



(10) 授权公告号 CN 115003716 B

(45) 授权公告日 2025. 04. 11

(21) 申请号 202180009886.4

(22) 申请日 2021.01.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115003716 A

(43) 申请公布日 2022.09.02

(30) 优先权数据

2020-010181 2020.01.24 JP

2020-011977 2020.01.28 JP

2020-029923 2020.02.25 JP

2020-029924 2020.02.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.07.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/001889 2021.01.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/149733 JA 2021.07.29

(73) 专利权人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京

专利权人 MGC电子科技有限公司

(72) 发明人 平野俊介 加藤禎启 伊藤环

信国豪志 杉本宪明 久保孝史

古贺将太 上野至孝

(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

(51) Int. Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

C08G 61/02 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

C08G 73/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件

W0 2019230945 A1, 2019.12.05

W0 2020004211 A1, 2020.01.02

审查员 孔艳月

权利要求书2页 说明书36页

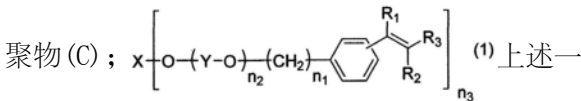
(54) 发明名称

树脂组合物、树脂片材、预浸体及印刷电路板

(57) 摘要

本发明提供一种可得到优异的低介电常数性、低介电损耗角正切性、可挠性、剥离强度的树脂组合物、树脂片材、预浸体及印刷电路板。本发明的树脂组合物,其特征是含有:相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A)、下述一般式(1)所示的数均分子量为1000以上且7000以下的聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共

整数, n_3 表示1~4的整数。

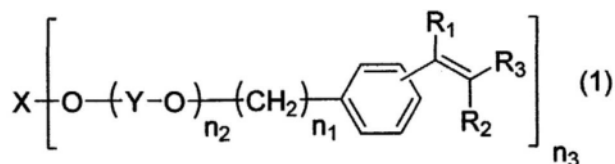


般式(1)中,X表示芳基,-(Y-O) n_2 -表示聚苯醚部分, R_1 、 R_2 、 R_3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_2 表示1~100的整数, n_1 表示1~6的

1. 一种树脂组合物,其特征是含有:

主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A)、下述一般式(1)所示的数均分子量为1000以上且7000以下的聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C);

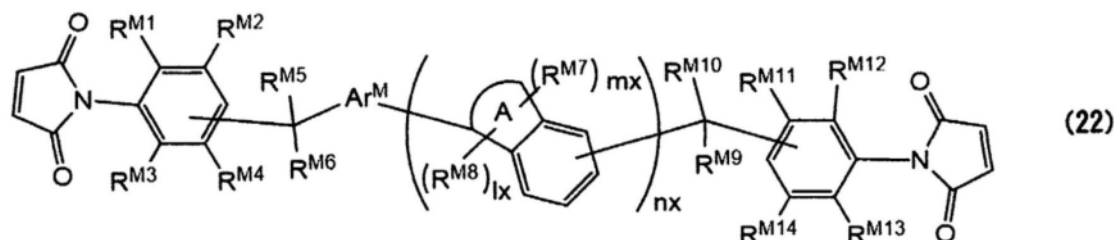
[化1]



上述一般式(1)中,X表示芳基,-(Y-O)_{n₂}-表示聚苯醚部分,R₁、R₂和R₃各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,n₂表示1~100的整数,n₁表示1~6的整数,n₃表示1~4的整数,

所述马来酰亚胺化合物(A)选自由下述一般式(22)所示的化合物组成的群的至少一种以上,并且包含下述一般式(22)的n_x为0的化合物以外的至少一种,

[化3]



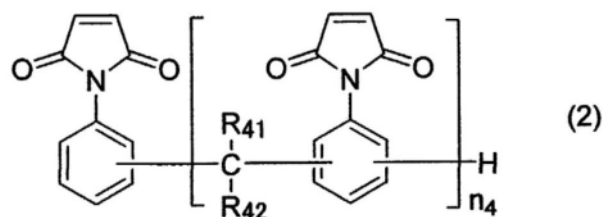
上述一般式(22)中,R^{M1}、R^{M2}、R^{M3}和R^{M4}各自独立地表示氢原子或有机基;R^{M5}及R^{M6}各自独立地表示氢原子或烷基;Ar^M表示二价的芳香族基;A为4~6元环的脂环基;R^{M7}及R^{M8}各自独立地为烷基;mx为1或2,1x为0或1;R^{M9}及R^{M10}各自独立地表示氢原子或烷基;R^{M11}、R^{M12}、R^{M13}及R^{M14}各自独立地表示氢原子或有机基;n_x表示0以上且20以下的整数。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,该具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C),是含有选自苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化异戊二烯共聚物及苯乙烯-氢化(异戊二烯/丁二烯)共聚物所组成的群中的至少一种以上。

3. 如权利要求1所述的树脂组合物,其中,进一步含有除该马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(D)。

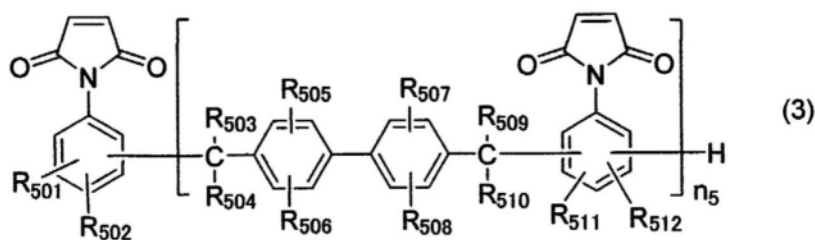
4. 如权利要求3所述的树脂组合物,其中,该马来酰亚胺化合物(D),是含有选自下述一般式(2)、(3)、(4)及(5)所组成的群中的至少一种以上;

[化4]



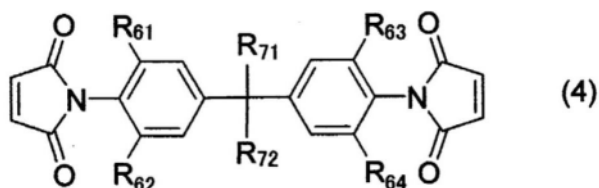
上述一般式(2)中,R₄₁和R₄₂各自独立地表示氢原子或甲基,n₄表示1以上的整数;

[化5]



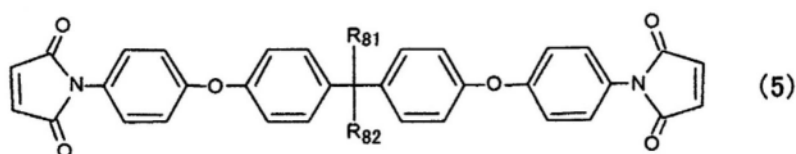
上述一般式(3)中, R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基、或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数;

[化6]



上述一般式(4)中, R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 和 R_{64} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, R_{71} 和 R_{72} 各自独立地表示氢原子或甲基;

[化7]



上述一般式(5)中, R_{81} 和 R_{82} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基。

5.如权利要求1所述的树脂组合物,其中,进一步含有阻燃剂(E)。

6.如权利要求1所述的树脂组合物,其中,进一步含有氰酸酯化合物(F)。

7.一种树脂片材,其特征是其包含:支撑体,及由配置于该支撑体的表面的由如权利要求1所述的树脂组合物所形成的层。

8.一种预浸体,其特征是其包含:基材,及浸渍或涂布于该基材的如权利要求1所述的树脂组合物。

9.一种印刷电路板,包含绝缘层、及配置于该绝缘层的表面的导体层,其特征是,该绝缘层包含由如权利要求1所述的树脂组合物所形成的层。

树脂组合物、树脂片材、预浸体及印刷电路板

【技术领域】

[0001] 本发明涉及树脂组合物、使用该树脂组合物的树脂片材、预浸体及印刷电路板。

【背景技术】

[0002] 近年来,广泛用于电子机器或通讯机、个人计算机等的印刷电路板,朝向高密度化、高集成化、轻薄化发展。伴随于此,对印刷电路基板的绝缘层,要求较低的介电常数(电容率,permittivity)、低介电损耗角正切(dissipation factor)化、薄膜化,过去以来对绝缘层所使用的树脂组合物进行各式各样的研究。例如,专利文献1中,记载一种树脂组合物,含有:马来酰亚胺化合物(A)、氰酸酯化合物(F)、具有特定结构的数均分子量为1000以上且7000以下的聚苯醚化合物(B)及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)。根据该树脂组合物,可同时达成低介电常数性、低介电损耗角正切性、低热膨胀性,且可得到均一的硬化物。

[0003] 现有技术文献

[0004] [专利文献]

[0005] [专利文献1]国际公开第2019/230945号公报

【发明内容】

[0006] [发明所欲解决的技术问题]

[0007] 然而,过去的印刷电路基板中,例如,较多地将在玻璃纤维中浸渍树脂的预浸体用于绝缘层。专利文献1所记载的树脂组合物亦应当在预浸体者中。预浸体由于含有玻璃纤维而可具有一定强度,但无法得到比玻璃纤维的厚度薄的厚度。因此,对应于近年的薄膜化有不充分的问题。此外,预浸体的情形,由于玻璃纤维与树脂的介电常数及介电损耗角正切不同,因此绝缘层的特性变得不均一,而且,玻璃纤维的介电常数及介电损耗角正切比树脂大,因此亦存在难以进一步谋求低介电常数化及低介电损耗角正切化的问题。另外,在近年的电子讯号的高频化,存在因集肤(趋肤)效应而若绝缘层的介电常数不稳定则高频讯号损失变大,且难以得到充分的特性的问题。

[0008] 此外,若不使用玻璃纤维而通过树脂构成绝缘层,可能达成薄膜化、低介电常数、低介电损耗角正切、低高频讯号损失,但过去的树脂组合物存在以下问题:无法得到充分的可挠性并且出现成形不良的问题,或无法得到充分的剥离强度等。

[0009] 本发明,鉴于此种问题而完成,第1目的在于,提供一种树脂组合物,其可得到优良的低介电常数性、低介电损耗角正切性、可挠性和剥离强度,且可薄膜化,并能减少高频讯号损失性;以及提供使用该树脂组合物的树脂片材及印刷电路板。

[0010] 此外,第2目的在于,提供一种预浸体,其可得到优良的成形性、低介电常数性、低介电损耗角正切性和剥离强度。

[0011] [技术手段]

[0012] 本发明人发现,若组合使用主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A)、特定的聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共

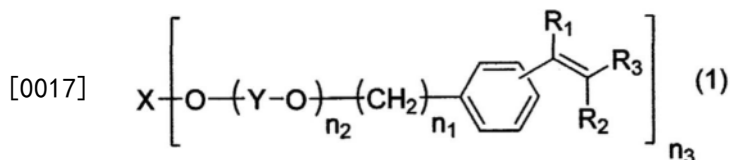
聚物(C)的树脂组合物,则可解决上述课题,进而完成本发明。

[0013] 亦即,本发明如下。

[0014] [1]一种树脂组合物,其特征是含有:

[0015] 主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A)、下述一般式(1)所示的数均分子量为1000以上且7000以下的聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C);

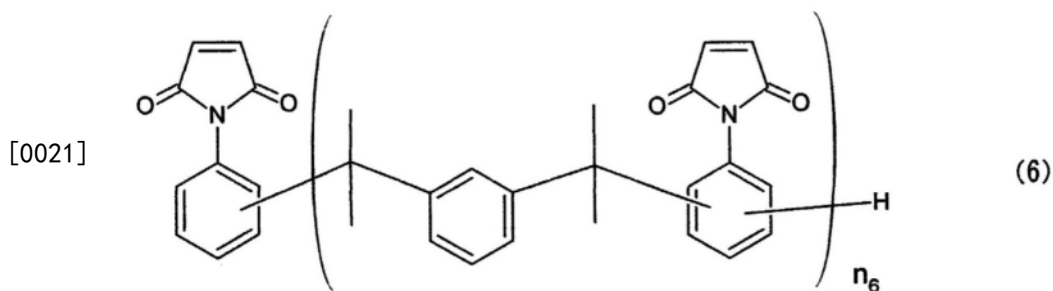
[0016] [化1]



[0018] 上述一般式(1)中,X表示芳基,-(Y-O)_{n₂}-表示聚苯醚部分,R₁、R₂、R₃各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,n₂表示1~100的整数,n₁表示1~6的整数,n₃表示1~4的整数。

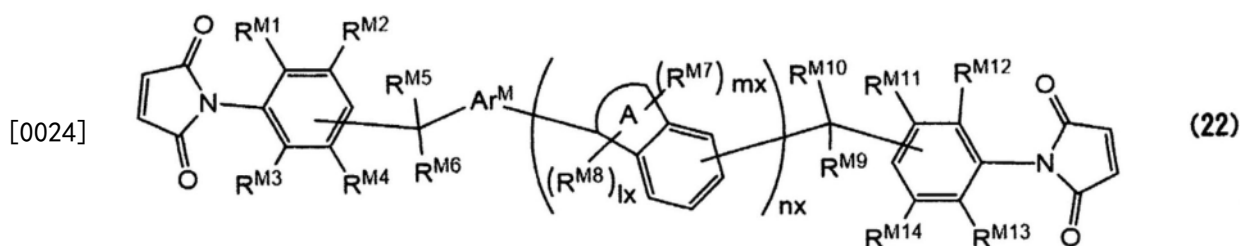
[0019] [2]如[1]所述的树脂组合物,其中,该马来酰亚胺化合物(A),是选自下述一般式(6)所示的化合物、以及下述一般式(22)所示的化合物所组成的群中的至少一种以上;

[0020] [化2]



[0022] 上述一般式(6)中,n₆表示1以上的整数;

[0023] [化3]



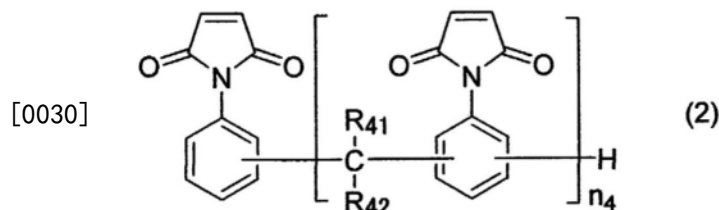
[0025] 上述一般式(22)中,R^{M1}、R^{M2}、R^{M3}、R^{M4}各自独立地表示氢原子或有机基;R^{M5}及R^{M6}各自独立地表示氢原子或烷基;Ar^M表示二价的芳香族基;A是4~6元环的脂环基;R^{M7}及R^{M8}各自独立地表示烷基;mx是1或2,lx为0或1;R^{M9}及R^{M10}各自独立地表示氢原子或烷基;R^{M11}、R^{M12}、R^{M13}及R^{M14}各自独立地表示氢原子或有机基;n_x是表示0以上且20以下的整数。

[0026] [3]如[1]所述的树脂组合物,其中,该具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C),是含有选自苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化异戊二烯共聚物及苯乙烯-氢化(异戊二烯/丁二烯)共聚物所组成的群中至少一种以上。

[0027] [4]如[1]所述的树脂组合物,其中,进一步含有除该马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(D)。

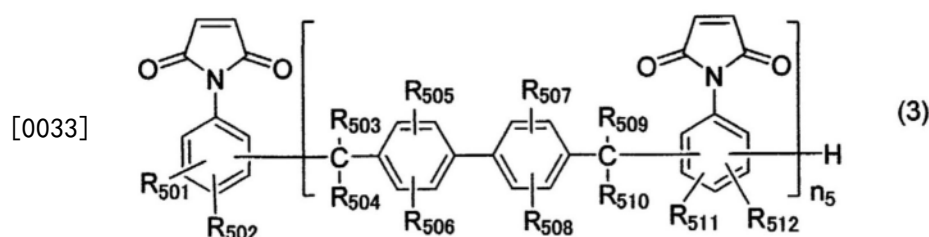
[0028] [5]如[4]所述的树脂组合物,其中,该马来酰亚胺化合物(D),是含有选自下述一般式(2)、(3)、(4)及(5)所组成的群中的至少一种以上;

[0029] [化4]



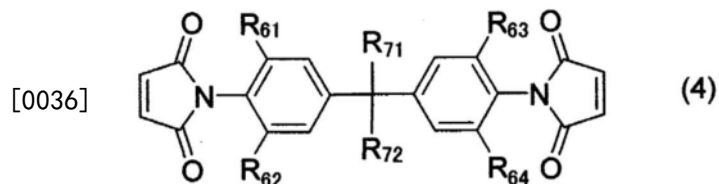
[0031] 上述一般式(2)中, R_{41} 、 R_{42} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_4 是表示1以上的整数;

[0032] [化5]



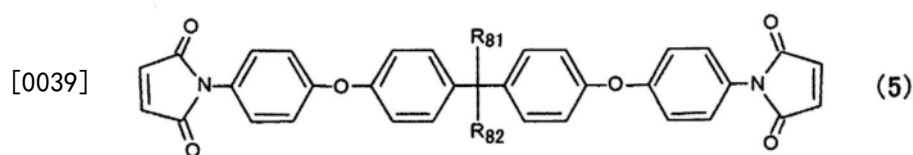
[0034] 上述一般式(3)中, R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 、 R_{512} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 是表示1以上且10以下的整数;

[0035] [化6]



[0037] 上述一般式(4)中, R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, R_{71} 、 R_{72} 各自独立地表示氢原子或甲基;

[0038] [化7]



[0040] 上述一般式(5)中, R_{81} 、 R_{82} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基。

[0041] [6]如[1]所述的树脂组合物,其中,进一步含有阻燃剂(E)。

[0042] [7]如[1]所述的树脂组合物,其中,进一步含有氰酸酯化合物(F)。

[0043] [8]一种树脂片材,其特征是其包含:支撑体,及由配置于该支撑体的表面的如[1]所述的树脂组合物所形成的层。

[0044] [9]一种预浸体,其特征是其包含:基材,及浸渍或涂布于该基材的如[1]所述的树脂组合物。

[0045] [10]一种印刷电路板,其是包含绝缘层、及配置于该绝缘层的表面的导体层,其特

征是该绝缘层包含由如[1]所述的树脂组合物所形成的层。

[0046] [发明效果]

[0047] 通过本发明的树脂组合物、树脂片材及印刷电路板,可得到优良的低介电常数性、低介电损耗角正切性、可挠性、剥离强度,能够薄膜化,且能减少高频讯号损失性。此外,若作为预浸体,可得到优良的成形性、低介电常数性、低介电损耗角正切性、剥离强度。藉此,工业实用性极高。

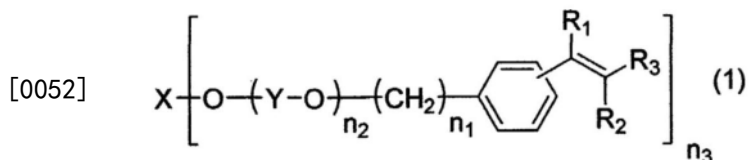
【具体实施方式】

[0048] 以下,对实施本发明的方案(以下,称「本实施方式」)进行详细地说明,但本发明并非限定于此,在不脱离其主旨的范围内可进行各种变形。

[0049] [树脂组合物]

[0050] 本实施方式的树脂组合物,含有:主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A)、下述一般式(1)所示的数均分子量为1000以上且7000以下的聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)。

[0051] [化8]

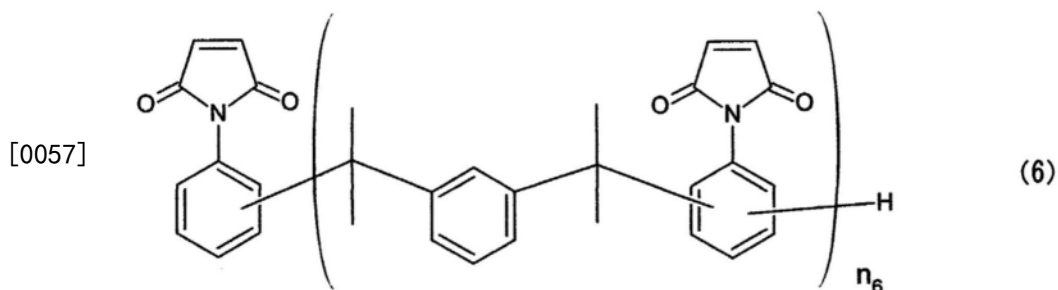


[0053] 上述一般式(1)中,X表示芳基,-(Y-O)_{n₂}-表示聚苯醚部分,R₁、R₂、R₃各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基,n₂表示1~100的整数,n₁表示1~6的整数,n₃表示1~4的整数。

[0054] [马来酰亚胺化合物(A)]

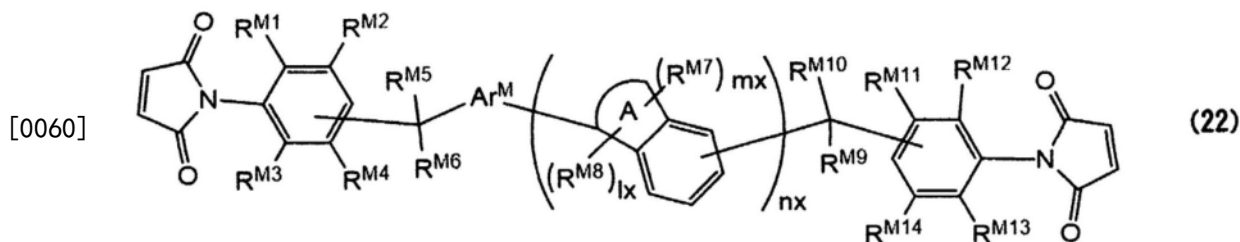
[0055] 本实施方式的马来酰亚胺化合物(A),是于分子中具有一个以上的马来酰亚胺基的化合物,且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7者。本实施方式的树脂组合物,通过含有马来酰亚胺化合物(A),可得到优良的低介电常数、低介电损耗角正切、剥离强度。该马来酰亚胺化合物(A),例如,较佳含有选自下述一般式(6)所示的化合物、及下述一般式(22)所示的化合物所组成的群中的至少一种以上。

[0056] [化9]



[0058] 上述一般式(6)中,n₆表示1以上的整数。一般式(6)所示的化合物(A),亦可含有n₆为不同的两种以上的化合物。

[0059] [化10]



[0061] 上述一般式(22)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 、 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基。 R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 表示二价的芳香族基。A是4~6元环的脂环基; R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地表示烷基。 mx 是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。 nx 是表示0以上且20以下的整数。

[0062] 一般式(22)所示的化合物(A),亦可含有 nx 为不同的两种以上的化合物。

[0063] 一般式(22)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。在此的有机基较佳为烷基,更佳为碳数1~12的烷基,进一步更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特佳为甲基。 R^{M1} 及 R^{M3} 较佳各自独立地为烷基, R^{M2} 及 R^{M4} 较佳为氢原子。

[0064] R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基,较佳为烷基。在此的烷基,较佳为碳数1~12的烷基,更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特佳为甲基。

[0065] Ar^M 表示二价的芳香族基,较佳为亚苯基、萘二基、菲二基、蒽二基,更佳为亚苯基,进一步更佳为间亚苯基。 Ar^M 亦可具有取代基,取代基较佳为烷基,更佳为碳数1~12的烷基,进一步更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,特佳为甲基。其中 Ar^M 较佳为无取代基。

[0066] A是4~6元环的脂环基,更佳为5元的脂环基(较佳为与苯环结合形成茚烷(indane)环的基)。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地表示烷基,较佳为碳数1~6的烷基,更佳为碳数1~3的烷基,特佳为甲基。 mx 为1或2,较佳为2。 lx 为0或1,较佳为1。

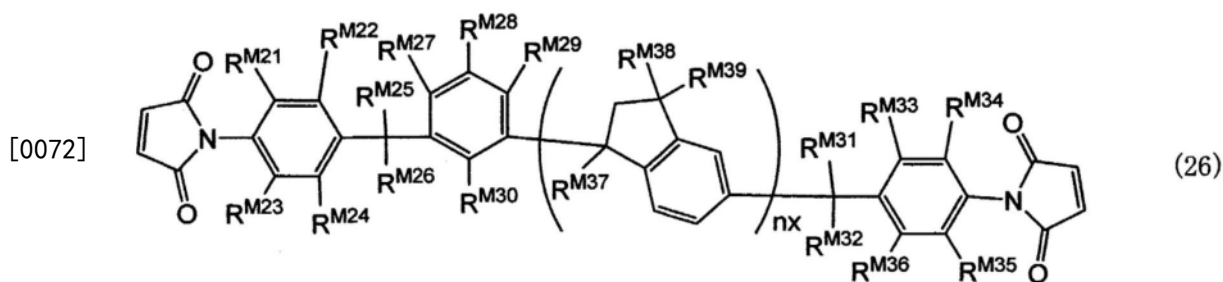
[0067] R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基,较佳为烷基。在此的烷基,较佳为碳数1~12的烷基,更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特佳为甲基。

[0068] R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基。在此的有机基较佳为烷基,更佳为碳数1~12的烷基,进一步更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特佳为甲基。 R^{M12} 及 R^{M13} 较佳各自独立地为烷基, R^{M11} 及 R^{M14} 较佳为氢原子。

[0069] nx 是表示0以上且20以下的整数。 nx 亦可为10以下的整数。又,本实施方式的树脂组合物,是一般式(22)所示的马来酰亚胺化合物(A),其含有 nx 为0的化合物的情形,除了 nx 为0的化合物以外,至少含有 nx 为0的化合物以外的一种,惟亦可含有 nx 为0的化合物以外的两种以上。不含有 nx 为0的化合物的情形,可至少仅含有一种 nx 的值为不同的化合物,亦可含有值为不同的两种以上。含两种以上的情形,树脂组合物中的一般式(22)所示的马来酰亚胺化合物(A)的 nx 的平均值(平均重复单元数) n ,为了形成低熔点(低软化点)且熔融粘度低、处理性优异者,较佳为0.95以上,更佳为0.98以上,进一步更佳为1.0以上,又进一步更佳为1.1以上,再者,较佳为10.0以下,更佳为8.0以下,进一步更佳为7.0以下,又进一步更佳为6.0以下。后述的式(26)及式(27)亦相同。

[0070] 一般式(22)所示的化合物,较佳为下述一般式(26)所示的化合物。

[0071] [化11]



[0073] 一般式(26)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 及 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基。 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。 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。 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基。 n_x 是表示0以上且20以下的整数。

[0074] 一般式(26)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 及 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基。在此的有机基较佳为烷基,更佳为碳数1~12的烷基,进一步更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,特佳为甲基。 R^{M21} 及 R^{M23} 较佳为烷基, R^{M22} 及 R^{M24} 较佳为氢原子。

[0075] R^{M25} 及 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基,较佳为烷基。在此的烷基,较佳为碳数1~12的烷基,更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特佳为甲基。

[0076] R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 及 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基,较佳为氢原子。在此的有机基较佳为烷基,更佳为碳数1~12的烷基,进一步更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,特佳为甲基。

[0077] R^{M31} 及 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基,较佳为烷基。在此的烷基,较佳为碳数1~12的烷基,更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特佳为甲基。

[0078] R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 及 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基。在此的有机基较佳为烷基,更佳为碳数1~12的烷基,进一步更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,特佳为甲基。

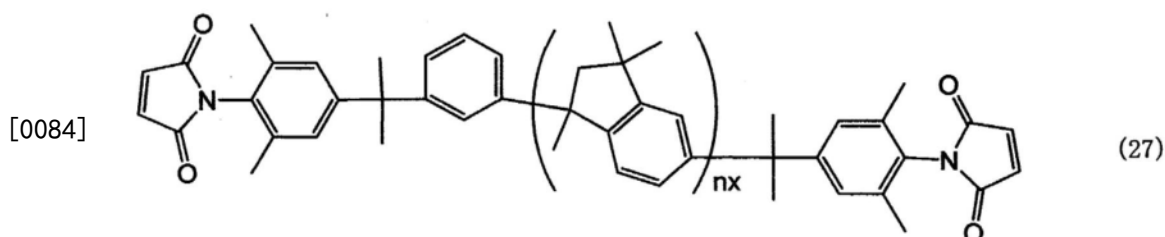
[0079] R^{M33} 及 R^{M36} 较佳为氢原子, R^{M34} 及 R^{M35} 较佳为烷基。

[0080] R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基,较佳为烷基。在此的烷基,较佳为碳数1~12的烷基,更佳为碳数1~6的烷基,进一步更佳为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特佳为甲基。

[0081] n_x 是表示0以上且20以下的整数。 n_x 亦可为10以下的整数。

[0082] 一般式(26)所示的化合物,较佳为一般式(27)的化合物。

[0083] [化12]



[0085] 一般式(27)中, n_x 是表示0以上且20以下的整数。

[0086] 一般式 (22) 所示的化合物 (A) 的分子量, 较佳为 500 以上, 更佳为 600 以上, 进一步更佳为 700 以上。通过使分子量为前述下限值以上, 有进一步提升介电特性 (低介电性) 及低吸水性的倾向。此外, 一般式 (22) 所示的化合物 (A) 的分子量, 较佳为 10000 以下, 更佳为 9000 以下, 进一步更佳为 7000 以下, 又进一步更佳为 5000 以下, 更进一步更佳为 4000 以下。通过使分子量为前述上限值以下, 有进一步提升耐热性及操作性的倾向。

[0087] 此外, 本实施方式所用的一般式 (22) 所示的化合物 (A), 较佳为其的硬化物的耐热性高。本实施方式所用的一般式 (22) 所示的化合物 (A) 的硬化物, 较佳为遵循 JIS C6481 动态粘弹性测试而测定的玻璃化转变温度为 180℃ 以上, 更佳为 200℃ 以上, 进一步更佳为 230℃ 以上。通过使玻璃化转变温度为前述下限值以上, 可得到耐热性更优异的硬化物。此外, 前述玻璃化转变温度的上限值, 实际为 400℃ 以下。

[0088] 此外, 本实施方式所用的一般式 (22) 所示的化合物 (A), 较佳为这样的: 其硬化物的介电特性优异。例如, 本实施方式所用的一般式 (22) 所示的化合物 (A) 的硬化物, 较佳为遵循共振腔微扰法 (Cavity perturbation method) 而测定的 10GHz 的相对介电常数不到 2.7, 更佳为 2.6 以下。此外, 前述介电常数的下限值, 例如, 实际为 2.0 以上。此外, 本实施方式所用的式 (22) 所示的化合物 (A) 的硬化物, 较佳为遵循共振腔微扰法而测定的 10GHz 的相对介电损耗角正切 (Df) 为 0.01 以下, 更佳为 0.007 以下。此外, 前述介电损耗角正切的下限值, 例如, 实际为 0.0001 以上。

[0089] 此外, 本实施方式的树脂组合物, 一般式 (22) 所示的化合物 (A) 的含量相对于树脂固形物成分的总量, 较佳为 1 质量% 以上, 更佳为 5 质量% 以上。通过使含量为前述下限值以上, 有进一步提升耐热性的倾向。此外, 一般式 (22) 所示的化合物 (A) 的含量的上限值, 较佳为树脂组合物中的树脂固形物成分的 90 质量% 以下, 更佳为 60 质量% 以下, 进一步更佳为 40 质量% 以下, 亦可为 30 质量% 以下。通过使含量为前述上限值以下, 有进一步提升低吸水性的倾向。

[0090] 本实施方式的树脂组合物, 可仅含有一种一般式 (22) 所示的化合物 (A), 亦可含有两种以上。含有两种以上的情形, 较佳为合计量在上述范围内。

[0091] 本实施方式所使用的马来酰亚胺化合物 (A) 亦可使用市售产品。例如, 一般式 (6) 所示的马来酰亚胺化合物可适当地使用日本化药 (株) 制 “MIR-5000”。例如, 一般式 (22) 所示的马来酰亚胺化合物可适当地使用 DIC (株) 制 “X9-450” 或 “X9-470”。

[0092] 在将树脂组合物中的树脂固形物成分设为 100 质量份的情形下, 本实施方式的树脂组合物的马来酰亚胺化合物 (A) 的含量的下限值, 较佳为 1 质量份以上, 更佳为 5 质量份以上; 其上限值, 较佳为 90 质量份以下, 更佳为 60 质量份以下, 进一步更佳为 40 质量份以下, 亦可为 30 质量份以下。通过使其在如此的范围, 存在有效地达成低介电常数、低介电损耗角正切及良好的可挠性的倾向。

[0093] 马来酰亚胺化合物 (A) 可仅使用一种, 亦可使用两种以上。使用两种以上的情形, 较佳为使合计量在上述范围。在此, “树脂组合物中的树脂固形物成分”, 若无特别指明, 是指树脂组合物中去除溶剂的成分; 树脂固形物成分 100 质量份, 是指树脂组合物中去除溶剂的成分的总量为 100 质量份。

[0094] [聚苯醚化合物 (B)]

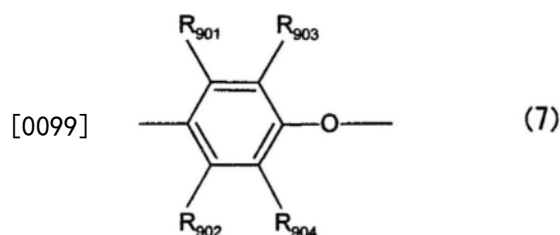
[0095] 本实施方式的聚苯醚化合物 (B), 是一般式 (1) 所示的化合物。本实施方式的树脂

组合物,是通过含有具有如此结构的聚苯醚化合物(B),可得到优异的低介电常数及低介电损耗角正切,并且,可得到均一的硬化物。此外,本实施方式,通过并用一般式(22)所示的马来酰亚胺化合物(A)及聚苯醚化合物(B),与并用过去以来所使用的马来酰亚胺化合物及聚苯醚化合物(B)的情形相比,可达成更优异的介电特性。本实施方式所用的一般式(1)所示的聚苯醚化合物(B),数均分子量为1000以上且7000以下。通过使数均分子量为7000以下,可确保成形时的流动性。此外,通过使数均分子量为1000以上,可得到聚苯醚树脂本身具有的优异的介电特性(低介电常数、低介电损耗角正切)及耐热性。其中,为了得到更优异的流动性、耐热性、及介电特性,聚苯醚化合物(B)的数均分子量亦可为1100以上且5000以下,更佳地聚苯醚化合物(B)的数均分子量为4500以下,进一步更佳地聚苯醚化合物(B)的数均分子量为3000以下。数均分子量,遵照既定的方法使用凝胶渗透层析仪进行测定。

[0096] 本实施方式所用的一般式(1)所示的聚苯醚化合物(B),较佳为最低熔融粘度为50000Pa·s以下者。通过使最低熔融粘度为50000Pa·s以下,可确保流动性,且能够多层成形。最低熔融粘度的下限值并无特别限定,例如,可为1000Pa·s以上。

[0097] 一般式(1)所示的聚苯醚化合物(B),较佳为含有以下的一般式(7)所示的结构单元的聚合物。

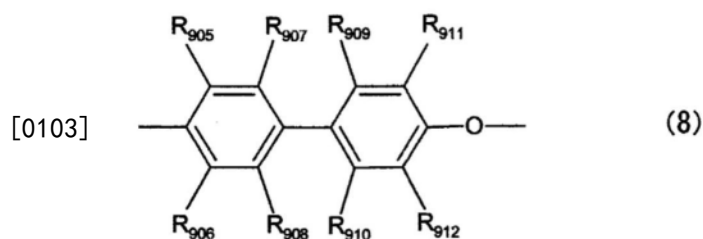
[0098] [化13]



[0100] 一般式(7)中, R_{901} 、 R_{902} 、 R_{903} 、 R_{904} ,可相同或不同,表示碳数6以下的烷基、芳基、卤素原子或氢原子。

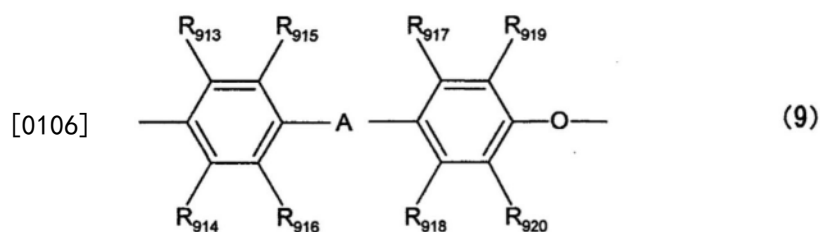
[0101] 前述聚合物,亦可进一步含有选自一般式(8)及一般式(9)所示的结构单元所组成的群中至少一种的结构单元。

[0102] [化14]



[0104] 一般式(8)中, R_{905} 、 R_{906} 、 R_{907} 、 R_{911} 、 R_{912} ,可相同或不同,表示碳数6以下的烷基或苯基。 R_{908} 、 R_{909} 、 R_{910} ,各自独立地表示氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。

[0105] [化15]



[0107] 一般式(9)中, R_{913} 、 R_{914} 、 R_{915} 、 R_{916} 、 R_{917} 、 R_{918} 、 R_{919} 、 R_{920} , 可相同或不同, 表示氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。—A—, 是碳数20以下的直链状、支链状或环状的二价的烃基。

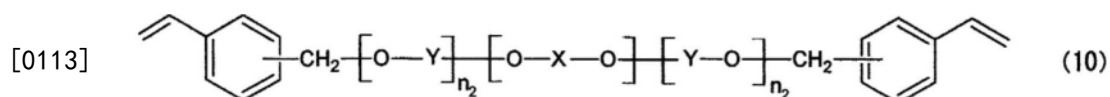
[0108] 与一般式(1)相关的是, 较佳地上述一般式(8)、(9)、(10)为一般式(1)的—(Y-O)—。—(Y-O)—是具有 n_2 为数(1~100)的重复单元。

[0109] 一般式(1)中, X是表示芳基(芳香族基), —(Y-O) n_2 —是表示聚苯醚的部分, R_1 、 R_2 、 R_3 各自独立表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_2 表示1~100的整数, n_1 表示1~6的整数, n_3 表示1~4的整数。较佳地 n_1 是1以上且4以下的整数, 进一步更佳地 n_1 是1或2, 理想地 n_1 是1。此外, 较佳地 n_3 是1以上且3以下的整数, 进一步更佳地 n_3 是1或2, 理想地 n_3 是2。

[0110] 对于一般式(1)的X中的芳基, 可使用芳香族烃基。具体而言, 可使用从选自苯环结构、联苯结构、茛基环结构及萘环结构的一种环结构中除去 n_3 个的氢原子的基团(例如: 苯基、联苯基、茛基及萘基), 较佳为使用联苯基。在此, 芳基, 亦可含有上述芳基通过氧原子键结的二苯醚基等、或通过羰基键结的二苯甲酮基等、由亚烷基键结的2,2-二苯丙烷基等。此外, 芳基, 亦可通过烷基(合适为碳数1~6的烷基、特别为甲基)、烯基、炔基或卤素原子等一般取代基而取代。但, 前述“芳基”, 经由氧原子取代成聚苯醚部分, 因此一般取代基的数量的极限, 取决于聚苯醚部分的数量。

[0111] 聚苯醚化合物(B), 特佳为含有下述一般式(10)的结构所示的聚苯醚。

[0112] [化16]

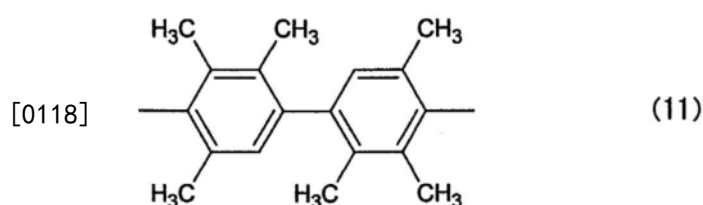


[0114] 一般式(10)中, X是芳基(芳香族基), —(Y-O) n_2 —各自表示聚苯醚部分, n_2 各自表示1~100的整数。

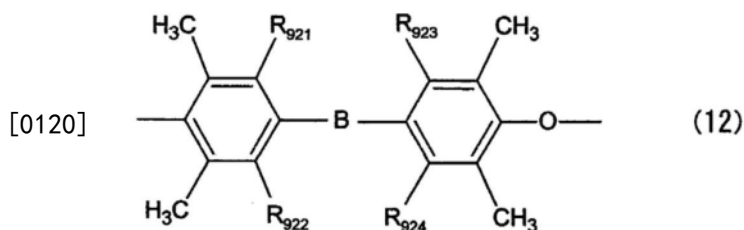
[0115] —(Y-O) n_2 —及 n_2 , 与一般式(1)中的同义。亦可含有 n_2 为不同的多种化合物。

[0116] 一般式(1)及一般式(10)中的X, 较佳为一般式(11)、一般式(12)、或一般式(13); 一般式(1)及一般式(10)中的—(Y-O) n_2 —, 较佳为一般式(14)或一般式(15)排列的结构, 或更佳为一般式(14)及一般式(15)随机排列的结构。

[0117] [化17]

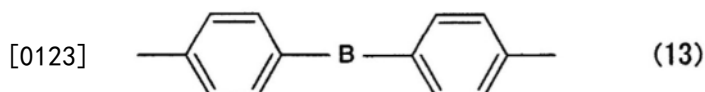


[0119] [化18]



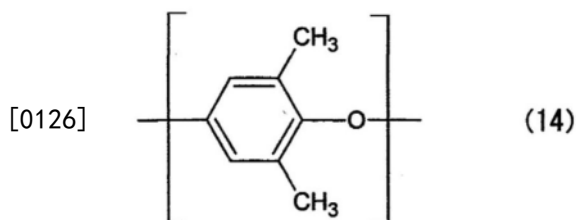
[0121] 一般式(12)中, R_{921} 、 R_{922} 、 R_{923} 、 R_{924} , 各自独立地表示氢原子或甲基。—B—, 是碳数20以下的直链状、支链状或环状的二价烃基。

[0122] [化19]

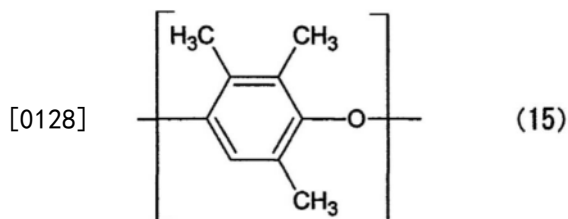


[0124] 一般式(13)中, —B—是碳数20以下的直链状、支链状或环状的二价烃基。

[0125] [化20]



[0127] [化21]



[0129] 具有一般式(10)所示的结构改性聚苯醚的制造方法, 并无特别限定, 例如, 可将由二官能酚化合物及一官能酚化合物氧化偶合而得到的二官能苯醚低聚物的末端酚羟基, 通过乙烯基苄基醚化而制造。

[0130] 此外, 此种改性聚苯醚可使用市售品, 例如, 可适当地使用三菱瓦斯化学(株)制 OPE-2St1200、OPE-2St2200。

[0131] 本实施方式的树脂组合物的聚苯醚化合物(B)的含量, 相对于100质量份树脂组合物的树脂固形物成分, 较佳为1质量份以上, 更佳为5质量份以上, 进一步更佳为8质量份以上。此外, 前述含量的上限值, 较佳为40质量份以下, 更佳为30质量份以下, 亦可为25质量份以下。通过使聚苯醚化合物(B)的含量在如此的范围内, 存在有效地达成低介电常数、低介电损耗角正切及良好的成形性的倾向。

[0132] 树脂组合物, 亦可仅含有一种聚苯醚化合物(B), 亦可含有两种以上。在含两种以上的情形中, 较佳地合计量在上述范围内。

[0133] [具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)]

[0134] 本实施方式的“具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)”, 是指具有聚苯乙烯嵌段结构的嵌段共聚物的弹性体, 不含无规共聚物。此外, 仅由芳香族乙烯基化合物所构成的化合

物,不包含在“具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)”中。本实施方式的树脂组合物,通过含有具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C),可得到优异的低介电常数、低介电损耗角正切及可挠性。

[0135] 本实施方式的树脂组合物所使用的具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C),较佳地包括选自苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化异戊二烯嵌段共聚物及苯乙烯-氢化(异戊二烯/丁二烯)嵌段共聚物所组成的群中至少一种以上。此等的嵌段共聚物可单独使用,亦可并用两种以上。特别是苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化丁二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化异戊二烯嵌段共聚物、苯乙烯-氢化(丁二烯/异戊二烯)嵌段共聚物,惟由于赋予更优异的低介电损耗角正切性而较佳。

[0136] 本实施方式的聚苯乙烯嵌段结构,苯乙烯亦可使用具有取代基者。具体而言,可使用 α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯等的苯乙烯衍生物。

[0137] 具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)中的苯乙烯含量(以下,称作“苯乙烯率”)并无特别限定,惟较佳为10质量%以上,更佳为20质量%以上。苯乙烯含量的上限值,只要不到100质量%则无特别限定,例如,较佳为不到99质量%,更佳为70质量%以下。通过使苯乙烯含量为如此的范围,存在进一步提升溶剂溶解性及与其他化合物的相溶性的倾向。在此,苯乙烯含量,是当具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)中所含有的苯乙烯单元的质量为(a)g且具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)整体的质量为(b)g时,以 $(a)/(b) \times 100$ (单位:%)所示的值。

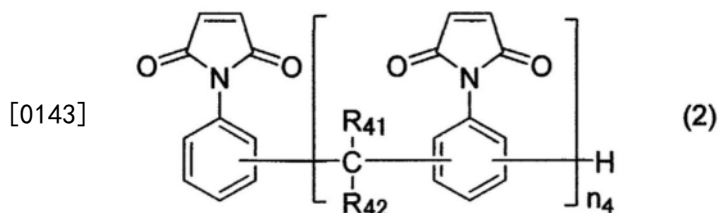
[0138] 本实施方式的树脂组合物中的具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)的含量,相对于树脂组合物的树脂固形物成分100质量份,较佳为1质量份以上,更佳为5质量份以上,亦可为8质量份以上。前述含量的上限值,较佳为30质量份以下,更佳为25质量份以下,进一步更佳为22质量份以下。通过使其含量为如此的范围,存在低介电常数、低介电损耗角正切及成形性更优异的倾向。树脂组合物,可仅含有一种具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C),亦可含有两种以上。在含有两种以上的情形中,较佳地合计量在上述范围内。

[0139] 本实施方式中的具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C),亦可使用市售产品。例如,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物可列举TR2630(JSR(株)制)、TR2003(JSR(株)制)。此外,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物可列举SIS5250(JSR(株)制)。苯乙烯-氢化异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物可列举SEPTON2104((株)可乐丽制)。

[0140] [马来酰亚胺化合物(D)]

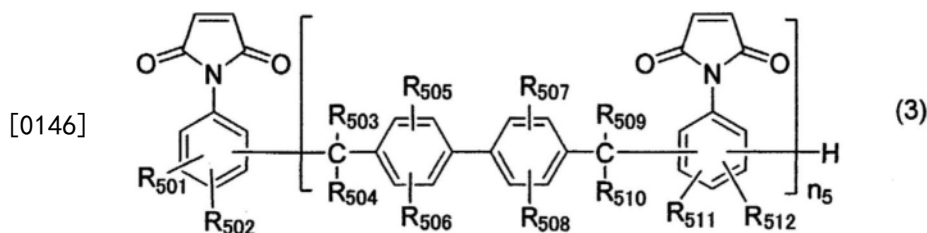
[0141] 本实施方式的树脂组合物,较佳地进一步含有除马来酰亚胺化合物(A)以外的马来酰亚胺化合物(D)。马来酰亚胺化合物(D),例如,较佳地含有选自下述一般式(2)、(3)、(4)及(5)所组成的群中的至少一种。因此,可提升低热膨胀性及耐热性。又,本实施方式所用的[马来酰亚胺化合物(D)],因不包含在上述的[马来酰亚胺化合物(A)]中,而有所区别。

[0142] [化22]



[0144] 一般式(2)中, R_{41} 、 R_{42} 各自独立地表示氢原子或甲基,较佳为氢原子。此外,一般式(2)中, n_4 表示1以上的整数, n_4 的上限值一般为10,从对有机溶剂的溶解性的观点而言, n_4 的上限值,较佳为7,更佳为5。一般式(2)所示的化合物,亦可含有 n_4 为不同的两种以上的化合物。

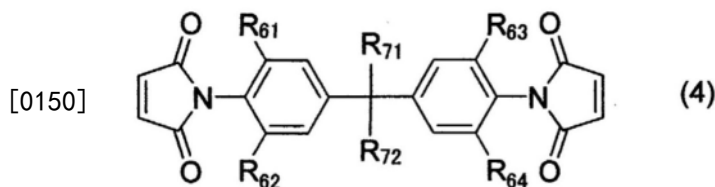
[0145] [化23]



[0147] 一般式(3)中, R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 、 R_{512} ,各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基(例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基)、或苯基。此等中,从提升耐燃性及金属箔(铜箔)剥离强度的观点而言,较佳地选自氢原子、甲基、及苯基所群中的基团,更佳为氢原子和甲基之一,进一步更佳为氢原子。

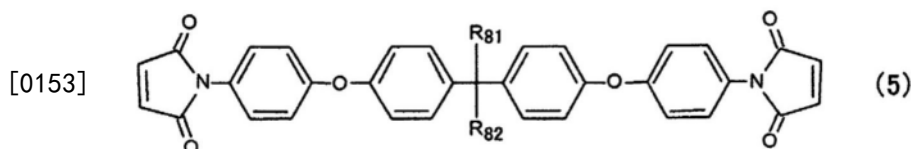
[0148] 一般式(3)中, $1 \leq n_5 \leq 10$ 的整数。 n_5 ,从使溶剂溶解性更进一步优异的观点而言,较佳为4以下,更佳为3以下,进一步更佳为2以下。一般式(3)所示的化合物,亦可含有 n_5 不同的两种以上的化合物。

[0149] [化24]



[0151] 上述一般式(4)中, R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, R_{71} 、 R_{72} 各自独立地表示氢原子或甲基。从低介电常数性及低介电损耗角正切性更进一步优异的观点而言, R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} 较佳为甲基或乙基。如此的化合物,例如,可列举3,3'-二乙基-5,5'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺。

[0152] [化25]



[0154] 一般式(5)中, R_{81} 、 R_{82} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基。从低介电常数性及低介电损耗角正切性更进一步优异的观点而言, R_{81} 、 R_{82} 较佳为甲基。如此的化合物,例如,可列举2,2-双(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-苯基)丙烷。

[0155] 本实施方式所使用的马来酰亚胺化合物(D)可使用市售产品,例如,一般式(2)所示的马来酰亚胺化合物可适当地使用大和化成工业(株)制“BMI-2300”,一般式(3)所示的马来酰亚胺化合物可适当地使用日本化药(株)制“MIR-3000”,一般式(4)所示的马来酰亚胺化合物可适当地使用K·I化成(株)制“BMI-70”,一般式(5)所示的马来酰亚胺化合物可适当地使用K·I化成(株)制“BMI-80”。

[0156] 本实施方式的树脂组合物中的马来酰亚胺化合物(D)的含量,可因应所期望的特性而适当设定,并无特别限定。马来酰亚胺化合物(D)的含量,在含有的情形中且在将树脂组合物中的树脂固形物成分设为100质量份的情形中,较佳为1质量份以上,更佳为5质量份以上。上限值,较佳为90质量份以下,更佳为60质量份以下,进一步更佳为40质量份以下,亦可为30质量份以下。通过使其含量为如此的范围,有更有效地发挥高耐热性、低吸水性倾向。

[0157] 马来酰亚胺化合物(D)可仅使用一种,亦可使用两种以上。在使用两种以上的情形中,较佳地合计量在上述范围内。

[0158] [阻燃剂(E)]

[0159] 本实施方式的树脂组合物,为了提升耐燃性,较佳为含有阻燃剂(E)。本实施方式所使用的阻燃剂(E),可使用已公知的,例如,可列举溴化环氧树脂、溴化聚碳酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙炔、溴化邻苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、五溴苄基(甲基)丙烯酸酯、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、氯化石蜡等的卤素系阻燃剂,红磷、磷酸三甲苯酯、磷酸三苯酯、磷酸甲苯基二苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三烷基酯、磷酸二烷基酯、磷酸三(氯乙基)酯、磷腈、1,3-苯二双(2,6-二甲苯基磷酸酯)、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷酸菲-10-氧化物等的磷系阻燃剂,氢氧化铝、氢氧化镁、部分勃姆石、勃姆石、硼酸锌、三氧化二锑等的无机系阻燃剂,硅橡胶、硅树脂等的硅系阻燃剂。此等的阻燃剂可单独使用,亦可并用两种以上。此等中,较佳为磷系阻燃剂,特别是1,3-苯二双(2,6-二甲苯基磷酸酯)因难以损及低介电特性而较佳。树脂组合物中的磷含量较佳为0.1质量%~5质量%。

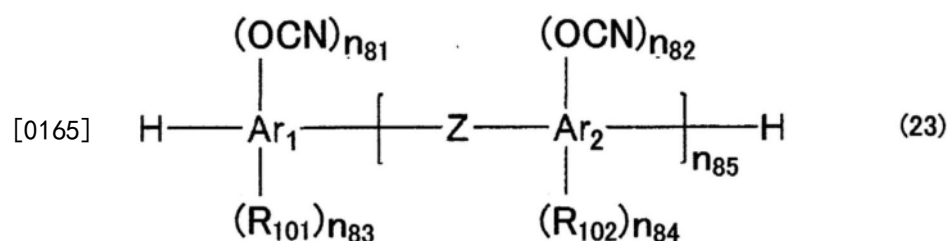
[0160] 阻燃剂(E)的含量,在含有的情形中,相对于100质量份树脂组合物中的树脂固形物成分,较佳为1质量份以上,更佳为5质量份以上。此外,前述含量的上限值,较佳为30质量份以下,更佳为20质量份以下,亦可为15质量份以下。阻燃剂(E),可仅使用一种,亦可使用两种以上。在使用两种以上的情形中,较佳地合计量在上述范围内。

[0161] [氰酸酯化合物(F)]

[0162] 本实施方式的氰酸酯化合物(F),只要于分子内具有被至少一个的氰氧基(氰酸酯基)取代的芳香族部分的树脂,则无特别限定。

[0163] 本实施方式的氰酸酯化合物(F),例如,可列举一般式(23)所示的化合物。

[0164] [化26]



[0166] 一般式(23)中, Ar_1 、 Ar_2 各自独立地表示可具有取代基的亚苯基、可具有取代基的亚萘基或可具有取代基的亚联苯基。 R_{101} 、 R_{102} 各自独立地选自氢原子、可具有取代基的碳数1~6的烷基、可具有取代基的碳数6~12的芳基、可具有取代基的碳数1~4的烷氧基、可具有碳数1~6的烷基与碳数6~12的芳基键结的取代基的芳烷基、或可具有碳数1~6的烷基与碳数6~12的芳基键结的取代基的烷基芳基的任一种。 n_{81} 是表示键结于 Ar_1 的氰氧基的数, 其为1~3的整数。 n_{82} 是表示键结于 Ar_2 的氰氧基的数, 其为1~3的整数。 n_{83} 是表示键结于 Ar_1 的 R_{101} 的数, 当 Ar_1 为亚苯基时是 $4-n_{81}$, 当 Ar_1 为亚萘基时是 $6-n_{81}$, 当 Ar_1 为亚联苯基时是 $8-n_{81}$ 。 n_{84} 是表示键结于 Ar_2 的 R_{102} 的数, 当 Ar_2 为亚苯基时是 $4-n_{82}$, 当 Ar_2 为亚萘基时是 $6-n_{82}$, 当 Ar_2 为亚联苯基时是 $8-n_{82}$ 。 n_{85} 是表示平均重复数, 其为0~50的整数。氰酸酯化合物(F), 亦可为 n_{85} 为不同的化合物的混合物。 Z , 各自独立地选自单键、碳数1~50的二价的有机基(氢原子可取代成杂原子)、氮数1~10的二价的有机基($-N-R-N-$ 等)、羰基($-CO-$)、羧基($-C(=O)O-$)、羰二氧基($-OC(=O)O-$)、磺酰基($-SO_2-$)、及二价的硫原子或二价的氧原子的任一种。

[0167] 一般式(23)的 R_{101} 、 R_{102} 中的烷基, 亦可具有直链状结构或支链状结构、环状结构(环烷基等)。此外, 一般式(23)中的烷基及 R_{101} 、 R_{102} 的芳基中的氢原子, 亦可由氟原子、氯原子等的卤素原子, 甲氧基、苯氧基等的烷氧基、氰基等取代。

[0168] 烷基的具体例, 可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、1-乙基丙基、2,2-二甲基丙基、环戊基、己基、环己基、三氟甲基等。

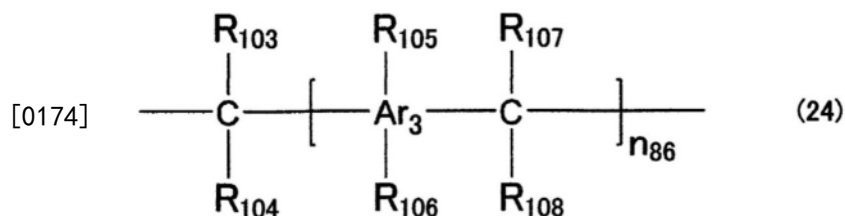
[0169] 芳基的具体例, 可列举苯基、二甲苯基、均三甲苯基、萘基、苯氧基苯基、乙基苯基、邻-、间-或对-氟苯基、二氯苯基、二氰基苯基、三氟苯基、甲氧基苯基、邻-、间-或对-甲基苯基。

[0170] 烷氧基的具体例, 可列举甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等。

[0171] 一般式(23)的 Z 中的二价有机基的具体例, 可列举亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚环戊基、亚环己基、三甲基亚环己基、联亚苯基亚甲基、二甲基亚甲基-亚苯基-二甲基亚甲基、茚基、酞基等。前述二价的有机基中的氢原子, 亦可由氟原子、氯原子等的卤素原子, 甲氧基、苯氧基等的烷氧基, 氰基等取代。一般式(23)的 Z 中的氮数1~10的二价的有机基, 可列举亚胺基、聚酰亚胺等。

[0172] 此外, 一般式(23)中的 Z , 可列举下述一般式(24)或下述一般式(25)所示的结构者。

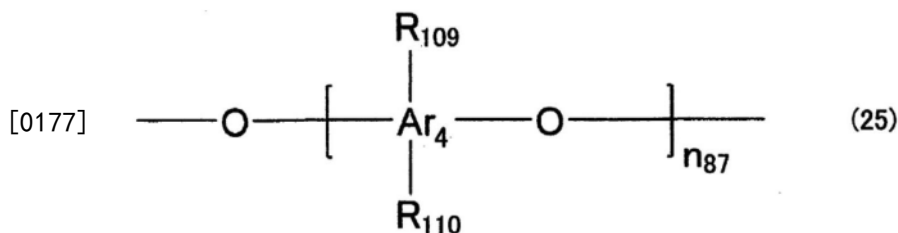
[0173] [化27]



[0175] 一般式(24)中, Ar_3 是选自亚苯基、亚萘基、联亚二苯基的任一种。 R_{103} 、 R_{104} 、 R_{107} 、 R_{108} 各自独立地选自通过氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、三氟甲基及酚羟基的至少一个取代的芳基中的任一种。 R_{105} 、 R_{106} 各自独立地选自氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6

~12的芳基、碳数1~4的烷氧基及羟基的任一种。 n_{86} 是表示0~5的整数,惟氰酸酯化合物(F),亦可为具有 n_{86} 为不同的基团的化合物的混合物。

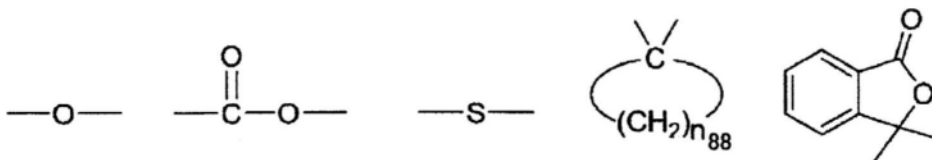
[0176] [化28]



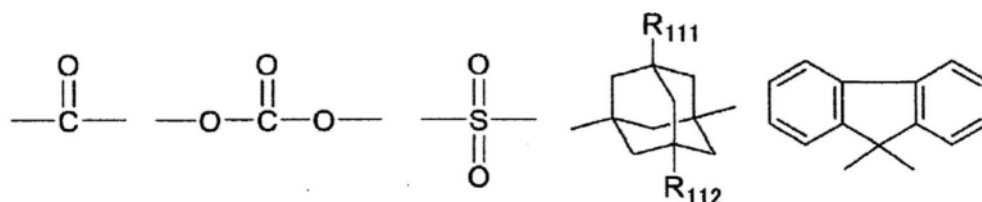
[0178] 一般式(25)中, Ar_4 是选自亚苯基、亚萘基或联亚二苯基的任一种。 R_{109} 、 R_{110} 各自独立地选自通过氢原子、碳数1~6的烷基、碳数6~12的芳基、苄基、碳数1~4的烷氧基、羟基、三氟甲基及氰氧基的至少1者取代的芳基中的任1种。 n_{87} 是表示0~5的整数,惟氰酸酯化合物(F),亦可为具有 n_{87} 为不同的基团的化合物的混合物。

[0179] 进一步,一般式(23)中的Z,可列举下述式所示的二价基团。

[0180] [化29]



[0181]



[0182] 式中, n_{88} 是表示4~7的整数。 R_{111} 、 R_{112} 各自独立地表示氢原子或碳数1~6的烷基。

[0183] 一般式(24)的 Ar_3 及一般式(25)的 Ar_4 的具体例,可列举1,4-亚苯基、1,3-亚苯基、4,4'-联亚二苯基、2,4'-联亚二苯基、2,2'-联亚二苯基、2,3'-联亚二苯基、3,3'-联亚二苯基、3,4'-联亚二苯基、2,6-亚萘基、1,5-亚萘基、1,6-亚萘基、1,8-亚萘基、1,3-亚萘基、1,4-亚萘基等。一般式(24)的 $R_{103} \sim R_{108}$ 及一般式(25)的 R_{109} 、 R_{110} 中的烷基及芳基是与一般式(23)所记载者相同。

[0184] 一般式(23)所示的氰酸酯化合物,例如,可列举酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷型氰酸酯化合物、联苯芳烷型氰酸酯化合物、萘醚型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、金刚烷骨架型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物、二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物、萘酚芳烷型氰酸酯化合物等。

[0185] 一般式(23)所示的氰酸酯化合物的具体例,可列举:氰氧基苯、1-氰氧基-2-,1-氰氧基-3-,或1-氰氧基-4-甲基苯、1-氰氧基-2-,1-氰氧基-3-,1-氰氧基-4-甲氧基苯、1-氰氧基-2,3-,1-氰氧基-2,4-,1-氰氧基-2,4-,1-氰氧基-2,5-,1-氰氧基-2,6-,1-氰氧基-3,4-或1-氰氧基-3,5-二甲基苯、氰氧基乙基苯、氰氧基丁基苯、氰氧基辛基苯、氰氧基壬基苯、2-(4-氰苯基)-2-苯丙烷(4- α -枯基苯酚的氰酸酯)、1-氰氧基-4-环己基苯、1-氰氧基-

4-乙烯基苯、1-氰氧基-2-或1-氰氧基-3-氯苯、1-氰氧基-2,6-二氯苯、1-氰氧基-2-甲基-3-氯苯、氰氧基硝基苯、1-氰氧基-4-硝基-2-乙基苯、1-氰氧基-2-甲氧基-4-烯丙基苯(丁香酚的氰酸酯)、甲基(4-氰氧基苯基)硫化物、1-氰氧基-3-三氟甲基苯、4-氰氧基联苯、1-氰氧基-2-或1-氰氧基-4-乙酰苯、4-氰氧基苯甲醛、4-氰氧基苯甲酸甲酯、4-氰氧基苯甲酸苯酯、1-氰氧基-4-乙酰胺基苯、4-氰氧基二苯甲酮、1-氰氧基-2,6-二-三级丁基苯、1,2-二氰氧基苯、1,3-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基苯、1,4-二氰氧基-2-三级丁基苯、1,4-二氰氧基-2,4-二甲基苯、1,4-二氰氧基-2,3,4-三甲基苯、1,3-二氰氧基-2,4,6-三甲基苯、1,3-二氰氧基-5-甲苯、1-氰氧基或2-氰氧基萘、1-氰氧基-4-甲氧基萘、2-氰氧基-6-甲基萘、2-氰氧基-7-甲氧基萘、2,2'-二氰氧基-1,1'-联萘、1,3-,1,4-,1,5-,1,6-,1,7-,2,3-,2,6-或2,7-二氰氧基萘、2,2'-或4,4'-二氰氧基联苯、4,4'-二氰氧基八氟联苯、2,4'-或4,4'-二氰氧基二苯甲烷、双(4-氰氧基-3,5-二甲基苯)甲烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-双(3-烯丙基-4-氰氧基苯基)丙烷、2,2-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)丙烷、2,2-双(2-氰氧基-5-联苯基)丙烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氰氧基-3,5-二甲基苯基)丙烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)丁烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)异丁烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)戊烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-3-甲基丁烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基丁烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基丙烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)丁烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)戊烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)己烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-3-甲基丁烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-4-甲基戊烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-3,3-二甲基丁烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)庚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)辛烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基戊烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基戊烷、4,4-双(4-氰氧基苯基)-3-甲基庚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2-甲基庚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2-二甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,4-二甲基己烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)-2,2,4-三甲基戊烷、2,2-双(4-氰氧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双(4-氰氧基苯基)苯基甲烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)-1-苯基乙烷、双(4-氰氧基苯基)联苯甲烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)环戊烷、1,1-双(4-氰氧基苯基)环己烷、2,2-(4-氰氧基-3-异丙基苯基)丙烷、1,1-双(3-环己基-4-氰氧基苯基)环己烷、双(4-氰氧基苯基)二苯基甲烷、双(4-氰氧基苯基)-2,2-二氯乙烯、1,3-双[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,4-双[2-(4-氰氧基苯基)-2-丙基]苯、1,1-双(4-氰氧基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷、4-[双(4-氰氧基苯基)甲基]联苯、4,4-二氰氧基二苯甲酮、1,3-双(4-氰氧基苯基)-2-丙烯-1-酮、双(4-氰氧基苯基)醚、双(4-氰氧基苯基)硫化物、双(4-氰氧基苯基)砜、4-氰氧基苯甲酸-4-氰氧基苯酯(4-氰氧基苯基-4-氰氧基苯甲酸酯)、双(4-氰氧基苯基)碳酸酯、1,3-双(4-氰氧基苯基)金刚烷、1,3-双(4-氰氧基苯基)-5,7-二甲基金刚烷、3,3-双(4-氰氧基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮(酚酞的氰酸酯)、3,3-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)异苯并呋喃-1(3H)-酮(邻甲酚酞氰酸酯)、9,9-双(4-氰氧基苯基)芴、9,9-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)芴、9,9-双(2-氰氧基-5-联苯基)芴、三(4-氰氧基苯基)甲烷、1,1,1-三(4-氰氧基苯基)乙烷、1,1,3-三(4-氰氧基苯基)丙烷、 α,α,α' -三(4-氰氧基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯、1,1,2,2-四(4-氰氧基苯基)乙烷、四(4-氰氧基苯基)甲烷、2,4,6-三(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(N-甲基-4-氰氧基苯胺基)-6-(N-甲基苯胺基)-1,3,5-三嗪、双(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-氧二邻苯二甲酰亚胺、双(N-

3-氰氧基-4-甲基苯基)-4,4'-氧二邻苯二甲酰亚胺、双(N-4-氰氧苯基)-4,4'-氧二邻苯二甲酰亚胺、双(N-4-氰氧基-2-甲基苯基)-4,4'-(六氟异丙基吡啶)二邻苯二甲酰亚胺、三(3,5-二甲基-4-氰氧基苄基)异氰脲酸酯、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基苯基)苄甲内酰胺、2-(4-甲基苯基)-3,3-双(4-氰氧基苯基)苄甲内酰胺、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基-3-甲基苯基)苄甲内酰胺、1-甲基-3,3-双(4-氰氧基苯基)吡啶-2-酮、2-苯基-3,3-双(4-氰氧基苯基)吡啶-2-酮、酚醛清漆树脂或甲酚清漆树脂(通过习知方法,将酚、烷基取代的酚或卤素取代的酚、及福尔马林或聚甲醛等的甲醛化合物在酸性溶液中反应者),三酚醛清漆树脂(将羟基苯甲醛与酚在酸性催化剂的存在下反应者)、茚酚醛清漆树脂(将茚酮化合物与9,9-双(羟基芳基)茚酮类在酸性催化剂的存在下反应者)、酚芳烷基树脂、甲酚芳烷基树脂、萘酚芳烷基树脂或联苯芳烷基树脂(通过习知的方法,将以 $\text{Ar}_5-(\text{CH}_2\text{Z}')_2$ 表示的双卤代甲基化合物与酚化合物在酸性催化剂或无催化剂下反应者;将以 $\text{Ar}_5-(\text{CH}_2\text{OR})_2$ 表示的双(烷氧基甲基)化合物或以 $\text{Ar}_5-(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 表示的双(羟甲基)化合物与酚化合物在酸性催化剂的存在下反应者;或者,将芳香醛化合物、芳烷基化合物、酚化合物缩合聚合者)、酚改性二甲苯甲醛树脂(通过习知的方法,将二甲苯甲醛树脂与酚化合物在酸性催化剂的存在下反应者)、改性萘甲醛树脂(通过习知的方法,将萘甲醛树脂与羟基取代的芳香族化合物在酸性催化剂的存在下反应者)、酚改性双环戊二烯树脂、具有聚萘醚结构的酚树脂(通过习知的方法,将于一分子中具有两个以上酚羟基的多价羟基萘化合物在碱性催化剂的存在下脱水缩合者)等的酚树脂通过与上述相同的方法氰酸酯化者等,但并无特别限定。此等的氰酸酯化合物,可单独使用,亦可并用两种以上。

[0186] 其中较佳为酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、萘酚醚型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双烯丙基双酚型氰酸酯化合物,特佳为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物。

[0187] 使用此等的氰酸酯化合物的树脂组合物的硬化物,具有耐热性、铜箔密着性等优异的特性。

[0188] 本实施方式的树脂组合物的氰酸酯化合物(F)的含量,可因应所期望的特性而适当地设定,并无特别限定。具体而言,氰酸酯化合物(F)的含量,树脂组合物中的树脂固形物成分为100质量份的情形,较佳为0.1质量份以上,更佳为0.5质量份以上,更佳为1质量份以上,亦可为3质量份以上、5质量份以上。此外,前述含量的上限值,较佳为90质量份以下,更佳为80质量份以下,进一步更佳为不到70质量份,又进一步更佳为60质量份以下,亦可为50质量份以下、40质量份以下。通过使其含量为如此的范围,可赋予更优异的低介电常数、低介电损耗角正切。

[0189] 氰酸酯化合物(F)可仅使用一种,亦可使用两种以上。在使用两种以上的情形中,合计量较佳地在上述范围内。

[0190] [其他成分]

[0191] 进一步,本实施方式的树脂组合物中,在可得到期望的特性的范围中,亦可含有除前述聚苯醚化合物(B)以外的聚苯醚化合物、环氧化合物、酚化合物、氧杂环丁烷树脂、苯并恶嗪化合物、前述具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)所没有记载的热可塑性弹性体(以下,称作“其他热可塑性弹性体”)、填充材(G)、硬化促进剂、有机溶剂等。通过并用此等,可提升低介电常数、低介电损耗角正切、阻燃性及低热膨胀性等所期望的特性。

[0192] 本实施方式的树脂组合物中除前述聚苯醚化合物(B)以外的聚苯醚化合物及前述其他热可塑性弹性体的总量,较佳为树脂固形物成分的3质量%以下,更佳为1质量%以下。通过如此的构成,可更有效地发挥本发明的效果。

[0193] [环氧化合物]

[0194] 环氧化合物,只要于一分子中具有1以上(较佳为2~12,更佳为2~6,进一步更佳为2~4,又进一步更佳为2或3)的环氧基的化合物或树脂则无特别限定,可广泛地使用在印刷电路板领域中一般常用的化合物。

[0195] 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、酚醛清漆型环氧树脂、双酚A清漆型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、芳烷清漆型环氧树脂、联苯芳烷型环氧树脂、萘酚醚型环氧树脂、甲酚清漆树脂、多官能酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、萘骨架改性清漆型环氧树脂、酚芳烷型环氧树脂、萘酚芳烷型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、脂环型环氧树脂、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的化合物、通过含羟基的硅树脂类与环氧氯丙烷反应而得到的化合物等。此等的环氧树脂,可单独使用,亦可并用两种以上。此等的中,从更进一步提升阻燃性及耐热性的观点而言,较佳为联苯芳烷型环氧树脂、萘酚醚型环氧树脂、多官能酚型环氧树脂、萘型环氧树脂。

[0196] [酚化合物]

[0197] 酚化合物,只要于一分子中具有1以上(较佳为2~12,更佳为2~6,进一步更佳为2~4,又进一步更佳为2或3,更进一步更佳为2)的酚羟基的化合物或树脂则无特别限定,例如,可列举:双酚A型酚树脂、双酚E型酚树脂、双酚F型酚树脂、双酚S型酚树脂、酚醛清漆型树脂、双酚A清漆型酚树脂、缩水甘油酯型酚树脂、芳烷清漆型酚树脂、联苯芳烷型酚树脂、甲酚清漆型树脂、多官能酚树脂、萘酚树脂、萘酚清漆树脂、多官能萘酚树脂、蒽型酚树脂、萘骨架改性清漆型酚树脂、酚芳烷型酚树脂、萘酚芳烷型酚树脂、二环戊二烯型酚树脂、联苯型酚树脂、脂环型酚树脂、多元醇型酚树脂、含磷酚树脂等。此等的酚树脂,可单独使用,亦可并用两种以上。此等的中,从更进一步提升耐燃性的观点而言,较佳为选自联苯芳烷型酚树脂、萘酚芳烷型酚树脂、含磷酚树脂、及含羟基硅树脂所组成的群中的至少一种。

[0198] [氧杂环丁烷树脂]

[0199] 氧杂环丁烷树脂,并无特别限定,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)全氟氧杂环丁烷、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(株)产品)、OXT-121(东亚合成(株)产品)等。此等的氧杂环丁烷树脂可单独使用,亦可并用两种以上。

[0200] [苯并恶嗪化合物]

[0201] 苯并恶嗪化合物,只要于一分子中具有2个以上的二氢苯并恶嗪环的化合物则无特别限定,例如,可列举:双酚A型苯并恶嗪BA-BXZ(小西化学(株)产品)、双酚F型苯并恶嗪BF-BXZ(小西化学(株)产品)、双酚S型苯并恶嗪BS-BXZ(小西化学(株)产品)等。此等的苯并恶嗪化合物,可单独使用,亦可并用两种以上。

[0202] [其他热可塑性弹性体]

[0203] “其他热可塑性弹性体”,是与“具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)”有所区别。“具

有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)”,是表示具有聚苯乙烯嵌段结构,且为嵌段共聚物的弹性体;“其他热可塑性弹性体”,是表示除此以外的弹性体。亦即,无规共聚物、不具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物该当其中。其他热可塑性弹性体,例如可列举:选自聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯无规共聚物、丁基橡胶、乙丙橡胶、氟橡胶、硅橡胶、其等的氢化化合物、其等的烷基化合物所组成的群中的至少一种。此等的中,从与聚苯醚化合物(B)的相溶性更优异的观点而言,更佳为选自聚异戊二烯、聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯无规共聚物、丁基橡胶、乙丙橡胶所组成的群中的至少一种。

[0204] [填充材(G)]

[0205] 填充材(G),可适当使用习知物,其种类并无别限定,可适当使用该领域通常知识中常用者。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、气相法二氧化硅(Aerosil)、中空二氧化硅等的二氧化硅类;白碳、钛白、氧化锌、氧化镁、氧化锆、氮化硼、凝集氮化硼、氮化硅、氮化铝、硫酸钡、氢氧化铝、氢氧化铝加热处理品(加热处理氢氧化铝,减少结晶水的一部分者)、勃姆石、氢氧化镁等的金属水合物;氧化钼或钼酸锌等的钼化合物;硼酸锌、锡酸锌、氧化铝、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(含E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等的玻璃微粉末类)、中空玻璃、球状玻璃等的无机系的填充材的外,苯乙烯型、丁二烯型、丙烯酸型等的橡胶粉末;核壳型的橡胶粉末、硅树脂粉末、硅橡胶粉末、硅复合粉末等有机系的填充材等。此等的填充材,可单独使用,亦可并用两种以上。

[0206] 此等的中,合适为选自二氧化硅、氢氧化铝、勃姆石、氧化镁及氢氧化镁所组成的群中一种或两种以上。通过使用此等的填充材(G),从而提升树脂组合物的热膨胀特性、尺寸稳定性、阻燃性等的特性。

[0207] 树脂组合物中的填充材(G)的含量,可因应所期望的特性而适当设定,并无特别限定。填充材(G)的含量,含有的情形将树脂组合物中的树脂固形物成分设为100质量份的情形,较佳为50质量份以上。此外,填充材(G)的含量的上限,将树脂组合物中的树脂固形物成分设为100质量份的情形,较佳为1600质量份以下,更佳为500质量份以下,特佳为300质量份以下。或者,填充材(G),可为75质量份~250质量份,亦可为100质量份~200质量份。通过使填充材(G)的含量为此范围,树脂组合物的成形性变得良好。

[0208] 树脂组合物,是填充材(G),可仅含有一种,亦可含有两种以上。含两种以上的情形,合计量较佳为上述范围者。

[0209] 在此使用填充材(G)时,较佳为并用选自硅烷偶联剂及湿润分散剂所组成的群中的至少一种。硅烷偶联剂,可适当地使用一般用于无机物的表面处理者,其种类并无特别限定。具体而言,可列举: γ -胺基丙基三乙氧基硅烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基硅烷等的胺基硅烷系; γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等的环氧硅烷系; γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、乙烯基-三(β -甲氧基乙氧基)硅烷等的乙烯基硅烷系;N- β -(N-乙烯基苄基胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等的阳离子硅烷系;苯基硅烷系等。硅烷偶联剂,可单独使用,亦可并用两种以上。此外,湿润分散剂,可适当地使用一般用于涂料用者,其种类并无特别限定。较佳为使用共聚物基底的湿润分散剂,其具体例,可列举:日本毕克化学(株)制的Disperbyk-110、111、161、

180、2009、2152、BYK-W996、BYK-W9010、BYK-W903、BYK-W940等。湿润分散剂,可单独使用,亦可并用两种以上。

[0210] 硅烷偶联剂的含量,并无特别限定,相对于树脂组合物中的树脂固形物成分100质量份,亦可为1质量份~5质量份左右。分散剂(特别是湿润分散剂)的含量,并无特别限定,相对于树脂组合物中的树脂固形物成分100质量份,例如,0.5质量份~5质量份左右。

[0211] [硬化促进剂]

[0212] 本实施方式的树脂组合物,亦可含有用于适当调节硬化速度的硬化促进剂。硬化促进剂,可列举:马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物等的作为硬化促进剂常用者,可列举:有机金属盐类(例如,辛酸锌、环烷酸锌、环烷酸钴、环烷酸铜、乙酰丙酮铁、辛酸镍、辛酸锰等)、酚化合物(例如,苯酚、二甲苯酚、甲酚、间苯二酚、邻苯二酚、辛基苯酚、壬基苯酚等)、醇类(例如,1-丁醇、2-乙基己醇等)、咪唑类(例如,2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟甲基咪唑等)及此等的咪唑类的羧酸或其他的酸酐类的加成体等的衍生物、胺类(例如,二氰二酰胺、苄基二甲基胺、4-甲基-N,N-二甲基苄基胺等)、磷化合物(例如,膦系化合物、氧化膦系化合物、磷盐系化合物、二膦系化合物等)、环氧-咪唑加合物、过氧化物(例如,过氧化苯甲酰、p-氯过氧化苯甲酰、二-t-丁基过氧化物、过氧化碳酸二异丙酯、过氧化碳酸二-2-乙基己酯等)、偶氮化合物(例如,偶氮二异丁腈等)。硬化促进剂,可单独使用,亦可并用两种以上。

[0213] 硬化促进剂的含量,一般,相对于100质量份树脂组合物中的树脂固形物成分,亦可为0.005质量份~10质量份左右。

[0214] 本实施方式的树脂组合物,亦可含有上述的成分以外的其他热硬化性树脂、热可塑性树脂、及其的低聚物等的各种高分子化合物、各种添加剂。添加剂,可列举:紫外线吸收剂、抗氧化剂、光聚合起始剂、荧光增白剂、光敏剂、染料、颜料、增粘剂、流动调整剂、润滑剂、消泡剂、分散剂、均染剂、光泽剂、阻聚剂等。此等的添加剂,可单独使用,亦可并用两种以上。

[0215] [有机溶剂]

[0216] 本实施方式的树脂组合物,亦可含有有机溶剂。此情形,本实施方式的树脂组合物,是上述各种树脂成分的至少一部分、较佳为全部溶解或相溶于有机溶剂的型态(溶液或清漆)。有机溶剂,只要可溶解或相溶上述各种树脂成分的至少一部分、较佳为全部的极性有机溶剂或无极性有机溶剂则无特别限定;极性有机溶剂,例如,可列举:酮类(例如,丙酮、甲乙酮、甲基异丁酮等)、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);无极性有机溶剂,可列举芳香族烃(例如,甲苯、二甲苯等)。此等的有机溶剂,可单独使用,亦可并用两种以上。

[0217] [树脂组合物的配制]

[0218] 本实施方式的树脂组合物,可遵照常规方法配制,只要得到树脂组合物的方法,其是均一地含有:主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A)、一般式(1)所示的数均分子量为1000以上且7000以下的聚苯醚化合物(B)、具

有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)、及上述的其他任意成分,则其配制方法并无特别限定。例如,将马来酰亚胺化合物(A)、一般式(1)所示的聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)依序混合于溶剂,通过充分地搅拌可容易地配制本实施方式的树脂组合物。本实施方式的树脂组合物,马来酰亚胺化合物(A)、一般式(1)所示的聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)的质量的和较佳为占树脂组合物所含的树脂固形物成分的40质量%以上,更佳为占45质量%以上,亦可为占50质量%以上。

[0219] [用途]

[0220] 本实施方式的树脂组合物,可适当地用作树脂片材、预浸体、印刷电路板的绝缘层、积层板、半导体封装用材料。

[0221] [树脂片材]

[0222] 本实施方式的树脂片材,具有支撑体、及由配置于该支撑体的表面的本实施方式的树脂组合物所形成的层。树脂片材,可用作增层用薄膜或干膜阻焊剂。树脂片材的制造方法,并无特别限定,例如,可列举通过将前述本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂的溶液涂布(涂覆)于支撑体并干燥而得到树脂片材的方法。

[0223] 在此使用的支撑体,例如,可列举:聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚对苯二甲酸乙二酯薄膜、乙烯四氟乙烯共聚物薄膜、以及于此等的薄膜的表面涂布脱模剂的脱模薄膜、聚酰胺薄膜等的有机系的薄膜基材、铜箔、铝箔等的导体箔、玻璃板、SUS板、FRP等的板状者,但无特别限定。铜箔,较佳为本实施方式的树脂组合物所形成的层为配置侧的铜箔的表面的十点平均粗度 R_z 为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。通过为 $0.3\mu\text{m}$ 以上,可提升镀覆密着性。此外,若使其大于 $10\mu\text{m}$,则为了确保绝缘性,必须使本实施方式的树脂组合物所形成的层的厚度变厚。铜箔的表面的十点平均粗度 R_z 的更佳范围,例如,为 $0.6\mu\text{m}$ 以上且 $2.5\mu\text{m}$ 以下。又,铜箔的表面的十点平均粗度 R_z ,较佳为小于本实施方式的树脂组合物所形成的层的厚度。因而提高绝缘性。铜箔的表面的十点平均粗度 R_z ,可使用市售的形状测量显微镜(激光显微镜,例如,基恩斯(株)制,“VK-X1000”(商品名))进行测定。

[0224] 铜箔的厚度,并无特别限定,若考虑表面的粗化处理,较佳为 $1\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ 的范围,基于可合适地得到薄型的印刷电路板及半导体组件搭载用基板,更佳为 $2\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 的范围。

[0225] 涂布方法(涂覆方法),例如,可列举通过凹版涂布机、刮棒涂布机、模头涂布机、刮刀、贝克涂布机等,将本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂的溶液涂布于支撑体的方法。

[0226] 又,本实施方式的树脂片材的制作中,除去溶剂时的干燥条件,并无特别限定,从容易除去树脂组合物中的溶剂且能抑制干燥时的硬化的进行的观点而言,较佳为在 $20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度进行1分钟~90分钟的时间。此外,本实施方式的树脂片材中,树脂组合物亦可在仅干燥溶剂的未硬化的状态下使用,亦可视需要使其变为半硬化(B阶段化)的状态下使用。进一步,本实施方式的树脂片材的树脂层的厚度,可通过本实施方式的树脂组合物的溶液的浓度及涂布厚度而调整,并无特别限定,从干燥时容易除去溶剂的观点而言,较佳为 $0.1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 。

[0227] [预浸体]

[0228] 本实施方式的预浸体,是由基材、及本实施方式的树脂组合物所形成。本实施方式的预浸体,例如,将本实施方式的树脂组合物浸渍或涂布于基材后,通过在 $120^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$ 干燥2分钟~15分钟左右的方法使其半硬化而得到。此情形中,对基材的树脂组合物的附着

量,亦即相对于半硬化后的预浸体的总量的树脂组合物量(含填充材(G)),较佳为20质量%~90质量%的范围。

[0229] 基材,只要为用于各种印刷电路板材料的基材则无特别限定。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)、除玻璃以外的无机纤维(例如,石英),或者有机纤维(例如,聚酰亚胺,聚酰胺,聚酯,液晶聚酯,聚四氟乙烯)。基材的形态,并无特别限定,可列举织布、不织布、粗纱、切股毡(chopped strand mat)、表面毡(surface mat)等。此等的基材,可单独使用,亦可并用两种以上。此等的基材中,从尺寸稳定性的观点而言,较佳为施予超开纤处理、填平处理的织布;从吸湿耐热性的观点而言,较佳为通过环氧硅烷处理、胺基硅烷处理等硅烷偶联剂等而进行表面处理的玻璃织布。

[0230] 该预浸体,例如,通过于基材浸渍或涂布树脂组合物后,通过在120℃~220℃干燥2分钟~15分钟左右的方法使其半硬化(B阶段化)而得到。此情形,相对于基材的树脂组合物(亦含树脂组合物的硬化物)的附着量,亦即相对于半硬化后的预浸体的总量的树脂组合物量(含填充材(G)),较佳为20质量%~99质量%的范围。基材的厚度或质量,并无特别限定,一般适合使用厚度为0.01mm~0.3mm左右者。特别是从强度及吸水性的观点而言,基材,较佳为厚度200μm以下、质量250g/m²以下的织布。

[0231] [积层板]

[0232] 积层板,通过加热加压含有一枚以上的预浸体的积层体并使预浸体硬化而得。积层板的成形方法及其成形条件,并无特别限定,可使用一般的手法及条件。例如,于成形时可使用多段加压机、多段真空加压机、连续成形机、高压釜成形机等。成形(积层成形)中,一般为温度100℃~300℃、压力为面压2kgf/cm²~100kgf/cm²、加热时间0.05小时~5小时的范围。进一步,视需要亦可在150℃~300℃的温度进行后硬化。特别在使用多段加压机的情形,从充分地促进预浸体的硬化的观点而言,较佳为温度200℃~250℃、压力10kgf/cm²~40kgf/cm²、加热时间80分钟~130分钟,更佳为温度215℃~235℃、压力25kgf/cm²~35kgf/cm²、加热时间90分钟~120分钟。

[0233] [印刷电路板]

[0234] 本实施方式的印刷电路板,包含绝缘层、及配置于绝缘层的表面的导体层,其中绝缘层包含由本实施方式的树脂组合物所形成的层。本实施方式的树脂片材可用于印刷电路板。在此,印刷电路板,是可对称作核心基材的绝缘性树脂层经完全硬化的覆金属箔积层板,通过使用作为增层材料的本实施方式的树脂片材,例如,附绝缘性树脂层(树脂组合物层)的铜箔而得。

[0235] 于覆金属箔积层板的表面,通过在剥离常用的覆金属箔积层板的金属箔及/或金属箔后镀覆等得到的导体层,形成导体电路。此外,覆金属箔积层板的基材,并无特别限定,主要为玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板及热硬化型聚苯醚基板。

[0236] 本实施方式中,增层,是指对覆金属箔积层板的表面的金属箔及/或导体层,积层本实施方式的树脂片材,例如,附绝缘性树脂层的铜箔的绝缘性树脂层。

[0237] 一般而言,使用接着薄膜等作为增层材料,将绝缘性树脂层(树脂组合物层)积层于覆金属箔积层板的情形,于所得到的印刷电路板的单面或两面具有绝缘性树脂层。虽然

对该绝缘性树脂层形成导体层,但因硬化后的绝缘性树脂层的表面粗度低,一般而言,通过含除胶渣(desmear)处理的粗化处理而形成凹凸,接着,利用无电极电镀及/或电极电镀而形成导体层。

[0238] 作为增层材料的本实施方式的树脂片材,例如,若将附绝缘性树脂层的铜箔积层于覆金属箔积层板,则于所得到的印刷电路板的单面或两面具有铜箔。因此,即使不施予镀覆处理,可直接对铜箔,形成电路图案,因而可形成高密度的微细电路。此外,在印刷电路板或半导体组件搭载用基板的制造时,于蚀刻铜箔后即使施予镀覆处理,由于铜箔面的表面形状转录至绝缘性树脂层从而绝缘性树脂层与镀覆间的密着性提升。

[0239] 印刷电路板的制造,因应需求,为了使各导体层电连接,进行通孔(via hole)及/或贯穿孔(through hole)的孔洞加工。孔洞加工,一般而言,使用机械钻头、二氧化碳激光、UV激光及YAG激光等进行。已进行该孔洞加工的情形,接着,进行含除胶渣(desmear)处理的粗化处理。

[0240] 一般而言,粗化处理,是由膨润步骤、表面粗化及胶渣溶解步骤、及中和步骤所构成。

[0241] 膨润步骤,通过使用膨润剂使绝缘性树脂层的表面膨润而进行。膨润剂,只要可提升绝缘性树脂层的表面的湿润性,并膨润绝缘性树脂层的表面至使其在接下来的表面粗化及胶渣溶解步骤中促进氧化分解的程度者,则无特别限定。举例可为碱性溶液、界面活性剂溶液等。

[0242] 表面粗化及胶渣溶解步骤,使用氧化剂进行。氧化剂,例如,可列举碱性的过锰酸盐溶液等,适当的具体例,可列举过锰酸钾水溶液、过锰酸钠水溶液等。该氧化剂处理称作湿式除胶渣,但该当湿式除胶渣以外,亦可将电浆处理或UV处理的干式除胶渣、用抛光剂等机械研磨、喷砂等的其他习知的粗化处理,适当地组合实施。

[0243] 中和步骤,是通过还原剂中和在前述步骤所使用的氧化剂。还原剂,可列举胺系还原剂,适当的具体例,可列举羟胺硫酸盐水溶液、乙二胺四乙酸水溶液、氨基三乙酸水溶液等的酸性水溶液。

[0244] 本实施方式中,在设置通孔及/或贯穿孔后,或将通孔及/或贯穿孔内进行除胶渣处理后,为了将各导体层电连接而进行金属镀覆处理为佳。本实施形态,即使施予金属镀覆处理,由于铜箔面转录至绝缘性树脂层因而绝缘性树脂层与金属镀覆间的密着性提升。

[0245] 金属镀覆处理的方法,并无特别限定,可适当使用一般的多层印刷电路板的制造的金属镀覆处理方法。金属镀覆处理的方法及用于镀覆的药液的种类,并无特别限定,可适当使用一般的多层印刷电路板的制造的金属镀覆处理的方法及药液。金属镀覆处理所使用的药液,亦可使用市售品。

[0246] 金属镀覆处理方法,并无特别限定,例如,用脱脂液的处理、用软蚀刻液的处理、酸洗净、用预浸液的处理、用催化液的处理、用促进剂液的处理、用化学铜液的处理、酸洗净及浸渍于硫酸铜液并流通电流的处理。

[0247] 此外,半硬化状态的树脂片材,例如,使用附绝缘性树脂层的铜箔而使其增层的情形,一般而言,可通过对半硬化状态的绝缘性树脂层进行热处理等使其完全硬化而得到印刷电路板。本实施方式,对所得到的印刷电路板,亦可进一步积层其他的树脂片材,例如,附绝缘性树脂层的铜箔。

[0248] 增层法的积层方法,并无特别限定,可适当地使用真空加压式积层机。此情形,本实施方式的树脂片材,例如,亦可对附绝缘性树脂层的铜箔介在橡胶等的弹性体积层。积层条件,只要一般的印刷电路板的积层所使用的条件则并无特别限定,例如,在 $70^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 的温度、 $1\text{kgf}/\text{cm}^2 \sim 11\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的范围的接触压力并在 20hPa 以下的大气减压下进行。在积层步骤的后,亦可通过用金属板的热加压,进行经积层的接着薄膜的平滑化。积层步骤及平滑化步骤,可通过市售的真空加压式积层机连续地进行。在积层步骤的后,或在平滑化步骤的后,亦可具有热硬化步骤。通过使用热硬化步骤,可使绝缘性树脂层完全地硬化。热硬化条件,因树脂组合物所含的成分的种类等不同,但一般而言,硬化温度为 $170^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 及硬化时间为15分钟 $\sim$ 200分钟的间。

[0249] 对于本实施方式的印刷电路板的单面或两面的铜箔,作为形成电路图案的方法,可列举半加成法、全加成法、减成法等。其中,从形成微细电路图案的观点而言,较佳为半加成法。

[0250] 以半加成法形成电路图案的方法的例,可列举使用电镀抗蚀剂并选择性地施予电极电镀(图案镀覆),接着剥离电镀抗蚀剂,适量蚀刻整体并形成电路图案的手法。用半加成法的电路图案形成,组合无电极电镀及电极电镀进行,此时,无电极电镀的后、及电极电镀的后,较佳为个别进行干燥。无电极电镀后的干燥,无特别限定,例如,较佳为在 $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 进行10分钟 $\sim$ 120分钟,电极电镀后的干燥,无特别限定,例如,较佳为 $130^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 进行10分钟 $\sim$ 120分钟。镀覆,较佳为镀铜。

[0251] 以减成法形成电路图案的方法的例,可列举通过使用抗蚀剂并选择性地除去导体层,从而形成电路图案的手法。具体而言,例如,可如下进行。于铜箔的整面,在温度 $110 \pm 10^{\circ}\text{C}$ 、压力 $0.50 \pm 0.02\text{MPa}$ 下积层贴附(laminate)干膜抗蚀剂(日立化成制RD-1225(商品名))。然后,沿着电路图案曝光,并进行光罩。接着,在1%碳酸钠水溶液冲洗处理干膜抗蚀剂,最后在胺系的抗蚀剂剥离液剥离干膜抗蚀剂。藉此,可于铜箔形成电路图案。

[0252] 本实施方式,亦可在印刷电路板,进一步积层绝缘性树脂层及/或导体层,而得到多层印刷电路板。于多层印刷电路板的内层,亦可具有电路基板。本实施方式的树脂片材,例如,附绝缘性树脂层的铜箔,构成多层印刷电路板的绝缘性树脂层及导体层之一。

[0253] 积层的方法,并无特别限定,可使用常用于一般的印刷电路板的积层成型的方法。积层方法,例如,可列举:多段加压、多段真空加压、积层机、真空积层机、高压釜成形机等。积层时的温度,并无特别限定,例如, $100^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$;压力,并无特别限定,例如, $0.1\text{kgf}/\text{cm}^2 \sim 100\text{kgf}/\text{cm}^2$ (约 $9.8\text{kPa} \sim$ 约 9.8MPa);加热时间,并无特别限定,例如,适当选择30秒 $\sim$ 5小时的范围进行。此外,亦可因应需求,例如,在 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度范围进行后硬化,调整硬化度。

[0254] 本实施方式的印刷电路板的绝缘层,亦可使用上述的预浸体。积层作为增层材料的本实施方式的预浸体的方法,例如,方法为:对覆金属箔积层板的表面的金属箔及/或导体层,层压所需枚数的本实施方式的预浸体,进一步于其的外侧积层铜箔,进行加热加压而一体成形。

[0255] 根据如此的本实施方式的树脂组合物、树脂片材及印刷电路板,由于含有:主骨架具有芳香环且单独硬化时 10GHz 的相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A)、一般式(1)所示的数均分子量为1000以上且7000以下的聚苯醚化合物(B)及具有苯乙烯骨架的嵌

段共聚物(C),因此可得到优异的低介电常数性、低介电损耗角正切性、可挠性,能够薄膜化,且能减少高频讯号损失性。此外,若为预浸体,由于含有本实施方式的树脂组合物,因此可得到优良的成形性、低介电常数性、低介电损耗角正切性、剥离强度。

[0256] 于以下使用实施例及比较例进一步具体地说明本发明,但本发明并非限定于此等实施例。

[0257] [实施例]

[0258] (实施例1)

[0259] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(6)表示的马来酰亚胺化合物(A)(MIR-5000,单独硬化时的相对介电常数为2.6,日本化药(株)制)40质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物成分为60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表1。

[0260] 将所得到的清漆,通过刮棒涂布机于厚度12 μ m铜箔(3EC-M2S-VLP,三井金属矿业(株))的单面进行涂布,得到附铜树脂片材。使用干燥机(耐压防爆型蒸气干燥机,(株)高杉制作所制),将所得到的附铜树脂片材在130℃加热干燥5分钟,而得到树脂厚度30 μ m的半硬化的附铜树脂片材。通过使该半硬化的附铜树脂片材的树脂面接触加热以积层两枚半硬化的附铜树脂片材,接着剥离铜箔,进一步重复4次通过将树脂面接触加热以积层上下两枚半硬化的附铜树脂片材并剥离铜箔,从而得到树脂层的厚度为0.3mm的半硬化的树脂片材。将该树脂层厚度0.3mm的半硬化的树脂片材在压力25kg/cm²、温度210℃进行真空加压150分钟,得到树脂层厚度0.3mm的树脂硬化板。使用所得到的树脂硬化板,进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。结果示于表2。

[0261] 此外,马来酰亚胺化合物(A)的相对介电常数的测定,是将马来酰亚胺化合物(A)以甲乙酮稀释成固形物成分为30质量%,并与实施例1所示的附铜树脂片材的制作方法相同,于厚度12 μ m铜箔(3EC-M2S-VLP,三井金属矿业(株)制)的单面,进行以甲乙酮稀释的马来酰亚胺化合物(A)的涂布,将所得到的附铜树脂片材在130℃加热干燥5分钟,而得到树脂厚度30 μ m的半硬化的附铜树脂片材。通过使该半硬化的附铜树脂片材的树脂面接触加热以积层两枚半硬化的附铜树脂片材,接着剥离铜箔,进一步重复4次通过使树脂面接触加热以积层上下两枚半硬化的附铜树脂片材并剥离铜箔,从而得到树脂层的厚度为0.3mm的半硬化的树脂片材。将该树脂层厚度0.3mm的半硬化的树脂片材在压力25kg/cm²、温度210℃进行真空加压150分钟,制作树脂层厚度0.3mm的树脂硬化板,并使用所得到的树脂硬化板,测定相对介电常数。

[0262] (实施例2)

[0263] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(6)表示的马来酰亚胺化合物(A)(MIR-5000,单独硬化时的相对介电常数为2.6,日本化药(株)制)25质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率

52%) 25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制) 15质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物成分为60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表1。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0264] (实施例3)

[0265] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(6)表示的马来酰亚胺化合物(A)(MIR-5000,单独硬化时的相对介电常数为2.6,日本化药(株)制) 15质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.) 15质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%) 25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制) 15质量份、一般式(3)中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D)(MIR-3000,单独硬化时的相对介电常数为2.7,日本化药(株)制) 30质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物成分60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表1。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0266] (实施例4)

[0267] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-450,单独硬化时的相对介电常数为2.4,DIC(株)制) 40质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.) 35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%) 25质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物成分为60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表3。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0268] (实施例5)

[0269] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-450,单独硬化时的相对介电常数为2.4,DIC(株)制) 25质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.) 35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%) 25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制) 15质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物含量为60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表3。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0270] (实施例6)

[0271] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A) (X9-450,单独硬化时的相对介电常数为2.4,DIC(株)制)15质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_{n_2}-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)15质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制)15质量份、一般式(3)中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D) (MIR-3000,单独硬化时的相对介电常数为2.7,日本化药(株)制)30质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物含量为60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表3。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0272] (实施例7)

[0273] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A) (X9-450,单独硬化时的相对介电常数为2.4,DIC(株)制)15质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_{n_2}-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)15质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制)15质量份、一般式(3)中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D) (MIR-3000,单独硬化时的相对介电常数为2.7,日本化药(株)制)29质量份、通过下述合成例1所得到的氰酸酯化合物(SNCN)(F)1质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物含量为60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表3。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0274] (合成例1) 氰酸酯化合物的合成

[0275] 将1-萘酚芳烷基树脂(新日铁住金化学(株)制)300g(OH基换算1.28mol)及三乙胺194.6g(1.92mol)(相对于1mol羟基为1.5mol)溶解于二氯甲烷1800g,将此作为溶液1。

[0276] 将氯化氰125.9g(2.05mol)(相对于1mol羟基为1.6mol)、二氯甲烷293.8g、36%盐酸194.5g(1.92mol)(相对于1mol羟基为1.5mol)、水1205.9g,在搅拌状态下,保持于液温 $-2^{\circ}\text{C} \sim -0.5^{\circ}\text{C}$ 的同时,花费30分钟注入溶液1。溶液1注入完成后,在相同温度搅拌30分钟后,将三乙胺65g(0.64mol)(相对于1mol羟基为0.5mol)溶解于二氯甲烷65g的溶液(溶液2)花费10分钟注入。溶液2注入完成后,在相同温度搅拌30分钟使反应完成。

[0277] 接着静置反应液分离有机相及水相。将所得到的有机相以水1300g洗净5次。水洗第5次的废水的电传导度为 $5\mu\text{S}/\text{cm}$,通过用水洗净,确认可除去的离子性化合物被充分地除去。

[0278] 将水洗后的有机相在减压下浓缩,最后在 90°C 进行浓缩干固1小时进而得到目的

的萘酚芳烷型氰酸酯化合物(SNCN)(橙色粘性物)331g。所得到的SNCN的质量平均分子量 M_w 为600。此外,SNCN的IR光谱显示 2250cm^{-1} (氰酸酯基)的吸收,并且,未显示羟基的吸收。

[0279] (实施例8)

[0280] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-470,单独硬化时的相对介电常数为2.4,DIC(株)制)15质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)n_2-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)15质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制)15质量份、一般式(3)中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D)(MIR-3000,单独硬化时的相对介电常数为2.7,日本化药(株)制)29质量份、通过实施例7所示的合成例1得到的氰酸酯化合物(SNCN)(F)1质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物成分为60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表3。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0281] (实施例9)

[0282] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-470,单独硬化时的相对介电常数为2.4,DIC(株)制)40质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)n_2-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物成分为60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表3。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0283] (比较例1)

[0284] 将一般式(3)中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D)(MIR-3000,单独硬化时的相对介电常数为2.7,日本化药(株)制)40质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)n_2-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份混合,以甲乙酮稀释成固形物成分60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表1。以后,与实施例1相同,制作厚度0.3mm的树脂硬化板,并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0285] (比较例2)

[0286] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A)(MIR-5000,单独硬化时的相对介电常数为2.6,日本化药(株)制)50质量份、苯乙

烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250, JSR (株) 制, 苯乙烯率52%) 50质量份混合, 以甲乙酮稀释成固形物成分60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表1。以后, 与实施例1相同, 制作厚度0.3mm的树脂硬化板, 并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0287] (比较例3)

[0288] 将主骨架具有芳香环且单独硬化时10GHz的相对介电常数不到2.7的马来酰亚胺化合物(A) (MIR-5000, 单独硬化时的相对介电常数为2.6, 日本化药(株) 制) 50质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200, 三菱瓦斯化学株式会社制, 数均分子量2200, 乙烯基当量: 1100g/eq.) 50质量份混合, 以甲乙酮稀释成固形物成分60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表1。以后, 与实施例1相同, 制作厚度0.3mm的树脂硬化板, 并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

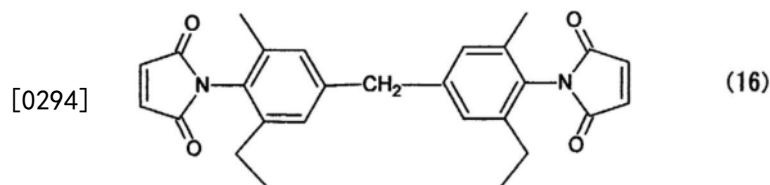
[0289] (比较例4)

[0290] 将一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200, 三菱瓦斯化学株式会社制, 数均分子量2200, 乙烯基当量: 1100g/eq.) 50质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250, JSR (株) 制, 苯乙烯率52%) 50质量份混合, 以甲乙酮稀释成固形物成分60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表1。以后, 与实施例1相同, 制作厚度0.3mm的树脂硬化板, 并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0291] (比较例5)

[0292] 将下述一般式(16)所示的马来酰亚胺化合物(D) (BMI-70, 单独硬化时的相对介电常数为3.2, KI化成(株) 制) 40质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200, 三菱瓦斯化学株式会社制, 数均分子量2200, 乙烯基当量: 1100g/eq.) 35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250, JSR (株) 制, 苯乙烯率52%) 25质量份混合, 以甲乙酮稀释成固形物成分60质量%而得到清漆。树脂组合物的组成示于表1。以后, 与实施例1相同, 制作厚度0.3mm的树脂硬化板, 并进行相对介电常数、相对介电损耗角正切、剥离强度、硬化物的均一性、及可挠性的评价。所得到的树脂硬化板的评价结果示于表2。

[0293] [化30]



[0295] 又, 一般式(16)所示的马来酰亚胺化合物(D), 在一般式(4)中, R_{61} 、 R_{63} 是甲基, R_{62} 、 R_{64} 是乙基, R_{71} 、 R_{72} 是氢原子。

[0296] [表1]

[0297]

组成(质量份)	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	比较例 5
马来酰亚胺化合物(A)	40	25	15	-	50	50	-	-
聚苯醚化合物(B)	35	35	15	35	-	50	50	35
含苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)	25	25	25	25	50	-	50	25
马来酰亚胺化合物(D)	-	-	30	40	-	-	-	40
阻燃剂(E)	-	15	15	-	-	-	-	-

[0298] [表2]

[0299]

		实施例									比较例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5
相对介电常数		2.5	2.6	2.6	2.4	2.5	2.6	2.6	2.6	2.4	2.7	2.3	2.5	2.4	2.9
相对介电损耗角正切		0.0019	0.0018	0.0021	0.0019	0.0018	0.0021	0.0022	0.0021	0.0019	0.0026	0.0021	0.0021	0.0022	0.0030
剥离强度	kN/m	0.5	0.5	0.7	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7	0.5	0.6	0.4	0.3	0.3	0.7
硬化物均一性		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK
可挠性评价		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	2	19	2	10

[0300] [表3]

[0301]

组成(质量份)	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
马来酰亚胺化合物(A)	40	25	15	15	15	40
聚苯醚化合物(B)	35	35	15	15	15	35
含苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)	25	25	25	25	25	25
马来酰亚胺化合物(D)	-	-	30	29	29	-
阻燃剂(E)	-	15	15	15	15	-
氰酸酯化合物(F)	-	-	-	1	1	-

[0302] (实施例1~9及比较例1~5的测定方法及评价方法)

[0303] (1) 相对介电常数(Dk)及相对介电损耗角正切(Df):

[0304] 使用除去各实施例及各比较例得到的树脂硬化板的铜箔的样品,通过微扰法共振腔器(关东电子应用开发(株)产品,CP-531),测定10GHz的相对介电常数及相对介电损耗角正切。

[0305] (2) 铜箔剥离强度:

[0306] 对在各实施例及各比较例得到的树脂硬化板,遵循JIS C6481,使用12 μ m附铜箔的试验片(30mm $\times$ 150mm $\times$ 0.3mm),以试验数3测定铜箔的剥离强度,下限值的平均值作为测定值。

[0307] (3) 硬化物的均一性:

[0308] 将在各实施例及各比较例得到的树脂硬化板的断面通过BUEHLER制MetaServ3000研磨,使用Nikon制EPIPHOT观察断面的状态。观察到孔隙(void)及分散不良者为NG,未观察到者为OK。

[0309] (4) 可挠性的评价:

[0310] 对在各实施例及各比较例得到的树脂厚度30 μ m的半硬化的附铜树脂片材,遵循JIS K5600-5-1,进行圆筒形心轴弯曲试验,并记录初次树脂产生裂痕的心轴的直径。

[0311] (实施例1~9及比较例1~5的结果)

[0312] 如表2所示,取代马来酰亚胺化合物(A)而混合马来酰亚胺化合物(D)的比较例1及比较例5,相对介电常数及相对介电损耗角正切比本实施例高。未混合聚苯醚化合物(B)的比较例2,硬化物的均一性差,且剥离强度比本实施例小。未混合苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)的比较例3,可挠性比本实施例差,剥离强度比本实施例小。未混合马来酰亚胺化合物(A)及马来酰亚胺化合物(D)的比较例4,虽然相对介电常数低,但剥离强度比本实施例低。

[0313] 亦即,已确认通过使用本发明的树脂组合物,可得到优良的低介电常数性、低介电损耗角正切性、剥离强度、可挠性,并且,可得到均一的硬化物。

[0314] (实施例10)

[0315] 将一般式(6)表示的马来酰亚胺化合物(A)(MIR-5000,日本化药(株)制)40质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份混合,溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材,在165℃加热干燥3分钟,得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表4。

[0316] (实施例11)

[0317] 将一般式(6)表示的马来酰亚胺化合物(A)(MIR-5000,日本化药(株)制)25质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制)15质量份混合,溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材,在165℃加热干燥3分钟,得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表4。

[0318] (实施例12)

[0319] 将一般式(6)表示的马来酰亚胺化合物(A)(MIR-5000,日本化药(株)制)15质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)15质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制)15质量份、一般式(3)中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 、 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D)(MIR-3000,日本化药(株)制)30质量份混合,溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材,在165℃加热

干燥3分钟,得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表4。

[0320] (实施例13)

[0321] 将一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-450,DIC(株)制)40质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份混合,溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材,在165℃加热干燥3分钟,得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表6。

[0322] (实施例14)

[0323] 将一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-450,DIC(株)制)25质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制)15质量份混合,溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材,在165℃加热干燥3分钟,得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表6。

[0324] (实施例15)

[0325] 将一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-450,DIC(株)制)15质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)15质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份、作为磷系阻燃剂(E)的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯)(PX-200,大八化学工业(株)制)15质量份、一般式(3)中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D)(MIR-3000,日本化药(株)制)30质量份混合,溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材,在165℃加热干燥3分钟,得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表6。

[0326] (实施例16)

[0327] 将一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-470,DIC(株)制)40质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C)(TR2250,JSR(株)制,苯乙烯率52%)25质量份混合,溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材,在165℃加热干燥3分钟,得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表6。

[0328] (实施例17)

[0329] 将一般式(27)表示的马来酰亚胺化合物(A)(X9-450,DIC(株)制)15质量份、一般式(10)中X为一般式(11)且 $-(Y-O)_n-$ 为一般式(14)的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B)(OPE-2St2200,三菱瓦斯化学株式会社制,数均分子量2200,乙烯基当量:1100g/eq.)15

质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250, JSR(株) 制, 苯乙烯率52%) 25质量份、作为磷系阻燃剂(E) 的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯) (PX-200, 大八化学工业(株) 制) 15质量份、一般式(3) 中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D) (MIR-3000, 日本化药(株) 制) 29质量份、通过实施例7所记载的合成例1得到的氰酸酯化合物(SNCN) (F) 1质量份混合, 溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材, 在165℃加热干燥3分钟, 得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表6。

[0330] (实施例18)

[0331] 将一般式(27) 表示的马来酰亚胺化合物(A) (X9-470, DIC(株) 制) 15质量份、一般式(10) 中X为一般式(11) 且 $-(Y-O)n_2-$ 为一般式(14) 的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200, 三菱瓦斯化学株式会社制, 数均分子量2200, 乙烯基当量:1100g/eq.) 15质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250, JSR(株) 制, 苯乙烯率52%) 25质量份、作为磷系阻燃剂(E) 的1,3-苯二双(2,6-二-二甲苯基磷酸酯) (PX-200, 大八化学工业(株) 制) 15质量份、一般式(3) 中 R_{501} 、 R_{502} 、 R_{503} 、 R_{504} 、 R_{505} 、 R_{506} 、 R_{507} 、 R_{508} 、 R_{509} 、 R_{510} 、 R_{511} 和 R_{512} 为氢原子且 n_5 的平均值为1.4的联苯型马来酰亚胺化合物(D) (MIR-3000, 日本化药(株) 制) 29质量份、通过实施例8所记载的合成例1得到的氰酸酯化合物(SNCN) (F) 1质量份混合, 溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材, 在165℃加热干燥3分钟, 得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表6。

[0332] (比较例6)

[0333] 将马来酰亚胺化合物(A) (MIR-5000, 日本化药(株) 制) 50质量份、一般式(10) 中X为一般式(11) 且 $-(Y-O)n_2-$ 为一般式(14) 的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200, 三菱瓦斯化学株式会社制, 数均分子量2200, 乙烯基当量:1100g/eq.) 50质量份混合, 将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材, 在165℃加热干燥3分钟, 得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表4。

[0334] (比较例7)

[0335] 将马来酰亚胺化合物(A) (MIR-5000, 日本化药(株) 制) 50质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250, JSR(株) 制, 苯乙烯率52%) 50质量份混合, 将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材, 在165℃加热干燥3分钟, 得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表4。

[0336] (比较例8)

[0337] 将一般式(10) 中X为一般式(11) 且 $-(Y-O)n_2-$ 为一般式(14) 的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200, 三菱瓦斯化学株式会社制, 数均分子量2200, 乙烯基当量:1100g/eq.) 50质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250, JSR(株) 制, 苯乙烯率52%) 50质量份混合, 将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材, 在165℃加热干燥3分钟, 得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表4。

[0338] (比较例9)

[0339] 将比较例5所使用的一般式(16) 所示的马来酰亚胺化合物(D) (BMI-70, KI化成(株) 制) 40质量份、一般式(10) 中X为一般式(11) 且 $-(Y-O)n_2-$ 为一般式(14) 的结构单元的聚合的聚苯醚化合物(B) (OPE-2St2200, 三菱瓦斯化学株式会社制, 数均分子量2200, 乙烯

基当量:1100g/eq.) 35质量份、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(C) (TR2250, JSR (株) 制, 苯乙烯率52%) 25质量份混合, 溶解于甲乙酮而得到清漆。将该清漆浸渍涂布于E玻璃纤维基材, 在165℃加热干燥3分钟, 得到树脂组合物含量68体积%、厚度约0.1mm的预浸体。树脂组合物的组成示于表4。

[0340] (实施例10~18及比较例6~9的评价用的样品的制作)

[0341] 对在实施例10~18及比较例6~9得到的预浸体, 于每个实施例、比较例重叠8枚且于上下两面配置铜箔(3EC-M3-VLP, 三井金属矿业(株)制, 厚度12μm), 并在压力5kgf/cm²、温度230℃进行100分钟的积层成形(热硬化), 得到约0.8mm的绝缘层厚度的覆铜箔积层板。

[0342] (实施例10~18及比较例6~9的成形性的评价)

[0343] 将在各实施例及各比较例得到的覆铜箔积层板通过蚀刻除去, 于表面及断面, 观察到孔隙及分散不良者为NG, 未观察到者为OK。得到的结果示于表5。此外, 孔隙是指, 无玻璃纤维及树脂硬化物的存在, 产生空隙。

[0344] (实施例10~18及比较例6~9的相对介电常数及相对介电损耗角正切比的评价)

[0345] 将各实施例及各比较例得到的覆铜箔积层板以切割锯切断成尺寸100mm×1.0mm后, 通过蚀刻除去表面的铜箔而得到测量用样品。使用本样品通过微扰法共振腔器(关东电子应用开发(株)产品, CP-531), 测定10GHz的相对介电常数及相对介电损耗角正切。得到的测量结果示于表5。

[0346] (实施例10~18及比较例6~9的剥离强度的评价)

[0347] 将在各实施例及各比较例得到的覆铜箔积层板以切割锯切断成尺寸150mm×30mm后, 遵循JIS C6481, 以试验数3测定铜箔的剥离强度, 下限值的平均值作为测定值。得到的结果示于表5。

[0348] [表4]

[0349]

		实施例10	实施例11	实施例12	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9
树脂组合物 / 质量份	马来酰亚胺化合物(A)	40	25	15	50	50	-	-
	聚苯醚化合物(B)	35	35	15	50	-	50	35
	含苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)	25	25	25	-	50	50	25
	马来酰亚胺化合物(D)	-	-	30	-	-	-	40
	阻燃剂(E)	-	15	15	-	-	-	-

[0350] [表5]

[0351]

		实施例								比较例				
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	6	7	8	9
成形性		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG	OK
相对介电常数		3.5	3.5	3.5	3.4	3.4	3.5	3.4	3.5	3.5	3.7	X	X	3.7
相对介电损耗角正切		0.0038	0.0042	0.0040	0.0037	0.0043	0.0040	0.0036	0.0041	0.0041	0.0045	X	X	0.0050
剥离强度	kN/m	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	X	X	0.6

[0352] [表6]

[0353]	树脂组合物 / 质量份		实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
		马来酰亚胺化合物(A)	40	25	15	40	15	15
		聚苯醚化合物(B)	35	35	15	35	15	15
		含苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)	25	25	25	25	25	25
		马来酰亚胺化合物(D)	-	-	30	-	29	29
		阻燃剂(E)	-	15	15	-	15	15
		氰酸酯化合物(F)	-	-	-	-	1	1

[0354] 如表4~6所示,于实施例10~18记载的浸渍或涂布于玻璃纤维基材的树脂组合物中,含有主骨架具有芳香环的马来酰亚胺化合物(A)、聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C),或者,含有马来酰亚胺化合物(A)、聚苯醚化合物(B)、具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)、及马来酰亚胺化合物(D)的预浸体,已确认通过热硬化得到的积层材没有成形不良,并且,相对介电常数为3.5以下、相对介电损耗角正切为0.0043以下、剥离强度为0.6kN/m。

[0355] 相对于此,于比较例6记载的浸渍或涂布于玻璃纤维基材的树脂组合物中,含有主骨架具有芳香环的马来酰亚胺化合物(A)、及聚苯醚化合物(B)的预浸体,已确认通过热硬化得到的积层材的相对介电常数、及相对介电损耗角正切比本实施例高,剥离强度比本实施例低。

[0356] 于比较例7记载的浸渍或涂布于玻璃纤维基材的树脂组合物中,含有主骨架具有芳香环的马来酰亚胺化合物(A)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)的预浸体,已确认通过热硬化得到的积层材产生成形不良,且无法测定相对介电常数、相对介电损耗角正切、及剥离强度。

[0357] 于比较例8记载的浸渍或涂布于玻璃纤维基材的树脂组合物中,含有聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)的预浸体,已确认通过热硬化得到的积层材产

生成形不良,且无法测定相对介电常数、相对介电损耗角正切、及剥离强度。

[0358] 于比较例9记载的浸渍或涂布于玻璃纤维基材的树脂组合物中,含有主骨架具有芳香环的马来酰亚胺化合物(D)、聚苯醚化合物(B)、及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(C)的预浸体,已确认通过热硬化得到的积层材的相对介电常数、及相对介电损耗角正切比本实施例高。

[0359] 亦即,已确认根据本实施例,可得到优异的成形性、低介电常数特性、低介电损耗角正切性、剥离强度。

[0360] [工业实用性]

[0361] 如以上说明所述,本发明的树脂组合物,在电气/电子材料、机械工程材料、航空材料等的各种用途中,例如,可广泛且有效地用于电绝缘材料、半导体塑料封装、密封材料、接着剂、积层材料、抗蚀剂、增层积层板材料等,特别作为近年的讯息终端机器或通讯机器等的高集积、高密度化对应的印刷电路板材料,可特别有效地利用。