



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 116323733 A

(43) 申请公布日 2023. 06. 23

(21) 申请号 202180068035.7

(22) 申请日 2021.10.06

(30) 优先权数据

2020-170098 2020.10.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/037063 2021.10.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/075382 JA 2022.04.14

(71) 申请人 味之素株式会社

地址 日本东京都中央区京桥一丁目15-1

(72) 发明人 小椋一郎

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 卢曼 梅黎

(51) Int.Cl.

C08G 8/32 (2006.01)

权利要求书2页 说明书41页 附图7页

(54) 发明名称

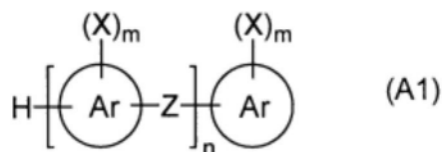
酯化合物及树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供作为环氧树脂固化剂有用的新型的酯化合物。本发明提供一种化合物,其具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环。

1. 一种化合物,其具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其以式(A1)表示,



式中,

环Ar分别独立地表示任选具有取代基的芳香环;

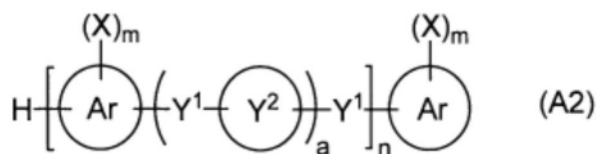
X分别独立地表示任选具有取代基的芳基羰基氧基、或羟基,且与不同的环Ar结合的至少2个X为氟取代芳基羰基氧基;

Z分别独立地表示单键或2价有机基团;

n表示1以上的整数;

m分别独立地表示1~3的整数。

3. 根据权利要求2所述的化合物,其以式(A2)表示,



式中,

环Ar分别独立地表示任选具有取代基的芳香环;

X分别独立地表示任选具有取代基的芳基羰基氧基、或羟基,且与不同的环Ar结合的至少2个X为氟取代芳基羰基氧基;

Y^1 分别独立地表示单键、 $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{OCO}-$;

R^1 分别独立地表示氢原子、任选具有取代基的烷基、或任选具有取代基的芳基;

环 Y^2 分别独立地表示任选具有取代基的芳香环、或任选具有取代基的非芳香环;

a分别独立地表示0~3的整数;

n表示1以上的整数;

m分别独立地表示1~3的整数。

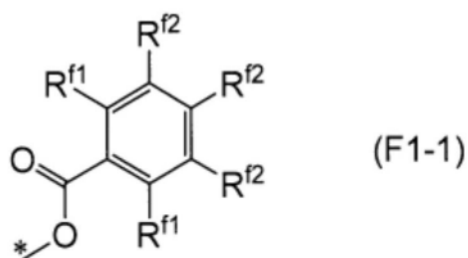
4. 根据权利要求3所述的化合物,其中,环Ar、环 Y^2 和 Y^1 所示的结构单元中的至少一个单元含有氟原子,环Ar、环 Y^2 和 Y^1 所示的结构单元所含的氟原子的合计数为3以上。

5. 根据权利要求2~4中任一项所述的化合物,其中,X中的氟取代芳基羰基氧基与羟基之比(氟取代芳基羰基氧基:羟基)为20:80~100:0。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的化合物,其中,氟取代芳基羰基氧基中的氟原子数为3以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的化合物,其中,

氟取代芳基羰基氧基为式(F1-1)所示的基团,



式中, R^{f1} 和 R^{f2} 分别独立地表示氢原子或氟原子, 且 R^{f1} 和 R^{f2} 中的至少一个为氟原子; *表示与芳香环的结合部位。

8. 根据权利要求7所述的化合物, 其中, R^{f1} 的一个为氟原子, R^{f1} 的另一个和 R^{f2} 为氢原子或氟原子。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的化合物, 其中, 氟原子的含有率为20质量%以上。

10. 一种环氧树脂固化剂, 其包含权利要求1~9中任一项所述的化合物。

11. 一种具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环的化合物的制造方法, 其包括使氟取代芳基羧酸、其酰卤化物、其酸酐、或其盐与具有2个以上的直接结合有羟基的芳香环的化合物进行反应。

12. 一种生成物, 其通过使氟取代芳基羧酸、其酰卤化物、其酸酐、或其盐与具有2个以上的直接结合有羟基的芳香环的化合物进行反应而获得。

13. 一种树脂组合物, 其包含:

具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环的化合物、及环氧树脂。

14. 根据权利要求13所述的树脂组合物, 其中, 进一步包含无机填充材料。

15. 根据权利要求14所述的树脂组合物, 其中, 将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时, 无机填充材料的含量为50质量%以上。

16. 根据权利要求13~15中任一项所述的树脂组合物, 其用于形成印刷布线板的绝缘层。

17. 根据权利要求13~15中任一项所述的树脂组合物, 其用于密封半导体芯片。

18. 一种固化物, 其是权利要求13~17中任一项所述的树脂组合物的固化物。

19. 一种片状层叠材料, 其包含权利要求13~17中任一项所述的树脂组合物。

20. 一种树脂片材, 其具有支承体、和设置于该支承体上的由权利要求13~17中任一项所述的树脂组合物形成的树脂组合物层。

21. 一种印刷布线板, 其具备由权利要求13~17中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

22. 一种半导体装置, 其包含权利要求21所述的印刷布线板。

23. 根据权利要求22所述的半导体装置, 其是扇出(Fan-Out)型的半导体装置。

酯化合物及树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及新型酯化合物、环氧树脂固化剂、其制造方法及由其得到的生成物、以及包含其的树脂组合物。进而，本发明涉及使用该树脂组合物得到的固化物、片状层叠材料、树脂片材、印刷布线板及半导体装置。

背景技术

[0002] 包含环氧树脂及其固化剂的树脂组合物，由于可对其固化物赋予优异的绝缘性、耐热性、密合性等，所以作为半导体和印刷布线基板等的电子部件材料被广泛使用。另一方面，为了实现5G等高速通信，必须实现高频环境下传输损耗小的电路设计。因此，寻求开发介电特性（低介电常数、低介质损耗角正切）比以往更优异的新型绝缘材料。

[0003] 作为介电特性优异的绝缘材料，例如专利文献1中揭示有将包含三氟甲基等脂肪族含氟基团的活性酯类化合物用作环氧固化剂的树脂组合物。然而，将专利文献1的化合物用作固化剂的固化物，虽然显示比使用一般的酚类固化剂的情况更优异的介电特性，但并不能说是一定令人满意的水平，还需要固化性、耐热性、耐湿性等特性也优异的固化剂等，寻求开发作为环氧树脂的固化剂有用的新型的酯化合物。

[0004] 现有技术文献

专利文献

专利文献1：日本再公表特许第2018/207532号。

发明内容

[0005] 发明所要解决的技术问题

本发明的课题在于提供作为环氧树脂固化剂有用的新型的酯化合物。

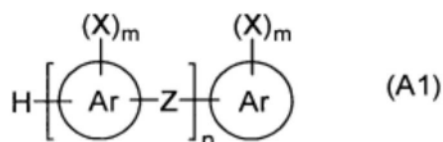
[0006] 解决技术问题所采用的技术方案

本发明人等将重点放在酯化合物中的氟原子的引入结构、即在何处引入何种结构的氟基可最高阶地发挥介电特性这一点上进行了认真探讨，结果发现，氟原子与芳香环直接结合的氟取代芳基羰基氧基的引入是可更高水平地实现上述效果的手段，从而完成了本发明。本发明包括以下内容。

[0007] [1] 一种化合物，其具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环。

[0008] [2] 根据上述[1]所述的化合物，其以式(A1)表示，

[化学式1]



[式中，

环Ar分别独立地表示任选具有取代基的芳香环，

X分别独立地表示任选具有取代基的芳基羰基氧基、或羟基，且与不同的环Ar结合

的至少2个X为氟取代芳基羰基氧基，

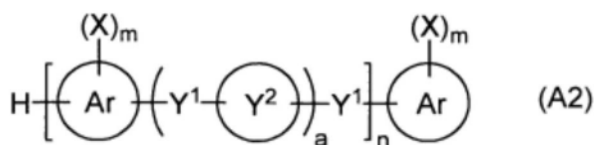
Z分别独立地表示单键或2价有机基团，

n表示1以上的整数，

m分别独立地表示1~3的整数。]

[0009] [3]根据上述[2]所述的化合物，其以式(A2)表示，

[化学式2]



[式中，

环Ar分别独立地表示任选具有取代基的芳香环，

X分别独立地表示任选具有取代基的芳基羰基氧基、或羟基，且与不同的环Ar结合的至少2个X为氟取代芳基羰基氧基，

Y¹分别独立地表示单键、-C(R¹)₂-、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CONH-、-NHCO-、-COO-、或-OCO-，

R¹分别独立地表示氢原子、任选具有取代基的烷基、或任选具有取代基的芳基，

环Y²分别独立地表示任选具有取代基的芳香环、或任选具有取代基的非芳香环，

a分别独立地表示0~3的整数，

n表示1以上的整数，

m分别独立地表示1~3的整数。]

[0010] [4]根据上述[3]所述的化合物，其中，环Ar、环Y²和Y¹所示的结构单元中的至少一个单元具有氟原子，环Ar、环Y²和Y¹所示的结构单元所含的氟原子的合计数为3以上。

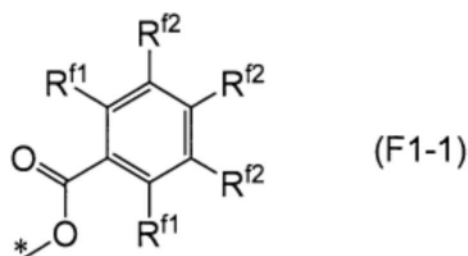
[0011] [5]根据上述[2]~[4]中任一项所述的化合物，其中，X中的氟取代芳基羰基氧基与羟基之比(氟取代芳基羰基氧基:羟基)为20:80~100:0。

[0012] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的化合物，其中，氟取代芳基羰基氧基中的氟原子数为3以上。

[0013] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的化合物，其中，

氟取代芳基羰基氧基为式(F1-1)所示的基团，

[化学式3]



[式中，R^{f1}和R^{f2}分别独立地表示氢原子或氟原子，且R^{f1}和R^{f2}中的至少一个为氟原子；*表示与芳香环的结合部位。]

[8]根据上述[7]所述的化合物，其中，R^{f1}的一个为氟原子，R^{f1}的另一个和R^{f2}为氢原子或氟原子；

[9]根据上述[1]~[8]中任一项所述的化合物,其中,氟原子的含有率为20质量%以上;

[10]一种环氧树脂固化剂,其包含上述[1]~[9]中任一项所述的化合物;

[11]一种具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环的化合物的制造方法,其包括使氟取代芳基羧酸、其酰卤化物、其酸酐、或其盐与具有2个以上的直接结合有羟基的芳香环的化合物进行反应;

[12]一种生成物,其通过使氟取代芳基羧酸、其酰卤化物、其酸酐、或其盐与具有2个以上的直接结合有羟基的芳香环的化合物进行反应而获得;

[13]一种树脂组合物,其包含:具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环的化合物、以及环氧树脂;

[14]根据上述[13]所述的树脂组合物,其进一步包含无机填充材料;

[15]根据上述[14]所述的树脂组合物,其中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,无机填充材料的含量为50质量%以上;

[16]根据上述[13]~[15]中任一项所述的树脂组合物,其用于形成印刷布线板的绝缘层;

[17]根据上述[13]~[15]中任一项所述的树脂组合物,其用于密封半导体芯片;

[18]一种固化物,其是上述[13]~[17]中任一项所述的树脂组合物的固化物;

[19]一种片状层叠材料,其包含上述[13]~[17]中任一项所述的树脂组合物;

[20]一种树脂片材,其具有支承体以及设置于该支承体上的由上述[13]~[17]中任一项所述的树脂组合物形成的树脂组合物层;

[21]一种印刷布线板,其具备由上述[13]~[17]中任一项所述的树脂组合物的固化物形成的绝缘层;

[22]一种半导体装置,其包含上述[21]所述的印刷布线板;

[23]根据上述[22]所述的半导体装置,其是扇出(Fan-Out)型的半导体装置。

[0014] 发明的效果

根据本发明,可提供作为环氧树脂固化剂有用的新型的酯化合物。

[0015] 附图的简单说明

图1表示实施例A-1中的生成物(A-1)(实线)和原料(双酚A)(虚线)的GPC图谱;

图2表示实施例A-1中的生成物(A-1)(下曲线)和原料(双酚A)(上曲线)的IR图谱;

图3表示实施例A-2中的生成物(A-2)(实线)和原料(苯酚酚醛清漆树脂(phenol novolac resin))(虚线)的GPC图谱;

图4表示实施例A-2中的生成物(A-2)(下曲线)和原料(苯酚酚醛清漆树脂)(上曲线)的IR图谱;

图5表示实施例A-3中的生成物(A-3)(实线)和原料(苯酚酚醛清漆树脂)(虚线)的GPC图谱;

图6表示实施例A-3中的生成物(A-3)(下曲线)和原料(苯酚酚醛清漆树脂)(上曲线)的IR图谱;

图7表示实施例A-4中的生成物(A-4)(实线)和原料(邻甲酚酚醛清漆树脂(o-cresol novolac resin))(虚线)的GPC图谱;

图8表示实施例A-4中的生成物(A-4)(下曲线)和原料(邻甲酚酚醛清漆树脂)(上曲线)的IR图谱;

图9表示实施例A-5中的生成物(A-5)(实线)和原料(邻甲酚酚醛清漆树脂)(虚线)的GPC图谱;

图10表示实施例A-5中的生成物(A-5)(下曲线)和原料(邻甲酚酚醛清漆树脂)(上曲线)的IR图谱;

图11表示实施例A-6中的生成物(A-6)(实线)和原料(联苯芳烷基树脂)(虚线)的GPC图谱;

图12表示实施例A-6中的生成物(A-6)(下曲线)和原料(联苯芳烷基树脂)(上曲线)的IR图谱;

图13表示实施例A-7中的生成物(A-7)(实线)和原料(双酚AF)(虚线)的GPC图谱;

图14表示实施例A-7中的生成物(A-7)(下曲线)和原料(双酚AF)(上曲线)的IR图谱。

具体实施方式

[0016] 以下,对本发明结合其优选实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限于下述实施方式及示例物,可在不脱离本发明的权利要求书及其均等范围的范围内任意进行变更来实施。

[0017] 本发明提供具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环的化合物(以下有时称为“酯化合物(A)”)。在优选的实施方式中,氟取代芳基羰基氧基与芳香环的芳香族碳原子直接结合。

[0018] 酯化合物(A)中,直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环分别与直接结合有氟取代芳基羰基氧基的其他1个或2个以上的芳香环介以单键直接结合、或者介以有机基团而间接结合。一个实施方式中,这样的有机基团是由选自碳原子、氧原子、氮原子、及硫原子中的1个以上(例如1~3000个、1~1000个、1~100个、1~50个)的骨架原子形成的有机基团。一个实施方式中,对于这样的有机基团而言,作为非骨架原子,除氢原子之外或者代替氢原子,可具有卤素原子。这样的有机基团包含直链结构、支链结构和/或环状结构。这样的有机基团可以是不含芳香环的有机基团,也可以是含芳香环的有机基团。

[0019] 芳香环是指环上的 π 电子体系所含的电子数为 $4p+2$ 个(p 为自然数)的遵循休克尔规则(Hückel's rule)的环。芳香环可以是以碳原子为成环原子的芳香族碳环、或作为成环原子除具有碳原子之外还具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的芳香族杂环,一个实施方式中,较好是芳香族碳环。一个实施方式中,芳香环较好是5~14元的芳香环,更好是5~10元的芳香环,进一步更好是5或6元的芳香环。

[0020] 作为芳香环的优选的具体例子,可举出苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、吡唑环、噁唑环、异噁唑环、噻唑环、咪唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环等单环式芳香环;萘环、蒽环、菲环、苯并呋喃环、异苯并呋喃环、吲哚环、异吲哚环、苯并噻吩环、苯并咪唑环、吲唑环、苯并噁唑环、苯并异噁唑环、苯并噻唑环、喹啉环、异喹啉环、喹喔啉环、吡啶环、喹唑啉环、噌啉环、酞嗪环等的2个以上的单环式芳香环稠合而成的稠合芳香环,一个实施方式中,较好是芳香族碳环,更好是苯环或萘环,特别好是苯环。

[0021] 氟取代芳基羰基氧基是指芳基介以羰基氧基结合的基团,且是该芳基中的芳香族碳原子上的1个以上的氢原子被氟原子取代的基团。即氟取代芳基羰基氧基是指以(氟取代芳基)-C(=O)-O-表示的基团。

[0022] 芳基是指除去芳香环中的1个氢原子而成的1价芳香环基。芳基可以是以碳原子为成环原子的芳基,或者作为成环原子除具有碳原子之外还具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的杂芳基,一个实施方式中,较好是以碳原子为成环原子的芳基。一个实施方式中,芳基的成环原子数较好是5~14,更好是5~10,进一步更好是5或6。

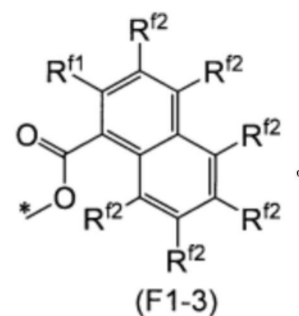
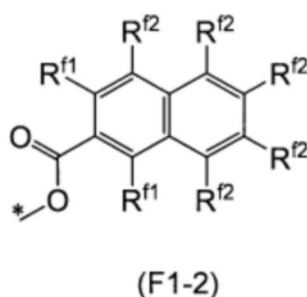
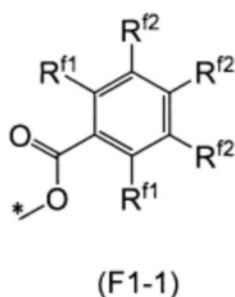
[0023] 作为芳基的优选的具体例子,可举出:苯基、萘基、蒽基、菲基等的以碳原子为成环原子的芳基;呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、噁唑基、异噁唑基、噻唑基、咪唑基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、吡啶基、异吡啶基、苯并噻吩基、苯并咪唑基、吡啶基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并噻唑基、喹啉基、异喹啉基、喹喔啉基、吡啶基、喹啉基、噌啉基、酞嗪基等的作为成环原子除具有碳原子之外还具有杂原子的杂芳基;一个实施方式中,较好是以碳原子为成环原子的芳基,更好是萘基、或苯基,特别好是苯基。

[0024] 从更显著地获得本发明所期望的效果的观点来看,氟取代芳基羰基氧基的芳基较好是邻位的芳香族碳原子(与羰基结合位置的芳香族碳原子邻接的芳香族碳原子)上的氢原子中至少一个以上被氟原子取代,更好是其中2个被氟原子取代。

[0025] 氟取代芳基羰基氧基中的氟原子数为1以上,从更显著地获得本发明所期望的效果的观点来看,较好是2以上,更好是3以上,进一步更好是4以上。

[0026] 一个实施方式中,氟取代芳基羰基氧基较好是以式(F1-1)~(F1-3)中的任何式表示的基团。

[0027] [化学式4]



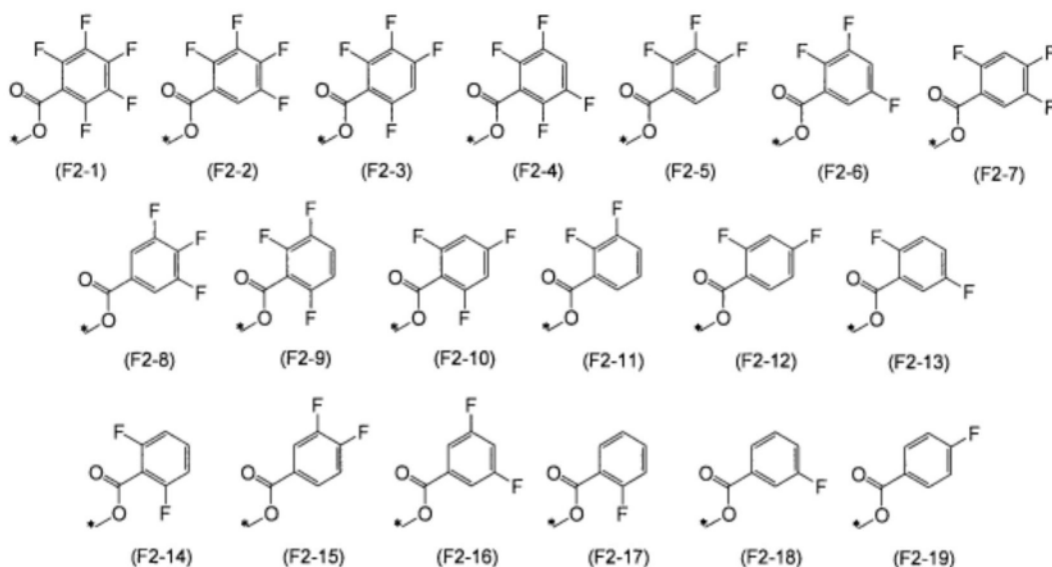
[0028] [式中, R^{f1} 和 R^{f2} 分别独立地表示氢原子或氟原子,且 R^{f1} 和 R^{f2} 中的至少一个为氟原子;*表示与芳香环的结合部位],更好是以式(F-1)表示的基团。

[0029] 对于 R^{f1} 和 R^{f2} ,从更显著地获得本发明所期望的效果的观点来看,一个实施方式中,较好是 R^{f1} 和 R^{f2} 中至少2个为氟原子,更好是 R^{f1} 和 R^{f2} 中至少3个为氟原子,进一步更好是 R^{f1} 和 R^{f2} 中至少4个为氟原子, R^{f1} 和 R^{f2} 中至少5个为氟原子。

[0030] 对于 R^{f1} 和 R^{f2} ,从更显著地获得本发明所期望的效果的观点来看,一个实施方式中,较好是,在 R^{f1} 为2个的情况下, R^{f1} 的一个为氟原子, R^{f1} 的另一个和 R^{f2} 为氢原子或氟原子;在 R^{f1} 为1个的情况下, R^{f1} 为氟原子, R^{f2} 为氢原子或氟原子。更好是 R^{f1} 为氟原子, R^{f2} 为氢原子或氟原子。进一步更好是 R^{f1} 为氟原子, R^{f2} 为氢原子或氟原子,且 R^{f2} 中的至少一个为氟原子。特别好是 R^{f1} 和 R^{f2} 为氟原子。

[0031] 作为氟取代芳基羰基氧基的具体例子,可举出以式(F2-1)~(F2-19)表示的基团。

[0032] [化学式5]



[0033] [式中,*表示与芳香环的结合部位],其中,较好是以式(F2-1)~(F2-4)表示的基团,特别好是以式(F2-1)表示的基团。

[0034] 对于酯化合物(A)而言,除了具有直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环之外,可进而具有直接结合有羟基的芳香环(具有酚式羟基的芳香环)。氟取代芳基羰基氧基与酚式羟基的摩尔比(氟取代芳基羰基氧基:酚式羟基)无特别限定,一个实施方式中,从获得溶剂溶解性、流动性、固化性、介电特性、耐热性等特性组的更好的平衡的观点来看,较好是20:80~100:0,更好是30:70~100:0,进一步更好是40:60~100:0,特别好是50:50~100:0。对于氟取代芳基羰基氧基与酚式羟基的摩尔比,在后述的制造方法中,通过调节原料的种类或反应比率,可任意调整至本领域技术人员所期望的范围。

[0035] 对于酯化合物(A)而言,除了具有直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环之外,可进而具有直接结合有具有其他取代基的芳基羰基氧基和/或(未取代)芳基羰基氧基的芳香环。在此,“具有其他取代基的芳基羰基氧基”的取代基与下文中说明的X的“任选具有取代基的芳基羰基氧基”中的取代基含义相同(不包括取代基仅为氟原子的情况)。任选具有取代基的芳基羰基氧基(即,氟取代芳基羰基氧基、具有其他取代基的芳基羰基氧基、及(未取代)芳基羰基氧基的合计)中的氟取代芳基羰基氧基的比例(氟取代芳基羰基氧基/任选具有取代基的芳基羰基氧基)无特别限定,一个实施方式中,可较好是50%以上,更好是70%以上,进一步更好是80%以上,再进一步更好是90%以上,特别好是100%。对于任选具有取代基的氟取代芳基羰基氧基中的氟取代芳基羰基氧基的比例,在后述的制造方法中,通过调节原料的种类或反应比率,可任意调整至本领域技术人员所期望的范围。

[0036] 从更显著地获得本发明所期望的效果的观点来看,酯化合物(A)中所含的氟原子的含有率较好是3质量%以上,更好是5质量%以上,进一步更好是10质量%以上,再进一步更好是15质量%以上,特别好是20质量%以上。上限值无特别限定,可设为例如60质量%以下。对于氟原子的含有率,在后述的制造方法中,通过调节原料的种类或反应比率,可任意调整至本领域技术人员所期望的范围。

[0037] 酯化合物(A)的分子量(n为2以上的情况下为重均分子量)无特别限定,一个实施

方式中,较好是200000以下,更好是100000以下,更好是50000以下,更好是30000以下。酯化合物(A)的分子量(n为2以上的情况下为重均分子量)的下限无特别限定,可为例如400以上、450以上、500以上等。重均分子量可通过凝胶渗透色谱(GPC)法,作为聚苯乙烯换算的值进行测定。

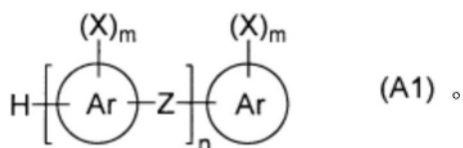
[0038] 酯化合物(A)的与芳香环直接结合的氟取代芳基羰基氧基的当量(以下有时称为“氟取代芳基酯基当量”)无特别限定,可较好是5000g/eq.以下,更好是2000g/eq.以下,进一步更好是1000g/eq.以下,再进一步更好是800g/eq.以下,特别好是600g/eq.以下,最好是500g/eq.以下。酯化合物(A)的氟取代芳基酯基当量的下限无特别限定,可为例如150g/eq.以上、180g/eq.以上、200g/eq.以上等。

[0039] 酯化合物(A)的与芳香环直接结合的任选具有取代基的芳基羰基氧基(氟取代芳基羰基氧基、具有其他取代基的芳基羰基氧基及(未取代)芳基羰基氧基)和与芳香环直接结合的羟基(即,酚式羟基)的合计的当量(以下有时称为“官能团当量”)无特别限定,可较好是5000g/eq.以下,更好是2000g/eq.以下,进一步更好是1000g/eq.以下,再进一步更好是800g/eq.以下,特别好是600g/eq.以下,最好是500g/eq.以下。酯化合物(A)的官能团当量的下限无特别限定,可为例如150g/eq.以上、180g/eq.以上、200g/eq.以上等。

[0040] 酯化合物(A)可为具有2个以上的直接结合有羟基的芳香环的化合物(以下有时称为“多价芳香族羟基化合物(B)”)与氟取代芳基羧酸(即,被1个以上的氟原子取代的芳基羧酸)(制造原料可为卤化物或酸酐等)的酯(可以是除包含氟取代芳基羧酸之外还包含具有其他取代基的芳基羧酸或(未取代)芳基羧酸的羧酸的混合酯),作为多价芳香族羟基化合物(B),可广泛地使用公知的酚类化合物,无特别限定,可举出例如:二羟基联苯(biphenol)、双酚A、双酚F、双酚S、双酚AF、烯丙基化双酚A、双酚芴(fluorene bisphenol)、萜烯二酚(terpene diphenol)、四溴双酚A、4,4'-联苯二酚、2,2'-联苯二酚、3,3',5,5'-四甲基-1,1'-联苯-4,4'-二酚、苯酚芳烷基型双酚、双环戊二烯型双酚等的双酚类;三(4-羟基苯基)甲烷等的三酚类;1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷等的四酚类;氢醌、间苯二酚、儿茶酚、1,4-萘二酚、1,6-萘二酚、2,3-萘二酚、2,6-萘二酚等的芳香环二酚类;酚类(烷基取代或未取代苯酚、烷基取代或未取代萘酚、烷基取代或未取代氢醌、烷基取代或未取代间苯二酚、烷基取代或未取代萘二酚等)与甲醛、乙醛、苯甲醛、对羟基苯甲醛、邻羟基苯甲醛、糠醛、对羟基乙酰苯、邻羟基乙酰苯、双环戊二烯、4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯、4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯、1,4-双(氯甲基)苯、1,4-双(甲氧基甲基)苯等的缩聚物或加聚物等的酚聚合物类等。一个实施方式中,从使介电特性等特性进一步提高的观点来看,多价芳香族羟基化合物(B)在其中较好是以高浓度含有氟原子的多价芳香族羟基化合物(例如双酚AF等)、具有脂环族骨架的多价芳香族羟基化合物(例如,双环戊二烯与酚类的加聚反应产物等),无特别限定。

[0041] 一个实施方式中,酯化合物(A)较好是以式(A1)表示的化合物。

[0042] [化学式6]



[0043] [式中,环Ar分别独立地表示任选具有取代基的芳香环;X分别独立地表示任选具

有取代基的芳基羰基氧基、或羟基,且与不同的环Ar结合的至少2个X为氟取代芳基羰基氧基;Z分别独立地表示单键或2价有机基团;n表示1以上的整数;m分别独立地表示1~3的整数。应予说明,n单元可在各结构单元中相同,也可不同。m单元可在各结构单元中相同,也可不同。

[0044] 环Ar分别独立地表示任选具有取代基的芳香环。

[0045] 作为环Ar的芳香环中的取代基,无特别限定,可举出例如选自卤素原子、氨基、巯基、硝基、氰基、-R、-OR、-SR、-SO₂R、-NHR、-NR₂、-COR、-CO-OR、-CO-NHR、-CO-NR₂、-NH-COR、-NR-COR、及-N(COR)₂中的基团等。R例如为:(1) 任选被选自卤素原子、羟基、氨基、巯基、硝基、氰基、-R^a、-OR^b、-SR^b、-SO₂R^b、-NHR^b、-N(R^b)₂、-COR^b、-CO-OR^b、-CO-NHR^b、-CO-N(R^b)₂、-O-COR^b、-NH-COR^b、-NR-COR^b、及-N(COR^b)₂中的基团取代的烷基;(2) 任选被选自卤素原子、羟基、氨基、巯基、硝基、氰基、-R^a、-OR^b、-SR^b、-SO₂R^b、-NHR^b、-N(R^b)₂、-COR^b、-CO-OR^b、-CO-NHR^b、-CO-N(R^b)₂、-O-COR^b、-NH-COR^b、-NR-COR^b、及-N(COR^b)₂中的基团取代的烯基;或者(3) 任选被选自卤素原子、羟基、氨基、巯基、硝基、氰基、-R^b、-OR^b、-SR^b、-SO₂R^b、-NHR^b、-N(R^b)₂、-COR^b、-CO-OR^b、-CO-NHR^b、-CO-N(R^b)₂、-O-COR^b、-NH-COR^b、-NR^b-COR^b、及-N(COR^b)₂中的基团取代的芳基等。R^a为卤素原子、取代或未取代的芳基等,具体为卤素原子、芳基、卤代芳基、烷基-芳基(被1个以上的烷基取代的芳基)、芳基-芳基(被1个以上的芳基取代的芳基)等。R^b为卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、取代或未取代的芳基等,具体为卤素原子、烷基、烯基、芳基、卤代烷基、卤代烯基、卤代芳基、烷基-芳基、芳基-芳基、芳基-烷基(被1个以上的芳基取代的烷基)等。

[0046] “烷基”是指直链、支链和/或环状的1价饱和烃基。烷基无特别指定,较好是碳原子数1~14的烷基,更好是碳原子数1~10的烷基,进一步更好是碳原子数1~6的烷基。作为烷基,可举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、环戊基、环己基、2-甲基环己基、3-甲基环己基、4-甲基环己基、3,3-二甲基环己基、3,3,5-三甲基环己基、环戊基甲基、环己基甲基、2-环己基乙基等。

[0047] 烯基是指具有至少一个碳-碳双键的直链、支链和/或环状的1价脂肪族不饱和烃基。烯基无特别指定,较好是碳原子数2~14的烯基,更好是碳原子数2~10的烯基,进一步更好是碳原子数2~6的烯基。作为烯基,可举出例如:乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基(烯丙基)、异丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-环戊烯基、2-环戊烯基、3-环戊烯基、1-环己烯基、2-环己烯基、3-环己烯基等。

[0048] 卤素原子为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子,无特别指定,较好是氟原子。卤代烷基、卤代烯基、及卤代芳基分别是指被1个以上的卤素原子取代的烷基、被1个以上的卤素原子取代的烯基、及被1个以上的卤素原子取代的芳基,较好是氟代烷基、氟代烯基、及氟代芳基。氟代烷基、氟代烯基、及氟代芳基分别是指被1个以上的氟原子取代的烷基、被1个以上的氟原子取代的烯基、及被1个以上的氟原子取代的芳基。

[0049] 一个实施方式中,环Ar分别独立地较好是任选具有取代基的芳香族碳环。

[0050] 一个实施方式中,环Ar分别独立地更好是任选具有取代基的苯环、或任选具有取

代基的萘环。

[0051] 一个实施方式中,环Ar分别独立地进一步更好是:(1)任选具有取代基的苯环,所述取代基选自(a)卤素原子;(b)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基;(c)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基-氧基(即烷氧基);(d)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烯基;(e)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基;和(f)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基-氧基,或者(2)任选具有取代基的萘环,所述取代基选自(a)卤素原子;(b)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基;(c)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基-氧基;(d)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烯基;(e)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基;和(f)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基-氧基。

[0052] 一个实施方式中,环Ar分别独立地再进一步更好是:(1)任选具有选自卤素原子、芳基、烷基、芳基-氧基、烷基-氧基、卤代芳基和卤代烷基中的取代基的苯环,或者(2)任选具有选自卤素原子、芳基、烷基、芳基-氧基、烷基-氧基、卤代芳基和卤代烷基中的取代基的萘环。

[0053] 一个实施方式中,环Ar分别独立地特别好是(1)任选具有选自氟原子、芳基、烷基、氟代芳基和氟代烷基中的取代基的苯环,或者(2)任选具有选自氟原子、芳基、烷基、氟代芳基和氟代烷基中的取代基的萘环。

[0054] X分别独立地表示任选具有取代基的芳基羰基氧基、或羟基,且与不同的环Ar结合的至少2个X为氟取代芳基羰基氧基。一个实施方式中,X分别独立地较好是表示氟取代芳基羰基氧基、(未取代)芳基羰基氧基、或羟基,且与不同的环Ar结合的至少2个X为氟取代芳基羰基氧基。一个实施方式中,X分别独立地更好是表示氟取代芳基羰基氧基、或羟基,且与不同的环Ar结合的至少2个X为氟取代芳基羰基氧基。一个实施方式中,X特别好是表示氟取代芳基羰基氧基。

[0055] 作为X的“任选具有取代基的芳基羰基氧基”中的取代基,无特别限定,可举出例如选自卤素原子、氨基、巯基、硝基、氰基、-R、-OR、-SR、-SO₂R、-NHR、-NR₂、-COR-、-CO-OR、-CO-NHR、-CO-NR₂、-NH-COR、-NR-COR、及-N(COR)₂中的基团等。R与上文中所述含义相同。

[0056] X中的氟取代芳基羰基氧基与羟基之比(氟取代芳基羰基氧基:羟基)无特别限定,从获得溶剂溶解性、流动性、固化性、介电特性、耐热性等的特性组的更好的平衡的观点来看,较好是20:80~100:0,更好是30:70~100:0,进一步更好是40:60~100:0,特别好是50:50~100:0。

[0057] X中的任选具有取代基的芳基羰基氧基中的氟取代芳基羰基氧基的比例无特别限定,一个实施方式中,可较好是50%以上,更好是70%以上,进一步更好是80%以上,再进一步更好是90%以上,特别好是100%。

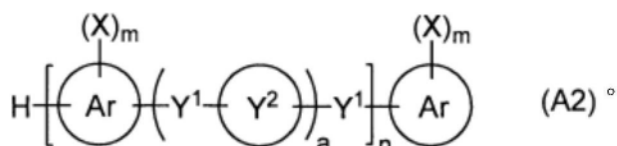
[0058] Z分别独立地表示单键或2价有机基团。一个实施方式中,Z中的2价有机基团较好是由选自碳原子、氧原子、氮原子、及硫原子中的1个以上(例如1~3000个、1~1000个、1~100个、1~50个)的骨架原子形成的2价有机基团。一个实施方式中,Z中的2价有机基团,作为非骨架原子,除氢原子之外或者代替氢原子,可具有卤素原子。Z中的2价有机基团包含直链结构、支链结构和/或环状结构。Z中的2价有机基团可以是不含芳香环的2价有机基团,也可以是含芳香环的2价有机基团。

[0059] n 表示1以上的整数。一个实施方式中, n 较好是1~500的整数,更好是1~200的整数,进一步更好是1~100的整数,再进一步更好是1~50的整数,特别好是1~20的整数。第一实施方式中, n 较好是1。第二实施方式中, n 较好是2~500的整数,更好是2~200的整数,进一步更好是2~100的整数,再进一步更好是2~50的整数,特别好是2~20的整数(包括3~20的整数、4~20的整数、5~20的整数)。

[0060] m 分别独立地表示1~3的整数。 m 分别独立地较好是1或2,特别好是1。

[0061] 一个实施方式中,酯化合物(A)更好是以式(A2)表示的化合物。

[0062] [化学式7]



[0063] [式中, Y^1 分别独立地表示单键、 $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、或 $-\text{OCO}-$; R^1 分别独立地表示氢原子、任选具有取代基的烷基、或任选具有取代基的芳基;环 Y^2 分别独立地表示任选具有取代基的芳香环、或任选具有取代基的非芳香环; a 分别独立地表示0~3的整数;其他记号与式(A1)中含义相同]。应予说明, a 单元可在各结构单元中相同或不同。 n 单元可在各结构单元中相同或不同。 m 单元可在各结构单元中相同或不同。

[0064] Y^1 分别独立地表示单键、 $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、或 $-\text{OCO}-$ 。一个实施方式中, Y^1 分别独立地较好是单键、 $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、或 $-\text{NHCO}-$,更好是单键、 $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ 、或 $-\text{O}-$,特别好是单键、或 $-\text{C}(\text{R}^1)_2-$ 。

[0065] R^1 分别独立地表示氢原子、任选具有取代基的烷基、或任选具有取代基的芳基。

[0066] 作为 R^1 的“任选具有取代基的芳基”中的取代基,无特别限定,可举出例如选自卤素原子、羟基、氨基、巯基、硝基、氰基、 $-\text{R}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CO-OR}$ 、 $-\text{CO-NHR}$ 、 $-\text{CO-NR}_2$ 、 $-\text{O-COR}$ 、 $-\text{NH-COR}$ 、 $-\text{NR-COR}$ 、及 $-\text{N}(\text{COR})_2$ 中的基团等。作为 R^1 的“任选具有取代基的烷基”中的取代基,无特别限定,可举出例如选自卤素原子、羟基、氨基、巯基、硝基、氰基、 $-\text{R}'$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{SR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CO-OR}$ 、 $-\text{CO-NHR}$ 、 $-\text{CO-NR}_2$ 、 $-\text{O-COR}$ 、 $-\text{NH-COR}$ 、 $-\text{NR-COR}$ 、及 $-\text{N}(\text{COR})_2$ 中的基团等。 R 与上文中所述含义相同, R' 例如为任选被选自卤素原子、羟基、氨基、巯基、硝基、氰基、 $-\text{R}^b$ 、 $-\text{OR}^b$ 、 $-\text{SR}^b$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^b$ 、 $-\text{NHR}^b$ 、 $-\text{N}(\text{R}^b)_2$ 、 $-\text{COR}^b$ 、 $-\text{CO-OR}^b$ 、 $-\text{CO-NHR}^b$ 、 $-\text{CO-N}(\text{R}^b)_2$ 、 $-\text{O-COR}^b$ 、 $-\text{NH-COR}^b$ 、 $-\text{NR}^b-\text{COR}^b$ 、及 $-\text{N}(\text{COR}^b)_2$ 中的基团取代的芳基等。 R^b 与上文中所述含义相同。

[0067] 一个实施方式中, R^1 分别独立地较好是:(1)氢原子;(2)任选具有选自卤素原子、羟基、芳基(该芳基任选具有选自卤素原子、羟基、氟取代芳基羰基氧基、(未取代)芳基羰基氧基、芳基、烯基和烷基中的取代基)、芳基-氧基(该芳基-氧基任选具有选自卤素原子、羟基、氟取代芳基羰基氧基、(未取代)芳基羰基氧基、芳基、烯基和烷基中的取代基)、及烷基-氧基中的取代基的烷基;或者(3)任选具有选自卤素原子、羟基、芳基(该芳基任选具有选自卤素原子、羟基、氟取代芳基羰基氧基、(未取代)芳基羰基氧基、芳基、烯基和烷基中的取代基)、烯基、烷基、芳基-氧基(该芳基-氧基任选具有选自卤素原子、羟基、氟取代芳基羰基氧基、(未取代)芳基羰基氧基、芳基、烯基和烷基中的取代基)、烷基-氧基、及卤代烷基中的取代基的芳基。一个实施方式中, R^1 分别独立地更好是氢原子、芳基、烷基、卤代芳基、或卤代

烷基。一个实施方式中, R^1 分别独立地进一步更好是氢原子、芳基、烷基、氟代芳基、或氟代烷基。一个实施方式中, R^1 分别独立地特别好是氢原子、甲基、或三氟甲基。

[0068] 环 Y^2 分别独立地表示任选具有取代基的芳香环、或任选具有取代基的非芳香环。

[0069] 非芳香环是指除芳香环以外的环。非芳香环可以是以碳原子为成环原子的非芳香族碳环、或作为成环原子除具有碳原子之外还具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的非芳香族杂环, 一个实施方式中, 较好是非芳香族碳环。非芳香环可以是饱和环, 也可以是不饱和非芳香环, 一个实施方式中, 较好是饱和环。一个实施方式中, 非芳香环较好是3~15元的非芳香环。

[0070] 作为非芳香族碳环, 可举出例如: (a1) 单环式非芳香族碳环、(a2) 由共有2个以上的原子的2个以上的环形成的桥连碳环、及 (a3) 在1个以上的单环式非芳香族碳环和/或桥连碳环上稠合1个以上的芳香族碳环而成的芳香环-非芳香环复合稠合碳环等。

[0071] 单环式非芳香族碳环是以碳原子为成环原子的单环式非芳香环, 可具有碳-碳双键, 较好是碳原子数3~15的单环式非芳香族碳环, 更好是碳原子数3~8的单环式非芳香族碳环, 可举出例如环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环、环辛烷环、环壬烷环、环癸烷环、环十一烷环、环十二烷环等的环烷烃环(单环式非芳香族饱和碳环); 环丁烯环、环戊烯环、环己烯环、环庚烯环、环辛烯环、环壬烯环、环癸烯环、环十一烯环、环十二烯环、环戊二烯环、1,3-环己二烯环、1,4-环己二烯环等的环烯烃环(单环式非芳香族不饱和碳环)。

[0072] 桥连碳环是以碳原子为成环原子的桥连环, 可具有碳-碳双键, 较好是碳原子数8~15的桥连碳环, 可举出例如: 双环[2.2.1]庚烷环(降莰烷环)、双环[4.4.0]癸烷环(十氢化萘环)、双环[5.3.0]癸烷环、双环[4.3.0]壬烷环(六氢茚满环)、双环[3.2.1]辛烷环、双环[5.4.0]十一烷环、双环[3.3.0]辛烷环、双环[3.3.1]壬烷环等的双环类的饱和桥连碳环; 三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷环(四氢双环戊二烯环)、三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷环(金刚烷环)、三环[6.2.1.0^{2,7}]十一烷环等的三环类的饱和桥连碳环; 四环[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]十二烷环等的四环类的饱和桥连碳环; 五环[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]十五烷环(四氢三环戊二烯环)等的五环类的饱和桥连碳环等的饱和桥连碳环; 双环[2.2.1]庚-2-烯环(降冰片烯环)、双环[2.2.1]庚-2,5-二烯环(降冰片二烯环)、双环[2.2.2]辛-5-烯环、双环[4.4.0]癸-2-烯环等的双环类的不饱和桥连碳环; 三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3,8-二烯环(双环戊二烯环)等的三环类的不饱和桥连碳环等的不饱和桥连碳环。

[0073] 作为芳香环-非芳香环复合稠合碳环, 是以碳原子为成环原子的复合稠合环, 较好是碳原子数8~15的芳香环-非芳香环复合稠合碳环, 可举出例如: 茚满环、茚环、四氢化萘环、1,2-二氢萘环、1,4-二氢萘环等的双环类的复合稠合碳环; 茚环、9,10-二氢蒎环、9,10-二氢菲环等的三环类的复合稠合碳环; 2,3-苯并茚环等的四环类的复合稠合碳环; 2,3,6,7-二苯并茚等的五环类的复合稠合碳环等。

[0074] 作为非芳香族杂环, 可举出例如: (b1) 单环式非芳香族杂环、(b2) 由共有2个以上的原子的2个以上的环形成的桥连杂环、及 (b3) 在1个以上的单环式芳香族环(单环式芳香族碳环和/或单环式非芳香族杂环) 和/或桥连环(桥连碳环和/或桥连杂环) 上稠合1个以上的芳香环(芳香族碳环和/或芳香族杂环) 而成的芳香环-非芳香环复合稠合杂环等。

[0075] 单环式非芳香族杂环是作为成环原子除具有碳原子外还具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的单环式非芳香环, 可具有碳-碳双键和/或氮-碳双键, 较好是3~15元的单

环式非芳香族杂环,更好是3~8元的单环式非芳香族杂环,可举出例如吡咯烷环、吡唑烷环、咪唑烷环、四氢呋喃环、哌啶环、哌嗪环、四氢吡喃环、1,3-二噁烷环、1,4-二噁烷环、噻烷(thiane)环、1,3-二噻烷(Dithiane)环、1,4-二噻烷环、吗啉环、硫代吗啉环、噤唑烷环等的单环式非芳香族饱和杂环;2-吡咯啉环、3-吡咯啉环、2-吡唑啉环、2-咪唑啉环等的单环式非芳香族不饱和杂环等。

[0076] 桥连杂环是作为成环原子除具有碳原子外还具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的桥连环,可具有碳-碳双键和/或氮-碳双键,较好是8~15元的桥连杂环,可举出例如7-氧杂双环[4.1.0]庚烷环(1,2-环氧环己烷环)、1-氮杂双环[2.2.2]辛烷(奎宁环)、十氢喹啉环、十氢异喹啉环等的双环类的饱和桥连杂环;1-氮杂三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷(1-氮杂金刚烷环)、2-氮杂三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷(2-氮杂金刚烷环)等的三环类的饱和桥连杂环等的饱和桥连杂环。

[0077] 芳香环-非芳香环复合稠合杂环,是作为成环原子除具有碳原子外还具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子的复合稠合环,较好是8~15元的芳香环-非芳香环复合稠合杂环,可举出例如2,3-二氢苯并呋喃环、1,3-二氢异苯并呋喃环、2H-色烯环、4H-色烯环、1H-异色烯环、3H-异色烯环、吲哚啉环、异吲哚啉环、2,3-二氢苯并噻吩环、1,2-二氢喹啉环、3,4-二氢喹啉环、1,2,3,4-四氢喹啉环、苯并噤嗪环等的双环类的复合稠合杂环;1,2,3,4-四氢呋唑环、1,2,3,4-二苯并呋喃环等的三环类的复合稠合杂环等。

[0078] 一个实施方式中,作为非芳香环,其中更好是单环式非芳香族碳环、桥连碳环、芳香环-非芳香环复合稠合碳环、单环式非芳香族杂环、桥连杂环、及芳香环-非芳香环复合稠合杂环,进一步更好是单环式非芳香族碳环、桥连碳环、及芳香环-非芳香环复合稠合碳环,特别好是单环式非芳香族碳环、及桥连碳环。

[0079] 作为环Y²的“任选具有取代基的芳香环”中的取代基,无特别限定,可举出例如选自卤素原子、氨基、巯基、硝基、氰基、-R、-OR、-SR、-SO₂R、-NHR、-NR₂、-COR、-CO-OR、-CO-NHR、-CO-NR₂、-NH-COR、-NR-COR、及-N(COR)₂中的基团等。作为环Y²的“任选具有取代基的非芳香环”中的取代基,无特别限定,可举出例如选自卤素原子、羟基、氨基、巯基、硝基、氰基、-R、-OR、-SR、-SO₂R、-NHR、-NR₂、-COR、-CO-OR、-CO-NHR、-CO-NR₂、-O-COR、-NH-COR、-NR-COR、-N(COR)₂、及=O中的基团等。R与上文中所述含义相同。

[0080] 一个实施方式中,环Y²分别独立地较好是任选具有取代基的芳香族碳环、或任选具有取代基的非芳香族碳环。

[0081] 一个实施方式中,环Y²分别独立地更好是:(1)任选具有取代基的芳香族碳环,所述取代基选自(a)卤素原子;(b)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基;(c)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基-氧基;(d)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烯基;(e)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基;和(f)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基-氧基,或者(2)任选具有取代基的非芳香族碳环,所述取代基选自(a)卤素原子;(b)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基;(c)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基-氧基;(d)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烯基;(e)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基;(f)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基-氧基;和(g)氧代基(=O)。

[0082] 一个实施方式中,环 Y^2 分别独立地进一步更好是(1)任选具有选自卤素原子、芳基、烷基、卤代芳基和卤代烷基中的取代基的芳香族碳环,或者(2)任选具有选自卤素原子、芳基、烷基、卤代芳基、卤代烷基和氧代基中的取代基的非芳香族碳环。

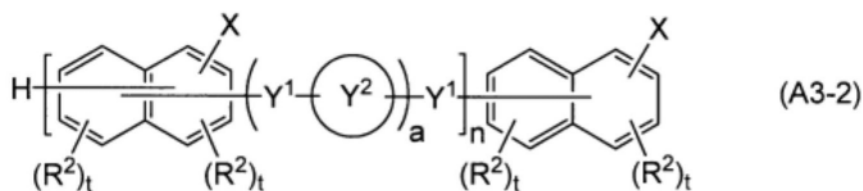
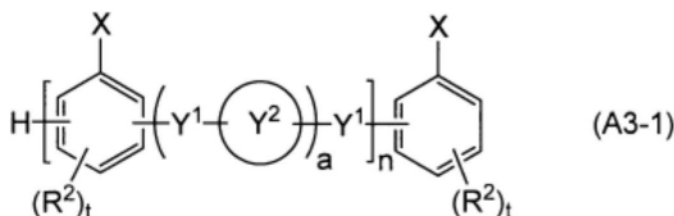
[0083] 一个实施方式中,环 Y^2 分别独立地再进一步更好是(1)任选具有选自氟原子、芳基、烷基、氟代芳基和氟代烷基中的取代基的芳香族碳环,或者(2)任选具有选自卤素原子、芳基、烷基、氟代芳基、氟代烷基和氧代基中的取代基的非芳香族碳环。

[0084] 一个实施方式中,环 Y^2 分别独立地特别好是(1)任选具有选自氟原子、烷基和氟代烷基中的取代基的芳香族碳环,或者(2)任选具有选自氟原子、烷基和氟代烷基中的取代基的非芳香族碳环。

[0085] a 分别独立地表示0~3的整数,一个实施方式中,较好是0~2的整数,更好是0或1。第一实施方式的一个实施方式中, a 分别独立地特别好是0。

[0086] 一个实施方式中,酯化合物(A)更好是以式(A3-1)或(A3-2)表示的化合物。

[0087] [化学式8]



[0088] [式中, R^2 分别独立地表示取代基; t 分别独立地表示0或1以上的整数;其他记号与式(A1)和(A2)中含义相同]。应予说明, a 单元可在各结构单元中相同或不同。 n 单元可在各结构单元中相同或不同。 t 单元可在各结构单元中相同或不同。

[0089] R^2 分别独立地表示取代基。

[0090] 作为 R^2 中的取代基,无特别限定,可举出例如选自卤素原子、氨基、巯基、硝基、氰基、-R、-OR、-SR、-SO₂R、-NHR、-NR₂、-COR、-CO-OR、-CO-NHR、-CO-NR₂、-NH-COR、-NR-COR、及-N(COR)₂中的基团等。R与上文中所述含义相同。

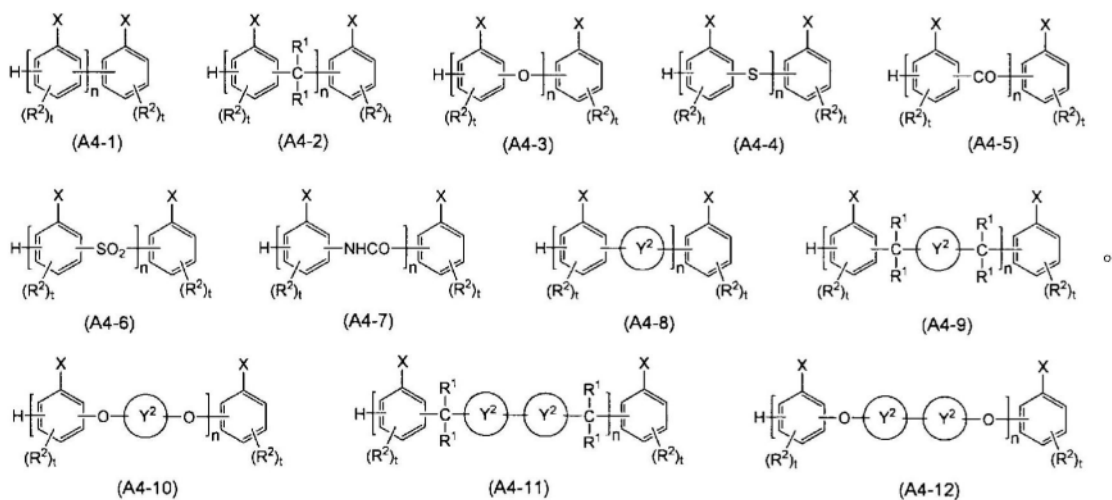
[0091] 一个实施方式中, R^2 较好是分别独立为:(a)卤素原子;(b)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基;(c)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烷基-氧基;(d)任选具有选自卤素原子及芳基中的取代基的烯基;(e)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基;或(f)任选具有选自卤素原子、芳基、烯基及烷基中的取代基的芳基-氧基。一个实施方式中, R^2 更好是分别独立为卤素原子、芳基、烷基、芳基-氧基、烷基-氧基、卤代芳基或卤代烷基。一个实施方式中, R^2 进一步更好是分别独立为氟原子、芳基、烷基、芳基-氧基、烷基-氧基、氟代芳基或氟代烷基。一个实施方式中, R^2 特别好是分别独立为氟原子、芳基、烷基、氟代芳基或氟代烷基。

[0092] t 分别独立地表示0或1以上的整数,一个实施方式中,较好是0、1或2,更好是0或1,

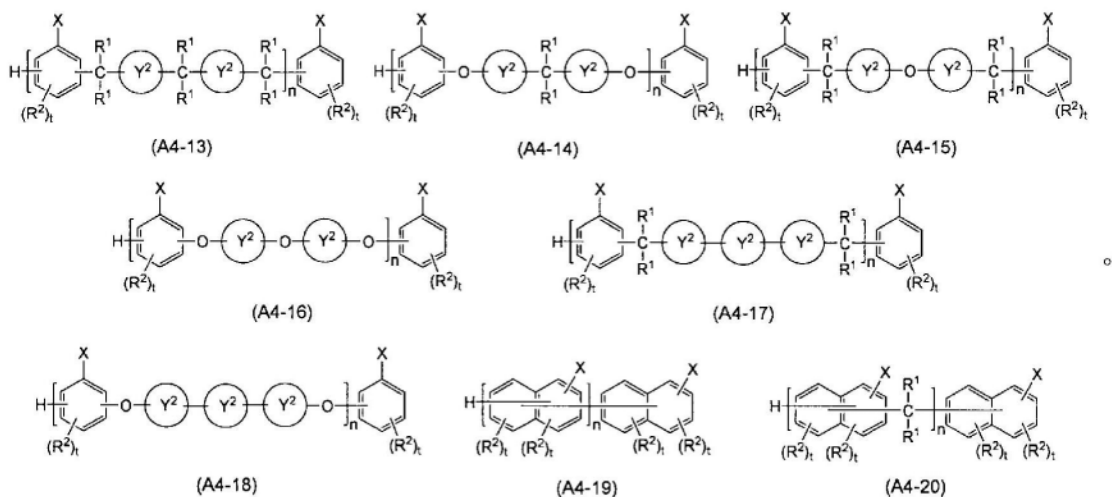
特别是0。

[0093] 一个实施方式中,酯化合物(A)特别好是以式(A4-1)~(A4-36)中的任何式表示的化合物。

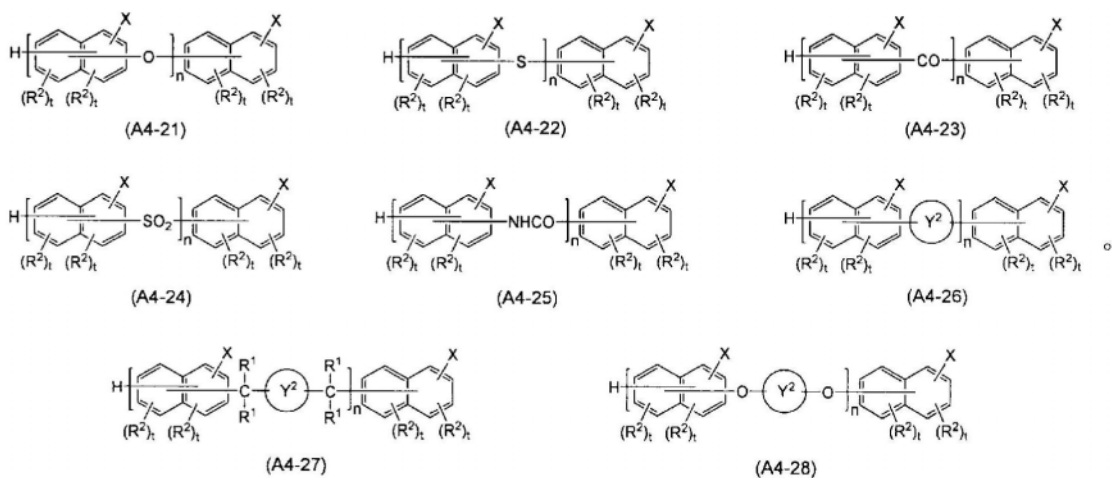
[0094] [化学式9]



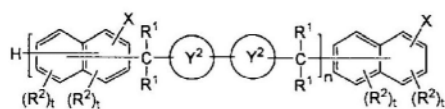
[0095] [化学式10]



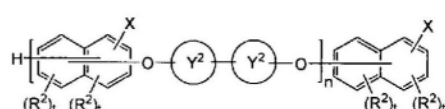
[0096] [化学式11]



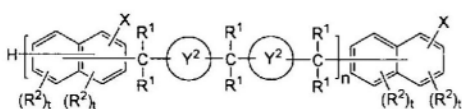
[0097] [化学式12]



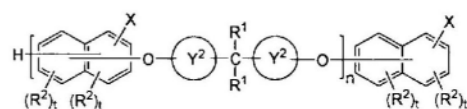
(A4-29)



(A4-30)

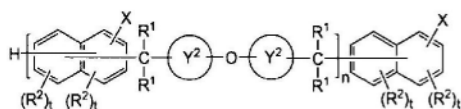


(A4-31)

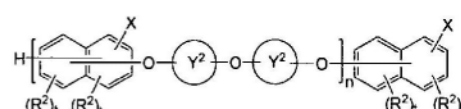


(A4-32)

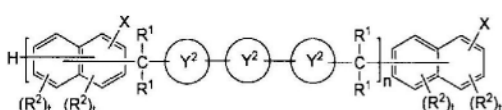
[0098] [化学式13]



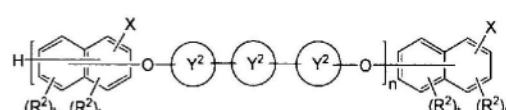
(A4-33)



(A4-34)



(A4-35)

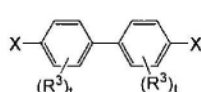


(A4-36)

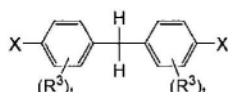
[0099] [式中,各符号与式(A1)、(A2)、(A3-1)和(A3-2)中含义相同]。一个实施方式中,其中较好是以式(A4-1)、(A4-2)、(A4-8)、(A4-9)、(A4-11)、(A4-13)、(A4-17)、(A4-19)、(A4-20)、(A4-26)、(A4-27)、(A4-29)、(A4-31)、及(A4-35)中的任何式表示的化合物,更好是以式(A4-2)、(A4-9)、(A4-11)、(A4-17)、(A4-20)、(A4-27)、(A4-29)、及(A4-35)中的任何式表示的化合物。 n 单元可在各结构单元中相同或不同。 t 单元可在各结构单元中相同或不同。

[0100] 作为酯化合物(A)的具体例子,无限定,可举出例如以式(A5-1)~(A5-90)表示的化合物。

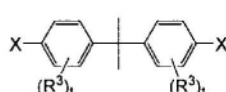
[0101] [化学式14]



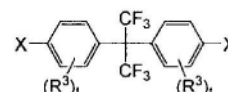
(A5-1)



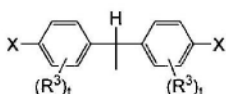
(A5-2)



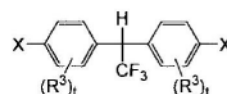
(A5-3)



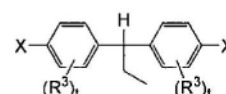
(A5-4)



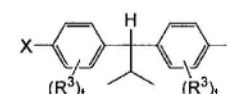
(A5-5)



(A5-6)

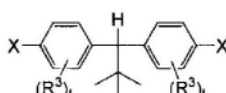


(A5-7)

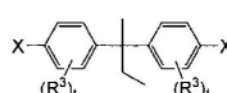


(A5-8)

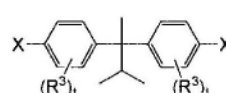
[0102] [化学式15]



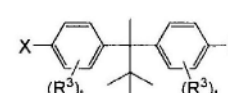
(A5-9)



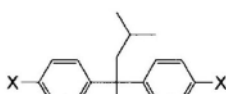
(A5-10)



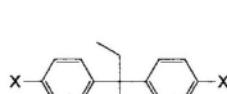
(A5-11)



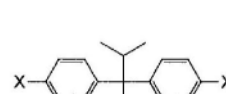
(A5-12)



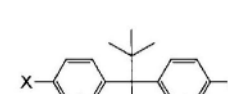
(A5-13)



(A5-14)

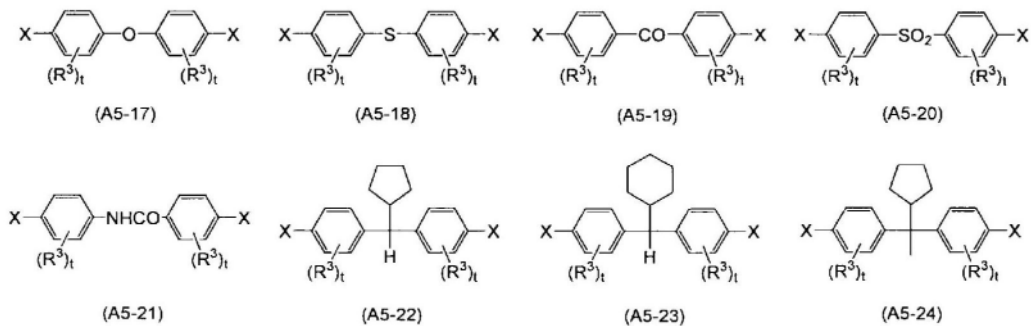


(A5-15)

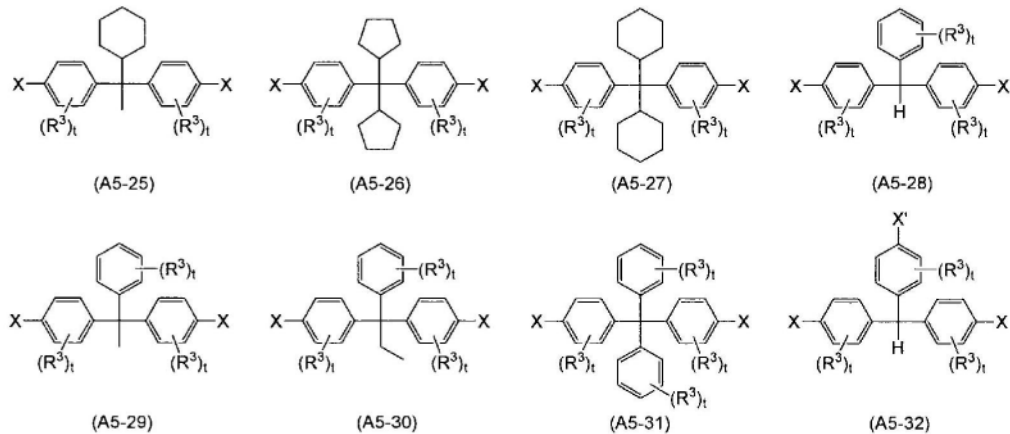


(A5-16)

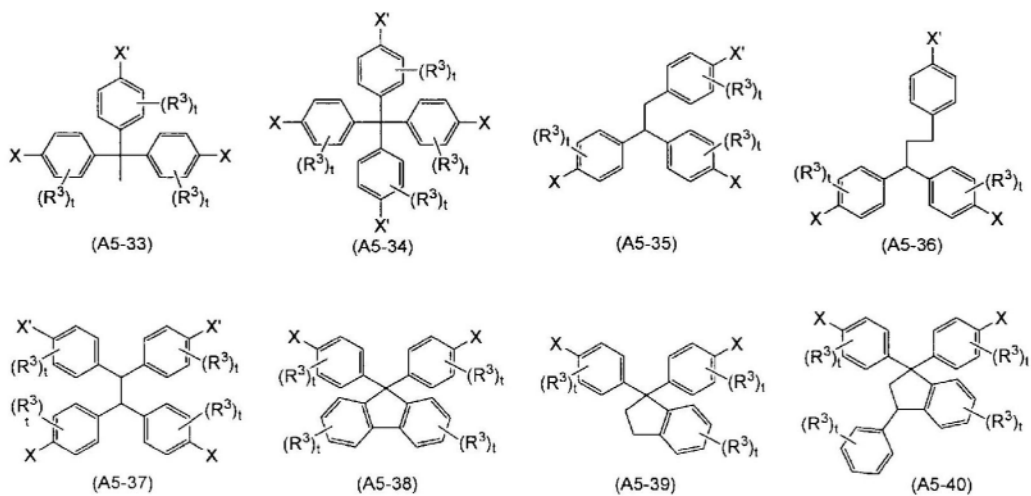
[0103] [化学式16]



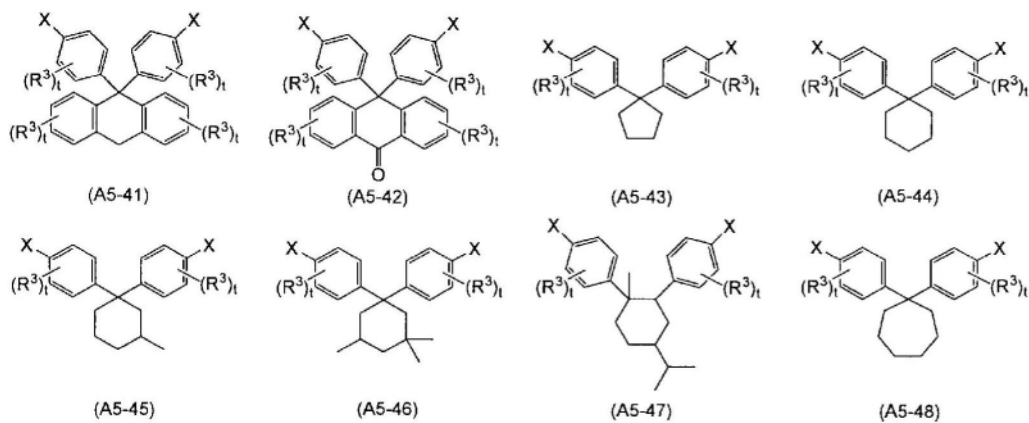
[0104] [化学式17]



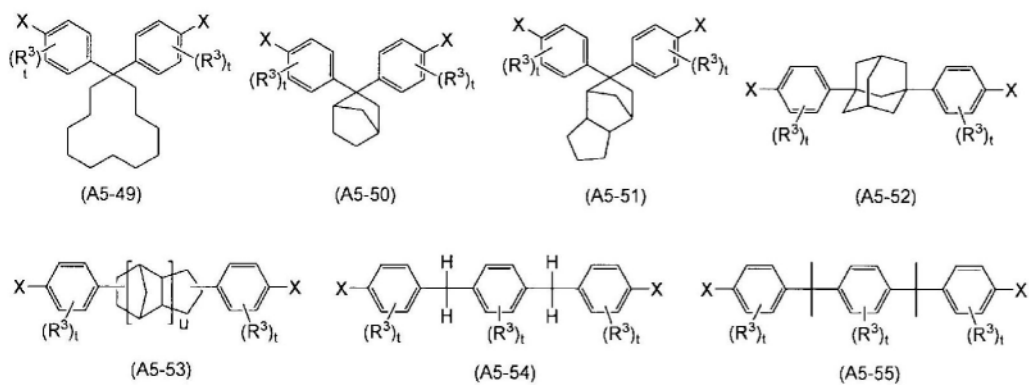
[0105] [化学式18]



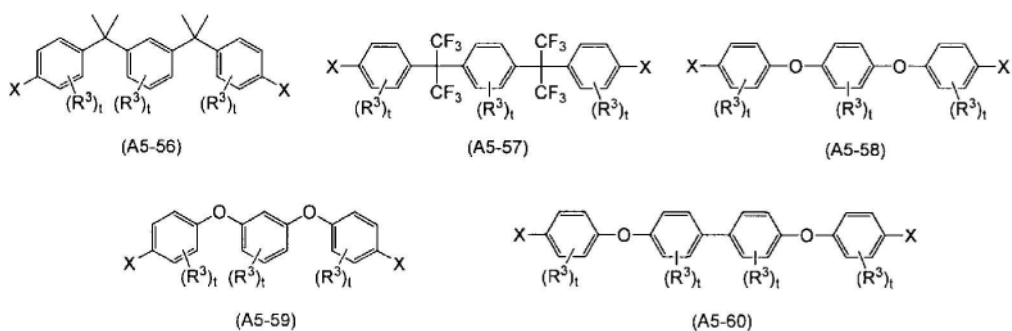
[0106] [化学式19]



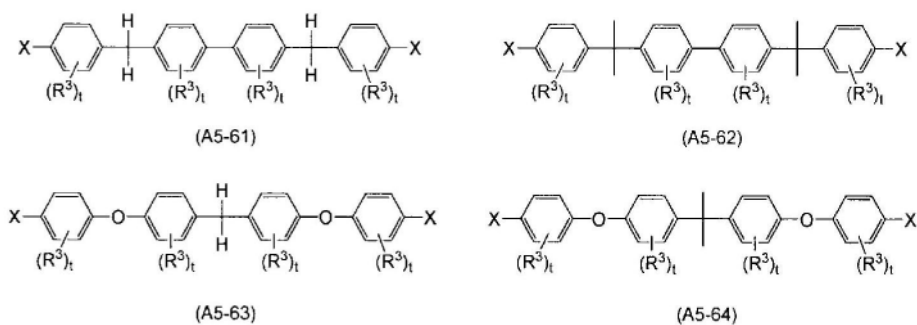
[0107] [化学式20]



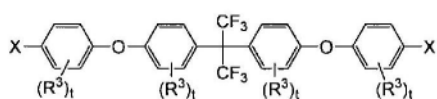
[0108] [化学式21]



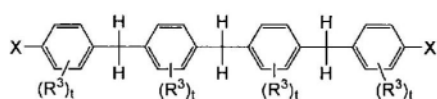
[0109] [化学式22]



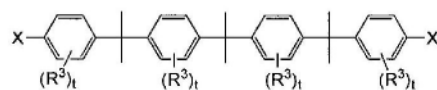
[0110] [化学式23]



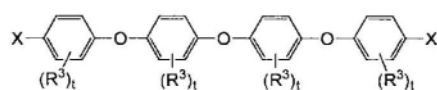
(A5-65)



(A5-66)

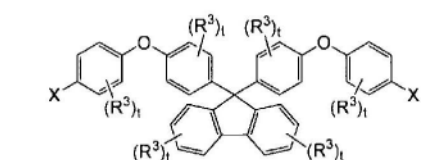


(A5-67)

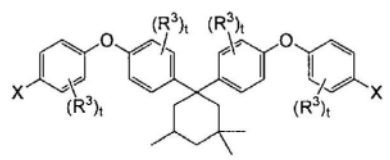


(A5-68)

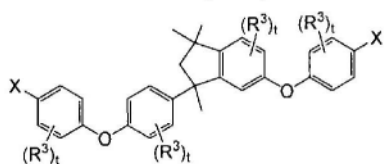
[0111] [化学式24]



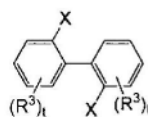
(A5-69)



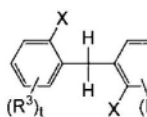
(A5-70)



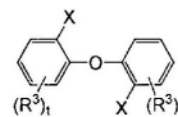
(A5-71)



(A5-72)

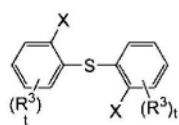


(A5-73)

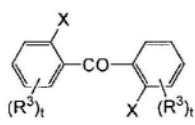


(A5-74)

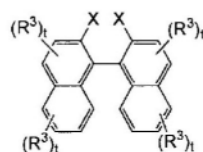
[0112] [化学式25]



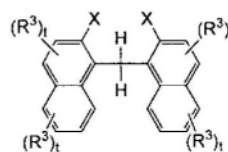
(A5-75)



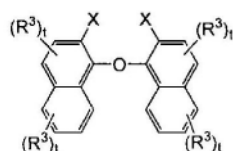
(A5-76)



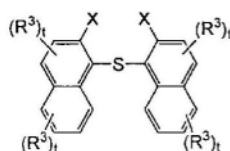
(A5-77)



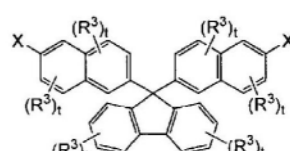
(A5-78)



(A5-79)

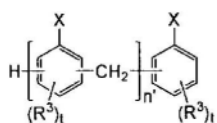


(A5-80)

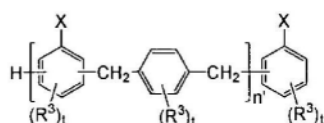


(A5-81)

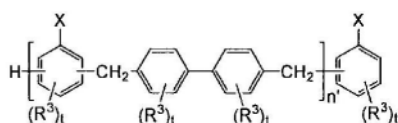
[0113] [化学式26]



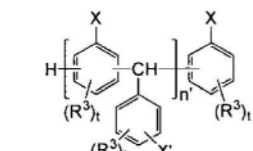
(A5-82)



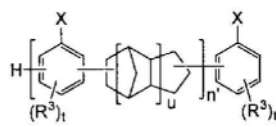
(A5-83)



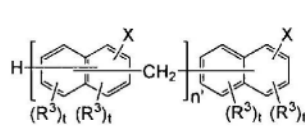
(A5-84)



(A5-85)

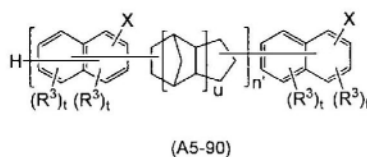
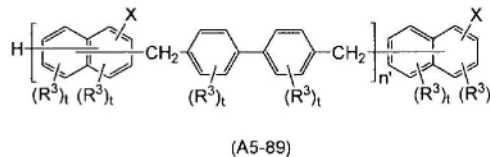
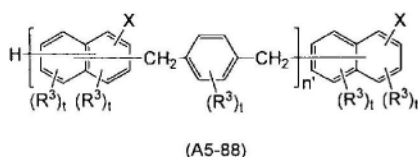


(A5-86)



(A5-87)

[0114] [化学式27]



[0115] [式中, X' 分别独立地表示任选具有取代基的芳基羰基氧基、或羟基; R³ 分别独立地表示卤素原子、芳基、烷基、芳基-氧基、烷基-氧基、卤代芳基或卤代烷基; n' 表示1~20整数; u 分别独立地表示1或2; 其他符号与式(A1)、(A2)、(A3-1)及(A3-2)中含义相同]。

[0116] R³ 分别独立地表示卤素原子、芳基、烷基、芳基-氧基、烷基-氧基、卤代芳基或卤代烷基。一个实施方式中, R³ 分别独立地较好是氟原子、芳基、烷基、芳基-氧基、烷基-氧基、氟代芳基或氟代烷基, 更好是氟原子、芳基、烷基、氟代芳基或氟代烷基。

[0117] n' 表示1~20的整数。n' 较好是2~20的整数。

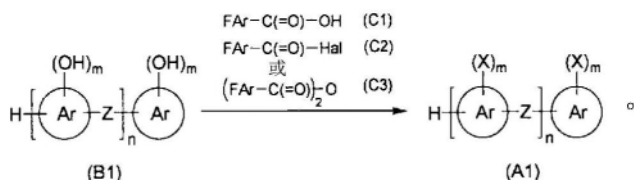
[0118] 一个实施方式中, 式(A1)中, 环Ar和Z所示的结构单元中的至少一个单元含有氟原子, 环Ar和Z所示的结构单元所含的氟原子的合计数较好是3以上, 更好是4以上, 进一步更好是5以上。一个实施方式中, 式(A2)中, 环Ar、环Y²和Y¹所示的结构单元中的至少一个单元含有氟原子, 环Ar、环Y²和Y¹所示的结构单元所含的氟原子的合计数较好是3以上, 更好是4以上, 进一步更好是5以上。一个实施方式中, 式(A3-1)及(A3-2)中, R²、环Y²和Y¹所示的结构单元中的至少一个单元含有氟原子, R²、环Y²和Y¹所示的结构单元所含的氟原子的合计数较好是3以上, 更好是4以上, 进一步更好是5以上。一个实施方式中, 式(A4-1)~(A4-36)中, R²和环Y²所示的结构单元中的至少一个单元含有氟原子, R²和环Y²所示的结构单元所含的氟原子的合计数较好是3以上, 更好是4以上, 进一步更好是5以上。一个实施方式中, 式(A5-1)~(A5-90)中, 以R³表示的结构单元中的至少一个单元含有氟原子, 且/或存在以-CF₃表示的基团, 以R³表示的结构单元及以-CF₃表示的基团所含的氟原子的合计数较好是3以上, 更好是4以上, 进一步更好是5以上。

[0119] 以下, 对酯化合物(A)的制造方法进行说明。

[0120] 本发明提供具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环的化合物(即酯化合物(A))的制造方法, 其中, 包括使氟取代芳基羧酸、其酰卤化物(较好是氯化物、溴化物或碘化物)、其酸酐、或其盐(以下有时称为“氟取代芳基羧酸类(C)”)与具有2个以上的直接结合有羟基的芳香环的化合物(即, 多价芳香族羟基化合物(B))进行反应(以下有时称为“酯化反应”)。上述的制造方法中, 氟取代芳基羧酸类(C)是除了包含氟取代芳基羧酸、其酰卤化物、其酸酐、或其盐之外, 进而可以包含具有其他取代基的芳基羧酸和/或(未取代)芳基羧酸、其酰卤化物、其酸酐、或其盐的混合物。

[0121] 一个实施方式中, 酯化合物(A)的制造方法较好是包括使以式(C1)~(C3)中的任何式表示的化合物或其盐与以式(B1)表示的化合物进行反应的以式(A1)表示的化合物的制造方法。

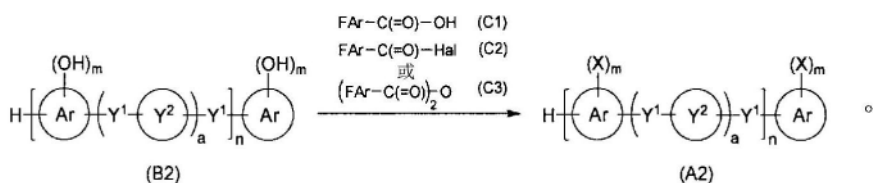
[0122] [化学式28]



[0123] [式中,FAr表示任选具有取代基的芳基,且以式(C1)~(C3)表示的化合物的至少一部分中FAr是氟代芳基(即,被1个以上的氟原子取代的芳基)(与酯化合物(A1)的X的氟取代芳基羰基氧基对应的基团),较好是以式(C1)~(C3)表示的所有化合物中FAr是氟代芳基;Hal表示氯原子、溴原子或碘原子;其他符号与式(A1)中含义相同]。

[0124] 一个实施方式中,酯化合物(A)的制造方法更好是包括使以式(C1)~(C3)中的任何式表示的化合物或其盐与以式(B2)表示的化合物进行反应的以式(A2)表示的化合物的制造方法。

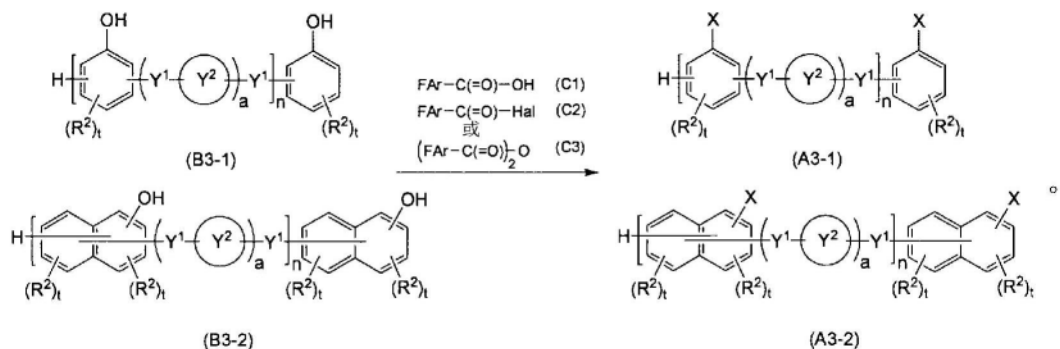
[0125] [化学式29]



[0126] [式中,FAr表示任选具有取代基的芳基,且以式(C1)~(C3)表示的化合物的至少一部分中FAr是氟代芳基(与酯化合物(A2)的X的氟取代芳基羰基氧基对应的基团)(较好是以式(C1)~(C3)表示的所有化合物中FAr是氟代芳基);Hal表示氯原子、溴原子或碘原子;其他符号与式(A1)及(A2)中含义相同]。

[0127] 一个实施方式中,酯化合物(A)的制造方法进一步更好是包括使以式(C1)~(C3)中的任一个表示的化合物或其盐与以式(B3-1)或(B3-2)表示的化合物进行反应的以式(A3-1)或(A3-2)表示的化合物的制造方法。

[0128] [化学式30]



[0129] [式中,FAr表示任选具有取代基的芳基,且以式(C1)~(C3)表示的化合物的至少一部分中FAr是氟代芳基(与酯化合物(A3-1)或(A3-2)的X的氟取代芳基羰基氧基对应的基团)(较好是以式(C1)~(C3)表示的所有化合物中FAr是氟代芳基);Hal表示氯原子、溴原子或碘原子;其他符号与式(A1)、(A2)、(A3-1)及(A3-2)中含义相同]。

[0130] 作为盐,可举出例如铯盐、钾盐、钠盐等碱金属盐等。

[0131] 本发明的制造方法中,可通过氟取代芳基羧基类(C)与多价芳香族羟基化合物(B)中的同芳香环直接结合的羟基的一部分或全部进行缩合反应而酯化,从而获得酯化合物

(A)。

[0132] 一个实施方式中,氟取代芳基羧基类(C)较好是卤化物,以式(C1)~(C3)表示的化合物中,较好是以式(C2)表示的化合物。

[0133] 在优选的实施方式中,酯化合物(A)的制造方法的酯化反应中,可使用碱。作为碱,可举出例如:氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;三乙胺、吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶(DMAP)等叔胺类等。碱可直接使用,或者在溶液中稀释后使用。碱可单独使用1种,也可将2种以上任意组合使用。

[0134] 在作为碱采用碱金属氢氧化物的情况下,一个实施方式中,具有反应性提高、起始原料不易残留的优点。在作为碱采用叔胺类的情况下,一个实施方式中,具有在无水条件下生成的酯键不易受到水解、收率提高的优点。

[0135] 一个实施方式中,相对于100摩尔的氟取代芳基羧酸类(C),碱的使用量可较好是80~300摩尔,从原料残留率、碱除去性等角度来看,可更好是100~150摩尔。

[0136] 一个实施方式中,酯化合物(A)的制造方法的酯化反应中,可根据需要使用缩合剂。作为缩合剂,可举出例如1,3-二环己基碳二亚胺、1-环己基-3-吗啉基乙基碳二亚胺、1-环己基-3-(4-二乙基氨基环己基)碳二亚胺、1,3-二乙基碳二亚胺、1,3-二异丙基碳二亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺等的碳二亚胺类缩合剂或其盐等。相对于100摩尔的氟取代芳基羧酸类(C),缩合剂的使用量可为例如50~100摩尔。一个实施方式中,酯化合物(A)的制造方法的酯化反应中,可根据需要除加入缩合剂之外还加入缩合促进剂。作为缩合促进剂,可举出例如1-羟基苯并三唑(HOBt)、N-羟基琥珀酰亚胺(HOSu)、1-羟基-7-氮杂苯并三唑(HOAt)、羟基-3,4-二氢-4-氧代-1,2,3-苯并三嗪(HOObt)等。相对于100摩尔的氟取代芳基羧酸类(C),缩合促进剂的使用量可为例如为50~100摩尔。

[0137] 酯化合物(A)的制造方法的酯化反应的反应体系中的多价芳香族羟基化合物(B)的摩尔数(b)与氟取代芳基羧酸类(C)的摩尔数(c)的混合比率较好是达到 $((n+1) \times (b)) : (c) = 90:100 \sim 100:90$ 的范围的比率,更好是达到 $((n+1) \times (b)) : (c) = 95:100 \sim 100:95$ 的范围的比率。

[0138] 一个实施方式中,酯化合物(A)的制造方法的酯化反应中,可不使用溶剂而在无溶剂体系中进行,也可使用有机溶剂在有机溶剂体系中进行。作为用于酯化反应的有机溶剂,可举出例如:丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇单甲醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯等乙酸酯类溶剂;溶纤剂、丁基卡必醇等卡必醇类溶剂;甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类溶剂。其中,从反应后的纯化效率的观点来看,较好是酮类溶剂(例如,甲基异丁基酮)、芳香族烃溶剂(例如,甲苯)等疏水性溶剂。有机溶剂可单独使用1种,也可将2种以上任意组合使用。

[0139] 酯化合物(A)的制造方法的酯化反应中的反应温度无特别限定,一个实施方式中,较好是在0~70℃的范围内。

[0140] 酯化合物(A)的制造方法的酯化反应中的反应时间无特别限定,一个实施方式中,较好是在30分钟~8小时的范围内。

[0141] 一个实施方式中,酯化合物(A)的制造方法的酯化反应可通过下述方式进行制造:在搅拌包含多价芳香族羟基化合物(B)和氟取代芳基羧酸类(C)的化合物(有机溶剂体系或

无溶剂体系)的同时,向其中滴加碱,滴加后进一步搅拌。该情况下,滴加时间无特别限定,较好是在10分钟~3小时的范围内。滴加后的搅拌时间较好是在30分钟~5小时的范围内。

[0142] 酯化合物(A)的制造方法中,可在酯化反应后,对酯化合物(A)进行纯化。酯化反应后,为了从体系内除去副产物盐和过量的起始原料,可实施水洗、精密过滤等纯化工序。例如,一个实施方式中,酯化反应结束后,添加溶解副产物盐所需的量的水,进行静置分液并弃去水层。进而,根据需要添加酸进行中和,反复水洗。然后,经过基于药剂或共沸的脱水工序并通过精密过滤除去杂质而纯化后,根据需要蒸馏除去有机溶剂,则可获得酯化合物(A)。也可在不完全除去有机溶剂的情况下直接用于树脂组合物的溶剂。

[0143] 一个实施方式中,酯化合物(A)的制造方法的酯化反应中,可能会同时生成多种酯化合物,因此作为混合物,有时可获得包含1种或2种以上的酯化合物(A)、及任意的除酯化合物(A)以外的1种或2种以上的酯化合物的生成物。除酯化合物(A)以外的酯化合物中可包括氟取代芳基羰基氧基仅为1个的化合物、反应中间体化合物、来源于原料杂质的化合物(例如式(A1)的 $n=0$)等。通过酯化反应得到的生成物可直接用作环氧树脂固化剂,也可适当除去不需要的化合物后使用。

[0144] 通过本发明的酯化反应得到的生成物的“氟取代芳基酯基当量”无特别限定,可较好是5000g/eq.以下,更好是2000g/eq.以下,进一步更好是1000g/eq.以下,再进一步更好是800g/eq.以下,特别好是600g/eq.以下,最好是500g/eq.以下。酯化合物(A)的氟取代芳基酯基当量的下限无特别限定,可为例如150g/eq.以上、180g/eq.以上、200g/eq.以上等。生成物为混合物的情况下,表示基于该混合物的酯基当量。

[0145] 通过本发明的酯化反应得到的生成物的官能团当量无特别限定,可较好是5000g/eq.以下,更好是2000g/eq.以下,进一步更好是1000g/eq.以下,再进一步更好是800g/eq.以下,特别好是600g/eq.以下、或500g/eq.以下。酯化合物(A)的官能团当量的下限无特别限定,可为例如150g/eq.以上、180g/eq.以上、200g/eq.以上等。生成物为混合物的情况下,表示基于该混合物的官能团当量。

[0146] 酯化合物(A)可用作环氧树脂固化剂。通过将酯化合物(A)用作环氧树脂固化剂,可获得具备优异的介电特性的固化物。此外,通过使用酯化合物(A)作为环氧树脂固化剂,可获得固化性、耐热性、耐湿性(耐水解性)等优异的固化物。此外,酯化合物(A)作为环氧树脂固化剂用于印刷布线板的层间绝缘材料的情况下,还可发挥不易产生在激光通孔形成后的晕圈(haloing)不良的效果。通过采用使用了酯化合物(A)的片状层叠材料、或半导体密封材料,可提供抑制了高频区域内的传输损耗的印刷布线基板和包括扇出(Fan-Out)型的半导体装置。

[0147] 以下,对本发明的树脂组合物进行说明。

[0148] 本发明提供树脂组合物,其包含具有2个以上的直接结合有氟取代芳基羰基氧基的芳香环的化合物(即酯化合物(A))、以及环氧树脂。

[0149] 用于本发明的树脂组合物的环氧树脂只要是在1分子中具有1个以上、较好是2个以上的环氧基的化合物,则种类不限。

[0150] 作为环氧树脂,可举出例如:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、苯酚酚醛清漆(phenol novolac)型环氧树脂、叔丁基儿茶酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水

甘油酯型环氧树脂、甲酚酚醛清漆(cresol novolac)型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、茛骨架型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、蒽型环氧树脂、线性脂肪族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环族环氧树脂、杂环型环氧树脂、含螺环的环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、卤代环氧树脂等。其中,从使介电特性、耐湿性和阻燃性等进一步提高的观点来看,特别是苯酚芳烷基型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、茛骨架型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂。环氧树脂(Y)可2种以上并用。

[0151] 一个实施方式中,环氧树脂较好是包括双酚AF型环氧树脂等的含氟原子的环氧树脂。

[0152] 将环氧树脂的不挥发成分设为100质量%时,较好是至少50质量%以上为在1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂。此外,堆叠(build-up)多层电路基板用层间绝缘膜用途中,较好是含有在1分子中具有2个以上的环氧基、且温度20℃时呈液态的芳香族类环氧树脂(液态环氧树脂)的形态,更好是含有该液态环氧树脂、及在1分子中具有3个以上的环氧基且温度20℃时呈固态的芳香族类环氧树脂(固态环氧树脂)的形态。作为环氧树脂,通过使用液态环氧树脂和固态环氧树脂,从而在以树脂片材的形态使用树脂组合物的情况下,显示出充分的挠性,可形成处理性优异的膜,同时树脂组合物的固化物的断裂强度提高,堆叠多层电路基板的耐久性提高。此外,作为环氧树脂,并用液态环氧树脂和固态环氧树脂的情况下,配合比例(液态:固态)以质量比计较好是在1:0.1~1:2的范围内。通过在所述范围内使用液态环氧树脂,从而在以树脂片材的形态使用的情况下,可获得足够的挠性,处理性提高,还可获得层合时的足够的流动性。另一方面,通过在所述范围内使用固态环氧树脂,从而使树脂组合物的粘附性降低,以树脂片材的形态使用的情况下,可使真空层合时的脱气性提高。此外,真空层合时,可使保护膜、支承膜的剥离性良好,还可使固化后的耐热性提高。

[0153] 一个实施方式中,相对于酯化合物(A)和环氧树脂的质量合计的氟原子的含有率较好是5质量%以上,更好是10质量%以上,进一步更好是15质量%以上,再进一步更好是20质量%以上,特别好是或25质量%以上。上限值无特别限定,可设例如60质量%以下。

[0154] 本发明的树脂组合物中,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,环氧树脂的含量较好是5质量%~60质量%,更好是10质量%~50质量%,进一步更好是13质量%~40质量%,特别好是15质量%~35质量%。一个实施方式中,通过使环氧树脂的含量在该范围内,可呈树脂组合物的固化性提高的倾向。

[0155] 本发明的树脂组合物中,酯化合物(A)的含量无特别限定,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,可较好是60质量%以下,更好是50质量%以下,进一步更好是40质量%以下,特别好是30质量%以下。此外,酯化合物(A)的含量的下限无特别限定,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,可以是0.01质量%以上、0.05质量%以上、0.1质量%以上、1质量%以上、5质量%以上、10质量%以上等。一个实施方式中,通过使酯化合物(A)的含量在该范围内,固化物的介电特性优异,同时可提供固化性、耐热性、耐湿性等优异的固化物。

[0156] 本发明的树脂组合物可进一步含无机填充材料。一个实施方式中,通过使本发明的树脂组合物含无机填充材料,可使线热膨胀系数降低、介质损耗角正切降低。

[0157] 作为无机填充材料,可举出例如二氧化硅、氧化铝、硫酸钡、滑石、粘土、云母粉、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、硼酸铝、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、锆酸钡、锆酸钙等。其中,较好是无定形二氧化硅、粉末二氧化硅、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、合成二氧化硅、中空二氧化硅、球状二氧化硅等的二氧化硅,特别是从使绝缘层的表面粗糙度降低的观点来看,更好是球状二氧化硅,进一步更好是球状熔融二氧化硅。这些可使用1种或者2种以上组合使用。作为市售的球状熔融二氧化硅,可举出例如株式会社雅都玛(Admatechs)制“SOC2”、“SOC1”等。

[0158] 无机填充材料的平均粒径无特别限定,从绝缘层表面呈低粗糙度、可进行微细布线形成的观点来看,较好是 $5\mu\text{m}$ 以下,更好是 $3\mu\text{m}$ 以下,进一步更好是 $2\mu\text{m}$ 以下,再进一步更好是 $1\mu\text{m}$ 以下,特别好是 $0.8\mu\text{m}$ 以下。另一方面,从防止树脂组合物的粘度上升、处理性下降的观点来看,较好是 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更好是 $0.03\mu\text{m}$ 以上,进一步更好是 $0.05\mu\text{m}$ 以上,再进一步更好是 $0.07\mu\text{m}$ 以上,特别好是 $0.1\mu\text{m}$ 以上。上述无机填充材料的平均粒径可通过基于米氏(Mie)散射理论的激光衍射散射法进行测定。具体来说,可通过激光衍射散射式粒度分布测定装置,以体积基准制成无机填充材料的粒度分布,将其中值粒径作为平均粒径来进行测定。测定样品可优选使用通过超声波使无机填充材料分散于水中而得的样品。作为激光衍射散射式粒度分布测定装置,可使用株式会社堀场制作所制LA-950等。

[0159] 无机填充材料较好是用表面处理剂进行表面处理而使其耐湿性、分散性提高,所述表面处理剂为氨基硅烷类偶联剂、脲基硅烷类偶联剂、环氧基硅烷类偶联剂、巯基硅烷类偶联剂、硅烷类偶联剂、乙烯基硅烷类偶联剂、苯乙炔基硅烷类偶联剂、丙烯酸酯硅烷类偶联剂、异氰酸酯硅烷类偶联剂、硫化物(sulfide)硅烷类偶联剂、有机硅氮烷化合物、钛酸酯类偶联剂等。这些可使用1种或者2种以上组合使用。

[0160] 本发明的树脂组合物中,无机填充材料的含量根据树脂组合物被要求的特性而不同,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,无机填充材料的含量较好是90质量%以下,更好是80质量%以下,进一步更好是75质量%以下,特别好是70质量%以下。无机填充材料的含量的下限例如为0质量%以上、5质量%以上、10质量%以上、20质量%以上等,较好是30质量%以上,更好是40质量%以上,进一步更好是45质量%以上,特别好是50质量%以上。一个实施方式中,如果无机填充材料的含量过少,则固化物的线热膨胀系数上升;另一方面,如果含量过多,则制作树脂片材时可能会成膜困难或固化物变脆。

[0161] 本发明的树脂组合物可进一步含有热塑性树脂。一个实施方式中,通过使本发明的树脂组合物含有热塑性树脂,可使固化物的机械强度提高,进而可使以树脂片材的形态使用的情况下的膜成形能力提高。

[0162] 作为热塑性树脂,可举出苯氧树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚酯树脂,特别好是苯氧树脂、聚乙烯醇缩醛树脂。这些热塑性树脂可分别单独使用,也可将2种以上组合使用。热塑性树脂的重均分子量较好是8000~200000的范围内,更好是12000~100000的范围内。应予说明,本发明中的重均分子量通过凝胶渗透色谱(GPC)法(聚苯乙烯换算)测定。通过GPC法测定的重均分子量具体可使用株式会社岛津制作所制LC-9A/RID-6A作为测定装置、使用昭和电工株式会社制Shodex K-800P/K-804L/K-804L作为柱、使用氯仿等作为流动相,在40℃的柱温下进行测定,使用标准聚苯乙烯的校正曲线而算出。

[0163] 本发明的树脂组合物中,热塑性树脂的含量无特别限定,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,较好是10质量%以下,更好是5质量%以下,下限例如为0质量%以上、0.001质量%以上、0.01质量%以上等,较好是0.1质量%以上,更好是0.5质量%以上。一个实施方式中,通过使热塑性树脂的含量在0.1~10质量%的范围内,膜成形能力和机械强度提高的效果得到发挥,还可使熔体粘度上升,湿法粗糙化工序后的绝缘层表面的粗糙度下降。

[0164] 本发明的树脂组合物可进一步含有除酯化合物(A)以外的环氧树脂固化剂。

[0165] 作为除酯化合物(A)以外的环氧树脂固化剂,可举出:TD2090、TD2131(DIC株式会社)、MEH-7600、MEH-7851、MEH-8000H(明和化成株式会社)、NHN、CBN、GPH-65、GPH-103(日本化药株式会社)、SN170、SN180、SN190、SN475、SN485、SN495、SN375、SN395(新日铁化学株式会社)、LA7052、LA7054、LA3018、LA1356(DIC株式会社)等的酚类固化剂;F-a、P-d(四国化成株式会社)、HFB2006M(昭和高级分子株式会社)等的苯并噁嗪类固化剂;甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、氢化甲基纳迪克酸酐等的酸酐类固化剂;PT30、PT60、BA230S75(Lonza Japan株式会社)等的氰酸酯类固化剂;苯并噁嗪类固化剂等。

[0166] 本发明的树脂组合物中,除酯化合物(A)以外的环氧树脂固化剂的含量无特别限定,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,较好是40质量%以下,更好是20质量%以下,进一步更好是10质量%以下,下限可为0质量%以上、0.01质量%以上、0.05质量%以上、0.1质量%以上等。

[0167] 本发明的树脂组合物可进一步含有环氧树脂固化促进剂。一个实施方式中,通过使本发明的树脂组合物含有环氧树脂固化促进剂,可高效地调整固化时间和固化温度。

[0168] 作为环氧树脂固化促进剂,可举出例如:TPP、TPP-K、TPP-S、TTP-S(北兴化学工业株式会社)等的有机膦化合物,Curezol 2MZ、2E4MZ、C11Z、C11Z-CN、C11Z-CNS、C11Z-A、2MZ-OK、2MA-OK、2PHZ(四国化成工业株式会社)等的咪唑化合物,NOVACURE(旭化成工业株式会社)、Fujicure(富士化成工业株式会社)等的胺加成物化合物,1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7,4-二甲基氨基吡啶、苄基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、4-二甲基氨基吡啶等的胺化合物,钴、铜、锌、铁、镍、锰、锡等的有机金属络合物或有机金属盐等。固化促进剂可将2种以上并用。

[0169] 本发明的树脂组合物中,环氧树脂固化促进剂的含量无特别限定,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,较好是10质量%以下,更好是5质量%以下,进一步更好是1质量%以下,下限可为0质量%以上、0.001质量%以上、0.01质量%以上、0.05质量%以上等。

[0170] 本发明的树脂组合物可进一步含有阻燃剂。作为阻燃剂,可举出磷腈化合物、磷酸盐、磷酸酯、多磷酸盐、次膦酸盐、次膦酸酯、膦酸盐、膦酸酯等的磷类阻燃剂;脂肪族胺化合物、芳香族胺化合物、含氮杂环化合物、脲化合物等的氮类阻燃剂;氢氧化镁、氢氧化铝等的金属氢氧化物,三氧化铋、五氧化铋、铋酸钠等的铋化合物等的无机类阻燃剂;六溴苯、氯化石蜡、溴化聚碳酸酯树脂、溴化环氧树脂、溴化苯氧树脂、溴化聚苯醚树脂、溴化聚苯乙烯树脂、溴化苄基聚丙烯酸酯树脂等的卤素类阻燃剂等;其中,较好是磷类阻燃剂。阻燃剂可单独使用1种,或者也可将2种以上组合使用。

[0171] 本发明的树脂组合物中,阻燃剂的含量无特别限定,将树脂组合物中的不挥发成

分设为100质量%时,较好是10质量%以下,更好是9质量%以下,下限可为0质量%以上、0.01质量%以上、0.1质量%以上、0.5质量%以上、1质量%以上等。

[0172] 本发明的树脂组合物可进一步含有有机填充材料。作为有机填充材料,可使用在形成印刷布线板的绝缘层时能使用的任意的有机填充材料,可举出例如橡胶粒子、聚酰胺微粒、有机硅粒子等,较好是橡胶粒子。作为橡胶粒子,只要是对显示橡胶弹性的树脂实施化学交联处理而在有机溶剂中不溶且不熔的树脂的微粒体,则无特别限定,可举出例如丙烯腈-丁二烯橡胶粒子、丁二烯橡胶粒子、丙烯酸类橡胶粒子等。作为橡胶粒子,具体可举出XER-91(日本合成橡胶株式会社制),STAPHYLOID AC3355、AC3816、AC3816N、AC3832、AC4030、AC3364、IM101(以上为爱克(AICA)工业株式会社制),PARALOID EXL2655、EXL2602(以上为吴羽化学工业株式会社制)等。有机填充材料的平均粒径较好是在 $0.005\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 的范围内,更好是在 $0.2\mu\text{m}\sim 0.6\mu\text{m}$ 的范围内。有机填充材料的平均粒径可使用动态光散射法进行测定。例如,通过超声波等使有机填充材料均匀地分散于适当的有机溶剂,使用浓厚类粒径分析仪(大塚电子株式会社制“FPAR-1000”),以质量基准制成有机填充材料的粒度分布,将其中值粒径作为平均粒径来进行测定。

[0173] 本发明的树脂组合物中,有机填充材料的含量无特别限定,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,较好是10质量%以下,更好是5质量%以下,下限可为0质量%以上、0.1质量%以上、0.5质量%以上、1质量%以上、2质量%以上等。

[0174] 本发明的树脂组合物中可作为不挥发成分进一步包含任意的添加剂。作为这样的添加剂,可举出例如:马来酰亚胺类自由基聚合性化合物、乙烯基苯基类自由基聚合性化合物、(甲基)丙烯酸类自由基聚合性化合物、烯丙基类自由基聚合性化合物、聚丁二烯类自由基聚合性化合物等的自由基聚合性化合物;过氧化物类自由基聚合引发剂、偶氮类自由基聚合引发剂等的自由基聚合引发剂;环氧丙烯酸酯树脂、聚氨酯丙烯酸酯树脂、聚氨酯树脂、氰酸酯树脂、苯并噁嗪树脂、不饱和聚酯树脂、三聚氰胺树脂、有机硅树脂等的除环氧树脂以外的热固性树脂;有机铜化合物、有机锌化合物、有机钴化合物等的有机金属化合物;酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑等着色剂;氢醌、儿茶酚、连苯三酚、噻吩嗪等的阻聚剂;有机硅类均平剂、丙烯酸聚合物类均平剂等的均平剂;Benton、蒙脱石等的增稠剂;有机硅类消泡剂、丙烯酸类消泡剂、氟类消泡剂、乙烯基树脂类消泡剂等的消泡剂;苯并三唑类紫外线吸收剂等的紫外线吸收剂;脲硅烷等的粘接性提高剂;三唑类密合性赋予剂、四唑类密合性赋予剂、三嗪类密合性赋予剂等的密合性赋予剂;受阻酚类抗氧化剂等的抗氧化剂;芪衍生物等的荧光增白剂;氟类表面活性剂、有机硅类表面活性剂等的表面活性剂;磷酸酯类分散剂、聚氧化烯类分散剂、炔类分散剂、有机硅类分散剂、阴离子性分散剂、阳离子性分散剂等的分散剂;硼酸酯类稳定剂、钛酸酯类稳定剂、铝酸酯类稳定剂、锆酸酯类稳定剂、异氰酸酯类稳定剂、羧酸类稳定剂、羧酸酐类稳定剂等的稳定剂等。其他添加剂可单独使用1种,也可将2种以上以任意的比率组合使用。如果是本领域技术人员,则可适当设定其他添加剂的含量。

[0175] 除上述的不挥发性成分以外,本发明的树脂组合物中有时进一步含有任意的有机溶剂作为挥发性成分。作为有机溶剂,只要可溶解不挥发性成分的至少一部分,则可适当使用公知的有机溶剂,其种类无特别限定。作为有机溶剂,可举出例如:丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等的酮类溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸异戊

酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等的酯类溶剂；四氢吡喃、四氢呋喃、1,4-二噁烷、二乙醚、二异丙醚、二丁醚、二苯醚等的醚类溶剂；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇等的醇类溶剂；乙酸2-乙氧基乙基酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、乙酸卡比醇酯(ethyl diglycol acetate)、 γ -丁内酯、甲氧基丙酸甲酯等的醚酯类溶剂；乳酸甲酯、乳酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯等的酯醇类溶剂；2-甲氧基丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、丙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚(丁基卡必醇)等的醚醇类溶剂；N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等的酰胺类溶剂；二甲亚砜等的亚砜类溶剂；乙腈、丙腈等的腈类溶剂；己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷等的脂肪族烃类溶剂；苯、甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯等的芳香族烃类溶剂等。有机溶剂可单独使用1种，也可将2种以上以任意的比率组合使用。有机溶剂使用时可单独使用1种，也可将2种以上以任意的比率组合使用。

[0176] 有机溶剂的含量无特别限定，一个实施方式中，将树脂组合物中的全部成分设为100质量%时，可以是例如60质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、15质量%以下、10质量%以下等。

[0177] 对于本发明的树脂组合物而言，可通过将上述的成分中的必需成分适当混合，并根据需要采用三辊磨机、球磨机、珠磨机、砂磨机等混炼装置、或者超级混合机、行星式混合机等搅拌装置进行混炼或混合来制备。

[0178] 本发明的树脂组合物包含酯化合物(A)。通过采用这样的树脂组合物，可获得具有优异的介电特性的固化物。此外，通过使用这样的树脂组合物，可获得固化性、耐热性、耐湿性(耐水解性)等优异的固化物。此外，这样的树脂组合物用于印刷布线板的层间绝缘材料的情况下，还可发挥不易产生在激光通孔形成后的晕圈不良的效果。

[0179] 一个实施方式中，本发明的树脂组合物可得到优异的固化性。因此，一个实施方式中，例如，通过下述试验例1的方法测得的凝胶时间(gel time)可较好是100秒以下，更好是80秒以下，进一步更好是60秒以下，特别好是50秒以下。

[0180] 一个实施方式中，本发明的树脂组合物的固化物可得到优异的耐热性或耐湿性(耐水解性)。因此，一个实施方式中，例如，通过下述试验例2的方法测得的、在130℃、85%RH的条件下对连接直流电源的布线施加200小时的3.3V的电压的情况下的200小时后的评价基板的绝缘电阻值可较好是 $1.0 \times 10^5 \Omega$ 以上，更好是 $1.0 \times 10^6 \Omega$ 以上，进一步更好是 $1.0 \times 10^7 \Omega$ 以上，特别好是 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 以上。

[0181] 一个实施方式中，本发明的树脂组合物的固化物可具有优异的介电特性。因此，一个实施方式中，例如，如下述试验例3那样在5.8GHz、23℃的条件下进行测定时的树脂组合物的固化物(在190℃加热90分钟而得的固化物)的介质损耗角正切(Df)可成为较好是0.020以下、0.010以下，更好是0.009以下，进一步更好是0.008以下，特别好是0.007以下、或0.006以下。此外，一个实施方式中，例如，如下述试验例3那样在5.8GHz、23℃的条件下进行测定时的树脂组合物的固化物的相对介电常数(Dk)可成为较好是5.0以下，更好是4.0以下，进一步更好是3.4以下，再进一步更好是3.2以下，特别好是3.0以下。

[0182] 一个实施方式中，本发明的树脂组合物的固化物可具有不易产生在激光通孔形成后的晕圈不良的特征。一个实施方式中，例如，如下述试验例4那样算出的晕圈比可较好是45%以下，更好是40%以下，进一步更好是37%以下，特别好是35%以下。

[0183] 本发明的树脂组合物可作为绝缘用途的树脂组合物、尤其是用于形成绝缘层的树

脂组合物而合适地使用。具体而言,可合适地用作:用于形成“供形成导体层(所述导体层形成于绝缘层上,所述导体层包括再布线层)用的该绝缘层”的树脂组合物(供形成导体层用的绝缘层形成用树脂组合物)。另外,在后述的印刷布线板中,可合适地用作:用于形成印刷布线板的绝缘层的树脂组合物(印刷布线板的绝缘层形成用树脂组合物)。本发明的树脂组合物还可在树脂片材、预浸料等片状层叠材料、阻焊剂、底部填充材料、芯片键合材料、半导体密封材料、填充树脂、部件埋入树脂等需要树脂组合物的用途中广泛地使用。

[0184] 此外,例如,在经过以下的(1)~(6)工序来制造半导体芯片封装的情况下,本发明的树脂组合物也可合适地用作:作为供形成再布线层用的绝缘层的再布线形成层用的树脂组合物(再布线形成层形成用的树脂组合物)、及用于密封半导体芯片的树脂组合物(半导体芯片密封用的树脂组合物)。在制造半导体芯片封装时,可在密封层上进一步形成再布线层;

- (1)在基材上层叠临时固定膜的工序,
- (2)将半导体芯片临时固定在临时固定膜上的工序,
- (3)在半导体芯片上形成密封层的工序,
- (4)将基材及临时固定膜从半导体芯片剥离的工序,
- (5)在半导体芯片的剥离了基材及临时固定膜的面上,形成作为绝缘层的再布线形成层的工序,和
- (6)在再布线形成层上,形成作为导体层的再布线层的工序。

[0185] 此外,本发明的树脂组合物可形成部件埋入性良好的绝缘层,因此,也可合适地应用于印刷布线板为部件内置电路板的情况。

[0186] 本发明的树脂组合物也可以以清漆状态进行涂布而使用,但在工业上,通常优选以含有该树脂组合物的片状层叠材料的形态使用。

[0187] 作为片状层叠材料,较好是以下所示的树脂片材、预浸料。

[0188] 一个实施方式中,树脂片材包含支承体以及设置于该支承体上的树脂组合物层而成,树脂组合物层由本发明的树脂组合物形成。

[0189] 从印刷布线板的薄型化和可提供该树脂组合物的固化物即使为薄膜也绝缘性优异的固化物的观点来看,树脂组合物层的厚度较好是50 μm 以下,更好是40 μm 以下。树脂组合物层的厚度的下限无特别限定,通常可设为5 μm 以上、10 μm 以上等。

[0190] 作为支承体,可举出例如由塑料材料形成的膜、金属箔、脱模纸,较好是由塑料材料形成的膜、金属箔。

[0191] 使用由塑料材料形成的膜作为支承体的情况下,作为塑料材料,可举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PET”)、聚萘二甲酸乙二醇酯(以下有时简称为“PEN”)等聚酯、聚碳酸酯(以下有时简称为“PC”)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸类聚合物、环状聚烯烃、三乙酰纤维素(TAC)、聚醚硫化物(PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等。其中,较好是聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯,特别好是廉价的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0192] 使用金属箔作为支承体的情况下,作为金属箔,可举出例如铜箔、铝箔等,较好是铜箔。作为铜箔,可使用由铜的单金属形成的箔,也可使用由铜与其他金属(例如,锡、铬、银、镁、镍、铅、硅、钛等)的合金形成的箔。

[0193] 可对支承体的与树脂组合物层接合的面实施消光处理、电晕处理、防静电处理。

[0194] 此外,作为支承体,可使用在与树脂组合物层接合的面上具有脱模层的带有脱模层的支承体。作为带有脱模层的支承体的脱模层中使用的脱模剂,可举出例如选自醇酸树脂、聚烯烃树脂、聚氨酯树脂、及有机硅树脂组成的组中的1种以上的脱模剂。带有脱模层的支承体可使用市售品,可举出例如作为具有以醇酸树脂系脱模剂为主要成分的脱模层的PET膜的、琳得科株式会社制的“SK-1”、“AL-5”、“AL-7”、东丽株式会社制的“Lumirror T60”、帝人株式会社制的“Purex”、尤尼吉可(UNITIKA)株式会社制的“Unipeel”等。

[0195] 支承体的厚度无特别限定,较好是在 $5\mu\text{m}$ ~ $75\mu\text{m}$ 的范围内,更好是在 $10\mu\text{m}$ ~ $60\mu\text{m}$ 的范围内。应予说明,在使用带有脱模层的支承体的情况下,较好是带有脱模层的支承体整体的厚度为上述范围。

[0196] 一个实施方式中,根据需要,树脂片材可以进一步包含任意的层。作为所述的任意的层,可举出例如被设置在树脂组合物层的不与支承体接合的面(即与支承体相反一侧的面)上的按照支承体选用的保护膜等。保护膜的厚度无特别限定,例如为 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 。通过层叠保护膜,能防止灰尘等附着于树脂组合物层的表面、或在树脂组合物层的表面上产生损伤。

[0197] 树脂片材例如可通过以下方式制造:使用口模式涂布机等,将液态的树脂组合物直接涂布于支承体上,或者,在有机溶剂中溶解树脂组合物而制备树脂清漆,使用口模式涂布机等将其涂布于支承体上,进而使其干燥,形成树脂组合物层。

[0198] 作为有机溶剂,可举出与作为树脂组合物的成分所说明的有机溶剂同样的有机溶剂。有机溶剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0199] 干燥可通过加热、热风吹拂等公知的方法实施。干燥条件无特别限定,以树脂组合物层中的有机溶剂的含量成为10质量%以下、较好是5质量%以下的条件进行干燥。根据树脂组合物或树脂清漆中的有机溶剂的沸点而不同,例如使用含30质量%~60质量%的有机溶剂的树脂组合物或树脂清漆的情况下,可通过在 50°C ~ 150°C 干燥3分钟~10分钟来形成树脂组合物层。

[0200] 树脂片材可卷绕成卷状而保存。树脂片材具有保护膜的情况下,可通过将保护膜剥离而使用。

[0201] 一个实施方式中,预浸料可通过在片状纤维基材中浸渗本发明的树脂组合物而形成。

[0202] 用于预浸料的片状纤维基材无特别限定,可使用玻璃布、芳族聚酰胺无纺布、液晶聚合物无纺布等的作为预浸料用基材而常用的基材。从印刷布线板的薄型化的观点考虑,片状纤维基材的厚度较好是 $50\mu\text{m}$ 以下,更好是 $40\mu\text{m}$ 以下,进一步更好是 $30\mu\text{m}$ 以下,特别是 $20\mu\text{m}$ 以下。片状纤维基材的厚度的下限无特别限定。通常为 $10\mu\text{m}$ 以上。

[0203] 预浸料可通过热熔法、溶剂法等公知的方法来制造。

[0204] 预浸料的厚度可以为与上述的树脂片材中的树脂组合物层同样的范围。

[0205] 本发明的片状层叠材料可合适地用于形成印刷布线板的绝缘层(印刷布线板的绝缘层用),可更合适地用于形成印刷布线板的层间绝缘层(印刷布线板的层间绝缘层用)。

[0206] 本发明的印刷布线板包含由使本发明的树脂组合物固化而得的固化物形成的绝缘层。

[0207] 印刷布线板例如可使用上述的树脂片材、利用包括下述工序(I)及工序(II)的方

法来制造；

工序(I)，以树脂片材的树脂组合物层与内层基板接合的方式在内层基板上层叠树脂片材，

工序(II)，将树脂组合物层固化(例如热固化)而形成绝缘层。

[0208] 工序(I)中使用的“内层基板”是指成为印刷布线板的基板的构件，可举出例如玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固化型聚苯醚基板等。另外，该基板可在其一面或两面具有导体层，该导体层可以被进行了图案加工。有时将在基板的一面或两面形成有导体层(电路)的内层基板称为“内层电路基板”。另外，在制造印刷布线板时待进一步形成绝缘层和/或导体层的中间制造物也被包含在本发明中所说的“内层基板”中。印刷布线板为部件内置电路板时，可使用内置有部件的内层基板。

[0209] 内层基板与树脂片材的层叠例如可通过从支承体侧将树脂片材向内层基板加热压接而进行。作为将树脂片材加热压接于内层基板的构件(以下也称为“加热压接构件”)，可举出例如经加热的金属板(SUS端板等)或金属辊(SUS辊)等。应予说明，较好的是，并非直接将加热压接构件向树脂片材压制，而是隔着耐热橡胶等弹性材料进行压制，以使树脂片材充分追随内层基板的表面凹凸。

[0210] 内层基板与树脂片材的层叠可通过真空层合法实施。真空层合法中，加热压接温度较好是在 $60^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、更好是在 $80^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ 的范围内，加热压接压力较好是在 $0.098\text{MPa}\sim 1.77\text{MPa}$ 、更好是在 $0.29\text{MPa}\sim 1.47\text{MPa}$ 的范围内，加热压接时间较好是在20秒 $\sim$ 400秒、更好是在30秒 $\sim$ 300秒的范围内。层叠较好是在压力 26.7hPa 以下的减压条件下实施。

[0211] 层叠可通过市售的真空层合机进行。作为市售的真空层合机，可举出例如株式会社名机制作所制的真空加压式层合机、Nikko-Materials株式会社制的真空敷料器(vacuum applicator)、分批式真空加压层合机等。

[0212] 可在层叠后，在常压下(大气压下)，例如，从支承体侧对加热压接构件进行压制，由此，可进行已层叠的树脂片材的平滑化处理。平滑化处理的压制条件可设定为与上述层叠的加热压接条件同样的条件。平滑化处理可通过市售的层合机进行。应予说明，层叠与平滑化处理可使用上述的市售的真空层合机连续地进行。

[0213] 支承体可在工序(I)与工序(II)之间除去，也可在工序(II)之后除去。

[0214] 工序(II)中，使树脂组合物层固化(例如热固化)而形成由树脂组合物的固化物形成的绝缘层。树脂组合物层的固化条件无特别限定，可使用在形成印刷布线板的绝缘层时通常所采用的条件。

[0215] 例如，树脂组合物层的热固化条件根据树脂组合物的种类等不同，一个实施方式中，固化温度较好是 $120^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，更好是 $150^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ ，进一步更好是 $170^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$ 。固化时间较好是5分钟 $\sim$ 120分钟，更好是10分钟 $\sim$ 100分钟，进一步更好是15分钟 $\sim$ 100分钟。

[0216] 可在使树脂组合物层热固化之前，将树脂组合物层在比固化温度低的温度下进行预加热。例如，可在使树脂组合物层热固化之前，在 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、较好是 $60^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$ 、更好是 $70^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的温度下，将树脂组合物层预加热5分钟以上、较好是5分钟 $\sim$ 150分钟、更好是15分钟 $\sim$ 120分钟、进一步更好是15分钟 $\sim$ 100分钟。

[0217] 在制造印刷布线板时,可进一步实施(III)在绝缘层上开孔的工序、(IV)对绝缘层进行粗糙化处理的工序、(V)形成导体层的工序。这些工序(III)至工序(V)可按照印刷布线板的制造中所用的本领域技术人员公知的各种方法来实施。应予说明,在工序(II)之后除去支承体的情况下,该支承体的除去可在工序(II)与工序(III)之间、工序(III)与工序(IV)之间、或工序(IV)与工序(V)之间实施。另外,根据需要,可以反复实施工序(II)~工序(V)的绝缘层及导体层的形成,从而形成多层印刷布线板。

[0218] 其他实施方式中,本发明的印刷布线板可使用上述的预浸料来制造。制造方法基本与使用树脂片材的情况同样。

[0219] 工序(III)为在绝缘层上开孔的工序,由此,可在绝缘层上形成通孔、透孔(through hole)等孔。对于工序(III)而言,可根据绝缘层的形成中使用的树脂组合物的组成等,使用例如钻头、激光、等离子体等来实施。孔的尺寸、形状可根据印刷布线板的设计而适当确定。

[0220] 工序(IV)是对绝缘层进行粗糙化处理的工序。通常,该工序(IV)中,还进行沾污的除去。粗糙化处理的步骤、条件无特别限定,可采用在形成印刷布线板的绝缘层时通常使用的公知的步骤、条件。例如,可通过依次实施基于溶胀液的溶胀处理、基于氧化剂的粗糙化处理、基于中和液的中和处理,从而对绝缘层进行粗糙化处理。

[0221] 作为粗糙化处理中使用的溶胀液,无特别限定,可举出碱溶液、表面活性剂溶液等,较好是碱溶液,作为该碱溶液,更好是氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液。作为市售的溶胀液,可举出例如安美特日本(ATOTECH JAPAN)株式会社制的“Swelling Dip Securiganth P”、“Swelling Dip Securiganth SBU”等。基于溶胀液的溶胀处理无特别限定,例如,可通过将绝缘层浸渍于30℃~90℃的溶胀液中1分钟~20分钟而进行。从将绝缘层的树脂的溶胀抑制为适度的水平的观点考虑,较好是将绝缘层浸渍于40℃~80℃的溶胀液中5分钟~15分钟。

[0222] 作为粗糙化处理中使用的氧化剂,无特别限定,可举出例如在氢氧化钠的水溶液中溶解高锰酸钾或高锰酸钠而成的碱性高锰酸溶液。基于碱性高锰酸溶液等氧化剂的粗糙化处理较好是通过将绝缘层在已加热至60℃~100℃的氧化剂溶液中浸渍10分钟~30分钟来进行。另外,碱性高锰酸溶液中的高锰酸盐的浓度较好是5质量%~10质量%。作为市售的氧化剂,可举出例如安美特日本株式会社制的“Concentrate Compact CP”、“Dosing Solution Securiganth P”等碱性高锰酸溶液。

[0223] 此外,作为粗糙化处理中使用的中和液,较好是酸性的水溶液,作为市售品,可举出例如安美特日本株式会社制的“Reduction Solution Securiganth P”。

[0224] 基于中和液的处理可通过将完成了基于氧化剂的粗糙化处理的处理面在30℃~80℃的中和液中浸渍5分钟~30分钟来进行。从操作性等方面考虑,较好是将完成了基于氧化剂的粗糙化处理的对象物在40℃~70℃的中和液中浸渍5分钟~20分钟的方法。

[0225] 一个实施方式中,粗糙化处理后的绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)无特别限定,较好是500nm以下,更好是400nm以下,进一步更好是300nm以下。对下限无特别限定,可设为例如1nm以上、2nm以上等。此外,粗糙化处理后的绝缘层表面的均方根粗糙度(Rq)较好是500nm以下,更好是400nm以下,进一步更好是300nm以下。对下限无特别限定,可设为例如1nm以上、2nm以上等。绝缘层表面的算术平均粗糙度(Ra)和均方根粗糙度(Rq)可使用非接

触型表面粗糙度计进行测定。

[0226] 工序(V)是形成导体层的工序,在绝缘层上形成导体层。用于导体层的导体材料无特别限定。优选的实施方式中,导体层包含选自由金、铂、钯、银、铜、铝、钴、铬、锌、镍、钛、钨、铁、锡和钨组成的组中的一种以上的金属。导体层可以为单金属层,也可以为合金层,作为合金层,可举出例如由选自上述的组中的两种以上的金属的合金(例如,镍-铬合金、铜-镍合金和铜-钛合金)形成的层。其中,从导体层形成的通用性、成本、图案化的容易性等观点来看,较好是铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或镍-铬合金、铜-镍合金、铜-钛合金的合金层,更好是铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或镍-铬合金的合金层,进一步好是铜的单金属层。

[0227] 导体层可以为单层结构,也可以为由不同种类的金属或合金形成的单金属层或合金层层叠两层以上而成的多层结构。导体层为多层结构时,与绝缘层接触的层较好是铬、锌或钛的单金属层、或镍-铬合金的合金层。

[0228] 导体层的厚度取决于所期望的印刷布线板的设计,通常为 $3\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$,较好是 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0229] 一个实施方式中,导体层可通过镀覆形成。例如,可利用半加成法、全加成法等现有公知的技术,在绝缘层的表面进行镀覆,形成具有所期望的布线图案的导体层,从制造的简便性的观点来看,较好是利用半加成法形成。以下,示出利用半加成法形成导体层的例子。

[0230] 首先,利用无电解镀覆在绝缘层的表面上形成镀覆籽晶层。接下来,在形成的镀覆籽晶层上,对应于所期望的布线图案,形成使镀覆籽晶层的一部分露出的掩模图案。在露出的镀覆籽晶层上,利用电解镀覆形成金属层,然后将掩模图案除去。然后,利用蚀刻等将不需要的镀覆籽晶层除去,可形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0231] 其他实施方式中,导体层可使用金属箔形成。使用金属箔形成导体层的情况下,工序(V)优选在工序(I)与工序(II)之间实施。例如,在工序(I)之后,除去支承体,在露出的树脂组合物层的表面层叠金属箔。树脂组合物层与金属箔的层叠可通过真空层合法实施。层叠的条件可与对于工序(I)所说明的条件同样。接着,实施工序(II)而形成绝缘层。然后,可利用绝缘层上的金属箔,通过减成法、改良的半加成法等现有公知的技术形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0232] 金属箔例如可利用电解法、轧制法等公知的方法制造。作为金属箔的市售品,可举出例如JX日矿日石金属株式会社制的HLP箔、JXUT-III箔,三井金属矿山株式会社制的3EC-III箔、TP-III箔等。

[0233] 本发明的半导体装置包含本发明的印刷布线板。本发明的半导体装置可使用本发明的印刷布线板来制造。

[0234] 作为半导体装置,可举出供于电气制品(例如电脑、手机、数码相机和电视机等)和交通工具(例如摩托车、汽车、电车、船舶和航空器等)等的各种半导体装置。

[0235] 优选的实施方式中,本发明的半导体装置是扇出(Fan-Out)型的半导体装置。

实施例

[0236] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明。本发明并不局限于这些实施例。应予说明,下文中只要没有另行明示,表示量的“份”和“%”分别是指“质量份”和“质量%”。在未特

别指定温度的情况下的温度条件为室温(23℃)。在未特别指定气压的情况下的压力条件为大气压(1atm)。

[0237] <实施例A-1>

向安装有温度计、滴液漏斗、冷凝管、搅拌器的烧瓶中,加入2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)114g(0.5摩尔,羟基1.0摩尔)、五氟苯甲酰氯219g(0.95摩尔,相对于双酚A的羟基1当量为0.95当量)和甲基异丁基酮1000g,对体系内进行减压氮气置换的同时使其溶解。将体系内加温至50℃,剧烈搅拌的同时用1小时滴加三乙胺115g(1.14摩尔)。滴加结束后,进而在70℃继续搅拌1小时。添加水300g溶解副产物盐,进行静置分液并弃去下层的水层。然后,反复水洗至水层的pH达到7后,进行脱水处理并通过精密过滤除去不溶杂质。将该液体在减压下升温至150℃使溶剂干燥,从而获得晶体状的生成物(A-1)251g。生成物(A-1)的氟取代芳基酯基当量(以下简称为“酯基当量”)为324g/eq.,羟基当量为2280g/eq.,合计的官能团当量为298g/eq.,氟原子含量为29.3质量%。对于所得的生成物(A-1),基于下述的GPC测定条件和IR测定条件进行了基于凝胶渗透色谱分析法(GPC)和红外分光分析法(IR)的测定。图1表示所得的生成物(A-1)(实线)和原料(双酚A)(虚线)的GPC图谱。图2表示所得的生成物(A-1)(下曲线)和原料(双酚A)(上曲线)的IR图谱。质谱分析中,可确认对应于理论结构成分的m/z;616、对应于单末端酯化成分的m/z;422的各峰。

[0238] (GPC测定条件)

测定装置:东曹株式会社制“HPLC-8420GPC”

柱:东曹株式会社制“TSKgel SuperHZ4000”(1根)+东曹株式会社制“TSKgel SuperHZ3000”(1根)+东曹株式会社制“TSKgel SuperHZ2000”(2根)

检测器:RI(示差折光计,differential refractometer)

柱温:40℃

展开溶剂:四氢呋喃

流速:1.0ml/分钟。

[0239] (IR测定条件)

测定装置:JASCO株式会社制“FT/IR-4600”。

[0240] <实施例A-2>

除了使用苯酚酚醛清漆树脂(DIC株式会社制“PHENOLITE TD-2131”,羟基当量104g/eq.,软化点80℃)104g(羟基1.0摩尔)代替双酚A、将五氟苯甲酰氯的使用量变更为196g(0.85摩尔,相对于苯酚酚醛清漆树脂的羟基1当量为0.85当量)、并将三乙胺的使用量变更为101g(1.0摩尔)以外,与实施例A-1同样地进行操作而获得非晶态的生成物(A-2)228g。生成物(A-2)的酯基当量为281g/eq.,羟基当量为1793g/eq.,合计的官能团当量为269g/eq.,氟原子含量为25.8质量%。对于所得的生成物(A-2),与实施例A-1同样地进行了基于GPC和IR的测定。图3表示所得的生成物(A-2)(实线)和原料(苯酚酚醛清漆树脂)(虚线)的GPC图谱。图4表示所得的生成物(A-2)(下曲线)和原料(苯酚酚醛清漆树脂)(上曲线)的IR图谱。

[0241] <实施例A-3>

除了使用4-氟苯甲酰氯135g(0.85摩尔,相对于苯酚酚醛清漆树脂的羟基1当量为0.85当量)代替五氟苯甲酰氯以外,与实施例A-2同样地进行操作而获得非晶态的生成物

(A-3) 168g。生成物(A-3)的酯基当量为245g/eq., 羟基当量为1387g/eq., 合计的官能团当量为208g/eq., 氟原子含量为7.0质量%。对于所得的生成物(A-3), 与实施例A-1同样地进行了基于GPC和IR的测定。图5表示所得的生成物(A-3) (实线) 和原料(苯酚酚醛清漆树脂) (虚线)的GPC图谱。图6表示所得的生成物(A-3) (下曲线) 和原料(苯酚酚醛清漆树脂) (上曲线)的IR图谱。

[0242] <实施例A-4>

除了使用邻甲酚酚醛清漆树脂(DIC株式会社制“PHENOLTE KA-1163”, 羟基当量120g/eq., 软化点110℃) 120g代替苯酚酚醛清漆树脂、将五氟苯甲酰氯的使用量变更为116g (0.5摩尔, 相对于邻甲酚酚醛清漆树脂的羟基1当量为0.5当量)、并将三乙胺的使用量变更为61g (0.6摩尔) 以外, 与实施例A-2同样地进行操作而获得非晶态的生成物(A-4) 185g。生成物(A-4)的酯基当量为434g/eq., 羟基当量为434g/eq., 合计的官能团当量为217g/eq., 氟原子含量为15.0质量%。对于所得的生成物(A-4), 与实施例A-1同样地进行了基于GPC和IR的测定。图7表示所得的生成物(A-4) (实线) 和原料(甲酚酚醛清漆树脂) (虚线)的GPC图谱。图8表示所得的生成物(A-4) (下曲线) 和原料(甲酚酚醛清漆树脂) (上曲线)的IR图谱。

[0243] <实施例A-5>

除了使用4-氟苯甲酰氯111g (0.7摩尔, 相对于邻甲酚酚醛清漆树脂的羟基1当量为0.7当量) 代替五氟苯甲酰氯以外, 与实施例A-4同样地进行操作而获得非晶态的生成物(A-5) 171g。生成物(A-5)的酯基当量为270g/eq., 羟基当量为630g/eq., 合计的官能团当量为189g/eq., 氟原子含量为3.9质量%。对于所得的生成物(A-5), 与实施例A-1同样地进行了基于GPC和IR的测定。图9表示所得的生成物(A-5) (实线) 和原料(甲酚酚醛清漆树脂) (虚线)的GPC图谱。图10表示所得的生成物(A-5) (下曲线) 和原料(甲酚酚醛清漆树脂) (上曲线)的IR图谱。

[0244] <实施例A-6>

除了使用联苯芳烷基树脂(日本化药株式会社制“GPH-103”, 羟基当量231g/eq.) 231g (羟基1.0摩尔) 代替苯酚酚醛清漆树脂、将五氟苯甲酰氯的使用量变更为208g (0.9摩尔, 相对于联苯芳烷基树脂的羟基1当量为0.9当量)、并将三乙胺的使用量变更为121g (1.2摩尔) 以外, 与实施例A-2同样地进行操作而获得非晶态的生成物(A-6) 318g。生成物(A-6)的酯基当量为451g/eq., 羟基当量为4060g/eq., 合计的官能团当量为406g/eq., 氟原子含量为21.0质量%。对于所得的生成物(A-6), 与实施例A-1同样地进行了基于GPC和IR的测定。图11表示所得的生成物(A-6) (实线) 和原料(联苯芳烷基树脂) (虚线)的GPC图谱。图12表示所得的生成物(A-6) (下曲线) 和原料(联苯芳烷基树脂) (上曲线)的IR图谱。

[0245] <实施例A-7>

除了使用2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷(双酚AF, 羟基当量168g/eq.) 168g (羟基1.0摩尔) 代替双酚A以外, 与实施例A-1同样地进行操作而获得非晶态的生成物(A-7) 299g。生成物(A-7)的酯基当量为270g/eq., 羟基当量为630g/eq., 合计的官能团当量为352g/eq., 氟原子含量为39.9质量%。对于所得的生成物(A-7), 与实施例A-1同样地进行了基于GPC和IR的测定。图13表示所得的生成物(A-7) (实线) 和原料(双酚AF) (虚线)的GPC图谱。图14表示所得的生成物(A-7) (下曲线) 和原料(双酚AF) (上曲线)的IR图谱。质谱分析中, 可确

认对应于理论结构成分的 m/z ;724、对应于单末端酯化成分的 m/z ;530的各峰。

[0246] <比较例A-1>

除了使用苯甲酰氯(benzoyl chloride)134g(0.95摩尔,相对于双酚A的羟基1当量为0.95当量)代替五氟苯甲酰氯219g以外,与实施例A-1同样地进行操作而获得非晶态的生成物(A-1')194g。生成物(A-1')的酯基当量为203g/eq.,羟基当量为4270g/eq.,合计的官能团当量为213g/eq.,氟原子含量为0质量%。

[0247] <比较例A-2>

除了使用苯甲酰氯(benzoyl chloride)120g(0.85摩尔,相对于苯酚酚醛清漆树脂的羟基1当量为0.85当量)代替五氟苯甲酰氯以外,与实施例A-2同样地进行操作而获得非晶态的生成物(A-2')196g。生成物(A-2')的酯基当量为226g/eq.,羟基当量为1280g/eq.,合计的官能团当量为192g/eq.,氟原子含量为0质量%。

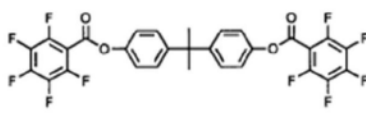
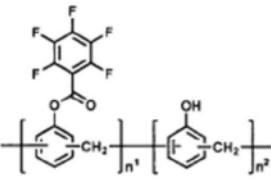
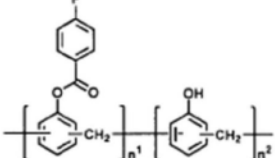
[0248] <比较例A-3>

除了使用4-三氟甲基苯甲酰氯177g(0.85摩尔,相对于苯酚酚醛清漆树脂的羟基1当量为0.85当量)代替五氟苯甲酰氯以外,与实施例A-2同样地进行操作而获得非晶态的生成物(A-3')217g。生成物(A-3')的酯基当量为294g/eq.,羟基当量为1667g/eq.,合计的官能团当量为250g/eq.,氟原子含量为17.3质量%。

[0249] 上述的生成物(A-1)~(A-7)和(A-1')~(A-3')所含的主要成分的结构、酯基当量、羟基当量及官能团当量和氟原子含量汇总于表1A~1C。

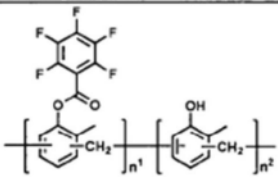
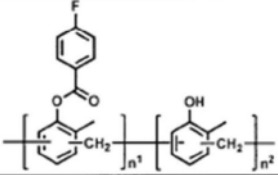
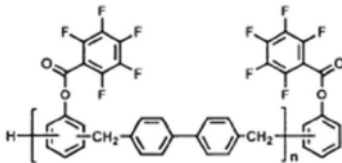
[0250] [表1A]

(表1A)

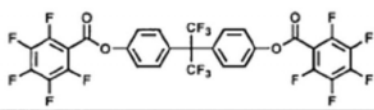
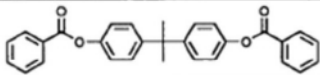
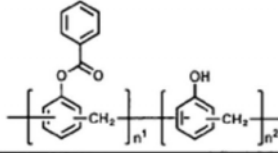
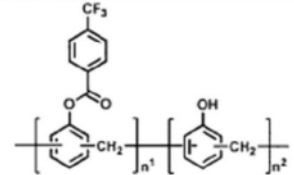
		主要成分 (结构式)	酯基当量 (g/eq.)	羟基当量 (g/eq.)	官能团当量 (g/eq.)	氟原子含量 (质量%)
实施例	A-1		324	2280	298	29.3
	A-2		281	1793	269	25.8
	A-3		245	1387	208	7.0

[0251] [表1B]

(表1B)

		主要成分 (结构式)	酯基当量 (g/eq.)	羟基当量 (g/eq.)	官能团当量 (g/eq.)	氟原子含量 (质量%)
实施例	A-4		434	434	217	15.0
	A-5		270	630	189	3.9
	A-6		451	4060	406	21.0

[0252] [表1C]
(表1C)

		主要成分 (结构式)	酯基当量 (g/eq.)	羟基当量 (g/eq.)	官能团当量 (g/eq.)	氟原子含量 (质量%)
实施例	A-7		270	630	352	39.9
比较例	A-1		203	4270	213	0
	A-2		226	1280	192	0
	A-3		294	1667	250	17.3

[0253] <实施例B-1:树脂组合物(B-1)的制备>

将实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g和联苯芳烷基型环氧树脂(日本化药株式会社制“NC-3000”,环氧当量275g/eq.) 27.5g溶解于甲基乙基酮57g,添加作为固化促进剂的二甲基氨基吡啶0.6g,制成固化性评价用的树脂组合物(B-1)。

[0254] <实施例B-2:树脂组合物(B-2)的制备>

除了使用实施例A-2中得到的生成物(A-2) 27.3g代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-2)。

[0255] <实施例B-3:树脂组合物(B-3)的制备>

除了使用实施例A-3中得到的生成物(A-3) 21.2g代替实施例A-1中得到的生成物

(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-3)。

[0256] <实施例B-4:树脂组合物(B-4)的制备>

除了使用实施例A-4中得到的生成物(A-4) 21.9g代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-4)。

[0257] <实施例B-5:树脂组合物(B-5)的制备>

除了使用实施例A-5中得到的生成物(A-5) 20.7g代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-5)。

[0258] <实施例B-6:树脂组合物(B-6)的制备>

除了使用实施例A-6中得到的生成物(A-6) 40.6g代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-6)。

[0259] <实施例B-7:树脂组合物(B-7)的制备>

除了使用实施例A-7中得到的生成物(A-7) 35.2g代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-7)。

[0260] <比较例B-1:树脂组合物(B-1')的制备>

除了使用比较例A-1中得到的生成物(A-1') 21.3g代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-1')。

[0261] <比较例B-2:树脂组合物(B-2')的制备>

除了使用比较例A-2中得到的生成物(A-2') 18.5g代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-2')。

[0262] <比较例B-3:树脂组合物(B-3')的制备>

除了使用比较例A-3中得到的生成物(A-3') 25.4g代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 29.8g以外,与实施例B-1同样地进行操作,制成树脂组合物(B-3')。

[0263] <试验例1:基于凝胶时间的测定的固化性评价>

利用160℃的固化板(cure plate),测定了上述的树脂组合物(B-1)~(B-7)和(B-1')~(B-3')的凝胶时间,结果示于表2。

[0264] [表2]

(表2)

		树脂组合物	使用的生成物	凝胶时间(秒)
实施例	B-1	树脂组合物(B-1)	生成物(A-1)	43
	B-2	树脂组合物(B-2)	生成物(A-2)	28
	B-3	树脂组合物(B-3)	生成物(A-3)	44
	B-4	树脂组合物(B-4)	生成物(A-4)	29
	B-5	树脂组合物(B-5)	生成物(A-5)	47
	B-6	树脂组合物(B-6)	生成物(A-6)	37
	B-7	树脂组合物(B-7)	生成物(A-7)	48
比较例	B-1	树脂组合物(B-1')	生成物(A-1')	88
	B-2	树脂组合物(B-2')	生成物(A-2')	80
	B-3	树脂组合物(B-3')	生成物(A-3')	72

[0265] <实施例C-1:树脂组合物(C-1)的制备>

一边搅拌一边使液态双酚A型环氧树脂(环氧当量180,三菱化学株式会社制“828US”)15份、和联苯型环氧树脂(环氧当量291,日本化药株式会社制“NC3000H”)15份加

热溶解于甲基乙基酮(以下简称为“MEK”)15份、环己酮30份中。向其中混合实施例A-1中得到的生成物(A-1)(官能团当量298g/eq.)38份、固化促进剂(广荣化学工业株式会社制,“4-二甲基氨基吡啶”)0.15份、球状二氧化硅(平均粒径0.5 μ m,经苯基氨基硅烷处理“SO-C2”,株式会社雅都玛制,每单位质量的碳量0.18%)100份、苯氧树脂(三菱化学株式会社制“YL6954BH30”,固体成分30质量%的MEK溶液,重均分子量40000)15份,用高速旋转混合机均匀分散,制成树脂组合物(C-1)。

[0266] <实施例C-2:树脂组合物(C-2)的制备>

除了使用实施例A-2中得到的生成物(A-2)(官能团当量273g/eq.)35份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1)38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-2)。

[0267] <实施例C-3:树脂组合物(C-3)的制备>

除了使用实施例A-3中得到的生成物(A-3)(官能团当量212g/eq.)27份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1)38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-3)。

[0268] <实施例C-4:树脂组合物(C-4)的制备>

除了使用实施例A-4中得到的生成物(A-4)(官能团当量219g/eq.)28份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1)38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-4)。

[0269] <实施例C-5:树脂组合物(C-5)的制备>

除了使用实施例A-5中得到的生成物(A-5)(官能团当量207g/eq.)26份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1)38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-5)。

[0270] <实施例C-6:树脂组合物(C-6)的制备>

除了使用实施例A-6中得到的生成物(A-6)(官能团当量406g/eq.)52份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1)38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-6)。

[0271] <实施例C-7:树脂组合物(C-7)的制备>

除了使用实施例A-7中得到的生成物(A-7)(官能团当量352g/eq.)45份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1)38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-7)。

[0272] <比较例C-1:树脂组合物(C-1')的制备>

除了使用比较例A-1中得到的生成物(A-1')(官能团当量213g/eq.)27份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1)38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-1')。

[0273] <比较例C-2:树脂组合物(C-2')的制备>

除了使用比较例A-2中得到的生成物(A-2')(官能团当量185g/eq.)24份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1)38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-2')。

[0274] <比较例C-3:树脂组合物(C-3')的制备>

除了使用比较例A-3中得到的生成物(A-3') (官能团当量254g/eq.) 33份代替实施例A-1中得到的生成物(A-1) 38份以外,与实施例C-1同样地进行操作,制成树脂组合物(C-3')。

[0275] <试验例2:绝缘可靠性的评价>

(1)树脂片材的制作

使用口模式涂布机,将实施例和比较例中得到的树脂组合物(C-1)~(C-7)和(C-1')~(C-3')以干燥后的树脂厚度达到40 μ m的条件涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯(厚度38 μ m,以下简称为“PET”)上,在80~120℃(平均100℃)干燥6分钟,制成树脂片材。

[0276] (2)层叠板的基底处理

将形成有内层电路的玻璃布基材环氧树脂两面覆铜层叠板(铜箔的厚度18 μ m,残铜率60%,基板厚度0.3mm,松下电工株式会社制R5715ES)的两面浸渍于美格(MEC)株式会社制CZ8100而进行了铜表面的粗糙化处理。

[0277] (3)树脂片材的层合

使用分批式真空加压层合机MVLP-500(株式会社名机制作所制),将(1)中制成的树脂片材层合于层叠板的两面。层合通过以下方式进行:减压30秒使气压达到13hPa以下,然后以30秒、100℃、压力0.74MPa的条件进行压接。

[0278] (4)树脂组合物的固化

从层合后的树脂片材将PET膜剥离,以170℃、30分钟的固化条件使树脂组合物固化。

[0279] (5)激光通孔加工

使用CO₂激光加工机(三菱电机株式会社制“605GTWIII(-P)”),对绝缘层照射激光,在绝缘层形成顶部直径为约30 μ m的多个通孔。激光的照射条件为掩模直径1mm、脉冲宽度16 μ s、能量0.2mJ/照射(shot)、照射(shot)数2、突发模式(burst mode)(10kHz)。将这样在绝缘层形成了通孔的固化基板A称作评价基板A。

[0280] (6)粗糙化处理

将评价基板A在作为溶胀液的安美特日本株式会社制的含二乙二醇单丁醚的Swelling Dip Securiganth P中于60℃浸渍10分钟,接着在作为粗糙化液的安美特日本株式会社制的Concentrate Compact P(KMnO₄:60g/L、NaOH:40g/L的水溶液)中于80℃浸渍20分钟,最后在作为中和液的安美特日本株式会社制的Reduction solution Securiganth P中于40℃浸渍5分钟。将该粗糙化处理后的层叠板作为样品A。

[0281] (7)采用半加成法的镀层形成

为了在绝缘层表面形成电路,将层叠板浸渍于含PdCl₂的无电解镀覆用溶液中,接着浸渍于无电解镀铜液。在150℃加热30分钟进行退火处理后,形成抗蚀层,在基于蚀刻的图案形成后,进行硫酸铜电解镀覆,以30 μ m的厚度形成导体层。接着,在180℃进行60分钟的退火处理。将该层叠板作为样品B。

[0282] (8)绝缘可靠性的评价(耐热耐湿性评价)

将切成圆形的抗蚀胶带(resist tape)(日东电工株式会社制,ELEP masking tape N380)贴在样品B的导体层上,在氯化铁水溶液中浸渍30分钟。除去未贴抗蚀胶带的部分的导体层,制成在绝缘层上形成有圆形导体层的评价基板。然后,通过削去绝缘层的一部

分而使基底的铜箔露出。于是,将露出的铜箔与圆形导体层用布线(wire)连接。在评价基板的布线连接直流电源(株式会社高砂制作所制,TP018-3D),以130℃、85%RH的条件,施加3.3V的电压200小时。200小时后,测定绝缘电阻值,将绝缘电阻值为 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 以上的样品评价为“○”,将绝缘电阻值为 $1.0 \times 10^7 \Omega$ 以上且低于 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 的样品评价为“△”,将绝缘电阻值低于 $1.0 \times 10^7 \Omega$ 的样品评价为“×”。

[0283] <试验例3:介电特性(相对介电常数和介质损耗角正切)的测定>

使试验例2(1)中制成的树脂片材在190℃热固化90分钟,剥离PET膜而获得片状的固化物。将该固化物切割成宽2mm、长80mm的试片,使用株式会社关东应用电子开发制的谐振腔微扰法介电常数测定装置CP521和安捷伦科技有限公司制的网络分析仪E8362B,通过谐振腔法在测定频率5.8GHz、23℃的条件下进行了相对介电常数和介质损耗角正切的测定。对2个试片进行测定,算出平均值。

[0284] <试验例4:晕圈特性的评价>

对试验例2中制成的评价基板A,用FIB-SEM复合装置(SII纳米技术株式会社制“SMI3050SE”)进行剖面观察。详细而言,使用FIB(聚焦离子束)切削绝缘层,使得显现出与该绝缘层的厚度方向平行且通过通孔的通孔底部的中心的剖面。利用SEM观察该剖面。根据所观察到的图像,测定了通孔的底部直径和顶部直径。

[0285] 此外,在利用SEM观察到的图像中,可以看见从通孔底部的边缘起连续的、绝缘层从内层基板的铜箔层剥离而形成的间隙部。于是,根据观察到的图像,测定“从通孔底部的中心至通孔底部的边缘的距离(相当于间隙部的内周半径) r_1 ”和“从通孔底部的中心至所述间隙部的较远侧的端部的距离(相当于间隙部的外周半径) r_2 ”,将这些距离 r_2 与距离 r_1 之差 $r_2 - r_1$ 作为该测定位置的从通孔底部的边缘起的晕圈距离而算出。

[0286] 在随机选择的5处通孔进行所述的测定。于是,将所测定的5处通孔的顶部直径的平均值用作该样品的粗糙化处理后的顶部直径 L_t 。此外,将所测定的5处通孔的底部直径的平均值用作该样品的粗糙化处理后的底部直径 L_b 。进而,将所测定的5处通孔的晕圈距离的平均值用作该样品的从通孔底部的边缘起的晕圈距离 W_b 。

[0287] 根据所述测定结果,算出锥度(テーパー率)(粗糙化处理后的通孔的底部直径 L_b 与顶部直径 L_t 之比“ L_b/L_t ”)和晕圈比 H_b (粗糙化处理后的从通孔底部的边缘起的晕圈距离 W_b 与粗糙化处理后的通孔的通孔底部的半径($L_b/2$)之比“ $W_b/(L_b/2)$ ”)。如果该晕圈比 H_b 为35%以下,则判定为“○”;如果晕圈比 H_t 大于35%,则判定为“×”。

[0288] 试验例2~4的测定结果及评价结果示于下述表3。

[0289] [表3]

(表3)

		树脂组合物	使用的生成物	绝缘可靠性	相对介电常数	介质损耗角正切	晕圈特性
实施例	C-1	树脂组合物 (C-1)	生成物 (A-1)	○	2.9	0.0058	○
	C-2	树脂组合物 (C-2)	生成物 (A-2)	○	2.9	0.0057	○
	C-3	树脂组合物 (C-3)	生成物 (A-3)	△	3.2	0.0065	○
	C-4	树脂组合物 (C-4)	生成物 (A-4)	○	3.1	0.0060	○
	C-5	树脂组合物 (C-5)	生成物 (A-5)	△	3.4	0.0072	○
	C-6	树脂组合物 (C-6)	生成物 (A-6)	○	3.1	0.0059	○
	C-7	树脂组合物 (C-7)	生成物 (A-7)	○	2.8	0.0060	○
比较例	C-1	树脂组合物 (C-1')	生成物 (A-1')	×	3.5	0.0110	×
	C-2	树脂组合物 (C-2')	生成物 (A-2')	×	3.5	0.0120	×
	C-3	树脂组合物 (C-3')	生成物 (A-3')	—	—	0.0092	×

[0290] 如表2和3所示那样,可知作为树脂组合物的成分使用酯化合物(A)的情况下,与使用以往的酯化合物的情况相比,固化性、体质可靠性、介电特性、和晕圈特性更优异。即,使用酯化合物(A)的树脂组合物和固化物是,在不会牺牲过程性(工程性)和可靠性的情况下,能够以高水准具备5G器件等高频环境下所要求的低传输损耗性的材料。

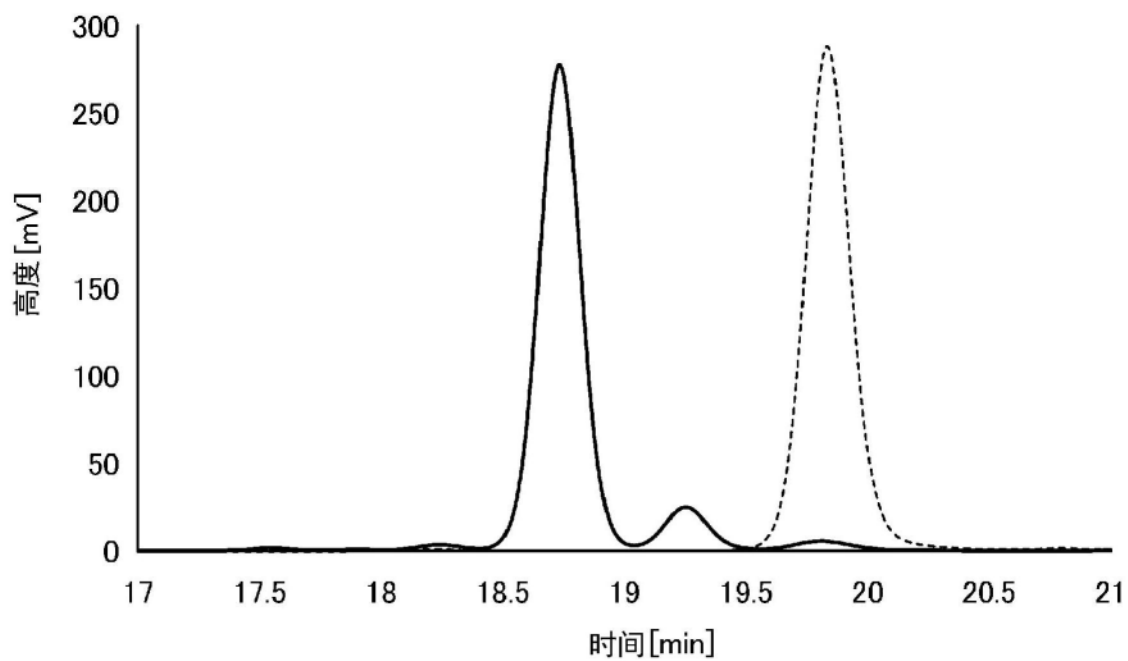


图1

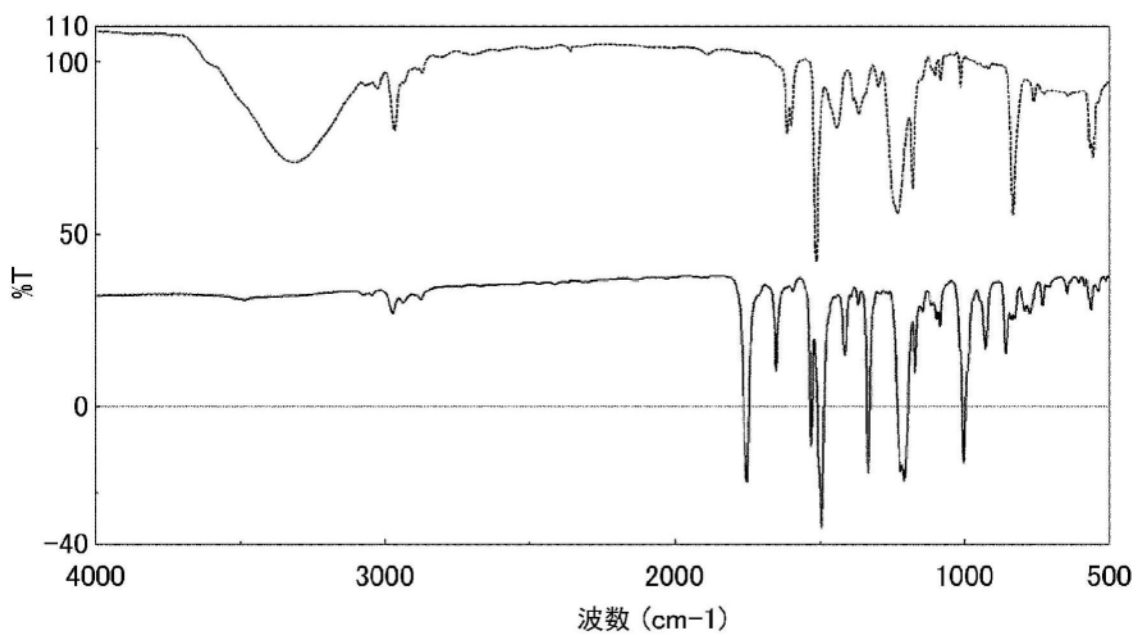


图2

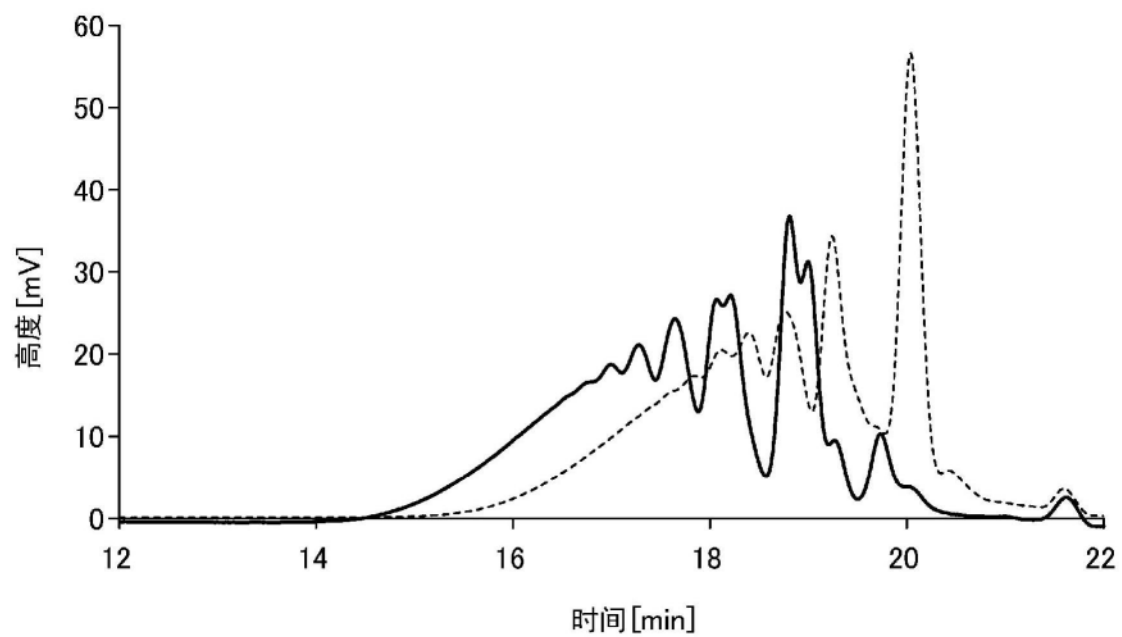


图3

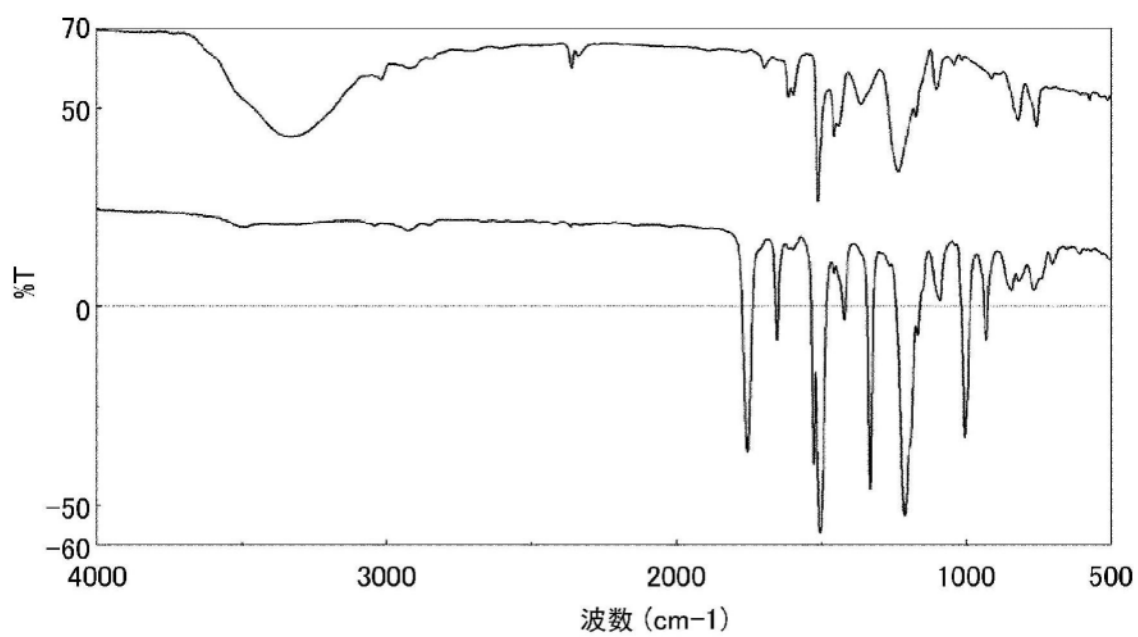


图4

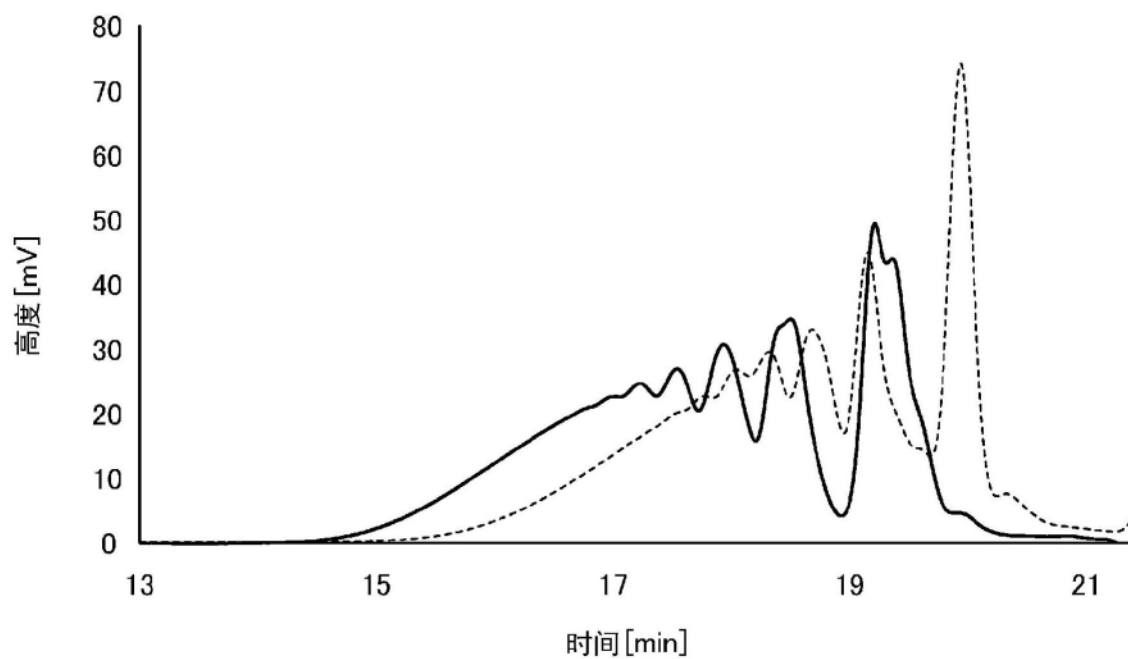


图5

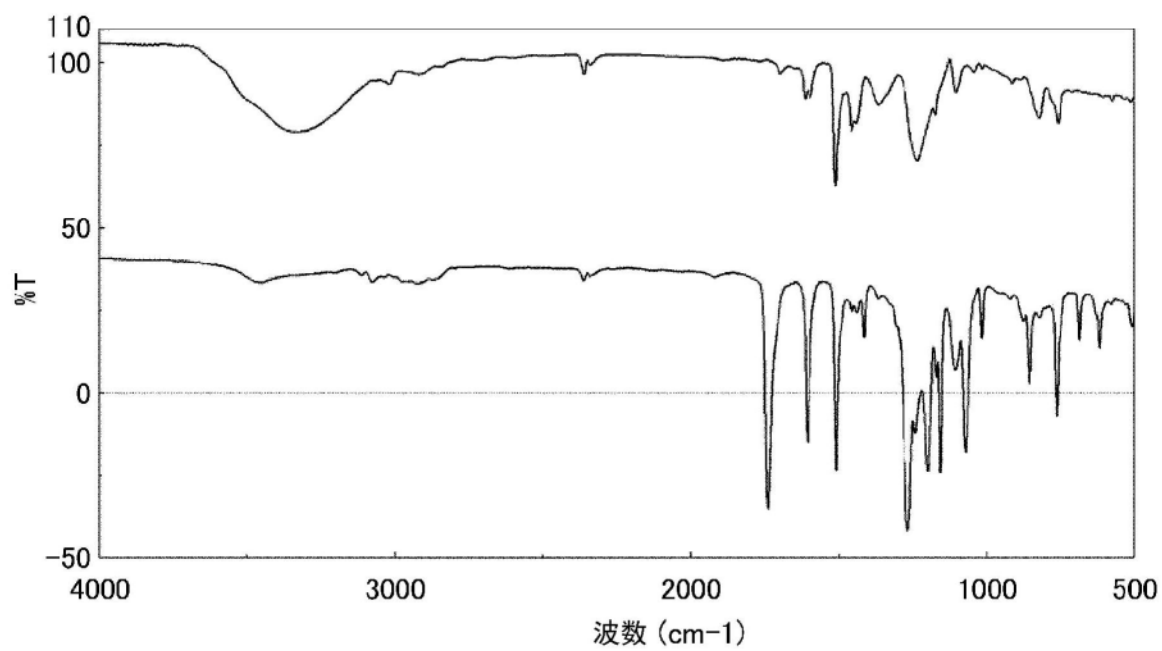


图6

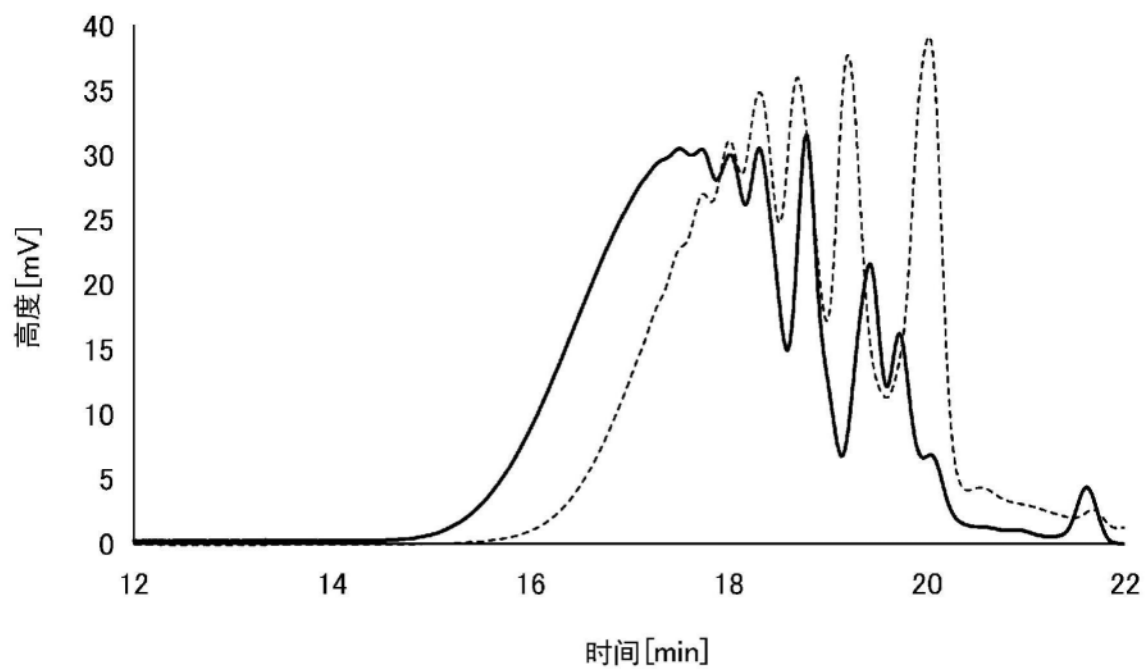


图7

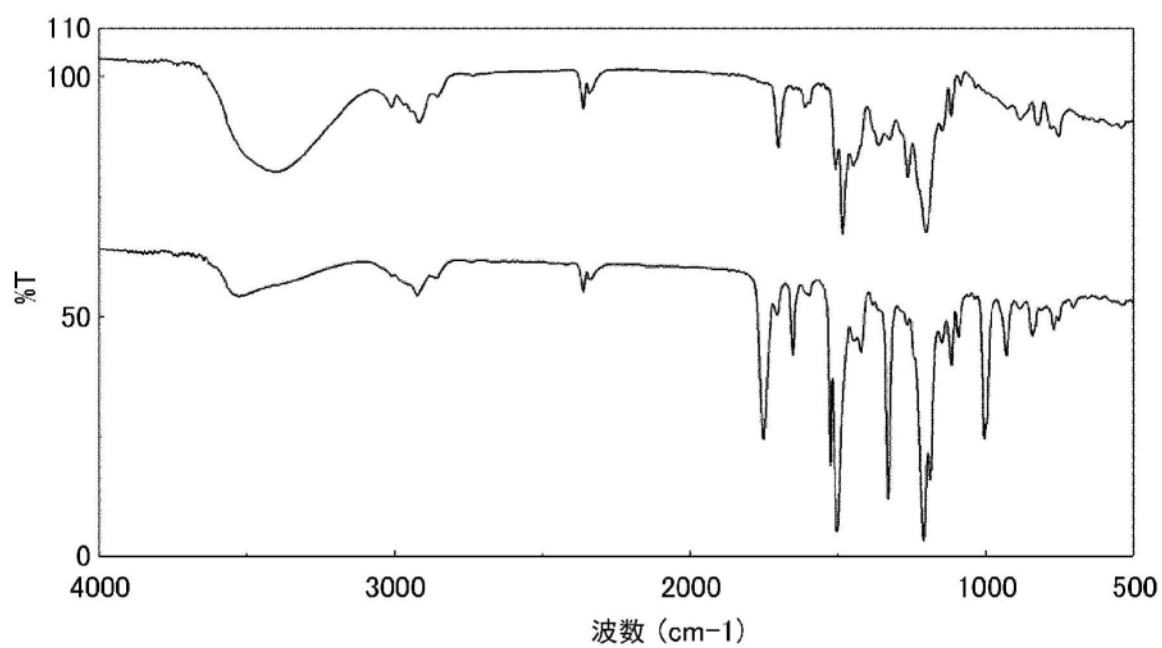


图8

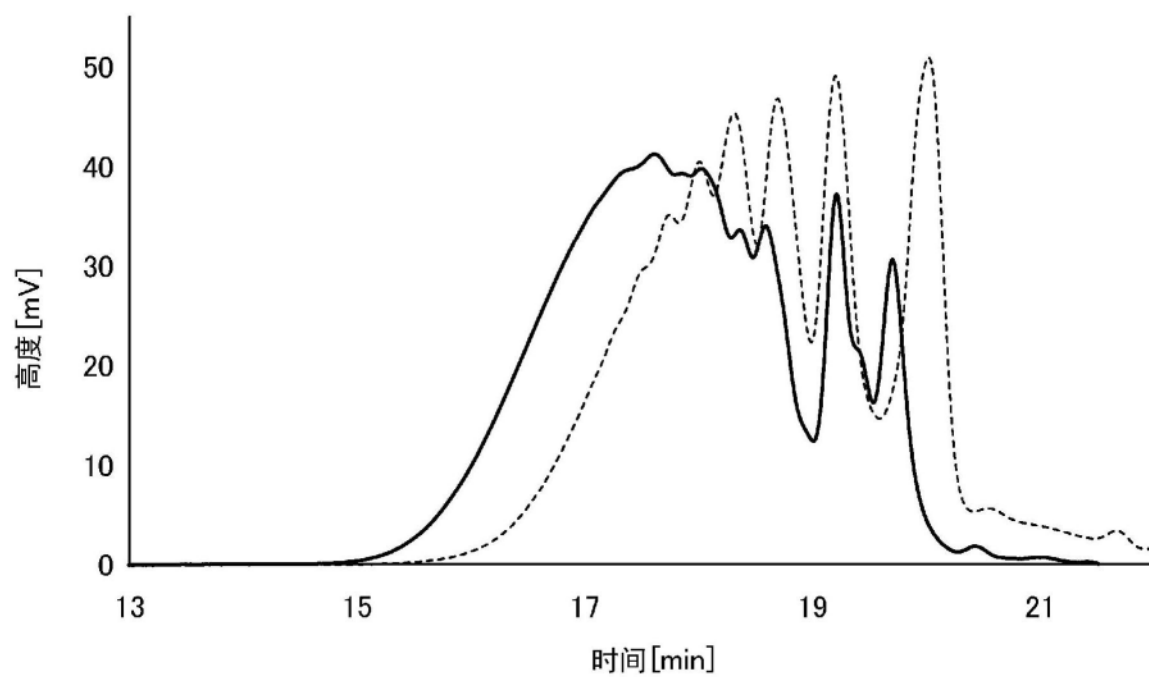


图9

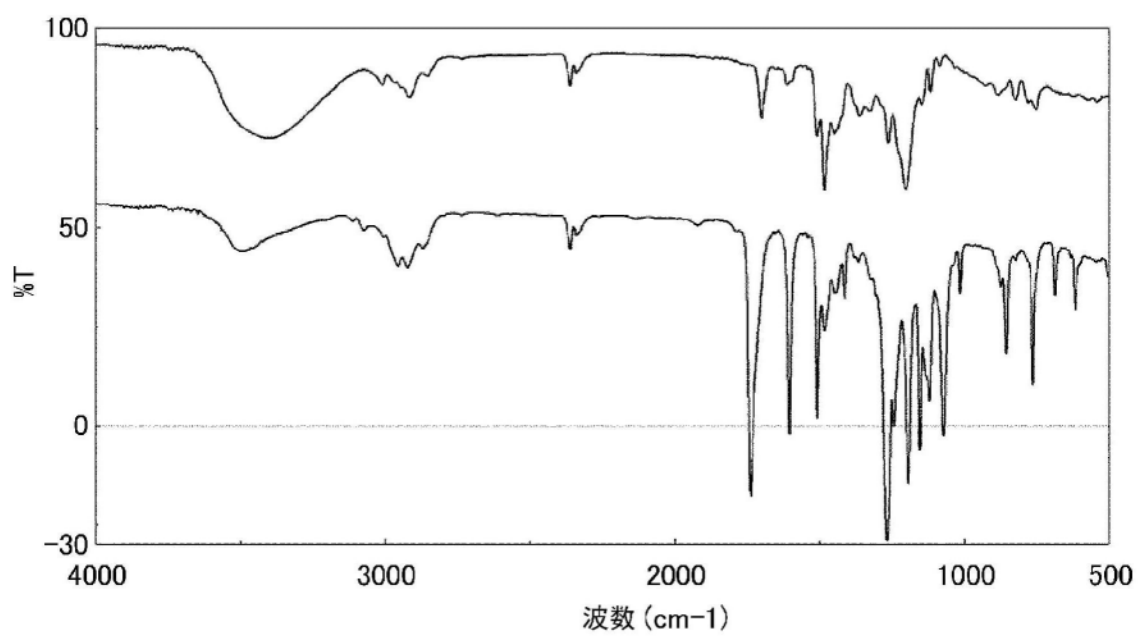


图10

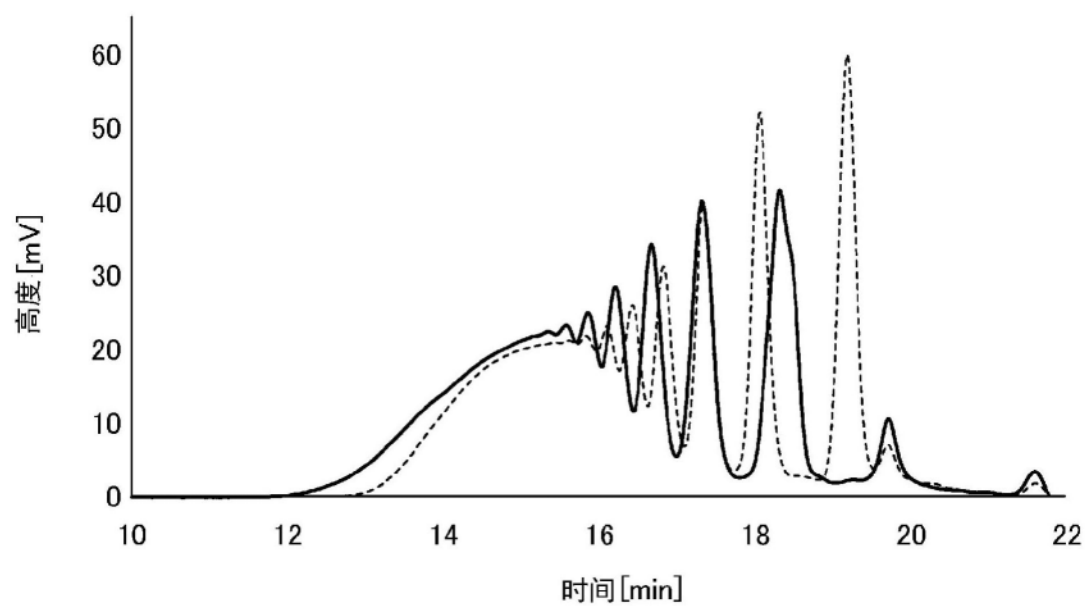


图11

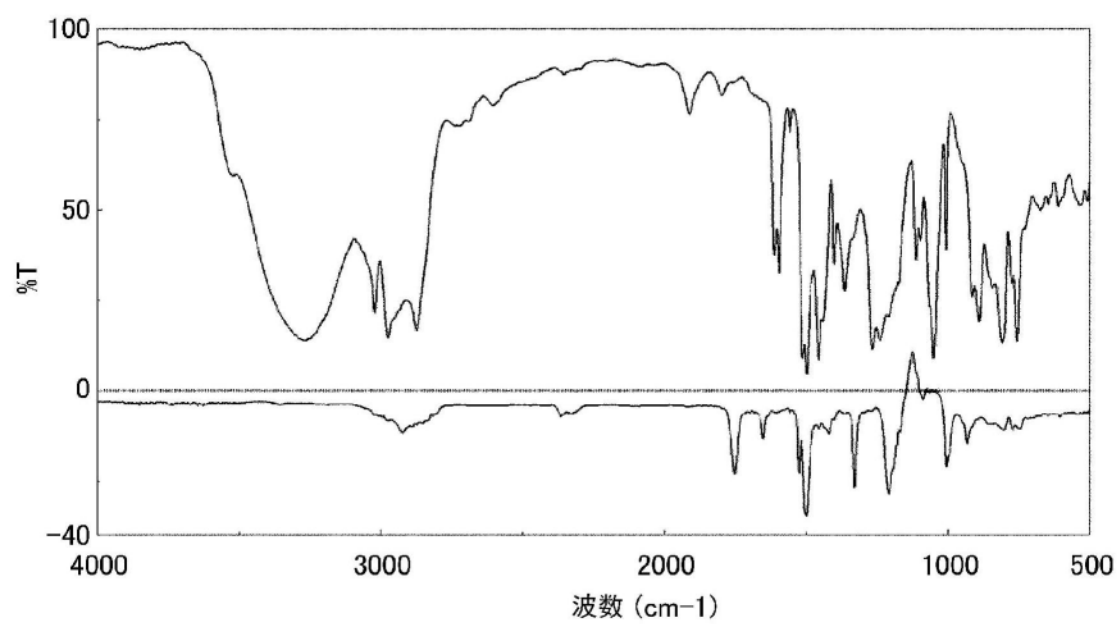


图12

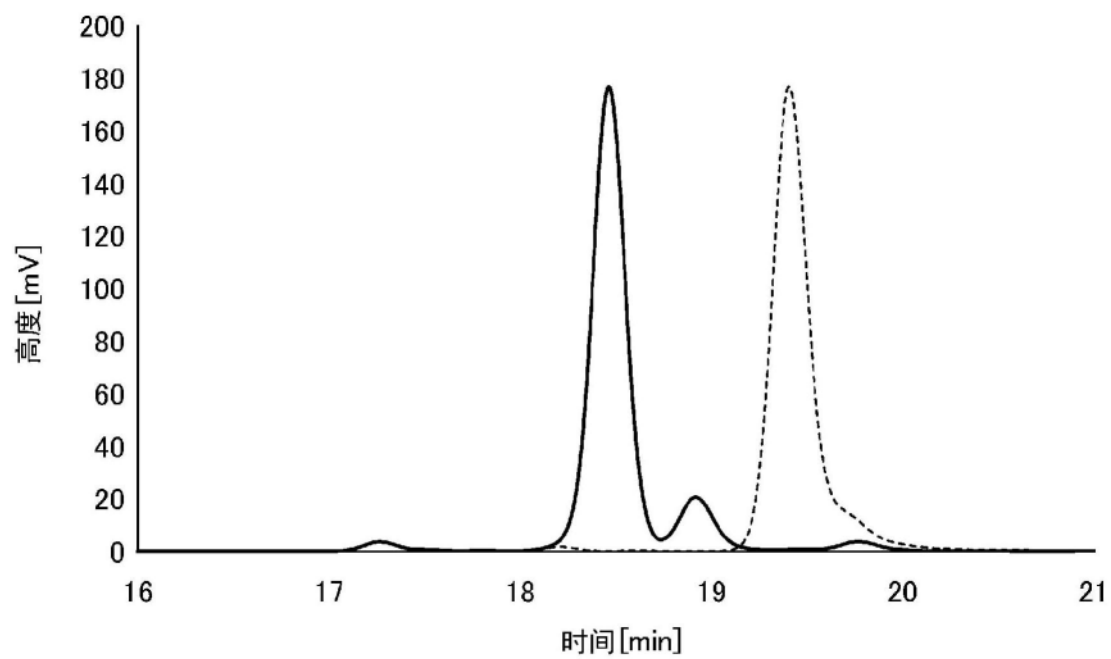


图13

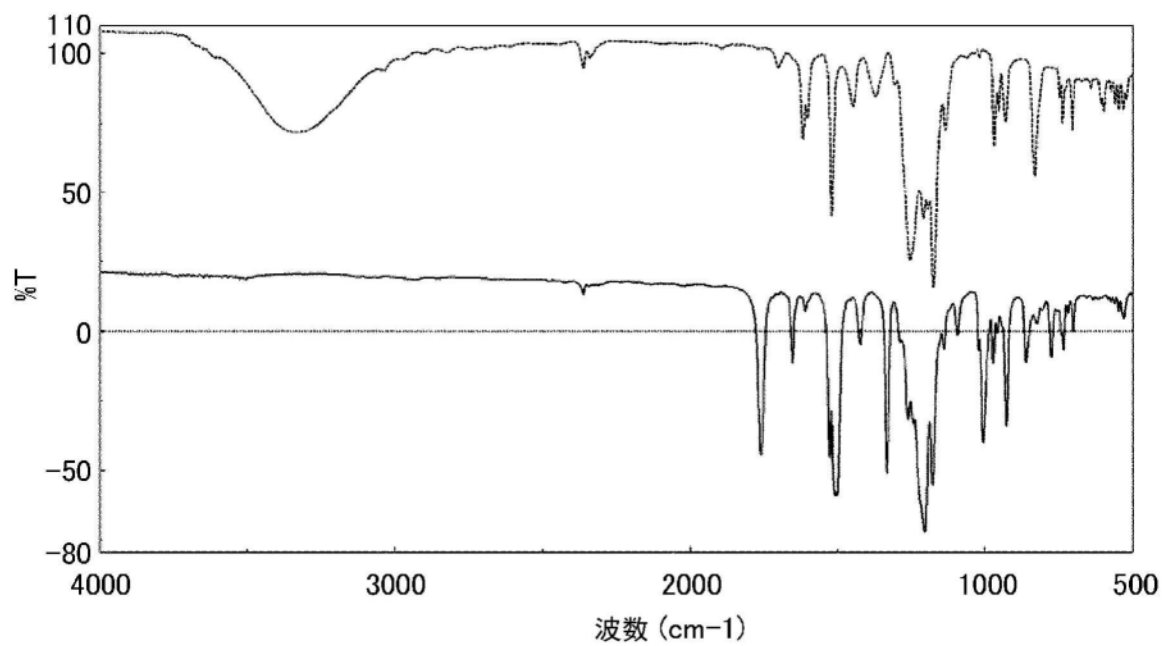


图14