



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115996843 A

(43) 申请公布日 2023.04.21

(21) 申请号 202180053878.X

(22) 申请日 2021.01.08

(30) 优先权数据

2020-153178 2020.09.11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.03.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/000507 2021.01.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/054303 JA 2022.03.17

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 梅原大明 斋藤宏典

(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 27/00 (2006.01)

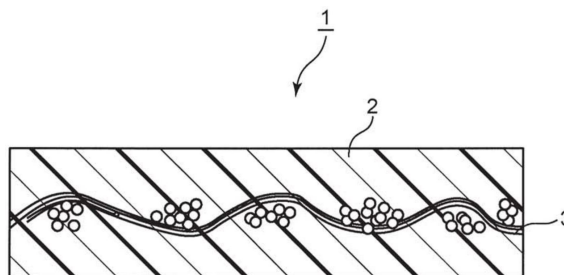
权利要求书3页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

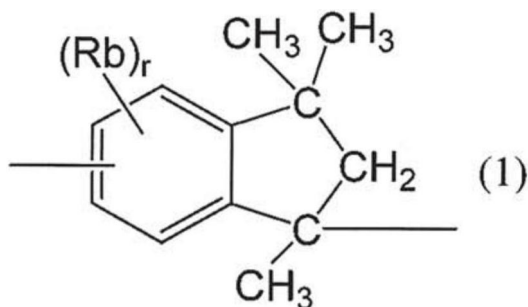
树脂组合物、预浸料、带树脂的膜、带树脂的
金属箔、覆金属箔层压板、以及布线板

(57) 摘要

本发明一个方面涉及一种树脂组合物，其含有：在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物；在分子内具有茚满结构的马来酰亚胺化合物(A)；以及无机填充材料。

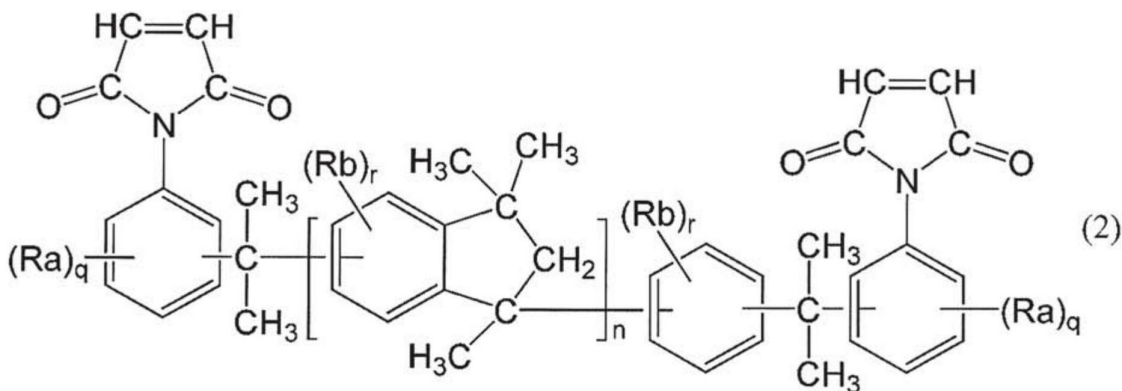


1. 一种树脂组合物,其特征在于含有:
在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物;
在分子内具有茚满结构的马来酰亚胺化合物(A);以及
无机填充材料。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,
所述茚满结构包含下述式(1)所示的结构,



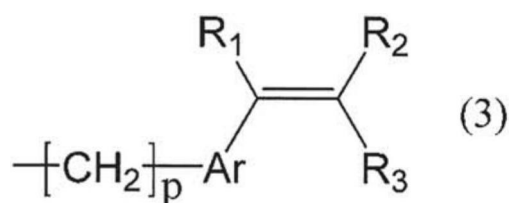
式(1)中,Rb各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷基氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、羟基或巯基,r表示0~3。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其特征在于,
所述马来酰亚胺化合物(A)包含下述式(2)所示的马来酰亚胺化合物(A1),

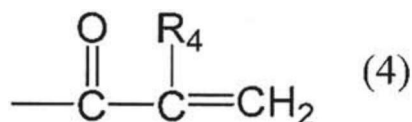


式(2)中,Ra各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷基氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、硝基、羟基或巯基,Rb各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷基氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、硝基、羟基或巯基,q表示0~4,r表示0~3,n表示0.95~10。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,
所述马来酰亚胺化合物(A)在分子内还具有在间位定向而键合的亚芳基结构。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,
所述聚苯醚化合物包含在分子末端具有从下述式(3)所示的基团以及下述式(4)所示的基团中选择的至少一种的聚苯醚化合物,



式(3)中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 各自独立地表示氢原子或烷基, Ar 表示亚芳基, p 表示0~10,



式(4)中, R_4 表示氢原子或烷基。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物, 其特征在于,

所述无机填充材料包含二氧化硅。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的树脂组合物, 其特征在于,

相对于所述聚苯醚化合物和所述马来酰亚胺化合物(A)的合计质量100质量份, 所述马来酰亚胺化合物(A)的含量为1~90质量份。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的树脂组合物, 其特征在于还含有:

与所述聚苯醚化合物以及所述马来酰亚胺化合物(A)的至少其中之一进行反应的固化剂, 其中,

所述固化剂包含从不同于所述马来酰亚胺化合物(A)的马来酰亚胺化合物(B)、环氧化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酸酯化合物、乙烯基化合物、氰酸酯化合物、活性酯化合物以及烯丙基化合物中选择的至少一种。

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:

热塑性苯乙烯系聚合物。

10. 根据权利要求1至9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。

11. 根据权利要求10所述的树脂组合物, 其特征在于,

所述反应引发剂包含从过氧化物以及有机偶氮化合物中选择的至少一种。

12. 一种预浸料, 其特征在于包括:

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

13. 一种带树脂的膜, 其特征在于包括:

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

支承膜。

14. 一种带树脂的金属箔, 其特征在于包括:

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

金属箔。

15. 一种覆金属箔层压板, 其特征在于包括:

包含权利要求1至11中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求12所述的预浸料

的固化物的绝缘层;以及
金属箔。

16.一种布线板,其特征在于包括:

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

树脂组合物、预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板、以及布线板

技术领域

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

背景技术

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

[0003] 已知聚苯醚的相对介电常数及介电损耗因数低等低介电特性优异,并且,即使是从MHz段到GHz段的高频段(高频区域)中,低相对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] 对于用以构成布线板的绝缘层的基板材料,还要求能够得到不仅低介电特性优异,而且固化性被提高且耐热性等优异的固化物。基于该理由,可以考虑通过在基板材料中使用在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物来提高耐热性。作为含有该在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的树脂组合物,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中记载了含有在分子内具有4,4'-联苯基等的具有指定结构的聚马来酰亚胺化合物、末端被含有碳-碳不饱和双键的取代基改性的改性聚苯醚、及填充材料的树脂组合物。根据专利文献1,其公开了如果使用于印刷布线板用材料等中,则能够提供同时满足优异的剥离强度、低吸水性、耐除胶渣性(desmear resistance)及耐热性的树脂组合物。

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

[0008] 对于各种电子设备中所用的布线板,还要求不易受到外部环境变化等的影响。例如,对于用以构成布线板的绝缘层的基板材料,要求能够得到吸水性低的固化物,使得即使在湿度高的环境下也能够使用布线板。认为:由能够得到这样的低吸水性固化物的基板材料得到的布线板的绝缘层能够抑制吸湿。另外,在安装半导体芯片时等基板加工时,布线板有时会暴露在再流焊等的高温环境下,因此对于用以构成布线板的基板材料要求玻璃化转变温度高等耐热性。

[0009] 而且,为了抑制伴随布线的微细化的电阻增大而导致的损耗,对于布线板所具备的绝缘层还要求具有低相对介电常数及低介电损耗因数。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际专利公开公报第2019/138992号

发明内容

[0013] 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低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低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。

[0014] 本发明一个方面涉及一种树脂组合物,其含有:在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物;在分子内具有茛满结构的马来酰亚胺化合物(A);以及无机填充材料。

附图说明

[0015] 图1是表示本发明的实施方式涉及的预浸料的一例的示意性剖视图。

[0016] 图2是表示本发明的实施方式涉及的覆金属箔层压板的一例的示意性剖视图。

[0017] 图3是表示本发明的实施方式涉及的布线板的一例的示意性剖视图。

[0018] 图4是表示本发明的实施方式涉及的带树脂的金属箔的一例的示意性剖视图。

[0019] 图5是表示本发明的实施方式涉及的带树脂的膜的一例的示意性剖视图。

具体实施方式

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] [树脂组合物]

[0023] 本实施方式涉及的树脂组合物是含有:在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物;在分子内具有茛满结构的马来酰亚胺化合物(A);以及无机填充材料的树脂组合物。这样的构成的树脂组合物通过固化能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物。

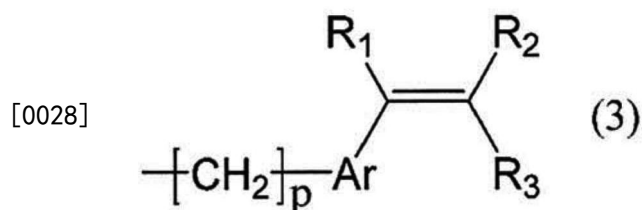
[0024] 首先,由于所述树脂组合物通过使所述聚苯醚化合物与所述马来酰亚胺化合物(A)一起固化从而能够良好地固化,因此,能够维持聚苯醚所具有的优异的低介电特性。此外,认为:所述树脂组合物通过含有无机填充材料,能够获得耐热性高的固化物。另外,认为:由于所述树脂组合物通过使所述聚苯醚化合物与所述马来酰亚胺化合物(A)一起固化,

从而能够使所得到的固化物的吸水性降低,能够提高与金属箔的密合性。基于这些理由认为:所述树脂组合物能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物。

[0025] (聚苯醚化合物)

[0026] 所述聚苯醚化合物只要是在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物,则没有特别限定。作为所述聚苯醚化合物,可列举例如:在分子末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物等,更具体而言,可列举末端被具有碳-碳不饱和双键的取代基进行了改性的聚苯醚化合物等在分子末端包含具有碳-碳不饱和双键的取代基的聚苯醚化合物等。

[0027] 作为所述具有碳-碳不饱和双键的取代基,可列举例如由下述式(3)表示的基团以及由下述式(4)表示的基团等。即,作为所述聚苯醚化合物,可列举例如在分子末端具有从下述式(3)所示的基团以及下述式(4)所示的基团中选择的至少一种的聚苯醚化合物等。

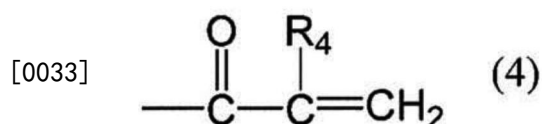


[0029] 式(3)中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 各自独立。即, $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 表示氢原子或烷基。Ar表示亚芳基。p表示0~10。需要说明的是,所述式(3)中,在p为0的情况下,Ar表示直接键合于聚苯醚末端。

[0030] 所述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;作为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。

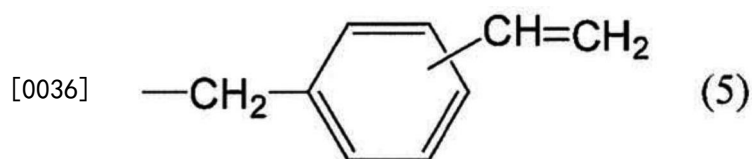
[0031] 所述烷基没有特别限定,例如,优选为碳数1~18的烷基,更优选为碳数1~10的烷基。

[0032] 具体而言,可列举例如:甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。



[0034] 式(4)中, R_4 表示氢原子或烷基。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。

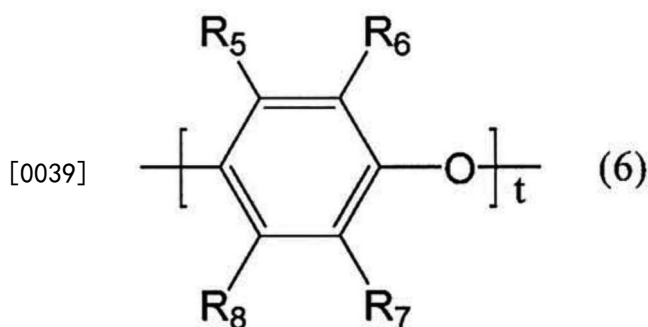
[0035] 作为所述式(3)所示的基团,可列举例如下述式(5)所示的乙烯基苄基(乙烯苄基)等。此外,作为所述式(4)所示的基团,可列举例如丙烯酰基及甲基丙烯酰基等。



[0037] 作为所述取代基,更具体而言,可列举:邻乙烯基苄基、间乙烯基苄基及对乙烯基苄基等乙烯基苄基(乙烯苄基);乙烯基苯基;丙烯酰基;及甲基丙烯酰基等。所述聚苯醚化

合物可以是作为所述取代基而具有其中一种的聚苯醚化合物,也可以是具有其中两种以上的聚苯醚化合物。所述聚苯醚化合物可以是具有例如邻乙烯基苄基、间乙烯基苄基及对乙烯基苄基等中的任意一种的聚苯醚化合物,也可以是具有它们中的两种或三种的聚苯醚化合物。

[0038] 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(6)所示的重复单元(repeating unit)。



[0040] 式(6)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。

[0041] $R_5 \sim R_8$ 中,作为所列举的各官能团,具体而言可列举如下的基团。

[0042] 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。

[0043] 所述烯基没有特别限定,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。

[0044] 所述炔基没有特别限定,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。

[0045] 所述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。

[0046] 所述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。

[0047] 所述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。

[0048] 所述聚苯醚化合物的重均分子量(M_w)及数均分子量(M_n)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,重均分子量以及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法(GPC)测得的值等。此外,聚苯醚化合物在分子内具有所述式(6)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以及数均分子量处于上述范围内的数值。具体而言, t 优选为1~50。

[0049] 如果所述聚苯醚化合物的重均分子量及数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,如果其重均分子量以及数均分子量处于上述范围内,则分子量较低,因此有耐热性降低的倾向。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,因此通过固化反应进展从而能够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及数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:该聚苯醚化合物能够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。

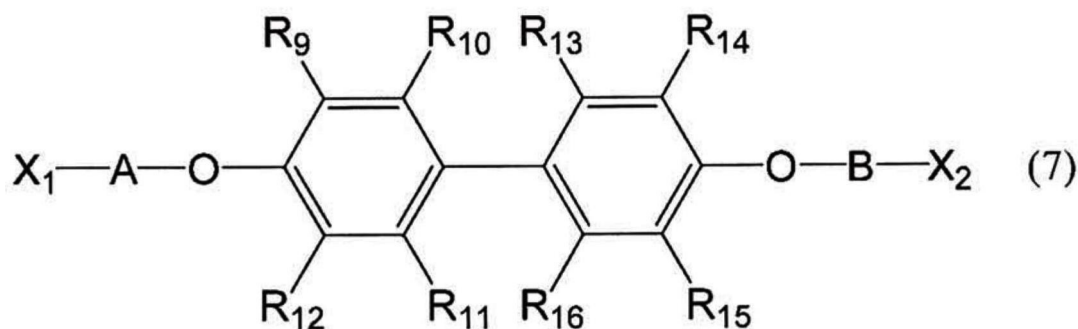
[0050] 所述聚苯醚化合物中的每一分子聚苯醚化合物在分子末端所具有的所述取代基的平均个数(末端官能团数),没有特别限定。具体而言,优选为1~5个,更优选为1~3个,进一步优选为1.5~3个。如果该末端官能团数过少,则有难以获得具有充分耐热性的固化物的倾向。此外,如果末端官能团数过多,则反应性变得过高,存在可能会发生例如树脂组合物的保存性降低、或者树脂组合物的流动性降低等不良状况之虞。即,如果使用该聚苯醚化合物,则因流动性不足等而可能会产生成形性的问题,例如,在多层成形时产生形成空洞等成形缺陷,难以获得可靠性高的印刷布线板。

[0051] 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。

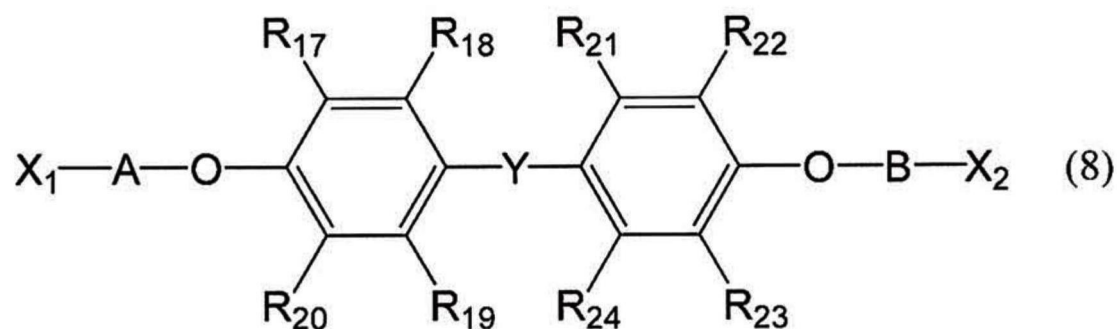
[0052] 所述聚苯醚化合物的特性粘数没有特别限定。具体而言,只要为0.03~0.12dl/g即可,但优选为0.04~0.11dl/g,更优选为0.06~0.095dl/g。如果该特性粘数过低,则有分子量低的倾向,且有难以获得低相对介电常数及低介电损耗因数等低介电性的倾向。此外,如果特性粘数过高,则粘度高,难以获得充分的流动性,有固化物的成形性降低的倾向。因此,如果聚苯醚化合物的特性粘数在上述范围内,则可以实现优异的固化物的耐热性及成形性。

[0053] 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,可列举例如肖特(Schott)公司制造的AVS500 Visco System等。

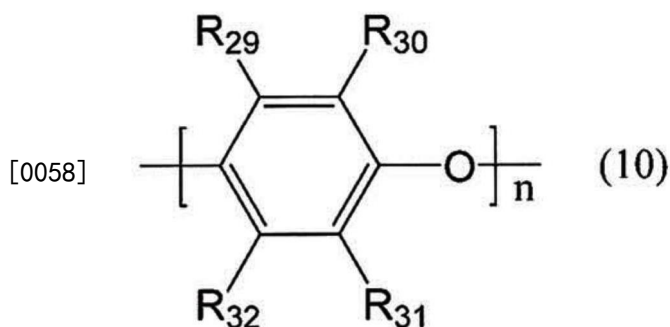
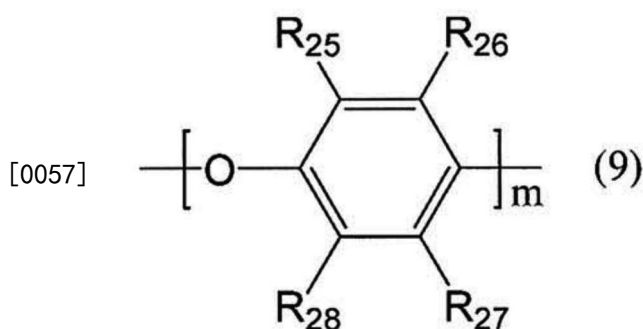
[0054] 作为所述聚苯醚化合物,可列举例如下述式(7)所示的聚苯醚化合物、及下述式(8)所示的聚苯醚化合物等。此外,作为所述聚苯醚化合物,可以单独使用这些聚苯醚化合物,也可以将这两种聚苯醚化合物组合使用。



[0055]



[0056] 式(7)及式(8)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。 X_1 及 X_2 各自独立地表示具有碳-碳不饱和双键的取代基。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(8)中,Y表示碳数20以下的直链状、支链状或环状的烃。



[0059] 式(9)及式(10)中,m及n分别表示0~20。 $\text{R}_{25} \sim \text{R}_{28}$ 以及 $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{32}$ 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。

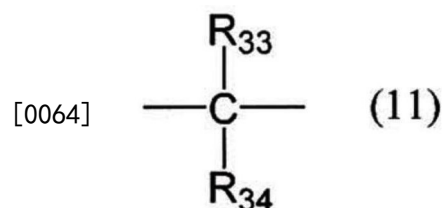
[0060] 所述式(7)所示的聚苯醚化合物及所述式(8)所示的聚苯醚化合物只要是满足上述构成的化合物则没有特别限定。具体而言,所述式(7)及所述式(8)中,如上所述, $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 以及 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ 各自独立。即, $\text{R}_9 \sim \text{R}_{16}$ 以及 $\text{R}_{17} \sim \text{R}_{24}$ 可以分别为相同的基团,也可以分别为不同

的基团。此外, $R_9 \sim R_{16}$ 以及 $R_{17} \sim R_{24}$ 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, 优选氢原子及烷基。

[0061] 式 (9) 及式 (10) 中, m 及 n 分别优选如上所述地表示 $0 \sim 20$ 。此外, 关于 m 及 n 而言, m 与 n 的合计值优选表示为 $1 \sim 30$ 的数值。因此, 更优选: m 表示 $0 \sim 20$, n 表示 $0 \sim 20$, m 与 n 的合计表示 $1 \sim 30$ 。此外, $R_{25} \sim R_{28}$ 以及 $R_{29} \sim R_{32}$ 各自独立。即, $R_{25} \sim R_{28}$ 以及 $R_{29} \sim R_{32}$ 可以分别为相同的基团, 也可以分别为不同的基团。此外, $R_{25} \sim R_{28}$ 以及 $R_{29} \sim R_{32}$ 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, 优选氢原子及烷基。

[0062] $R_9 \sim R_{32}$ 与上述式 (6) 中的 $R_5 \sim R_8$ 相同。

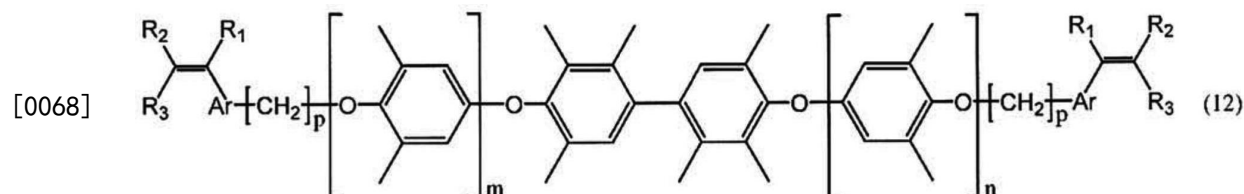
[0063] 所述式 (8) 中, 如上所述地 Y 为碳数 20 以下的直链状、支链状或环状的烃。作为 Y , 可列举例如下述式 (11) 所示的基团等。



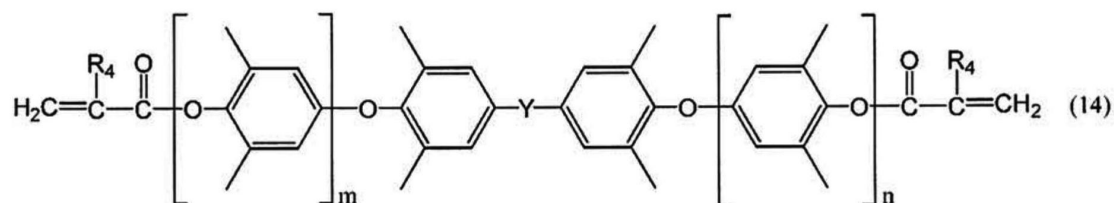
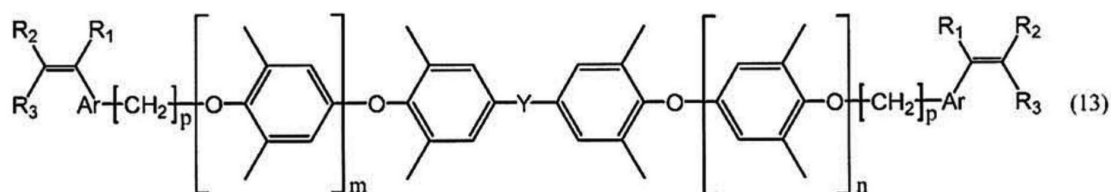
[0065] 所述式 (11) 中, R_{33} 及 R_{34} 各自独立地表示氢原子或烷基。作为所述烷基, 可列举例如甲基等。此外, 作为式 (11) 所示的基团, 可列举例如亚甲基、甲基亚甲基及二甲基亚甲基等, 其中, 优选二甲基亚甲基。

[0066] 所述式 (7) 及所述式 (8) 中, X_1 及 X_2 各自独立为具有碳-碳双键的取代基。需要说明的是, 所述式 (7) 所示的聚苯醚化合物及所述式 (8) 所示的聚苯醚化合物中, X_1 及 X_2 可以为相同的基团, 也可以为不同的基团。

[0067] 作为所述式 (7) 所示的聚苯醚化合物的更具体的示例, 可列举例如下述式 (12) 所示的聚苯醚化合物等。



[0069] 作为所述式 (8) 所示的聚苯醚化合物的更具体的示例, 可列举例如下述式 (13) 所示的聚苯醚化合物、以及下述式 (14) 所示的聚苯醚化合物等。



[0071] 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Ar与上述式(3)中的 $R_1 \sim R_3$ 、p及Ar相同。此外,上述式(13)及上述式(14)中,Y与上述式(8)中的Y相同。此外,上述式(14)中, R_4 与上述式(4)中的 R_4 相同。

[0072] 本实施方式中所用的聚苯醚化合物的合成方法,只要能够合成在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物,则没有特别限定。作为该方法,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。

[0073] 作为所述键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物,可列举:例如键合有上述式(3)～(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。作为所述键合有具有碳-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:邻氯甲基苯乙烯、对氯甲基苯乙烯、以及间氯甲基苯乙烯等。所述键合有具有碳-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。

[0074] 作为原料的聚苯醚,只要是最终能够合成指定的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,可列举例如四甲基双酚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。

[0075] 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上述键合有具有碳-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,聚苯醚与上述键合有具有碳-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。

[0076] 在上述反应之际,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良好地进行。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上述键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物中脱离,由此,所述具有碳-碳不饱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。

[0077] 所述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,可列举例如氢氧化钠等。此外,所述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。

[0078] 反应时间及反应温度等反应条件根据上述键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物等而不同,只要是使如上所述的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 $\sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。此外,反应时间优选为0.5 ~ 20 小时,更优选为0.5 ~ 10 小时。

[0079] 反应时所用的溶媒只要能够使聚苯醚与上述键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物溶解,且不会阻碍聚苯醚与上述键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物的反应,则没有特别限定。具体而言,可列举甲苯等。

[0080] 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

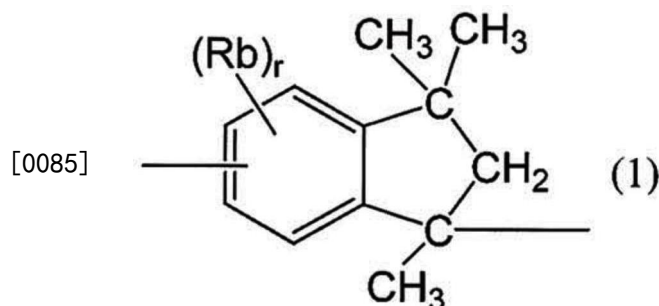
进行。即,优选将上述反应在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下进行。认为:通过该操作使上述反应更顺利地进行。认为这是基于如下理由。认为:这是因为相转移催化剂是如下的催化剂,即,具有引入碱金属氢氧化物的功能,可溶于水之类的极性溶剂相及有机溶剂之类的非极性溶剂相这两相,并能够在这些相之间移动。具体而言,认为:当使用氢氧化钠水溶液作为碱金属氢氧化物,并使用与水不相容的甲苯等有机溶剂作为溶媒时,即使将氢氧化钠水溶液滴加到供反应的溶媒中,溶媒与氢氧化钠水溶液也会分离,氢氧化钠难以迁移到溶媒中。于是,认为:作为碱金属氢氧化物而添加的氢氧化钠水溶液难以有助于促进反应。与此相对,认为:若在碱金属氢氧化物及相转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

[0081] 所述相转移催化剂没有特别限定,可列举例如四正丁基溴化铵等季铵盐等。

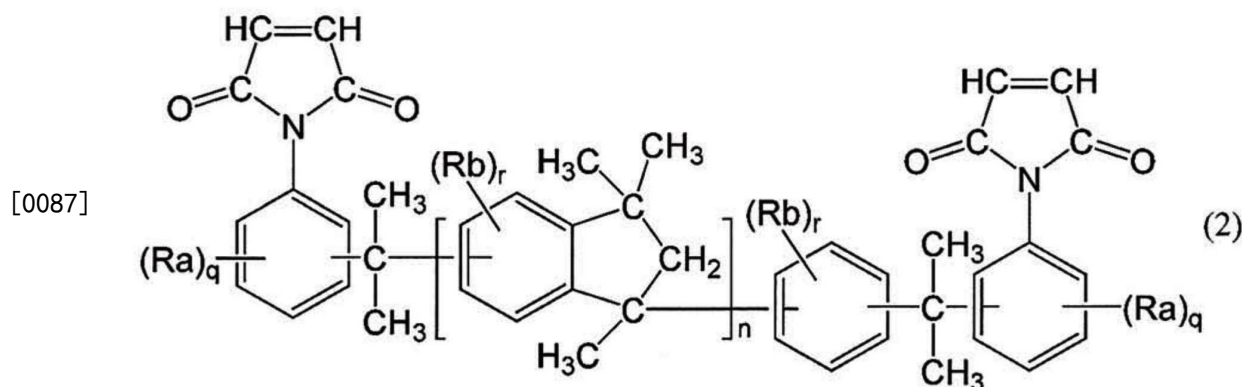
[0082] 本实施方式中所用的树脂组合物优选包含:如上所述获得的聚苯醚化合物,作为所述聚苯醚化合物。

[0083] (马来酰亚胺化合物(A))

[0084] 所述马来酰亚胺化合物(A)只要是在分子内具有茚满结构的马来酰亚胺化合物,则没有特别限定。作为所述茚满结构,可列举例如从茚满或被取代基取代的茚满中除去了2个氢原子的2价基团等,更具体而言,可列举下述式(1)所示的结构等。需要说明的是,所述马来酰亚胺化合物(A)在分子内也具有马来酰亚胺基。此外,作为所述马来酰亚胺化合物(A),可列举例如在分子内具有下述式(1)所示的结构的马来酰亚胺化合物等,更具体而言,可列举在分子内具有下述式(2)所示的结构的马来酰亚胺化合物(A1)等。



[0086] 式(1)中,Rb各自独立。即,Rb可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团,例如,在r为2或3的情况下,与同一苯环键合的2个或3个Rb可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团。Rb表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷基氧基(alkyloxy group)(烷氧基(alkoxy group))、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、羟基或巯基(硫醇基)。r表示0~3。



[0088] 式(2)中,Ra各自独立。即,Ra可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团,例如,在q为2~4的情况下,与同一苯环键合的2~4个Ra可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团。Ra表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷基氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、硝基、羟基或巯基。Rb与式(1)的Rb相同,各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷基氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、硝基、羟基或巯基。q表示0~4。r表示0~3。n表示0.95~10。

[0089] r是Rb的取代度的平均值,较小为宜,具体而言,优选为0。即,优选:在Rb可键合的苯环中,氢原子键合于Rb可键合的位置。该r的所述马来酰亚胺化合物(A)容易合成。认为:这是因立体阻碍变小且芳环状电子密度有所提高而导致的。此外,在所述r为1~3的情况下,Rb优选从由上述中的碳数1~4的烷基、碳数3~6的环烷基、以及碳数6~10的芳基构成的组中选择的至少一种。此外,Ra优选从由上述中的碳数1~4的烷基、碳数3~6的环烷基、以及碳数6~10的芳基构成的组中选择的至少一种。通过采用碳数1~4的烷基、碳数3~6的环烷基、以及碳数6~10的芳基,容易溶解于溶剂中,并且能够抑制马来酰亚胺基的反应性降低,能够获得适合的固化物。认为:这是因马来酰亚胺基周围的平面性降低以及结晶性的降低等而导致的。

[0090] Ra及Rb所示的基团具体而言可列举以下的基团等。

[0091] 所述碳数1~10的烷基没有特别限定,可列举例如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

[0092] 所述碳数1~10的烷基氧基没有特别限定,可列举例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、己氧基及癸氧基等。

[0093] 所述碳数1~10的烷硫基没有特别限定,可列举例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、己硫基及癸硫基等。

[0094] 所述碳数6~10的芳基没有特别限定,可列举例如苯基及萘基等。

[0095] 所述碳数6~10的芳氧基没有特别限定,可列举例如苯氧基及萘氧基等。

[0096] 所述碳数6~10的芳硫基没有特别限定,可列举例如苯硫基及萘硫基等。

[0097] 所述碳数3~10的环烷基没有特别限定,可列举例如环丙基、环丁基、环己基及环辛基等。

[0098] 所述卤素原子可列举氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

[0099] q是Ra的取代度的平均值,优选为2~3,更优选为2。该q的所述马来酰亚胺化合物

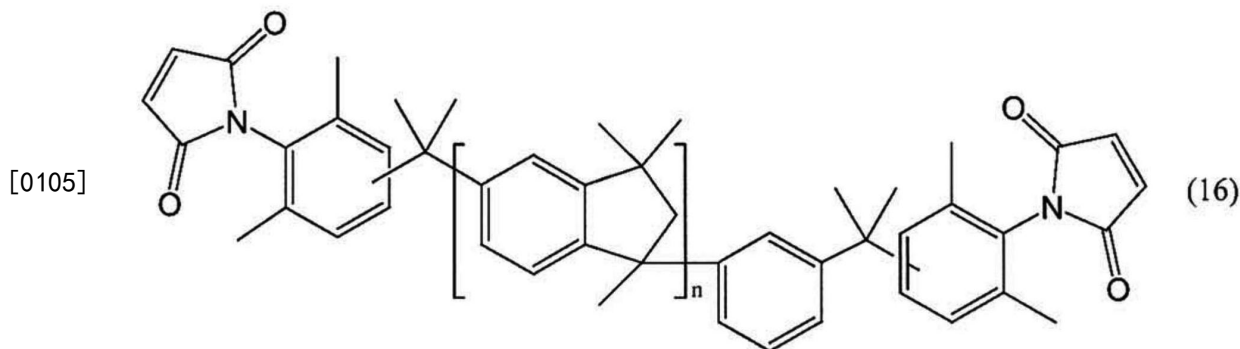
(A) 容易合成。认为这是由于特别是当 q 为2时,立体阻碍变小,芳环状电子密度提高所致。
 [0100] n 是重复数的平均值,如上所述,为0.95~10,优选为0.98~8,更优选为1~7,进一步优选为1.1~6。所述式(1)所示的马来酰亚胺化合物以及所述式(2)所示的马来酰亚胺化合物(A1)且作为重复数(聚合度)的平均值的 n 为0的马来酰亚胺化合物的含量优选:相对于所述马来酰亚胺化合物(A)的总量,为32质量%以下。

[0101] 所述马来酰亚胺化合物(A)的通过GPC测定而得到的分子量分布(M_w/M_n)优选为1~4,更优选为1.1~3.8,进一步优选为1.2~3.6,特别优选为1.3~3.4。需要说明的是,所述分子量分布可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定而得到。

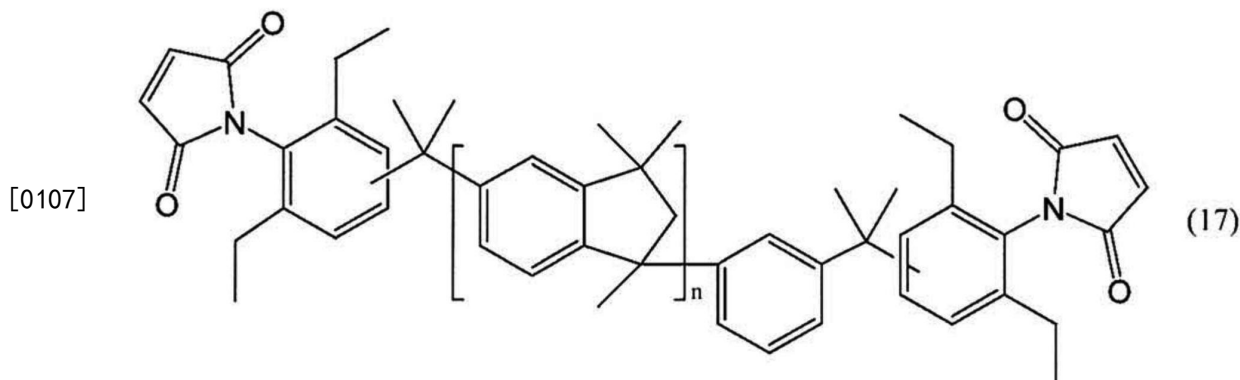
[0102] 所述马来酰亚胺化合物(A)优选在分子内还具有在间位定向而键合的亚芳基结构。作为所述在间位定向而键合的亚芳基结构,可列举包含马来酰亚胺基的结构(即,Rb以外)键合于间位的亚芳基结构(包含马来酰亚胺基的结构在间位被取代的亚芳基结构)等。所述在间位定向而键合的亚芳基结构是如下述式(15)所示的基团那样的所述在间位定位而键合的亚芳基。作为所述在间位定向而键合的亚芳基结构,可列举例如间亚苯基及间亚萘基等间亚芳基等,更具体而言,可列举下述式(15)所示的基团等。



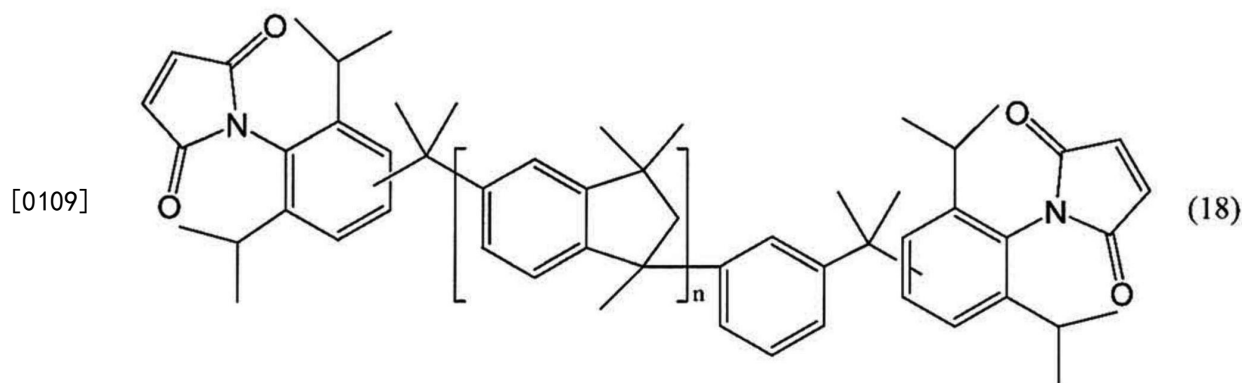
[0104] 作为所述马来酰亚胺化合物(A),具体而言,可列举式(16)~式(18)所示的马来酰亚胺化合物等。需要说明的是,这些马来酰亚胺化合物(A)在分子内还具有如下述式(15)所示的基团那样的在间位定向而键合的亚芳基。



[0106] 式(16)中, n 表示0.95~10。

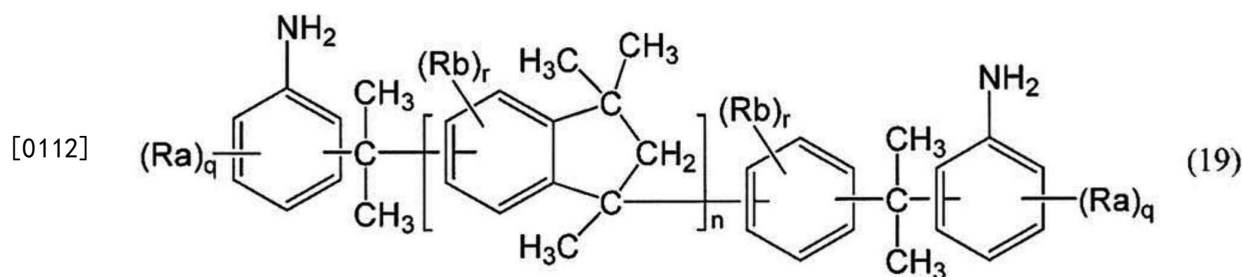


[0108] 式(17)中, n 表示0.95~10。



[0110] 式(18)中, n 表示0.95~10。

[0111] 所述马来酰亚胺化合物(A)的制造方法只要能够制造所述马来酰亚胺化合物(A),则没有特别限定。具体而言,所述马来酰亚胺化合物(A)通过所谓的马来酰亚胺化反应而得到,即:使下述式(19)所示的胺化合物和马来酸酐在甲苯等有机溶媒中,在甲苯磺酸等催化剂的存在下进行反应。更具体而言,在该马来酰亚胺化反应后,通过水洗等除去未反应的马来酸酐以及其它杂质,并通过减压除去溶媒而得到。在该反应时也可以使用脱水剂。需要说明的是,作为所述马来酰亚胺化合物(A),也可以使用市售品。



[0113] 式(19)中, R_a 各自独立。即, R_a 可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团,例如,在 q 为2~4的情况下,与同一苯环键合的2~4个 R_a 可以分别为相同的基团,也可以分别为不同的基团。 R_a 表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷基氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、硝基、羟基或巯基。 R_b 与式(1)的 R_b 相同,各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷基氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数6~10的芳氧基、碳数6~10的芳硫基、碳数3~10的环烷基、卤素原子、硝基、羟基或巯基。 q 表示0~4。 r 表示0~3。 n 表示0.95~10。

[0114] 所述式(19)所示的胺化合物例如通过在二甲苯等有机溶媒中以活性白土(activated clay)作为催化剂使2,6-二甲基苯胺和 α, α' -二羟基-1,3-二异丙基苯进行反应而得到。

[0115] (无机填充材料)

[0116] 所述无机填充材料只要可以作为树脂组合物所含有的无机填充材料而使用的无机填充材料,则没有特别限定。作为所述无机填充材料,可列举例如:二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化镁及云母等金属氧化物、氢氧化镁及氢氧化铝等金属氢氧化物、滑石、硼酸铝、硫酸钡、氮化铝、氮化硼、钛酸钡、无水碳酸镁等碳酸镁、以及碳酸钙等。其中,优选二氧化硅、氢氧化镁及氢氧化铝等金属氢氧化物、氧化铝、氮化硼、及钛酸钡等,更优选二氧化硅。所述二氧化硅没有特别限定,可列举例如粉碎状二氧化硅、球状二氧化硅、及二氧化硅粒子等。

[0117] 所述无机填充材料可以是进行了表面处理的无机填充材料,也可以是没有被进行表面处理的无机填充材料。此外,作为所述表面处理,可列举例如用硅烷偶联剂进行的处理等。

[0118] 作为所述硅烷偶联剂,可列举例如:具有选自由乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、苯氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基、异氰酸酯基、环氧基、及酸酐构成的组中的至少一种官能团的硅烷偶联剂等。即,作为该硅烷偶联剂,可列举:具有乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、苯氨基、异氰脲酸酯基、脲基、巯基、异氰酸酯基、环氧基及酸酐基中的至少一种作为反应性官能团并且具有甲氧基或乙氧基等水解性基团的化合物等。

[0119] 作为所述硅烷偶联剂中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。作为所述硅烷偶联剂中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。

[0120] 所述无机填充材料的平均粒径没有特别限定,例如优选为 $0.05\sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $0.5\sim 8\mu\text{m}$ 。需要说明的是,此处的平均粒径是指体积平均粒径。体积平均粒径可以通过例如激光衍射法等来进行测定。

[0121] (固化剂)

[0122] 本实施方式涉及的树脂组合物在不损害本发明效果的范围内还可以根据需要含有与所述聚苯醚化合物及所述马来酰亚胺化合物(A)的至少其中之一反应的固化剂。此处,固化剂是指,与所述聚苯醚化合物以及所述马来酰亚胺化合物(A)的至少其中之一进行反应来有助于所述树脂组合物的固化的化合物。作为所述固化剂,可列举例如不同于所述马来酰亚胺化合物(A)的马来酰亚胺化合物(B)、环氧化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酸酯化合物、氰酸酯化合物、活性酯化合物以及烯丙基化合物等。

[0123] 所述马来酰亚胺化合物(B)是在分子内具有马来酰亚胺基且在分子内不具有茛满结构的马来酰亚胺化合物。作为所述马来酰亚胺化合物(B),可列举例如:在分子内具有1个以上马来酰亚胺基的马来酰亚胺化合物、及改性马来酰亚胺化合物等。作为所述马来酰亚胺化合物(B),只要是在分子内具有1个以上马来酰亚胺基且在分子内不具有茛满结构的马来酰亚胺化合物,则没有特别限定。作为所述马来酰亚胺化合物(B),具体而言,可列举:例如4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、聚苯甲烷马来酰亚胺、间苯撑双马来酰亚胺、双酚A二苯醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-苯撑双马来酰亚胺、联苯芳烷基型聚马来酰亚胺化合物等苯基马来酰亚胺化合物;以及具有脂肪族骨架的N-烷基双马来酰亚胺化合物等。作为所述改性马来酰亚胺化合物,可列举例如分子内的一部分被胺化合物改性的改性马来酰亚胺化合物、及分子内的一部分被有机硅化合物改性的改性马来酰亚胺化合物等。作为所述马来酰亚胺化合物(B),也可以使用市售

品,例如可以使用日本化药株式会社制造的MIR-3000-70MT中的固体成分、大和化成工业株式会社制造的BMI-4000、BMI-5100、以及设计者分子公司(Designer Molecules Inc.)制造的BMI-689、BMI-1500、BMI-3000J、BMI-5000等。

[0124] 所述环氧化合物是在分子内具有环氧基的化合物,具体而言,可列举:双酚A型环氧化合物等双酚型环氧化合物、苯酚酚醛型环氧化合物、甲酚酚醛型环氧化合物、双环戊二烯型环氧化合物、双酚A酚醛型环氧化合物、联苯芳烷基型环氧化合物、以及含有萘环的环氧化合物等。此外,作为所述环氧化合物,也包括作为各所述环氧化合物的聚合物的环氧树脂。

[0125] 所述甲基丙烯酸酯化合物是在分子内具有甲基丙烯酰基的化合物,可列举例如:在分子内具有1个甲基丙烯酰基的单官能甲基丙烯酸酯化合物、及在分子内具有2个以上的甲基丙烯酰基的多官能甲基丙烯酸酯化合物等。作为所述单官能甲基丙烯酸酯化合物,可列举例如:甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、及甲基丙烯酸丁基酯等。作为所述多官能甲基丙烯酸酯化合物,可列举例如:三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯(DCP)等的二甲基丙烯酸酯化合物等。

[0126] 所述丙烯酸酯化合物是在分子内具有丙烯酰基的化合物,可列举例如:在分子内具有1个丙烯酰基的单官能丙烯酸酯化合物、及在分子内具有2个以上的丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物等。作为所述单官能丙烯酸酯化合物,可列举例如:丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、及丙烯酸丁基酯等。作为所述多官能丙烯酸酯化合物,可列举例如三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯等的二丙烯酸酯化合物等。

[0127] 所述乙烯基化合物是在分子内具有乙烯基的化合物,可列举例如:在分子内具有1个乙烯基的单官能乙烯基化合物(单乙烯基化合物)、以及在分子内具有2个以上的乙烯基的多官能乙烯基化合物。作为所述多官能乙烯基化合物,可列举例如:二乙烯基苯、在分子内具有碳-碳不饱和双键的可固化聚丁二烯、及在分子内具有碳-碳不饱和双键的可固化丁二烯-苯乙烯共聚物等。

[0128] 所述氰酸酯化合物是在分子内具有氰氧基(cyanato group)的化合物,可列举例如:2,2-双(4-氰氧苯基)丙烷、双(3,5-二甲基-4-氰氧苯基)甲烷、及2,2-双(4-氰氧苯基)乙烷等。

[0129] 所述活性酯化合物是在分子内具有高反应活性的酯基的化合物,可列举例如:苯羧酸活性酯(benzenecarboxylic acid active ester)、苯二羧酸活性酯(benzenedicarboxylic acid active ester)、苯三羧酸活性酯(benzenetricarboxylic acid active ester)、苯四羧酸活性酯(benzenetetracarboxylic acid active ester)、萘羧酸活性酯(naphthalenecarboxylic acid active ester)、萘二羧酸活性酯(naphthalenedicarboxylic acid active ester)、萘三羧酸活性酯(naphthalenetricarboxylic acid active ester)、萘四羧酸活性酯(naphthalenetetracarboxylic acid active ester)、茚羧酸活性酯(fluorenecarboxylic acid active ester)、茚二羧酸活性酯(fluorenedicarboxylic acid active ester)、茚三羧酸活性酯(fluorenetricarboxylic acid active ester)、以及茚四羧酸活性酯(fluorenetetracarboxylic acid active ester)等。

[0130] 所述烯丙基化合物是在分子内具有烯丙基的化合物,可列举例如:三烯丙基异氰

脲酸酯 (TAIC) 等三烯丙基异氰脲酸酯化合物、二烯丙基双酚化合物、以及邻苯二甲酸二烯丙酯 (DAP) 等。

[0131] 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。

[0132] 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、将树脂组合物制成乙阶时熔体粘度变得过高,从而成形性变差以及成形后的外观变差之虞。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以及成形性更优异的树脂组合物。认为这是因为能够使所述树脂组合物良好地固化。需要说明的是,此处,重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可,具体可列举使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得的值等。

[0133] 关于所述固化剂而言,每一分子所述固化剂中的有助于所述树脂组合物固化时的反应的官能团的平均个数(官能团数),根据所述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。

[0134] (热塑性苯乙烯系聚合物)

[0135] 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可以含有热塑性苯乙烯系聚合物。

[0136] 所述热塑性苯乙烯系聚合物是例如将包含苯乙烯系单体的单体聚合而得到的聚合物,可以是苯乙烯系共聚物。此外,作为所述苯乙烯系共聚物,可列举例如将1种以上所述苯乙烯系单体和与所述苯乙烯系单体能够共聚的1种以上的其它单体共聚而得到的共聚物等。所述热塑性苯乙烯系聚合物也可以是将所述苯乙烯系共聚物氢化而得到的氢化苯乙烯系共聚物。

[0137] 所述苯乙烯系单体没有特别限定,可列举例如苯乙烯、苯乙烯衍生物、苯乙烯中的苯环的一部分氢原子被烷基取代的物质、苯乙烯中的乙烯基的一部分氢原子被烷基取代的物质、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、丁基苯乙烯、二甲基苯乙烯、以及异丙烯基甲苯等。所述苯乙烯系单体可以单独使用这些,也可以将两种以上组合使用。

[0138] 所述能够共聚的其它单体没有特别限定,可列举例如: α -蒎烯、 β -蒎烯及二戊烯等烯烃类;1,4-己二烯及3-甲基-1,4-己二烯非共轭二烯类;1,3-丁二烯及2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)共轭二烯类等。所述能够共聚的其它单体可以单独使用这些,也可以将两种以上组合使用。

[0139] 作为所述苯乙烯系共聚物,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、以及苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物等。

[0140] 作为所述氢化苯乙烯系共聚物,可列举例如:所述苯乙烯系共聚物的氢化物。更具体而言,作为所述氢化苯乙烯系共聚物,可列举氢化甲基苯乙烯(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。

[0141] 所述热塑性苯乙烯系聚合物可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0142] 所述热塑性苯乙烯系聚合物的重均分子量优选为1000~300000,更优选为1200~200000。如果所述分子量过低,则存在所述树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度降低或耐热性降低的倾向。此外,如果所述分子量过高,则存在将所述树脂组合物制成清漆状时的粘度、加热成形时的所述树脂组合物的粘度变得过高的倾向。需要说明的是,重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可,具体而言,可列举使用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值等。

[0143] (含量)

[0144] 相对于所述聚苯醚化合物和所述马来酰亚胺化合物(A)的合计质量100质量份,所述马来酰亚胺化合物(A)的含量优选为1~90质量份,更优选为5~80质量份,进一步优选为20~50质量份。即,相对于所述聚苯醚化合物和所述马来酰亚胺化合物(A)的合计质量100质量份,所述聚苯醚化合物的含量优选为10~99质量份,更优选为20~95质量份,进一步优选为20~70质量份。如果所述马来酰亚胺化合物(A)的含量过少,则不容易发挥添加所述马来酰亚胺化合物(A)的效果,例如存在难以维持优异的耐热性的倾向。此外,如果所述马来酰亚胺化合物(A)的含量过少或过多,如果过多,则存在与金属箔的密合性降低的倾向。基于这些理由,如果所述马来酰亚胺化合物(A)及所述聚苯醚化合物的各含量在上述范围内,能够获得成为低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率更低的固化物的树脂组合物。

[0145] 相对于所述聚苯醚化合物和所述马来酰亚胺化合物(A)的合计质量100质量份,所述无机填充材料的含量优选为10~250质量份,更优选为40~200质量份。

[0146] 如上所述,所述树脂组合物可以含有固化剂及热塑性苯乙烯系聚合物。在所述树脂组合物含有所述固化剂的情况下,相对于所述聚苯醚化合物和所述马来酰亚胺化合物(A)的合计质量100质量份,所述固化剂的含量优选为1~50质量份,更优选为5~40质量份。此外,在所述树脂组合物含有所述热塑性苯乙烯系聚合物的情况下,相对于所述聚苯醚化合物和所述马来酰亚胺化合物(A)的合计质量100质量份,所述热塑性苯乙烯系聚合物的含量优选为1~50质量份,更优选为5~40质量份。

[0147] (其它成分)

[0148] 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可以根据需要含有所述聚苯醚化合物、所述马来酰亚胺化合物(A)及所述无机填充材料以外的成分(其它成分)。作为本实施方式涉及的树脂组合物所含的其它成分,不仅含有如上所述的固化剂及热塑性苯乙烯系聚合物,而且还可以含有例如反应引发剂、反应促进剂、催化剂、聚合阻滞剂、聚合抑制剂、分散剂、均化剂、硅烷偶联剂、消泡剂、抗氧化剂、热稳定剂、防静电剂、紫外线吸收剂、染料或颜料、及润滑剂等添加剂。

[0149] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有反应引发剂。所述反应引发剂只要可以促进所述树脂组合物的固化反应,则没有特别限定,可列举例如过氧化物及有机偶氮化合物等。作为所述过氧化物,可列举例如: α, α' -双(叔丁基过氧间异丙基)苯、2,5-二

甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔、及过氧化苯甲酰等。此外,作为所述有机偶氮化合物,可列举例如偶氮二异丁腈等。此外,根据需要可以并用羧酸金属盐等。据此,可以进一步促进固化反应。其中,优选使用 α,α' -双(叔丁基过氧间异丙基)苯。 α,α' -双(叔丁基过氧间异丙基)苯由于反应开始温度比较高,因此在预浸料干燥时等不需要固化的时刻能够抑制固化反应的促进,能够抑制树脂组合物的保存性降低。而且, α,α' -双(叔丁基过氧间异丙基)苯由于挥发性低,因此在预浸料干燥时、以及保存时不会挥发,稳定性良好。此外,反应引发剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0150] 如上所述,本实施方式涉及的树脂组合物可以含有硅烷偶联剂。硅烷偶联剂可以包含于树脂组合物中,也可以以对于树脂组合物所含的无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含。其中,作为所述硅烷偶联剂,优选以对于无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含,更优选的是,如此以对于无机填充材料进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含,并且树脂组合物中也包含硅烷偶联剂。此外,就预浸料而言,在该预浸料中可以以对于纤维质基材进行了预表面处理的硅烷偶联剂的方式而包含。作为所述硅烷偶联剂,可列举例如:与如上所述的对所述无机填充材料进行表面处理时使用的硅烷偶联剂相同的硅烷偶联剂。

[0151] 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,有时也使用含磷的阻燃剂(磷系阻燃剂)。所述磷系阻燃剂没有特别限定,可列举例如:磷酸酯系阻燃剂(phosphate ester-based flame retardant)、磷腈系阻燃剂(phosphazene-based flame retardant)、双二苯基氧磷系阻燃剂(bisdiphenylphosphine-based flame retardant)、及次磷酸盐系阻燃剂(phosphinate-based flame retardant)。作为所述磷酸酯系阻燃剂的具体例,可列举双;甲基磷酸酯的缩聚磷酸酯。作为所述磷腈系阻燃剂的具体例,可列举苯氧基磷腈。作为所述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)。作为所述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。

[0152] (制造方法)

[0153] 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:将所述聚苯醚化合物、所述马来酰亚胺化合物(A)及所述无机填充材料以成为指定含量的条件进行混合的方法等。此外,在得到包含有机溶媒的清漆状的组合物的情况下,可列举后述的方法等。

[0154] 此外,通过使用本实施方式涉及的树脂组合物,如下述那样可以得到预浸料、覆金属箔层压板、布线板、带树脂的金属箔、以及带树脂的膜。

[0155] [预浸料]

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 作为使用本实施方式涉及的树脂组合物而得的预浸料,如上所述可以是具备所述树脂组合物的半固化物的预浸料,此外,也可以是具备未固化的所述树脂组合物的预浸料。即,可以是具备所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料,也可以是具备固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。

[0160] 在制造所述预浸料时,为了浸渗至用于形成预浸料的基材即纤维质基材3中,所述树脂组合物2大多调制成为清漆状来使用。即,所述树脂组合物2通常大多为调制成为清漆状的树脂清漆。该清漆状的树脂组合物(树脂清漆)例如可以按照以下方式调制。

[0161] 首先,将可溶解于有机溶媒的各成分投入有机溶媒中并使其溶解。此时根据需要可以进行加热。然后,添加根据需要使用的不溶于有机溶媒的成分,使用球磨机、珠磨机、行星搅拌机、辊磨机等,使其分散至成为指定的分散状态,由此可以调制清漆状的树脂组合物。作为此处使用的有机溶媒,只要是能够使所述聚苯醚化合物和所述固化剂等溶解且不会阻碍固化反应的有机溶媒,则没有特别限定。具体而言,可列举例如甲苯、甲基乙基酮(MEK)等。

[0162] 作为所述纤维质基材,具体而言,可列举例如玻璃布、芳纶布、聚酯布、玻璃无纺布、芳纶无纺布、聚酯无纺布、浆纸及棉绒纸。需要说明的是,如果使用玻璃布,则可以得到机械强度优异的层压板,尤其优选经扁平处理加工的玻璃布。作为所述扁平处理加工,具体而言,可列举例如用压辊以适当压力对玻璃布连续加压而将纱线压缩成扁平的方法。需要说明的是,通常使用的纤维质基材的厚度例如为0.01mm以上且0.3mm以下。此外,作为构成所述玻璃布的玻璃纤维,没有特别限定,可列举例如Q玻璃、NE玻璃、E玻璃、S玻璃、T玻璃、L玻璃及L2玻璃等。此外,所述纤维质基材的表面可以用硅烷偶联剂进行表面处理。作为该硅烷偶联剂,没有特别限定,可列举例如:在分子内具有从由乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基、氨基以及环氧基构成的组中选择的至少一种的硅烷偶联剂等。

[0163] 所述预浸料的制造方法只要可以制造所述预浸料,则没有特别限定。具体而言,在制造所述预浸料时,上述的本实施方式涉及的树脂组合物如上所述大多调制成为清漆状而作为树脂清漆来使用。

[0164] 作为制造预浸料1的方法,具体而言,可列举:将所述树脂组合物2(例如被调制成为清漆状的树脂组合物2)浸渗至纤维质基材3后进行干燥的方法。所述树脂组合物2向所述纤维质基材3中的浸渗通过浸渍及涂布等进行。根据需要也可以重复多次进行浸渗。而且,此时也可以通过使用组成、浓度不同的多种树脂组合物反复浸渗而调节成最终期望的组成及浸渗量。

[0165] 浸渗有所述树脂组合物(树脂清漆)2的纤维质基材3在所需的加热条件(例如,以80℃以上且180℃以下加热1分钟以上且10分钟以下)之下被加热。通过加热,可以得到固化

前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的预浸料1。需要说明的是,通过所述加热,使有机溶媒从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶媒。

[0166] 本实施方式涉及的树脂组合物是能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低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低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的预浸料。并且,该预浸料能够良好地制造具备包含低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的绝缘层的布线板。

[0167] [覆金属箔层压板]

[0168] 图2是表示本发明的实施方式涉及的覆金属箔层压板11的一例的示意性剖视图。

[0169] 如图2所示,本实施方式涉及的覆金属箔层压板11具备:包含所述树脂组合物的固化物的绝缘层12;以及设置于所述绝缘层12上的金属箔13。作为所述覆金属箔层压板11,可列举例如具备包含图1所示的预浸料1的固化物的绝缘层12;以及与所述绝缘层12一起层叠的金属箔13的覆金属箔层压板等。此外,所述绝缘层12可以由所述树脂组合物的固化物形成,也可以由所述预浸料的固化物形成。此外,所述金属箔13的厚度根据最终得到的布线板所要求的性能等而不同,没有特别限定。所述金属箔13的厚度可以根据所要求的目的而适当设定,例如优选为 $0.2\sim 70\mu\text{m}$ 。此外,作为所述金属箔13,可列举例如铜箔及铝箔等,在所述金属箔较薄的情况下,为了提高操作性,可以是具备剥离层及载体的带载体的铜箔。

[0170] 作为制造所述覆金属箔层压板11的方法,只要可以制造所述覆金属箔层压板11,则没有特别限定。具体而言,可列举使用所述预浸料1来制作覆金属箔层压板11的方法。作为该方法,可列举:取一片所述预浸料1或重叠数片所述预浸料1,进而在其上下两侧表面或单侧表面重叠铜箔等金属箔13,将所述金属箔13和所述预浸料1加热加压成形而层叠一体化,由此制作两侧表面覆金属箔或单侧表面覆金属箔的层压板11的方法等。即,所述覆金属箔层压板11是在所述预浸料1上层叠所述金属箔13并进行加热加压成形而得到。此外,所述加热加压的条件可以根据所述覆金属箔层压板11的厚度或所述预浸料1所包含的树脂组合物的种类等而适当设定。例如,可以将温度设为 $170\sim 220^{\circ}\text{C}$,将压力设为 $3\sim 4\text{MPa}$,将时间设为 $60\sim 150$ 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。

[0171] 本实施方式涉及的树脂组合物是能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物的固化物的绝缘层的覆金属箔层压板是具备包含低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的绝缘层的覆金属箔层压板。并且,该覆金属箔层压板能够良好地制造具备包含低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的绝缘层的布线板。

[0172] [布线板]

[0173] 图3是表示本发明的实施方式涉及的布线板21的一例的示意性剖视图。

[0174] 如图3所示,本实施方式涉及的布线板21具备:包含所述树脂组合物的固化物的绝缘层12;以及设置于所述绝缘层12上的布线14。作为所述布线板21,可列举例如:具备将图1所示预浸料1固化而使用的绝缘层12;以及与所述绝缘层12一起层叠且将一部分所述金属

箔13除去而形成的布线14的布线版等。此外,所述绝缘层12可以由所述树脂组合物的固化物形成,也可以由所述预浸料的固化物形成。

[0175] 制造所述布线板21的方法只要可以制造所述布线板21,则没有特别限定。具体而言,可列举使用所述预浸料1来制作布线板21的方法等。作为该方法,可列举例如:将如上述那样制作的覆金属箔层压板11的表面的所述金属箔13进行蚀刻加工等而形成布线,由此制作在所述绝缘层12的表面设有布线作为电路的布线板21的方法等。即,对于所述布线板21而言,可以通过将所述覆金属箔层压板11表面的一部分所述金属箔13除去,由此形成电路而获得。此外,作为形成电路的方法,除了上述的方法以外,可列举例如通过半加成法(SAP:Semi Additive Process)或改良型半加成法(MSAP:Modified Semi Additive Process)形成电路的方法等。所述布线板21是具备包含低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的绝缘层12的布线板。

[0176] [带树脂的金属箔]

[0177] 图4是表示本实施方式涉及的带树脂的金属箔31的一例的示意性剖视图。

[0178] 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。

[0179] 作为所述树脂层32,可以包含如上述那样的所述树脂组合物的半固化物,此外也可以包含未固化的所述树脂组合物。即,所述带树脂的金属箔31可以是具备:包含所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及金属箔的带树脂的金属箔,也可以是具备:包含固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及金属箔的带树脂的金属箔。此外,作为所述树脂层,只要包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物即可,可以包含或不包含纤维质基材。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。此外,作为所述纤维质基材,可以使用与预浸料的纤维质基材相同的材料。

[0180] 作为所述金属箔,可以不作限制地使用覆金属箔层压板以及带树脂的金属箔中所用的金属箔。作为所述金属箔,可列举例如铜箔及铝箔等。

[0181] 所述带树脂的金属箔31可以根据需要具备覆盖膜等。通过具备覆盖膜,可以防止异物的混入等。作为所述覆盖膜,没有特别限定,可列举例如聚烯烃膜、聚酯膜、聚甲基戊烯膜、以及在这些膜上设置脱模剂层而形成的膜等。

[0182] 制造所述带树脂的金属箔31的方法只要可以制造所述带树脂的金属箔31,则没有特别限定。作为所述带树脂的金属箔31的制造方法,可列举将上述清漆状的树脂组合物(树脂清漆)涂布于金属箔13上并进行加热来制造的方法等。例如通过使用刮涂机而将清漆状的树脂组合物涂布于金属箔13上。所涂布的树脂组合物例如在80℃以上且180℃以下、1分钟以上且10分钟以下的条件下被加热。经加热的树脂组合物作为未固化的树脂层32形成于所述金属箔13上。需要说明的是,通过所述加热,使有机溶媒从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶媒。

[0183] 本实施方式涉及的树脂组合物是能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密

合性优异且吸水率低的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物或该树脂组合物的半固化物的树脂层的带树脂的金属箔是具备能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低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制造具备包含低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的绝缘层的布线板时使用。例如可以通过层叠于布线板上制造多层布线板。作为使用该带树脂的金属箔得到的布线板,可以获得具备包含低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的绝缘层的布线板。

[0184] [带树脂的膜]

[0185] 图5是表示本实施方式涉及的带树脂的膜41的一例的示意性剖视图。

[0186] 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。

[0187] 作为所述树脂层42,可以包含如上述那样的所述树脂组合物的半固化物,此外也可以包含未固化的所述树脂组合物。即,所述带树脂的膜41可以是具备:包含所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及支承膜的带树脂的膜,也可以是具备:包含固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)的树脂层;以及支承膜的带树脂的膜。此外,作为所述树脂层,只要包含所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物即可,可以包含或不包含纤维质基材。此外,作为所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物,可以是将所述树脂组合物干燥或加热干燥而得的物质。此外,作为纤维质基材,可以使用与预浸料的纤维质基材相同的材料。

[0188] 作为所述支承膜43,可以不作限制地使用带树脂的膜中所用的支承膜。作为所述支承膜,可列举例如聚酯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚酰亚胺膜、聚乙二酰脲膜、聚醚醚酮膜、聚苯硫醚膜、聚酰胺膜、聚碳酸酯膜及聚芳酯膜等电绝缘性膜等。

[0189] 所述带树脂的膜41可以根据需要具备覆盖膜等。通过具备覆盖膜,可以防止异物的混入等。作为所述覆盖膜,没有特别限定,可列举例如聚烯烃膜、聚酯膜及聚甲基戊烯膜等。

[0190] 作为所述支承膜及所述覆盖膜,可以是根据需要实施了消光处理、电晕处理、脱模处理及粗糙化处理等表面处理的膜。

[0191] 制造所述带树脂的膜41的方法只要可以制造所述带树脂的膜41,则没有特别限定。所述带树脂的膜41的制造方法可列举例如将上述清漆状的树脂组合物(树脂清漆)涂布于支承膜43上并进行加热来制造的方法等。例如通过使用刮涂机而将清漆状的树脂组合物涂布于支承膜43上。所涂布的树脂组合物例如在80℃以上且180℃以下、1分钟以上且10分钟以下的条件下被加热。经加热的树脂组合物作为未固化的树脂层42形成于所述支承膜43上。需要说明的是,通过所述加热,使有机溶媒从所述树脂清漆挥发,可以减少或除去有机溶媒。

[0192] 本实施方式涉及的树脂组合物是能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的树脂组合物。因此,具备包含该树脂组合物或该树脂组合物的半固化物的树脂层的带树脂的膜是具备能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的

密合性优异且吸水率低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包含低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的绝缘层的布线板时使用。例如,可以通过在层叠于布线板上后剥离支承膜,或者,剥离支承膜后层叠于布线板上,来制造多层布线板。作为使用该带树脂的膜得到的布线板,可以获得具备包含低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的绝缘层的布线板。

[0193] 根据本发明,可以提供能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低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。

[0194] 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。

[0195] 实施例

[0196] [实施例1~25及比较例1~5]

[0197] 对于在本实施例中制备树脂组合物时所用的各成分进行说明。

[0198] (聚苯醚化合物:PPE)

[0199] 改性PPE-1:在末端具有乙烯基苄基(乙烯苄基)的聚苯醚化合物(三菱瓦斯化学株式会社制造的OPE-2st 1200,Mn1200,由上述式(12)表示且式(12)中的Ar为亚苯基且 $R_1 \sim R_3$ 为氢原子且p为1的改性聚苯醚化合物)

[0200] 改性PPE-2:在末端具有乙烯基苄基(乙烯苄基)的聚苯醚化合物(三菱瓦斯化学株式会社制造的OPE-2st 2200,Mn2200,由上述式(12)表示且式(12)中的Ar为亚苯基且 $R_1 \sim R_3$ 为氢原子且p为1的改性聚苯醚化合物)

[0201] 改性PPE-3: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化合物)

[0202] 具体而言,其是如下进行反应而得到的改性聚苯醚化合物。

[0203] 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,逐渐进行了加热,并最终加热至液温达到75℃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℃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℃干燥了3小时。

[0204] 用 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3 、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)的改性聚苯醚化合物。具体而言,确认到所得的固体是经乙烯苄基化的聚苯醚。该所得的改性聚苯醚化合物是由上述式(13)表

示且式(13)中的Y为二甲基亚甲基(由式(11)表示且式(11)中的 R_{33} 及 R_{34} 为甲基的基团)且Ar为亚苯基且 $R_1 \sim R_3$ 为氢原子且p为1的改性聚苯醚化合物。

[0205] 此外,以如下方式测定了改性聚苯醚的末端官能团数。

[0206] 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。

[0207] 残存OH量(μ mol/g) = $[(25 \times \text{Abs}) / (\epsilon \times \text{OPL} \times X)] \times 10^6$

[0208] 在此, ϵ 表示吸光系数,为4700L/mol $\cdot$ cm。此外,OPL是单元光路长度,为1cm。

[0209] 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。

[0210] 此外,测定了改性聚苯醚在25 $^{\circ}$ 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 $^{\circ}$ 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。

[0211] 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(M_w)。其结果是, M_w 为1900。

[0212] 改性PPE-4: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(由上述式(14)表示,并且式(14)中的Y为二甲基亚甲基(由式(11)表示且式(11)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)

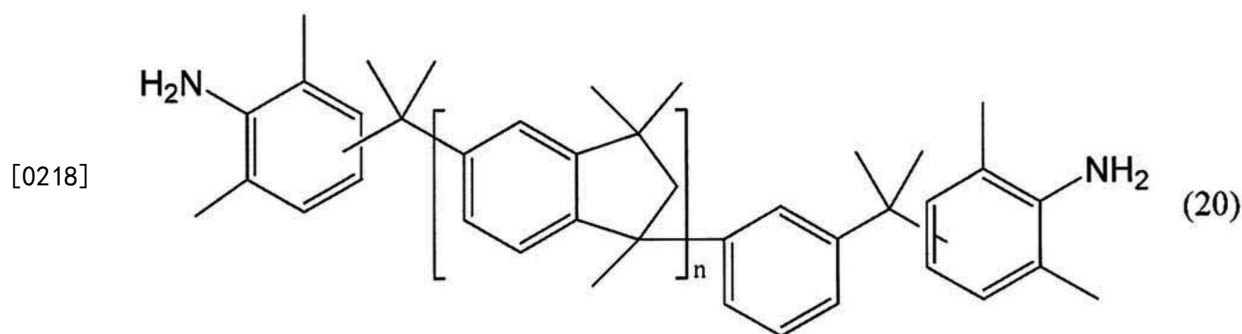
[0213] 未改性PPE:聚苯醚(PPE)(沙伯基础创新塑料公司制造的SA90,特性粘数(IV)0.083dl/g,末端羟基数2个,重均分子量 M_w 1700)

[0214] (马来酰亚胺化合物(A))

[0215] 马来酰亚胺化合物(A):所述式(2)所示的马来酰亚胺化合物(在分子内具有茛满结构的马来酰亚胺化合物)。

[0216] 具体而言,是如下地进行合成的马来酰亚胺化合物。

[0217] 首先,在安装了温度计、冷却管、迪安-斯塔克管(Dean-Stark tube)及搅拌机的1升烧瓶中加入2,6-二甲基苯胺48.5g(0.4摩尔)、 α, α' -二羟基-1,3-二异丙基苯272.0g(1.4摩尔)、二甲苯280g、及活性白土70g,边搅拌边加热至120 $^{\circ}$ C。进一步,一边用迪安-斯塔克管除去蒸馏水,一边升温直至达到210 $^{\circ}$ C。通过此操作,反应了6小时。然后,冷却至140 $^{\circ}$ C,加入2,6-二甲基苯胺145.4g(1.2摩尔)后,升温至220 $^{\circ}$ C。通过此操作,反应了3小时。反应结束后,空冷至100 $^{\circ}$ C,用300g甲苯稀释,并通过过滤除去活性白土,在减压下蒸馏除去溶剂和未反应物等低分子量物质,由此得到了固体345.2g。所得到的固体为下述式(20)所示的胺化合物(胺当量:348、软化点:71 $^{\circ}$ C)。



[0219] 接着,在安装了温度计、冷却管、迪安-斯塔克管及搅拌机的2升烧瓶中加入马来酞酐131.8g (1.3摩尔) 及甲苯700g,在室温下进行了搅拌。然后,历时1小时滴加了所述式 (20) 所示的胺化合物345.2g和DMF 175g的混合溶液。滴加结束后,在室温下进一步搅拌2小时进行了反应。然后,加入对甲苯磺酸一水合物37.1g,加热反应液,并且在回流下冷却共沸的水和甲苯使它们分离后,仅使甲苯返回到体系内,由此进行了8小时的脱水反应。空冷至室温后,减压浓缩,将棕色溶液溶解于乙酸乙酯600g中,用离子交换水150g洗涤3次,用2%碳酸氢钠水溶液150g洗涤3次,加入硫酸钠进行干燥后,减压浓缩,将所得到的反应物在80℃下真空干燥4小时,由此得到了固体407.6g。采用FD-MS光谱以及GPC等分析了所得到的固体,结果是所述式 (2) 所示的马来酞亚胺化合物 (n为2.59,分子量分布 (Mw/Mn) 为1.49)。

[0220] (无机填充材料)

[0221] 二氧化硅:以在分子内具有苯氨基的硅烷偶联剂进行了表面处理的二氧化硅粒子 (株式会社雅都玛 (Admatechs Company Limited) 制造的SC2500-SXJ)

[0222] (固化剂)

[0223] 环氧化合物:二环戊二烯型环氧树脂 (DIC株式会社制造的HP-7200)

[0224] 马来酞亚胺化合物 (B) -1:在分子内不具有茛满结构的马来酞亚胺化合物 (日本化药株式会社制造的MIR-3000-70MT (马来酞亚胺化合物溶解于甲基乙基酮-甲苯混合溶液的溶解组合物) 中的固体成分,联苯芳烷基型马来酞亚胺化合物)。

[0225] 马来酞亚胺化合物 (B) -2:在分子内不具有茛满结构的马来酞亚胺化合物 (designer molecules Inc.制造的BMI-689,N-烷基双马来酞亚胺化合物)。

[0226] 马来酞亚胺化合物 (B) -3:在分子内不具有茛满结构的马来酞亚胺化合物 (designer molecules Inc.制造的BMI-1500,N-烷基双马来酞亚胺化合物)。

[0227] 马来酞亚胺化合物 (B) -4:在分子内不具有茛满结构的马来酞亚胺化合物 (大和化成工业株式会社制造的BMI-4000)。

[0228] 烯丙基化合物:三烯丙基异氰脲酸酯 (TAIC) (日本化成株式会社制造的TAIC)

[0229] 甲基丙烯酸酯化合物:三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯 (新中村化学株式会社制造的NK Ester DCP)

[0230] 多官能乙烯基化合物:在分子内具有碳-碳不饱和双键的液态的可固化丁二烯-苯乙烯共聚物 (克雷威利 (Cray Valley) 公司制造的Ricon181)

[0231] (热塑性苯乙烯系聚合物)

[0232] 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的V9827,重均分子量Mw92000)

[0233] FTR6125:苯乙烯系聚合物 (三井化学株式会社制造的FTR6125,重均分子量

Mw1950,数均分子量Mn1150)

[0234] (反应引发剂)

[0235] PBP: α,α' -二(叔丁基过氧)二异丙基苯(日油株式会社制造的PERBUTYLP (PBP))

[0236] (反应促进剂)

[0237] 2E4MZ:2-乙基-4-甲基咪唑(四国化成工业株式会社制造的2E4MZ)

[0238] [制备方法]

[0239] 如下地制备了实施例1~17、实施例19~24及比较例1~6涉及的清漆状的树脂组合物(清漆)。首先,将除无机填充材料以外的各成分以表1~3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,向所得的液体中添加了填充材料,并且用珠磨机使无机填充材料分散了。通过如此操作,得到了清漆状的树脂组合物(清漆)。此外,实施例18及实施例25涉及的清漆状的树脂组合物(清漆)除了代替甲苯而使用了甲基乙基酮以外,以与实施例1涉及的清漆状的树脂组合物的制备方法相同的方法,得到了清漆状的树脂组合物(清漆)。

[0240] 接着,如下地获得了预浸料及评价基板(覆金属箔层压板)。

[0241] 使所得的清漆浸渗至纤维质基材(玻璃布:日东纺绩株式会社制造的#1067型,E玻璃)后,在130℃下加热干燥3分钟,由此制作了预浸料。此时,以使通过固化反应来构成树脂组合物的成分相对于预浸料的含量(树脂含量)成为74质量%的方式进行了调整。

[0242] 接着,如下地获得了评价基板(覆金属箔层压板)。

[0243] 重叠11片所得的各预浸料,并在其两侧配置了铜箔(台日古河铜箔股份有限公司制造的GTH-MP,厚度12 μ m)。将其作为被压体,以4℃/分钟的升温速度加热至温度200℃,并以200℃、120分钟、压力4MPa的条件进行加热加压,由此得到了在两侧表面粘接了铜箔的厚度约830 μ m的评价基板(覆金属箔层压板)。

[0244] 通过以下所示的方法对如上所述地制备的预浸料、评价基板(覆金属箔层压板)进行了评价。

[0245] [剥离强度]

[0246] 从所述评价基板(覆金属箔层压板)剥离铜箔,按照JIS C 6481 (1996)测定了此时的剥离强度。具体而言,在评价基板上形成宽10mm、长100mm的图案,利用拉伸试验机以50mm/分钟的速度将所述铜箔剥离,测定了此时的剥离强度(N/mm)。

[0247] [耐热性]

[0248] 依据JIS C 6481 (1996)的标准测定了所述评价基板(覆金属箔层压板)的耐热性。具体而言,将所述评价基板(覆金属箔层压板)切割成指定大小而将其作为试验片,将该试验片放置在分别设定为280℃、290℃及300℃的恒温箱中1小时后取出。以目视观察了如上所述地被进行了热处理的试验片中有无发生膨胀。即使在300℃的恒温箱中进行热处理也没有确认到产生膨胀,则评价为“◎”。此外,如果在300℃的恒温箱中进行热处理,虽然确认到产生膨胀,但是即使在290℃的恒温箱中进行热处理,也没有确认到产生膨胀,则评价为“0”。此外,如果在290℃的恒温箱中进行热处理,虽然确认到产生膨胀,但是即使在280℃的恒温箱中进行热处理,也没有确认到产生膨胀,则评价为“Δ”。如果在280℃的恒温箱中进行热处理,则确认到产生膨胀,则评价为“×”。

[0249] [吸水率]

[0250] 将通过蚀刻从所述评价基板(覆金属箔层压板)除去了铜箔的裸板作为试验片,通过依据IPC-TM-650 2.6.2.1的方法测定了吸水率(%)。

[0251] [介电特性(相对介电常数及介电损耗因数)]

[0252] 将通过蚀刻从所述评价基板(覆金属箔层压板)除去了铜箔的裸板作为试验片,采用谐振腔微扰法测定了在10GHz下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(是德科技株式会社制造的N5230A),测定了在10GHz下的评价基板的相对介电常数和介电损耗因数。

[0253] 上述各评价的结果示于表1~3。

[0254]

表 1

		实施例					比较例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
组成 (质量份)	PPE	改性PPE-1	60	60	—	—	—	60	—	—	100	—
		改性PPE-2	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
		改性PPE-3	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—
		改性PPE-4	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—
		未改性PPE	—	—	—	—	—	—	60	60	—	—
	马来酰亚胺化合物 (A)马来酰亚胺化合物 (A)	无机填充材料	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0
		固化剂	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—
		反应引发剂	—	1	1	1	1	1	1	—	1	1
		反应促进剂	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—
		2E4MZ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
评价	剥离强度(N/mm)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.60	0.35	0.60	0.55	0.55	
	耐热性	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	△	◎	
	吸水率(%)	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	
	介电特性	相对介电常数	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.6	3.7	3.7	3.5	3.3
		介电损耗因数	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0037	0.0045	0.0070	0.0070	0.0040	0.0030

[0255]

表 2

			实施例									
			6	7	8	9	10	11	12	13		
组成 (质量份)	PPE	改性PPE-1	99	95	80	70	50	20	10	5		
	马来酰亚胺化合物(A)	马来酰亚胺化合物(A)	1	5	20	30	50	80	90	95		
	无机填充材料	二氧化硅	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0	128.0		
	反应引发剂	PBP	1	1	1	1	1	1	1	1		
评价	剥离强度(N/mm)		0.60	0.70	0.75	0.75	0.75	0.70	0.60	0.57		
	耐热性		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		
	吸水率(%)		○	○	○	○	○	○	○	○		
	介电特性	相对介电常数	3.5	3.5	3.4	3.4	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	
		介电损耗因数	0.0040	0.0039	0.0037	0.0036	0.0034	0.0032	0.0031	0.0030		

[0256]

表 3

			实施例											
			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
组成 (质量份)	PPE	改性PPE-1	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		马来酰亚胺化合物(A)												
		无机填充材料	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		二氧化硅	134.4	140.8	160.0	140.8	140.8	140.8	140.8	140.8	140.8	140.8	140.8	140.8
		环氧化合物	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		马来酰亚胺化合物(B)-2	—	10	25	—	—	—	—	—	—	—	5	—
		马来酰亚胺化合物(B)-3	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—
		马来酰亚胺化合物(B)-4	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	5
		烯丙基化合物	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
		甲基丙烯酸酯化合物	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
		多官能乙烯基化合物	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
		热塑性苯乙烯系 聚合物	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
评价		FTR6125	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	5	5
		PBP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		反应促进剂	0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		2E4MZ												
		剥离强度(N/mm)	0.78	0.80	0.82	0.80	0.75	0.75	0.75	0.70	0.68	0.68	0.75	0.75
		耐热性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		吸水率(%)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		相对介电常数	3.4	3.3	3.2	3.3	3.4	3.4	3.4	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4
		介电特性	介电损耗因数	0.0038	0.0030	0.0032	0.0036	0.0037	0.0037	0.0032	0.0032	0.0032	0.0033	0.0034

[0257] 由表1~3可知:关于含有末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的树脂组合物而言,在使用含有在分子内具有茛满结构的马来酰亚胺化合物(马来酰亚胺化合物(A))并含有无机填充材料的树脂组合物(实施例1~25)的情况下,与不使用这些树脂组合物的情况相比较,得到了剥离强度和耐热性高、吸水率低且相对介电常数和介电损耗因数低的固化物。具体而言,实施例2涉及的树脂组合物与比较例1涉及的树脂组合物(亦即作为马来酰亚胺化合物不含有所述马来酰亚胺化合物(A)而含有在分子内不具有茛满结构的马来酰亚胺化合物(所述马来酰亚胺化合物(B)-1~4,除此以外,与实施例2一样)进行比较,相对

介电常数和介电损耗因数低、剥离强度高且吸水率也低。此外,实施例2涉及的树脂组合物与不使用在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物而使用未改性的PPE的情况(比较例2)相比较,相对介电常数和介电损耗因数低、耐热性及剥离强度高且吸水率也低。此外,当使用未改性的PPE并使用反应促进剂时(比较例3),耐热性较比较例2高。即使这样,实施例2涉及的树脂组合物与比较例3相比较,相对介电常数和介电损耗因数低、剥离强度高且吸水率也低。此外,实施例2涉及的树脂组合物与不含马来酰亚胺化合物的比较例4相比较,耐热性及剥离强度高。此外,实施例2涉及的树脂组合物与不含在末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的比较例5相比较,剥离强度高。根据这些可知:实施例1~25涉及的树脂组合物能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物。

[0258] 此外,相对于所述聚苯醚化合物和所述马来酰亚胺化合物(A)的合计质量100质量份,所述马来酰亚胺化合物(A)的含量为1~90质量份的情况(实施例6~12)与所述马来酰亚胺化合物(A)的含量超过90质量份的情况(实施例13)相比较,剥离强度高。据此可知:在提高与铜箔的密合性的观点上,优选所述马来酰亚胺化合物(A)的含量为1~90质量份。此外,由表3可知:即使还含有固化剂以及热塑性苯乙烯系聚合物,也能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物。

[0259] 本申请以2020年9月11日申请的日本国专利申请特愿2020-153178为基础,其内容包含于本申请中。

[0260] 为了表述本发明,上文中通过实施方式对本发明进行了适当且充分的说明,但应认识到本领域技术人员能够容易地对上述实施方式进行变更和/或改良。因此,本领域技术人员实施的变更实施方式或改良实施方式,只要是没有脱离权利要求书中记载的权利要求的保护范围的水平,则该变更实施方式或该改良实施方式可解释为被包含在该权利要求的保护范围内。

[0261] 产业上的可利用性

[0262] 根据本发明,可以提供能够获得低介电特性、耐热性以及金属箔的密合性优异且吸水率低的固化物的树脂组合物。此外,根据本发明,可以提供使用所述树脂组合物而得到的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板。

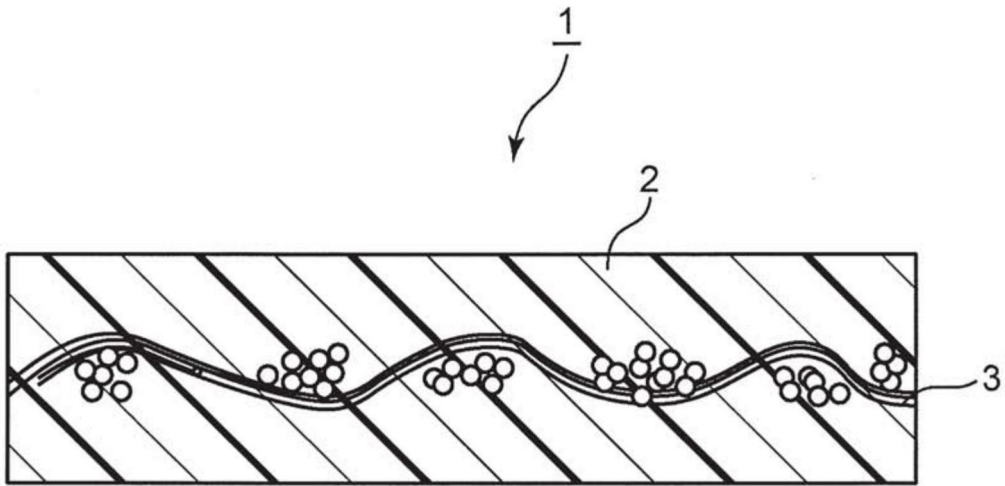


图1

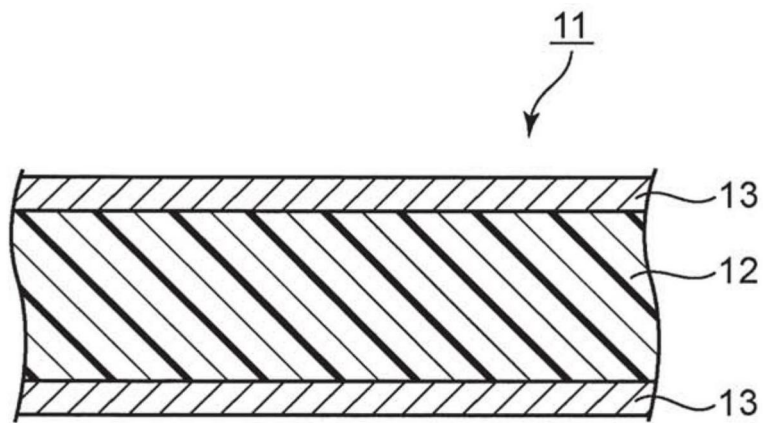


图2

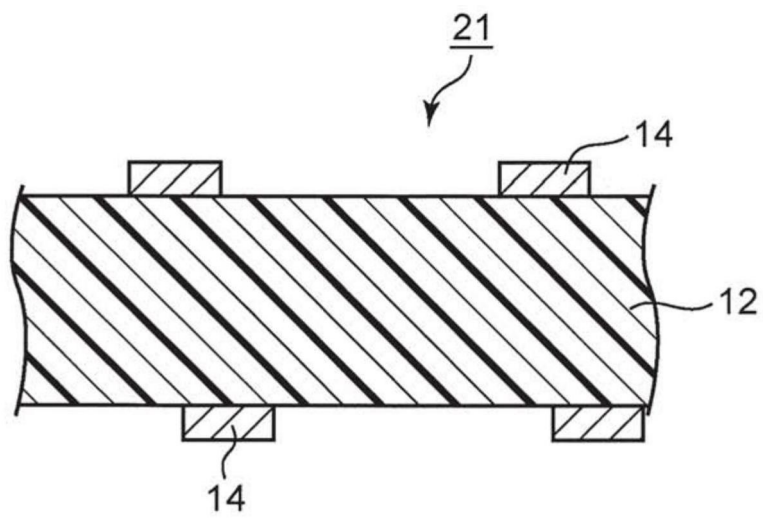


图3

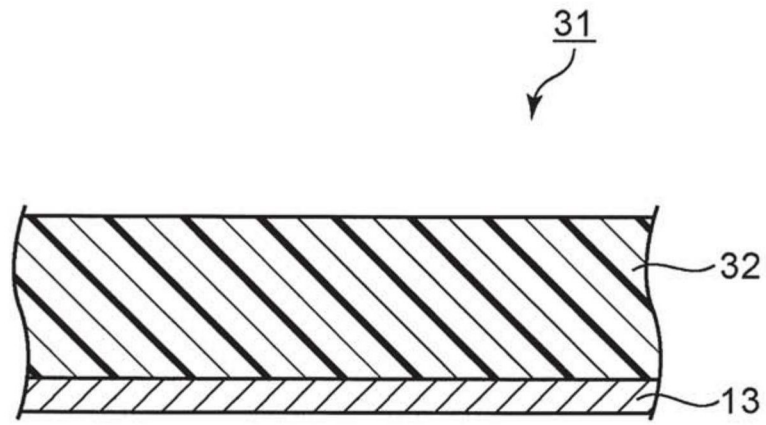


图4

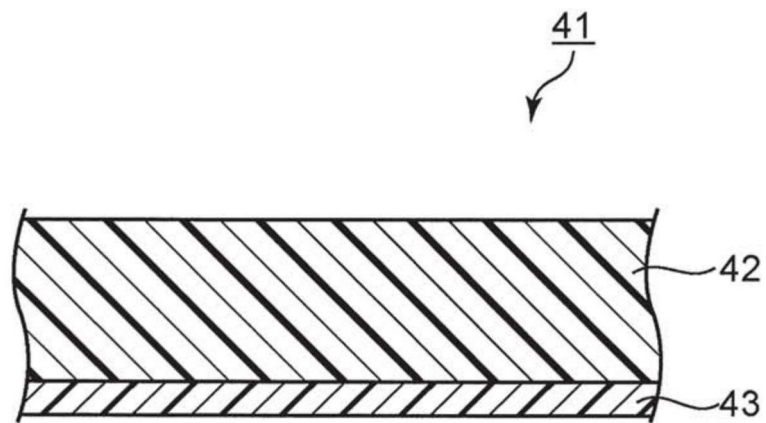


图5