



(19)中華民國智慧財產局

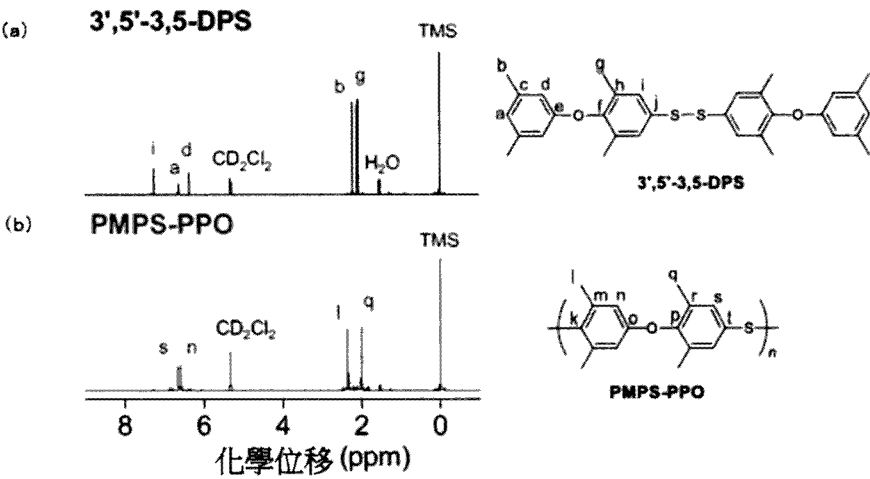
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202446844 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：113108374 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 07 日
(51)Int. Cl. : C08G75/12 (2016.01) C08L81/02 (2006.01)
H05K1/03 (2006.01)
(30)優先權：2023/03/07 日本 2023-034440
(71)申請人：日商大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)
日本
學校法人早稻田大學 (日本) WASEDA UNIVERSITY (JP)
日本
(72)發明人：石川 慎 介 ISHIKAWA, SHINSUKE (JP) ； 井上慶三 INOUE, KEIZO (JP) ； 伊藤大
祐 ITO, DAISUKE (JP) ； 小柳津研一 OYAIZU, KENICHI (JP)
(74)代理人：洪武雄；陳昭誠
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：3 共 54 頁

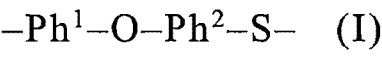
(54)名稱
苯硫醚—苯醚共聚物
(57)摘要

本發明提供一種具有低損耗正切之樹脂。
一種含有式(I)所示構成單元之電路基板用苯硫醚-苯醚共聚物。
-Ph¹-O-Ph²-S- (I)
[式(I)中的 Ph¹ 及 Ph² 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基]
較佳為 Ph¹ 及 Ph² 之至少一者具有 1 個以上取代基。
The present invention provides resin with low dielectric tangent.
The present invention provides phenylenesulfide- phenylene oxide copolymer for wiring boards, which contains a structural unit represented by the formula (I):
-Ph¹-O-Ph²-S- (I)
[In formula (I), Ph¹ and Ph² each independently represent phenylene group which may have substituent]
It is preferable that at least one of Ph¹ and Ph² has one or more substituents.
指定代表圖：



【圖1】

特徵化學式：



【發明摘要】

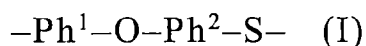
【中文發明名稱】 苯硫醚-苯醚共聚物

【英文發明名稱】 PHENYLENESULFIDE-PHENYLENE OXIDE
COPOLYMER

【中文】

本發明提供一種具有低損耗正切之樹脂。

一種含有式(I)所示構成單元之電路基板用苯硫醚-苯醚共聚物。



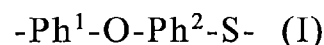
[式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基]

較佳為 Ph^1 及 Ph^2 之至少一者具有 1 個以上取代基。

【英文】

The present invention provides resin with low dielectric tangent.

The present invention provides phenylenesulfide- phenylene oxide copolymer for wiring boards, which contains a structural unit represented by the formula (I):



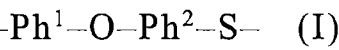
[In formula (I), Ph^1 and Ph^2 each independently represent phenylene group which may have substituent]

It is preferable that at least one of Ph^1 and Ph^2 has one or more substituents.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 苯硫醚-苯醚共聚物

【英文發明名稱】 PHENYLENESULFIDE-PHENYLENE OXIDE
COPOLYMER

【技術領域】

【0001】 本揭示係關於苯硫醚-苯醚共聚物。

【先前技術】

【0002】 近年來的行動通訊系統更為高速、大容量化。隨著如此行動通訊系統的進步而在通訊中使用更高的頻段。例如在已投入實際使用之第五代行動通訊系統中使用比第四代以前之行動通訊系統更高的頻段。

在行動通訊系統的終端中會產生透過印刷電路板的電路的電子訊號衰減，亦即傳輸損耗。傳輸損耗取決於印刷電路板之基板(介電體)的介電特性，一般所使用頻率越高則損耗正切之影響越大，傳輸損耗也越大。

為了實現更高速的行動通訊，要求抑制高頻段的通訊中所使用之印刷電路板中的傳輸損耗。因此要求成為印刷電路板之材料之樹脂或樹脂組成物亦為低傳輸損耗。為了成為低傳輸損耗而要求有低損耗正切之樹脂或樹脂組成物。

【0003】 作為印刷電路板等電路基板用材料以往係廣泛地使用以聚苯醚(PPO)樹脂(例如專利文獻 1 等)或聚苯硫醚(PPS)樹脂(例如專利文獻 2、3 等)為主成分之樹脂組成物。

【0004】

專利文獻 1：日本特開 2005-60635 號公報

專利文獻 2：日本特開 2002-225029 號公報

專利文獻 3：日本特開平 5-98157 號公報

【發明內容】

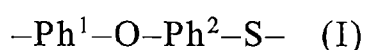
【0005】但是 PPO 樹脂其本身為低阻燃性，因此存在有為了使用作為電路基板用材料而需要與阻燃性材料混合並對樹脂組成物賦予阻燃性之問題。又，無取代型 PPS 樹脂的損耗正切較高，因此在高頻段的通訊用途中有傳輸損耗變高之問題。

本揭示的課題為提供一種具有低損耗正切之樹脂。

【0006】本揭示包括以下態樣。

<第一態樣>

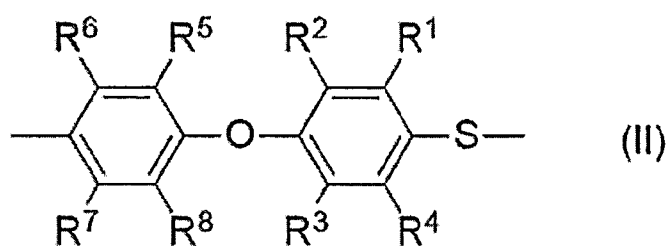
[1] 一種電路基板用苯硫醚-苯醚共聚物，係含有式(I)所示構成單元，



[式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基]。

[2] 如[1]所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 之至少一者具有 1 個以上取代基。

[3] 如[1]或[2]所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，式(I)所示構成單元含有式(II)所示構成單元，



[式(II)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 分別獨立地為 H、烷基、烷氧基、烯基或芳基， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基，及/或 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基]。

[4] 如[3]所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，式(II)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基，以及 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基。

[5] 如[1]至[3]中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，相對於全部構成單元，式(I)所示構成單元的含量為 60 莫耳%以上。

[6] 如[1]至[5]中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，10GHz 的損耗正切未達 0.002。

[7] 如[1]至[6]中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，80GHz 的損耗正切未達 0.002。

[8] 如[1]至[7]中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 為 1.5 以下。

[9] 一種樹脂組成物，係含有如[1]至[8]中任一項所述之苯硫醚-苯醌共聚物。

[10] 一種電路基板，係含有如[1]至[8]中任一項所述之苯硫醚-苯醌共聚物、或如[9]所述之樹脂組成物。

[11] 一種印刷電路板，係含有如[10]所述之電路基板及電子零件。

[12] 一種電路基板材料，係含有如[1]至[8]中任一項所述之苯硫醚-苯醌共聚物、或[9]所述之樹脂組成物。

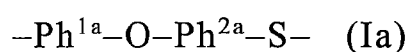
[13] 如[12]所述之電路基板材料，其為清漆、層間絕緣材料、預浸體、金屬箔積層板、或載板。

[14] 一種相容劑，係含有如[1]至[8]中任一項所述之苯硫醚-苯醌共聚物、或如[9]所述之樹脂組成物。

[15] 如[14]所述之相容劑，其係用於含有聚芳硫醚樹脂與聚芳醌樹脂之樹脂組成物。

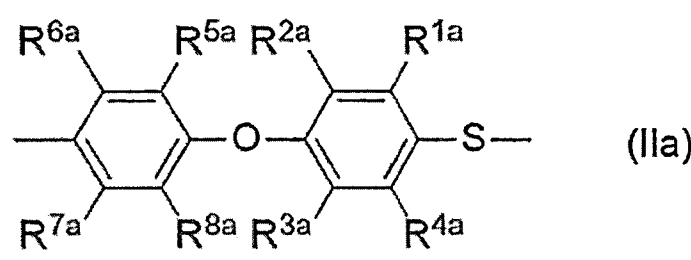
【0007】 <第二態樣>

(10) 一種苯硫醚-苯醌共聚物，係含有式(Ia)所示構成單元，



[式(I)中的 Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別具有 1 個以上取代基]。

(11) 如(10)所述之苯硫醚-苯醌共聚物，其中式(Ia)所示構成單元含有式(IIa)所示構成單元，



[式(IIa)中的 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 分別獨立地為 H、烷基、烷氧基、烯基或芳基， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基，以及 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基]。

(12) 如(11)所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，式(IIa)中的 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{6a} 及 R^{7a} 分別獨立地為烷基、烷氧基、烯基或芳基，或是 R^{1a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及 R^{8a} 分別獨立地為烷基、烷氧基、烯基或芳基。

(13) 如(10)或(11)所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，相對於全部構成單元，式(Ia)所示構成單元的含量為 60 莫耳%以上。

(14) 如(10)至(13)中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 為 1.5 以下。

(15) 一種樹脂組成物，係含有如(10)至(14)中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物。

(16) 一種電路基板，係含有如(10)至(14)中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物、或(15)所述之樹脂組成物。

(17) 一種印刷電路板，係含有如(16)所述之電路基板及電子零件。

(18) 一種電路基板材料，係含有如(10)至(14)中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物、或如(15)所述之樹脂組成物。

(19) 如(18)所述之電路基板材料，其為清漆、層間絕緣材料、預浸體、金屬箔積層板、或載板。

(20) 一種相容劑，係含有如(10)至(14)中任一項所述之苯硫醚-苯醚共聚物、或如(15)所述之樹脂組成物。

(21) 如(20)所述之相容劑，其係用於含有聚芳硫醚樹脂及聚芳醚樹脂之樹脂組成物。

【0008】 根據本揭示可提供一種具有低損耗正切之樹脂。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖 1(a)為合成例 1 所得單體(3',5'-3,5-DPS)之 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 圖表，圖 1(b)為實施例 1 所得 PMPS-PPO-1 之 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 圖表。

圖 2(a)為合成例 1 所得單體(3',5'-3,5-DPS)之 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 圖表，圖 2(b)為實施例 1 所得 PMPS-PPO-1 之 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 圖表。

圖 3 為各頻率中的損耗正切的圖表。

【實施方式】

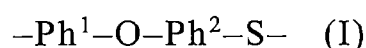
【0010】 以下詳細說明本揭示之一實施型態。本揭示並不限定於以下實施型態，在不阻礙本揭示之效果的範圍內可適當地變更並實施。各實施型態中的各構成及該等的組合等僅為一例，可在不超出本揭示之主旨的範

- 圍內適當地進行構成的追加、省略、取代、及其他變更。本揭示並不限定於實施型態，而是以申請專利範圍而定。本說明書所揭示之各態樣可與本說明書所揭示之其他任意特徵組合。一實施型態所記載特定說明與其他實施型態相同時，有時於其他實施型態中省略其說明。本揭示中數值範圍之「X 至 Y」的表現代表「X 以上 Y 以下」。

【0011】 <第一實施型態>

[電路基板用苯硫醚-苯醚共聚物(P1)]

第一實施型態之苯硫醚-苯醚共聚物(P1)為電路基板用苯硫醚-苯醚共聚物，含有式(I)所示構成單元。



[式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基]

一實施型態中，較佳為 Ph^1 及 Ph^2 之至少一者具有 1 個以上取代基。

【0012】 本說明書中，「苯硫醚-苯醚共聚物」是指一個構成單元中具有苯硫醚構造($-\text{Ph}-\text{S}-$)及苯醚構造($-\text{Ph}-\text{O}-$)之聚合物(Ph 表示伸苯基)。分子中交替具有苯硫醚構造及苯醚構造之聚合物稱為「苯硫醚-苯醚交替共聚物」。「苯硫醚-苯醚共聚物」例如可藉由使具有苯醚骨架之二硫化物單體氧化聚合而獲得。製造方法係如後述。

【0013】 藉由含有式(I)所示構成單元，苯硫醚-苯醚共聚物(P1)可實現低損耗正切。又，式(I)中的至少一個伸苯基具有 1 個以上取代基，藉此可更容易地實現低損耗正切。該等機制現階段雖不明確，但認為是藉由具有苯硫醚構造與苯醚構造，使伸苯基的面角度不為固定，而可抑制緊密堆積，使損耗正切變低，但並不限定於此機制。又，至少一個伸苯基具有 1 個以

上取代基時，伸苯基的扭轉角難以移動，藉此使得分子鏈難以移動，使得損耗正切更容易變低。

【0014】 苯硫醚-苯醚共聚物(P1)的損耗正切較低，故適合使用作為電路基板之材料。又，作為附加特性，苯硫醚-苯醚共聚物(P1)的頻段即使變高損耗正切也不易提高。此時無須對每個頻率變更電路基板材料之設計而通用性較高，因此可有效率且經濟地製造電路基板。

【0015】 (電路基板用)

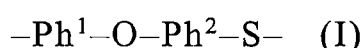
本說明書中，「電路基板用」之「電路基板」包括所有印刷電路板中的半導體晶片等電子零件以外的部分。一般而言，印刷電路板具有於稱為載板的基座搭載有半導體晶片等電子零件之半導體封裝安裝於印刷基板(PCB, Print Circuit Board)之構造，但「電路基板用」之「基板」亦包括載板。

因此，「電路基板用」是指苯硫醚-苯醚共聚物作為電路基板之材料而用於裝設半導體晶片等電子零件並施以電路。

本實施型態之電路基板用苯硫醚-苯醚共聚物(P1)含有式(I)所示構成單元，藉此具有低損耗正切之特性，因此適合使用作為電路基板之材料。各種用途如後述。

【0016】 (苯硫醚-苯醚共聚物(P1))

苯硫醚-苯醚共聚物(P1)含有式(I)所示構成單元。



[式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基]

【0017】本說明書中，「可具有取代基之伸苯基」是指取代或無取代之伸苯基。

一實施型態中，較佳為 Ph^1 及 Ph^2 之至少一者具有 1 個以上取代基。「具有 1 個以上取代基」是指構成伸苯基的 1 個以上氫原子經氫以外的原子或原子團取代。

【0018】式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 兩者皆具有取代基時， Ph^1 及 Ph^2 分別具有之取代基之種類可相同或相異。又， Ph^1 及 Ph^2 中的取代基的數目及取代位置可相同或相異。一實施型態中，較佳為 Ph^1 及 Ph^2 之至少一者(較佳為兩者)具有 1 個以上取代基，更佳為具有 2 個以上取代基，也可具有 3 個或 4 個取代基。

【0019】一實施型態中， Ph^1 可具有 1 個以上取代基，可具有 2 個以上取代基，亦可具有 3 個或 4 個取代基。一實施型態中， Ph^1 可具有 2 個取代基。 Ph^1 具有 2 個以上取代基時，取代基之種類可相同或相異。

【0020】一實施型態中， Ph^2 可具有 1 個以上取代基，可具有 2 個以上取代基，亦可具有 3 個或 4 個取代基。一實施型態中， Ph^2 可具有 2 個取代基。 Ph^2 具有 2 個以上取代基時，取代基之種類可相同或相異。

【0021】一實施型態中，以容易獲得作為附加效果之即使頻率變高損耗正切也不易提高之附加特性之觀點來看，較佳為 Ph^1 及 Ph^2 兩者皆具有 1 個以上取代基，更佳為具有 2 個以上取代基，亦可具有 3 個或 4 個取代基。一實施型態中， Ph^1 及 Ph^2 兩者可具有 1 個或 2 個取代基。

【0022】取代基可舉例如羥基($-\text{OH}$)、羧基、胺基、氰基($-\text{CN}$)、硝基($-\text{NO}_2$)、硫醇基、磺基($-\text{SO}_3\text{H}$)、烷基、烯基、醯基、炔基、烷氧基、芳基、

- 及雜芳基等。其中，以容易實現低損耗正切之觀點來看，取代基較佳為選
- 自烷基、烷氧基、烯基及芳基之 1 種以上。羧基可舉例如 C1 至 10 羧基。
- 胺基可舉例如 -NH_2 、 -NHR^{11} 、或 $\text{-NR}^{12}\text{R}^{13}$ 所示之基(R^{11} 、 R^{12} 、及 R^{13} 分別獨立地表示 C1 至 10 烷基)。
- 硫醇基可舉例如 $\text{-R}^{14}\text{-SH}$ 所示之基(R^{14} 表示 C1 至 10 烷基)。
- 醯基可舉例如 $\text{R}^{20}\text{C(=O)-}$ 所示之基(R^{20} 表示 C1 至 10 烷基)。
- 炔基可舉例如 C2 至 10 炔基(例如乙炔基、炔丙基等)。
- 雜芳基可舉例如呋喃環、苯并呋喃環、二苯并呋喃環、噻吩環、苯并噻吩環等。

【0023】 烷基可舉例如 C1 至 10(較佳為 C1 至 5，更佳為 C1 至 3，例如 C1 或 C2)之直鏈狀、分支狀或環狀之烷基。C1 至 10 之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷基可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二異丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、異己基、正庚基、正辛基、異辛基、正壬基、異壬基、正癸基、異癸基、環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等。

一實施型態中，烷基較佳為甲基、乙基、及/或異丙基。

【0024】 烷氧基可舉例如 C1 至 10(較佳為 C1 至 5，更佳為 C1 至 3，例如 C1 或 C2)之直鏈狀、分支狀或環狀之烷氧基。C1 至 10 之直鏈狀、分支狀、或環狀之烷氧基可舉出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、第二丁氧基、異丁氧基、正戊氧基、異戊氧基、新戊氧基、正己氧基、異己氧基、第二己氧基、第三己氧基、新己氧基、正庚基氧基、正辛基氧基、異辛基氧基、正壬基氧基、異壬基氧基、正癸基氧基、異癸基氧基、環丙氧基、環丁氧基、環戊氧基、環己氧基、環庚基氧基、環辛基氧基、環壬基氧基、環癸基氧基等。

一實施型態中，烷氧基較佳為甲氧基及/或乙氧基。

【0025】 烯基可舉例如 C2 至 10(較佳為 C2 至 5，更佳為 C2 至 3)之直鏈狀、分支狀或環狀之烯基。C2 至 10 之直鏈狀、分支狀、或環狀之烯基可舉例如在碳原子數為 2 以上之烷基的鏈中含有 1 個以上碳-碳雙鍵之取代基，具體而言可舉出乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、1-丁烯基、1,3-丁二烯基、4-戊烯基、3-戊烯基、2-戊烯基、1-戊烯基、1,3-戊二烯基、2,4-戊二烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1-甲基-1-丁烯基、5-己烯基、4-己烯基、2-己烯基、1-己烯基、1-甲基-1-己烯基、2-甲基-2-己烯基、3-甲基-1,3-己二烯基、1-庚烯基、2-辛烯基、3-壬烯基、4-癸烯基、環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基、環庚烯基、環辛烯基、環壬烯基、環癸烯基等。

一實施型態中，烯基較佳為乙烯基、及/或烯丙基。

【0026】 芳基可舉例如 C6 至 12 之芳基，具體而言可舉出苯基、萘基。
一實施型態中，芳基較佳為苯基。

【0027】 若考慮苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之合成容易性，則式(I)中 Ph¹ 及 Ph² 之至少一者可具有之 1 個以上取代基較佳為選自烷基及烯基，較佳係選自 C1 至 10 烷基及 C2 至 10 之烯基，更佳係選自 C1 至 4 之直鏈狀烷基及 C2 至 5 之直鏈狀烯基，又更佳係含有乙基、甲基、乙烯基及/或烯丙基，特佳為含有甲基。

【0028】 Ph¹ 中的取代基位置可為 2 位、3 位、5 位或 6 位之任一者。
具有 2 個取代基時，Ph¹ 中的取代基位置可為 2,3 位(或 5,6 位)，可為 2,5

- 位(或 3,6 位)，可為 2,6 位，亦可為 3,5 位。具有 3 個取代基時， Ph^1 中的
- 取代基位置可為 2,3,5 位(或 3,5,6 位)、2,3,6 位(或 2,5,6 位)之任一者。

【0029】 Ph^2 中的取代基位置可為 2 位、3 位、5 位或 6 位之任一者。具有 2 個取代基時， Ph^2 中的取代基位置可為 2,3 位(或 5,6 位)，可為 2,5 位(或 3,6 位)，可為 2,6 位，亦可為 3,5 位。具有 3 個取代基時， Ph^2 中的取代基位置可為 2,3,5 位(或 3,5,6 位)、2,3,6 位(或 2,5,6 位)之任一者。

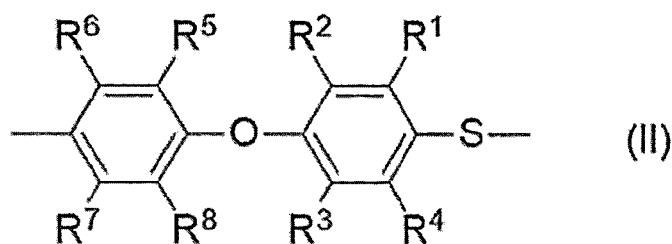
【0030】 一實施型態中，於 Ph^1 及 Ph^2 之任一者具有 2 個取代基時，可於 Ph^1 之 3,5 位具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基的 2 個，或可於 Ph^2 之 3,5 位具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基的 2 個。

【0031】 如上述， Ph^1 及 Ph^2 兩者皆具有取代基時，取代位置可相同或相異。 Ph^1 及 Ph^2 分別合計含有 2 個以上取代基時，其取代位置之組合並無限定。

【0032】 一實施型態中， Ph^1 及 Ph^2 兩者皆具有 2 個取代基時，皆可為 3,5 位。一實施型態中， Ph^1 及 Ph^2 兩者皆具有 2 個取代基時，皆可於 3,5 位具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基的 2 個。

【0033】 一實施型態中， Ph^1 及 Ph^2 兩者皆具有 2 個取代基時，可為任一者(例如 Ph^1)中的取代位置為 3,5 位，另一者(例如 Ph^2)中的取代位置為 2,6 位。一實施型態中， Ph^1 及 Ph^2 兩者皆具有 2 個取代基時，可為一者(例如 Ph^1)於 3,5 位具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基的 2 個，且另一者(例如 Ph^2)於 2,6 位具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基的 2 個。

【0034】 一實施型態中，式(I)所示構成單元較佳為含有式(II)所示構成單元。



[式(II)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 分別獨立地為 H、烷基、烷氧基、烯基或芳基， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基、或芳基，及/或 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基]。

【0035】 式(II)中的烷基、烷氧基、烯基及芳基之例及其較佳例可舉出與式(I)之說明所例示的烷基、烷氧基、烯基及芳基相同者。

【0036】 若考量苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之合成容易性來看，式(II)中的烷基、烷氧基、烯基或芳基較佳為含有烷基及/或烯基，更佳為選自 C1 至 10 烷基及 C2 至 10 之烯基，又更佳為含有 C1 至 4 之直鏈狀烷基及/或 C2 至 5 之直鏈狀烯基，再更佳為含有乙基、甲基、乙烯基或烯丙基，特佳為含有甲基。

【0037】 式(II)中的烷基、烷氧基、烯基或芳基的取代位置並無限定，可為 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 1 個以上(較佳為 2 個以上，例如 2 個、3 個或 4 個)，及/或 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 1 個以上(較佳為 2 個以上，例如 2 個、3 個或 4 個)。

【0038】 一實施型態中，以容易獲得即使頻率變高損耗正切也不易提高之附加特性之觀點來看，較佳為 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 1 個以上(較

佳為 2 個以上，例如 2 個、3 個或 4 個)為烷基、烷氧基、烯基或芳基，以及 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 1 個以上(較佳為 2 個以上，例如 2 個、3 個或 4 個)為烷基、烷氧基、烯基或芳基。

一實施型態中， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 2 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基，且 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 2 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基。

【0039】一實施型態中，烷基、烷氧基、烯基或芳基之取代位置可為 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、及/或 R^4 ，亦可為 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 R^5 、 R^6 、 R^7 、及/或 R^8 。

【0040】 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 2 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，其取代位置之組合並無限定。例如 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 2 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，取代位置可為 R^1 與 R^2 、 R^1 與 R^3 、 R^1 與 R^4 、 R^2 與 R^3 、 R^2 與 R^4 、 R^3 與 R^4 之任一組合。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 3 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，取代位置可為 R^1 與 R^2 與 R^3 、 R^1 與 R^2 與 R^4 、 R^1 與 R^3 與 R^4 、及 R^2 與 R^3 與 R^4 之任一組合。

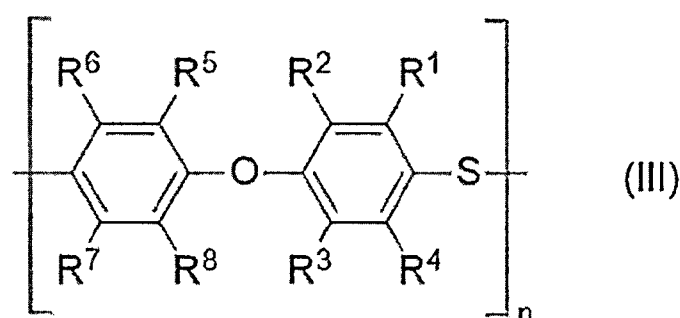
R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 2 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，其取代位置之組合並無限定。例如 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 2 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，取代位置可為 R^5 與 R^6 、 R^5 與 R^7 、 R^5 與 R^8 、 R^6 與 R^7 、 R^6 與 R^8 、 R^7 與 R^8 之任一組合。 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 3 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，取代位置可為 R^5 與 R^6 與 R^7 、 R^5 與 R^6 與 R^8 、 R^5 與 R^7 與 R^8 、及 R^6 與 R^7 與 R^8 之任一組合。

【0041】一實施型態中， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 為 H， R^6 及 R^7 分別獨立可為烷基、烷氧基、烯基或芳基，可為 C1 至 10 烷基或 C2 至 10 烯基，可

為 C1 至 4 之直鏈狀烷基或 C2 至 5 之直鏈狀烯基，可為乙基、甲基、乙烯基、或烯丙基，亦可為甲基。

【0042】一實施型態中，以容易獲得即使頻率變高損耗正切亦不易提高之附加特性之觀點來看， R^2 與 R^3 及 R^6 與 R^7 、或 R^1 與 R^4 及 R^6 與 R^7 分別獨立地較佳為烷基、烷氧基、烯基或芳基，更佳為 C1 至 10 烷基或 C2 至 10 烯基，又更佳為 C1 至 4 之直鏈狀烷基或 C2 至 5 之直鏈狀烯基，再更佳為乙基、甲基、乙烯基、或烯丙基，特佳為甲基。

【0043】一實施型態中，式(I)所示構成單元較佳為含有式(III)所示構成單元。

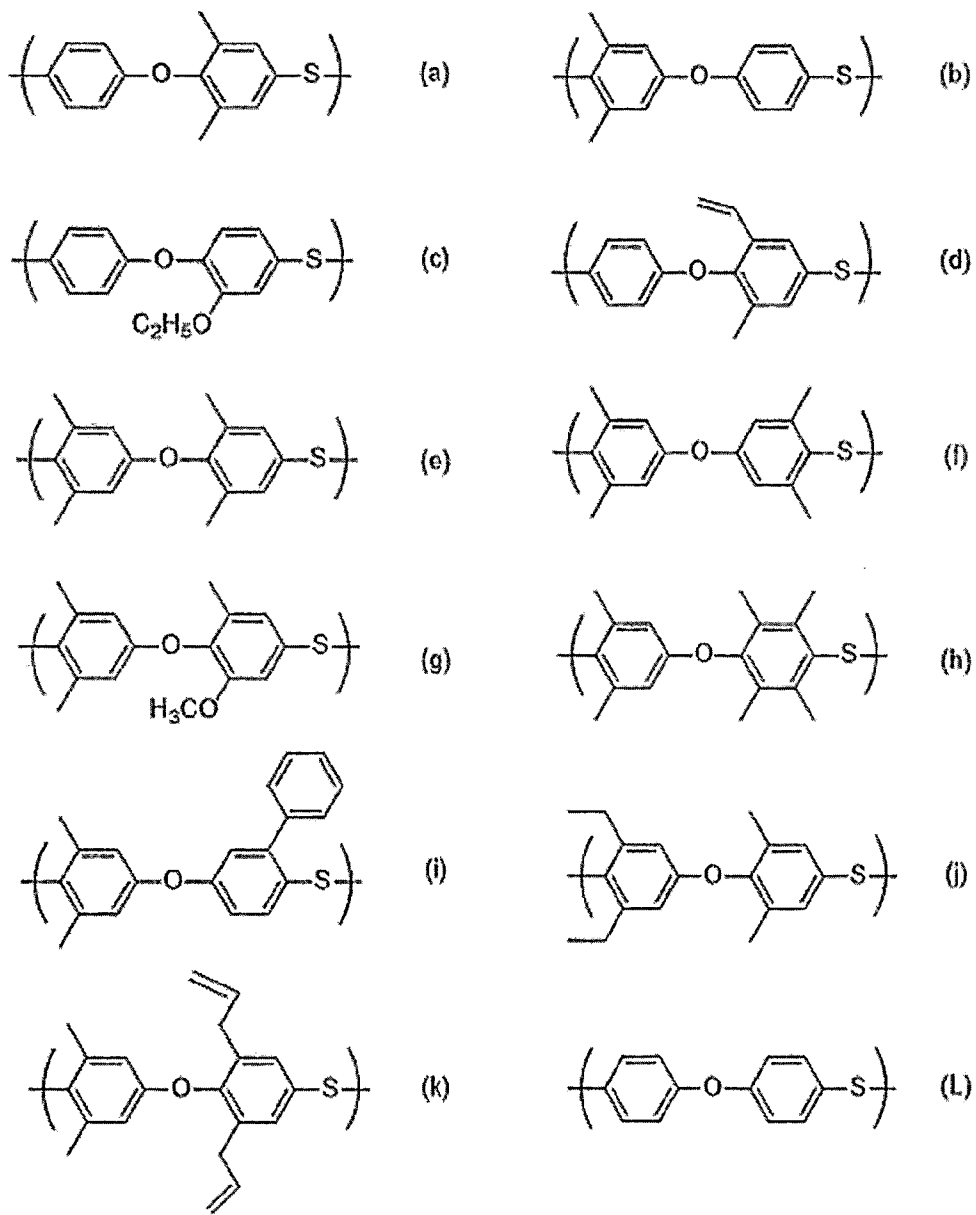


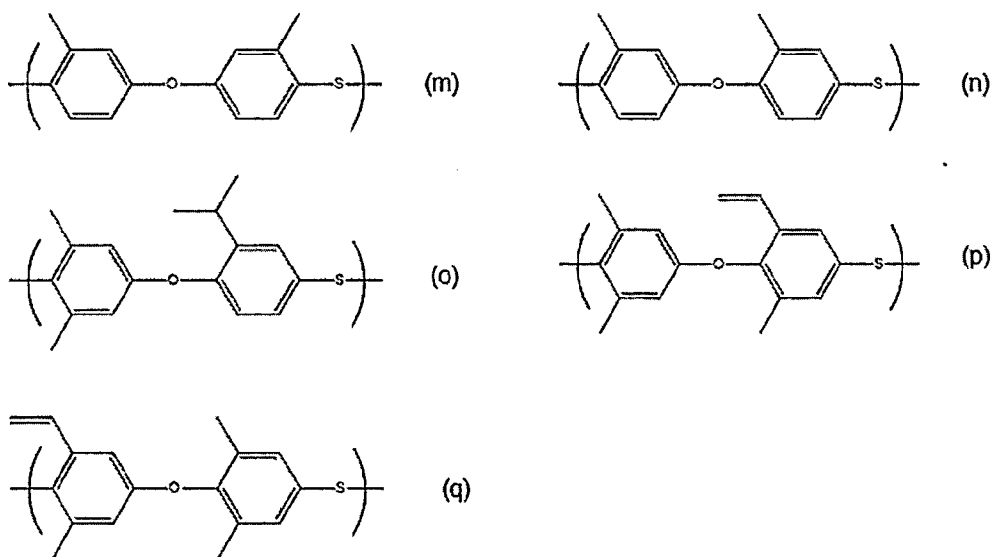
[式(III)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 與式(II)所說明者相同， n 為 4 以上之數]

n 較佳為 4 至 100，更佳為 4.5 至 50。含有式(III)所示構成單元之苯硫醚-苯醚共聚物(P1)為分子中交替具有苯硫醚構造及苯醚構造之苯硫醚-苯醚交替共聚物。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 的相關說明與式(II)的相關說明相同。

【0044】 一實施型態中，作為式(I)所示構成單元之一例可舉出以下構成單元，但並不限定於該等。





【0045】一實施型態中，式(I)所示構成單元可含有選自式(a)至(q)之 1 種以上構成單元，可含有選自式(a)至(d)之 1 種以上構成單元，可含有選自式(e)至(k)之 1 種以上構成單元，亦可含有選自式(m)至(q)之 1 種以上構成單元。一實施型態中，式(I)所示構成單元可含有式(a)及/或式(b)所示構成單元，亦可含有式(e)及/或式(f)所示構成單元。

【0046】一實施型態中，電路基板用之苯硫醚-苯醚共聚物(P1)可僅由式(I)所示構成單元所構成，亦可含有式(I)所示構成單元以外之構成單元。

【0047】式(I)所示構成單元可為 1 種構成單元，在式(I)所示範圍內可為 2 種以上構成單元，在式(I)所示構成單元中包含式(I)之說明所例示的取代基的組合相異之 2 種以上構成單元。

【0048】式(I)所示構成單元以外之構成單元可含有以下的 1 種或複數種：具有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)以外之苯硫醚構造及苯醚構造且具有 1 個以上取代基之構成單元；具有苯硫醚構造及苯醚構造且不具有取代基之構成單元；僅具有取代型或無取代型之苯硫醚構造之構成單元；僅具有取代

- 型或無取代型之苯醚構造之構成單元；及/或不具有苯硫醚構造及苯醚構造
- 之構成單元。

【0049】一實施型態中，相對於全部構成單元，式(I)所示構成單元的含量較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 80 莫耳%以上，又更佳為 90 莫耳%以上佳。相對於全部構成單元，式(I)所示構成單元的含量為 60 莫耳%以上，藉此可使損耗正切更容易變低。

【0050】(損耗正切)

本實施型態之苯硫醚-苯醚共聚物(P1)的損耗正切較低，故適合用於製造電路基板。損耗正切越低則越容易抑制傳輸損耗。

一實施型態中，苯硫醚-苯醚共聚物(P1)的成型品之 10GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.0018，又更佳係未達 0.0017。

一實施型態中，苯硫醚-苯醚共聚物(P1)的成型品之 40GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.0018，又更佳係未達 0.0017。

一實施型態中，苯硫醚-苯醚共聚物(P1)的成型品之 60GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.0018。

一實施型態中，苯硫醚-苯醚共聚物(P1)的成型品之 80GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.0019。

【0051】苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之損耗正切越低，則將苯硫醚-苯醚共聚物(P1)或含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之樹脂組成物使用作為電路基板之材料時越容易抑制傳輸損耗。

【0052】一般電路基板用樹脂係有頻率越高則損耗正切變高之傾向，但本實施型態之苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之附加特性係即使頻率變高損耗正切亦不易提高。

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P1)的成型品之 80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 較佳為 1.5 以下，更佳為 1.3 以下，又更佳為 1.2 以下，特佳為 1.1 以下。

成型品之 80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 為 1.5 以下之成型品即使頻率變高損耗正切亦不易提高，頻率依存性較低。因此，無須針對每個頻率變更電路基板材料之設計，通用性較高。其結果可更有效地且更經濟地製造電路基板。

【0053】損耗正切之調整方法可舉出調整苯硫醚-苯醌共聚物(P1)中式(I)所示構成單元的含量、或是調整式(I)所示構成單元中取代基的有無、取代基的數量之方法。藉由該等方法之任一者或組合而可將損耗正切調整為更低，可將 10GHz、40GHz、60GHz、及 80GHz 的損耗正切分別調整為未達 0.002。又，可使 80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 成為 1.5 以下。例如苯硫醚-苯醌共聚物(P1)中式(I)所示構成單元的含量越多，則損耗正切越容易變低。式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 之至少一者(較佳為兩者)具有 1 個以上取代基，藉此使損耗正切更容易變低，又， Ph^1 及 Ph^2 兩者具有 1 個以上取代基，藉此容易將 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 調整為 1.5 以下。

【0054】(介電常數)

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之 10GHz 的介電常數較佳係未達 3.00，更佳係未達 2.90，又更佳係未達 2.80。

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之 40GHz 的介電常數較佳係未達 3.00，更佳係未達 2.90，又更佳係未達 2.80，特佳係未達 2.60。

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之 60GHz 的介電常數較佳係未達 3.00，更佳係未達 2.90，又更佳係未達 2.80，特佳係未達 2.65。

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之 80GHz 的介電常數較佳係未達 3.00，更佳係未達 2.90，又更佳係未達 2.80，特佳係未達 2.65。

【0055】 苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之介電常數越低，則將苯硫醚-苯醌共聚物(P1)或含有苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之樹脂組成物使用作為電路基板之材料時越容易抑制傳輸損耗。

【0056】 介電常數之調整方法可舉出調整苯硫醚-苯醌共聚物(P1)中式(I)所示構成單元的含量、或調整式(I)所示構成單元中取代基的有無、取代基的數量等之方法。藉由該等方法之任一者或組合而可將介電常數調整為更低，可將 10GHz、40GHz、60GHz 及 80GHz 的介電常數調整為未達 3.00。例如苯硫醚-苯醌共聚物(P1)中式(I)所示構成單元的含量越多則介電常數越容易變低。式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 之至少一者(較佳為兩者)具有 1 個以上取代基，藉此可使介電常數更容易變低。

【0057】 (損耗正切及介電常數之測定)

為了測定損耗正切及介電常數，可將厚度調製為 50 至 250 μm 之樹脂或樹脂組成物的膜於 200℃ 至 250℃ 中加熱 120 分鐘，製作測定用樹脂或樹脂組成物之試料片並使用。

損耗正切及介電常數例如可藉由 Keysight Technologies 公司製向量網路分析儀(N5290A)及分離柱狀共振器，在標準環境(23±2℃)、相對濕度 45 至 55%之條件下以 10GHz、40GHz、60GHz 或 80GHz 測定。

【0058】 (玻璃轉移溫度 Tg)

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為超過 120℃，更佳為超過 140℃。玻璃轉移溫度(Tg)超過 120℃，藉此可形成具有高耐熱性之苯硫醚-苯醌共聚物(P1)。玻璃轉移溫度(Tg)之上限例如為 250℃ 以下，可為 200℃ 以下。玻璃轉移溫度可根據 JIS 規格(JIS K 7121：塑膠之轉移溫度測定方法)以示差掃描熱量測定(DSC)從室溫起以 20℃/分鐘之升溫條件測定。

【0059】 (重量平均分子量 Mw)

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之重量平均分子量(Mw)在可獲得本揭示之效果之範圍並無限定，較佳係未達 30,000。苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之重量平均分子量未達 30,000 時，可為 28,000 以下，可為 25,000 以下，亦可為 24,000 以下。

重量平均分子量(Mw)為使用氯仿溶劑藉由 GPC 測定而求之標準聚苯乙烯換算值。

【0060】 [苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之製造方法]

苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之製造方法並無限定，例如可藉由將具有苯醌骨架之二硫化物單體氧化聚合而製造。

作為一具體例係列舉式(I)中 Ph¹ 及 Ph² 分別於 3,5 位具有甲基時之苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之製造方法。

首先準備具有苯醚骨架之二硫化物單體。將 4-溴-2,6-二甲基酚及 5-碘-間二甲苯在銅鐵氧體、碳酸銨、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮(THD)之存在下，於 N-甲基吡咯啉酮(NMP)溶劑中，在惰性氣體(例如氮)環境下於 120 至 150°C 反應 18 至 30 小時，而獲得 5-溴-2-(3,5-二甲基苯氧基)-1,3-二甲基苯與 5-碘-2-(3,5-二甲基苯氧基)-1,3-二甲基苯的混合物。將該混合物在硫酸銅五水合物、氫氧化鉀、1,2-乙二硫醇之存在下，於 DMSO/H₂O 混合溶劑中，在惰性氣體(例如氮)環境下於 80 至 140°C 反應 15 至 25 小時，而獲得 4-(3,5-二甲基苯氧基)-3,5-二甲基苯硫醇。於其中滴入氯仿、及碘的甲醇溶液並攪拌，於室溫(24 至 26°C)反應 30 分鐘至 2 小時後，滴入 10 重量%硫代硫酸鈉水溶液，作為具有苯醚骨架之二硫化物單體而獲得 1,2-雙(4-(3,5-二甲基苯氧基)-3,5-二甲基苯基)二硫化物(以下稱為「3',5'-3,5-DPS」)。

接著藉由於 DDQ、二氯甲烷、及 TFA 的混合物中添加 3',5'-3,5-DPS，於室溫(24 至 26°C)反應 15 至 25 小時使氧化聚合，而可獲得屬於苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之聚(3,5-二甲基-4-(3',5'-二甲基-1',4'-苯氧基)-1-苯硫醚)(以下亦稱為「PMPS-PPO」)。

【0061】[樹脂組成物(C1)]

第一實施型態之樹脂組成物(C1)含有上述電路基板用苯硫醚-苯醚共聚物(P1)。因含有上述苯硫醚-苯醚共聚物(P1)，故可實現低損耗正切，可較佳地使用作為電路基板用樹脂組成物。苯硫醚-苯醚共聚物(P1)係如上述。

【0062】樹脂組成物(C1)可僅由上述電路基板用苯硫醚-苯醌共聚物(P1)所構成，亦可含有其他成分。其他成分可舉出電路基板用苯硫醚-苯醌共聚物以外之其他樹脂、硬化觸媒、阻燃劑、阻燃化加成劑、纖維強化劑、無機或有機填充劑、熱硬化性添加劑、及/或熱塑性添加劑等。

【0063】一實施型態中，樹脂組成物(C1)中，相對於樹脂組成物(C1)之總量，上述苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之含量較佳為 30 質量%以上。如為 30 質量%以上時，可為 40 質量%以上，可為 50 質量%以上，可為 60 質量%以上，可為 70 質量%以上，可為 80 質量%以上，可為 90 質量%以上，亦可為 100 質量%。

樹脂組成物(C1)中苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之含量為 30 質量%以上，藉此可使樹脂組成物(C1)之損耗正切容易變低。又，介電常數容易變低。

【0064】一實施型態中，樹脂組成物(C1)所含樹脂成分中，相對於樹脂成分之總量，上述苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之含量較佳為 50 質量%以上。如為 50 質量%以上時，可為 60 質量%以上，可為 70 質量%以上，可為 80 質量%以上，可為 90 質量%以上，可為 95 質量%以上，可為 98 質量%以上，亦可為 100 質量%。樹脂成分中之苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之含量為 50 質量%以上，藉此樹脂組成物(C1)之損耗正切容易變低。又，介電常數容易變低。

【0065】樹脂組成物(C1)之製造方法並無限定，可藉由一般樹脂組成物之調製所使用之設備及方法進行。一般而言，樹脂組成物(C1)多調製為苯硫醚-苯醌共聚物溶解於有機溶劑之聚合物溶液(樹脂清漆)。為了調製如此樹脂清漆，可將苯硫醚-苯醌共聚物(P1)及其他可溶解於有機溶劑之各成

分添加於有機溶劑並以攪拌機攪拌等而混合。此時可視需要進行加熱。其後適當地添加不溶於有機溶劑之成分(例如無機填充劑等)，使用球磨機、珠磨機、行星混合器、輥磨機等分散至成為特定分散狀態為止，藉此可調製樹脂清漆。有機溶劑之例係與下述「清漆」所說明者相同。

【0066】 [物品(A1)]

第一實施型態之物品(A1)含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)。物品(A1)可用於各種用途，可根據容易具有低損耗正切之特性而較佳地使用作為行動通訊系統之終端中的絕緣體零件。物品(A1)可於要求高速通訊之各種用途使用，例如可搭載於網路機器、終端、伺服器、AI處理機、車載、航空機器、家庭用遊戲機等。

物品(A1)較佳係 10GHz 的損耗正切未達 0.002，更佳係未達 0.0018，又更佳係未達 0.0017。一實施型態中，物品(A1)較佳係 40GHz 的損耗正切未達 0.002，更佳係未達 0.0018，又更佳係未達 0.0017。

一實施型態中，物品(A1)較佳係 60GHz 的損耗正切未達 0.002，更佳係未達 0.0018。

一實施型態中，物品(A1)較佳係 80GHz 的損耗正切未達 0.002，更佳係未達 0.0019。物品(A1)之損耗正切越低，則越容易抑制傳輸損耗。

物品(A1)具有即使頻率變高損耗正切亦不易提高之附加效果。

一實施型態中，物品(A1)的成型品之 80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 較佳為 1.5 以下，更佳為 1.3 以下，又更佳為 1.2 以下，特佳為 1.1 以下。分別的 10GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.001。

物品(A1)可舉出電路基板或電路基板材料等。

【0067】(電路基板)

電路基板含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)。因含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)，故可形成低損耗正切之電路基板。

【0068】電路基板為用以裝設半導體等電子零件並施以電路之基板，且不限定於其構造及/或用途。電路基板在本說明書中包括印刷電路板中的半導體以外的電子零件以外的部分，但電路基板可舉例如印刷電路板之印刷基板(PCB)。印刷基板例如可為以下「層間絕緣材料」所說明之多層印刷基板。印刷基板包括硬式基板、可撓性基板、軟硬結合基板、金屬基底基板等，可於該等印刷基板搭載電子零件並形成印刷電路板。亦即，印刷電路板含有上述電路基板及電子零件。

【0069】印刷電路板在含有上述電路基板及電子零件之範圍內並不限定於其構造及/或用途。例如印刷電路板可為於硬式基板、可撓性基板、軟硬結合基板、金屬基底基板等任一印刷基板搭載電子零件者。

電子零件並無限定，可舉例如半導體晶片、電阻器、電容器等。作為其構造，例如可於電路基板(印刷基板)的單面或兩面搭載電路或電子零件，亦可於多層構造之電路基板之層間搭載電路或電子零件。

作為其用途，例如於硬式基板搭載電子零件之硬式印刷電路板可用於行動通訊系統之終端、基地台、伺服器、路由器、毫米波雷達、探針卡等，於可撓性基板搭載電子零件之可撓性印刷電路板可用於連接纜線、天線、天線纜線等。

【0070】（電路基板材料）

電路基板材料為用以製造電路基板之材料，係含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)。因含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)或樹脂組成物(C1)，故可製造低損耗正切之電路基板。

【0071】一實施型態中，電路基板材料可為清漆、層間絕緣材料、預浸體、金屬箔積層板、或載板。一實施型態中，電路基板材料可為相容劑。

【0072】清漆含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)、以及有機溶劑。清漆可舉例如苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)溶解於有機溶劑之聚合物溶液(樹脂清漆)。該聚合物溶液中只要可於液溫25℃溶解至少一部分聚合物即可，較佳為溶解所有聚合物。

該聚合物溶液所使用之有機溶劑並無限定，所屬技術領域中具有通常知識者可由本技術領域的習知有機溶劑選擇，可舉例如丙酮、乙酸乙酯、環己烷、庚烷、四氫呋喃、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、乙二醇、賽路蘇系、卡必醇系、苯甲醚、N-甲基吡咯啉酮、丙二醇單甲基醚、甲基醚乙酸酯、甲苯、環己酮、甲基乙酮、甲基異丁酮等。有機溶劑可使用選自該等之1種或混合2種以上使用。

聚合物溶液中苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之含量下限只要為可操作且可獲得製品化充分的聚合物溶液之範圍則無限定，例如相對於聚合物溶液100質量%例如可為5質量%以上、7質量%以上、10質量%以上、15質量%以上。另一方面，聚合物溶液中的苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之含量上限，相對於聚合物溶液100質量%，例如可為50質量%以下、45質量%以下、40質量%以下、35質量%以下。

【0073】層間絕緣材料含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)。層間絕緣材料可舉例如印刷電路板等所使用之層間絕緣材料。該層間絕緣材料可使用作為多層印刷電路板之材料。

例如含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)之清漆為層間絕緣材料之一例，將該清漆塗布於其他材料，使溶劑揮發並製作絕緣膜層，而亦可調製多層印刷基板之積層構造。

【0074】預浸體含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)、以及基材。預浸體可舉例如使含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)及有機溶劑之清漆含浸於基材並乾燥而得之預浸體。預浸體所使用之基材並無限定，所屬技術領域中具有通常知識者可由本技術領域中的習知材料選擇，可舉例如天然纖維基材、有機合成纖維基材、無機纖維基材等。

【0075】金屬箔積層板含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)、以及金屬箔。金屬箔積層板可舉例如含有上述預浸體之金屬箔積層板。如此金屬箔積層板係可藉由例如將預浸體重疊複數片，於其單面或兩面重疊金屬箔後加熱加壓壓製成型而獲得。金屬箔可舉例如銅箔、鋁箔、錫箔、金箔、銀箔、鉑箔、鎳箔等，所屬技術領域中具有通常知識者可根據金屬箔積層板所求特性或用途而選擇。

【0076】載板含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)。載板是為了保護 CPU 或記憶體等半導體晶片並安裝於印刷基板(PCB)而與半導體晶片一起使用的基座。例如 FC-BGA(Flip Chip-Ball Grid Array：覆

- 晶-球型陣列)、FC-CSP(Flip Chip-Chip Scale Package：覆晶-晶片級封裝)
- 等中的基板部分。

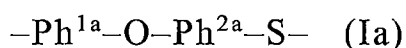
【0077】 相容劑含有苯硫醚-苯醚共聚物(P1)及/或樹脂組成物(C1)。苯硫醚-苯醚共聚物(P1)具有苯硫醚構造及苯醚構造(苯醚構造)，因此例如可較佳地作為在混合聚芳硫醚樹脂與聚芳醚樹脂時所使用之相容劑。

一實施型態中，相容劑可為用於含有聚芳硫醚樹脂及聚芳醚樹脂之樹脂組成物。以容易溶解於溶劑之觀點來看，聚芳硫醚樹脂較佳為具有 1 個以上取代基(例如 C1 至 10 烷基、C1 至 10 烷氧基、C1 至 10 烯基、芳基)之取代型聚芳硫醚樹脂。

【0078】 <第二實施型態>

[苯硫醚-苯醚共聚物(P2)]

第二實施型態之苯硫醚-苯醚共聚物(P2)含有式(Ia)所示構成單元。



[式(Ia)中的 Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別具有 1 個以上取代基]

【0079】 藉由含有式(Ia)所示構成單元，苯硫醚-苯醚共聚物(P2)可更容易地實現低損耗正切。又，作為附加效果，即使頻帶變高損耗正切亦不易變高。此時無須針對每個頻率變更電路基板材料之設計，通用性較高。其機制現階段仍不明確，但認為是藉由具有苯硫醚構造及苯醚構造，使伸苯基的面角度不為固定，而可抑制緊密堆積，使損耗正切變低，但並不限定於此機制。更且，2 個伸苯基分別具有 1 個以上取代基，藉此伸苯基的扭轉角更難以移動，藉此使得分子鏈難以移動，使損耗正切更容易變低。苯

硫醚-苯醚共聚物(P2)之損耗正切較低，故可用於要求高速通訊之各種用途。

【0080】 Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別具有之取代基之種類可相同或相異。又， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 中的取代基的數目及取代位置可相同或相異。

Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別可具有 1 個以上取代基，也可具有 2 個以上取代基，亦可具有 2 個、3 個或 4 個取代基。 Ph^{1a} 具有 2 個以上取代基時，取代基之種類可相同或相異。 Ph^{2a} 具有 2 個以上取代基時，取代基之種類可相同或相異。

Ph^{1a} 所具有取代基之取代位置可為 2 位、3 位、5 位或 6 位之任一者。具有 2 個取代基時， Ph^{1a} 中的取代基位置可為 2,3 位(或 5,6 位)，可為 2,5 位(或 3,6 位)，可為 2,6 位，亦可為 3,5 位。具有 3 個取代基時， Ph^{1a} 中的取代基位置可為 2,3,5 位(或 3,5,6 位)、2,3,6 位(或 2,5,6 位)之任一者。

Ph^{2a} 所具有取代基之取代位置可為 2 位、3 位、5 位或 6 位之任一者。具有 2 個取代基時， Ph^{2a} 中的取代基位置可為 2,3 位(或 5,6 位)，可為 2,5 位(或 3,6 位)，可為 2,6 位，亦可為 3,5 位。具有 3 個取代基時， Ph^{2a} 中的取代基位置可為 2,3,5 位(或 3,5,6 位)、2,3,6 位(或 2,5,6 位)之任一者。

【0081】 Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 所具有取代基之種類及較佳種類可舉例如與構成第一實施型態之苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 可具有之取代基相同者。

【0082】 一實施型態中，以容易具有即使頻率變高損耗正切亦不易提高之附加特性之觀點來看，較佳為 Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 兩者具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基之 1 種以上。

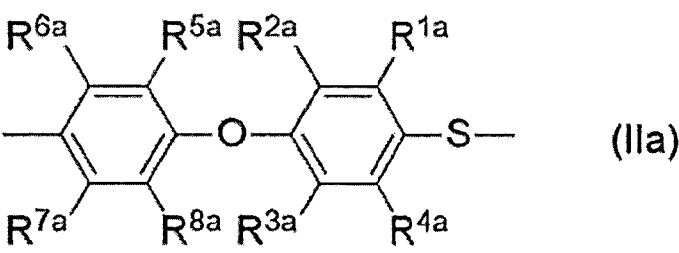
一實施型態中，若考量苯硫醚-苯醚共聚物(P2)之合成容易性，則式(Ia)中 Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 所具有之 1 個以上取代基較佳為選自烷基及烯基，更佳為選自 C1 至 10 烷基及 C2 至 10 之烯基，又更佳為選自 C1 至 4 之直鏈狀烷基及 C2 至 5 之直鏈狀烯基，再更佳為含有乙基、甲基、乙烯基及/或烯丙基，特佳為含有甲基。

【0083】如上述， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 兩者皆具有取代基時，取代位置可相同或相異。 Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別合計含有 2 個以上取代基時，其取代位置之組合並無限定。

【0084】一實施型態中， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 兩者皆具有 2 個取代基時，皆可為 3,5 位。一實施型態中， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 兩者皆具有 2 個取代基時，皆可於 3,5 位具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基的 2 個。

【0085】一實施型態中， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 兩者皆具有 2 個取代基時，任一者(例如 Ph^{1a})中的取代位置可為 3,5 位，另一者(例如 Ph^{2a})中的取代位置可為 2,6 位。一實施型態中， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 兩者皆具有 2 個取代基時，可為一者(例如 Ph^{1a})於 3,5 位具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基的 2 個，且另一者(例如 Ph^{2a})於 2,6 位具有選自烷基、烷氧基、烯基及芳基的 2 個。

【0086】一實施型態中，式(Ia)所示構成單元較佳為含有式(IIa)所示構成單元。



[式(IIa)中的 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 分別獨立地為 H、烷基、烷氧基、烯基或芳基， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基，以及 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基]

藉由具有式(IIa)所示之構成單元，即容易具有即使頻率變高損耗正切亦不易提高之附加特性。

【0087】 式(IIa)中的烷基、烷氧基、烯基及芳基之例及其較佳例可舉出與構成第一實施型態中的苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之式(I)之說明所例示之烷基、烷氧基、烯基及芳基相同者。

【0088】 若考量苯硫醚-苯醚共聚物(P2)之合成容易性，式(IIa)中的烷基、烷氧基、烯基或芳基較佳為含有烷基及/或烯基，更佳為選自 C1 至 10 烷基及 C2 至 10 之烯基，又更佳為含有 C1 至 4 之直鏈狀烷基及/或 C2 至 5 之直鏈狀烯基，再更佳為含有乙基、甲基、乙烯基及/或烯丙基，特佳為含有甲基。

【0089】 式(IIa)中的烷基、烷氧基、烯基或芳基的取代位置並無限定，如為 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 1 個以上(較佳為 2 個以上，例如 2 個、3 個或 4 個)、及 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 1 個以上(較佳為 2 個以上，例如 2 個、3 個或 4 個)即可。

一實施型態中， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 2 個可為烷基、烷氧基、烯基或芳基，且 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 2 個可為烷基、烷氧基、烯基或芳基。

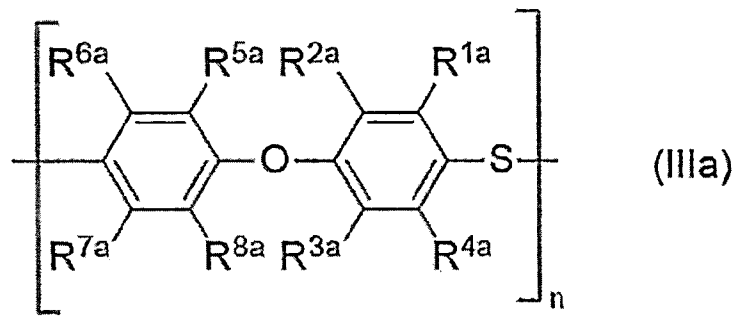
【0090】一實施型態中，烷基、烷氧基、烯基或芳基之取代位置可為 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及/或 R^{4a} ，亦可為 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及/或 R^{8a} 。

【0091】 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 2 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，其取代位置之組合並無限定。例如 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 2 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，取代位置可為 R^{1a} 與 R^{2a} 、 R^{1a} 與 R^{3a} 、 R^{1a} 與 R^{4a} 、 R^{2a} 與 R^{3a} 、 R^{2a} 與 R^{4a} 、 R^{3a} 與 R^{4a} 之任一組合。 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 3 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，取代位置可為 R^{1a} 與 R^{2a} 與 R^{3a} 、 R^{1a} 與 R^{2a} 與 R^{4a} 、 R^{1a} 與 R^{3a} 與 R^{4a} 、及 R^{2a} 與 R^{3a} 與 R^{4a} 之任一組合。

R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 2 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，其取代位置之組合並無限定。例如 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 2 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，取代位置可為 R^{5a} 與 R^{6a} 、 R^{5a} 與 R^{7a} 、 R^{5a} 與 R^{8a} 、 R^{6a} 與 R^{7a} 、 R^{6a} 與 R^{8a} 、 R^{7a} 與 R^{8a} 之任一組合。 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 3 個為烷基、烷氧基、烯基或芳基時，取代位置可為 R^{5a} 與 R^{6a} 與 R^{7a} 、 R^{5a} 與 R^{6a} 與 R^{8a} 、 R^{5a} 與 R^{7a} 與 R^{8a} 、及 R^{6a} 與 R^{7a} 與 R^{8a} 之任一組合。

【0092】一實施型態中，較佳為 R^{2a} 與 R^{3a} 及 R^{6a} 與 R^{7a} 、或 R^{1a} 與 R^{4a} 及 R^{6a} 與 R^{7a} 分別獨立地為烷基、烷氧基、烯基或芳基，更佳為 C1 至 10 烷基或 C2 至 10 烯基，又更佳為 C1 至 4 之直鏈狀烷基或 C2 至 5 之直鏈狀烯基，再更佳為乙基、甲基、乙烯基、或烯丙基，特佳為甲基。

【0093】一實施型態中，式(Ia)所示構成單元較佳為含有式(IIIa)所示構成單元。

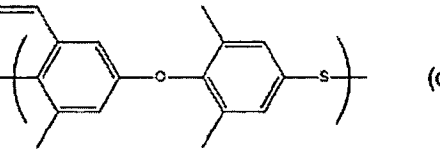
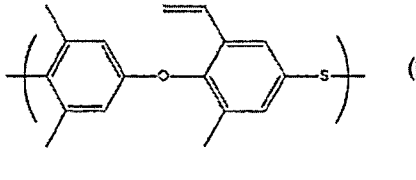
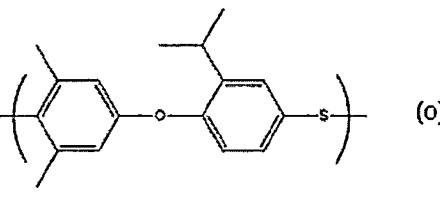
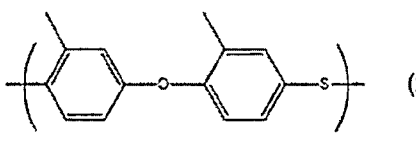
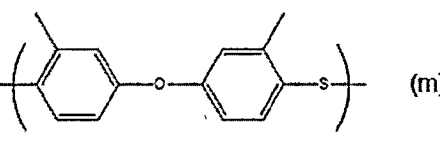
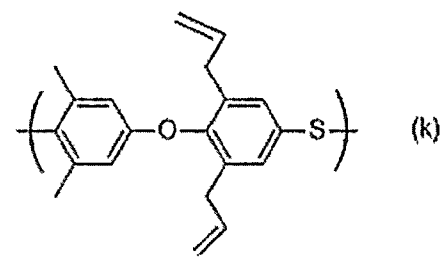
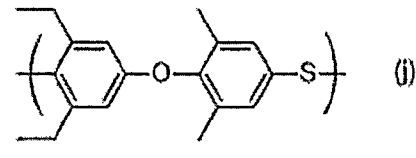
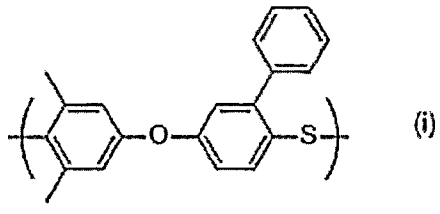
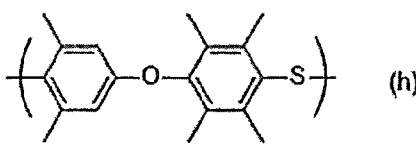
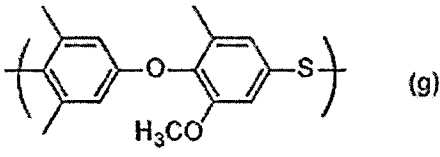
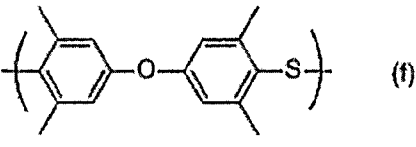
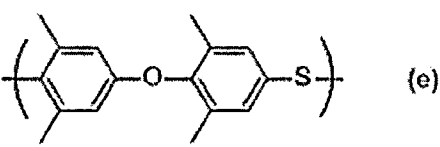


[式(IIIa)中的 R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{5a}、R^{6a}、R^{7a}、及 R^{8a} 與式(IIa)所說明者相同，n 為 4 以上之數]

n 較佳為 4 至 100，更佳為 4.5 至 50。含有式(IIIa)所示構成單元之苯硫醚-苯醚共聚物(P2)為分子中交替具有苯硫醚構造及苯醚構造之苯硫醚-苯醚交替共聚物。

R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}、R^{4a}、R^{5a}、R^{6a}、R^{7a}、及 R^{8a} 的相關說明與式(IIa)的相關說明相同。

【0094】一實施型態中，作為式(Ia)所示構成單元的一例可舉出以下構成單元，但並不限定於該等。



【0095】 一實施型態中，式(Ia)所示構成單元可含有選自式(e)至(k)、及式(m)至(q)之 1 種以上構成單元。一實施型態中，可含有式(Ia)所示構成單元為式(e)及/或式(f)所示構成單元。

【0096】一實施型態中，苯硫醚-苯醚共聚物(P2)可僅由式(Ia)所示構成單元所構成，亦可含有式(Ia)所示構成單元以外之構成單元。

【0097】式(Ia)所示構成單元可為 1 種構成單元，在式(Ia)所示範圍內亦可為 2 種以上構成單元，在式(Ia)所示構成單元中包含式(Ia)之說明所例示的取代基的組合相異之 2 種以上構成單元。

【0098】式(Ia)所示構成單元以外之構成單元可含有以下的 1 種或複數種：具有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)以外之苯硫醚構造及苯醚構造且具有 1 個以上取代基之構成單元；具有苯硫醚構造及苯醚構造且不具有取代基之構成單元；僅具有取代型或無取代型之苯硫醚構造之構成單元；僅具有取代型或無取代型之苯醚構造之構成單元；及/或不具有苯硫醚構造及苯醚構造之構成單元。

【0099】一實施型態中，相對於全部構成單元，式(Ia)所示構成單元的含量較佳為 60 莫耳%以上，更佳為 80 莫耳%以上，又更佳為 90 莫耳%以上。相對於全部構成單元，式(Ia)所示構成單元的含量為 60 莫耳%以上，藉此損耗正切更容易變低。

【0100】(損耗正切)

本實施型態之苯硫醚-苯醚共聚物(P2)的損耗正切較低，故適合用於製造電路基板。損耗正切越低則越容易抑制傳輸損耗。

一實施型態中，苯硫醚-苯醚共聚物(P2)的成型品之 10GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.0018，又更佳係未達 0.0017。

一實施型態中，苯硫醚-苯醚共聚物(P2)的成型品之 40GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.0018，又更佳係未達 0.0017。

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P2)的成型品之 60GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.0018。

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P2)的成型品之 80GHz 的損耗正切較佳係未達 0.002，更佳係未達 0.0019。

【0101】 苯硫醚-苯醌共聚物(P2)之損耗正切越低，則將苯硫醚-苯醌共聚物(P2)或含有苯硫醚-苯醌共聚物(P2)之樹脂組成物使用作為電路基板之材料時越容易抑制傳輸損耗。

【0102】 一般電路基板用樹脂係有頻率越高則損耗正切變高之傾向，但本實施型態之苯硫醚-苯醌共聚物(P2)之附加特性係即使頻率變高損耗正切亦不易提高。

一實施型態中，苯硫醚-苯醌共聚物(P2)的成型品之 80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 較佳為 1.5 以下，更佳為 1.3 以下，又更佳為 1.2 以下，特佳為 1.1 以下。

成型品之 80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 為 1.5 以下之成型品即使頻率變高損耗正切亦不易提高，頻率依存性較低。因此，無須針對每個頻率變更電路基板材料之設計，通用性較高。其結果可有效地且經濟地製造電路基板。

【0103】 損耗正切之調整方法可舉例如與苯硫醚-苯醌共聚物(P1)中記載內容相同之方法。

【0104】 苯硫醚-苯醌共聚物(P2)之介電常數、玻璃轉移溫度、及重量平均分子量(Mw)之範圍、調整方法及測定方法與第一實施型態中的苯硫醚-苯醌共聚物(P1)之記載相同。

苯硫醚-苯醚共聚物(P2)之製造方法可舉例如第一實施型態中的苯硫醚-苯醚共聚物(P1)所記載之方法。

【0105】 [樹脂組成物(C2)]

第二實施型態之樹脂組成物(C2)含有上述苯硫醚-苯醚共聚物(P2)。因含有上述苯硫醚-苯醚共聚物(P2)，故可實現低損耗正切。又，作為附加特性，即使頻帶變高損耗正切亦不易提高。對於苯硫醚-苯醚共聚物(P2)係如上述。

樹脂組成物(C2)可僅由苯硫醚-苯醚共聚物(P2)所構成，亦可含有其他成分。其他成分可舉例如與第一實施型態中的樹脂組成物(C1)可含有之其他成分相同之成分。

樹脂組成物(C2)中苯硫醚-苯醚共聚物(P2)之含量、及樹脂組成物(C2)所含樹脂成分中苯硫醚-苯醚共聚物(P2)之含量係可舉例如與樹脂組成物(C1)中苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之含量、及樹脂組成物(C1)所含樹脂成分中苯硫醚-苯醚共聚物(P1)之含量相同的範圍。

樹脂組成物(C2)之製造方法可舉例如與第一實施型態中的樹脂組成物(C1)之製造方法相同之方法。

【0106】 [物品(A2)]

第二實施型態之物品(A2)含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)。物品(A2)可用於各種用途，可根據容易具有低損耗正切之特性而較佳地使用作為行動通訊系統之終端中的絕緣體零件。尤其可於要求高速通訊之各種用途使用，例如可搭載於網路機器、終端、伺服器、AI處理機、車載、航空機器、家庭用遊戲機等。

【0107】 物品(A2)之損耗正切及介電常數之範圍、調整方法及測定方法與第一實施型態中的物品(A1)所記載內容相同。

【0108】 物品(A2)可舉出電路基板、電路基板材料、相容劑等。

電路基板含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)。

【0109】 電路基板材料含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)。一實施型態中，電路基板材料可為清漆、層間絕緣材料、預浸體、金屬箔積層板、或載板。

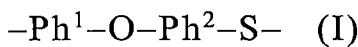
【0110】 清漆含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)、以及有機溶劑。層間絕緣材料含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)。預浸體含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)、以及基材。金屬箔積層板含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)、以及金屬箔。載板含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)。

第一實施型態中的電路基板、及各種電路基板材料的其他記載亦可援用於此。

【0111】 相容劑含有苯硫醚-苯醚共聚物(P2)及/或樹脂組成物(C2)。一實施型態中，相容劑可為用於含有聚芳硫醚樹脂及聚芳醚樹脂之樹脂組成物。以容易溶解於溶劑之觀點來看，聚芳硫醚樹脂較佳為具有 1 個以上取代基(例如 C1 至 10 烷基、C1 至 10 烷氧基、C1 至 10 烯基、芳基)之取代型聚芳硫醚樹脂。第一實施型態中的相容劑的其他記載亦可援用於此。

【0112】 <其他實施型態>
(使用)

一實施型態中，提供含有式(I)所示構成單元之苯硫醚-苯醚共聚物其用以製造電路基板的用途。



[式(I)中的 Ph¹ 及 Ph² 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基]

對於 P 式(I)的說明如第一實施型態中所記載。

【0113】 (電路基板之製造方法)

一實施型態中，提供一種電路基板之製造方法，係包括將含有式(I)所示構成單元之苯硫醚-苯醚共聚物成型者。



[式(I)中的 Ph¹ 及 Ph² 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基]

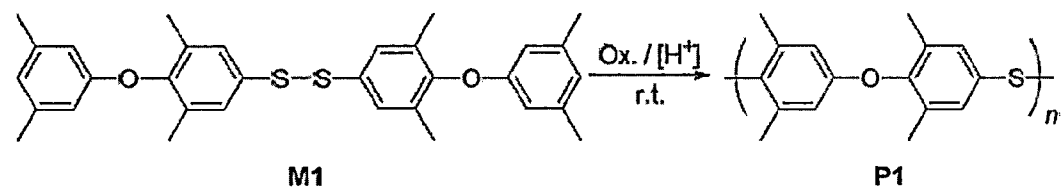
成型方法並無限定，可舉例如藉由習知機器及方法的熱壓或熱壓接等。式(I)的說明如第一實施型態中所記載。

(實施例)

【0114】 以下呈示實施例進一步具體說明本揭示，但本揭示之闡釋並不限定於該等實施例。

【0115】 藉由各種芳香族二硫化物的氧化聚合而獲得對應的聚(苯硫醚)衍生物。本案發明人將具有苯醚骨架之二硫化物單體 M1 進行氧化聚合，而成功新穎地合成二甲基取代 PPS 與聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)(PPO)的共聚物 P1(參照流程圖)。

流程圖：

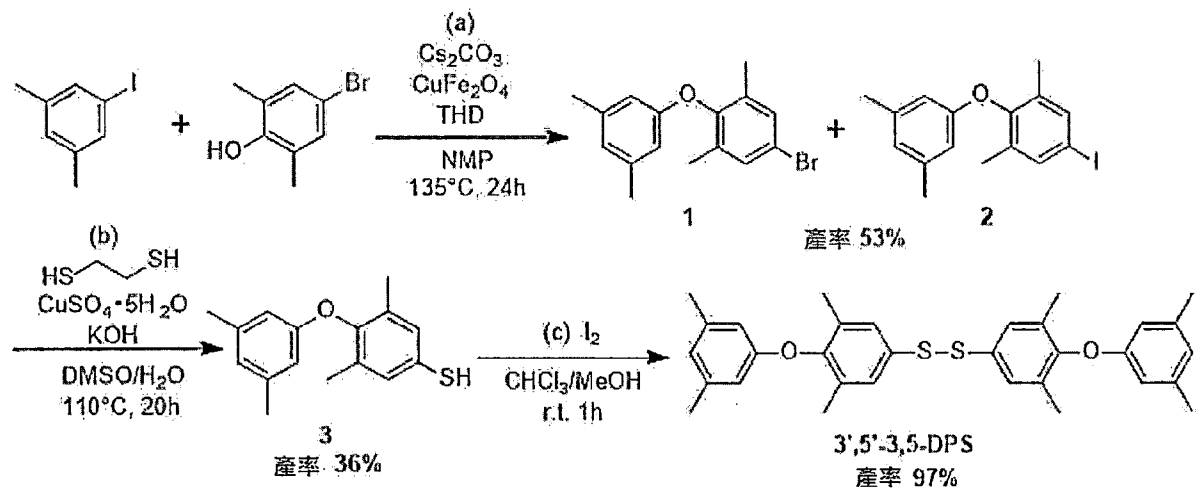


P1 係作為高分子量體(例如 Mw 為 2.3×10^4)而獲得，其為非晶性且可溶於通用有機溶劑，且呈示高耐熱性(例如玻璃轉移溫度 $T_g > 120^\circ\text{C}$)。又，顯示與 PPO 同程度之低介電常數。以下呈示實施例。

【0116】 [合成例 1](單體之合成)

製作用以製作苯硫醚-苯醚共聚物之單體。以下呈示反應流程圖。

[流程圖 1]：



流程圖 1

【0117】 根據流程圖 1(a)，於 1000mL 茄型燒瓶中加入 4-溴-2,6-二甲基酚(81mmol，1 當量，16.2g)、5-碘-間二甲苯(323mmol，4 當量，75g)、銅鐵氧體(8.1mmol，0.1 當量，1.94g)、碳酸銨(162mmol，2 當量，52.8g)、2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮(THD)(16.2mmol，0.2 當量，3.3mL)、NMP (162mL)、在氮氣環境下於 135°C 攪拌 24 小時。

【0118】 經過矽膠過濾、分液(二乙基醚/飽和食鹽水/5wt%氫氧化鉀水溶液)、脫水(硫酸鈉)、去除溶劑、管柱層析法(己烷)，獲得白色固體之化合

物(1)與化合物(2)的混合物(化合物(1):化合物(2)=1.6:1(mol/mol))。又，化合物(2)為 Ullman 耦合之副產物，推測是因在原料或生成物間伴隨溴基與碘基之鹵素交換而產生，且難以藉由上述管柱層析法分離。

【0119】接著，根據流程圖 1(b)，於 1000mL 茄型燒瓶加入化合物(1)及化合物(2)的混合物(化合物(1):化合物(2)=26.6:16.6(mmol/mmol)，1 當量，14.0g)、硫酸銅五水合物(2.16mmol，0.05 當量，39mg)、氫氧化鉀(216mmol，5 當量，12g)、1,2-乙二硫醇(43.2mmol，2 當量，3.6mL)、DMSO/H₂O(100mL/10mL)混合溶劑，在氮環境下於 110℃ 攪拌 20 小時。經過分液(乙酸乙酯/5vol%鹽酸，純水，3.5wt%食鹽水)、脫水(硫酸鈉)、溶劑去除、管柱層析(己烷/氯仿=5/1(v/v))，而獲得白色固體之化合物(3)。

【0120】接著，根據流程圖 1(c)，於 100mL 茄型燒瓶中加入化合物(3)(16mmol，1 當量，4.1g)及氯仿(50mL)，滴入碘(8.0mmol，0.5 當量，2.0g)之甲醇溶液(25mL)並在室溫下攪拌 1 小時。反應後，滴入 10wt%硫代硫酸鈉水溶液至溶液的顏色無變化為止。經過分液(氯仿/5vol%鹽酸，5wt%氫氧化鈉水溶液，3.5wt%食鹽水)、脫水(硫酸鈉)、溶劑去除、管柱層析(己烷/氯仿=3/1(v/v))，而獲得白色固體之 1,2-雙(4-(3,5-二甲基苯氧基)-3,5-二甲基苯基)二硫化物(3',5'-3,5-DPS)(7.8mmol，4.0g)。

【0121】所得 3',5'-3,5-DPS 之 ¹H-NMR(CD₂Cl₂)圖呈示於圖 1(a)，¹³C-NMR(CDCl₃)圖呈示於圖 2(a)。以下呈示鑑定結果。又，以下中，a 至 j 與圖 1、2 所示構造式內之 a 至 j 對應。

¹H-NMR(δ: ppm, CD₂Cl₂): 7.26(s, 2H, i)、6.62(s, 1H, a)、6.36(s, 2H, d)、2.22(s, 6H, b)、2.08(s, 6H, g)

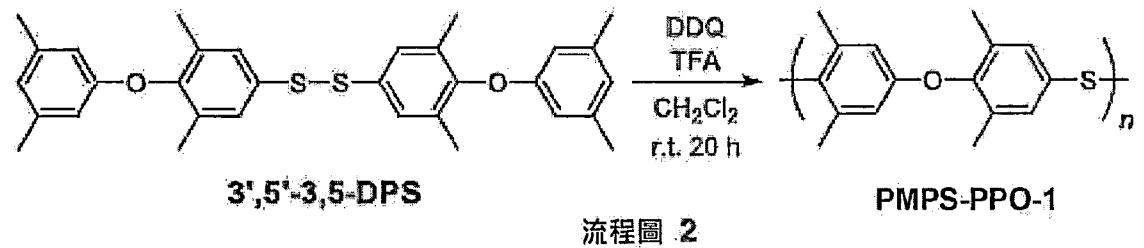
¹³C-NMR(δ : ppm、DCI3) : 157.6(e)、151.0(f)、139.5(c)、132.8(j)、
132.6(h)、129.2(i)、123.4(a)、112.2(d)、21.4(b)、16.5(g)

FAB-MS(m/z) : 514.2(calc.)、514.5(found)

【0122】 [實施例 1]PMPS-PPO-1

使用 3',5'-3,5-DPS 作為單體，製作實施例 1 之苯硫醚-苯醚共聚物。
以下呈示反應流程圖。

[流程圖 2] :



【0123】 根據流程圖 2，於 50mL 茄型燒瓶中加入 2,3-二氯-5,6-二氰基-對苯醌(DDQ，2.63mmol，1 當量，597mg)、二氯甲烷、三氟乙酸(TFA)並均一混合後，添加 3',5'-3,5-DPS(2.63mmol，1 當量，1.35g)並在室溫下攪拌 20 小時。反應結束後加入二氯甲烷(25mL)，以玻璃過濾器過濾去除 DDH，經過於 2.5vol%鹽酸酸性甲醇(250mL)之沉澱精製及以玻璃過濾器回收、於 2.5vol%鹽酸酸性 2-丙醇之沉澱精製及以玻璃過濾器回收，而獲得白色粉末之聚(3,5-二甲基-4-(3',5'-二甲基-1',4'-苯氧基)-1-苯硫醚) (PMPS-PPO-1)。

【0124】 在流程圖 2 中，CH₂Cl₂ 為溶劑，DDQ 為氧化劑(相對於 3',5'-3,5-DPS 為 1 當量)，反應時間為 20 小時，反應溫度為室溫，PMPS-PPO-1 之 n 為 28。

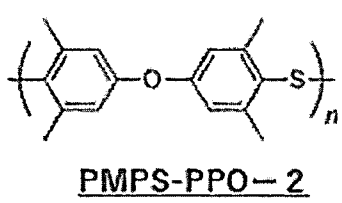
【0125】 所得 PMPS-PPO-1 之 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 圖呈示於圖 1(b)，
 $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 圖呈示於圖 2(b)。

$^1\text{H-NMR}$ 中以 1：3 觀測芳香環與甲基之波峰積分值， $^{13}\text{C-NMR}$ 中觀測到 10 支波峰，可知為相對於氧原子選擇性於 p 位取代之構造。

【0126】 [實施例 2] PMPS-PPO-2

於 50mL 茄型燒瓶中加入 DDQ(2.63mmol，1 當量，597mg)、二氯甲烷、TFA 並均一混合後，添加 3',5'-2,6-DPS(2.63mmol，1 當量，1.35g)並在室溫下攪拌 20 小時。反應結束後加入二氯甲烷(25mL)，經過藉由玻璃過濾器過濾去除 DDH、於 2.5vol%鹽酸酸性甲醇(250mL)之沉殿精製及以玻璃過濾器回收、於己烷之沉殿精製及以玻璃過濾器回收，而獲得黃色粉末之聚(2,6-二甲基-4-(3',5'-二甲基-1',4'-苯氧基)-1-苯硫醚)(PMPS-PPO-2)。

PMPS-PPO-2 具有以下構造式。n 為 4.7。



【0127】 [比較例 1、2]

使用以下樹脂作為比較例 1、2 之樹脂。

PPS：無取代型聚苯硫醚樹脂

PPO：3,5-二甲基聚苯硫醚樹脂

【0128】 [比較例 3]

將 3,5-二甲基聚苯醚樹脂(PPO)與 3,5-二甲基 PPS(DMPPS)以質量比 1 : 1 熔融混合，獲得比較例 3 之樹脂組成物(PPO/DMPPS1/1)。

【0129】 [參考例]

作為參考例係準備 3,5-二甲基 PPS(DMPPS)。

在氮氣環境下於 100mL 之三口燒瓶中導入 56mL 之二氯甲烷。於其中加入 3,3'-二甲基二苯基二硫化物(11.5g, 42mmol)、2,3-二氯-5,6-二氰基-對苯醌(DDQ, 42mmol)及三氟甲烷磺酸(8.4mmol)，於室溫下攪拌 6 小時，藉此進行氧化聚合。將反應液滴入鹽酸酸性甲醇中，過濾回收粉末。其後以氫氧化鉀水溶液(0.1M)及純水洗淨粉末並真空乾燥，獲得聚合物。

【0130】 [測定]

(重量平均分子量 Mw)

對於實施例 1、2、比較例 1、2、及參考例之各樹脂藉由膠體滲透層析法(GPC)測定聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)。結果呈示於表 1。

【0131】 (玻璃轉移溫度 Tg)

對於實施例 1、2、比較例 1、2、及參考例之各樹脂，根據 JIS 規格(JIS K 7121：塑膠之轉移溫度測定方法)以示差掃描熱量測定(DSC)從室溫起以 20℃/分鐘之升溫條件測定玻璃轉移溫度(Tg)。結果呈示於表 1。

【0132】 (損耗正切及介電常數之測定)

為了測定損耗正切及介電常數，對於實施例 1、2、比較例 1、2、及參考例之各樹脂，將厚度調製為 100μm 之樹脂的膜於真空下從常溫起以 5℃/min 升溫，施加 5kN 之壓力，於 240℃保持 120 分鐘，而調製測定用樹脂試料片。

損耗正切及介電常數係藉由 Keysight Technologies 公司製向量網路分析儀(N5290A)及分離柱狀共振器並藉由孔腔共振器擾動法在標準環境(23±2℃)、相對濕度 45 至 55%之條件下以 10GHz 測定。結果呈示於表 1。

【0133】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2	參考例
樹脂(共聚物)	PMPS-PPO-1	PMPS-PPO-2	PPS	PPO	3,5-二甲基 PPS 樹脂
重量平均分子量 Mw	23000	2900	約 40000	約 40000	7000
玻璃轉移溫度 Tg (℃)	190	143	90	210	153
介電常數(Dk:10GHz)	2.76	2.64	3.31	2.4	2.45
損耗正切(Df:10GHz)	0.00169	0.00130	0.00253	0.00160	0.00087

【0134】 (損耗正切之頻率依存性)

有關實施例 1、比較例 1 至 3、參考例之樹脂，對於與上述相同的樹脂試料片以與上述相同條件測定 40GHz、60GHz、及 80GHz 中的損耗正切。計算 80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與表 1 所示 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 。結果呈示於表 2。圖 3 中橫軸為頻率(GHz)，縱軸為損耗正切。

【0135】 [表 2]

		10GHz	40GHz	60GHz	80GHz	δ_{80}/δ_{10}
實施例 1	PMPS-PPO-1	0.00169	0.00169	0.00179	0.00184	1.09
比較例 1	PPS	0.00253	0.00333	未測定	0.00402	1.58
比較例 2	PPO	0.00160	0.00239	未測定	0.00296	1.85
比較例 3	PPO/3,5-二甲基 PPS 樹脂=1/1	0.00119	0.00171	0.00198	0.00227	1.91
參考例	3,5-二甲基 PPS 樹脂	0.00087	0.00152	未測定	0.00213	2.45

【0136】 如表 1 所示，實施例 1、2 之苯硫醚-苯醚共聚物之 10GHz 中的損耗正切皆未達 0.002，可實現低損耗正切。又，玻璃轉移溫度 Tg 超過 140℃，具有耐熱性。

如表 2 及圖 3 所示，實施例 1 之苯硫醚-苯醚共聚物的成型品之 80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 為 1.5 以下，可獲得即使頻率變高損耗正切亦不易提高之附加效果。
(產業上之可利用性)

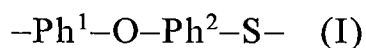
【0137】 本實施型態之苯硫醚-苯醚共聚物可實現低損耗正切，因此可用於要求高速通訊之各種用途，具有產業利用性。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

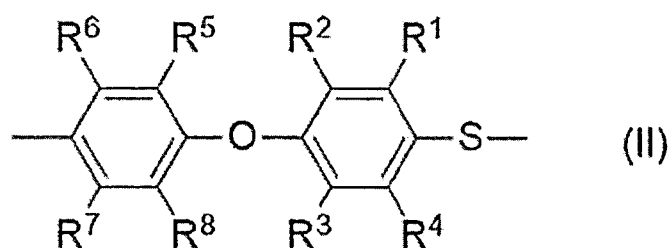
【請求項1】 一種電路基板用苯硫醚-苯醚共聚物，係含有式(I)所示構成單元，



[式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基]。

【請求項2】 如請求項 1 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，式(I)中的 Ph^1 及 Ph^2 之至少一者具有 1 個以上取代基。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，式(I)所示構成單元含有式(II)所示構成單元，



[式(II)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 分別獨立地為 H、烷基、烷氧基、烯基或芳基， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基，及/或 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基]。

【請求項4】 如請求項 3 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，式(II)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基，以及 R^5 、 R^6 、 R^7 、及 R^8 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基。

【請求項5】如請求項 1 或 2 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，相對於全部構成單元，式(I)所示構成單元的含量為 60 莫耳%以上。

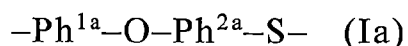
【請求項6】如請求項 1 或 2 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，10GHz 的損耗正切未達 0.002。

【請求項7】如請求項 1 或 2 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，80GHz 的損耗正切未達 0.002。

【請求項8】如請求項 1 或 2 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 為 1.5 以下。

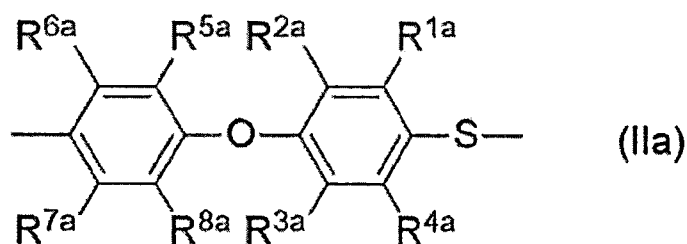
【請求項9】一種樹脂組成物，係含有如請求項 1 所述之苯硫醚-苯醚共聚物。

【請求項10】一種苯硫醚-苯醚共聚物，係含有式(Ia)所示構成單元，



[式(I)中的 Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別獨立地表示可具有取代基之伸苯基， Ph^{1a} 及 Ph^{2a} 分別具有 1 個以上取代基]。

【請求項11】如請求項 10 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中式(Ia)所示構成單元含有式(IIa)所示構成單元，



【式(IIa)中的 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 分別獨立地為 H、烷基、烷氧基、烯基或芳基， R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、及 R^{4a} 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基，以及 R^{5a} 、 R^{6a} 、 R^{7a} 、及 R^{8a} 中的 1 個以上為烷基、烷氧基、烯基或芳基】。

【請求項12】 如請求項 11 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，式(IIa)中的 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{6a} 及 R^{7a} 分別獨立地為烷基、烷氧基、烯基或芳基，或是 R^{1a} 、 R^{4a} 、 R^{5a} 及 R^{8a} 分別獨立地為烷基、烷氧基、烯基或芳基。

【請求項13】 如請求項 10 或 11 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，相對於全部構成單元，式(Ia)所示構成單元的含量為 60 莫耳%以上。

【請求項14】 如請求項 10 或 11 所述之苯硫醚-苯醚共聚物，其中，80GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{80}$ 與 10GHz 的損耗正切 $\tan\delta_{10}$ 的比 $\tan\delta_{80}/\tan\delta_{10}$ 為 1.5 以下。

【請求項15】 一種樹脂組成物，係含有如請求項 10 所述之苯硫醚-苯醚共聚物。

【請求項16】 一種電路基板，係含有如請求項 1、2、10、或 11 所述之苯硫醚-苯醚共聚物、或如請求項 9 或 15 所述之樹脂組成物。

【請求項17】 一種印刷電路板，係含有如請求項 16 所述之電路基板及電子零件。

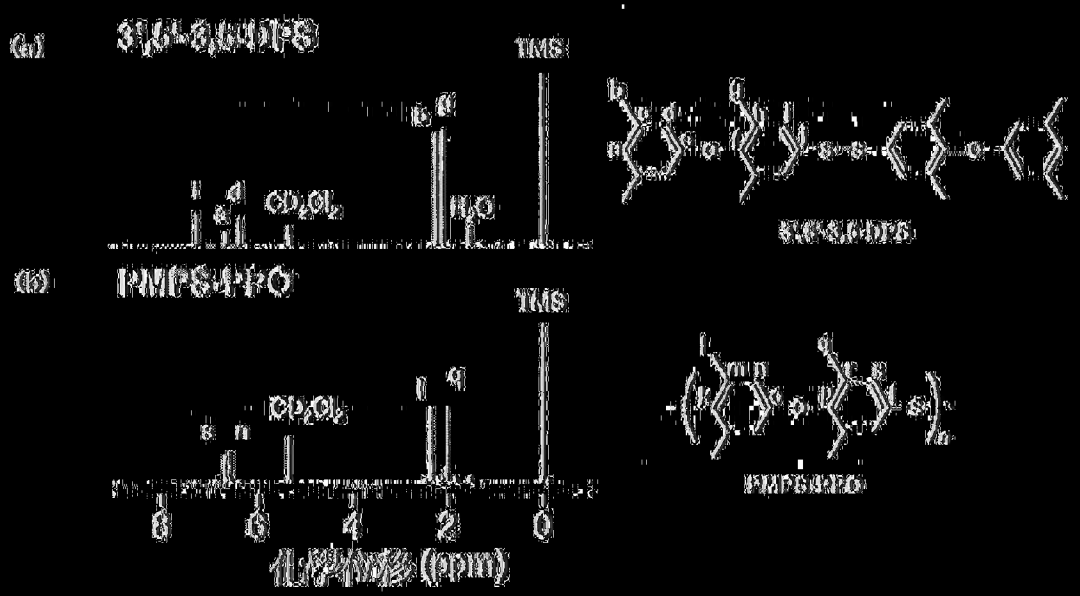
【請求項18】 一種電路基板材料，係含有如請求項 1、2、10、或 11 所述之苯硫醚-苯醚共聚物、或如請求項 9 或 15 所述之樹脂組成物。

【請求項19】 如請求項 18 所述之電路基板材料，其為清漆、層間絕緣材料、預浸體、金屬箔積層板、或載板。

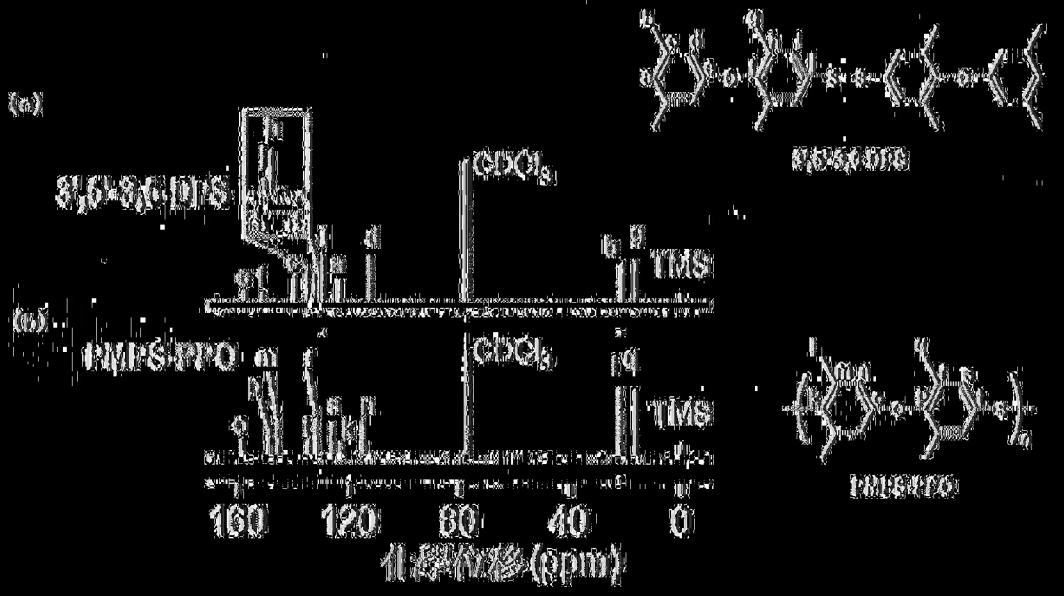
【請求項20】 一種相容劑，係含有如請求項 1、2、10、或 11 所述之苯硫醚-苯醚共聚物、或如請求項 15 所述之樹脂組成物。

【請求項21】 如請求項 20 所述之相容劑，其係用於含有聚芳硫醚樹脂與聚芳醚樹脂之樹脂組成物。

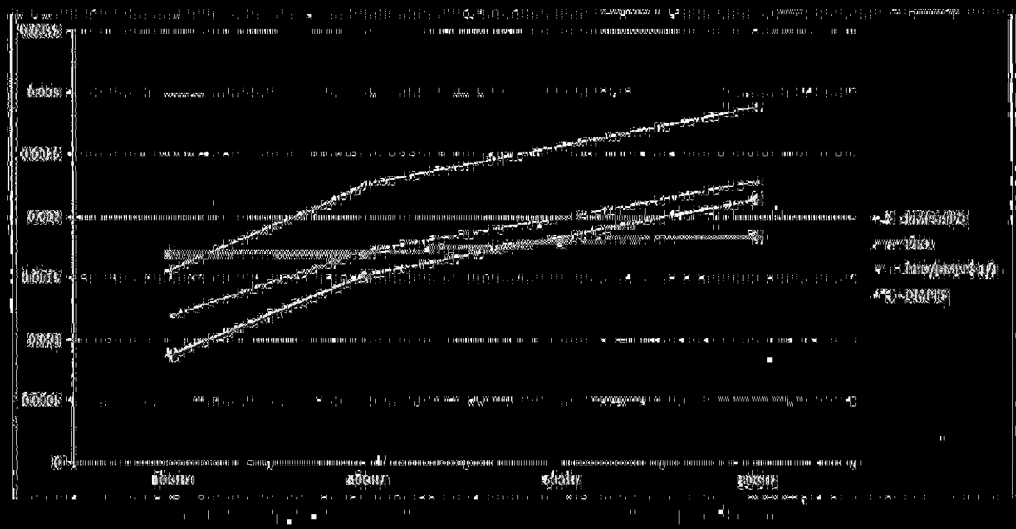
[發明圖式]



[圖1]



[圖2]



(143)