



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114207021 B

(45) 授权公告日 2024.06.11

(21) 申请号 202080051204.1  
 (22) 申请日 2020.07.16  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 114207021 A  
 (43) 申请公布日 2022.03.18  
 (30) 优先权数据  
 2019-132004 2019.07.17 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2022.01.14  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2020/027599 2020.07.16  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02021/010431 JA 2021.01.21  
 (73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社  
 地址 日本大阪府  
 (72) 发明人 斋藤宏典 王谊群 井上博晴  
 (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
 公司 11021  
 专利代理师 张毅群  
 (51) Int. Cl.  
 C08L 53/02 (2006.01)  
 C08L 71/12 (2006.01)  
 C08L 63/08 (2006.01)  
 C08J 5/24 (2006.01)

B32B 27/04 (2006.01)  
 B32B 17/02 (2006.01)  
 B32B 17/12 (2006.01)  
 B32B 15/20 (2006.01)  
 B32B 15/14 (2006.01)  
 B32B 15/01 (2006.01)  
 H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2017226302 A1, 2017.08.10  
 EP 0382312 A2, 1990.08.16  
 CN 1737050 A, 2006.02.22  
 US 2004146692 A1, 2004.07.29  
 CN 1064088 A, 1992.09.02  
 CN 101624467 A, 2010.01.13  
 CN 105694425 A, 2016.06.22  
 CN 109836631 A, 2019.06.04  
 CN 111148782 A, 2020.05.12  
 JP 2004002653 A, 2004.01.08  
 JP 2005105061 A, 2005.04.21  
 JP 2005105062 A, 2005.04.21  
 JP 2012122046 A, 2012.06.28  
 JP 2016210915 A, 2016.12.15  
 JP 2017165828 A, 2017.09.21  
 JP H0641418 A, 1994.02.15  
 JP H0931220 A, 1997.02.04

(续)

审查员 孙艳彬

权利要求书2页 说明书25页 附图2页

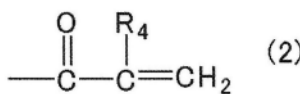
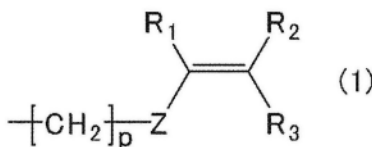
(54) 发明名称

树脂组合物、预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板以及布线板

(57) 摘要

本发明一个方面涉及一种树脂组合物,其含有:在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物;在分子内具有下述式(1)所示基团和下述式(2)所示基团的至少一方的聚苯醚化合物;苯乙烯系嵌段共聚物;以及固化剂。式(1)中,p表示0~10,Z表示亚芳基,R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>各自独立地表示氢原子或烷基。

基。式(2)中,R<sub>4</sub>表示氢原子或烷基。



CN 114207021 B

[接上页]

(56) 对比文件

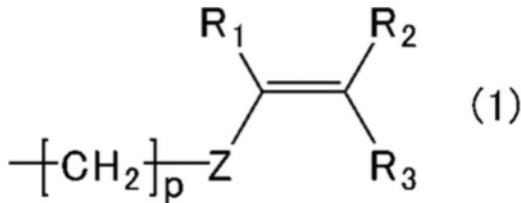
JP H1060138 A, 1998.03.03

JP S5898359 A, 1983.06.11

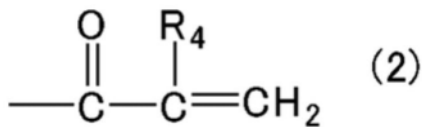
WO 2019065940 A1, 2019.04.04

胡盛;赵琳;詹国柱;唐晓林;李善君. 环氧化聚丁二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物对聚苯醚/环氧体系反应诱导相分离行为的影响. 化学学报. 2009, (15), 第1815-1821页.

1. 一种树脂组合物,其特征在于含有:  
 在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物;  
 在分子内具有下述式(1)所示基团和下述式(2)所示基团的至少一种的聚苯醚化合物;  
 苯乙烯系嵌段共聚物;以及  
 所述固化剂包含在分子内具有2个以上的烯丙基的烯丙基异氰脲酸酯化合物,  
 固化剂,其中,



式(1)中,p表示0~10,Z表示亚芳基,R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>各自独立地表示氢原子或烷基,



式(2)中,R<sub>4</sub>表示氢原子或烷基。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,  
 相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物和所述固化剂的合计100质量份,所述聚丁二烯化合物的含量为5~40质量份。

3. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,  
 相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物、所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述固化剂的合计100质量份,所述聚丁二烯化合物的含量为3~20质量份。

4. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,  
 所述聚丁二烯化合物的环氧乙烷氧浓度为1~10质量%。

5. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,  
 所述苯乙烯系嵌段共聚物含有选自甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物、甲基苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)甲基苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(丁二烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物、以及它们的氢化物构成的组中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,  
 所述聚苯醚化合物包含在分子内具有所述式(2)所示基团的聚苯醚化合物。

7. 一种预浸料,其特征在于包括:权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物;以及纤维质基材。

8. 一种带树脂的膜,其特征在于包括:包含权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层;以及支承膜。

9. 一种带树脂的金属箔,其特征在于包括:包含权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层;以及金属箔。

10. 一种覆金属箔层压板,其特征在于包括:包含权利要求1~6中任一项所述的树脂组

合物的固化物或权利要求7所述的预浸料的固化物的绝缘层;以及金属箔。

11.一种布线板,其特征在于包括:包含权利要求1~6中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求7所述的预浸料的固化物的绝缘层;以及布线。

## 树脂组合物、预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板以及布线板

### 技术领域

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

### 背景技术

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

[0003] 已知聚苯醚的介电常数及介电损耗因数低等低介电特性优异,并且,即使在从MHz段到GHz段的高频段(高频区域)中,低介电常数及低介电损耗因数等低介电特性也优异。因此,研究了将聚苯醚用作例如高频用成形材料。更具体而言,优选用作基板材料等,该基板材料用以构成利用高频段的电子设备所具备的布线板的绝缘层。

[0004] 为了提高绝缘层的耐冲击性等,用以构成布线板的绝缘层的基板材料中有时使用含有氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物等弹性体的树脂组合物。作为含有该弹性体的树脂组合物,可列举例如专利文献1中记载的树脂组合物等。

[0005] 专利文献1中记载了一种固化性树脂组合物,作为其必要成分含有:具有聚苯醚骨架的指定的乙烯基化合物;以及苯乙烯系热塑性弹性体等重均分子量为10000以上的高分子量物质。根据专利文献1,公开了可以提供当制成为固化性膜时无粘性,具有低介电常数、低介电损耗因数且耐热性优异的固化物。

[0006] 在制造布线板等时使用的覆金属箔层压板和带树脂的金属箔不仅具备绝缘层,而且在所述绝缘层上具备金属箔。此外,布线板也不仅具备绝缘层,而且在所述绝缘层上具备布线。并且,作为所述布线,可列举所述覆金属箔层压板等所具备的由金属箔形成的布线等。

[0007] 随着布线板的薄型化,要求布线微细化,布线的厚度变薄。因此,进一步要求所述布线板中不发生所述布线从所述绝缘层剥离等情况。为此,要求布线板中布线与绝缘层之间具有高粘合性,并且要求覆金属箔层压板和带树脂的金属箔中金属箔与绝缘层之间具有高粘合性。因此,要求用以构成布线板的绝缘层的基板材料可以获得与金属箔的粘合性高的固化物。

[0008] 并且,为了随着布线的厚度变薄而进行布线板的阻抗匹配、以及抑制伴随布线微细化的电阻增大引起的损耗,要求布线板所具备的绝缘层具有低介电常数。

[0009] 现有技术文献

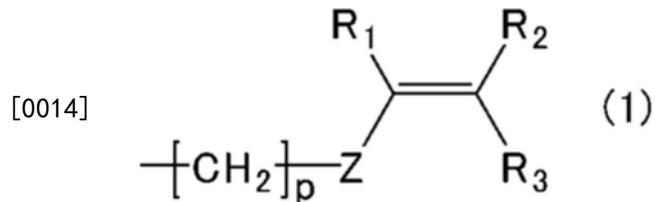
[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利公开公报特开2006-83364号

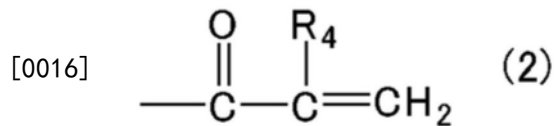
### 发明内容

[0012] 本发明是鉴于所述情况而做出的发明,其目的在于提供一种能够获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。此外,本发明的目的在于提供一种使用所述树脂组合物制得的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板。

[0013] 本发明一个方面涉及一种树脂组合物,其含有:在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物;在分子内具有下述式(1)所示基团及下述式(2)所示基团的至少一方的聚苯醚化合物;苯乙烯系嵌段共聚物;以及固化剂。



[0015] 式(1)中,p表示0~10,Z表示亚芳基,R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>各自独立地表示氢原子或烷基。



[0017] 式(2)中,R<sub>4</sub>表示氢原子或烷基。

### 附图说明

[0018] 图1是表示本发明的实施方式涉及的预浸料的一例的示意性剖面图。

[0019] 图2是表示本发明的实施方式涉及的覆金属箔层压板的一例的示意性剖面图。

[0020] 图3是表示本发明的实施方式涉及的布线板的一例的示意性剖面图。

[0021] 图4是表示本发明的实施方式涉及的带树脂的金属箔的一例的示意性剖面图。

[0022] 图5是表示本发明的实施方式涉及的带树脂的膜的一例的示意性剖面图。

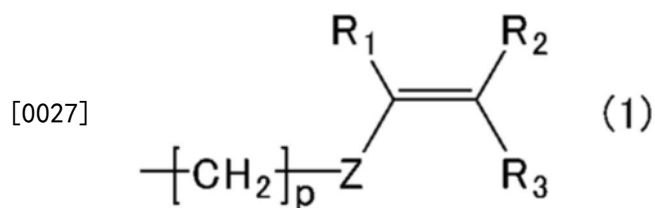
### 具体实施方式

[0023] 本发明人们进行了各种研究,结果发现通过以下的本发明可以实现上述目的。

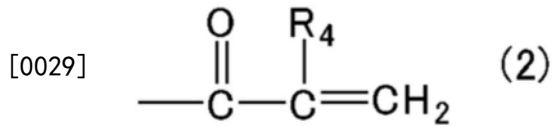
[0024] 以下对于本发明涉及的实施方式进行说明,但本发明并不限于这些实施方式。

[0025] [树脂组合物]

[0026] 本实施方式涉及的树脂组合物含有:在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物;在分子内具有下述式(1)所示基团及下述式(2)所示基团的至少一方的聚苯醚化合物;苯乙烯系嵌段共聚物;以及固化剂。



[0028] 式(1)中,p表示0~10,Z表示亚芳基,R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>各自独立地表示氢原子或烷基。



[0030] 式(2)中,  $\text{R}_4$ 表示氢原子或烷基。

[0031] 首先,认为:所述树脂组合物通过将所述聚苯醚化合物与所述固化剂一起固化,从而即使含有所述聚丁二烯化合物及所述苯乙烯系嵌段共聚物,也可以得到维持聚苯醚所具有的优异的低介电特性的固化物。此外,由于所述树脂组合物一起含有所述苯乙烯系嵌段共聚物和具有环氧基的聚丁二烯化合物,因此可以获得与金属箔的粘合性高的固化物。

[0032] 基于以上理由,所述树脂组合物是可以获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。此外,如果使用所述树脂组合物制造例如覆金属箔层压板,则可以得到具备介电特性低且与金属箔的粘合性高的绝缘层的覆金属箔层压板。此外,如果制造布线板,则可以得到具备介电特性低且与布线的粘合性高的绝缘层的布线板。该布线板即使在所述金属箔实施例如半加成法(SAP:Semi Additive Process)及改良型半加成法(MSAP:Modified Semi Additive Process)等微细电路加工而获得的情况下,由金属箔形成的布线等布线也难以从绝缘层剥离。一般而言,在实施微细电路加工的情况下,使用低粗糙度且薄的金属箔。此时,由金属箔形成的布线等布线有容易从绝缘层剥离的倾向,但使用本实施方式涉及的树脂组合物,即使在该情况下,由金属箔形成的布线等布线也难以从绝缘层剥离。

[0033] (聚丁二烯化合物)

[0034] 所述聚丁二烯化合物只要是在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物,则没有特别限定。作为所述聚丁二烯化合物,可以列举例如:环氧化聚丁二烯,即、聚丁二烯中包含的碳-碳双键的至少一部分被环氧化,从而在分子内引入了环氧基的化合物;以及聚丁二烯的两末端被缩水甘油醚化的化合物等。应予说明,所述环氧化例如利用环氧化剂将一个氧原子加成到聚丁二烯(未环氧化的聚丁二烯)中所含的碳-碳双键来形成三元环的环氧基团而进行。此外,聚丁二烯的两末端被缩水甘油醚化的化合物可以通过将环氧氯丙烷加成到两端为羟基的聚丁二烯而得到。

[0035] 所述聚丁二烯(未环氧化的聚丁二烯)的碳-碳双键立体结构可以是顺式-1,4、反式-1,4、顺式-1,2及反式-1,2中的任一个。此外,它们的比率没有特别限定。

[0036] 所述环氧化剂只要可以使聚丁二烯中所含的碳-碳双键环氧化,则没有特别限定。作为所述环氧化剂,例如可列举:过氧乙酸、过氧甲酸、过氧苯甲酸、三氟过氧乙酸、过氧丙酸等过氧羧酸;叔丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯等有机氢过氧化物;以及过氧化氢等。

[0037] 所述聚丁二烯化合物的环氧乙烷氧浓度(concentration of oxirane oxygen)优选为1~10质量%,更优选为5~9质量%。如果所述环氧乙烷氧浓度过低,则有不能够充分获得通过添加所述聚丁二烯化合物而起到的效果、以及提高所述树脂组合物的固化物对于金属箔的粘合性的效果的倾向。此外,如果所述环氧乙烷氧浓度过高,则所述环氧基团过多,有低介电特性恶化的倾向。通过使用所述环氧乙烷氧浓度在上述范围内的所述聚丁二烯化合物,则可以得到固化后成为介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。

[0038] 另外,环氧乙烷氧浓度成为所述聚丁二烯化合物中所含的环氧基团的含有率的指标,例如可以通过溴化氢-冰乙酸溶液法等进行测定。

[0039] (聚苯醚化合物)

[0040] 所述聚苯醚化合物只要是在分子内具有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方的聚苯醚化合物,则没有特别限定。作为所述聚苯醚化合物,具体而言,可列举在分子末端具有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方的聚苯醚化合物等。作为所述聚苯醚化合物,更具体而言,可列举末端被所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方改性的改性聚苯醚化合物等。

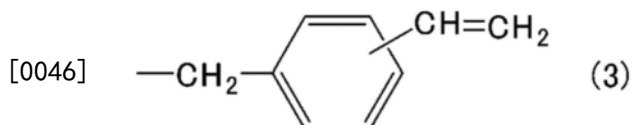
[0041] 所述式(1)中,p表示0~10。此外,Z表示亚芳基。此外, $R_1 \sim R_3$ 分别独立。即, $R_1 \sim R_3$ 分别可以为相同的基团,也可以为不同的基团。此外, $R_1 \sim R_3$ 表示氢原子或烷基。

[0042] 应予说明,所述式(1)中,在p为0的情况下,Z表示直接键合于聚苯醚末端。

[0043] 该亚芳基没有特别限定。作为该亚芳基,例如可列举:亚苯基等单环芳族基;芳族并非单环而是萘环等多环芳族的多环芳族基等。此外,该亚芳基还包含键合于芳环的氢原子被烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或者炔基羰基等官能团取代而成的衍生物。此外,所述烷基没有特别限定,例如,优选为碳数1~18的烷基,更优选为碳数1~10的烷基。具体而言,可列举例如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

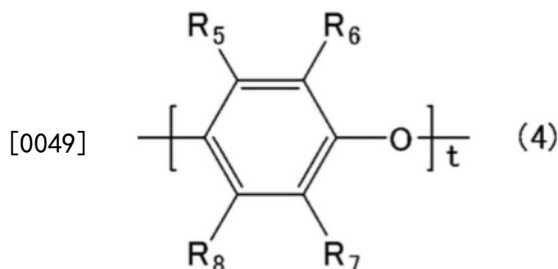
[0044] 所述式(2)中, $R_4$ 表示氢原子或烷基。所述烷基并没有特别限定,例如优选为碳数1~18的烷基,更优选为碳数1~10的烷基。具体而言,可列举例如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

[0045] 作为所述式(1)所示基团的优选具体例,可列举例如下述式(3)所示的乙烯基苄基(乙烯苄基)及乙烯基苯基等。此外,作为所述乙烯基苄基,可列举例如:邻乙烯苄基、对乙烯苄基及间乙烯苄基等。此外,作为所述式(2)所示的基团,可列举例如丙烯酰基及甲基丙烯酰基等。



[0047] 所述聚苯醚化合物在分子内具有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方,作为这些基团,可以具有一种基团,也可以具有两种以上基团。所述聚苯醚化合物可以具有例如邻乙烯苄基、对乙烯苄基及间乙烯苄基中的任意一种,也可以具有它们中的两种或三种。

[0048] 所述聚苯醚化合物在分子内具有聚苯醚链,例如优选在分子内具有下述式(4)所示的重复单元(repeating unit)。



[0050] 式(4)中,t表示1~50。此外, $R_5 \sim R_8$ 分别独立。即, $R_5 \sim R_8$ 分别可以为相同的基团,

也可以为不同的基团。此外,  $R_5 \sim R_8$  表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。其中, 优选为氢原子及烷基。

[0051]  $R_5 \sim R_8$  中, 作为所列举的各官能团, 具体而言可列举如下的基团。

[0052] 烷基没有特别限定, 例如优选为碳数1~18的烷基, 更优选为碳数1~10的烷基。具体而言, 可列举例如: 甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

[0053] 烯基没有特别限定, 例如优选为碳数2~18的烯基, 更优选为碳数2~10的烯基。具体而言, 可列举例如: 乙烯基、烯丙基及3-丁烯基等。

[0054] 炔基没有特别限定, 例如优选为碳数2~18的炔基, 更优选为碳数2~10的炔基。具体而言, 可列举例如: 乙炔基及丙-2-炔-1-基(炔丙基)等。

[0055] 烷基羰基只要是被烷基取代的羰基, 则没有特别限定, 例如优选为碳数2~18的烷基羰基, 更优选为碳数2~10的烷基羰基。具体而言, 可列举例如: 乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、己酰基、辛酰基及环己基羰基等。

[0056] 烯基羰基只要是被烯基取代的羰基, 则没有特别限定, 例如优选为碳数3~18的烯基羰基, 更优选为碳数3~10的烯基羰基。具体而言, 可列举例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基及巴豆酰基等。

[0057] 炔基羰基只要是被炔基取代的羰基, 则没有特别限定, 例如优选为碳数3~18的炔基羰基, 更优选为碳数3~10的炔基羰基。具体而言, 可列举例如丙炔酰基等。

[0058] 所述聚苯醚化合物的重均分子量 ( $M_w$ ) 没有特别限定。具体而言, 优选为500~5000, 更优选为800~4000, 进一步优选为1000~3000。应予说明, 此处, 重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可, 具体而言, 可列举使用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值等。此外, 聚苯醚化合物在分子中具有所述式(4)所示的重复单元的情况下,  $t$  优选为使得聚苯醚化合物的重均分子量处于上述范围内的数值。具体而言,  $t$  优选为1~50。

[0059] 如果所述聚苯醚化合物的重均分子量处于上述范围内, 则聚苯醚化合物不仅具有聚苯醚所具有的优异的低介电特性、固化物的耐热性更优异, 而且成形性也优异。认为其原因如下。在通常的聚苯醚中, 如果其重均分子量处于上述范围内, 则分子量比较低, 因此有固化物的耐热性降低的倾向。关于这一点, 认为: 由于本实施方式涉及的聚苯醚化合物在分子内具有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方, 因此固化物可以获得足够高的耐热性。此外, 认为: 如果聚苯醚化合物的重均分子量处于上述范围内, 则因为分子量比较低, 所以成形性也优异。因此, 认为: 该聚苯醚化合物可以获得不仅固化物的耐热性更为优异, 而且成形性也优异的效果。

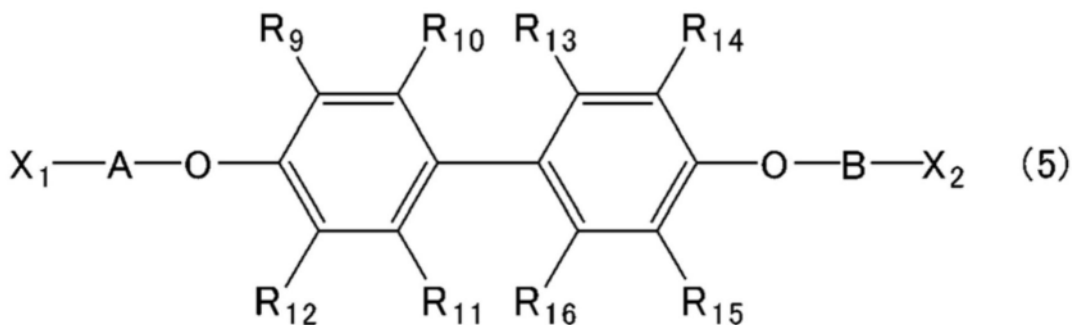
[0060] 所述聚苯醚化合物中的每一分子聚苯醚化合物所具有的所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方(取代基)的平均个数(末端官能团数)没有特别限定。具体而言, 所述末端官能团数优选为1~5个, 更优选为1~3个, 进一步优选为1.5~3个。如果该末端官能团数过少, 则存在难以获得具有充分耐热性的固化物的倾向。此外, 如果末端官能团数过多, 则反应性变得过高, 可能会发生例如树脂组合物的保存性降低、或者树脂组合物的流动性降低等不良状况。即, 如果使用该聚苯醚化合物, 则因流动性不足等而可能会产生成形性的问题, 例如, 在多层成形时产生形成空洞等成形缺陷, 难以获得可靠性高的印刷布线板。

[0061] 应予说明,聚苯醚化合物的末端官能团数可列举:表示存在于1摩尔聚苯醚化合物中的所有聚苯醚化合物的每一分子的所述取代基的平均值的数值等。该末端官能团数例如可以通过测定所得聚苯醚化合物中残存的羟基数并算出与具有所述取代基前(改性前)的聚苯醚的羟基数相比的减少量来测定。该与改性前的聚苯醚的羟基数相比的减少量即为末端官能团数。并且,聚苯醚化合物中残存的羟基数的测定方法可以通过在聚苯醚化合物的溶液中添加与羟基缔合的季铵盐(氢氧化四乙铵),并测定该混合溶液的UV吸光度而求出。

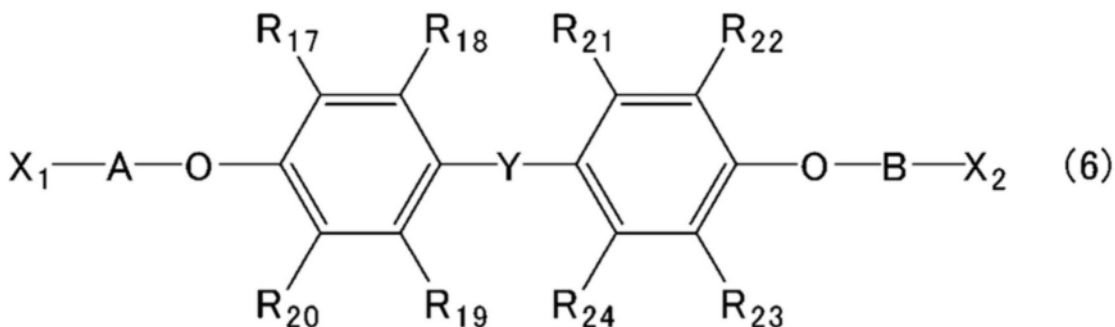
[0062] 所述聚苯醚化合物的特性粘数没有特别限定。具体而言,优选为0.03~0.12dl/g,更优选为0.04~0.11dl/g,进一步优选为0.06~0.095dl/g。如果该特性粘数过低,则有分子量低的倾向,且有难以获得低介电常数及低介电损耗因数等低介电性的倾向。此外,如果特性粘数过高,则有粘度高,难以获得充分的流动性,固化物的成形性降低的倾向。因此,如果聚苯醚化合物的特性粘数在上述范围内,则可以实现优异的固化物的耐热性及成形性。

[0063] 应予说明,此处的特性粘数是指在25°C的二氯甲烷中测定的特性粘数,更具体而言,例如是用粘度计测定0.18g/45ml的二氯甲烷溶液(液温25°C)所得的值等。作为该粘度计,例如可列举肖特(Schott)公司制造的AVS500 Visco System等。

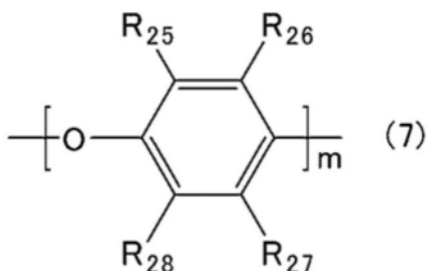
[0064] 作为所述聚苯醚化合物,可列举例如下述式(5)所示的聚苯醚化合物、及下述式(6)所示的聚苯醚化合物等。此外,作为所述聚苯醚化合物,可以单独使用这些聚苯醚化合物,也可以将这两种聚苯醚化合物组合使用。



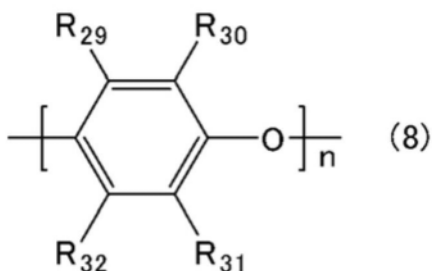
[0065]



[0066] 式(5)及式(6)中, $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 以及 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基、或炔基羰基。 $\text{X}_1$ 及 $\text{X}_2$ 各自独立地表示上述式(1)所示基团或上述式(2)所示基团。A及B分别表示下述式(7)及下述式(8)所示的重复单元。此外,式(6)中,Y表示碳数20以下的直链状、支链状、或环状的烃。



[0067]



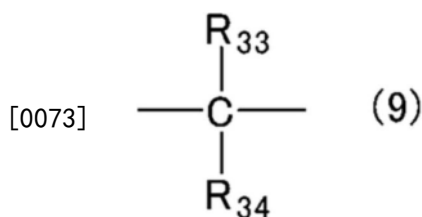
[0068] 式(7)及式(8)中,m及n分别表示0~20。 $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 以及 $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。

[0069] 所述式(5)所示聚苯醚化合物及所述式(6)所示聚苯醚化合物只要是满足上述构成的化合物则没有特别限定。具体而言,所述式(5)及所述式(6)中,如上所述, $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 以及 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ 分别独立。即, $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 以及 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ 分别可以为相同的基团,也可以为不同的基团。此外, $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 以及 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ 表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。其中,优选为氢原子及烷基。

[0070] 式(7)及式(8)中,m及n分别如上所述优选表示0~20。此外,对于m及n而言,m与n的合计值优选表示为1~30的数值。因此,更优选的是,m表示0~20,n表示0~20,m与n的合计表示1~30。此外, $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 以及 $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ 分别独立。即, $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 以及 $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ 分别可以为相同的基团,也可以为不同的基团。此外, $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 以及 $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ 表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。其中,优选为氢原子及烷基。

[0071]  $\text{R}_9 \sim \text{R}_{32}$ 与上述式(4)中的 $\text{R}_5 \sim \text{R}_8$ 相同。

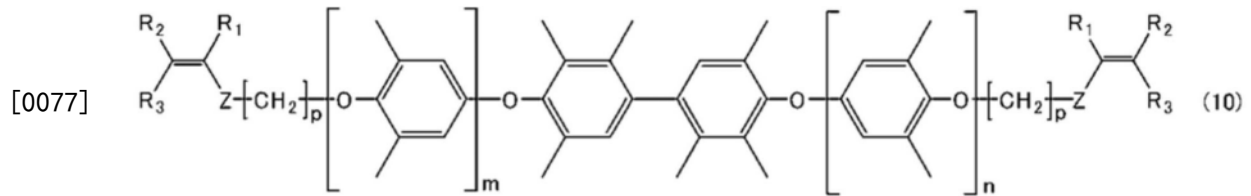
[0072] 所述式(6)中,如上所述地Y为碳数20以下的直链状、支链状或环状的烃。作为Y,可列举例如下述式(9)所示的基团等。



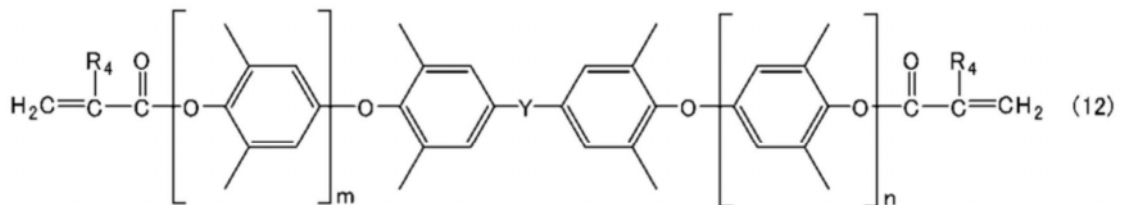
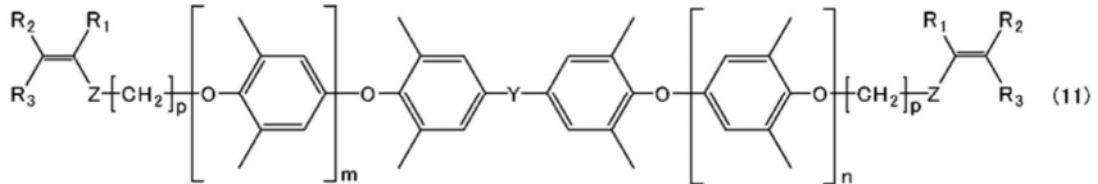
[0074] 所述式(9)中, $\text{R}_{33}$ 及 $\text{R}_{34}$ 分别独立地表示氢原子或烷基。作为所述烷基,可列举例如甲基等。此外,作为式(9)所示基团,可列举例如亚甲基、甲基亚甲基及二甲基亚甲基等,其中,优选二甲基亚甲基。

[0075] 所述式(5)及所述式(6)中, $\text{X}_1$ 及 $\text{X}_2$ 是各自独立地由所述式(1)表示的基团或所述式(2)表示的基团。应予说明,所述式(5)所示的聚苯醚化合物及所述式(6)所示的聚苯醚化合物中, $\text{X}_1$ 及 $\text{X}_2$ 可以为相同的基团,也可以为不同的基团。

[0076] 作为所述式(5)所示聚苯醚化合物的更具体的示例,可列举例如下述式(10)所示聚苯醚化合物等。



[0078] 作为所述式(6)所示的聚苯醚化合物的更具体的示例,可列举例如下述式(11)所示的聚苯醚化合物、以及下述式(12)所示的聚苯醚化合物等。



[0080] 上述式(10)~式(12)中,m及n与上述式(7)及上述式(8)中的m及n相同。此外,上述式(10)及上述式(11)中,R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>、p及Z与上述式(1)中的R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>、p及Z相同。此外,上述式(11)及上述式(12)中,Y与上述(6)中的Y相同。此外,上述式(12)中,R<sub>4</sub>与上述式(2)中的R<sub>1</sub>相同。

[0081] 本实施方式中所用的聚苯醚化合物的合成方法,只要可以合成在分子内具有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方的聚苯醚化合物,则没有特别限定。在此,说明合成末端被所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方进行改性的改性聚苯醚化合物的方法。作为该方法,具体而言,可列举使聚苯醚与键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方和卤素原子的化合物进行反应的方法等。作为所述卤素原子,具体而言,可列举氯原子、溴原子、碘原子及氟原子,其中优选为氯原子。作为键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方和卤素原子的化合物,更具体而言,可列举:邻氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、间氯甲基苯乙烯等。键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方和卤素原子的化合物可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。例如,可以单独使用邻氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯及间氯甲基苯乙烯,也可以将两种或三种组合使用。

[0082] 作为原料的聚苯醚,只要是最终能够合成指定的改性聚苯醚化合物的聚苯醚,则没有特别限定。具体而言,可列举:以包含“2,6-二甲基苯酚”及“双官能酚和三官能酚中的至少任一者”的聚苯醚、或者聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)等聚苯醚为主要成分的化合物等。此外,所谓双官能酚是在分子内具有两个酚式羟基的酚化合物,例如可列举四甲基双酚A等。此外,所谓三官能酚是在分子内具有三个酚式羟基的酚化合物。

[0083] 改性聚苯醚化合物的合成方法可列举上述的方法。具体而言,使如上所述的聚苯醚与键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方及卤素原子的化合物溶

解于溶剂中并进行搅拌。由此,聚苯醚与键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方及卤素原子的化合物反应,得到本实施方式中所用的改性聚苯醚化合物。

[0084] 在所述反应之际,优选在碱金属氢氧化物的存在下进行。认为如此能够使该反应良好地进行。认为其原因在于:碱金属氢氧化物作为脱卤化氢剂,具体而言,作为脱盐酸剂发挥作用。即,认为:碱金属氢氧化物使卤化氢从聚苯醚的酚基与键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方及卤素原子的化合物中脱离,由此,所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方代替聚苯醚的酚基的氢原子而键合于酚基的氧原子。

[0085] 碱金属氢氧化物只要能够作为脱卤化剂发挥作用,则没有特别限定,例如可列举氢氧化钠等。此外,碱金属氢氧化物通常以水溶液的状态使用,具体而言,作为氢氧化钠水溶液使用。

[0086] 反应时间及反应温度等反应条件根据键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方及卤素原子的化合物等而不同,只要是可使上述反应良好地进行的条件,则没有特别限定。具体而言,反应温度优选为室温~100℃,更优选为30~100℃。此外,反应时间优选为0.5~20小时,更优选为0.5~10小时。

[0087] 反应时所用的溶剂只要能够使聚苯醚与键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方及卤素原子的化合物溶解,且不会阻碍聚苯醚与键合有所述式(1)所示基团和所述式(2)所示基团的至少一方及卤素原子的化合物的反应,则没有特别限定。具体而言可列举甲苯等。

[0088] 优选将上述反应在不仅存在碱金属氢氧化物,而且也存在相转移催化剂的状态下进行。即,优选将上述反应在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下进行。认为如此能够使上述反应更好地进行。认为这是基于如下理由。认为:这是因为相转移催化剂是如下的催化剂,即,具有引入碱金属氢氧化物的功能,可溶于水之类的极性溶剂相及有机溶剂之类的非极性溶剂相这两相,并能够在这些相之间移动。具体而言,认为:当使用氢氧化钠水溶液作为碱金属氢氧化物,并使用与水不相容的甲苯等有机溶剂作为溶剂时,即使将氢氧化钠水溶液滴加到供反应的溶剂中,溶剂与氢氧化钠水溶液也会分离,氢氧化钠难以迁移到溶剂中。于是,认为:作为碱金属氢氧化物而添加的氢氧化钠水溶液难以有助于促进反应。与此相对,认为:若在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下进行反应,则碱金属氢氧化物会在被导入相转移催化剂的状态下迁移到溶剂中,氢氧化钠水溶液变得容易有助于促进反应。因此,认为:若在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下进行反应,则上述反应将更好地进行。

[0089] 相转移催化剂没有特别限定,例如可列举四正丁基溴化铵等季铵盐等。

[0090] 本实施方式中所用的树脂组合物优选包含:如上所述获得的改性聚苯醚化合物,作为所述聚苯醚化合物。

[0091] (苯乙烯系嵌段共聚物)

[0092] 所述苯乙烯系嵌段共聚物只要是可以用作为了形成覆金属箔层压板及布线板等所具备的绝缘层而使用的树脂组合物等中所含的树脂,则没有特别限定。

[0093] 作为所述苯乙烯系嵌段共聚物,可列举例如甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物、甲基苯乙烯(乙烯-乙炔/丙烯)甲基苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯-乙炔/丙烯)

苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(丁二烯/丁烯)苯乙烯共聚物及苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物等,也可以是它们的氢化物。所述苯乙烯系嵌段共聚物优选其中的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物、甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物以及它们的氢化物。此外,所述苯乙烯系嵌段共聚物可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0094] 通过在所述树脂组合物中含有苯乙烯系嵌段共聚物,从而可以得到固化后成为与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。

[0095] 所述苯乙烯系嵌段共聚物的重均分子量优选为10000~300000,更优选为50000~250000,进一步优选为60000~200000。如果所述苯乙烯系嵌段共聚物的分子量过低,则存在固化物的玻璃化转变温度降低或固化物的耐热性降低的倾向。此外,如果苯乙烯系嵌段共聚物的分子量过高,则存在树脂组合物的清漆的粘度、或者加热成形时的熔体粘度变得过高之虞。因此,如果所述苯乙烯系嵌段共聚物的重均分子量在上述范围内,则玻璃化转变温度和耐热性更优异,并且可以进一步抑制因加热及吸湿而金属箔与绝缘层之间的粘合性降低的情况。

[0096] (固化剂)

[0097] 所述固化剂是可以与所述聚苯醚化合物反应而使包含所述聚苯醚化合物的树脂组合物固化的固化剂。此外,所述固化剂只要是可以使包含所述聚苯醚化合物的树脂组合物固化的固化剂,则没有特别限定。作为所述固化剂,可列举例如:苯乙烯、苯乙烯衍生物、在分子内具有丙烯酰基的化合物、在分子内具有甲基丙烯酰基的化合物、在分子内具有乙烯基的化合物、在分子内具有烯丙基的化合物、在分子内具有苊烯结构的化合物、在分子内具有马来酰亚胺基的化合物、以及在分子内具有异氰脲酸酯基的异氰脲酸酯化合物等。

[0098] 作为所述苯乙烯衍生物,可列举例如:溴苯乙烯及二溴苯乙烯等。

[0099] 所述在分子内具有丙烯酰基的化合物是丙烯酸酯化合物。作为所述丙烯酸酯化合物,可列举:在分子内具有1个丙烯酰基的单官能丙烯酸酯化合物、以及在分子内具有2个以上的丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物。作为所述单官能丙烯酸酯化合物,可列举例如:丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、及丙烯酸丁基酯等。作为所述多官能丙烯酸酯化合物,可列举例如三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯等的二丙烯酸酯化合物等。

[0100] 所述在分子内具有甲基丙烯酰基的化合物是甲基丙烯酸酯化合物。作为所述甲基丙烯酸酯化合物,可列举:在分子内具有1个甲基丙烯酰基的单官能甲基丙烯酸酯化合物、以及在分子内具有2个以上的甲基丙烯酰基的多官能甲基丙烯酸酯化合物。作为所述单官能甲基丙烯酸酯化合物,可列举例如:甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、及甲基丙烯酸丁基酯等。作为所述多官能甲基丙烯酸酯化合物,可列举例如:三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯等二甲基丙烯酸酯化合物、以及三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等三甲基丙烯酸酯化合物等。

[0101] 所述在分子内具有乙烯基的化合物是乙烯基化合物。作为所述乙烯基化合物,可列举:在分子内具有1个乙烯基的单官能乙烯基化合物(单乙烯基化合物)、以及在分子内具有2个以上的乙烯基的多官能乙烯基化合物。作为所述多官能乙烯基化合物,可列举例如:二乙烯基苯及聚丁二烯等。

[0102] 所述在分子内具有烯丙基的化合物是烯丙基化合物。作为所述烯丙基化合物,可

列举:在分子内具有1个烯丙基的单官能烯丙基化合物、以及在分子内具有2个以上的烯丙基的多官能烯丙基化合物。作为所述多官能烯丙基化合物,可列举例如:三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)等的三烯丙基异氰脲酸酯化合物、二烯丙基双酚化合物、以及邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)等。

[0103] 所述在分子内具有萜烯结构的化合物是萜烯化合物。作为所述萜烯化合物,可列举例如:萜烯、烷基萜烯类、卤代萜烯类、及苯基萜烯类等。作为所述烷基萜烯类,可列举例如:1-甲基萜烯、3-甲基萜烯、4-甲基萜烯、5-甲基萜烯、1-乙基萜烯、3-乙基萜烯、4-乙基萜烯、5-乙基萜烯等。作为所述卤代萜烯类,可列举例如:1-氯萜烯、3-氯萜烯、4-氯萜烯、5-氯萜烯、1-溴萜烯、3-溴萜烯、4-溴萜烯、5-溴萜烯等。作为所述苯基萜烯类,可列举例如:1-苯基萜烯、3-苯基萜烯、4-苯基萜烯、5-苯基萜烯等。作为所述萜烯化合物,可以是如上所述那样的在分子内具有1个萜烯结构的单官能萜烯化合物,也可以是在分子内具有2个以上的萜烯结构的多官能萜烯化合物。

[0104] 所述在分子内具有马来酰亚胺基的化合物是马来酰亚胺化合物。作为所述马来酰亚胺化合物,可列举:在分子内具有1个马来酰亚胺基的单官能马来酰亚胺化合物、在分子内具有2个以上的马来酰亚胺基的多官能马来酰亚胺化合物、以及改性马来酰亚胺化合物等。作为所述改性马来酰亚胺化合物,可列举例如:分子内的一部分被胺化合物改性的改性马来酰亚胺化合物、分子内的一部分被有机硅化合物改性的改性马来酰亚胺化合物、以及、分子内的一部分被胺化合物及有机硅化合物改性的改性马来酰亚胺化合物等。

[0105] 所述在分子内具有异氰脲酸酯基的化合物是异氰脲酸酯化合物。作为所述异氰脲酸酯化合物,可列举在分子内进一步具有烯基的化合物(烯基异氰脲酸酯化合物)等,可列举例如三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)等的三烯基异氰脲酸酯化合物等。

[0106] 在上述中,所述固化剂优选包含例如在分子内具有烯丙基的烯丙基化合物。作为所述烯丙基化合物,优选为在分子内具有2个以上的烯丙基的烯丙基异氰脲酸酯化合物,更优选为三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)。

[0107] 关于所述固化剂而言,可以单独使用上述固化剂,也可以将两种以上组合使用。

[0108] 所述固化剂的重均分子量没有特别限定,例如优选为100~5000,更优选为100~4000,进一步优选为100~3000。如果所述固化剂的重均分子量过低,则存在所述固化剂有可能容易从树脂组合物的配合成分体系挥发之虞。此外,如果所述固化剂的重均分子量过高,则存在树脂组合物的清漆的粘度、或者加热成形时的熔体粘度变得过高之虞。因此,如果所述固化剂的重均分子量在该范围内,则可以得到固化物的耐热性更优异的树脂组合物。认为其理由在于:通过与所述聚苯醚化合物的反应,可以使含有所述聚苯醚化合物的树脂组合物良好地固化。应予说明,此处,重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可,具体而言,可列举使用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值等。

[0109] 关于所述固化剂而言,每一分子所述固化剂中的有助于与所述聚苯醚化合物的反应的官能团的平均个数(官能团数),根据所述固化剂的重均分子量而不同,例如优选为1~20个,更优选为2~18个。如果该官能团数过少,则存在难以获得具有充分耐热性的固化物的倾向。此外,如果官能团数过多,则反应性变得过高,存在可能会产生例如树脂组合物的保存性降低、或树脂组合物的流动性降低等不良状况之虞。

[0110] (含量)

[0111] 相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物和所述固化剂的合计100质量份,所述聚丁二烯化合物的含量优选为5~40质量份,更优选为5~25质量份。此外,相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物、所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述固化剂的合计100质量份,所述聚丁二烯化合物的含量优选为3~20质量份,更优选为5~17.5质量份。此外,相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物、所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述固化剂的合计100质量份,所述聚苯醚化合物的含量优选为10~70质量份,更优选为20~50质量份。此外,相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物、所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述固化剂的合计100质量份,所述苯乙烯系嵌段共聚物的含量优选为5~60质量份,更优选为10~50质量份。此外,相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物、所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述固化剂的合计100质量份,所述固化剂的含量优选为3~30质量份,更优选为5~20质量份。如果所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物、所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述固化剂各含量在上述范围内,则可以得到固化后成为维持优异的低介电特性并且与金属箔的粘合性更高的固化物的树脂组合物。

[0112] (其它成分)

[0113] 本实施方式涉及的树脂组合物在不损害本发明效果的范围内根据需要还可以含有除所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物、所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述固化剂以外的成分(其它成分)。作为本实施方式涉及的树脂组合物所含的其它成分,可以进一步含有例如硅烷偶联剂、阻燃剂、引发剂、固化促进剂、消泡剂、抗氧化剂、聚合抑制剂、聚合阻滞剂、分散剂、均化剂、热稳定剂、防静电剂、紫外线吸收剂、染料或颜料、润滑剂、及填充材料等的添加剂。此外,所述树脂组合物中除所述聚苯醚化合物以外,还可以含有环氧树脂、不饱和聚酯树脂、及热固性聚酰亚胺树脂等热固性树脂。

[0114] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有阻燃剂。通过含有阻燃剂,可以提高树脂组合物的固化物的阻燃性。所述阻燃剂没有特别限定。具体而言,在使用溴系阻燃剂等卤素系阻燃剂的领域中,优选例如:熔点为300℃以上的乙撑双五溴苯(ethylenedipentabromobenzene)、乙撑双四溴酰亚胺(ethylenebistetrabromoimide)、十溴二苯醚、及十四溴二苯氧基苯。认为:通过使用卤素系阻燃剂,可以抑制高温下的卤素脱离,可以抑制耐热性的降低。此外,在要求无卤素的领域中,可列举:磷酸酯系阻燃剂(phosphate ester-based flame retardant)、磷腈系阻燃剂(phosphazene-based flame retardant)、双二苯基氧磷系阻燃剂(bisdiphenylphosphine-based flame retardant)、及次磷酸盐系阻燃剂(phosphinate-based flame retardant)。作为磷酸酯系阻燃剂的具体例,可列举双二甲苯基磷酸酯的缩合磷酸酯。作为磷腈系阻燃剂的具体例,可列举苯氧基磷腈。作为双二苯基氧磷系阻燃剂的具体例,可列举亚二甲苯双(二苯基氧磷)。作为次磷酸盐系阻燃剂的具体例,例如可列举二烷基次磷酸铝盐的次磷酸金属盐。作为所述阻燃剂,可以单独使用例示的各阻燃剂,也可以将两种以上组合使用。

[0115] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有硅烷偶联剂。硅烷偶联剂,可以包含于树脂组合物中,也可以以对于树脂组合物所含的无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含。其中,作为所述硅烷偶联剂,优选以对于无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含,更优选的是,如此以对于无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含,并且树脂组合物中也包含硅烷偶联剂。此外,就预浸料

而言,该预浸料可以以对于纤维质基材进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含。

[0116] 作为所述硅烷偶联剂,可列举例如:具有选自乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、以及苯氨基构成的组中的至少一种官能团的硅烷偶联剂等。即,作为该硅烷偶联剂,可列举:具有乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基及苯氨基中的至少一种作为反应性官能团并且具有甲氧基或乙氧基等水解性基团的化合物等。

[0117] 关于所述硅烷偶联剂,作为具有乙烯基的硅烷偶联剂,可列举例如乙烯基三乙氧基硅烷、及乙烯基三甲氧基硅烷等。关于所述硅烷偶联剂,作为具有苯乙烯基的硅烷偶联剂,可列举例如对苯乙烯基三甲氧基硅烷及对苯乙烯基三乙氧基硅烷等。关于所述硅烷偶联剂,作为具有甲基丙烯酰基的硅烷偶联剂,可列举例如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、以及、3-甲基丙烯酰氧基丙基乙基二乙氧基硅烷等。关于所述硅烷偶联剂,作为具有丙烯酰基的硅烷偶联剂,可列举例如3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、及3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷等。关于所述硅烷偶联剂,作为具有苯氨基的硅烷偶联剂,可列举例如N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、及N-苯基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

[0118] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有引发剂(反应引发剂)。所述树脂组合物即使不含有反应引发剂,也能够进行固化反应。然而,根据工艺条件,有时难以升高温度直至固化进行,因此可以添加反应引发剂。所述反应引发剂只要可以促进所述聚苯醚化合物和所述固化剂的固化反应,则没有特别限定。具体而言,可列举例如: $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧间异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔、过氧化苯甲酰、3,3',5,5'-四甲基-1,4-二苯酚合苯醌、氯醌、2,4,6-三叔丁基苯氧基、叔丁基过氧异丙基单碳酸酯、偶氮二异丁腈等氧化剂。此外,根据需要可以并用羧酸金属盐等。据此,可以进一步促进固化反应。其中,优选使用 $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧间异丙基)苯。 $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧间异丙基)苯由于反应开始温度比较高,因此在预浸料干燥时等不需要固化的时刻能够抑制固化反应的促进,可以抑制树脂组合物的保存性降低。而且, $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧间异丙基)苯由于挥发性低,因此在预浸料干燥时、以及保存时不会挥发,稳定性良好。此外,反应引发剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0119] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有固化促进剂。所述固化促进剂只要可以促进所述树脂组合物的固化反应,则没有特别限定。作为所述固化促进剂,具体而言,可列举:咪唑类及其衍生物、有机磷系化合物、仲胺类和叔胺类等胺类、季铵盐、有机硼系化合物、以及金属皂等。作为所述咪唑类,可列举例如:2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑等。此外,作为所述有机磷系化合物,可列举:三苯基磷、二苯基磷、苯基磷、三丁基磷和三甲基磷等。此外,作为所述胺类,可列举例如:二甲基苄胺、三乙烯二胺、三乙醇胺、1,8-二氮杂二环(5,4,0)十一烯-7(DBU)等。此外,作为所述季铵盐,可列举四丁基溴化铵等。此外,作为所述有机硼系化合物,可列举例如2-乙基-4-甲基咪唑·四苯基硼酸盐(2-ethyl-4-methylimidazole tetraphenylborate)等四苯基硼盐;以及四苯基磷·三苯基硼酸乙酯(tetraphenylphosphonium ethyltriphenylborate)等四取代磷·四取代硼酸盐(tetra-substituted phosphonium tetra-substituted borate)等。此外,所述金属皂是指脂肪酸金属盐,可以是直链状的脂

肪酸金属盐,也可以是环状的脂肪酸金属盐。作为所述金属皂,具体而言,可列举碳数6~10的直链状的脂肪酸金属盐和环状的脂肪酸金属盐等。更具体而言,可列举例如由硬脂酸、月桂酸、蓖麻油酸和辛酸等直链状的脂肪酸、或环烷酸等环状的脂肪酸、以及锂、镁、钙、钡、铜及锌等金属形成的脂肪酸金属盐等。例如,可列举辛酸锌等。所述固化促进剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0120] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有无机填充材料等填充材料。作为填充材料,可列举为了提高树脂组合物的固化物的耐热性及阻燃性而添加的材料等,没有特别限定。此外,通过含有填充材料,可以进一步提高耐热性及阻燃性等。作为填充材料,具体可列举:球状二氧化硅等二氧化硅、氧化铝、氧化钛及云母等金属氧化物、氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物、滑石、硼酸铝、硫酸钡及碳酸钙等。此外,作为填充材料,其中优选为二氧化硅、云母及滑石,更优选为球状二氧化硅。此外,填充材料可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。此外,作为填充材料,可以直接使用,也可以使用以所述硅烷偶联剂进行了表面处理的填充材料。此外,在含有填充材料的情况下,其含有率(填料含量)相对于所述树脂组合物优选为20~270质量%,更优选为30~250质量%。

[0121] (制造方法)

[0122] 作为制造所述树脂组合物的方法,没有特别限定,可列举例如:将所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物和所述固化剂以成为指定含量的条件进行混合的方法等。具体而言,在得到包含有机溶剂的清漆状组合物的情况下,可列举后述的方法等。

[0123] 通过使用本实施方式涉及的树脂组合物,如下述那样可以得到预浸料、覆金属箔层压板、布线板、带树脂的金属箔及带树脂的膜。

[0124] [预浸料]

[0125] 图1是表示本发明实施方式涉及的预浸料1的一例的示意性剖面图。

[0126] 如图1所示,本实施方式涉及的预浸料1具备:所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物2;以及纤维质基材3。该预浸料1具备:所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物2;以及存在于所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物2中的纤维质基材3。

[0127] 应予说明,本实施方式中,所谓半固化物是将树脂组合物固化至中途成为还能进一步固化的程度的状态的物质。即,半固化物是将树脂组合物半固化的状态(乙阶化)的物质。例如,如果对树脂组合物进行加热,则最初粘度缓慢降低,然后开始固化,粘度缓慢上升。在这种情况下,作为半固化,可列举从粘度开始上升起至完全固化前的期间的状态等。

[0128] 作为使用本实施方式涉及的树脂组合物而得的预浸料,如上所述可以是具备所述树脂组合物的半固化物的预浸料,此外,也可以是具备未固化的所述树脂组合物的预浸料。即,可以是具备所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料,也可以是具备固化前的树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。

[0129] 在制造预浸料时,为了浸透至用于形成预浸料的基材即纤维质基材3中,树脂组合物2大多调制成为清漆状来使用。即,树脂组合物2通常大多为调制成为清漆状的树脂清漆。该清漆状的树脂组合物(树脂清漆)例如可以按照以下方式调制。

[0130] 首先,将可溶解于有机溶剂的各成分投入有机溶剂中并使其溶解。此时,根据需要

可以进行加热。然后,添加根据需要使用的不溶于有机溶剂的成分,使用球磨机、珠磨机、行星混合机、辊磨机等,使其分散至成为指定的分散状态,由此可以调制清漆状的树脂组合物。作为此处所用的有机溶剂,只要是能够使所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物和所述固化剂等溶解且不会阻碍固化反应的有机溶剂,则没有特别限定。具体而言,可列举例如甲苯、甲基乙基酮(MEK)等。

[0131] 所述预浸料的制造方法只要可以制造所述预浸料,则没有特别限定。具体而言,在制造预浸料时,上述的本实施方式所用的树脂组合物如上所述大多调制清漆状而作为树脂清漆来使用。

[0132] 作为所述纤维质基材,具体地可列举例如玻璃布、芳纶布、聚酯布、玻璃无纺布、芳纶无纺布、聚酯无纺布、浆纸及棉绒纸等。应予说明,如果使用玻璃布,则可以得到机械强度优异的层压板,尤其优选经扁平处理加工的玻璃布。作为扁平处理加工,具体而言,可列举例如用压辊以适当压力对玻璃布连续加压而将纱线压缩成扁平的方法。应予说明,通常使用的纤维质基材的厚度例如为0.01mm以上且0.3mm以下。

[0133] 所述预浸料的制造方法只要可以制造所述预浸料,则没有特别限定。具体而言,在制造预浸料时,上述的本实施方式涉及的树脂组合物如上所述大多调制清漆状而作为树脂清漆来使用。

[0134] 作为制造预浸料1的方法,可列举例如:将树脂组合物2(例如被调制清漆状的树脂组合物2)浸透至纤维质基材3后进行干燥的方法。树脂组合物2向纤维质基材3中的浸透通过浸渍及涂布等进行。根据需要也可以反复多次进行浸透。而且,此时也可以通过使用组成或浓度不同的多种树脂组合物反复浸透而调节成最终期望的组成及浸透量。

[0135] 浸透有树脂组合物(树脂清漆)2的纤维质基材3在所需的加热条件(例如,以80℃以上且180℃以下加热1分钟以上且10分钟以下)之下进行。通过加热,可以得到固化前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的预浸料1。应予说明,通过所述加热,使有机溶剂从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶剂。

[0136] 本实施方式涉及的树脂组合物是可以得到介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。因此,具备该树脂组合物或该树脂组合物的半固化物的预浸料是可以得到介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的预浸料。并且,该预浸料可以良好地制造具备介电特性低且与布线的粘合性高的绝缘层的布线板。

[0137] [覆金属箔层压板]

[0138] 图2是表示本发明的实施方式涉及的覆金属箔层压板11的一例的示意性剖面图。

[0139] 如图2所示,覆金属箔层压板11具备:包含如图1所示的预浸料1的固化物的绝缘层12;以及与绝缘层12一起层叠的金属箔13。即,覆金属箔层压板11具备:包含树脂组合物的固化物的绝缘层12;以及设置于绝缘层12上的金属箔13。此外,绝缘层12可以由所述树脂组合物的固化物形成,也可以由所述预浸料的固化物形成。此外,所述金属箔13的厚度根据最终得到的布线板所要求的性能等而不同,没有特别限定。金属箔13的厚度可以根据所要求的目的地而适当设定,例如优选为0.2~70 $\mu\text{m}$ 。此外,作为所述金属箔13,可列举例如铜箔及铝箔等,在所述金属箔较薄的情况下,为了提高处理性,可以是具备剥离层及载体的带载体的铜箔。

[0140] 作为制造所述覆金属箔层压板11的方法,只要可以制造所述覆金属箔层压板11,

则没有特别限定。具体地可列举使用预浸料1来制作覆金属箔层压板11的方法。作为该方法,可列举:取一片预浸料1或重叠数片预浸料1,进而在其上下两侧表面或单侧表面重叠铜箔等金属箔13,将金属箔13和预浸料1加热加压成形而层叠一体化,由此制作两侧表面覆金属箔或单侧表面覆金属箔的层压板11的方法等。即,覆金属箔层压板11是在预浸料1上层叠金属箔13并进行加热加压成形而得到。此外,加热加压条件可以根据所制造的覆金属箔层压板11的厚度或预浸料1的组合物的种类等而适当设定。例如,可以将温度设为170~230°C,将压力设为2~5MPa,将时间设为60~150分钟。此外,所述覆金属箔层压板也可以不使用预浸料而制造。例如可列举:将清漆状的树脂组合物涂布于金属箔上,在金属箔上形成包含树脂组合物的层之后,进行加热加压的方法等。

[0141] 所述金属箔的厚度优选为0.2~35 $\mu\text{m}$ ,更优选为1~18 $\mu\text{m}$ 。即使所述金属箔如此薄,在使用本实施方式涉及的树脂组合物制造了所述覆金属箔层压板的情况下,所得到的覆金属箔层压板中包含所述树脂组合物的固化物的绝缘层与所述金属箔的粘合性也足够高。

[0142] 本实施方式涉及的树脂组合物是可以得到介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物的固化物的绝缘层的覆金属箔层压板是具备介电特性低且与金属箔的粘合性高的绝缘层的覆金属箔层压板。并且,该覆金属箔层压板可以良好地制造具备介电特性低且与由金属箔形成的布线等布线的粘合性高的绝缘层的布线板。

[0143] [布线板]

[0144] 图3是表示本发明的实施方式涉及的布线板21的一例的示意性剖面图。

[0145] 如图3所示,本实施方式涉及的布线板21具备:将图1所示预浸料1固化而使用的绝缘层12;以及与绝缘层12一起层叠且将一部分金属箔13除去而形成的布线14。即,所述布线板21具备:包含所述树脂组合物的固化物的绝缘层12;以及设置于绝缘层12上的布线14。此外,绝缘层12可以由所述树脂组合物的固化物形成,也可以由所述预浸料的固化物形成。

[0146] 制造所述布线板21的方法只要可以制造所述布线板21,则没有特别限定。具体而言,可列举使用所述预浸料1来制作布线板21的方法等。作为该方法,可列举例如:通过对如上所述地制作的覆金属箔层压板11的表面的金属箔13进行蚀刻加工等而形成布线,由此制作在绝缘层12的表面设有布线作为电路的布线板21的方法等。即,布线板21是通过将覆金属箔层压板11表面的金属箔13局部除去从而形成电路而获得的。此外,作为形成电路的方法,除了上述的方法以外,可列举例如通过半加成法(SAP:Semi Additive Process)或改良型半加成法(MSAP:Modified Semi Additive Process)形成电路的方法等。布线板21具有玻璃化转变温度高、阻燃性优异、吸水性低、并且即使吸水后由吸水所致的介电常数及介电损耗因数的上升被充分抑制的绝缘层12。

[0147] 该布线板是具备介电特性低且与布线的粘合性高度的绝缘层的布线板。

[0148] [带树脂的金属箔]

[0149] 图4是表示本实施方式涉及的带树脂的金属箔31的一例的示意性剖面图。

[0150] 如图4所示,本实施方式涉及的带树脂的金属箔31具备:包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层32;以及金属箔13。该带树脂的金属箔31在所述树脂层32的表面上具有金属箔13。即,该带树脂的金属箔31具备:所述树脂层32;以及与所述树脂层32一起层叠的金属箔13。此外,所述带树脂的金属箔31还可以在所述树脂层32与所述金

属箔13之间具备其它层。

[0151] 此外,作为所述树脂层32,可以包含如上所述的所述树脂组合物的半固化物,此外也可以包含未固化的所述树脂组合物。即,所述带树脂的金属箔31可以是具备:包含所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及金属箔的带树脂的金属箔,也可以是具备:包含固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及金属箔的带树脂的金属箔。此外,作为所述树脂层,只要包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物即可,可以包含或不包含纤维质基材。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。此外,纤维质基材可以使用与预浸料的纤维质基材相同的材料。

[0152] 此外,作为金属箔,可以不作限制地使用覆金属箔层压板中所用的金属箔。作为金属箔,例如可列举铜箔及铝箔等。

[0153] 所述带树脂的金属箔31及所述带树脂的膜41可以根据需要具备覆盖膜等。通过具备覆盖膜,可以防止异物的混入等。作为所述覆盖膜,没有特别限定,可列举例如聚烯烃膜、聚酯膜、聚甲基戊烯膜、及在这些膜上设置脱模剂层而形成的膜等。

[0154] 制造所述带树脂的金属箔31的方法只要可以制造所述带树脂的金属箔31,则没有特别限定。作为所述带树脂的金属箔31的制造方法,可列举将上述清漆状的树脂组合物(树脂清漆)涂布于金属箔13上并进行加热来制造的方法等。例如通过使用刮涂机而将清漆状的树脂组合物涂布于金属箔13上。所涂布的树脂组合物例如在40°C以上且180°C以下、0.1分钟以上且10分钟以下的条件下进行加热。经加热的树脂组合物作为未固化的树脂层32形成于金属箔13上。应予说明,通过所述加热,使有机溶剂从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶剂。

[0155] 本实施方式涉及的树脂组合物是可以得到介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物或该树脂组合物的半固化物的树脂层的带树脂的金属箔是具备可以获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂层的带树脂的金属箔。并且,该带树脂的金属箔可以在良好地制造具备介电特性低且与布线的粘合性高的绝缘层的布线板时使用。例如可以通过层叠于布线板上制造多层布线板。作为使用该带树脂的金属箔得到的布线板,可以获得具备介电特性低且与布线的粘合性高的绝缘层的布线板。

[0156] [带树脂的膜]

[0157] 图5是表示本实施方式涉及的带树脂的膜41的一例的示意性剖面图。

[0158] 如图5所示,本实施方式涉及的带树脂的膜41具备:包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层42;以及支承膜43。该带树脂的膜41具备:所述树脂层42;以及与所述树脂层42一起层叠的支承膜43。此外,所述带树脂的膜41还可以在所述树脂层42与所述支承膜43之间具备其它层。

[0159] 此外,作为所述树脂层42,可以包含如上所述的所述树脂组合物的半固化物,此外也可以包含未固化的所述树脂组合物。即,所述带树脂的膜41可以是具备:包含所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及支承膜的带树脂的膜,也可以是具备:包含固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及支承膜的带树脂的膜。此外,作为所述树脂层,只要包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物

即可,可以包含或不包含纤维质基材。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。此外,纤维质基材可以使用与预浸料的纤维质基材相同的材料。

[0160] 此外,作为支承膜43,可以不作限制地使用带树脂的膜中所用的支承膜。作为所述支承膜,可列举例如聚酯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚酰亚胺膜、聚乙二酰脲膜、聚醚醚酮膜、聚苯硫醚膜、聚酰胺膜、聚碳酸酯膜及聚芳酯膜等电绝缘性膜等。

[0161] 所述带树脂的膜41可以根据需要具备覆盖膜等。通过具备覆盖膜,可以防止异物的混入等。作为所述覆盖膜,则没有特别限定,可列举例如聚烯烃膜、聚酯膜及聚甲基戊烯膜等。

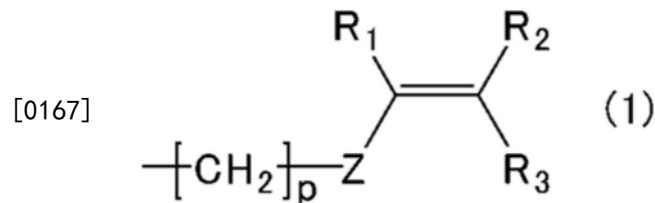
[0162] 作为所述支承膜及覆盖膜,可以是根据需要实施了消光处理、电晕处理、脱模处理及粗糙化处理等表面处理的膜。

[0163] 制造所述带树脂的膜41的方法只要可以制造所述带树脂的膜41,则没有特别限定。所述带树脂的膜41的制造方法可列举例如将上述清漆状的树脂组合物(树脂清漆)涂布于支承膜43上并进行加热来制造的方法等。例如通过使用刮涂机而将清漆状的树脂组合物涂布于支承膜43上。所涂布的树脂组合物例如在40°C以上且180°C以下、0.1分钟以上且10分钟以下的条件下进行加热。经加热的树脂组合物作为未固化的树脂层42形成于支承膜43上。应予说明,通过所述加热,使有机溶剂从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶剂。

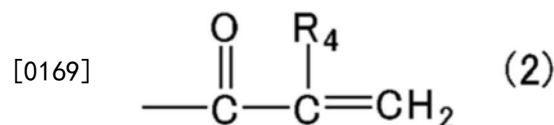
[0164] 本实施方式涉及的树脂组合物是可以得到介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物或该树脂组合物的半固化物的树脂层的带树脂的膜是具备可以获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂层的带树脂的膜。并且,该带树脂的膜可以在良好地制造具备介电特性低且与布线的粘合性高的绝缘层的布线板时使用。例如,可以通过层叠于布线板上后剥离支承膜,或者,剥离支承膜后层叠于布线板上,来制造多层布线板。作为使用该带树脂的膜而得到的布线板,可以获得具备介电特性低且与布线的粘合性高的绝缘层的布线板。

[0165] 本说明书如上所述地公开了各种实施方式的技术,将其中的主要的技术概括如下。

[0166] 本发明一个方面涉及一种树脂组合物,其含有:在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物;在分子内具有下述式(1)所示基团及下述式(2)所示基团的至少一方的聚苯醚化合物;苯乙烯系嵌段共聚物;以及固化剂。



[0168] 式(1)中,p表示0~10,Z表示亚芳基,R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>各自独立地表示氢原子或烷基。



[0170] 式(2)中,R<sub>4</sub>表示氢原子或烷基。

[0171] 根据该构成,可以提供能够获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。

[0172] 认为这是基于如下理由。

[0173] 首先,认为:所述树脂组合物通过将所述聚苯醚化合物与所述固化剂一起固化,从而即使含有所述聚丁二烯化合物及所述苯乙烯系嵌段共聚物,也可以得到维持聚苯醚所具有的优异的低介电特性的固化物。此外,由于所述树脂组合物一起含有所述苯乙烯系嵌段共聚物和分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物,因此可以获得与金属箔的粘合性高的固化物。基于这些理由,认为所述树脂组合物是可以获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。

[0174] 此外,在所述树脂组合物中,优选:相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物和所述固化剂的合计100质量份,所述聚丁二烯化合物的含量为5~40质量份。

[0175] 根据该构成,可以获得固化后成为维持优异的低介电特性且与金属箔的粘合性更高的固化物的树脂组合物。

[0176] 此外,在所述树脂组合物中,优选:相对于所述聚丁二烯化合物、所述聚苯醚化合物、所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述固化剂的合计100质量份,所述聚丁二烯化合物的含量为3~20质量份。

[0177] 根据该构成,可以获得固化后成为维持优异的低介电特性且与金属箔的粘合性更高的固化物的树脂组合物。

[0178] 此外,在所述树脂组合物中,优选:所述固化剂包含烯丙基化合物。

[0179] 根据该构成,可以提供能够良好地获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。认为其理由在于:所述烯丙基化合物可以使所述聚苯醚化合物与所述聚丁二烯化合物及所述苯乙烯系嵌段共聚物一起良好地固化。

[0180] 此外,在所述树脂组合物中,优选:所述烯丙基化合物包含在分子内具有2个以上的烯丙基的烯丙基异氰脲酸酯化合物。

[0181] 根据该构成,可以提供能够良好地获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。认为其理由在于:所述烯丙基异氰脲酸酯化合物可以使所述聚苯醚化合物与所述聚丁二烯化合物及所述苯乙烯系嵌段共聚物一起良好地固化。

[0182] 此外,在所述树脂组合物中,优选:所述聚丁二烯化合物的环氧乙烷氧浓度为1~10质量%。

[0183] 根据该构成,可以获得固化后成为维持优异的低介电特性且与金属箔的粘合性更高的固化物的树脂组合物。认为其理由在于:可以更良好地起到通过含有所述聚丁二烯化合物来提高对金属箔的固化物的粘合性的效果。

[0184] 此外,在所述树脂组合物中,优选:所述苯乙烯系嵌段共聚物含有选自甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物、甲基苯乙烯(乙烯-丙烯)甲基苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯-丙烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(丁二烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物、以及它们的氢化物构成的组中的至少一种。

[0185] 根据该构成,可以获得固化后成为维持优异的低介电特性且与金属箔的粘合性更

高的固化物的树脂组合物。认为其理由在于：通过含有所述苯乙烯系嵌段共聚物，可以抑制对金属箔的固化物的粘合性降低的情况。

[0186] 此外，在所述树脂组合物中，优选：所述聚苯醚化合物包含在分子内具有所述式(2)所示基团的聚苯醚化合物。

[0187] 根据该构成，可以提供能够获得介电特性更低且与金属箔的粘合性更高的固化物的树脂组合物。

[0188] 此外，本发明另一个方面涉及一种预浸料，其包括：所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物；以及纤维质基材。

[0189] 根据该构成，可以提供能够获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的预浸料。

[0190] 此外，本发明另一个方面涉及一种带树脂的膜，其包括：包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层；以及支承膜。

[0191] 根据该构成，可以提供具备能够获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂层的带树脂的膜。

[0192] 此外，本发明另一个方面涉及一种带树脂的金属箔，其包括：包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层；以及金属箔。

[0193] 根据该构成，可以提供具备能够获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂层的带树脂的金属箔。

[0194] 此外，本发明另一个方面涉及一种覆金属箔层压板，其包括：包含所述树脂组合物的固化物或所述预浸料的固化物的绝缘层；以及金属箔。

[0195] 根据该构成，可以提供具备包含介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的绝缘层的覆金属箔层压板。

[0196] 此外，本发明另一个方面涉及一种布线板，其包括：包含所述树脂组合物的固化物或所述预浸料的固化物的绝缘层；以及布线。

[0197] 根据该构成，可以提供具备包含介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的绝缘层的布线板。

[0198] 根据本发明，可以提供能够获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。此外，根据本发明，可以提供使用所述树脂组合物而得到的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板、及布线板。

[0199] 以下，通过实施例对本发明进一步进行具体说明，但是，本发明的保护范围并不受下述实施例的限制。

[0200] 实施例

[0201] [实施例1~7及比较例1~3]

[0202] 在本实施例中，对于制备树脂组合物时所用的各成分进行说明。

[0203] (含环氧基聚丁二烯)

[0204] 含环氧基聚丁二烯1：在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物(日本曹达株式会社制造的JP-100，环氧乙烷浓度：7.7质量%)

[0205] 含环氧基聚丁二烯2：在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物(株式会社大赛璐制造的PB3600，环氧乙烷浓度：8.2质量%)

[0206] 含环氧基聚丁二烯3:在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物(克雷威利公司制造的Ricon657,环氧乙烷浓度:6.7质量%)

[0207] (聚苯醚化合物:PPE)

[0208] 改性PPE1:在末端具有甲基丙烯酰基的聚苯醚化合物(将聚苯醚的末端羟基用甲基丙烯酰基进行了改性的改性聚苯醚、以上述式(12)表示,并且式(12)中的Y为二甲基亚甲基(以式(9)表示且式(9)中的 $R_{33}$ 及 $R_{34}$ 为甲基的基团)的改性聚苯醚化合物,沙伯基础创新塑料公司制造的SA9000,重均分子量 $M_w$ 2000,末端官能团数2个)

[0209] 改性PPE2:在末端具有乙烯基苄基(乙烯苄基)的聚苯醚化合物(使聚苯醚与氯甲基苯乙烯反应而得的改性聚苯醚)

[0210] 具体而言是如下进行反应而得到的改性聚苯醚。

[0211] 首先,向具备温度调节器、搅拌装置、冷却设备及滴液漏斗的1升三口烧瓶中装入聚苯醚(沙伯基础创新塑料公司制造的SA90,末端羟基数2个,重均分子量 $M_w$ 1700)200g、对氯甲基苯乙烯与间氯甲基苯乙烯的质量比为50:50的混合物(东京化成工业株式会社制造的氯甲基苯乙烯:CMS)30g、作为相转移催化剂的四正丁基溴化铵1.227g、及甲苯400g,并进行了搅拌。然后,进行了搅拌直至聚苯醚、氯甲基苯乙烯及四正丁基溴化铵溶解于甲苯。此时,缓慢进行了加热,并最终加热至液温达到75°C为止。然后,向该溶液中历时20分钟滴加了作为碱金属氢氧化物的氢氧化钠水溶液(氢氧化钠20g/水20g)。随后,进一步在75°C下搅拌了4小时。接着,用10质量%的盐酸中和烧瓶的内容物后,投入了大量的甲醇。由此使烧瓶内的液体产生了沉淀物。即,使烧瓶内的反应液中所含的产物再沉淀了。然后,通过过滤取出该沉淀物,用甲醇与水的质量比为80:20的混合液洗涤三次后,在减压下以80°C干燥了3小时。

[0212] 用 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 $\text{CDCl}_3$ 、TMS)分析了所得的固体。测定了NMR,结果在5~7ppm时确认到来源于乙烯基苄基(乙烯苄基)的峰。由此确认到所得的固体是于分子中在分子末端具有作为所述取代基的乙烯基苄基(乙烯苄基)的改性聚苯醚。具体而言,确认到所得的固体是经乙烯基苄基化的聚苯醚。该所得的改性聚苯醚化合物是由上述式(11)表示且Y为二甲基亚甲基(由式(9)表示且式(9)中的 $R_{33}$ 及 $R_{34}$ 为甲基的基团)且Z为亚苄基且 $R_1 \sim R_3$ 为氢原子且p为1的改性聚苯醚化合物。

[0213] 此外,以如下方式测定了改性聚苯醚的末端官能团数。

[0214] 首先,准确称量了改性聚苯醚。将此时的重量设为X(mg)。然后,使该称量的改性聚苯醚溶解于25mL的二氯甲烷中,向该溶液中添加10质量%的氢氧化四乙铵(TEAH)的乙醇溶液(TEAH:乙醇(体积比)=15:85)100 $\mu\text{L}$ 后,使用UV分光光度计(株式会社岛津制作所制造的UV-1600)测定了318nm的吸光度(Abs)。然后,根据该测定结果,使用下式算出了改性聚苯醚的末端羟基数。

[0215] 残存OH量( $\mu\text{mol/g}$ ) =  $[(25 \times \text{Abs}) / (\epsilon \times \text{OPL} \times X)] \times 10^6$

[0216] 在此, $\epsilon$ 表示吸光系数,为4700L/mol·cm。此外,OPL是单元光路长度,为1cm。

[0217] 此外,该算出的改性聚苯醚的残存OH量(末端羟基数)几乎为零,因此可知:改性前的聚苯醚的羟基几乎都被改性。由此,可知:与改性前的聚苯醚的末端羟基数相比的减少量是改性前的聚苯醚的末端羟基数。即,可知:改性前的聚苯醚的末端羟基数为改性聚苯醚的末端官能团数。也就是说,末端官能团数为2个。

[0218] 此外,测定了改性聚苯醚在25°C的二氯甲烷中的特性粘数(IV)。具体而言,利用粘度计(肖特公司制造的AVS500 Visco System)对改性聚苯醚的0.18g/45ml的二氯甲烷溶液(液温25°C)测定了改性聚苯醚的特性粘数(IV)。其结果是,改性聚苯醚的特性粘数(IV)为0.086dl/g。

[0219] 此外,使用GPC测定了改性聚苯醚的分子量分布。然后,根据该所得的分子量分布算出了重均分子量(Mw)。其结果是,Mw为1900。

[0220] (苯乙烯系嵌段共聚物)

[0221] TR2827:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(JSR株式会社制造的TR2827)

[0222] Septon8007:氢化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物(株式会社可乐丽制造的Septon8007)

[0223] SeptonV9827:氢化甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物(株式会社可乐丽制造的SeptonV9827)

[0224] (固化剂:烯丙基化合物)

[0225] TAIC:三烯丙基异氰脲酸酯(日本化成株式会社制造的TAIC)

[0226] TMPT:三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制造的TMPT)

[0227] (其它)

[0228] 聚丁二烯:聚丁二烯(日本曹达株式会社制造的B-1000,环氧乙烷浓度:0质量%)

[0229] 环氧树脂:双酚A型环氧树脂(DIC株式会社制造的830S)

[0230] 引发剂: $\alpha, \alpha'$ -二(叔丁基过氧)二异丙基苯(日油株式会社制造的PERBUTYL P (PBP))

[0231] 固化促进剂:2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制造的2E4MZ)

[0232] 填充材料:经乙烯基硅烷处理的二氧化硅(株式会社雅都玛(Admatechs Company Limited)制造的SV-C2,平均粒径:1.5 $\mu\text{m}$ )

[0233] [制备方法]

[0234] 首先,将填充材料以外的各成分以表1中记载的组成(质量份)添加至甲苯并进行了混合,以使固体成分浓度成为50质量%。将该混合物搅拌了60分钟。然后,将填充材料添加至所得的液体中,将填充材料用珠磨机进行了分散。由此得到了清漆状的树脂组合物(清漆)。

[0235] 接着,如下地获得了评价基板(带树脂的金属箔的固化物)。

[0236] 将得到的清漆涂布在金属箔(铜箔,三井金属矿业株式会社制造的3EC-VLP,厚度12 $\mu\text{m}$ )上,使其厚度达到50 $\mu\text{m}$ ,并在120°C下加热3分钟,从而得到了带树脂的金属箔。然后,将得到的2片带树脂的金属箔以树脂层彼此接触的方式层叠。将其作为被加压体,通过在真空下以200°C、4MPa压力的条件加热加压2小时,从而使带树脂的金属箔的树脂层固化了。将其用作评价基板(带树脂的金属箔的固化物)。另外,评价基板上的树脂层的厚度(金属箔以外的厚度)为100 $\mu\text{m}$ 。

[0237] 通过以下所示的方法对如上所述地被调制的评价基板(带树脂的金属箔的固化物)进行了评价。

[0238] [介电特性(相对介电常数及介电损耗因数)]

[0239] 采用谐振腔微扰法测定了10GHz时的去除了评价基板(带树脂的金属箔的固化物)

的铜箔后的层压板的相对介电常数和介电损耗因数。具体而言,使用网络分析仪(是德科技(Keysight Technologies)株式会社制造的N5230A),测定了10GHz时的去除评价基板的铜箔后的层压板的相对介电常数和介电损耗因数。

[0240] [铜箔剥离强度]

[0241] 从评价基板(带树脂的金属箔的固化物)剥离铜箔,按照JIS C 6481测定了此时的剥离强度(铜箔剥离强度)。具体而言,利用拉伸试验机以50mm/分钟的速度将铜箔从评价基板剥离,测定了此时的剥离强度(N/mm)。

[0242] [玻璃化转变温度(Tg)]

[0243] 使用精工电子株式会社(Seiko Instruments Inc.)制造的粘弹性分光计“DMS6100”,测定了去除评价基板(带树脂的金属箔的固化物)的铜箔后的层压板的Tg。此时,用拉伸模块将频率设为10Hz进行了动态粘弹性测定(DMA),将以升温速度5°C/分钟的条件从室温升温至320°C时的 $\tan\delta$ 呈现出极大的温度设为Tg。

[0244] 将上述各评价的结果示于表1。

[0245]

表1

	实施例							比较例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	
组成 (质量份)	含环氧基聚丁二烯1	17.5	10	5	10	-	10	-	-	-	
	含环氧基聚丁二烯2	-	-	-	-	10	-	-	-	-	
	含环氧基聚丁二烯3	-	-	-	-	-	10	-	-	-	
	PPE	改性PPE1	35	40	40	-	40	40	35	35	40
		改性PPE2	-	-	-	40	-	-	-	-	-
	苯乙烯系 嵌段 共聚物	TR2827	30	-	-	-	-	-	30	30	-
		Septon8007	-	-	40	-	-	-	-	-	-
		SeptonV9827	-	40	-	40	40	40	-	-	40
	固化剂	TAIC	17.5	10	15	10	10	10	35	17.5	10
		TMPT	-	-	-	-	-	-	-	-	-
聚丁二烯	-	-	-	-	-	-	-	-	17.5	-	
环氧树脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	
引发剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
固化促进剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	-	-	0.1	
填充材料	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
相对介电常数	2.70	2.60	2.70	2.60	2.65	2.55	2.55	2.75	2.75	2.75	
介电损耗因数	0.0034	0.0024	0.0022	0.0024	0.0026	0.0022	0.0026	0.0015	0.0016	0.0035	
铜箔剥离强度(N/m)	0.45	0.60	0.45	0.50	0.65	0.55	0.55	0.40	0.35	0.60	
玻璃化转变温度Tg(°C)	240	260	235	240	255	260	230	260	240	230	
评价											

[0246] 由表1可知:在含有所述聚苯醚化合物和所述固化剂的树脂组合物中,包含在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物和苯乙烯系嵌段共聚物的情况(实施例1~7)与不包含在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物的情况(比较例1~3)相比较,介电特性低,且铜箔剥离强度高。例如,即使代替在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物而含有聚丁二烯的情况下(比较例2),也无法提高铜箔剥离强度。此外,代替在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物而含有环氧树脂的情况下(比较例3),虽然可以提高铜箔剥离强度,但不能充分实现低介电特性。因此,在含有所述聚苯醚化合物和所述固化剂的树脂组合物中,通过包含在分子内

具有环氧基的聚丁二烯化合物和苯乙烯系嵌段共聚物,可以兼顾低介电特性和对金属箔的高粘合性。另外,在实施例1~7的情况下,即使使用厚度为12 $\mu\text{m}$ 的比较薄的铜箔,也能够发挥对金属箔(铜箔)的高粘合性。

[0247] 作为所述在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物而使用了环氧乙烷氧浓度为7.7质量%的含环氧基聚丁二烯1的情况(实施例2等)、使用了环氧乙烷氧浓度为8.2质量%的含环氧基聚丁二烯2的情况(实施例5)、以及使用了环氧乙烷氧浓度为6.7质量%的含环氧基聚丁二烯3的情况(实施例6),均与比较例1~3相比,介电性能低且铜箔剥离强度高。由此,也可知:所述在分子内具有环氧基的聚丁二烯化合物的环氧乙烷氧浓度优选为1~10质量%。

[0248] 此外,当将TAIC用作固化剂时(实施例2),相较于除了使用TMPT以外与实施例2一样的实施例7,玻璃化转变温度高。由此,可知:固化剂优选包含在分子内具有2个以上的烯丙基的烯丙基异氰脲酸酯化合物等烯丙基化合物。

[0249] 本申请以2019年7月17日申请的日本国专利申请特愿2019-132004为基础,其内容包含在本申请中。

[0250] 为了表述本发明,上文中通过实施方式对本发明进行了适当且充分的说明,但应认识到本领域技术人员能够容易地对上述实施方式进行变更和/或改良。因此,本领域技术人员实施的变更实施方式或改良实施方式,只要是没有脱离权利要求书记载的权利要求的权利范围的水平,则该变更实施方式或该改良实施方式可解释为被包含在该权利要求的权利范围内。

[0251] 产业上的可利用性

[0252] 根据本发明,可以提供能够获得介电特性低且与金属箔的粘合性高的固化物的树脂组合物。此外,根据本发明,可以提供使用所述树脂组合物得到的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板。

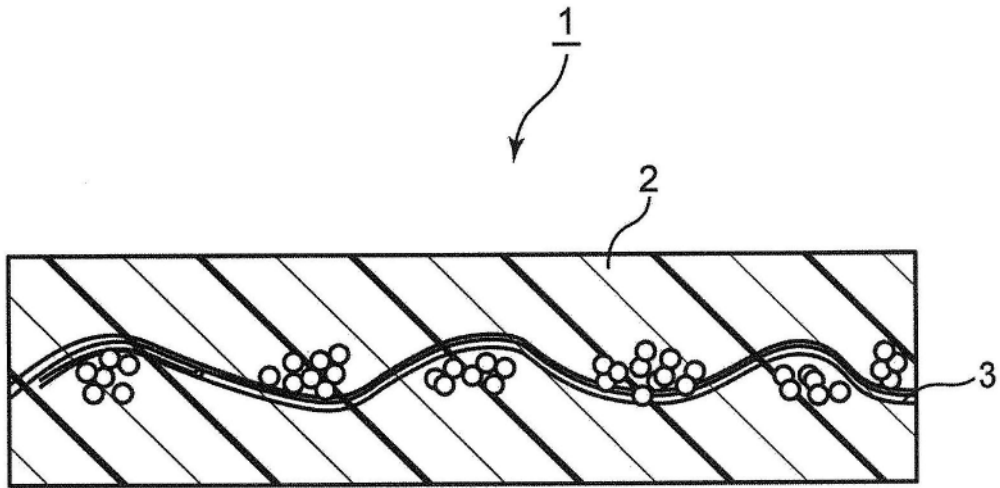


图1

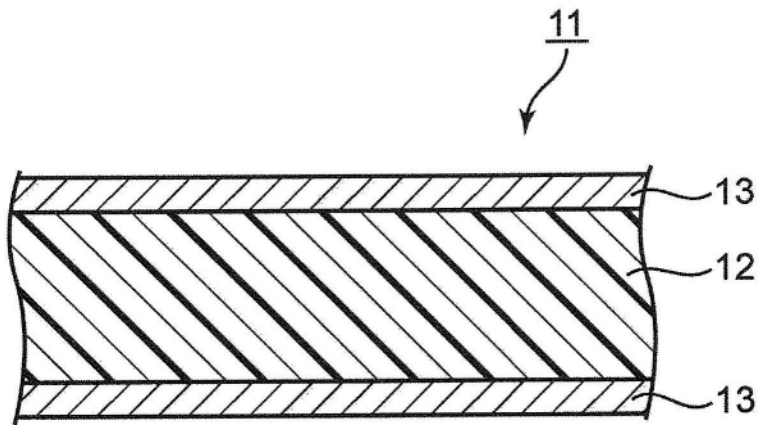


图2

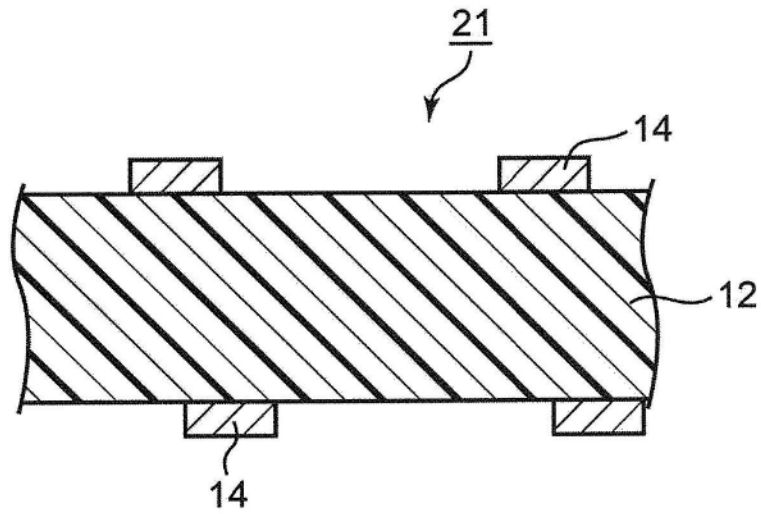


图3

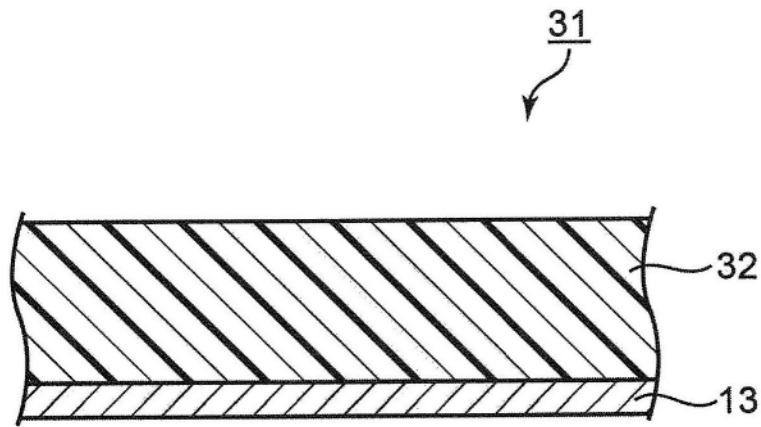


图4

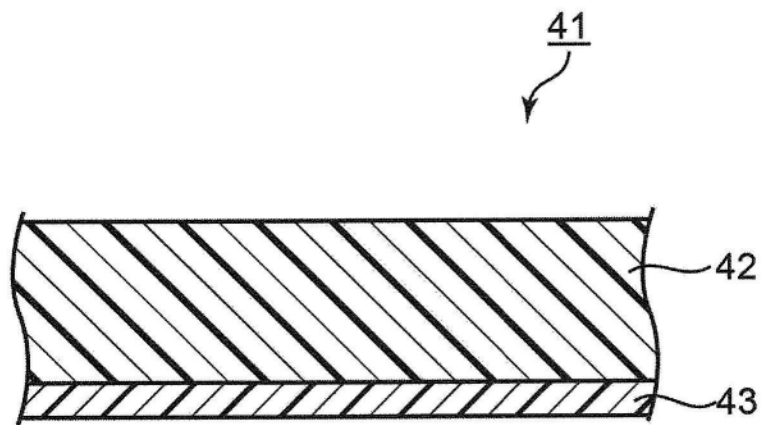


图5