A)及所述化合物(B)的其他热固性化合物(C)。

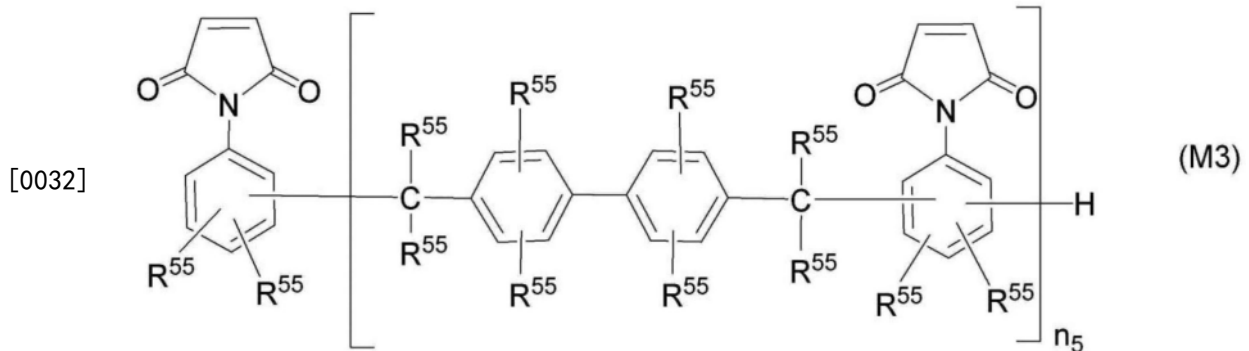
[0028] <11>根据<10>所述的树脂组合物,其中,所述其他热固性化合物(C)包含选自由马来酰亚胺化合物、含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、氧杂环丁烷树脂、以及苯并噁嗪化合物组成的组中的至少1种。

[0029] <12>根据<10>所述的树脂组合物,其中,所述其他热固性化合物(C)包含选自由式(M1)表示的化合物(M1)、式(M3)表示的化合物、式(M5)表示的化合物、以及式(OP-1)表示的化合物组成的组中的至少1种。

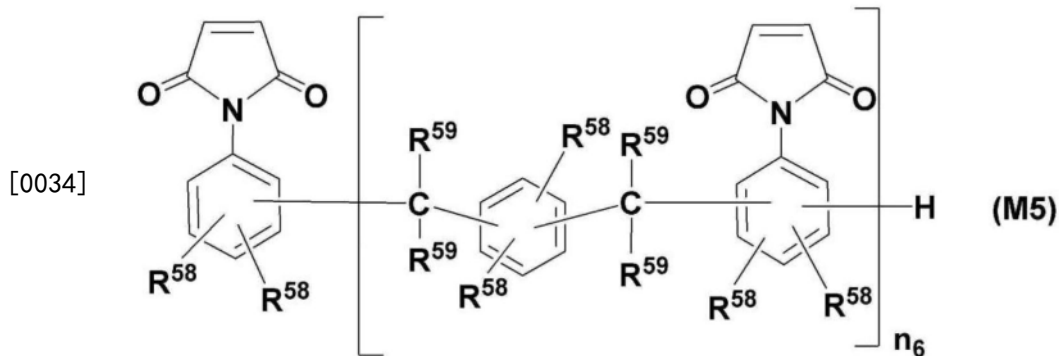


[0031] (式(M1)中, $\text{R}^{\text{M}1}$ 、 $\text{R}^{\text{M}2}$ 、 $\text{R}^{\text{M}3}$ 及 $\text{R}^{\text{M}4}$ 各自独立地表示氢原子或有机基团。 $\text{R}^{\text{M}5}$ 及 $\text{R}^{\text{M}6}$ 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^{M} 表示2价的芳香族基团。A为4~6元环的脂环基。 $\text{R}^{\text{M}7}$ 及 $\text{R}^{\text{M}8}$ 各自独立

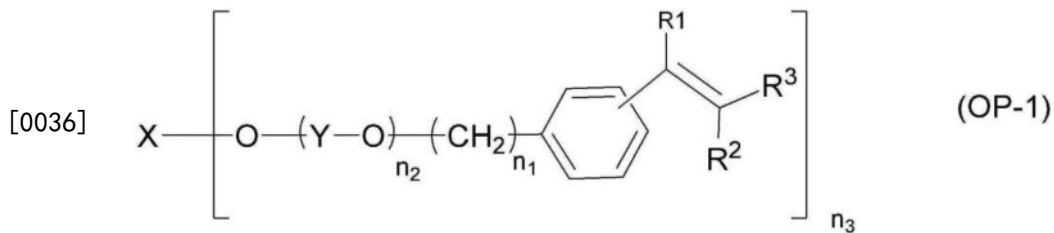
地为烷基。 m_x 为1或2, l_x 为0或1。 R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 p_x 表示0~3的整数。 n_x 表示1~20的整数。)



[0033] (式(M3)中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)

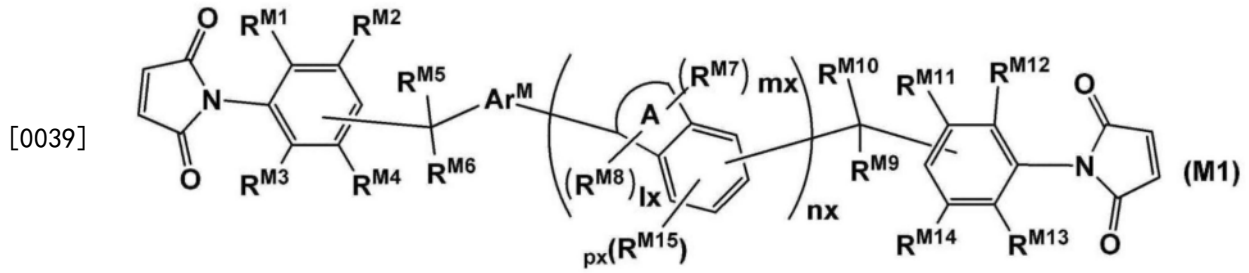


[0035] (式(M5)中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。)

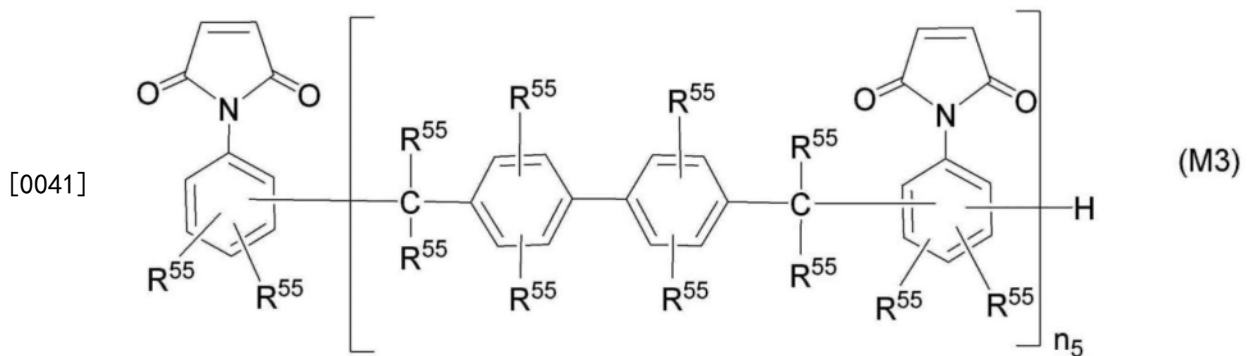


[0037] (式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O) n_2 -表示聚苯醚结构, R^1 、 R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_1 表示1~6的整数, n_2 表示1~100的整数, n_3 表示2~4的整数。)

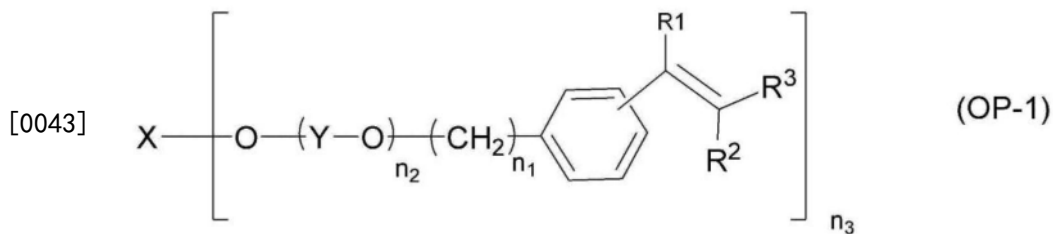
[0038] <13>根据<10>所述的树脂组合物,其中,所述其他热固性化合物(C)包含选自由式(M1)表示的化合物(M1)、式(M3)表示的化合物、以及式(OP-1)表示的化合物组成的组中的至少1种。



[0040] (式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 表示2价的芳香族基团。A为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基。 mx 为1或2, lx 为0或1。 R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 px 表示0~3的整数。 nx 表示1~20的整数。)



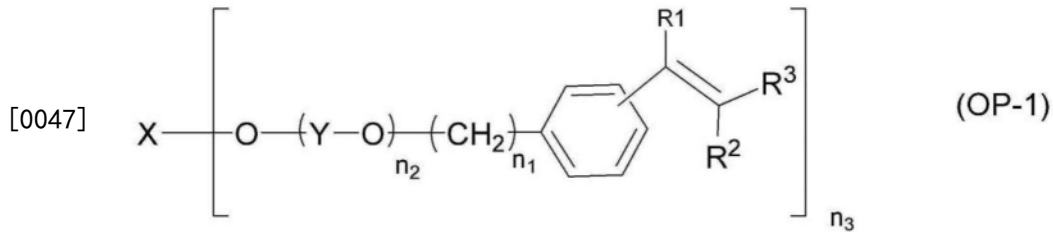
[0042] (式(M3)中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)



[0044] (式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O) n_2 -表示聚苯醚结构, R^1 、 R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_1 表示1~6的整数, n_2 表示1~100的整数, n_3 表示2~4的整数。)

[0045] <14>根据<10>所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,所述热固性化合物(C)的含量为5~95质量份。

[0046] <15>根据<10>所述的树脂组合物,其中,所述其他热固性化合物(C)包含选自由式(OP-1)表示的化合物组成的组中的至少1种,且其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份为3~50质量份。



[0048] (式 (OP-1) 中, X 表示芳香族基团, $-(Y-O)_{n_2}-$ 表示聚苯醚结构, R^1 、 R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_1 表示 1 ~ 6 的整数, n_2 表示 1 ~ 100 的整数, n_3 表示 2 ~ 4 的整数。)

[0049] <16>根据<1>至<15>中任一项所述的树脂组合物,其还包含填充材料 (D)。

[0050] <17>根据<16>所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份,所述填充材料 (D) 的含量为 10 ~ 500 质量份。

[0051] <18>根据<1>至<17>中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份,所述聚合物 (A) 的含量为 5 ~ 70 质量份,且所述化合物 (B) 的含量为 1 ~ 10 质量份。

[0052] <19>根据<1>至<18>中任一项所述的树脂组合物,其实质上不含聚合引发剂。

[0053] <20>根据<1>所述的树脂组合物,其中,所述聚合物 (A) 的重均分子量为 1,000 ~ 160,000,

[0054] 相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份,所述聚合物 (A) 的含量为 5 ~ 70 质量份,

[0055] 所述包含碳-碳不饱和键的有机基团为选自由乙烯基、烯丙基、丙烯酸基、以及甲基丙烯酸基组成的组中的 1 种,

[0056] 所述化合物 (B) 的分子量为 70 ~ 500,

[0057] 所述化合物 (B) 的沸点为 110 ~ 300℃,

[0058] 相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份,所述化合物 (B) 的含量为 1 ~ 10 质量份,

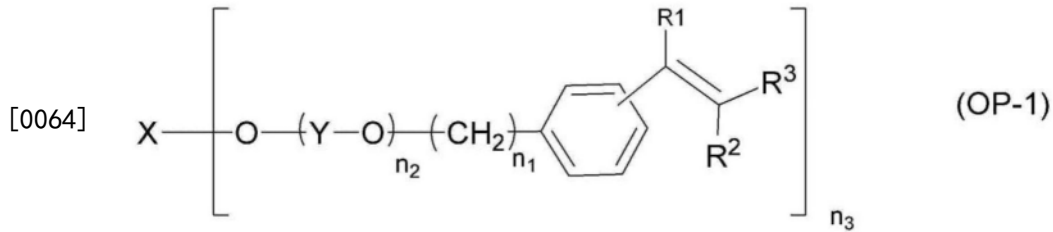
[0059] 树脂组合物中的所述聚合物 (A) 与所述化合物 (B) 的质量比率为 1:0.025 ~ 0.7,

[0060] 所述树脂组合物还包含不属于所述聚合物 (A) 及所述化合物 (B) 的其他热固性化合物 (C),

[0061] 所述其他热固性化合物 (C) 包含选自由马来酰亚胺化合物、含有 2 个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、氧杂环丁烷树脂、以及苯并噁嗪化合物组成的组中的至少 1 种,

[0062] 相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份,所述热固性化合物 (C) 的含量为 5 ~ 95 质量份。

[0063] <21>根据<20>所述的树脂组合物,其中,所述其他热固性化合物 (C) 包含选自由式 (OP-1) 表示的化合物组成的组中的至少 1 种,且其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分 100 质量份为 3 ~ 50 质量份。



[0065] (式 (OP-1) 中, X 表示芳香族基团, $-(Y-O)_{n_2}-$ 表示聚苯醚结构, R^1 、 R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_1 表示 1 ~ 6 的整数, n_2 表示 1 ~ 100 的整数, n_3 表示 2 ~ 4 的整数。)

[0066] <22>根据<21>所述的树脂组合物,其实质上不含聚合引发剂。

[0067] <23>一种预浸料,其由基材、以及<1>至<22>中任一项所述的树脂组合物形成。

[0068] <24>一种覆金属箔层叠板,其包含由<23>所述的预浸料形成的至少1层、以及配置于由所述预浸料形成的层的单面或双面的金属箔。

[0069] <25>一种树脂复合片,其包含支承体、以及配置于所述支承体的表面的由<1>至<22>中任一项所述的树脂组合物形成的层。

[0070] <26>一种印刷电路板,其包含绝缘层、以及配置于所述绝缘层的表面的导体层,所述绝缘层包含由<1>至<22>中任一项所述的树脂组合物形成的层。

[0071] <27>一种半导体装置,其包含<26>所述的印刷电路板。

[0072] 发明的效果

[0073] 通过本发明,能够提供维持优异的介电特性且吸湿耐热性优异的树脂组合物、以及预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板、及半导体装置。

具体实施方式

[0074] 以下针对用于实施本发明的方式(以下简称为“本实施方式”)详细地进行说明。另外,以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明并不仅仅限于本实施方式。

[0075] 需要说明的是,本说明书中,“~”以包含其前后记载的数值作为下限值及上限值的含义使用。

[0076] 除非另有说明,在本说明书中各种物性值及特性值为在 23℃ 下的值。

[0077] 本说明书中的基团(原子团)的表述中,没有记载取代及无取代的表述包含不具有取代基的基团(原子团)以及具有取代基的基团(原子团)。例如“烷基”是指,不仅包含不具有取代基的烷基(无取代烷基),也包含具有取代基的烷基(取代烷基)。在本说明书中,没有记载取代及无取代的表述优选无取代。

[0078] 在本说明书中,相对介电常数表示介电常数与物质的真空介电常数之比。此外,在本说明书中,有时会将相对介电常数简称为“介电常数”。

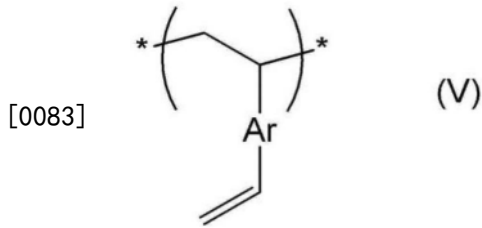
[0079] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸这两者、或任一者。

[0080] 本说明书中所示的标准根据年度而测定方法等有所不同的情况下,除非另有说明,否则以 2021 年 1 月 1 日时间点的标准为准。

[0081] 本说明书中,树脂固体成分是指除填充材料(D)及溶剂以外的成分,其主旨在于包含:具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A),以及分子量小于 1000 且分子内含有 1 个包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物(B),以及根据需要配混的其他热固性化合物(C)、弹性

体、硅烷偶联剂、及其他树脂添加剂成分(阻燃剂等添加剂等)。

[0082] 本实施方式的树脂组合物的特征在于,包含:具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A),以及分子量小于1000且分子内含有1个包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物(B)(以下,有时简称为“化合物(B)”)。



[0084] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。*表示键合位置。)

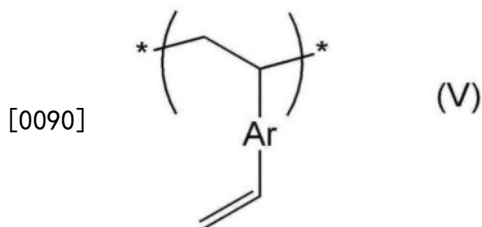
[0085] 通过这样的构成,能够提供维持优异的介电特性,且吸湿耐热性优异的树脂组合物。

[0086] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)具有优异的介电特性,但有吸湿耐热性差的倾向。推测这是因为具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)为高分子,且在分子链中具有大量的乙烯基。即,若上述乙烯基在固化时以未反应的状态残留,会使吸湿耐热性劣化。本实施方式中,推测通过配混化合物(B),可将具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的未反应的乙烯基封端。其结果,推测获得的固化物中的未反应乙烯基减少,大幅改善吸湿耐热性。另外,推测因为化合物(B)是分子量小于1000的小分子,所以运动性、扩散性高,与未反应的乙烯基反应的机率也提高。

[0087] 对于如上所述的封端效果,推测除了包含碳-碳不饱和键的有机基团以外,只要是会将前述聚合物(A)中的乙烯基封端的官能团,就会使吸湿耐热性改善。然而也设想存在如下的情况:根据官能团的种类,即便在封端后仍残存有极性高的部位,从而对固化物的介电特性造成不良影响。对此,本实施方式中,推测通过使用具有包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物,可使获得的固化物不易具有极性。

[0088] <具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)>

[0089] 本实施方式的树脂组合物包含具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)。通过包含具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A),可获得低介电特性(低介电常数、低介电损耗角正切)优异的树脂组合物。



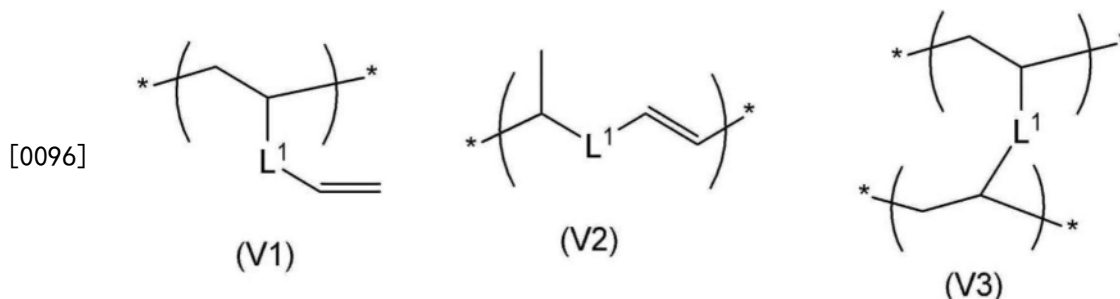
[0091] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。*表示键合位置。)

[0092] 芳香族烃连接基团可以为仅由任选具有取代基的芳香族烃构成的基团,也可以为由任选具有取代基的芳香族烃与其他连接基团的组合构成的基团,优选为仅由任选具有取代基的芳香族烃构成的基团。需要说明的是,芳香族烃任选具有的取代基可列举取代基Z(例如碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、碳数1~6的烷氧基、羟基、氨基、羧基、卤素原子等)。另外,上述芳香族烃优选不具有取代基。

[0093] 芳香族烃连接基团通常为2价连接基团。

[0094] 芳香族烃连接基团具体而言,可列举任选具有取代基的、亚苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、联苯二基、茚二基,其中优选任选具有取代基的亚苯基。取代基可以例示上述的取代基Z,但上述亚苯基等基团优选不具有取代基。

[0095] 式(V)表示的结构单元更优选包含下述式(V1)表示的结构单元、下述式(V2)表示的结构单元、及下述式(V3)表示的结构单元中的至少1者。另外,下述式中的*表示键合位置。另外,以下有时会将式(V1)~(V3)表示的结构单元统称为“结构单元(a)”。



[0097] 式(V1)~(V3)中, L^1 为芳香族烃连接基团(碳数优选为6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)。具体而言,可列举任选具有取代基的、亚苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、联苯二基、茚二基,其中优选任选具有取代基的亚苯基。取代基可以例示上述的取代基Z,但上述亚苯基等基团优选不具有取代基。

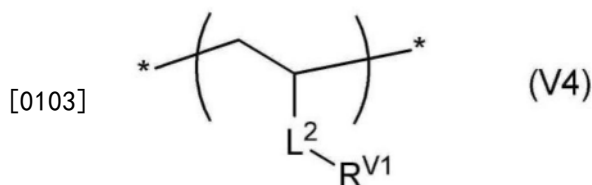
[0098] 作为形成结构单元(a)的化合物,优选为二乙烯基芳香族化合物,可列举例如二乙烯基苯、双(1-甲基乙烯基)苯、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、二乙烯基联苯、二乙烯基菲等。其中特别优选二乙烯基苯。这些二乙烯基芳香族化合物可以使用1种,也可以根据需要使用2种以上。

[0099] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)如上所述,可以为结构单元(a)的均聚物,也可以为与来自其他单体的结构单元的共聚物。

[0100] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)为共聚物时,其共聚比优选结构单元(a)为3摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上,进一步优选为10摩尔%以上,也可以为15摩尔%以上。作为上限值,优选为90摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下,更进一步优选为70摩尔%以下,再进一步优选为60摩尔%以下,再更进一步优选为50摩尔%以下,又再更进一步优选为40摩尔%以下,特别优选为30摩尔%以下,进一步,也可以为25摩尔%以下,也可以为20摩尔%以下。

[0101] 作为来自其他单体的结构单元,可例示来自具有1个乙烯基的芳香族化合物(单乙烯基芳香族化合物)的结构单元(b)。

[0102] 源自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)优选为下述式(V4)表示的结构单元。



[0104] 式(V4)中, L^2 为芳香族烃连接基团,作为优选的基团的具体例,可列举上述 L^1 的例子。

[0105] R^{V1} 为氢原子或碳数1~12的烃基(优选为烷基)。 R^{V1} 为烃基时,其碳数优选为1~6,更优选为1~3。 R^{V1} 及 L^2 可以具有上述取代基Z。

[0106] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)为包含源自单乙烯基芳香族化合物的结构单元(b)的共聚物时,作为单乙烯基芳香族化合物的例子,可列举苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯等乙烯基芳香族化合物;邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对二甲基苯乙烯、邻乙基乙烯基苯、间乙基乙烯基苯、对乙基乙烯基苯、甲基乙烯基联苯、乙基乙烯基联苯等核烷基取代的乙烯基芳香族化合物等。这里例示的单乙烯基芳香族化合物可以适当地具有上述取代基Z。另外,这些单乙烯基芳香族化合物可以使用1种,也可以使用2种以上。

[0107] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)为包含结构单元(b)的共聚物时,结构单元(b)的共聚比优选为10摩尔%以上,进一步优选为15摩尔%以上,进一步地,也可以为20摩尔%以上、30摩尔%以上、40摩尔%以上、50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、75摩尔%以上。作为上限值,优选为98摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下,进一步优选为85摩尔%以下。

[0108] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)也可以具有结构单元(a)及结构单元(b)以外的其他结构单元。作为其他结构单元,可列举例如源自环烯烃化合物的结构单元(c)等。作为环烯烃化合物,可列举在环结构内具有双键的烃类。具体而言,可列举环丁烯、环戊烯、环己烯、环辛烯等单环的环状烯烃、以及降冰片烯、二环戊二烯等具有降冰片烯环结构的化合物、茚、茈烯等芳香族环稠合而成的环烯烃化合物等。作为降冰片烯化合物的例子,可列举日本特开2018-39995号公报的段落0037~0043中记载的降冰片烯化合物,其内容并入本说明书中。需要说明的是,这里例示的环烯烃化合物也可以进一步具有上述取代基Z。

[0109] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)为包含结构单元(c)的共聚物时,结构单元(c)的共聚比优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。作为上限值,优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,进一步优选为70摩尔%以下,也可以为50摩尔%以下,也可以为30摩尔%以下。

[0110] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)中,也可进一步组入源自不同的聚合性化合物(以下,也称为其他聚合性化合物)的结构单元(d)。作为其他聚合性化合物(单体),可列举包含3个乙烯基的化合物。具体而言,可列举1,3,5-三乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基萘、1,2,4-三乙烯基环己烷。或可列举乙二醇二丙烯酸酯、丁二烯等。来自其他聚合性化合物的结构单元(d)的共聚比优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[0111] 作为具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的一个实施方式,可例示:必须包含结构单元(a),并包含结构单元(b)~(d)中的至少1种的聚合物。进一步,可例示:结构单元(a)~(d)的合计占全部结构单元的95摩尔%以上,进一步占98摩尔%以上的方式。

[0112] 作为具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的另一个实施方式,优选必须具有结构单元(a)、且在除末端以外的全部结构单元中包含芳香族环的结构单元为90摩尔%以上的聚合物,更优选为95摩尔%以上,也可以为100摩尔%。

[0113] 需要说明的是,在计算相对于全部结构单元的摩尔%时,1个结构单元是指来自1分子在具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的制造中使用的单体(例如二乙烯基芳香族化合物、单乙烯基芳香族化合物等)的结构单元。

[0114] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的制造方法并无特别限定,利用常规方法即可,可列举例如:使包含二乙烯基芳香族化合物的原料(根据需要共存有单乙烯基芳香族化合物、环烯烃化合物等)在路易斯酸催化剂的存在下进行聚合。作为路易斯酸催化剂,可以使用三氟化硼等金属氟化物或其络合物。

[0115] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的链末端的结构并无特别限定,就源自上述二乙烯基芳香族化合物的基团而言,可列举采用以下述式(E1)的结构。另外,式(E1)中的 L^1 与上式(V1)中规定的相同。*表示键合位置。

[0116] $*-CH=CH-L^1-CH=CH_2$ (E1)

[0117] 源自单乙烯基芳香族化合物的基团成为链末端时,可列举采用下述式(E2)的结构。式中的 L^2 及 R^{V1} 分别与前述式(V4)中定义的含义相同。*表示键合位置。

[0118] $*-CH=CH-L^2-R^{V1}$ (E2)

[0119] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的分子量以数均分子量 M_n 计,优选为300以上,更优选为500以上,进一步优选为1,000以上,更进一步优选为1,500以上。作为上限,优选为130,000以下,更优选为120,000以下,进一步优选为110,000以下,更进一步优选为100,000以下。

[0120] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的分子量以重均分子量 M_w 计,优选为1,000以上,更优选为1,500以上,进一步优选为2,000以上,更进一步优选2,500以上,再更进一步优选为3,000以上,也可以为3,500以上,也可以为4,000以上。通过设定为前述下限值以上,可使树脂组合物的固化物有效地发挥具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)具有的优异的低介电特性,尤其是 D_f 、吸湿后的介电特性。作为上限,优选为160,000以下,更优选为150,000以下,进一步优选为140,000以下,更进一步优选为130,000以下,也可以为120,000以下,也可以为110,000以下。通过设定为前述上限值以下,存在将预浸料或树脂片层叠于电路形成基板时不易发生填埋不良的倾向。

[0121] 以重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比表示的单分散度(M_w/M_n)优选为100以下,更优选为50以下,进一步优选为20以下。作为下限值,为1.1以上是实际的,也可以为5以上、7以上,即便为10以上也满足要求性能。

[0122] 上述 M_w 及 M_n 按照后述实施例的记载进行测定。

[0123] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)时,混合物的 M_w 、 M_n 以及 M_w/M_n 优选满足上述范围。

[0124] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的乙烯基的当量优选为200g/eq.以上,更优选为230g/eq.以上,进一步优选为250g/eq.以上,也可以为300g/eq.以上,也可以为350g/eq.以上。另外,前述乙烯基的当量优选为1200g/eq.以下,更优选为1000g/eq.以下,进一步地,也可以为800g/eq.以下、600g/eq.以下、500g/eq.以下、400g/eq.以下、350g/eq.以下。通过设定为上述下限值以上,存在树脂组合物的保存稳定性改善、树脂组合物的流动性改善的倾向。因此,存在成型性改善,预浸料等形成时变得不易产生孔隙,获得可靠性更高的印刷电路板的倾向。另一方面,通过设定为上述上限值以下,存在获得的固化物的耐热性改善的倾向。

[0125] 另外,本实施方式使用的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)优选其固化物的低介电特性优异。例如,在本实施方式使用的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的固

化物按照空腔谐振器扰动法测定的10GHz下的相对介电常数(Dk)优选为2.80以下,更优选为2.60以下,进一步优选为2.50以下,更进一步优选为2.40以下。另外,前述相对介电常数的下限值例如为1.80以上是实际的。另外,在本实施方式使用的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的固化物按照空腔谐振器扰动法测定的10GHz下的介电损耗角正切(Df)优选为0.0030以下,更优选为0.0020以下,进一步优选为0.0010以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。

[0126] 相对介电常数(Dk)及介电损耗角正切(Df)按照后述实施例记载的方法进行测定。

[0127] 本说明书中,关于具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A),可参照国际公开第2017/115813号的段落0029~0058中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2018-039995号公报的段落0013~0058中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2018-168347号公报的段落0008~0043中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2006-070136号公报的段落0014~0042中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2006-089683号公报的段落0014~0061中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2008-248001号公报的段落0008~0036中记载的化合物及其合成反应条件等,并将其内容并入本说明书中。

[0128] 本实施方式的树脂组合物中,在将树脂组合物中的树脂固体成分设定为100质量份时,具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的含量优选为5~70质量份。在将树脂组合物中的树脂固体成分设定为100质量份时,具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的含量的下限值更优选为7质量份以上,进一步优选为9质量份以上,更进一步优选为10质量份以上,再进一步优选为15质量份以上,又再进一步优选为20质量份以上,特别优选为25质量份以上。通过将具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的含量设定为上述下限值以上,可有效地达成低介电特性,尤其是低相对介电常数。另一方面,在将树脂组合物中的树脂固体成分设定为100质量份时,具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的含量的上限值优选为65质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,更进一步优选为40质量份以下,再更进一步优选为35质量份以下,也可以为20质量份以下。通过设定为前述上限值以下,可有效地提高获得的固化物的金属箔剥离强度。

[0129] 具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)在树脂组合物中可以仅含有1种,也可以含有2种以上。含有2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0130] <分子量小于1000且分子内含有1个包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物(B)>

[0131] 本实施方式的树脂组合物包含分子量小于1000且分子内含有1个包含碳-碳不饱和键的有机基团的化合物(B)(化合物(B))。推测化合物(B)的碳-碳不饱和键会与具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)所具有的乙烯基进行反应,而使获得的固化物的吸湿耐热性改善。

[0132] 构成前述包含碳-碳不饱和键的有机基团的碳-碳不饱和键不包含作为芳香环的一部分而含有的基团。另一方面,包含作为非芳香环的一部分而含有的碳-碳不饱和键。对于作为非芳香环的一部分而含有的碳-碳不饱和键的例子,可列举分子中的环己烯基等。另外,也包含直链或支链的有机基团的末端以外的部分、即也包含直链或支链中所含有的碳-

碳不饱和键。

[0133] 本实施方式中,前述包含碳-碳不饱和键的有机基团优选具有 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-$ (X为氢原子或甲基)结构。如此,通过采用在分子的端部包含碳-碳不饱和键的化合物,可更有效地使其与具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)所具有的乙烯基进行反应。

[0134] 前述包含碳-碳不饱和键的有机基团更优选为选自乙烯基、烯丙基、丙烯酸基、及甲基丙烯酸基组成的组中的1种,进一步优选为乙烯基。

[0135] 另外,本实施方式使用的化合物(B)优选仅由选自碳原子、氢原子、氧原子及硅原子中的原子构成。

[0136] 另外,本实施方式使用的化合物(B)可以具有极性基团,也可以不具有极性基团。本实施方式使用的化合物(B)优选不具有极性基团。作为极性基团,可列举氨基、羧基、羟基、硝基。

[0137] 本实施方式中,化合物(B)的分子量优选为70以上,更优选为80以上,进一步优选为90以上。通过设定为前述下限值以上,存在可以抑制来自于本实施方式的树脂组合物、其固化物等的化合物(B)的挥发的倾向。前述化合物(B)的分子量的上限优选为500以下,更优选为400以下,进一步优选为300以下,更进一步优选为200以下,也可以为150以下。通过设定为前述上限值以下,存在与具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)的反应性提高的效果更为改善的倾向。

[0138] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的化合物(B)时,优选化合物(B)的平均分子量值包含在上述范围内,更优选各个化合物的分子量包含在上述优选范围内。

[0139] 本实施方式中,化合物(B)的沸点优选为 110°C 以上,更优选为 115°C 以上,进一步优选为 120°C 以上。通过设定为前述下限值以上,可抑制使树脂组合物热固化时的化合物(B)的挥发,更有效地使具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)所具有的乙烯基与化合物(B)进行反应。前述化合物(B)的沸点优选为 300°C 以下,更优选为 250°C 以下,进一步优选为 200°C 以下。通过设定为前述上限值以下,可使其不易作为残留溶剂而残留于固化物中。

[0140] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的化合物(B)时,沸点的平均值落在上述范围内即可,优选各个化合物的沸点包含在上述优选范围内。

[0141] 作为化合物(B),可例示(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物(优选为苯乙烯系化合物)、饱和脂肪酸乙烯酯化合物、氰化乙烯基化合物、烯属不饱和羧酸、烯属不饱和羧酸酐、烯属不饱和二羧酸单烷基酯、烯属不饱和羧酰胺、乙烯基硅烷化合物(例如乙烯基三烷氧基硅烷等)、丙烯酸类硅烷化合物(例如丙烯酸类三烷氧基硅烷等)、甲基丙烯酸类硅烷化合物(例如甲基丙烯酸类三烷氧基硅烷等)、苯乙烯基硅烷化合物(例如苯乙烯基三烷氧基硅烷等)等,优选选自(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物、饱和脂肪酸乙烯酯化合物、乙烯基硅烷化合物、丙烯酸类硅烷化合物、甲基丙烯酸类硅烷化合物、苯乙烯基硅烷化合物组成的组中的至少1种,更优选为芳香族乙烯基化合物和/或乙烯基硅烷化合物。

[0142] 作为化合物(B)的具体例,可例示甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。

[0143] 本实施方式的树脂组合物中,化合物(B)的含量相对于树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为2质量份以上,进一步优选为2.5质量份以上。通过设定为前述

下限值以上,存在获得的固化物中的未反应官能团减少、吸湿耐热性大幅改善的倾向。另外,前述化合物(B)的含量的上限值相对于树脂固体成分100质量份,优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为10质量份以下,更进一步优选为8质量份以下,再更进一步优选为5质量份以下。通过设定为前述上限值以下,存在获得的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)更为改善的倾向。

[0144] 本实施方式的树脂组合物可以仅含有1种化合物(B),也可以含有2种以上。含有2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0145] 本实施方式的树脂组合物中,作为聚合物(A)与化合物(B)的质量比率,相对于聚合物(A)1,优选为0.025以上,更优选为0.05以上,进一步优选为0.1以上,更进一步优选为0.15以上,也可以为0.2以上。通过设定在前述下限值以上,存在获得的固化物中的未反应官能团减少,吸湿耐热性大幅改善的倾向。作为上述聚合物(A)与化合物(B)的质量比率的上限,相对于聚合物(A)1,优选为0.7以下,更优选为0.5以下,进一步优选为0.4以下,更进一步优选为0.3以下,也可以为0.25以下。通过设定为前述上限值以下,存在获得的固化物的低介电特性(Dk和/或Df)更为改善的倾向。

[0146] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以设为以下构成:实质上不含分子量小于1000且分子内含有2个以上的具有 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-$ (X为氢原子或甲基)结构的有机基团的化合物(B')。作为前述化合物(B')的具体例,可例示芳香族二乙烯基化合物,特别是二乙烯基苯。实质上不含前述化合物(B')是指前述化合物(B')的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份小于1质量份,优选小于0.1质量份,更优选小于0.01质量份,进一步优选小于0.001质量份。

[0147] <其他热固性化合物(C)>

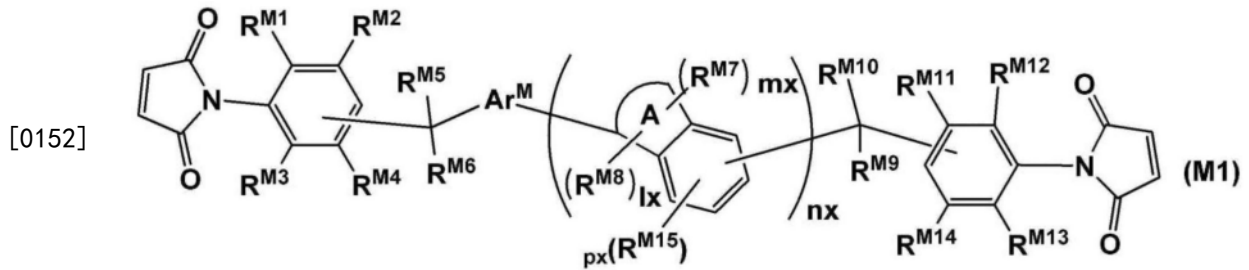
[0148] 本实施方式的树脂组合物优选还包含不属于前述聚合物(A)及前述化合物(B)的其他热固性化合物(C)。通过包含此种成分,可更有效地发挥印刷电路板要求的其他期望的性能。

[0149] 尤其是,本实施方式中,其他热固性化合物(C)的重均分子量优选为100以上,更优选为200以上,进一步优选为300以上。另外,其他热固性化合物(C)的重均分子量的上限值优选为5,000以下,更优选为4,000以下。另外,其他热固性化合物(C)的官能团的当量优选为100g/eq.以上,更优选为150g/eq.以上,进一步优选为200g/eq.以上。另外,其他热固性化合物(C)的官能团的当量的上限值优选为1,500g/eq.以下,更优选为1,300g/eq.以下。

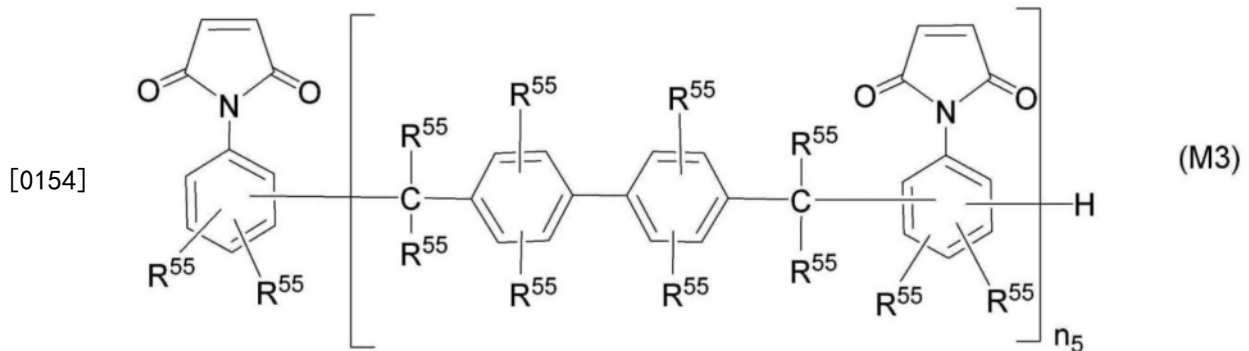
[0150] 本实施方式中,尤其是优选其他热固性化合物(C)满足上述重均分子量及官能团的当量。此种其他热固性化合物(C)有相较于具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A),重均分子量变更小的倾向,由于官能团浓度变高,交联点变多,可使获得的固化物的吸湿耐热性更有效地改善。

[0151] 本实施方式中,其他热固性化合物(C)优选包含选自马来酰亚胺化合物、含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、氧杂环丁烷树脂、以及苯并噁嗪化合物组成的组中的至少1种,更优选包含:马来酰亚胺化合物和/或含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物,进一步优选包含选自式(M1)表示的化合物(M1)、式(M3)表示的化合物、式(M5)表示的化合物、以及式(OP-1)表示的化合物组成的组中的至少1种,更进一步优选包含选自式(M1)表示的化

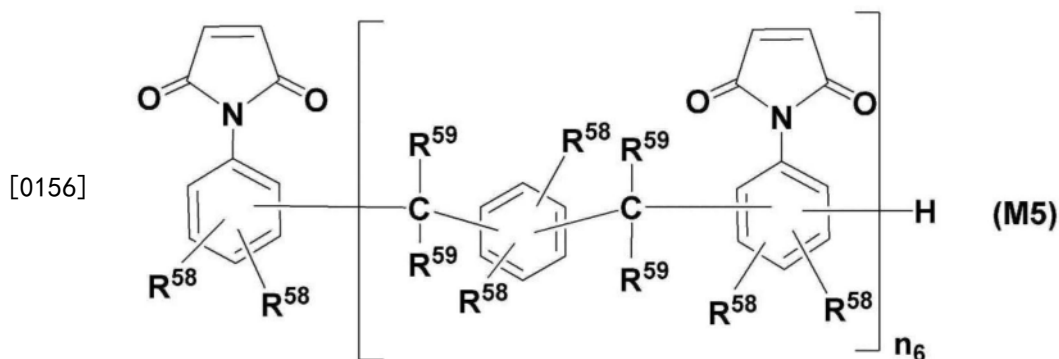
合物 (M1)、式 (M3) 表示的化合物、以及式 (OP-1) 表示的化合物组成的组中的至少1种,从低介电特性的观点出发,再进一步优选包含式 (M1) 表示的化合物 (M1)。



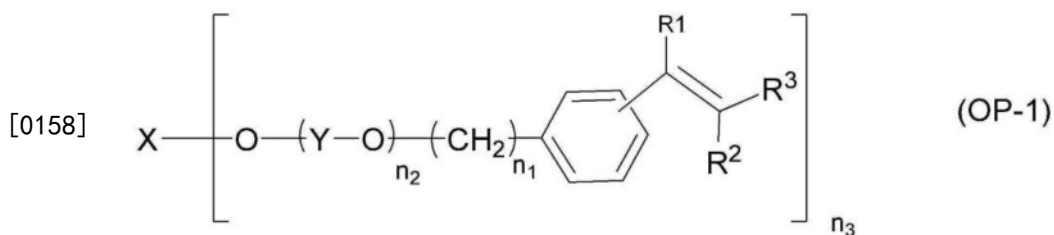
[0153] (式 (M1) 中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 表示2价的芳香族基团。 A 为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基。 mx 为1或2, lx 为0或1。 R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 px 表示0~3的整数。 nx 表示1~20的整数。)



[0155] (式 (M3) 中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)



[0157] (式 (M5) 中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。)

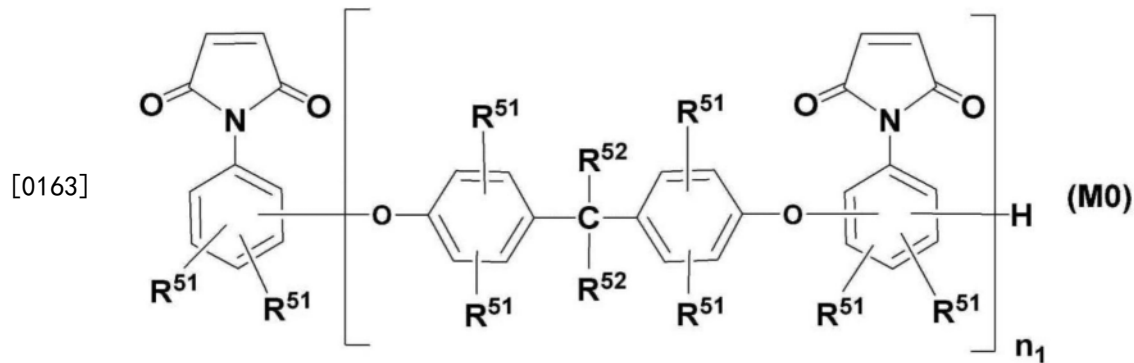


[0159] (式(OP-1)中,X表示芳香族基团,-(Y-O) n_2 -表示聚苯醚结构, R^1 、 R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_1 表示1~6的整数, n_2 表示1~100的整数, n_3 表示2~4的整数。)

[0160] <<马来酰亚胺化合物>>

[0161] 本实施方式的树脂组合物也可以包含马来酰亚胺化合物。本实施方式的树脂组合物只要是1分子中具有1个以上(优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4,更进一步优选为2或3,再进一步优选为2)的马来酰亚胺基的化合物就无特别限定,可广泛使用在印刷电路板的领域中通常会使用的化合物。

[0162] 本实施方式中,优选为式(M0)~式(M5)表示的化合物,更优选为式(M1)~式(M4)表示的化合物,进一步优选为式(M1)和/或式(M3)表示的化合物,更进一步优选为式(M1)表示的化合物(M1)。若将这些马来酰亚胺化合物用于印刷电路板用材料(例如覆金属箔层叠板)等,可赋予优异的耐热性。尤其是,若使用式(M1)表示的化合物(M1),则存在更有效地达成低介电特性的倾向。



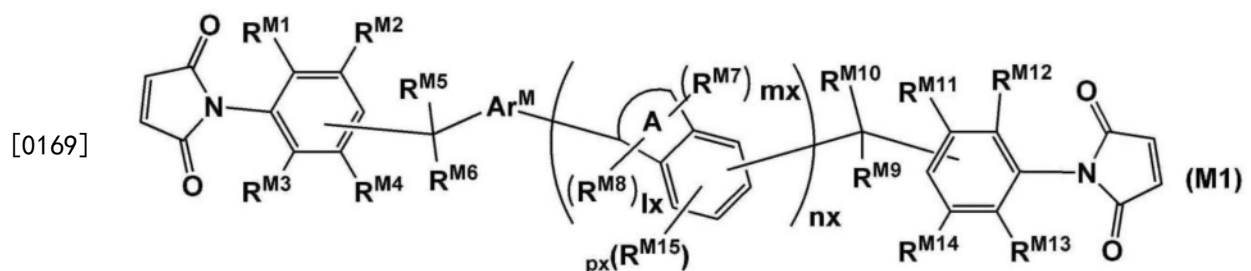
[0164] (式(M0)中, R^{51} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{52} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_1 表示1以上的整数。)

[0165] R^{51} 优选为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、苯基,更优选为氢原子及甲基中的一者,进一步优选为氢原子。

[0166] R^{52} 优选为甲基。

[0167] n_1 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,再进一步优选为1。

[0168] 式(M0)表示的化合物除了仅为1种以外,也可以为2种以上的混合物。作为混合物的例子,可列举 n_1 不同的化合物的混合物、 R^{51} 和/或 R^{52} 的取代基的种类不同的化合物的混合物、相对于苯环的马来酰亚胺基及氧原子的键合位置(间位、对位、邻位)不同的化合物的混合物、以及前述的2个以上不同点组合而成的化合物的混合物等。以下,对于式(M1)~(M5)表示的化合物也同样。



[0170] (式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 表示2价芳香族基团。A为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基。 m_x 为1或2, l_x 为0或1。 R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 p_x 表示0~3的整数。 n_x 表示1~20的整数。)

[0171] 式中的 R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。 R^{M1} 及 R^{M3} 优选各自独立地为烷基, R^{M2} 及 R^{M4} 优选为氢原子。

[0172] R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

[0173] Ar^M 表示2价芳香族基团,优选为亚苯基、萘二基、菲二基、蒽二基,更优选为亚苯基,进一步优选为间亚苯基。 Ar^M 可以具有取代基,作为取代基,优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选为甲基。然而, Ar^M 优选为无取代。

[0174] A为4~6元环的脂环基,更优选为5元的脂环基(优选为与苯环一起成为茚满环的基团)。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基,优选为碳数1~6的烷基,更优选为碳数1~3的烷基,特别优选为甲基。

[0175] m_x 为1或2,优选为2。

[0176] l_x 为0或1,优选为1。

[0177] R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基,更优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

[0178] R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。 R^{M12} 及 R^{M13} 优选各自独立地为烷基, R^{M11} 及 R^{M14} 优选为氢原子。

[0179] R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基,优选为碳数1~4的烷基、碳数3~6的环烷基、或碳数6~10的芳基。

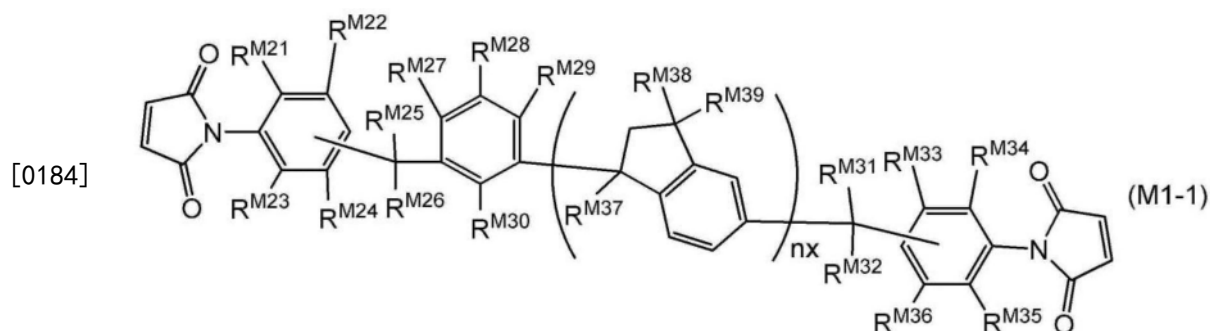
[0180] p_x 表示0~3的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0181] n_x 表示1~20的整数。 n_x 也可以为10以下的整数。

[0182] 需要说明的是,本实施方式的树脂组合物也可以仅包含1种为式(M1)表示的化合物(M1)、且至少 n_x 的值不同的化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,为了获得低熔点(低软化点)、且熔融粘度低、操作处理性优异,树脂组合物中的式(M1)表示的化合物(M1)中的 n_x 的平均值(平均重复单元数) n 优选为0.92以上,更优选为0.95以上,进一步优选为1.0以上,更进一步优选为1.1以上。另外, n 优选为10.0以下,更优选为8.0以下,进一步优选

为7.0以下,更进一步优选为6.0以下,也可以为5.0以下。有关后述的式(M1-1)等也同样。

[0183] 式(M1)表示的化合物(M1)优选为下述式(M1-1)表示的化合物。



[0185] (式(M1-1)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 及 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M25} 及 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 及 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M31} 及 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 及 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M37} 、 R^{M38} 及 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基。 n_x 表示1以上且20以下的整数。)

[0186] 式中的 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 及 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选为甲基。 R^{M21} 及 R^{M23} 优选为烷基, R^{M22} 及 R^{M24} 优选为氢原子。

[0187] R^{M25} 及 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

[0188] R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 及 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团,优选为氢原子。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选为甲基。

[0189] R^{M31} 及 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

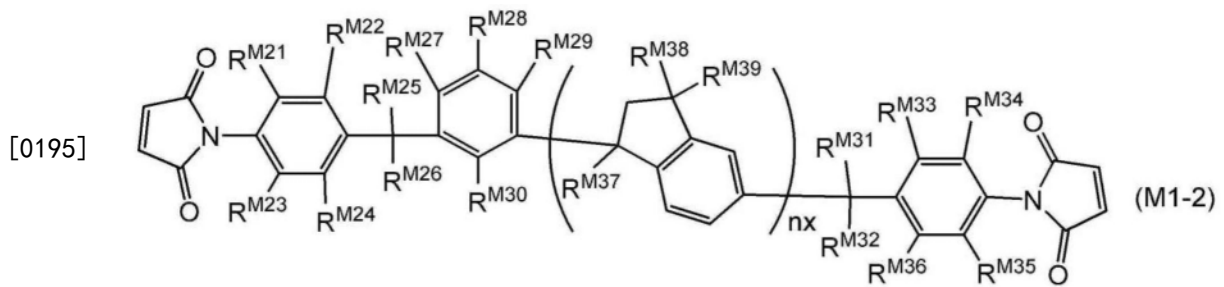
[0190] R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 及 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选为甲基。

[0191] R^{M33} 及 R^{M36} 优选为氢原子, R^{M34} 及 R^{M35} 优选为烷基。

[0192] R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

[0193] n_x 表示1以上且20以下的整数。 n_x 也可以为10以下的整数。

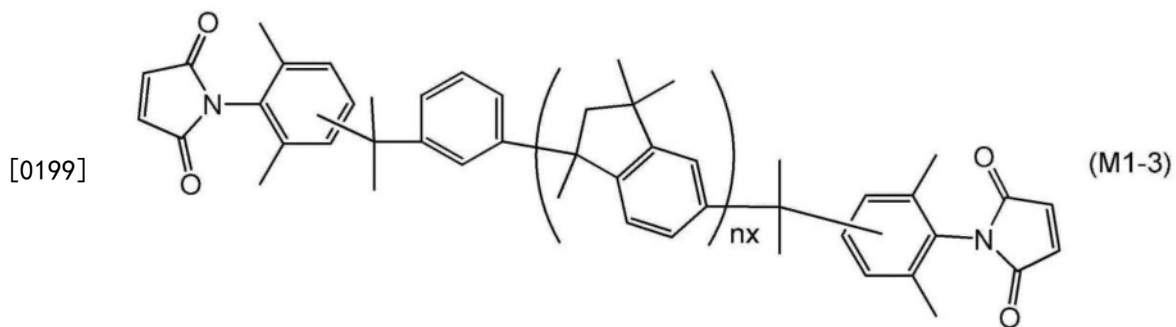
[0194] 式(M1-1)表示的化合物优选为下述式(M1-2)表示的化合物。



[0196] (式 (M1-2) 中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 及 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M25} 及 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 及 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M31} 及 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 及 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M37} 、 R^{M38} 及 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基。 n_x 表示 1 以上且 20 以下的整数。)

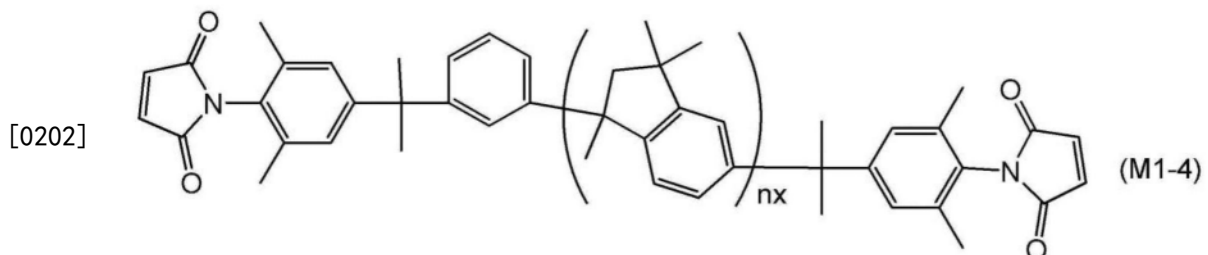
[0197] 式 (M1-2) 中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 及 n_x 各自与式 (M1-1) 中的 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 及 n_x 含义相同, 优选的范围也同样。

[0198] 式 (M1-1) 表示的化合物进而优选为下述式 (M1-3) 表示的化合物, 更优选为下述式 (M1-4) 表示的化合物。



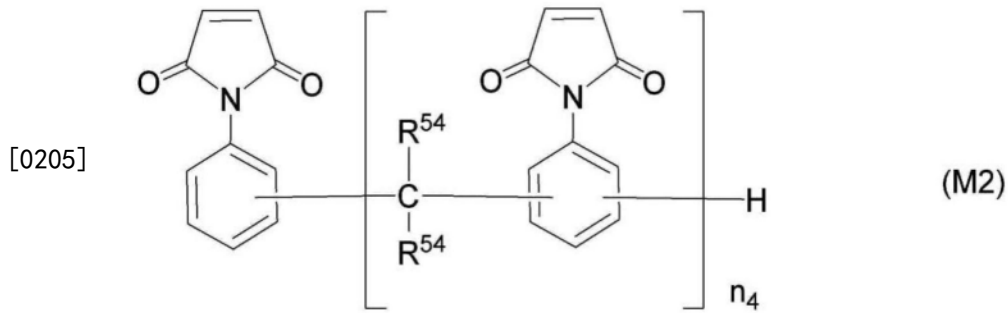
[0200] (式 (M1-3) 中, n_x 表示 1 以上且 20 以下的整数。)

[0201] n_x 可以为 10 以下的整数。



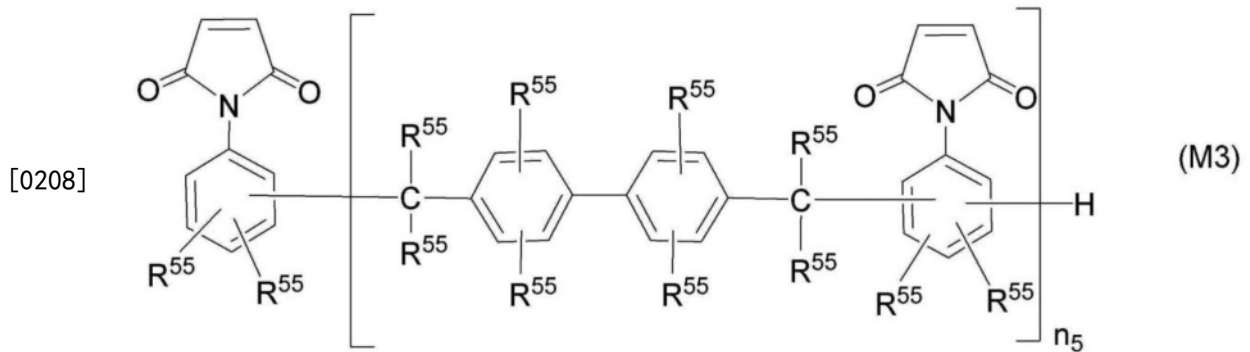
[0203] (式 (M1-4) 中, n_x 表示 1 以上且 20 以下的整数。)

[0204] 式 (M1) 表示的化合物 (M1) 的分子量优选为 500 以上, 更优选为 600 以上, 进一步优选为 700 以上。通过设定为前述下限值以上, 存在获得的固化物的低介电特性及低吸水性更为改善的倾向。另外, 式 (M1) 表示的化合物 (M1) 的分子量优选为 10000 以下, 更优选为 9000 以下, 进一步优选为 7000 以下, 更进一步优选为 5000 以下, 再进一步优选为 4000 以下。通过设定为前述上限值以下, 存在获得的固化物的耐热性及处理性更为改善的倾向。



[0206] (式(M2)中, R^{54} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_4 表示1以上的整数。)

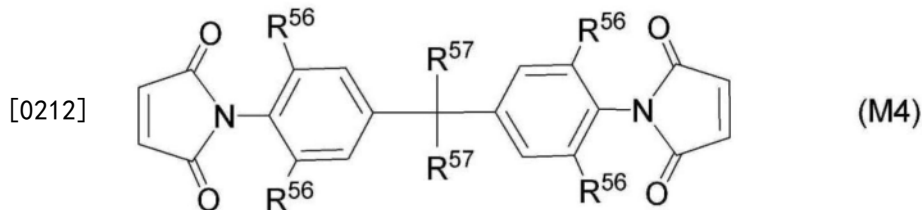
[0207] n_4 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2。



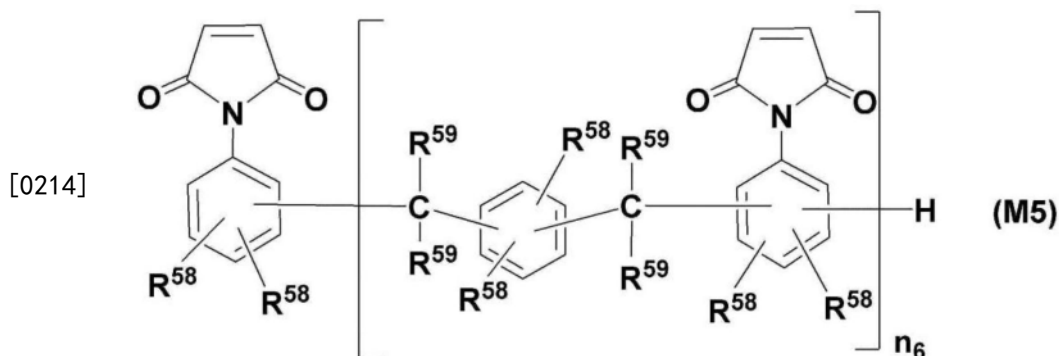
[0209] (式(M3)中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)

[0210] R^{55} 优选为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、苯基,更优选为氢原子及甲基中的一者,进一步优选为氢原子。

[0211] n_5 优选为1以上且5以下的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2。



[0213] (式(M4)中, R^{56} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, R^{57} 各自独立地表示氢原子或甲基。)



[0215] (式(M5)中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表

示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。)

[0216] R^{58} 优选为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、苯基,更优选为氢原子及甲基中的一者,进一步优选为氢原子。

[0217] R^{59} 优选为甲基。

[0218] n_6 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更进一步优选为1或2,也可以为1。

[0219] 式(M5)表示的化合物也可以为 n_6 不同的化合物的混合物,优选为混合物。另外,也可以如式(M0)表示的化合物的部分所述那样为其他部分不同的化合物的混合物。

[0220] 马来酰亚胺化合物可以通过公知的方法制造,也可以使用市售品。作为市售品,例如作为式(M0)表示的化合物,可列举KI化成公司制“BMI-80”;作为式(M1)表示的化合物(M1),可列举DIC公司制“NE-X-9470S”;作为式(M2)表示的化合物,可列举大和化成工业公司制“BMI-2300”;作为式(M3)表示的化合物,可列举日本化药株式会社制“MIR-3000-70MT”;作为式(M4)表示的化合物,可列举KI化成公司制“BMI-70”;作为式(M5)表示的化合物,可列举日本化药公司制“MIR-5000”。

[0221] 另外,作为上述以外的马来酰亚胺化合物,例如可列举N-苯基马来酰亚胺、苯基甲烷马来酰亚胺的低聚物、间亚苯基双马来酰亚胺、2,2'-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、及它们的预聚物、这些马来酰亚胺与胺的预聚物等。

[0222] 在本实施方式的树脂组合物包含马来酰亚胺化合物时,马来酰亚胺化合物的含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,再进一步优选为25质量份以上。通过马来酰亚胺化合物的含量为1质量份以上,存在获得的固化物的耐燃性改善的倾向。另外,马来酰亚胺化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为70质量份以下,更优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下。通过马来酰亚胺化合物的含量为70质量份以下,存在金属箔剥离强度及低吸水性改善的倾向。

[0223] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种马来酰亚胺化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,优选合计量为上述范围。

[0224] 另外,本实施方式的树脂组合物也可以设定为实质上不包含马来酰亚胺化合物,尤其是实质上不包含单官能马来酰亚胺化合物的构成。实质上不包含是指单官能马来酰亚胺化合物、进而马来酰亚胺化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份小于1质量份,优选小于0.1质量份,更优选小于0.01质量份。通过实质上不含单官能马来酰亚胺,跟马来酰亚胺化合物的马来酰亚胺基与具有式(V)表示的结构单元的聚合物(A)或无机填充材料(B)具有的乙烯基之间的反应相比,乙烯基彼此的反应会优先进行,存在获得低介电特性更优异的固化物的倾向。另外,若乙烯基彼此的反应优先进行,从空间位阻的观点出发也有加热后的固化度改善的倾向。

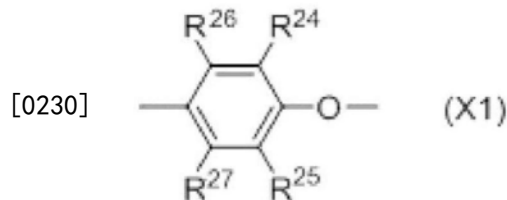
[0225] <<含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物>>

[0226] 本实施方式的树脂组合物也可以包含含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物。

[0227] 含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物优选为在末端具有2个以上的选自由(甲基)丙烯酸基、马来酰亚胺基、及乙烯基苄基组成的组中的基团的聚苯醚化合物。通过使用这些聚苯醚化合物,存在使印刷电路板等的介电特性及低吸水性等更有效地改善的倾向。

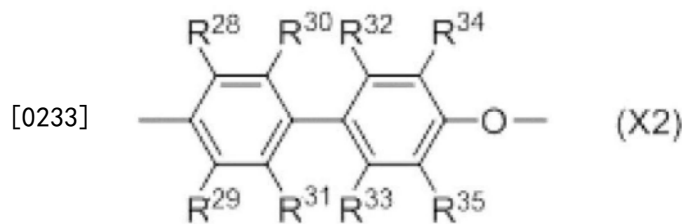
[0228] 以下,说明它们的详细情况。

[0229] 含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物可例示具有下述式(X1)表示的亚苯基醚骨架的化合物。

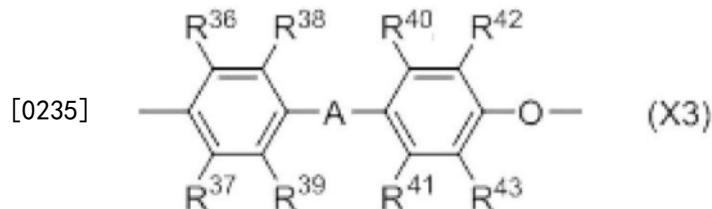


[0231] 式(X1)中, R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 及 R^{27} 可以相同也可以不同,表示碳数6以下的烷基、芳基、卤素原子、或氢原子。

[0232] 含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物可以还包含式(X2)表示的重复单元和/或式(X3)表示的重复单元:



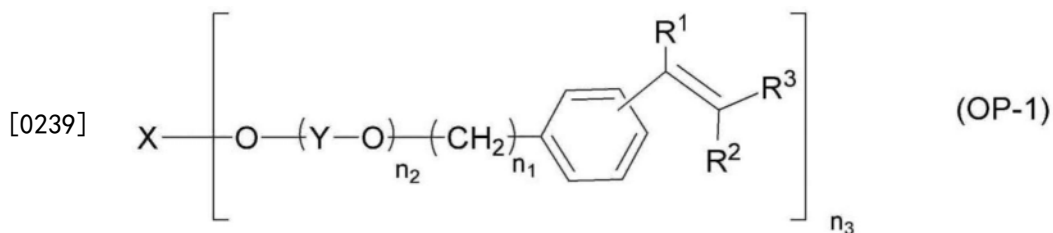
[0234] (式(X2)中, R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{34} 及 R^{35} 可以相同也可以不同,表示碳数6以下的烷基或苯基。 R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 可以相同也可以不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。)



[0236] (式(X3)中, R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 及 R^{43} 可以相同也可以不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。-A-为碳数20以下的直链、分支或环状的2价烃基。)

[0237] 含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物优选为将末端的一部分或全部用烯属不饱和基团进行官能团化而成的改性聚苯醚化合物(以下,有时称作“改性聚苯醚化合物(g)”),更优选为在末端具有2个以上的选自由(甲基)丙烯酸基、马来酰亚胺基、及乙烯基苄基组成的组中的基团的改性聚苯醚化合物。通过采用此种改性聚苯醚化合物(g),能使树脂组合物的固化物的介电损耗角正切(Df)更小,且提高低吸水性、金属箔剥离强度。这些可以使用1种或将2种以上组合使用。

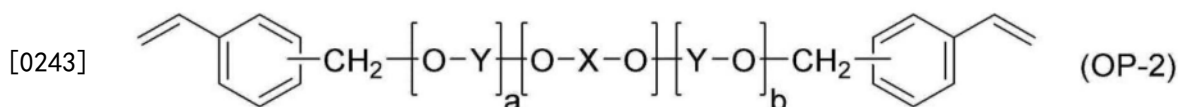
[0238] 作为改性聚苯醚化合物(g),可列举式(OP-1)表示的化合物。



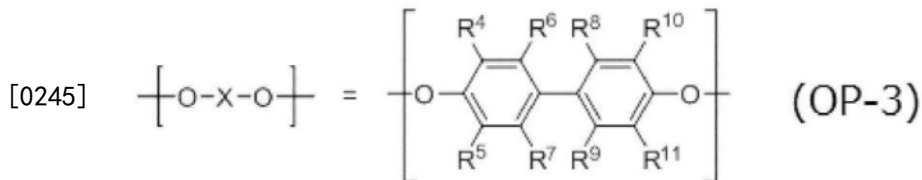
[0240] (式 (OP-1) 中, X 表示芳香族基团, $-(Y-O)_{n_2}$ 表示聚苯醚结构, R^1 、 R^2 、以及 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_1 表示 1~6 的整数, n_2 表示 1~100 的整数, n_3 表示 2~4 的整数。)

[0241] 关于 n_2 为 2 以上的整数的情况以及 n_3 , n_2 个结构单元 (Y-O) 和/或 n_3 个结构单元各自可以相同也可以不同。 n_3 优选为 2。

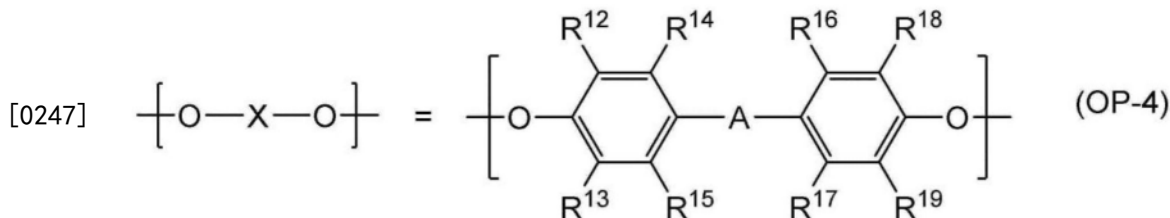
[0242] 本实施方式的改性聚苯醚化合物 (g) 优选为式 (OP-2) 表示的化合物。



[0244] 在此, $-(O-X-O)-$ 优选由式 (OP-3) 和/或式 (OP-4) 表示:

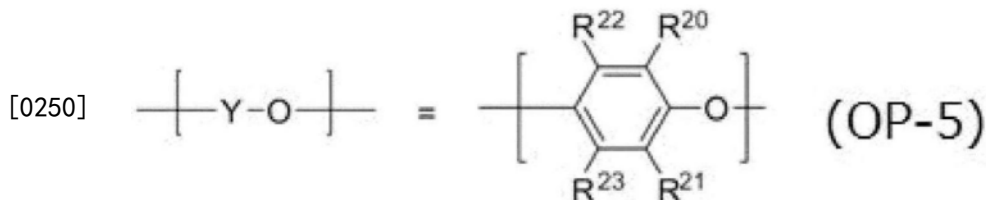


[0246] (式 (OP-3) 中, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 及 R^{11} 可以相同也可以不同, 为碳数 6 以下的烷基或苯基。 R^7 、 R^8 及 R^9 可以相同也可以不同, 为氢原子、碳数 6 以下的烷基或苯基。)



[0248] (式 (OP-4) 中, R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 可以相同也可以不同, 为氢原子、碳数 6 以下的烷基或苯基。-A- 为碳数 20 以下的直链、分支或环状的 2 价烃基。)

[0249] 另外, $-(Y-O)-$ 优选由式 (OP-5) 表示:

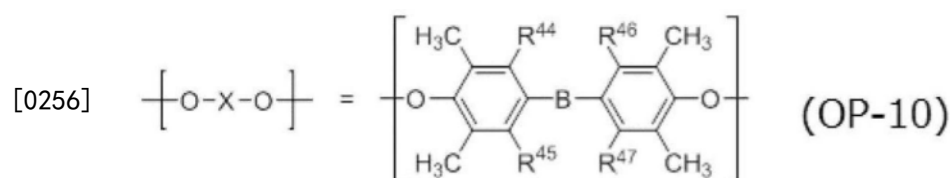
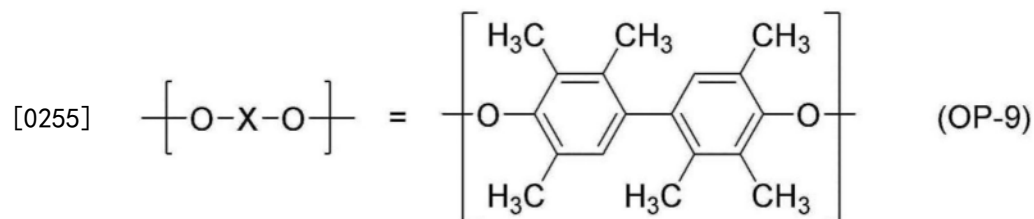


[0251] (式 (OP-5) 中, R^{20} 、 R^{21} 可以相同也可以不同, 为碳数 6 以下的烷基或苯基。 R^{22} 、 R^{23} 可以相同也可以不同, 为氢原子、碳数 6 以下的烷基或苯基。)

[0252] 式 (OP-2) 中, a、b 中的至少任一者不为 0, 且表示 0~100 的整数, 优选为 0~50 的整数, 更优选为 1~30 的整数。a 和/或 b 为 2 以上的整数时, 2 个以上的 $-(Y-O)-$ 各自独立地可以为 1 种结构排列而成, 也可以为 2 种以上的结构嵌段或无规地排列而成。

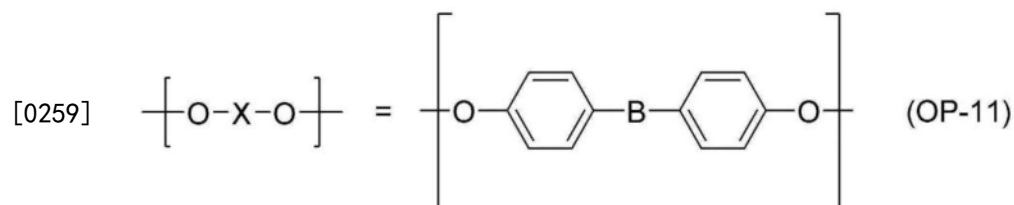
[0253] 作为式(OP-4)中的-A-,可列举例如亚甲基、乙叉基、1-甲基乙叉基、1,1-丙叉基、1,4-亚苯基双(1-甲基乙叉基)、1,3-亚苯基双(1-甲基乙叉基)、环己叉基、苯基亚甲基、萘基亚甲基、1-苯基乙叉基等2价有机基团,但并不限于这些。

[0254] 上述改性聚苯醚化合物(g)之中,优选 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{20} 及 R^{21} 为碳数3以下的烷基、且 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{22} 及 R^{23} 为氢原子或碳数3以下的烷基的聚苯醚化合物,尤其是优选式(OP-3)或式(OP-4)表示的-(O-X-O)-为式(OP-9)、式(OP-10)、和/或式(OP-11),且式(OP-5)表示的-(Y-O)-为式(OP-12)或式(OP-13)。a和/或b为2以上的整数时,2个以上的-(Y-O)-各自独立地可以为2个以上的式(OP-12)和/或式(OP-13)排列而成的结构,或式(OP-12)与式(OP-13)嵌段或无规地排列而成的结构。



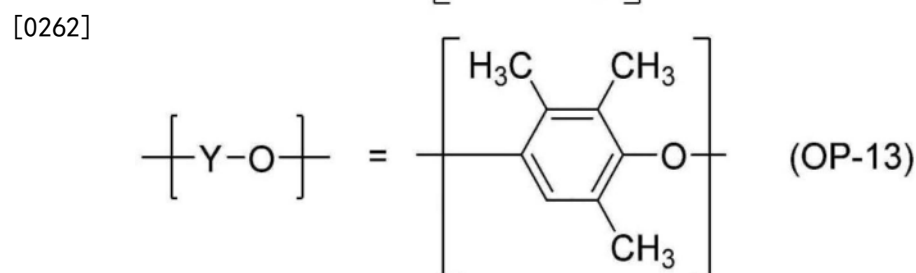
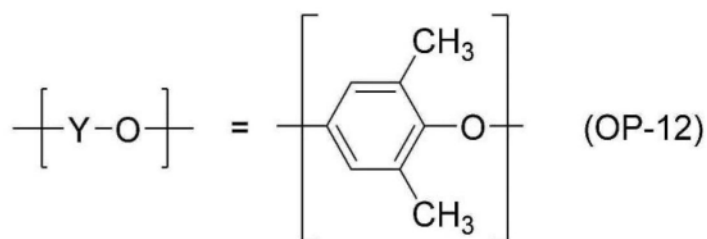
[0257] (式(OP-10)中, R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 及 R^{47} 可以相同也可以不同,为氢原子或甲基。-B-为碳数20以下的直链、分支或环状的2价烃基。)

[0258] -B-可列举与式(OP-4)中的-A-的具体例相同者作为具体例。



[0260] (式(OP-11)中,-B-为碳数20以下的直链、分支或环状的2价烃基。)

[0261] -B-可列举与式(OP-4)中的-A-的具体例相同者作为具体例。



[0263] 除此之外,含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的详细情况可参照日本特开2018-016709号公报的记载,其内容并入本说明书中。

[0264] 含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(优选为改性聚苯醚化合物(g))的利用GPC(凝胶渗透色谱)法所得的聚苯乙烯换算的数均分子量优选为500以上且3,000以下。通过数均分子量为500以上,存在将本实施方式的树脂组合物制成涂膜状时可进一步抑制发粘的倾向。通过数均分子量为3,000以下,存在对于溶剂的溶解性更为改善的倾向。

[0265] 另外,含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(优选为改性聚苯醚化合物(g))的利用GPC所得的聚苯乙烯换算的重均分子量优选为800以上且10,000以下,更优选为800以上且5,000以下。通过设定为前述下限值以上,存在树脂组合物的固化物的相对介电常数(Dk)及介电损耗角正切(Df)变得更低的倾向,通过为上述上限值以下,存在在制作后述清漆等时树脂组合物在溶剂中的溶解性、低粘度性及成型性更为改善的倾向。

[0266] 进而,为改性聚苯醚化合物(g)的情况下,末端的碳-碳不饱和双键当量优选为每1个碳-碳不饱和双键为400~5000g,更优选为400~2500g。通过设定为前述下限值以上,存在树脂组合物的固化物的相对介电常数(Dk)及介电损耗角正切(Df)变更低的倾向。通过设定为上述上限值以下,存在树脂组合物在溶剂中的溶解性、低粘度性及成型性更为改善的倾向。

[0267] 本实施方式的树脂组合物包含含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的情况下,含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,更进一步优选为7质量份以上,再进一步优选为10质量份以上。通过设定为前述下限值以上,存在获得的固化物的低吸水性及低介电特性(Dk和/或Df)更为改善的倾向。另外,含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,更进一步优选为40质量份以下,再进一步优选为35质量份以下,又再进一步优选为25质量份以下,也可以为20质量份以下。通过设定为前述上限值以下,存在获得的固化物的耐热性、耐化学药品性更为改善的倾向。

[0268] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种含有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,优选合计量为上述范围。

[0269] <<氰酸酯化合物>>

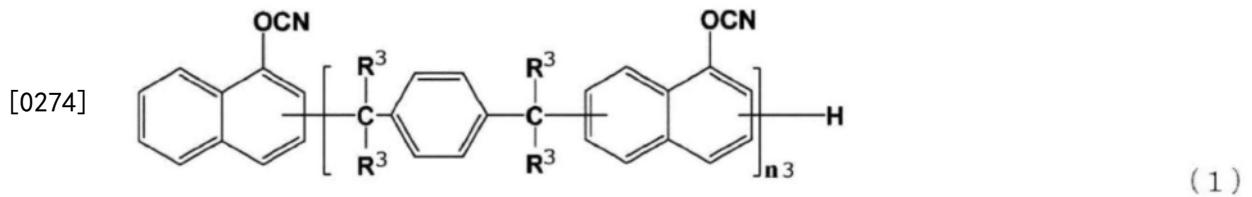
[0270] 本实施方式的树脂组合物可以包含氰酸酯化合物。

[0271] 氰酸酯化合物只要是在1分子内包含1个以上(优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4,更进一步优选为2或3,再进一步优选为2)的氰酸酯基(氰氧基)的化合物就无特别限定,可广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。另外,氰酸酯化合物优选为氰酸酯基直接键合于芳香族骨架(芳香族环)的化合物。

[0272] 作为氰酸酯化合物,可列举选自自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(萘酚芳烷基型氰酸酯)、亚萘基醚型氰酸酯化合物、联苯芳烷基型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、三酚基甲烷型氰酸酯化合物、金刚烷骨架型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物、及二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种。其中,从使获得的固化物的低吸水性更为改善的观点出发,优选为选自

由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、亚萘基醚型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物、及二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,更优选为选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、及萘酚芳烷基型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,进一步优选为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物。这些氰酸酯化合物能通过公知的方法制备,也可以使用市售品。需要说明的是,具有萘酚芳烷基骨架、亚萘基醚骨架、二甲苯骨架、三酚基甲烷骨架、或金刚烷骨架的氰酸酯化合物的官能团当量数较大,未反应的氰酸酯基会变少,因此,使用了它们的树脂组合物的固化物存在低吸水性更优异的倾向。另外,主要由于具有芳香族骨架或金刚烷骨架,因此存在镀层密合性更为改善的倾向。

[0273] 作为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物,更优选为下述式(1)表示的化合物。

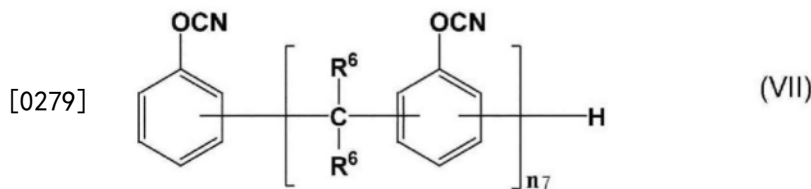


[0275] (式(1)中, R^3 各自独立地表示氢原子或甲基, n_3 表示1以上的整数。)

[0276] 式(1)中, R^3 各自独立地表示氢原子或甲基,其中优选氢原子。

[0277] 式(1)中, n_3 为1以上的整数,优选为1~20的整数,更优选为1~10的整数,进一步优选为1~6的整数。

[0278] 另外,作为酚醛清漆型氰酸酯化合物,并无特别限定,例如优选为下述式(VII)表示的化合物。



[0280] (式(VII)中, R^6 各自独立地表示氢原子或甲基, n_7 表示1以上的整数。)

[0281] 式(VII)中, R^6 各自独立地表示氢原子或甲基,其中优选氢原子。

[0282] 式(VII)中, n_7 为1以上的整数,优选为1~20的整数,更优选为1~10的整数,进一步优选为1~6的整数。

[0283] 作为双酚A型氰酸酯化合物,可以使用选自由2,2-双(4-氰氧苯基)丙烷、及2,2-双(4-氰氧苯基)丙烷的预聚物组成的组中的1种以上。

[0284] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含氰酸酯化合物。本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为0.2质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上。通过使氰酸酯化合物的含量为0.1质量份以上,存在获得的固化物的耐热性、耐燃烧性、耐化学药品性、低相对介电常数、低介电损耗角正切、绝缘性改善的倾向。在本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物时,氰酸酯化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为70质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,更进一步优选为30质量份以下,再进一步优选为20质量份以下,也可

以为10质量份以下、5质量份以下。

[0285] 本实施方式中的树脂组合物可仅包含1种氰酸酯化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0286] <<环氧化合物>>

[0287] 本实施方式的树脂组合物可以包含环氧化合物。

[0288] 环氧化合物只要是1分子中具有1个以上(优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4,更进一步优选为2或3,再进一步优选为2)的环氧基的化合物或树脂就无特别限定,可以广泛使用在印刷电路板的领域中通常会使用的化合物。

[0289] 环氧化合物例如可列举双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、多官能酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、萘骨架改性酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、脂环式环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含磷环氧树脂、缩水甘油胺、缩水甘油酯、将丁二烯等的双键环氧化而得的化合物、通过含羟基有机硅树脂类与环氧氯丙烷的反应而得到的化合物等。通过使用它们,树脂组合物的成型性、密合性改善。其中,从使阻燃性及耐热性进一步改善的观点出发,优选为联苯芳烷基型环氧树脂、萘醚型环氧树脂、多官能酚型环氧树脂、萘型环氧树脂,更优选为联苯芳烷基型环氧树脂。

[0290] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含环氧化合物。本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上。通过使环氧化合物的含量为0.1质量份以上,存在金属箔剥离强度、韧性改善的倾向。在本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物的情况下,环氧化合物的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为10质量份以下,再进一步优选为8质量份以下,又再进一步优选为5质量份以下。通过使环氧化合物的含量为50质量份以下,存在获得的固化物的电特性改善的倾向。

[0291] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种环氧化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0292] 另外,本实施方式中的树脂组合物可为实质上不包含环氧化合物的构成。实质上不包含是指环氧化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份小于0.1质量份,优选小于0.01质量份,进一步地,也可以小于0.001质量份。

[0293] <<酚化合物>>

[0294] 本实施方式的树脂组合物也可以包含酚化合物。

[0295] 酚化合物只要在1分子中包含1个以上(优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4,更进一步优选为2或3,再进一步优选为2)的酚性羟基的酚化合物就无特别限定,可广泛使用在印刷电路板的领域中通常会使用的化合物。

[0296] 酚化合物例如可列举:双酚A型酚醛树脂、双酚E型酚醛树脂、双酚F型酚醛树脂、双酚S型酚醛树脂、苯酚酚醛清漆树脂、双酚A酚醛清漆型酚醛树脂、缩水甘油酯型酚醛树脂、

芳烷基酚醛清漆酚醛树脂、联苯基芳烷基型酚醛树脂、甲酚酚醛清漆型酚醛树脂、多官能酚醛树脂、萘酚树脂、萘酚酚醛清漆树脂、多官能萘酚树脂、蒽型酚醛树脂、萘骨架改性酚醛清漆型酚醛树脂、苯酚芳烷基型酚醛树脂、萘酚芳烷基型酚醛树脂、二环戊二烯型酚醛树脂、联苯型酚醛树脂、脂环式酚醛树脂、多元醇型酚醛树脂、含磷酚醛树脂、含有羟基的有机硅树脂类等。其中,从使得到的固化物的耐燃性更进一步改善的观点来看,优选为选自由联苯基芳烷基型酚醛树脂、萘酚芳烷基型酚醛树脂、含磷酚醛树脂、及含有羟基的有机硅树脂组成的组中的至少1种。

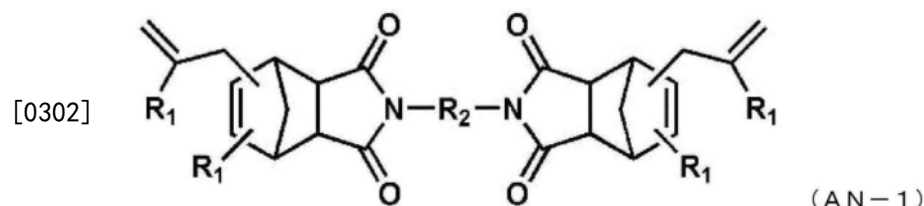
[0297] 本实施方式的树脂组合物在不损害本发明的效果的范围内优选含有酚化合物。本实施方式的树脂组合物含有酚化合物时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其含量优选为0.1质量份以上,此外,优选为50质量份以下。

[0298] 本实施方式中的树脂组合物可仅包含1种酚化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

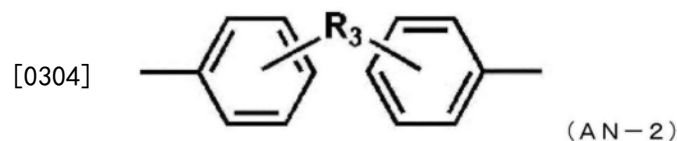
[0299] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不包含酚化合物的构成。实质上不包含是指酚化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份小于0.1质量份。

[0300] <<烯基取代纳迪克酰亚胺化合物>>

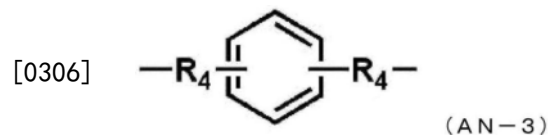
[0301] 烯基取代纳迪克酰亚胺化合物只要是分子中具有1个以上的烯基取代纳迪克酰亚胺基的化合物就并无特别限定。其中优选由式(AN-1)表示的化合物。通过使用此种烯基取代纳迪克酰亚胺化合物,存在获得的固化物的热膨胀率进一步降低,耐热性进一步改善的倾向。



[0303] (式(AN-1)中, R_1 各自独立地表示氢原子、或碳数1~6的烷基, R_2 表示碳数1~6的亚烷基、亚苯基、亚联苯基、亚萘基、或式(AN-2)表示的基团、或式(AN-3)表示的基团。)

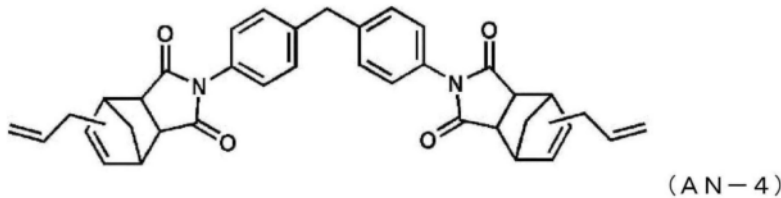


[0305] (式(AN-2)中, R_3 表示亚甲基、异丙叉基、 $-C(=O)-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、或 $-S(=O)_2-$ 。)

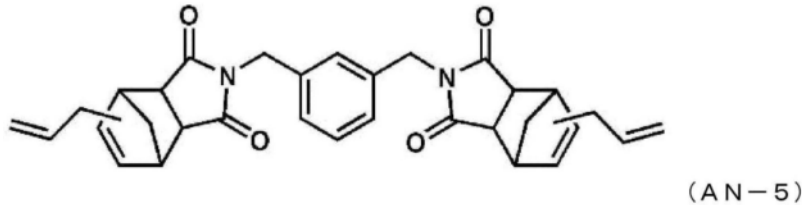


[0307] (式(AN-3)中, R_4 各自独立地表示碳数1~4的亚烷基、或碳数5~8的亚环烷基。)

[0308] 式(AN-1)表示的化合物中,优选式(AN-4)表示的化合物及(AN-5)表示的化合物。通过使用此种烯基取代纳迪克酰亚胺化合物,存在获得的固化物的热膨胀率进一步降低,耐热性进一步改善的倾向。



[0309]



[0310] 除此之外,烯基取代纳迪克酰亚胺化合物也可以使用市售品。作为市售品,并无特别限定,可列举例如BANI-M(丸善石油化学株式会社制,式(AN-4)表示的化合物)、BANI-X(丸善石油化学株式会社制,式(AN-5)表示的化合物)等。

[0311] 本实施方式的树脂组合物在不损害本发明的效果的范围内优选包含烯基取代纳迪克酰亚胺化合物。本实施方式的树脂组合物包含烯基取代纳迪克酰亚胺化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上,另外,优选为50质量份以下。

[0312] 本实施方式中的树脂组合物可仅包含1种烯基取代纳迪克酰亚胺化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0313] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不包含烯基取代纳迪克酰亚胺化合物的构成。实质上不包含是指烯基取代纳迪克酰亚胺化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份小于0.1质量份。

[0314] <<氧杂环丁烷树脂>>

[0315] 本实施方式的树脂组合物可以包含氧杂环丁烷树脂。

[0316] 氧杂环丁烷树脂只要是具有1个以上(优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4,更进一步优选为2或3,再进一步优选为2)的氧杂环丁烷基的化合物,就并无特别限制,可广泛使用印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0317] 作为氧杂环丁烷树脂,例如可列举:氧杂环丁烷、烷基氧杂环丁烷(例如2-甲基氧杂环丁烷、2,2-二甲基氧杂环丁烷、3-甲基氧杂环丁烷、3,3-二甲基氧杂环丁烷等)、3-甲基-3-甲氧基甲基氧杂环丁烷、3,3-二(三氟甲基)氧杂环丁烷、2-氯甲基氧杂环丁烷、3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷、联苯型氧杂环丁烷、OXT-101(东亚合成公司制)、OXT-121(东亚合成公司制)等。

[0318] 本实施方式的树脂组合物在不损害本发明的效果的范围内优选包含氧杂环丁烷树脂。本实施方式的树脂组合物含有氧杂环丁烷树脂时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其含量优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上。通过氧杂环丁烷树脂的含量为0.1质量份以上,有金属箔剥离强度及韧性改善的倾向。在本实施方式的树脂组合物含有氧杂环丁烷树脂的情况下,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,氧杂环丁烷树脂的含量的上限值优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为10质量份以下,再进一步优选为8质量份以下。通过氧杂环丁烷树脂的含量为50质量份以下,有得到的固化物的电特性改善

的倾向。

[0319] 本实施方式中的树脂组合物可仅包含1种氧杂环丁烷树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0320] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不包含氧杂环丁烷树脂的构成。实质上不包含是指氧杂环丁烷树脂的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份小于0.1质量份。

[0321] <<苯并噁嗪化合物>>

[0322] 本实施方式的树脂组合物也可以包含苯并噁嗪化合物。

[0323] 苯并噁嗪化合物只要是1分子中含有2个以上(优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4,更进一步优选为2或3,再进一步优选为2)的二氢苯并噁嗪环的化合物就并无特别限制,可广泛使用印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0324] 作为苯并噁嗪化合物,例如可列举:双酚A型苯并噁嗪BA-BXZ(小西化学公司制)、双酚F型苯并噁嗪BF-BXZ(小西化学公司制)、双酚S型苯并噁嗪BS-BXZ(小西化学公司制)等。

[0325] 本实施方式的树脂组合物在不损害本发明的效果的范围内优选包含苯并噁嗪化合物。本实施方式的树脂组合物包含苯并噁嗪化合物时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.1质量份以上,优选为50质量份以下。

[0326] 本实施方式中的树脂组合物可仅包含1种苯并噁嗪化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0327] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不包含苯并噁嗪化合物的构成。实质上不包含是指苯并噁嗪化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份小于0.1质量份。

[0328] 本实施方式的树脂组合物包含热固性化合物(C)的情况下,其含量(总量)相对于树脂固体成分100质量份优选为3质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,再进一步优选为25质量份以上,又再进一步优选为30质量份以上。通过设定为前述下限值以上,存在耐热性、镀层密合性、低热膨胀性等更为改善的倾向。另外,前述热固性化合物(C)的含量的上限值相对于树脂固体成分100质量份优选为95质量份以下,更优选为85质量份以下,进一步优选为75质量份以下,更进一步优选为65质量份以下,再进一步优选为50质量份以下。通过设定为前述上限值以下,存在低介电特性、低吸水性更为改善的倾向。

[0329] 本实施方式的树脂组合物可仅包含1种热固性化合物(C),也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0330] <填充材料(D)>

[0331] 本实施方式的树脂组合物优选包含填充材料(D)。通过包含填充材料(D),可使树脂组合物、其固化物的介电特性(低介电常数性、低介电损耗角正切性等)、耐燃性、低热膨胀性等物性更为改善。

[0332] 另外,在本实施方式中使用的填充材料(D)更优选低介电特性优异。例如在本实施方式使用的填充材料(D)按照空腔谐振器扰动法所测定的相对介电常数(Dk)优选为8.0以下,更优选为6.0以下,进一步优选为4.0以下。另外,前述相对介电常数的下限值例如为2.0

以上是实际的。另外,在本实施方式使用的填充材料(D)按照空腔谐振器扰动法所测定的介电损耗角正切(Df)优选为0.05以下,更优选为0.01以下。另外,前述介电损耗角正切的下限值例如为0.0001以上是实际的。

[0333] 作为在本实施方式中使用的填充材料(D),其种类并无特别限定,可适宜地使用在该技术领域一般会使用的填充材料。具体而言,可列举天然二氧化硅、熔融二氧化硅、合成二氧化硅、无定形二氧化硅、AEROSIL、中空二氧化硅等二氧化硅类;氧化铝、白碳、钛白、氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化锆等金属氧化物;硼酸锌、锡酸锌、镁橄榄石、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙等复合氧化物;氮化硼、聚集氮化硼、氮化硅、氮化铝等氮化物;氢氧化铝、氢氧化铝加热处理品(将氢氧化铝进行加热处理,减少结晶水的一部分而得的物质)、勃姆石、氢氧化镁等金属氢氧化物(包括水合物);氧化钼、钼酸锌等钼化合物;硫酸钡、粘土、高岭土、滑石、煅烧粘土、煅烧高岭土、煅烧滑石、云母、E-玻璃、A-玻璃、NE-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、M-玻璃G20、玻璃短纤维(包括E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等玻璃微粉末类)、中空玻璃、球状玻璃等无机系填充材料;以及苯乙烯型、丁二烯型、丙烯酸类型等的橡胶粉末、核-壳型橡胶粉末、有机硅树脂粉末、有机硅橡胶粉末、有机硅复合粉末等有机系填充材料等。

[0334] 本实施方式中,优选无机填充材料,更优选包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶、及钛酸钙组成的组中的1种以上,从低介电特性的观点出发,更优选包含选自由二氧化硅、及氢氧化铝组成的组中的1种以上,进一步优选包含二氧化硅。通过使用这些无机填充材料,树脂组合物的固化物的耐热性、介电特性、热膨胀特性、尺寸稳定性、阻燃性等特性会更为改善。

[0335] 本实施方式的树脂组合物中的填充材料(D)的含量可根据所期望的特性而适当地设定,并无特别限定,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为40质量份以上,更进一步优选为60质量份以上,再进一步优选为80质量份以上。通过设定为前述下限值以上,存在低热膨胀性、低介电损耗角正切性更为改善的倾向。另外,填充材料(D)的含量的上限值相对于树脂固体成分100质量份优选为500质量份以下,更优选为300质量份以下,进一步优选为200质量份以下,更进一步优选为150质量份以下,再进一步优选为120质量份以下。通过设定为前述上限值以下,存在成型性更为改善的倾向。

[0336] 本实施方式的树脂组合物中,作为优选的实施方式的一例,可例示填充材料(D)的含量为除去了溶剂的成分的30质量%~80质量%的方式。

[0337] 本实施方式的树脂组合物可仅包含1种填充材料(D),也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0338] 本实施方式的树脂组合物中,在使用填充材料(D)、尤其是使用无机填充材料的情况下,可以还包含硅烷偶联剂。通过包含硅烷偶联剂,存在填充材料(D)的分散性、树脂成分与填充材料(D)及后述基材的粘接强度更为改善的倾向。

[0339] 作为硅烷偶联剂,并无特别限定,可列举通常在无机物的表面处理中会使用的硅烷偶联剂,可列举氨基硅烷系化合物(例如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等)、环氧硅烷系化合物(例如 γ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷等)、乙烯基硅烷系化合物(例如乙烯基三甲氧基硅烷等)、苯乙烯基硅烷系化合物、丙烯酸

类硅烷系化合物(例如 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、阳离子硅烷系化合物(例如N- β -(N-乙烯基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等)、苯基硅烷系化合物等。硅烷偶联剂单独使用1种,或将2种以上组合使用。

[0340] 硅烷偶联剂的含量并无特别限定,相对于树脂固体成分100质量份可以为0.1~5.0质量份。

[0341] <弹性体>

[0342] 本实施方式的树脂组合物可以包含弹性体。

[0343] 本实施方式中,作为弹性体,并无特别限定,可列举选自由聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯丁二烯、丁基橡胶、乙丙橡胶、苯乙烯丁二烯乙烯、苯乙烯丁二烯苯乙烯、苯乙烯异戊二烯苯乙烯、苯乙烯乙烯丁烯苯乙烯、苯乙烯丙烯苯乙烯、苯乙烯乙烯丙烯苯乙烯、氟橡胶、有机硅橡胶、它们的氢化合物、它们的烷基化合物、以及它们的共聚物组成的组中的至少1种。

[0344] 另外,可以为热塑性弹性体,也可以为热固性弹性体,但优选为热塑性弹性体。

[0345] 本实施方式使用的弹性体的数均分子量优选为5万以上。通过使数均分子量为5万以上,存在获得的固化物的低介电特性更优异的倾向。前述数均分子量优选为6万以上,更优选为7万以上,进一步优选为8万以上。前述热弹性体的数均分子量的上限优选为40万以下,更优选为35万以下,进一步优选为30万以下。通过设定为前述上限值以下,存在弹性体成分在树脂组合物中的溶解性改善的倾向。

[0346] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的弹性体时,它们的混合物的数均分子量优选满足上述范围。

[0347] 本实施方式中,弹性体优选包含苯乙烯单体单元、及共轭二烯单体单元的热塑性弹性体(以下称作“热塑性弹性体(E)”)。通过使用此种热塑性弹性体(E),获得的固化物的低介电特性更优异。

[0348] 热塑性弹性体(E)包含苯乙烯单体单元。通过包含苯乙烯单体单元,热塑性弹性体(E)在树脂组合物中的溶解性提高。作为苯乙烯单体,可例示苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯(乙烯基苯乙烯)、N,N-二甲基-对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯等,其中,从获得性及生产率的观点出发,优选选自由苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、及对甲基苯乙烯组成的组中的1种以上。其中,特别优选苯乙烯。

[0349] 热塑性弹性体(E)中的苯乙烯单体单元的含量优选为全部单体单元的10~50质量%的范围,更优选为13~45质量%的范围,进一步优选为15~40质量%的范围。若苯乙烯单体单元的含量为50质量%以下,则与基材等的密合性、粘合性会变更良好。另外,若为10质量%以上,存在抑制粘合过强,不易产生残胶、停留痕,粘合面之间的易剥离性变良好的倾向,因此优选。

[0350] 热塑性弹性体(E)可仅包含1种苯乙烯单体单元,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0351] 需要说明的是,热塑性弹性体(E)中的苯乙烯单体单元的含量的测定方法可参照国际公开第2017/126469号的记载,其内容并入本说明书中。关于后述的共轭二烯单体单元等也同样。

[0352] 热塑性弹性体(E)包含共轭二烯单体单元。通过包含共轭二烯单体单元,热塑性弹

性体 (E) 在树脂组合物中的溶解性会提高。作为共轭二烯单体,只要是具有1对共轭双键的二烯烃就并无特别限定。共轭二烯单体例如可列举1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、金合欢烯,优选为1,3-丁二烯、和/或异戊二烯,更优选为1,3-丁二烯。

[0353] 热塑性弹性体 (E) 可仅包含1种共轭二烯单体单元,也可以包含2种以上。

[0354] 热塑性弹性体 (E) 中,苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率优选为苯乙烯单体单元/共轭二烯单体单元=5/95~80/20的范围,更优选为7/93~77/23的范围,进一步优选为10/90~70/30的范围。前述苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率若为5/95~80/20的范围,可抑制粘合过强并维持高粘合力。粘合面之间的易剥离性会变良好。

[0355] 热塑性弹性体 (E) 中,热塑性弹性体的共轭二烯键的全部可以被氢化,也可以一部分被氢化,也可以未被氢化。

[0356] 热塑性弹性体 (E) 除了苯乙烯单体单元及共轭二烯单体单元以外,还可以包含其他单体单元,也可以不包含其他单体单元。作为其他单体单元,可列举苯乙烯单体单元以外的芳香族乙烯基化合物单元等。

[0357] 热塑性弹性体 (E) 中,优选苯乙烯单体单元及共轭二烯单体单元的合计为全部单体单元的90质量%以上,更优选为95质量%以上,进一步优选为97质量%以上,更进一步优选为99质量%以上。

[0358] 热塑性弹性体 (E) 可分别仅包含1种苯乙烯单体单元及共轭二烯单体单元,也可以包含2种以上。在包含2种以上的情况下,合计量优选为上述范围。

[0359] 热塑性弹性体 (E) 可以为嵌段聚合物,也可以为无规聚合物。另外,可以为共轭二烯单体单元被氢化的氢化弹性体,可以为未被氢化的未氢化弹性体,也可以为部分被氢化的部分氢化弹性体。

[0360] 本实施方式的一个实施方式中,热塑性弹性体 (E) 为氢化弹性体。在此,氢化弹性体是指例如热塑性弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键被氢化的弹性体,除了氢化率 (Hydrogenation rate) 为100%的弹性体以外,也包含80%以上的弹性体。氢化弹性体中的氢化率优选为85%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。本实施方式中,氢化率由¹H-NMR谱测定的测定结果所算出。

[0361] 本实施方式的一个实施方式中,热塑性弹性体 (E) 为未氢化弹性体。在此,未氢化弹性体是指包含弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键中被氢化的比例、即氢化率 (Hydrogenation rate) 为20%以下的弹性体。未氢化弹性体中的氢化率优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下。

[0362] 另一方面,部分氢化弹性体是指热塑性弹性体中的基于共轭二烯单体单元的双键的一部分被氢化的弹性体,通常,是指氢化率 (Hydrogenation rate) 小于80%且大于20%。

[0363] 作为在本实施方式中使用的热塑性弹性体 (E) 的市售品,可列举可乐丽株式会社制的SEPTON(注册商标)2104,旭化成株式会社制的S.O.E.(注册商标)S1606、S1613、S1609、S1605,JSR株式会社制的DYNARON(注册商标)9901P、TR2250等。

[0364] 本实施方式的树脂组合物包含弹性体(优选为热塑性弹性体 (E))时,其含量相对于树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质

量份以上,更进一步优选为15质量份以上,再进一步优选为20质量份以上。通过设为前述下限值以上,存在低介电特性更为改善的倾向。另外,前述弹性体的含量的上限值相对于树脂固体成分100质量份优选为45质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,更进一步优选为32质量份以下,再进一步优选为28质量份以下。通过设定为前述上限值以下,存在耐热性更为改善的倾向。

[0365] 本实施方式的树脂组合物可仅包含1种弹性体,也可以包含2种以上。包含2种以上时,优选合计量为上述范围。

[0366] <活性酯化合物>

[0367] 本实施方式的树脂组合物可以包含活性酯化合物。

[0368] 作为活性酯化合物,并无特别限定,可列举1分子中具有2个以上(优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4,更进一步优选为2或3,再进一步优选为2)的活性酯基的化合物。

[0369] 活性酯化合物可以为直链或分支或环状的化合物。其中,从使获得的固化物的耐热性更为改善的观点出发,优选通过使羧酸化合物和/或硫代羧酸化合物、与羟基化合物和/或硫醇化合物进行反应而得的活性酯化合物,更优选通过使羧酸化合物与选自自由苯酚化合物、萘酚化合物、及硫醇化合物组成的组中的1种以上化合物进行反应而得的活性酯化合物,进一步优选通过使羧酸化合物与具有酚性羟基的芳香族化合物进行反应而得的1分子中具有2个以上的活性酯基的芳香族化合物,特别优选通过使1分子中具有2个以上的羧酸的化合物、与具有酚性羟基的芳香族化合物进行反应而得的1分子中具有2个以上的活性酯基的芳香族化合物。

[0370] 作为上述羧酸化合物,可列举选自自由苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、及均苯四甲酸组成的组中的1种以上,其中,从使获得的固化物的耐热性更为改善的观点出发,优选为选自自由琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、及对苯二甲酸组成的组中的1种以上,更优选为选自自由间苯二甲酸及对苯二甲酸组成的组中的1种以上。

[0371] 作为上述硫代羧酸化合物,可列举选自硫代乙酸及硫代苯甲酸中的1种以上。

[0372] 作为上述苯酚化合物或萘酚化合物,可列举选自自由对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚酞、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯基二苯酚、及苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上,从使获得的固化物的耐热性及溶剂溶解性更为改善的观点出发,优选为双酚A、双酚F、双酚S、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯基二苯酚、苯酚酚醛清漆,更优选为选自自由邻苯二酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、间苯三酚、苯三酚、二环戊二烯基二苯酚、及苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上,进一步优选为选自自由1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、二环戊二烯基二苯酚、及苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上,特别优选为选自自由二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、二环

戊二烯基二苯酚、及苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上(优选为选自由二环戊二烯基二苯酚及苯酚酚醛清漆组成的组中的1种以上,更优选为二环戊二烯基二苯酚)。

[0373] 作为上述硫醇化合物,可列举选自由苯二硫醇及三嗪二硫醇组成的组中的1种以上。

[0374] 另外,从使与环氧化合物的相容性更为改善的观点出发,活性酯化合物优选为1分子中具有2个以上的羧酸且包含脂肪族链的化合物,从使耐热性更为改善的观点出发,优选为具有芳香环的化合物。作为更具体的活性酯化合物,可列举日本特开2004-277460号公报中记载的活性酯化合物。

[0375] 活性酯化合物也可以使用市售品,也可以通过公知的方法进行制备。作为市售品,可列举包含二环戊二烯基二苯酚结构的化合物(例如EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T(皆为DIC公司制)等)、苯酚酚醛清漆的乙酰基化物(例如DC808(三菱化学公司制)、及苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物(例如YLH1026、YLH1030、YLH1048(皆为三菱化学公司制)),从使清漆的保存稳定性、以及将树脂组合物固化时(固化物)的低热膨胀性更为改善的观点出发,优选为EXB9460S。

[0376] 活性酯化合物可通过公知的方法制备,例如可通过羧酸化合物与羟基化合物的缩合反应来获得。作为具体例,可列举使(a)羧酸化合物或其卤化物、(b)羟基化合物、(c)芳香族单羟基化合物以相对于(a)的羧基或酰卤基1摩尔、(b)的酚性羟基为0.05~0.75摩尔、(c)0.25~0.95摩尔的比例进行反应的方法。

[0377] 在不损害本发明的效果的范围内优选包含活性酯化合物。本实施方式的树脂组合物包含活性酯化合物时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为1质量份以上,另外,优选为90质量份以下。

[0378] 本实施方式中的树脂组合物可仅包含1种活性酯化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0379] 另外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不包含活性酯化合物的构成。实质上不包含是指活性酯化合物的含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份小于1质量份,优选小于0.1质量份,进一步优选小于0.01质量份。

[0380] <阻燃剂>

[0381] 本实施方式的树脂组合物可以包含阻燃剂。作为阻燃剂,可例示磷系阻燃剂、卤素系阻燃剂、无机系阻燃剂及有机硅系阻燃剂,优选为磷系阻燃剂。

[0382] 作为阻燃剂,可以使用公知的阻燃剂,可列举例如溴化环氧树脂、溴化聚碳酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙烯、溴化邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、(甲基)丙烯酸五溴苄酯、五溴甲苯、三溴苯酚、六溴苯、十溴二苯醚、双-1,2-五溴苯基乙烷、氯化聚苯乙烯、氯化石蜡等卤素系阻燃剂;红磷、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸三烷基酯、磷酸二烷基酯、磷酸三(氯乙基)酯、磷腈、1,3-亚苯基磷酸双(2,6-二(二甲苯基))酯、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等磷系阻燃剂;氢氧化铝、氢氧化镁、部分勃姆石、勃姆石、硼酸锌、三氧化铋等无机系阻燃剂;有机硅橡胶、有机硅树脂等有机硅系阻燃剂。

[0383] 本实施方式中,这些化合物中,1,3-亚苯基磷酸双(2,6-二(二甲苯基))酯不会损害低介电特性,因此优选。

[0384] 本实施方式的树脂组合物包含阻燃剂时,其含量相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上。另外,前述阻燃剂的含量的下限值优选为25质量份以下,更优选为20质量份以下。

[0385] 阻燃剂可单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上时,合计量为上述范围。

[0386] <分散剂>

[0387] 本实施方式的树脂组合物也可以包含分散剂。作为分散剂,可适宜地使用通常会用于涂料用途的分散剂,其种类并无特别限定。分散剂优选使用共聚物基体的湿润分散剂,作为具体例,可列举BYK Japan株式会社制的DISPERBYK(注册商标)-110、111、161、180、2009、2152、2155, BYK(注册商标)-W996、W9010、W903、W940等。

[0388] 在本实施方式的树脂组合物包含分散剂时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为0.01质量份以上,更优选为0.1质量份以上,也可以为0.3质量份以上。另外,前述分散剂的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0389] 分散剂可单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上时,合计量为上述范围。

[0390] <固化促进剂>

[0391] 本实施方式的树脂组合物可以还包含固化促进剂。作为固化促进剂,并无特别限定,可列举2-乙基-4-甲基咪唑、三苯基咪唑等咪唑类;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化对氯苯甲酰、二-过氧化邻苯二甲酸二叔丁酯等有机过氧化物;偶氮二异丁腈等偶氮化合物;N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、2-N-乙基苯氨基乙醇、三正丁胺、吡啶、喹啉、N-甲基吗啉、三乙醇胺、三乙二胺、四甲基丁烷二胺、N-甲基哌啶等叔胺类;苯酚、二甲苯酚、甲酚、间苯二酚、邻苯二酚等苯酚类;环烷酸铅、硬脂酸铅、环烷酸锌、辛酸锌、辛酸锰、油酸锡、马来酸二丁基锡、环烷酸锰、环烷酸钴、乙酰丙酮铁等有机金属盐;将这些有机金属盐溶解于苯酚、双酚等含羟基的化合物中而得到的物质;氯化锡、氯化锌、氯化铝等无机金属盐;二辛基氧化锡、其他烷基锡、烷基氧化锡等有机锡化合物等。

[0392] 优选的固化促进剂为咪唑类及有机金属盐,更优选组合使用咪唑类及有机金属盐这两者。

[0393] 本实施方式的树脂组合物可设为实质上不包含有机过氧化物(例如分子量30~500的有机过氧化物)的构成。实质上不包含是指相对于本实施方式的树脂组合物中含有的树脂固体成分100质量份小于0.1质量份,优选为0.01质量份以下。通过设定为此种范围,可获得各种性能更优异的固化物。

[0394] 本实施方式的树脂组合物可设定为实质上不包含偶氮化合物(例如分子量为30~500的偶氮化合物)的构成。实质上不包含是指相对于本实施方式的树脂组合物所含的树脂固体成分100质量份小于0.1质量份,优选为0.01质量份以下。通过设定为此种范围,可获得各种性能更优异的固化物。

[0395] 本实施方式的树脂组合物包含固化促进剂时,其含量的下限值相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为0.005质量份以上,更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上。另外,前述固化促进剂的含量的上限值相对于树脂组合物中的树脂

固体成分100质量份优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为2质量份以下。

[0396] 固化促进剂可单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上时,合计量为上述范围。

[0397] <溶剂>

[0398] 本实施方式的树脂组合物可以含有溶剂,优选包含有机溶剂。含有溶剂时,本实施方式的树脂组合物为上述各种树脂固体成分中的至少一部分、优选全部在溶剂中溶解或相容的形态(溶液或清漆)。作为溶剂,只要是能将上述各种树脂固体成分中的至少一部分、优选全部溶解或相容的极性有机溶剂或非极性有机溶剂就无特别限定,作为极性有机溶剂,可列举酮类(例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)、溶纤剂类(例如丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等)、酯类(例如乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯等)、酰胺类(例如二甲氧基乙酰胺、二甲基甲酰胺类等),作为非极性有机溶剂,可列举芳香族烃(例如甲苯、二甲苯等)。

[0399] 溶剂可单独使用1种,或将2种以上组合使用。使用2种以上时,合计量为上述范围。

[0400] <其他成分>

[0401] 本实施方式的树脂组合物除了上述成分以外,也可以含有热塑性树脂及其低聚物等各种高分子化合物、各种添加剂。作为添加剂,可列举紫外线吸收剂、抗氧化剂、光聚合引发剂、荧光增白剂、光敏剂、染料、颜料、增稠剂、流动调节剂、润滑剂、消泡剂、流平剂、光泽剂、阻聚剂等。这些添加剂可单独使用1种,或将2种以上组合使用。

[0402] 本实施方式的树脂组合物也可以为实质上不包含聚合引发剂的构成。实质上不包含是指聚合引发剂的含量相对于本实施方式的树脂组合物所含的树脂固体成分100质量份小于0.1质量份,优选为0.01质量份以下。通过设定为此种范围,可获得各种性能更优异的固化物。

[0403] <用途>

[0404] 本实施方式的树脂组合物可作为固化物使用。具体而言,本实施方式的树脂组合物可适合地用作低相对介电常数材料和/或低介电损耗角正切材料、印刷电路板的绝缘层、半导体封装体用材料等、电子材料用树脂组合物。本实施方式的树脂组合物可适宜地用作预浸料、使用了预浸料的覆金属箔层叠板、树脂复合片、及印刷电路板用的材料。

[0405] 本实施方式的树脂组合物优选成型为厚度0.8mm的固化板时的相对介电常数(Dk)低。具体而言,按照空腔谐振器扰动法所测定的在10GHz的前述固化板的相对介电常数(Dk)优选为2.50以下,更优选为2.45以下。关于前述相对介电常数(Dk)的下限值,并无特别规定,例如为0.01以上是实际的。

[0406] 另外,本实施方式的树脂组合物优选成型为厚度0.8mm的固化板时的介电损耗角正切(Df)低。具体而言,按照空腔谐振器扰动法所测定的在10GHz的介电损耗角正切(Df)优选为0.0020以下,更优选为0.0018以下。关于前述介电损耗角正切(Df)的下限值,并无特别规定,例如为0.0001以上是实际的。

[0407] 上述固化板的相对介电常数(Dk)及介电损耗角正切(Df)更具体而言利用后述实施例中记载的方法进行测定。

[0408] 本实施方式的树脂组合物可以用作成为印刷电路板的绝缘层的预浸料、树脂复合

片等层状(旨在包含薄膜状、片状等)的材料,在制作该层状的材料时,其厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。作为厚度的上限值,优选为 $200\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $180\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,上述层状的材料厚度例如在使本实施方式的树脂组合物浸渗于玻璃布等中的情况下是指包括玻璃布在内的厚度。

[0409] 由本实施方式的树脂组合物所形成的材料可以用于进行曝光显影而形成图案的用途,也可以用于不进行曝光显影的用途。特别适于不进行曝光显影的用途。

[0410] <<预浸料>>

[0411] 本实施方式的预浸料由基材(预浸料基材)、及本实施方式的树脂组合物形成。本实施方式的预浸料例如可通过将本实施方式的树脂组合物应用(例如,浸渗和/或涂布)于基材后,利用加热(例如,以 $120\sim 220^{\circ}\text{C}$ 干燥 $2\sim 15$ 分钟的方法等)使其半固化而得到。此时,树脂组合物相对于基材的附着量,即相对于半固化后的预浸料的总量的、树脂组合物的量(包含填充材料(D))优选为 $20\sim 99$ 质量%的范围,更优选为 $20\sim 80$ 质量%的范围。

[0412] 作为基材,只要是用于各种印刷电路板材料的基材就无特别限制。作为基材的材质,例如可列举玻璃纤维(例如,E-玻璃、D-玻璃、L-玻璃、S-玻璃、T-玻璃、Q-玻璃、UN-玻璃、NE-玻璃、球状玻璃等)、玻璃以外的无机纤维(例如,石英等)、有机纤维(例如,聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯、液晶聚酯、聚四氟乙烯等)。基材的形态并无特别限制,可列举:织布、无纺布、粗纱、短玻璃丝毡、表面毡等。这些基材可单独使用,也可组合使用2种以上。这些基材中,从尺寸稳定性的观点来看,优选实施了超开纤处理、填缝处理的织布,从强度及低吸水性观点来看,基材优选为厚度 $200\mu\text{m}$ 以下、质量 $250\text{g}/\text{m}^2$ 以下的玻璃织布,从吸湿耐热性的观点来看,优选为利用环氧硅烷、氨基硅烷等硅烷偶联剂等实施了表面处理的玻璃织布。从电特性的观点来看,更优选为由L-玻璃、NE-玻璃、Q-玻璃等表现出低相对介电常数、低介电损耗角正切的玻璃纤维构成的低介电玻璃布。

[0413] 低相对介电常数性的基材例如可例示相对介电常数为 5.0 以下(优选为 $3.0\sim 4.9$)的基材。低介电损耗角正切性的基材例如可例示介电损耗角正切为 0.006 以下(优选为 $0.001\sim 0.005$)的基材。相对介电常数及介电损耗角正切为利用扰动法空腔共振器在 10GHz 下测得的值。

[0414] <<覆金属箔层叠板>>

[0415] 本实施方式的覆金属箔层叠板含有:由本实施方式的预浸料形成的至少1个层、及配置于由前述预浸料形成的层的单面或双面的金属箔。作为本实施方式的覆金属箔层叠板的制作方法,例如可列举配置至少1片(优选重叠2片以上)本实施方式的预浸料,在其单面或双面配置金属箔并进行层叠成型的方法。更详细而言,可通过在预浸料的单面或双面配置铜、铝等的金属箔并进行层叠成型来制作。预浸料的片数优选为 $1\sim 10$ 片,更优选为 $2\sim 10$ 片,进一步优选为 $2\sim 9$ 片。金属箔只要是用于印刷电路板用材料就无特别限制,例如可列举:压延铜箔、电解铜箔等铜箔。金属箔(优选为铜箔)的厚度并无特别限制,可以为约 $1.5\sim 70\mu\text{m}$ 。成型方法可列举将用于印刷电路板的层叠板成型时通常使用的方法,更详细而言可列举使用多级压制机、多级真空压制机、连续成型机、高压釜成型机等,以温度约 $180\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、加热时间约 $100\sim 300$ 分钟、表面压力约 $20\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件进行层叠成型的方法。此外,通过将本实施方式的预浸料、及另外制作的内层用电路板组合并层叠成型,也可制成多层板。作为多层板的制造方法,例如,在1片本实施方式的预浸料的双面配置约 $35\mu\text{m}$ 的铜箔,

以上述成型方法层叠成型后,形成内层电路,对于该电路实施黑化处理而形成内层电路板,然后,将该内层电路板与本实施方式的预浸料交替地各1片逐一配置,进一步在最外层配置铜箔,以上述条件,优选在真空下进行层叠成型,由此能够制作多层板。本实施方式的覆金属箔层叠板可以作为印刷电路板适宜地使用。

[0416] 如上所述,使用本实施方式的树脂组合物(包含特定成分的组合的树脂组合物)所得的电子材料用树脂组合物的固化物具有介电特性(低介电损耗角正切)、吸湿耐热性、以及耐裂纹性、固化物的外观、低热膨胀性优异的特性。

[0417] <<印刷电路板>>

[0418] 本实施方式的印刷电路板含有绝缘层、及配置在前述绝缘层的表面的导体层,前述绝缘层含有由本实施方式的树脂组合物形成的层及由本实施方式的预浸料形成的层中的至少一者。这样的印刷电路板可按照通常方法制造,其制造方法并无特别限制。以下,示出印刷电路板的制造方法的一例。首先,准备上述覆金属箔层叠板等覆金属箔层叠板。然后,针对覆金属箔层叠板的表面实施蚀刻处理并形成内层电路来制作内层基板。在该内层基板的内层电路表面,根据需要进行用于提高粘接强度的表面处理,然后在该内层电路表面重叠所需片数的上述预浸料,进一步在其外侧层叠外层电路用的金属箔,进行加热加压并使其成型为一体。以这样的方式制造在内层电路与外层电路用的金属箔之间形成有由基材及树脂组合物的固化物构成的绝缘层的多层层叠板。然后,针对该多层的层叠板实施冲孔、导通孔用的开孔加工后,在该孔的壁面形成使内层电路及外层电路用的金属箔导通的镀覆金属皮膜,进一步对外层电路用的金属箔实施蚀刻处理来形成外层电路,由此制造印刷电路板。

[0419] 在上述制造例中得到的印刷电路板为以下构成:具有绝缘层、及在该绝缘层的表面形成的导体层,且绝缘层含有上述本实施方式的树脂组合物和/或其固化物。即,由上述本实施方式的预浸料(例如,由基材及浸渗或涂布于该基材的本实施方式的树脂组合物形成的预浸料)、由上述本实施方式的覆金属箔层叠板的树脂组合物形成的层成为本实施方式的绝缘层。

[0420] 此外,本实施方式涉及含有前述印刷电路板的半导体装置。半导体装置的详情可参考日本特开2021-021027号公报的段落0200~0202的记载,且这些内容被并入至本说明书中。

[0421] <<树脂复合片>>

[0422] 本实施方式的树脂复合片含有支承体、及配置在前述支承体的表面的由本实施方式的树脂组合物形成的层。树脂复合片可作为积层用薄膜或干膜阻焊剂使用。作为树脂复合片的制造方法,并无特别限制,例如可列举将上述本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得的溶液涂布(涂覆)于支承体并进行干燥而得到树脂复合片的方法。

[0423] 作为此处使用的支承体,例如可列举聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、乙烯四氟乙烯共聚物薄膜、以及在这些薄膜的表面涂布脱膜剂而得的脱模薄膜、聚酰亚胺薄膜等有机系薄膜基材、铜箔、铝箔等导体箔、玻璃板、SUS(Steel Use Stainless(钢用不锈钢))板、FRP(Fiber-Reinforced Plastics(纤维强化塑料))等板状的支承体,并无特别限制。

[0424] 作为涂布方法(涂覆方法),例如可列举:使用棒涂机、模涂机、刮刀、Baker涂膜器

等将使本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得的溶液涂布在支承体上的方法。此外,也可以在干燥后,将支承体从层叠支承体及树脂组合物而得的树脂复合片剥离或进行蚀刻,由此制成单层片。需要说明的是,也可以通过将上述本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得的溶液供给至具有片状模腔的模具内,并进行干燥等而成型为片状,由此不使用支承体地得到单层片。

[0425] 需要说明的是,制作本实施方式的单层片或树脂复合片时,去除溶剂时的干燥条件并无特别限制,由于若为低温则树脂组合物中容易残留溶剂,若为高温则树脂组合物的固化会进展,因此,优选在20℃~200℃的温度进行1~90分钟。此外,单层片或树脂复合片可在仅将溶剂干燥后的未固化的状态下使用,也可以根据需要使用使其成为半固化(B阶化)的状态来使用。此外,本实施方式的单层片或树脂复合片中的树脂层的厚度可以根据涂布(涂覆)中使用的本实施方式的树脂组合物的溶液的浓度及涂布厚度来进行调整,并无特别限制,由于一般而言若涂布厚度变厚则在干燥时溶剂容易残留,因此优选为0.1~500μm。

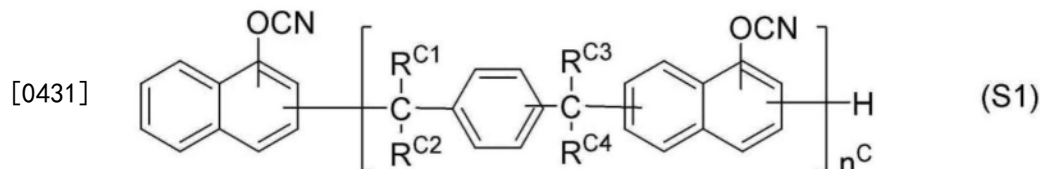
[0426] 实施例

[0427] 以下列举实施例对本发明更具体地说明。以下实施例中所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等只要不背离本发明的宗旨,则可适当地进行变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。

[0428] 在实施例中使用的测定设备等因停止生产等而难以获得时,可以使用其他具有同等性能的设备来进行测定。

[0429] <合成例1萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(SNCN)的合成>

[0430] 将α-萘酚芳烷基树脂(SN495V、OH基当量:236g/eq.、新日铁化学株式会社制:包含萘酚芳烷基的重复单元数为1~5的树脂。)0.47摩尔(OH基换算)溶解于氯仿500mL中,并在此溶液中添加0.7摩尔三乙胺,制作溶液1。一边将温度保持在-10℃,一边在已投入至反应器内的0.93摩尔的氯化氰的氯仿溶液300g中耗时1.5小时滴加溶液1,滴加结束后,搅拌30分钟。然后,进一步在反应器内滴加0.1摩尔的三乙胺及氯仿30g的混合溶液,搅拌30分钟使反应结束。将副生成的三乙胺的盐酸盐从反应液过滤后,将获得的滤液用0.1N盐酸500mL洗涤后,重复4次利用500mL水的洗涤。通过硫酸钠将其进行干燥后,在75℃蒸发,再在90℃下进行减压脱气,由此获得褐色固体的式(S1)表示的萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(式中的R^{C1}~R^{C4}皆为氢原子,且n^c为1~5的混合物)。将获得的萘酚芳烷基型氰酸酯化合物通过红外吸收光谱进行分析后,在2264cm⁻¹附近确认到氰酸酯基的吸收。



[0432] <合成例2改性聚苯醚化合物的合成>

[0433] <<2官能亚苯基醚低聚物的合成>>

[0434] 在附有搅拌装置、温度计、空气导入管、及挡板的12L的纵长反应器中投入CuBr₂ 9.36g (42.1mmol)、N,N'-二叔丁基乙二胺1.81g (10.5mmol)、正丁基二甲胺67.77g (671.0mmol)、以及甲苯2,600g,在反应温度40℃下进行搅拌,将预先溶解于2,300g的甲醇中的2,2',3,3',5,5'-六甲基-(1,1'-联苯酚)-4,4'-二醇129.32g (0.48mol)、2,6-二甲基

苯酚878.4g (7.2mol)、N,N'-二-叔丁基乙二胺1.22g (7.2mmol)、及正丁基二甲胺26.35g (260.9mmol)的混合溶液一边耗时230分钟滴加并进行搅拌,一边以5.2L/分的流速将混合氮气及空气并调整为氧浓度8体积%的混合气体进行鼓泡。滴加结束后,添加溶解了乙二胺四乙酸四钠48.06g (126.4mmol)的水1,500g,使反应停止。将水层及有机层分液,将有机层用1N的盐酸水溶液清洗,再以纯水清洗。将获得的溶液用蒸发器浓缩至50质量%,获得1981g的2官能性亚苯基醚低聚物体(树脂“A”)的甲苯溶液。树脂“A”的基于GPC法所得的聚苯乙烯换算的数均分子量为1975,基于GPC法所得的聚苯乙烯换算的重均分子量为3514,羟基当量为990。

[0435] <<改性聚苯醚化合物的合成>>

[0436] 在具备搅拌装置、温度计、及回流管的反应器中投入树脂“A”的甲苯溶液833.4g、乙烯基苄基氯(AGC SEIMI CHEMICAL公司制,“CMS-P”)76.7g、二氯甲烷1,600g、苄基二甲胺6.2g、纯水199.5g、30.5质量%的NaOH水溶液83.6g,在反应温度40℃下进行搅拌。搅拌24小时后,将有机层用1N的盐酸水溶液清洗,再以纯水清洗。将获得的溶液用蒸发器浓缩,并滴加至甲醇中进行固体化,通过过滤将固体回收,再进行真空干燥,获得改性聚苯醚化合物450.1g。改性聚苯醚化合物的基于GPC法所得的聚苯乙烯换算的数均分子量为2250,基于GPC法所得的聚苯乙烯换算的重均分子量为3920,乙烯基当量为1189g/乙烯基。

[0437] <<重均分子量及数均分子量的测定>>

[0438] 上述重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定。使用送液泵(岛津制作所公司制,LC-20AD)、差示折射率检测器(岛津制作所公司制,RID-10A)、GPC柱(昭和电工公司制,GPC KF-801、802、803、804),溶剂使用四氢呋喃,以流量1.0ml/min、柱温度40℃,使用利用单分散聚苯乙烯所得的标准曲线来进行。

[0439] <合成例3具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va)的合成>

[0440] 将二乙烯基苯2.25摩尔(292.9g)、乙基乙烯基苯1.32摩尔(172.0g)、苯乙烯11.43摩尔(1190.3g)、乙酸正丙酯15.0摩尔(1532.0g)投入反应器内,并在70℃下添加600毫摩尔的三氟化硼的二乙醚络合物,反应4小时。用碳酸氢钠水溶液使反应停止后,用纯水将油层清洗3次,并在60℃下进行减压脱挥,回收具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va)。称量获得的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va),确认获得860.8g的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va)。

[0441] 获得的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va)的数均分子量Mn为2,060、重均分子量Mw为30,700、单分散度Mw/Mn为14.9。通过进行¹³C-NMR及¹H-NMR分析,观察具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va)中来自用作原料的各单体单元的共振线。基于NMR测定结果、及GC分析结果,如下算出具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va)中的各单体单元(来自各原料的结构单元)的比例。

[0442] 源自二乙烯基苯的结构单元:20.9摩尔%(24.3质量%)

[0443] 源自乙基乙烯基苯的结构单元:9.1摩尔%(10.7质量%)

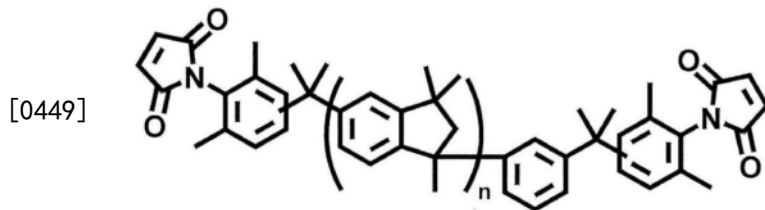
[0444] 源自苯乙烯的结构单元:70.0摩尔%(65.0质量%)

[0445] 另外,具有源自二乙烯基苯的残留乙烯基的结构单元为16.7摩尔%(18.5质量%)。

[0446] 实施例1

[0447] 将结构表示如下的马来酰亚胺化合物 (ma) (DIC公司制, “NE-X-9470S”、式 (M1) 表示的化合物) 30质量份、马来酰亚胺化合物 (日本化药株式会社制, MIR-3000-70MT、相当于式 (M3) 表示的化合物) 1质量份、氰酸酯化合物 (在合成例1中获得的萘酚芳烷基型氰酸酯化合物 (SNCN)) 1质量份、在上述合成例2中获得的改性聚苯醚化合物15质量份、磷系阻燃剂 (PX-200、大八化学工业株式会社) 15质量份、未氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (SBS、TR2250、Mn115000、JSR株式会社制) 25质量份、在合成例3中获得的具有式 (V) 表示的结构单元的聚合物 (va) 10质量份、4-甲基苯乙烯 (沸点175°C) 3质量份、辛酸锰0.005质量份、TPIZ (2,4,5-三苯基咪唑、催化剂) 0.6质量份、以及咪唑催化剂 (四国化成公司制, 2E4MZ (商品名)) (催化剂) 0.25质量份, 用甲乙酮溶解并混合, 获得清漆。需要说明的是, 上述各添加量表示固体成分量。

[0448] 马来酰亚胺化合物 (ma)



[0450] n 为1~20的整数。

[0451] <厚度0.8mm的固化板的试验片的制造>

[0452] 通过从获得的清漆将溶剂蒸发馏去以获得混合树脂粉末。将混合树脂粉末填充于边长100mm、厚度0.8mm的模具中, 在两面配置12 μ m铜箔 (3EC-M2S-VLP、三井金属矿业株式会社制), 在压力30kg/cm²、温度220°C下进行120分钟真空压制, 得到边长100mm、厚度0.8mm的固化板。

[0453] 使用获得的固化板, 进行相对介电常数 (Dk)、介电损耗角正切 (Df)、及吸湿耐热性的评价。将评价结果显示于表1中。

[0454] <测定方法及评价方法>

[0455] (1) 相对介电常数 (Dk) 及介电损耗角正切 (Df)

[0456] 将前述固化板的铜箔通过蚀刻除去, 并在120°C下干燥60分钟后, 使用扰动法空腔共振器, 测定在10GHz下的干燥后的相对介电常数 (Dk) 及介电损耗角正切 (Df)。测定温度设为23°C。

[0457] 扰动法空腔共振器使用Agilent Technologies公司制的Agilent8722ES。

[0458] 相对介电常数 (Dk)

[0459] A: 2.45以下

[0460] B: 超过2.45且为2.50以下

[0461] C: 超过2.50

[0462] 介电损耗角正切 (Df)

[0463] A: 0.0018以下

[0464] B: 超过0.0018且为0.0020以下

[0465] C: 超过0.0020

[0466] (2) 吸湿耐热性

[0467] 将前述固化板切断成50mm×50mm(小型化),并通过蚀刻除去单面侧的全部铜箔,而在另一面侧通过蚀刻除去一半的面的铜箔,获得吸湿耐热性测定用试样。将获得的试样在120℃下进行60分钟干燥后,使用压力锅试验机,在121℃、2大气压的饱和水蒸气存在下静置5小时,再在260℃的焊料槽中浸渗(dip)30秒,以目视观察有无外观变化的异常。压力锅试验机使用平山制作所公司制的PC-3型。各测定分别对3片进行试验,该3片中,外观异常为0片时评价为“A”,发现外观异常有1~2片时评价为“B”,发现外观异常有3片时评价为“C”。外观的观察由5位专家进行,由多数表决决定。

[0468] 实施例2

[0469] 将实施例1中的4-甲基苯乙烯变更为等量的乙烯基三甲氧基硅烷(KBM-1003、信越化学工业公司制,沸点123℃),除此之外,同样地进行。

[0470] 实施例3

[0471] 将实施例1中的在合成例3获得的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va)的含量变更为20质量份,并将马来酰亚胺化合物(ma)(DIC公司制,“NE-X-9470S”、式(M1)表示的化合物)的含量变更为20质量份,除此之外,同样地进行。

[0472] 比较例1

[0473] 在实施例1中不配混4-甲基苯乙烯,并将马来酰亚胺化合物(日本化药株式会社制,MIR-3000-70MT、相当于式(M3)表示的化合物)的含量变更为4质量份,除此之外,同样地进行。

[0474] 比较例2

[0475] 将比较例1中的在合成例3获得的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va)的含量变更为20质量份,并将马来酰亚胺化合物(ma)(DIC公司制,“NE-X-9470S”、式(M1)表示的化合物)的含量变更为20质量份,除此之外,同样地进行。

[0476] 比较例3

[0477] 在比较例1中,不配混在合成例3获得的具有式(V)表示的结构单元的聚合物(va),并将在合成例2获得的改性聚苯醚化合物的含量变更为25质量份,除此之外,同样地进行。

[0478] 比较例4

[0479] 在实施例1中不配混4-甲基苯乙烯,并配混3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Silicones制,“KBM-403”)3质量份,除此之外,同样地进行。

[0480] [表1]

[0481]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
Dk 10GHz [-]	A	A	A	B	A	C	A
Df 10GHz [-]	B	B	A	B	A	C	B
吸湿耐热性	A	A	A	C	C	A	C