



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115916535 A

(43) 申请公布日 2023.04.04

(21) 申请号 202180051212.0

(22) 申请日 2021.08.03

(30) 优先权数据

2020-146564 2020.09.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/028725 2021.08.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/049965 JA 2022.03.10

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 津田康介 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.

B32B 27/30 (2006.01)

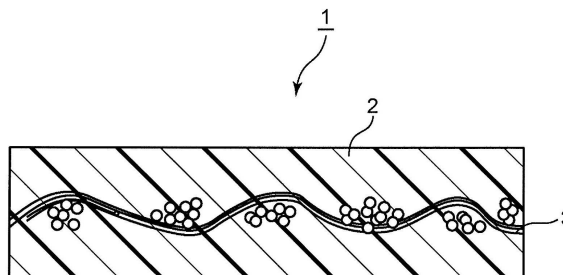
权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54) 发明名称

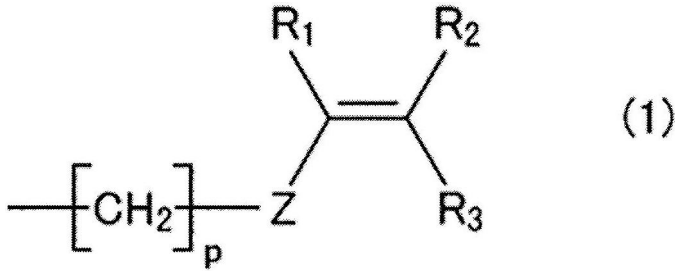
树脂组合物、和使用其的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板

(57) 摘要

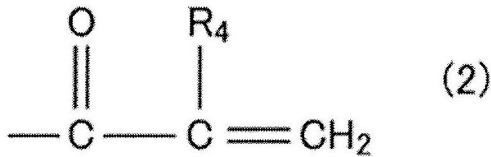
本发明一个方面涉及树脂组合物，其含有：具有式(1)及式(2)所示的基团中的至少一种的聚苯醚化合物；以及具有式(3)所示的基团的烯丙基化合物。



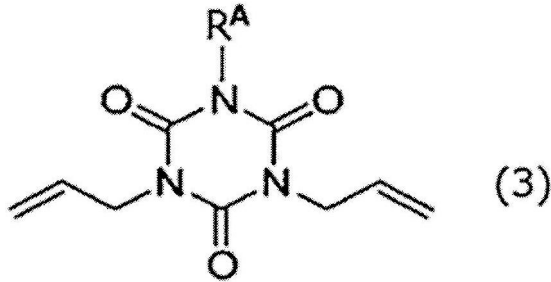
1. 一种树脂组合物,其特征在于含有:
具有下述式(1)及式(2)所示的基团中的至少一种的聚苯醚化合物;以及
下述式(3)所示的烯丙基化合物,



式(1)中,p表示0~10的整数,Z表示亚芳基,R₁~R₃各自独立地表示氢原子或烷基,



式(2)中,R₄表示氢原子或烷基,

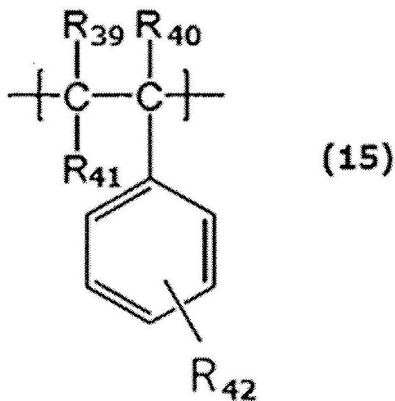


式(3)中,R^A表示碳数8~22的烷基或烯基。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于还含有:
无机填充剂。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其特征在于,
相对于所述聚苯醚化合物和所述烯丙基化合物的合计100质量份,含有10~50质量份
的所述烯丙基化合物。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的树脂组合物,其特征在于还含有:
具有下述式(15)所示的结构单元的苯乙烯系聚合物,



式(15)中,R₃₉~R₄₁各自独立地表示氢原子或烷基,R₄₂表示从由氢原子、烷基、烯基以及

异丙烯基构成的组中选择的基团。

5. 根据权利要求4所述的树脂组合物,其特征在于,

相对于所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物以及所述苯乙烯系聚合物的合计100质量份,含有10~50质量份的所述烯丙基化合物。

6. 根据权利要求4或5所述的树脂组合物,其特征在于,

所述苯乙烯系聚合物的重均分子量为10000~300000。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,

所述苯乙烯系聚合物是从由氢化甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物、氢化甲基苯乙烯(乙烯-丙烯)甲基苯乙烯共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、氢化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物、氢化苯乙烯(乙烯/丙烯)苯乙烯共聚物、氢化苯乙烯(乙烯-丙烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物构成的组中选择的至少一种。

8. 根据权利要求4至7中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,

相对于所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物以及所述苯乙烯系聚合物的合计100质量份,含有10~60质量份的所述苯乙烯系聚合物。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物,其特征在于还含有:

反应引发剂。

10. 一种预浸料,其特征在于包括:

权利要求1至9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。

11. 一种带树脂的膜,其特征在于包括:

包含权利要求1至9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。

12. 一种带树脂的金属箔,其特征在于包括:

包含权利要求1至9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。

13. 一种覆金属箔层压板,其特征在于包括:

包含权利要求1至9中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求10所述的预浸料的固化物的绝缘层;以及

金属箔。

14. 一种布线板,其特征在于包括:

包含权利要求1至9中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求10所述的预浸料的固化物的绝缘层;以及

布线。

树脂组合物、和使用其的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板

技术领域

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

背景技术

[0002] 对于各种电子设备而言,近年来,随着信息处理量的增大,所搭载的半导体器件的高集成化、布线的高密度化及多层化等的安装技术飞速发展。用于形成各种电子设备中使用的布线板的基材的基板材料要求介电常数和介电损耗因数低,以提高信号传输速度并减少传输信号时的损耗。

[0003] 已知聚苯醚(PPE)的介电常数及介电损耗因数低等介电特性优异,并且,即使在从MHz段到GHz段的高频段(高频区域)中,介电常数及介电损耗因数等介电特性也优异。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,该基板材料用于构成利用高频段的电子设备所具备的布线板的基材。

[0004] 例如,专利文献1中公开了含有改性聚苯醚化合物和三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、二乙烯基苯等作为具有碳-碳不饱和双键的交联型固化剂的树脂组合物。根据如该专利文献1中公开的树脂组合物,可以提供低介电常数、低介电损耗因数且耐热性优异的固化物。

[0005] 专利文献1中记载的树脂组合物从低介电特性和耐热性的观点来看是优异的树脂组合物,但是根据本发明人们的研究,获知:在制成包括包含树脂组合物的固化物的绝缘层和设置在所述绝缘层的两侧表面的金属箔的覆铜箔层压板的情况下,伴随树脂的三维交联性而交联密度变高,其中,所述树脂组合物包含如上所述的交联型固化剂。认为随着该交联密度变高,树脂的韧性会不充分,例如在使不含玻璃布的树脂组合物固化的情况等下,发生在用于形成布线等的蚀刻处理时开裂的问题。

[0006] 基于以上理由,要求开发能够获得具备低介电特性以及耐热性等特性,并且还具备可以耐受蚀刻处理的程度的韧性的固化物的树脂组合物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利公开公报特开2015-86330号

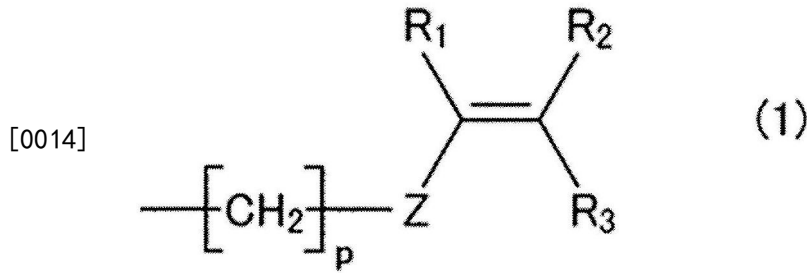
发明内容

[0010] 本发明鉴于所述情况而做出,其目的在于提供一种能够在维持低介电特性以及高T_g等特性的情况下使固化物的韧性以及操作性提高的树脂组合物。此外,本发明的目的在于提供一种使用所述树脂组合物的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板以及布线板。

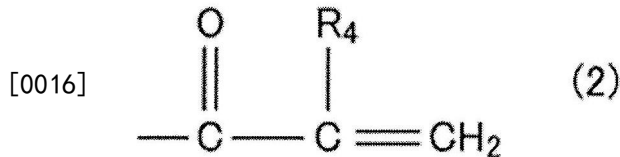
[0011] 本发明一个方面涉及的树脂组合物含有:

[0012] 具有下述式(1)及式(2)所示的基团中的至少一种的聚苯醚化合物;以及

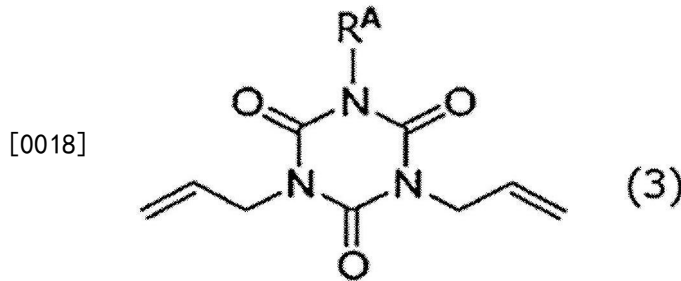
[0013] 下述式 (3) 所示的烯丙基化合物，



[0015] 式 (1) 中, p 表示 0~10 的整数, Z 表示亚芳基, R₁~R₃ 各自独立地表示氢原子或烷基,



[0017] 式 (2) 中, R₄ 表示氢原子或烷基,



[0019] 式 (3) 中, R^A 表示碳数 8~22 的烷基或烯基。

附图说明

[0020] 图1是表示本发明的一实施方式涉及的预浸料的结构示意性剖视图。

[0021] 图2是表示本发明的一实施方式涉及的覆金属箔层压板的结构的示意性剖视图。

[0022] 图3是表示本发明的一实施方式涉及的布线板的结构的示意性剖视图。

[0023] 图4是表示本发明的一实施方式涉及的带树脂的金属箔的结构示意性剖视图。

[0024] 图5是表示本发明的一实施方式涉及的树脂膜的结构示意性剖视图。

具体实施方式

[0025] 本发明的实施方式涉及的树脂组合物(以下,也简称为树脂组合物)含有具有所述式(1)和式(2)表示的基团中的至少一种的聚苯醚化合物以及所述式(3)所示的烯丙基化合物。

[0026] 通过不仅含有所述聚苯醚化合物而且还含有所述烯丙基化合物,可以提供不仅具有低介电特性和高T_g(玻璃化转变温度),而且其固化物的操作性和韧性也优异的树脂组合物。认为这是因为利用所述烯丙基化合物,可以在一定程度上抑制由于树脂的三维交联性引起的交联密度的上升。

[0027] 即,根据本发明,可以提供在维持低介电特性和高T_g等优异的特性的情况下使固化物的韧性以及操作性提高的树脂组合物。此外,通过使用所述树脂组合物,可以提供高韧性以及操作性优异且具备低介电特性以及高T_g等特性的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金

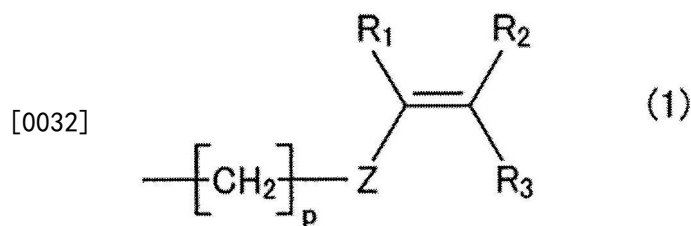
属箔、覆金属箔层压板以及布线板。

[0028] 另外,作为材料特性,固化物的 T_g 高的材料成为耐热性(焊料耐热性等)进一步提高的要因之一。此外,就固化物而言,如果采用 T_g 高的材料,则还具有在更高的温度区域,材料的热膨胀系数成为较小的值的优点。一般而言,这是由于在超过玻璃化转变温度的温度下热膨胀急剧变大。也就是说,如果玻璃化转变温度低,则在超过该玻璃化转变温度的高温区域热膨胀系数变大。如果玻璃化转变温度低,则在更高温度区域热膨胀变大,这可能使布线板的例如层间连接可靠性(通孔产生孔壁裂纹(barrel crack)等)变差,无法作为印制板发挥功能。认为这是因为基板内的由树脂组合物的固化物形成的绝缘层与由金属制成的通孔的材料彼此在高温下的热膨胀系数的差变大,因此,在由金属形成的通孔的壁面发生裂纹,连接可靠性变差。

[0029] 以下,首先对本实施方式涉及的树脂组合物的各成分进行具体说明。

[0030] <聚苯醚化合物>

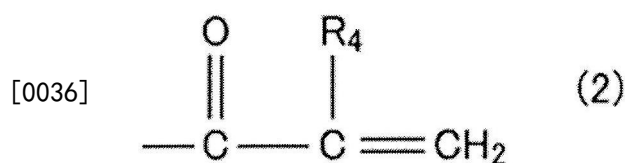
[0031] 本实施方式中使用的聚苯醚化合物为固化后能够发挥优异的低介电特性的改性聚苯醚化合物,只要是具有由下述式(1)和式(2)表示的基团中的至少一种的聚苯醚化合物,则没有特别限定。认为:通过含有该改性聚苯醚化合物,从而成为可以获得介电特性低且耐热性高的固化物的树脂组合物。



[0033] 式(1)中, p 表示0~10的整数。此外, Z 表示亚芳基。此外, $R_1 \sim R_3$ 各自独立。即, $R_1 \sim R_3$ 可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团。此外, $R_1 \sim R_3$ 表示氢原子或烷基。

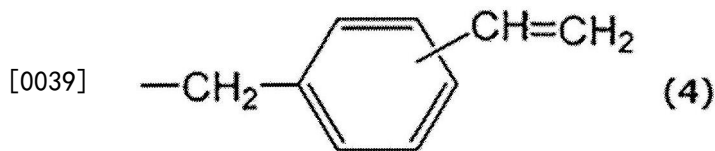
[0034] 需要说明的是,式(1)中,在 s 为0的情况下,表示 Z 与聚苯醚的末端直接键合。

[0035] 上述 Z 的亚芳基没有特别限定。作为该亚芳基,可列举例如: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。



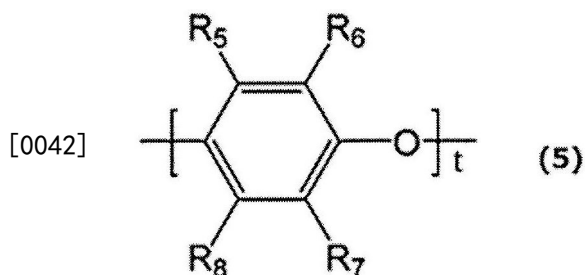
[0037] 式(2)中, R_4 表示氢原子或烷基。所述烷基并没有特别限定,例如,优选为碳数1~18的烷基,更优选为碳数1~10的烷基。具体而言,可列举例如:甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

[0038] 作为所述式(1)所示的取代基的优选的具体例,可列举例如包含乙烯基苄基的取代基等。作为包含所述乙烯基苄基的取代基,可列举例如下述式(4)所示的取代基等。此外,作为所述式(2)所示的取代基,可列举例如丙烯酸酯基以及甲基丙烯酸酯基等。



[0040] 作为所述取代基,更具体而言,可列举对乙烯基苄基及间乙烯基苄基等乙烯基苄基(乙烯苄基)、乙烯基苯基、丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基等。

[0041] 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(5)所示的重复单元(repeating unit)。



[0043] 式(5)中,t表示1~50。此外, $R_5 \sim R_8$ 各自独立。即, $R_5 \sim R_8$ 可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团。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,优选氢原子及烷基。

[0044] $R_5 \sim R_8$ 中,作为所列举的各官能团,具体而言可列举如下的基团。

[0045] 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。

[0046] 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,例如可列举:乙烯基、烯丙基及3-丁烯基等。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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,例如可列举丙烯酰基、甲基丙烯酰基及巴豆酰基等。

[0050] 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。

[0051] 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。需要说明的是,此处,重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可,具体可列举使用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值等。此外,聚苯醚化合物在分子内具有所述式(5)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。

[0052] 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。认为这是基于如下理由。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末端具有1个以上的不饱和双键,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。

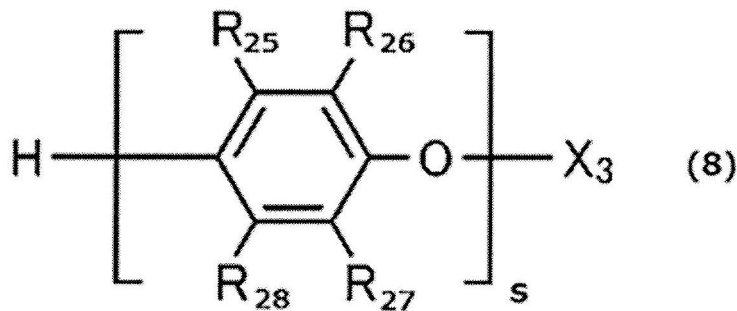
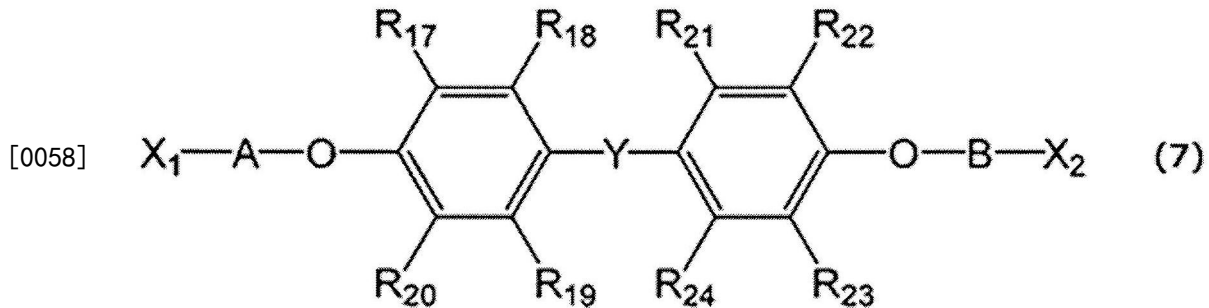
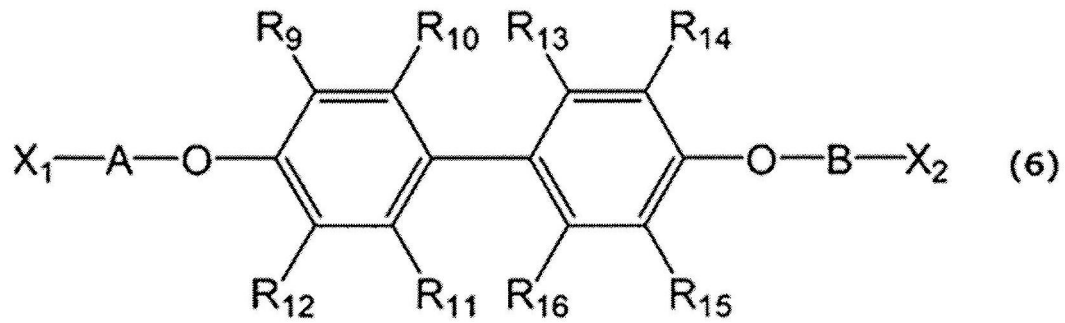
[0053] 所述聚苯醚化合物中的每一分子聚苯醚化合物在分子末端所具有的所述取代基的平均个数(末端官能团数),没有特别限定。具体而言,优选为1~5个,更优选为1~3个,进一步优选为1.5~3个。如果该末端官能团数过少,则有难以获得具有充分耐热性的固化物的倾向。此外,如果末端官能团数过多,则反应性变得过高,存在可能会发生例如树脂组合物的保存性降低、或者树脂组合物的流动性降低等不良状况之虞。即,如果使用该聚苯醚化合物,则因流动性不足等而可能会产生成形性的问题,例如,在多层成形时产生形成空洞等成形缺陷,难以获得可靠性高的印刷布线板。

[0054] 需要说明的是,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改性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改性聚苯醚化合物中残存的羟基数并算出与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,改性聚苯醚化合物中残存的羟基数的测定方法,可以通过在改性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。

[0055] 本实施方式的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,则粘度高,难以获得充分的流动性,有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,则在固化物中可以实现优异的耐热性及成形性。

[0056] 需要说明的是,此处的特性粘数是指在25℃的二氯甲烷中测得的特性粘数,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℃)而得的值等。作为该粘度计,例如可列举肖特(Schott)公司制造的AVS500 Visco System等。

[0057] 作为本实施方式的聚苯醚化合物,可列举例如下述式(6)~(8)所示的改性聚苯醚化合物等。此外,作为本实施方式的聚苯醚化合物,可以单独使用这些改性聚苯醚化合物,也可以将这些改性聚苯醚化合物组合使用。



[0059] 式(6)~式(8)中, $R_9 \sim R_{16}$ 、 $R_{17} \sim R_{24}$ 以及 $R_{25} \sim R_{28}$ 各自独立。即, $R_9 \sim R_{16}$ 、 $R_{17} \sim R_{24}$ 以及 $R_{25} \sim R_{28}$ 可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团。 $R_9 \sim R_{16}$ 、 $R_{17} \sim R_{24}$ 以及 $R_{25} \sim R_{28}$ 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。

[0060] 另外,上述式(8)中,s表示1~100的整数。

[0061] 关于所述 $R_9 \sim R_{16}$ 、 $R_{17} \sim R_{24}$ 以及 $R_{25} \sim R_{28}$ 而言,作为上述中列举的各官能团,具体而言可列举如下的基团。

[0062] 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。

[0063] 此外,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。

[0064] 此外,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。

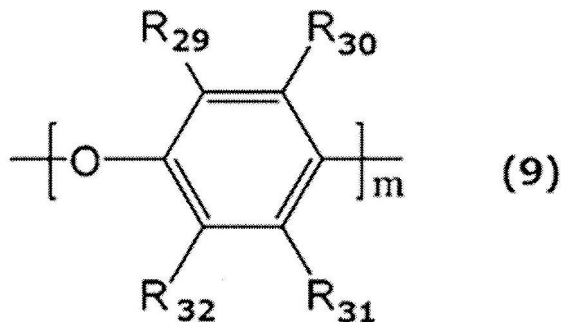
[0065] 此外,烷基羰基只要是被烷基取代的羰基,则没有特别限定,例如优选为碳数2~18的烷基羰基,更优选为碳数2~10的烷基羰基。具体而言,可列举例如:乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、己酰基、辛酰基及环己基羰基等。

[0066] 此外,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~

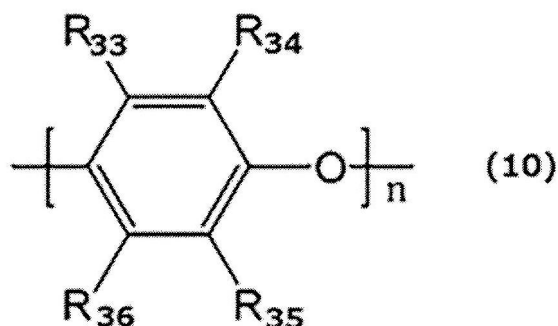
18的烯基羰基,更优选为碳数3~10的烯基羰基。具体而言,可列举例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基及巴豆酰基等。

[0067] 此外,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。

[0068] 此外,上述式(6)及(8)中,A及B分别表示下述式(9)及下述式(10)所示的重复单元。此外,式(7)中,Y表示碳数20以下的直链状、支链状或环状的烃。



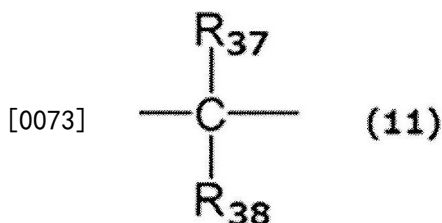
[0069]



[0070] 式(9)及式(10)中,m及n分别表示0~20。此外,关于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:m表示0~20,n表示0~20,m与n的合计表示1~30。

[0071] 此外,式(9)及式(10)中, $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ 以及 $\text{R}_{33} \sim \text{R}_{36}$ 各自独立, $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ 以及 $\text{R}_{33} \sim \text{R}_{36}$ 可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团,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。

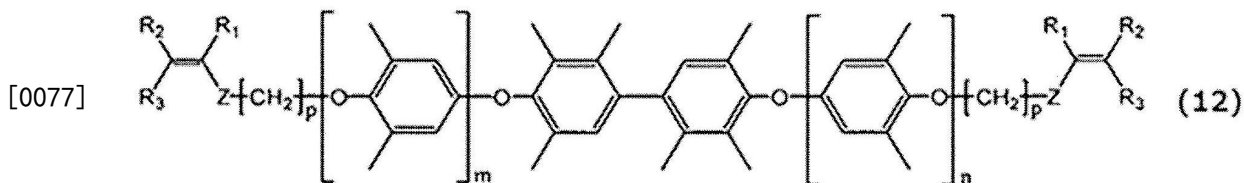
[0072] 所述式(7)中,如上所述地Y为碳数20以下的直链状、支链状或环状的烃。作为Y,可列举例如下述式(11)所示的基团等。



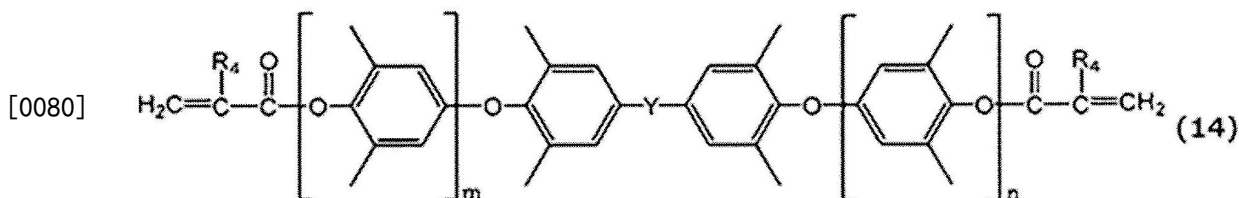
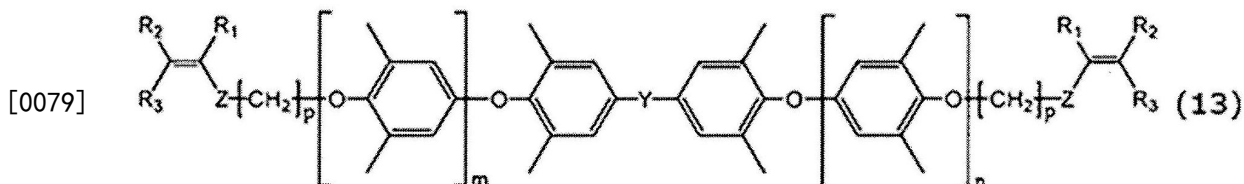
[0074] 所述式(11)中, R_{37} 及 R_{38} 各自独立地表示氢原子或烷基。作为所述烷基,可列举例如甲基等。此外,作为式(11)所示的基团,可列举例如亚甲基、甲基亚甲基及二甲基亚甲基等,其中,优选二甲基亚甲基。

[0075] 所述式(6)~所述式(8)中, $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ 各自独立地表示上述式(1)所示的取代基和/或上述式(2)所示的取代基。需要说明的是,所述式(6)~所述式(8)所示的改性聚苯醚化合物中, $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ 可以为相同的取代基,也可以为不同的取代基。

[0076] 作为所述式(6)所示的改性聚苯醚化合物的更具体的示例,可列举例如下述式(12)所示的改性聚苯醚化合物等。



[0078] 作为所述式(7)所示的改性聚苯醚化合物的更具体的示例,可列举例如下述式(13)所示的改性聚苯醚化合物以及下述式(14)所示的改性聚苯醚化合物等。



[0081] 上述式(12)~式(14)中,m及n与上述式(9)及上述式(10)中的m及n相同。此外,上述式(12)及上述式(13)中, $R_1 \sim R_3$ 、p及Z分别与上述式(1)中的 $R_1 \sim R_3$ 、p及Z相同。此外,上述式(13)及上述式(14)中,Y与上述(7)中的Y相同。此外,上述式(14)中, R_4 与上述式(2)中的 R_4 相同。

[0082] 本实施方式中所用的聚苯醚化合物的合成方法,只要可以合成被所述式(1)和/或式(2)所示的基团进行了末端改性的聚苯醚化合物,则没有特别限定。具体而言,可列举:使聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物进行反应的方法等。

[0083] 作为键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物,可列举:例如键合有所述式(1)、(2)、(5)所示的取代基及卤素原子的化合物等。作为所述卤素原子,具体而言,可列举氯原子、溴原子、碘原子及氟原子等,其中,优选为氯原子。作为键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物,更具体而言,可列举:对氯甲基苯乙烯或间氯甲基苯乙烯等。

[0084] 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。

[0085] 本实施方式的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具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物溶解于溶媒中并进行搅拌。由此,聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物反应,得到本实施方式中所用的聚苯醚化合物。

[0086] 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:通过该操作使该反应顺利地。认为其理由在于: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具有碳-碳不饱和和双键的取代基及卤素原子的化合物中脱离,由此,具有碳-碳不饱和和双键的取代基代替聚苯醚的酚基的氢原子而键合于酚基的氧原子。

[0087] 碱金属氢氧化物只要能够作为脱卤剂发挥作用,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。

[0088] 反应时间及反应温度等反应条件根据键合有具有碳-碳不饱和和双键的取代基及卤素原子的化合物等而不同,只要是可以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。

[0089] 反应时所用的溶媒只要能够使聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和和双键的取代基及卤素原子的化合物溶解,且不会阻碍聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和和双键的取代基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。

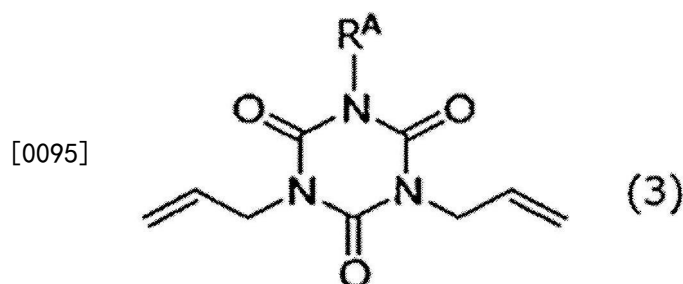
[0090] 优选将上述反应在不仅存在碱金属氢氧化物,而且也存在相转移催化剂的状态下进行。即,优选将上述反应在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下进行。认为:通过该操作使上述反应更顺利地。认为这是基于如下理由。认为:这是因为相转移催化剂是如下的催化剂,即,具有引入碱金属氢氧化物的功能,可溶于水之类的极性溶剂相及有机溶剂之类的非极性溶剂相这两相,并能够在这些相之间移动。具体而言,认为:当使用氢氧化钠水溶液作为碱金属氢氧化物,并使用与水不相容的甲苯等有机溶剂作为溶媒时,即使将氢氧化钠水溶液滴加到供反应的溶媒中,溶媒与氢氧化钠水溶液也会分离,氢氧化钠难以迁移到溶媒中。于是,认为:作为碱金属氢氧化物而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引入相转移催化剂的状态下迁移到溶媒中,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,则上述反应将更顺利地。

[0091] 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。

[0092] 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,作为聚苯醚化合物。

[0093] (烯丙基化合物)

[0094] 本实施方式中的烯丙基化合物作为所谓的固化剂发挥作用,只要是下述式(3)所示的化合物,则没有特别限定地使用。



[0096] 式(3)中, R^A 表示碳数8~22的烷基或烯基。通过使用具有该碳数的烷基或烯基的所述烯丙基化合物,可以提供能够获得交联性优异且具有高韧性的固化物的树脂组合物。据此,即使在树脂组合物中不包含玻璃布等基材的情况下,也能够抑制在蚀刻处理等时开裂。

[0097] 从提高操作性的观点来看,所述碳数更优选为12以上且18以下。据此,树脂组合物的树脂流动性变得良好,认为在使用本实施方式的树脂组合物制造多层电路板等时电路填充性等变得更优异。

[0098] 在优选的实施方式中,优选所述烯丙基化合物的反应性基团(烯丙基)当量为1000以下。认为:如果所述当量在1000以下,则可以更可靠地获得高 T_g 。

[0099] 作为所述碳数8~22的烷基,可列举直链状或支链状的烷基,可列举例如辛基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基等。此外,作为所述碳数8~22的烯基,可列举例如癸烯基。

[0100] 作为本实施方式中使用的具体的烯丙基化合物,可列举例如5-辛基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十二烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十四烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十六烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-十八烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-二十烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-二十二烷基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯、5-癸烯基-1,3-二烯丙基异氰脲酸酯等。

[0101] 这样的本实施方式的烯丙基化合物的制造方法没有特别限定,例如可以通过使二烯丙基异氰脲酸酯和卤代烷在 N,N' -二甲基甲酰胺等非质子极性溶剂中,在氢氧化钠、碳酸钾、三乙胺等碱性物质的存在下,在 $60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下进行反应,由此获得所述烯丙基化合物。

[0102] (无机填充剂)

[0103] 本实施方式涉及的树脂组合物可以进一步含无机填充剂。作为无机填充剂,可列举为了提高树脂组合物的固化物的耐热性以及阻燃性而添加的物质等,没有特别限定。认为:通过含无机填充剂,可以进一步提高耐热性以及阻燃性等,并且还能够抑制热膨胀系数的增大。

[0104] 作为本实施方式中可以使用的无机填充剂,具体而言,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。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,无机填充剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。另外,可以直接使用如上所述的无机填充剂,也可以使用通过环氧硅烷型、乙烯基硅烷型、甲基丙烯酰基硅烷型或氨基硅烷型的硅烷偶联剂进行了表面处理后的无机填充剂。作为该硅烷偶联剂,还可以不采用预先对填充材料进行表面处理的方法,而采用通过整体掺混法来添加的方法。

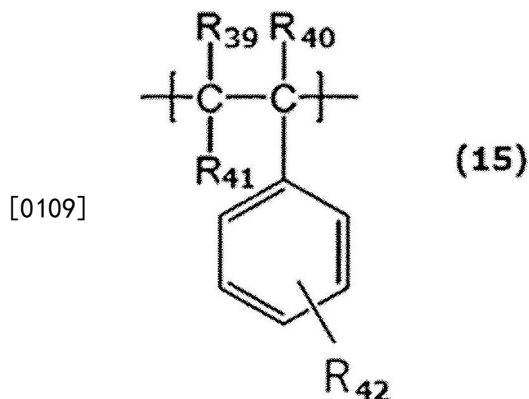
[0105] (苯乙烯系聚合物)

[0106] 本实施方式的树脂组合物除了如上述那样的成分以外也可以含有苯乙烯系聚合物。认为:通过含有苯乙烯系聚合物,具有如下优点:当将树脂组合物制成清漆状时操作性(树脂流动性)提高、以及使树脂的介电常数进一步低。

[0107] 本实施方式中使用的苯乙烯系聚合物例如是使包含苯乙烯系单体的单体聚合而获得的聚合物,也可以是苯乙烯系共聚物。此外,作为所述苯乙烯系共聚物,可列举例

如使1种以上苯乙烯系单体和能够与苯乙烯系单体共聚的1种以上的其它单体共聚而得到的共聚物等。作为苯乙烯系单体,可列举例如:苯乙烯、苯乙烯衍生物等。

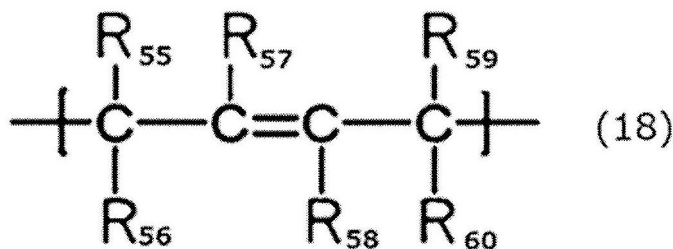
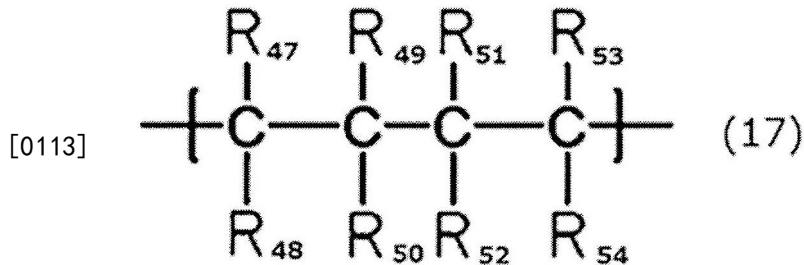
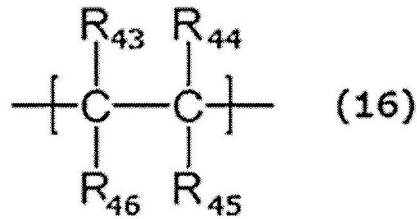
[0108] 作为具体的苯乙烯系聚合物,可以广泛使用以往公知的苯乙烯系聚合物,没有特别限定,可列举例如在分子内具有下述式(15)所示的结构单元(源自苯乙烯系单体的结构)的聚合物等。



[0110] 式(15)中, $R_{39} \sim R_{41}$ 各自独立地表示氢原子或烷基, R_{42} 表示从由氢原子、烷基、烯基以及异丙烯基构成的组中选择的基团。所述烷基没有特别限定,例如,优选为碳数1~18的烷基,更优选为碳数1~10的烷基。此外,所述烯基优选为碳数1~10的烯基。具体而言,可列举例如:甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

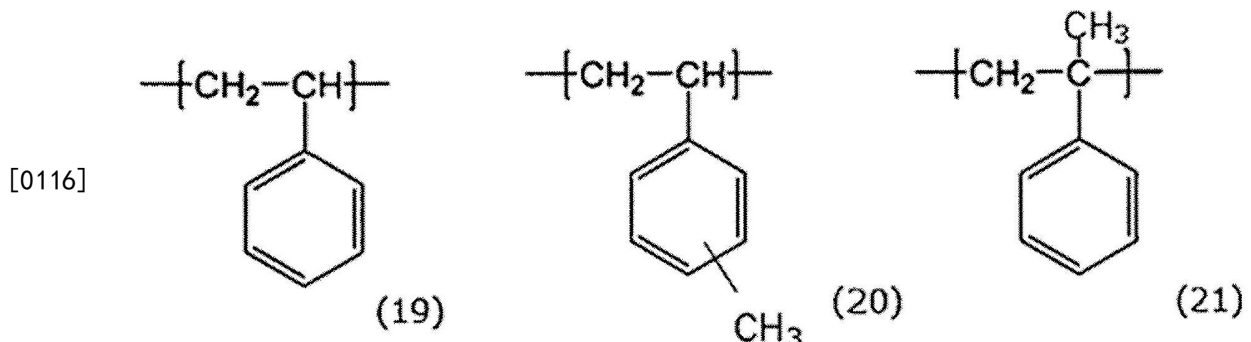
[0111] 本实施方式的苯乙烯系聚合物优选含有至少一种上述式(15)所示的结构单元,但也可以组合含有2种以上不同的结构单元。此外,也可以含有上述式(15)所示的结构单元重复的结构。

[0112] 并且,本实施方式的苯乙烯系聚合物不仅具有上述式(15)所示的结构单元,而且也可以具有下述式(16)、(17)及(18)所示的结构单元中的至少一种作为能够与苯乙烯系单体共聚的其它单体。

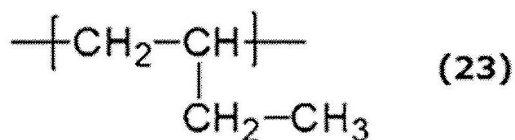
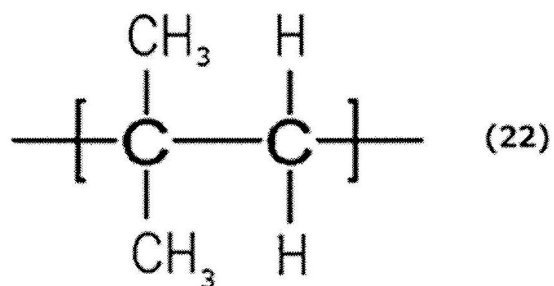


[0114] 所述式(16)、式(17)及式(18)中, $R_{43} \sim R_{60}$ 各自独立地表示从由氢原子、烷基、烯基以及异丙烯基构成的组中选择的任一个基团。所述烷基没有特别限定,例如,优选为碳数1~18的烷基,更优选为碳数1~10的烷基。此外,所述烯基优选为碳数1~10的烯基。具体而言,可列举例如:甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。本实施方式的苯乙烯系聚合物优选含有至少一种上述式(16)、式(17)及式(18)所示的结构单元,也可以组合含有其中的2种以上不同的结构单元。此外,也可以含有重复上述式(16)、式(17)和/或式(18)所示的结构单元的结构。

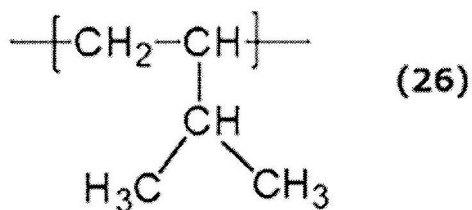
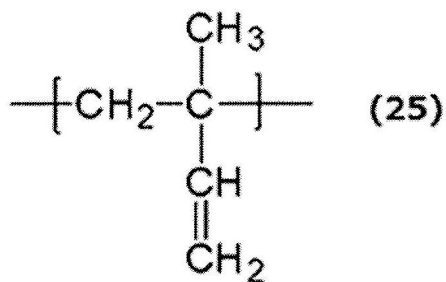
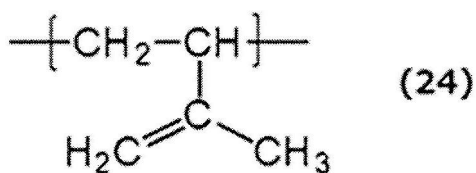
[0115] 此外,作为上述式(15)所示的结构单元,更具体而言,可列举例如下述式(19)~(21)所示的结构单元等。上述式(15)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以将不同的2种以上组合。而且,也可以是分别重复上述式(19)~(21)所示的结构单元的结构等。



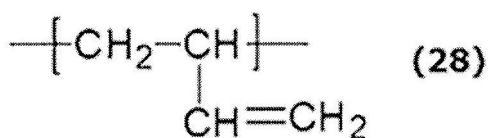
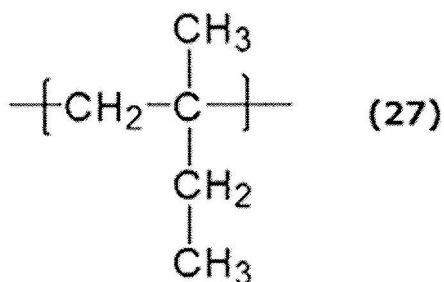
[0117] 作为上述式(16)所示的结构单元,更具体而言,可列举例如下述式(22)~(28)所示的结构单元等。上述式(16)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以将不同的2种以上组合。而且,也可以是分别重复上述式(22)~(28)所示的结构单元的结构等。



[0118]

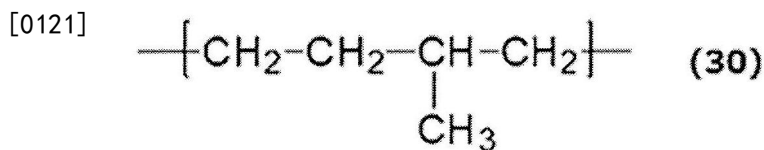
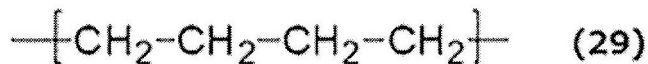


[0119]

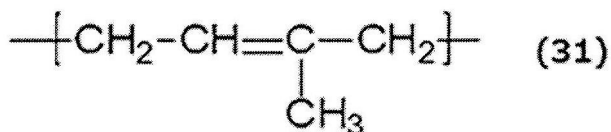


[0120] 此外,作为上述式(17)所示的结构单元,更具体而言,可列举例如下述式(29)~(30)所示的结构单元等。上述式(17)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以将不同

的2种以上组合。而且,也可以是分别重复上述式(29)~(30)所示的结构单元的结构等。



[0122] 此外,作为上述式(18)所示的结构单元,更具体而言,可列举例如下述式(31)~(32)所示的结构单元等。上述式(18)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以将不同的2种以上组合。而且,也可以是分别重复上述式(31)~(32)所示的结构单元的结构等。



[0123]



[0124] 作为苯乙烯系聚合物的优选的示例,可列举:将苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、异丙烯基甲苯、二乙烯基苯、烯丙基苯乙烯等苯乙烯系单体的1种以上进行聚合或共聚而得到的聚合物或共聚物。更具体而言,可列举苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异丁烯共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物等。此外,也可以是加氢(氢化)的苯乙烯系聚合物,可列举例如氢化甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物、氢化甲基苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)甲基苯乙烯共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯共聚物、氢化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、氢化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物、以及氢化苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)苯乙烯共聚物等。

[0125] 需要说明的是,作为所述苯乙烯系聚合物,可以单独使用上述例示的物质,也可以将2种以上组合使用。

[0126] 在所述苯乙烯系聚合物中,在含有所述式(19)~(21)所示的结构单元的至少一种的情况下,其摩尔分数相对于所述聚合物整体,优选为10~40%左右,更优选为15~35%左右。据此,由于可以维持与树脂的相容性,因此还具有维持树脂组合物内部的特性均匀性的优点。

[0127] 所述苯乙烯系聚合物的聚合形态没有特别限定,可以为嵌段共聚物、交替共聚物、无规共聚物、接枝共聚物等。此外,其形状可以是液态、固体、弹性体等形态,此外也可以加氢。

[0128] 本实施方式的苯乙烯系聚合物的数均分子量优选为50000~200000左右,更进一步优选为50000~150000左右。如果数均分子量在上述范围内,则具有在树脂固化物的乙阶可以确保适当的树脂流动性的优点。需要说明的是,此处,数均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可,具体可列举使用凝胶渗透色谱测定(GPC:Gel Permeation Chromatography)测得的值等。

[0129] 本实施方式的苯乙烯系聚合物也可以使用市售品,可列举例如株式会社钟化制造

的“SIBSTAR(注册商标)073T”、株式会社可乐丽制造的“SEPTON V9827”、“SEPTON 2002”、旭化成株式会社制造的“Tuftec(注册商标)H1041”等。

[0130] (各成分的含量)

[0131] 在本实施方式的树脂组合物中,相对于所述聚苯醚化合物和所述烯丙基化合物(并且,当含有所述苯乙烯系聚合物时,则为所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物以及所述苯乙烯系聚合物的合计100质量份,所述聚苯醚化合物的含量优选为10~90质量份,更优选为15~80质量份,进一步优选为20~70质量份。即,相对于所述树脂组合物中的除无机填充剂以外的成分,所述聚苯醚化合物的含有率优选为10~90质量%。认为:如果所述聚苯醚化合物的含量在上述范围内,则可以更可靠地得到能够获得介电特性低且耐热性高的固化物的树脂组合物。

[0132] 此外,相对于所述树脂组合物中的所述聚苯醚化合物和所述烯丙基化合物(并且,当含有所述苯乙烯系聚合物时,则为所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物以及所述苯乙烯系聚合物的合计100质量份,所述烯丙基化合物的含量优选为10~50质量份,更优选为15~50质量份。如果所述烯丙基化合物的含量是上述范围内的含量,则可以成为固化物的韧性更优异的树脂组合物。

[0133] 并且,在本实施方式的树脂组合物含有所述苯乙烯系聚合物的情况下,相对于所述树脂组合物中的所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物以及所述苯乙烯系聚合物的合计100质量份,所述苯乙烯系聚合物的含量优选为10~60质量份,更优选为15~60质量份。认为:如果所述苯乙烯系聚合物的含量是上述范围内的含量,则树脂流动性以及清漆的操作性等进一步提高。

[0134] 此外,在本实施方式的树脂组合物含有无机填充剂的情况下,相对于所述聚苯醚化合物和所述烯丙基化合物(并且,当含有所述苯乙烯系聚合物时,则为所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物以及所述苯乙烯系聚合物的合计100质量份,该无机填充剂的含量优选为50~300质量份,更优选为70~300质量份,进一步优选为100~300质量份。认为:如果所述无机填充剂的含量在所述范围内,则能够抑制固化物的热膨胀系数上升,并且能够抑制树脂流动性增大。

[0135] <其它成分>

[0136] 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上述的成分以外的成分(其它成分)。作为本实施方式涉及的树脂组合物所含有的其它成分,可以进一步含有例如反应引发剂、硅烷偶联剂、阻燃剂、消泡剂、抗氧化剂、热稳定剂、防静电剂、紫外线吸收剂、染料或颜料、分散剂及润滑剂等添加剂。此外,本实施方式的树脂组合物除了含有所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物及所述苯乙烯系聚合物以外,还可以含有环氧树脂、马来酰亚胺树脂、芳烃树脂、脂肪烃树脂等其它的热固性树脂。

[0137] 本实施方式涉及的树脂组合物如上所述可以含有反应引发剂(引发剂)。所述树脂组合物即使含有所述聚苯醚化合物、所述固化剂及所述聚合物,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,因此也可以添加反应引发剂。

[0138] 所述反应引发剂只要可以促进所述树脂组合物的固化反应,则没有特别限定。具体而言,可列举例如金属氧化物、偶氮化合物、过氧化物等。

[0139] 作为金属氧化物,具体而言可列举羧酸金属盐等。

[0140] 作为过氧化物,可列举: α, α' -二(叔丁基过氧)二异丙基苯、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。

[0141] 作为偶氮化合物,具体而言,可列举2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)等。

[0142] 其中,作为优选的反应引发剂,优选使用 α, α' -二(叔丁基过氧)二异丙基苯。 α, α' -二(叔丁基过氧)二异丙基苯由于挥发性低,因此在干燥时、以及保存时不会挥发,稳定性良好。此外, α, α' -二(叔丁基过氧)二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。通过抑制该固化反应,可以抑制树脂组合物的保存性降低。

[0143] 如上所述的反应引发剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0144] 在本实施方式的树脂组合物包含所述反应引发剂的情况下,其含量没有特别限定,例如相对于所述聚苯醚化合物和所述烯丙基化合物(并且,当含有所述苯乙烯系聚合物时,则为所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物以及所述苯乙烯系聚合物)的合计100质量份,优选为0.5~2.0质量份,更优选为0.8~1.5质量份,进一步优选为0.9~1.0质量份。

[0145] (预浸料、带树脂的膜、覆金属箔层压板、布线板、及带树脂的金属箔)

[0146] 接着,对使用本实施方式的树脂组合物的布线板用的预浸料、覆金属箔层压板、布线板、及带树脂的金属箔进行说明。

[0147] 图1是表示本发明的实施方式涉及的预浸料1的一例的示意性剖视图。需要说明的是,在以下说明中,各附图标记分别为:1预浸料;2树脂组合物或树脂组合物的半固化物;3纤维质基材;11覆金属箔层压板;12绝缘层;13金属箔;14布线;21布线板;31带树脂的金属箔;32、42树脂层;41带树脂的膜;43支承膜。

[0148] 如图1所示,本实施方式涉及的预浸料1具备:包含所述热膨胀性微胶囊的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。作为该预浸料1,可列举在所述树脂组合物或其半固化物2中存在纤维质基材3的预浸料。即,该预浸料1具备:所述树脂组合物或其半固化物;和存在于所述树脂组合物或其半固化物2中的纤维质基材3。

[0149] 需要说明的是,本实施方式中,“半固化物”是将树脂组合物固化至中途成为还能进一步固化的程度的状态的物质。即,半固化物是使树脂组合物半固化的状态(乙阶化)的物质。例如,如果对树脂组合物进行加热,则最初粘度逐渐降低,然后开始固化,粘度逐渐上升。在该情况下,作为半固化,可列举从粘度开始上升起至完全固化前的期间的状态等。

[0150] 作为使用本实施方式涉及的树脂组合物而得的预浸料,如上所述可以是具备所述树脂组合物的半固化物的预浸料,此外,也可以是具备未固化的所述树脂组合物的预浸料。即,可以是具备所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料,也可以是具备固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料。具体而言,可列举例如在所述树脂组合物中存在纤维质基材的预浸料等。需要说明的是,树脂组合物或其半固化物可以是对所述树脂组合物进行加热干燥而得的物质。

[0151] 在制造所述预浸料、后述的带树脂的金属箔、覆金属箔层压板等时,大多是将本实施方式涉及的树脂组合物制备成清漆状而以树脂清漆形式使用。该树脂清漆例如可以如下制备。

[0152] 首先,将树脂成分、反应引发剂等可溶解于有机溶媒的各成分投入有机溶媒中并使其溶解。此时,根据需要可以进行加热。然后,添加作为不溶于有机溶媒的成分的无机填充剂等,并使用球磨机、珠磨机、行星搅拌机、辊磨机等分散到指定的分散状态,由此制备清漆状的树脂组合物。作为此处所使用的有机溶媒,只要溶解所述改性聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物、及所述苯乙烯系聚合物等且不阻碍固化反应的溶媒,则没有特别限定。具体而言,可列举例如甲苯、甲基乙基酮、环己酮、丙二醇单甲醚乙酸酯等。这些可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0153] 作为使用本实施方式的清漆状的树脂组合物制造本实施方式的预浸料1的方法,例如可列举:使树脂清漆状的树脂组合物2浸渗至纤维质基材3后进行干燥的方法。

[0154] 作为制造预浸料时使用的纤维质基材,具体可列举例如:玻璃布、芳纶布、聚酯布、LCP(液晶聚合物)无纺布、玻璃无纺布、芳纶无纺布、聚酯无纺布、浆纸、及棉绒纸等。需要说明的是,使用玻璃布时,可以得到机械强度优异的层压板,尤其优选经偏平处理加工的玻璃布。作为本实施方式中使用的玻璃布,没有特别限定,可列举例如E玻璃、S玻璃、NE玻璃、Q玻璃、L玻璃等低介电常数玻璃布等。作为扁平处理加工,具体而言,例如可以通过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来进行。需要说明的是,作为纤维质基材的厚度,通常可以使用例如0.01~0.3mm的纤维质基材。

[0155] 树脂清漆(树脂组合物2)向纤维质基材3中的浸渗通过浸渍及涂布等来进行。根据需要也可以重复多次进行该浸渗。另外,此时还可以使用组成、浓度不同的多个树脂清漆重复进行浸渗,从而最终调整为所期望的组成(含量比)及树脂量。

[0156] 将浸渗了树脂清漆(树脂组合物2)的纤维质基材3以期望的加热条件、例如80℃以上且180℃以下加热1分钟以上且10分钟以下来进行加热。通过加热,使溶媒从清漆中挥发而减少或除去溶媒,得到固化前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的预浸料1。

[0157] 另外,如图4所示,本实施方式的带树脂的金属箔31具有下述构成:将包含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32和金属箔13层叠而成的构成。即,本实施方式的带树脂的金属箔可以为具备: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;和金属箔的带树脂的金属箔,也可以为具备: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;和金属箔的带树脂的金属箔。

[0158] 作为制造该带树脂的金属箔31的方法,可列举例如下述方法:将如上所述的树脂清漆状的树脂组合物涂布在铜箔等金属箔13的表面,然后进行干燥的方法。作为所述涂布方法,可列举刮涂机(bar coater)、逗号涂布机、模涂机、辊涂机、凹版涂布机等。

[0159] 作为所述金属箔13,可以不作限制地使用用于覆金属箔层压板、布线板等的金属箔,可列举例如铜箔及铝箔等。

[0160] 另外,如图5所示,本实施方式的带树脂的膜41具有下述构成:将包含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42和膜支承基材43层叠而成的构成。即,本实施方式的带树脂的膜可以为具备:固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物);和膜支承基材的带树脂的膜,也可以为具备:所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物);和膜支承基材的带树脂的膜。

[0161] 作为制造该带树脂的膜41的方法,例如,将如上所述的树脂清漆状的树脂组合物涂布在膜支承基材43表面后,使溶媒从清漆中挥发而减少溶媒或除去溶媒,由此可以得到

固化前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的带树脂的膜。

[0162] 作为所述膜支承基材,可列举聚酰亚胺膜、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜、聚酯膜、聚仲班酸膜、聚醚醚酮膜、聚苯硫醚膜、芳纶膜、聚碳酸酯膜、聚芳酯膜等电绝缘性膜等。

[0163] 需要说明的是,对于本实施方式的带树脂的膜及带树脂的金属箔而言,与所述的预浸料同样地,树脂组合物或其半固化物可以为对所述树脂组合物进行了干燥或加热干燥的树脂组合物或其半固化物。

[0164] 上述金属箔13、膜支承基材43的厚度等可以根据期望的目的而适当设定。例如,作为金属箔13,可以使用0.2~70 μm 左右的金属箔。在金属箔的厚度为例如10 μm 以下等情况下,为了提高操作性,可以采用具备剥离层及载体的带载体的铜箔。通过涂布等来进行树脂清漆向金属箔13、膜支承基材43的应用,根据需要,也可以将该操作重复进行多次。另外,此时也可以使用组成、浓度不同的多个树脂清漆反复进行涂布,从而最终调整为所期望的组成(含量比)及树脂量。

[0165] 就制造带树脂的金属箔31以及树脂膜41的方法中的干燥或加热干燥条件而言,没有特别限定,将树脂清漆状的树脂组合物涂布于上述金属箔13、膜支承基材43后,以期望的加热条件、例如80~170 $^{\circ}\text{C}$ 下1~10分钟左右进行加热,使溶媒从清漆中挥发而减少或除去溶媒,由此得到固化前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的带树脂的金属箔31、树脂膜41。

[0166] 带树脂的金属箔31以及树脂膜41根据需要可以具备覆盖膜等。通过具备覆盖膜,可以防止异物的混入等。作为覆盖膜,只要是可不损害树脂组合物的形态地剥离者就没有特别限定,可以使用例如聚烯烃膜、聚酯膜、TPX膜、在这些膜上设置脱模剂层而形成的膜、以及将这些膜层压在纸基材上而得到的纸等。

[0167] 如图2所示,本实施方式的覆金属箔层压板11包括:包含所述的树脂组合物的固化物或所述的预浸料的固化物的绝缘层12;和金属箔13。需要说明的是,作为用于覆金属箔层压板11的金属箔13,可以使用与所述的金属箔13同样的金属箔。

[0168] 另外,也可以使用所述的带树脂的金属箔31或树脂膜41来制作本实施方式的覆金属箔层压板11。

[0169] 就使用通过如上操作而得到的预浸料1、带树脂的金属箔31、树脂膜41来制作覆金属箔层压板的方法而言,通过将预浸料1、带树脂的金属箔31、树脂膜41取一片或重叠多片,进一步在其上下的两侧表面或单侧表面重叠铜箔等金属箔13,对其进行加热加压成形而层压一体化,从而制作两侧表面覆金属箔或单侧表面覆金属箔的层叠体。加热加压条件可以根据所制造的层压板的厚度、树脂组合物的种类等而适当设定,例如可以将温度设为170~220 $^{\circ}\text{C}$ 、将压力设为1.5~5.0MPa、将时间设为60~150分钟。

[0170] 另外,覆金属箔层压板11也可以不使用预浸料1等而通过在金属箔13上形成膜状的树脂组合物并进行加热加压来制作。

[0171] 另外,如图3所示,本实施方式的布线板21包括:包含所述的树脂组合物的固化物或所述的预浸料的固化物的绝缘层12;和布线14。

[0172] 本实施方式的树脂组合物适合作为布线板的绝缘层的材料使用。作为布线板21的制造方法,例如,对上述所得到的覆金属箔层叠体13的表面的金属箔13进行蚀刻加工等而形成电路(布线),从而可以得到在层叠体的表面设有作为电路的导体图案(布线14)的布线板21。作为形成电路的方法,除了上述记载的方法以外,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。

[0173] 使用本实施方式的树脂组合物得到的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔, 由于其固化物所具备的低介电特性、高Tg并且韧性以及操作性优异, 因此在产业利用上非常有用。此外, 使其固化而得的覆金属箔层压板及布线板具有具备低介电特性且高Tg及操作性优异的优点。

[0174] 以下, 通过实施例对本发明进一步进行具体说明, 但是, 本发明的范围并不受这些实施例的限定。

[0175] 实施例

[0176] 首先对本实施例中制备树脂组合物时所使用的各成分进行说明。

[0177] (聚苯醚化合物)

[0178] PPE1: 将聚苯醚的末端羟基用甲基丙烯酰基进行了改性的改性聚苯醚 (沙伯基础创新塑料公司制造的SA9000, 在25°C的二氯甲烷中的特性粘数 (IV) 0.085dl/g, 重均分子量Mw1700, 末端官能团数1.8个)

[0179] 需要说明的是, 所述特性粘数是利用粘度计 (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) 进行测定而得到的粘度。

[0180] PPE2: 双官能乙烯基苄基改性PPE (Mw: 1700)

[0181] 首先合成了改性聚苯醚 (改性PPE-1)。需要说明的是, 在聚苯醚每1分子中, 将位于分子末端的酚式羟基的平均个数表示为末端羟基数。

[0182] 使聚苯醚与氯甲基苯乙烯进行反应, 得到了改性聚苯醚1 (改性PPE-1)。具体而言, 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升的3口烧瓶中加入聚苯醚 (沙伯基础创新塑料公司制的SA90、特性粘数 (IV) 0.083dl/g、末端羟基数1.9个、重量分子量Mw1700) 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, 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, 逐渐进行了加热, 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)。然后, 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。

[0183] 用¹H-NMR (400MHz、CDC13、TMS) 对得到的固体进行了分析。测定了NMR, 结果在5~7ppm时确认到来源于乙烯苄基的峰。由此确认了所得到的固体为分子末端被乙烯苄基化的聚苯醚。

[0184] 此外, 使用GPC测定了改性聚苯醚的分子量分布。然后, 根据该得到的分子量分布计算了重均分子量 (Mw), 其结果是, Mw为1700。

[0185] 此外, 以如下方式测定了改性聚苯醚的末端官能团数。

[0186] 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 μ 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,使用下述式算出了改性聚苯醚的末端羟基数。

$$[0187] \quad \text{残存OH量} (\mu\text{mol/g}) = [(25 \times \text{Abs}) / (\epsilon \times \text{OPL} \times X)] \times 10^6$$

[0188] 在此, ϵ 表示吸光系数,为4700L/mol.cm。此外,OPL是单元光路长度,为1cm。

[0189] 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1.8个。将其作为“PPE2”。

[0190] (烯丙基化合物)

[0191] 烯丙基化合物A的制造

[0192] 向具备搅拌机和冷却器的1升的3口圆底烧瓶中加入二烯丙基异氰脲酸酯104.5g (0.5摩尔)、碳数8的卤代烷0.5摩尔和碳酸钾48.4g (0.35摩尔)、以及作为溶媒的N,N'-二甲基甲酰胺400ml,边搅拌边升温,并在140 $^{\circ}$ C下保持了4小时。然后,在减压下蒸馏除去溶媒后,向反应生成物加入苯400mL,提取了目标生成物。水洗该提取物后,用无水硫酸镁进行干燥,进一步蒸馏除去苯,从而得到了烯丙基化合物A:长链烷基改性二烯丙基异氰脲酸酯 (碳数8)。

[0193] 烯丙基化合物B的制造

[0194] 除了将所述卤代烷变更为碳数12的卤代烷以外,以与烯丙基化合物A同样的方法得到了烯丙基化合物B:长链烷基改性二烯丙基异氰脲酸酯 (碳数12)。

[0195] 烯丙基化合物C的制造

[0196] 除了将所述卤代烷变更为碳数14的卤代烷以外,以与烯丙基化合物A同样的方法得到了烯丙基化合物C:长链烷基改性二烯丙基异氰脲酸酯 (碳数14)。

[0197] 烯丙基化合物D的制造

[0198] 除了将所述卤代烷变更为碳数18的卤代烷以外,以与烯丙基化合物A同样的方法得到了烯丙基化合物D:长链烷基改性二烯丙基异氰脲酸酯 (碳数18)。

[0199] 烯丙基化合物E的制造

[0200] 除了将所述卤代烷变更为碳数10的卤代烷以外,以与烯丙基化合物A同样的方法得到了烯丙基化合物E:长链烷基改性二烯丙基异氰脲酸酯 (碳数10)。

[0201] (其它的固化剂)

[0202] TAIC:三烯丙基异氰脲酸酯 (日本化成株式会社制造)

[0203] MeDAIC:甲基二烯丙基异氰脲酸酯 (四国化成工业株式会社制造)

[0204] TMAIC:三甲代烯丙基异氰酸酯 (日本化成株式会社制造)

[0205] DVB-810:二乙烯基苯 (新日铁住金化学株式会社制造)

[0206] (苯乙烯系聚合物)

[0207] SEPTON V9827: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,重均分子量92000)

[0208] SEPTON 2002:氢化苯乙烯 (乙烯/丙烯) 苯乙烯共聚物 (株式会社可乐丽制造,重均分子量54000)

- [0209] Tuftec H1041:氢化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物(旭化成株式会社制造, 75000)
- [0210] SIBSTAR 073T:苯乙烯-异丁烯-苯乙烯系三嵌段共聚物(株式会社钟化制造,重均分子量80000)
- [0211] (反应引发剂)
- [0212] 过氧化物:“PERBUTYL P”、1,3-双(丁基过氧异丙基)苯(日本油脂株式会社制造)
- [0213] (无机填充材料)
- [0214] 二氧化硅粒子:“SC2300-SVJ”,经乙烯基硅烷处理的球状二氧化硅(株式会社雅都玛(Admatechs Company Limited)制造)
- [0215] <实施例1~15、比较例1~6>
- [0216] [制备方法]
- [0217] (树脂清漆)
- [0218] 首先,以表1及表2记载的配合比例(质量份),以固体成分浓度成为60质量%的方式,将树脂成分(PPE、烯丙基化合物、苯乙烯系聚合物等)添加至甲苯中进行了混合。在该混合物中添加过氧化物和无机填充剂等,搅拌60分钟后,用珠磨机分散,由此得到了树脂清漆。
- [0219] (带树脂的膜以及评价基板)
- [0220] 使用上述制备的各实施例以及比较例的树脂清漆制作了带树脂的膜。作为基材,使用了PET膜(三井化学东赛璐株式会社制造的“SP-PET 01”。以使干燥后的厚度成为130 μm 以上的方式将上述的树脂清漆涂布于基材表面,在120~160 $^{\circ}\text{C}$ 下对其加热干燥约2~5分钟,由此得到了带树脂的膜。然后,从所得到的带树脂的膜剥离基材,夹在厚度为35 μm 的铜箔之间而层叠,并在200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度、4MPa的压力下加热加压2小时,由此得到了绝缘层厚度为130 μm 的评价基板。
- [0221] <评价试验>
- [0222] (操作性:切刀切割性(cutter cut))
- [0223] 将切刀的刀刃以20 $^{\circ}$ 的角度切入所述评价基板,以2cm/秒的切割速度形成了长度为10cm的切口。测定了所形成的切口周围的树脂欠缺面积。
- [0224] ◎:切割面周围的树脂欠缺面积小于5 mm^2
- [0225] ○:切割面周围的树脂欠缺面积为5 mm^2 以上且小于50 mm^2
- [0226] △:切割面周围的树脂欠缺面积为50 mm^2 以上且小于100 mm^2
- [0227] ×:切割面周围的树脂欠缺面积为100 mm^2 以上
- [0228] (弹性模量)
- [0229] 使用精工电子株式会社(Seiko Instruments Inc.)制造的粘弹性分光计“DMS100”,测定了所述评价基板的弹性模量。具体而言,用拉伸模块将频率设为10Hz而进行了动态粘弹性测定(DMA),测定了以升温速度5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的条件从室温升温到280 $^{\circ}\text{C}$ 时的室温(25 $^{\circ}\text{C}$)下的储能模量 E' (GPa)。
- [0230] 在本试验中,弹性模量低表示韧性高,将4GPa以下的弹性模量设为合格线。
- [0231] (玻璃化转变温度(Tg))
- [0232] 针对所述评价基板,使用精工电子株式会社制造的粘弹性分光计“DMS100”测定了

T_g。此时,用拉伸模块将频率设为10Hz而进行了动态粘弹性测定(DMA),将以升温速度5℃/分钟条件下从室温升温到300℃时的tanδ呈现出极大的温度作为T_g。在本实施例中,如果T_g为160℃以上,则视为合格。

[0233] (介电特性:介电损耗因数(Df))

[0234] 采用谐振腔微扰法测定了所述评价基板的介电损耗因数(Df)。具体而言,使用网络分析仪(安捷伦科技株式会社制造的N5230A),测定了在10GHz下的试验片的介电损耗因数(Df)。在本实施例中,如果Df为0.0016以下,则视为合格。

[0235] (树脂流动性)

[0236] 使用上述带树脂的膜评价了树脂流动性。基于IPC-TM-650测定了实施例1~15的树脂清漆。将成型的条件设为:171℃、压力14kgf/cm²,并且对膜进行了15分钟的热板压制。关于测定中使用的树脂膜的片数而言,使用了2片如上述那样制作的树脂膜。树脂流动性的值表示电路填充性的优劣。在树脂流动性的值过低的情况下,在电路间未充分渗入来源于树脂膜的树脂组合物而形成空洞。在本实施例中,如果树脂流动性为10%以上,则视为合格。

[0237] 将以上的结果示于表1及表2。

[0238]

表 1

		实施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
聚苯醚 化合物	PPE1	40	40	40	40	40	40	40	40	30	56	30	20		40	50
	PPE2													40		
固化剂	烯丙基化合物A	40														
	烯丙基化合物B		40				40	40	40	50	24	30	20	40	40	50
	烯丙基化合物C			40												
	烯丙基化合物D				40											
	烯丙基化合物E					40										
	TAIC															
	MeDAIC															
	TMAIC															
	DVB-810															
苯乙烯系 聚合物	SEPTON V9827	20	20	20	20	20				20	20	40	60	20	20	
	SEPTON 2002						20									
	Tuftec H1041							20								
	SIBSTAR073T								20							
反应引发剂	PERBUTYL P	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
无机填充剂	SC2300-SVJ	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
评价	项目															
	操作性	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	△
	弹性模量	4	4	4	4	4	3	4	4	4	6	3	2	4	2	4
	Tg	185	180	180	175	185	184	180	166	170	190	200	170	180	180	170
	树脂流动性	15	15	15	13	15	15	15	17	25	10	10	0	15	40	50
介电损耗因数@10GHz	0.0016	0.0016	0.0016	0.0015	0.0015	0.0015	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0013	0.0012	0.0016	0.0013	0.0016	

[0239]

表 2

		比较例					
		1	2	3	4	5	6
聚苯醚化合物	PPE1	40	40	40	40		
	PPE2						
固化剂	烯丙基化合物A					80	50
	烯丙基化合物B						
	烯丙基化合物C						
	烯丙基化合物D						
	烯丙基化合物E						
	TAIC	40					
	MeDAIC		40				
	TMAIC			40			
	DVB-810				40		
苯乙烯系聚合物	SEPTON V9827	20	20	20	20	20	50
	SEPTON 2002						
	Tuftec H1041						
	SIBSTAR073T						
反应引发剂	PERBUTYL P	1	1	1	1	1	1
无机填充剂	SC2300-SVJ	200	200	200	200	200	200
评价	项目						
	操作性	×	×	×	×	×	◎
	弹性模量	8	7	8	7	-	2
	T _g	250	240	240	230	-	110
	树脂流动性	5	10	5	3	25	10
	介电损耗因数@10GHz	0.0018	0.0018	0.0017	0.0015	0.0018	0.0014

[0241] (考察)

[0242] 由表1所示的结果明确,确认到了通过本发明的树脂组合物,可以得到具备低介电特性以及高T_g且操作性以及韧性优异的固化物。此外,与本发明有关的实施例的树脂组合物的树脂流动性也优异,因此认为在制造多层布线板等时的电路填充方面有利。

[0243] 特别是,还确认到了使用在式(3)中RA为碳数8~18的烷基或烯基的烯丙基化合物的情况以及并用苯乙烯系聚合物的情况下,操作性更优异。

[0244] 相对于此,由表2明确,可知在未使用本发明涉及的烯丙基化合物的比较例1~4中,弹性模量高,操作性差。此外,在不含聚苯醚化合物而增加了烯丙基化合物的添加量的

比较例5中,固化物变脆,无法测定弹性模量等,操作性差。另外,代替聚苯醚化合物而添加了苯乙烯系聚合物的比较例6虽然操作性良好但没能得到充分的T_g。

[0245] 本申请以2020年9月1日申请的日本国发明专利申请特愿2020-146564号为基础,其内容包含在本申请中。

[0246] 为了表述本发明,上文中参照具体实施例和附图等通过实施方式对本发明进行了适当且充分的说明,但应该认识到本领域技术人员容易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形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保护范围的水平,则该变形实施方式或该改良实施方式可解释为被包含在该权利要求的保护范围内。

[0247] 产业上的可利用性

[0248] 本发明在涉及电子材料以及使用该材料的各种装置的技术领域中具有广泛的产业上的可利用性。

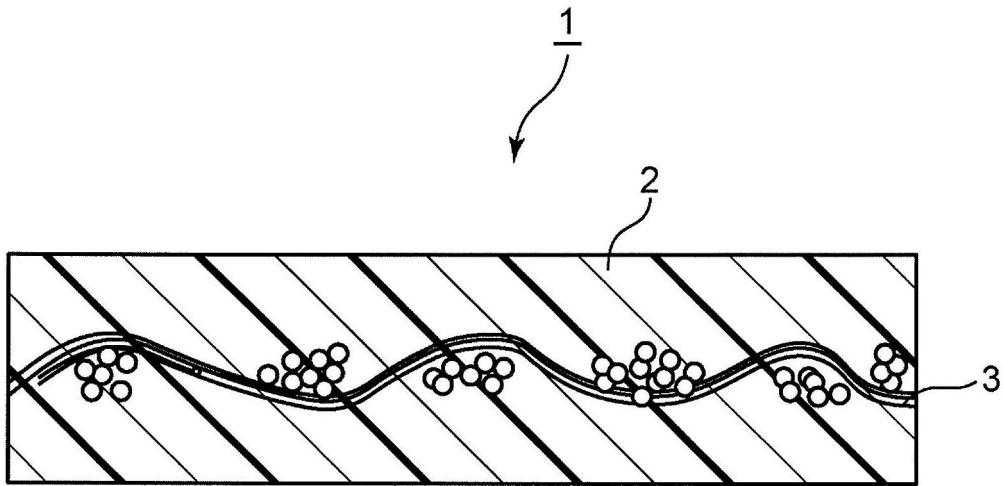


图1

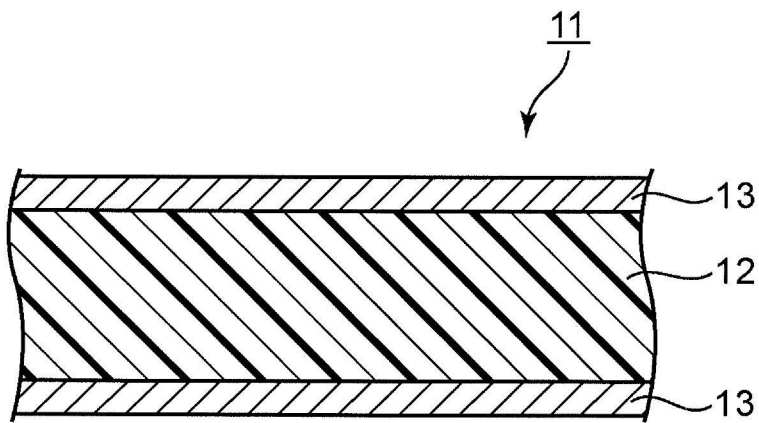


图2

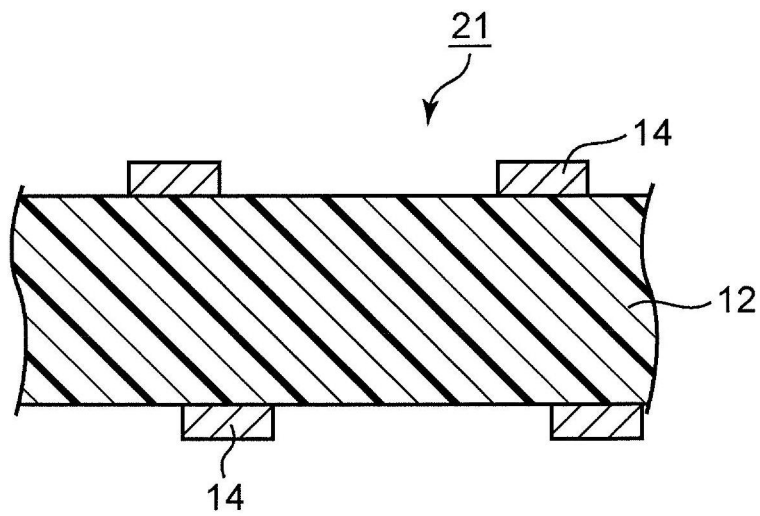


图3

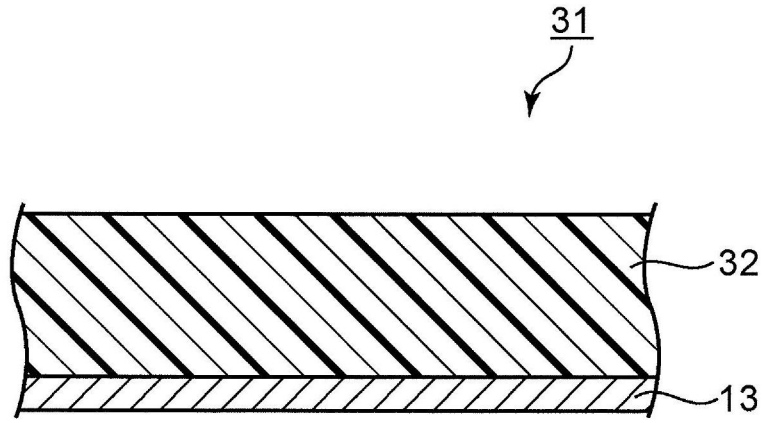


图4

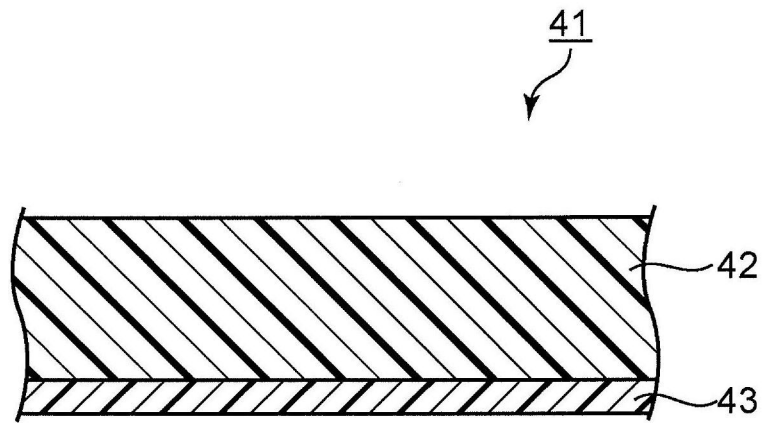


图5