



(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 201323499 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101134514

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 20 日

(51)Int. Cl.：

*C08K5/13 (2006.01)*

*C08K5/372 (2006.01)*

*C08L71/12 (2006.01)*

*C08L63/00 (2006.01)*

*B32B15/08 (2006.01)*

*H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2011/09/30 日本

2011-216480

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(JP)

日本

(72)發明人：岡那央樹 OKA, NAOKI (JP)；伊藤祥一 ITO, SYOUICHI (JP)；工藤將舉 KUDO, MASATAKA (JP)；柳沼道雄 YAGINUMA, MICHIO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 34 頁

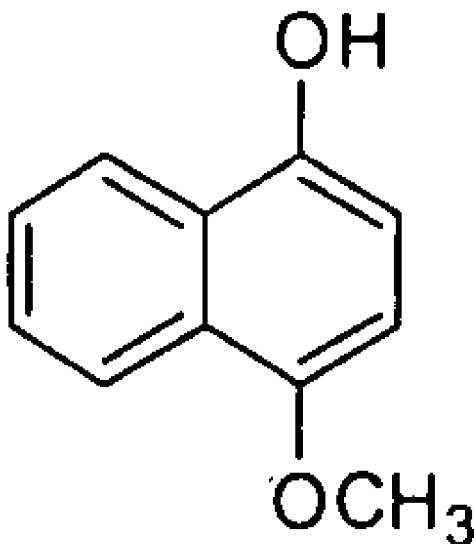
(54)名稱

樹脂組成物、預浸體、及覆金屬箔疊層板

RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND METAL FOIL-CLAD LAMINATE

(57)摘要

本發明提供具有優異之電特性及吸濕耐熱性且疊層板製作時之流動特性也優異的樹脂組成物，及使用該樹脂組成物之預浸體、覆金屬箔疊層板及樹脂板片。係使用一種樹脂組成物，其包含：具有聚伸苯醚骨架之 2 官能性伸苯醚寡聚物(a)、芳烷基型氰酸酯化合物(b)、雙酚型氰酸酯化合物(c)、環氧樹脂(d)、溴化碳酸酯寡聚物(e)、無機填充材(f)、烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)及/或硫醚系聚合抑制劑(h)。



(1)



(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 201323499 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：101134514

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 20 日

(51)Int. Cl. : C08K5/13 (2006.01)

C08K5/372 (2006.01)

C08L71/12 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/30 日本

2011-216480

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(JP)

日本

(72)發明人：岡那央樹 OKA, NAOKI (JP)；伊藤祥一 ITO, SYOUICHI (JP)；工藤將舉 KUDO, MASATAKA (JP)；柳沼道雄 YAGINUMA, MICHIO (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 34 頁

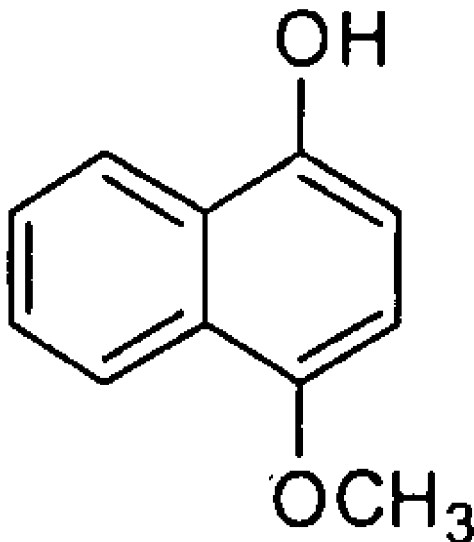
(54)名稱

樹脂組成物、預浸體、及覆金屬箔疊層板

RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND METAL FOIL-CLAD LAMINATE

(57)摘要

本發明提供具有優異之電特性及吸濕耐熱性且疊層板製作時之流動特性也優異的樹脂組成物，及使用該樹脂組成物之預浸體、覆金屬箔疊層板及樹脂板片。係使用一種樹脂組成物，其包含：具有聚伸苯醚骨架之 2 官能性伸苯醚寡聚物(a)、芳烷基型氰酸酯化合物(b)、雙酚型氰酸酯化合物(c)、環氧樹脂(d)、溴化碳酸酯寡聚物(e)、無機填充材(f)、烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)及/或硫醚系聚合抑制劑(h)。



(1)

## 發明摘要

※ 申請案號：101134518

※ 申請日：101 9. 20

※ IPC 分類：

C08K 5/13 (2006.01)

5/372 (2006.01)

C08L 71/12 (2006.01)

63/00 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、預浸體、及覆金屬箔疊層板

B32B 15/08 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND METAL FOIL-CLAD

LAMINATE

## 【中文】

本發明提供具有優異之電特性及吸濕耐熱性且疊層板製作時之流動特性也優異的樹脂組成物，及使用該樹脂組成物之預浸體、覆金屬箔疊層板及樹脂板片。係使用一種樹脂組成物，其包含：具有聚伸苯醚骨架之2官能性伸苯醚寡聚物(a)、芳烷基型氰酸酯化合物(b)、雙酚型氰酸酯化合物(c)、環氧樹脂(d)、溴化碳酸酯寡聚物(e)、無機填充材(f)、烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)及/或硫醚系聚合抑制劑(h)。

## 【英文】

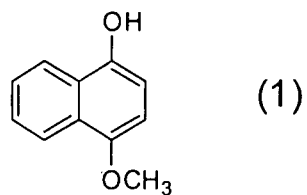
A resin composition having excellent electrical properties and excellent resistance to moisture absorption and heat, and also exhibiting superior flow properties during laminate preparation, as well as a prepreg, a metal foil-clad laminate and a resin sheet prepared using the resin composition. The resin composition comprises a difunctional phenylene ether oligomer (a) having a polyphenylene ether backbone, an aralkyl cyanate ester compound (b), a bisphenol cyanate ester compound (c), an epoxy resin (d), a brominated carbonate oligomer (e), an inorganic filler (f), and an alkoxy-naphthol-based polymerization inhibitor (g) and/or a thioether-based polymerization inhibitor (h).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、預浸體、及覆金屬箔疊層板

RESIN COMPOSITION, PREPREG, AND METAL FOIL-CLAD

LAMINATE

## 【技術領域】

### 【0001】

本發明係關於樹脂組成物、使用該組成物之預浸體、覆金屬箔疊層板及樹脂板片，更具體而言，係關於具有優異的電特性及吸濕耐熱性且成形性亦為優異之可製作高多層用印刷電路板之樹脂組成物。

## 【先前技術】

### 【0002】

近年來，以個人電腦、伺服器為首之資訊終端設備及網路路由器、光通訊等通訊設備係要求以高速處理大容量之資訊，且電子零件的高速化、高頻化係進展當中。伴隨此動向，該等通訊設備所使用之印刷電路板要求因應於高頻的電特性提升，其中要求低介電率、低介電正切(dielectric tangent)。

### 【0003】

介電特性優異的印刷電路板用材料，已知例如含有特定結構之2官能聚伸苯醚樹脂、熱硬化性樹脂、及熱硬化性樹脂之硬化劑而成之樹脂組成物(參照例如專利文獻1)。

### 【0004】

而印刷電路板通常係使用藉由將熱硬化性樹脂組成物之半硬化狀態即預浸體與銅箔等予以疊層並將獲得之疊層體進行加壓・加熱而製作之覆金屬箔疊層板等製作。所以，從疊層時之黏著強度等觀點，在製造疊層板之加壓・加熱時(成形時)需要預浸體本身有流動性(流動特性)。

**【0005】**

然而，當預浸體之樹脂成分係使用聚伸苯醚樹脂之情形，其每單元結構之分子量大，加熱使熔融時之黏度(熔融黏度)高，故會有製作疊層板時之流動特性不足的問題。

**【0006】**

爲了解決該問題，本案申請人等已報告:含有特定之2官能性伸苯醚寡聚物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、雙酚A型氰酸酯化合物、溴化難燃劑及無機填充材之樹脂組成物(例如參照專利文獻2)。

**【先前技術文獻】**

**【0007】**

**【專利文獻】**

**【專利文獻1】** 日本特開2005-112981號公報

**【專利文獻2】** 日本特開2010-138366號公報

**【發明內容】**

**【發明欲解決之課題】**

**【0008】**

但是依據本案發明人等的進一步研究，發現:爲了提升電特性將預浸體等予以高多層化之情形，該疊層板製作時之流動特性的問題會變得特別顯著。所以，需要進一步改善疊層板製作時之流動特性。尤其，以伸苯醚系聚合物作爲主成分的樹脂組成物，由於熔融黏度較高，所以爲了將其使用在高多層化用途，需要大幅改善疊層板製作時之流動特性。

**【0009】**

本發明係有鑑於上述課題而生，其目的在於提供具有優異之電特性及吸濕耐熱性且疊層板製作時之流動特性(成形性)也優良的樹脂組成物，及使用該樹脂組成物的預浸體、覆金屬箔疊層板及樹脂板片。

**【解決課題之方式】**

**【0010】**

本案發明人等爲了解決該問題努力探討，結果發現:藉由於含有特定之伸苯醚寡聚物、特定之2種氰酸酯化合物、環氧樹脂、溴化碳酸酯寡聚物、

無機填充材的樹脂組成物中使用特定的聚合抑制劑，意外地能不會過度損害電特性及吸濕耐熱性而提高疊層板製作時之成形性，乃完成本發明。

亦即，本發明提供以下<1>~<18>。

**【0011】**

<1> 一種樹脂組成物，其係包含：

具有聚伸苯醚骨架之2官能性伸苯醚寡聚物(a)、

芳烷基型氰酸酯化合物(b)、

雙酚型氰酸酯化合物(c)、

環氧樹脂(d)、

溴化碳酸酯寡聚物(e)、

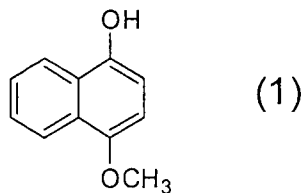
無機填充材(f)、

烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)、及/或

硫醚系聚合抑制劑(h)。

**【0012】**

<2> 如<1>之樹脂組成物，其中，該烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)及該硫醚系聚合抑制劑(h)係以下式(1)及下式(2)表示者；

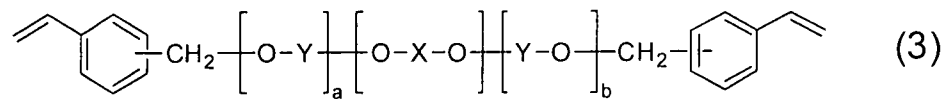


**【0013】**

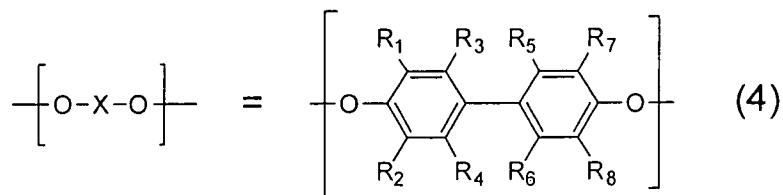
<3> 如<1>或<2>之樹脂組成物，其中，該芳烷基型氰酸酯化合物(b)係選自於由萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、苯酚芳烷基型氰酸酯化合物、聯苯芳烷基型氰酸酯化合物及酚醛芳烷基型氰酸酯化合物構成之群組中之至少1種。

<4> 如<1>至<3>中任一項之樹脂組成物，其中，該雙酚型氰酸酯化合物(c)係選自於由雙酚A型氰酸酯化合物、雙酚E型氰酸酯化合物、雙酚F型氰酸酯化合物、雙酚B型氰酸酯化合物及雙酚C型氰酸酯化合物構成之群組中之至少1種。

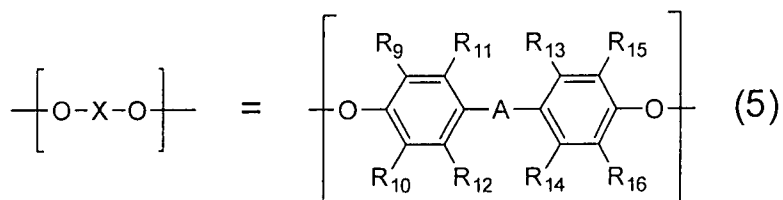
<5>如<1>至<4>中任一項之樹脂組成物，其中，該2官能性伸苯醚寡聚物(a)係以下列通式(3)表示之具有聚伸苯醚骨架之2官能性伸苯醚寡聚物之末端乙烯基化合物(a)；



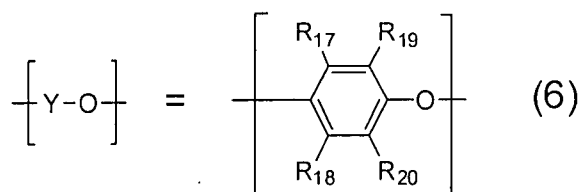
(式中，-(O-X-O)-為下列通式(4)或下列通式(5)表示之結構；-(Y-O)-為下列通式(6)表示之結構，可為1種結構或也可2種以上之結構以無規排列，a、b各自獨立地表示0~100之整數，且a、b其中任一者不為0)



(式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>各自獨立地為碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同，R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同)



(式中，R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同，-A-為碳數20以下之直鏈狀、分支狀或環狀之2價烴基)



(式中，R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同，R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>各自獨立地為碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同)。

## 【0014】

<6>如<1>至<5>中任一項之樹脂組成物，其中，該烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為0.01~2質量份。

<7>如<1>至<6>中任一項之樹脂組成物，其中，該硫醚系聚合抑制劑(h)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為0.01~2質量份。

<8>如<1>至<7>中任一項之樹脂組成物，其中，該2官能性伸苯醚寡聚物(a)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為65~75質量份。

<9>如<1>至<8>中任一項之樹脂組成物，其中，該芳烷基型氰酸酯化合物(b)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為3~10質量份。

<10>如<1>至<9>中任一項之樹脂組成物，其中，該雙酚型氰酸酯化合物(c)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為3~10質量份。

<11>如<1>至<10>中任一項之樹脂組成物，其中，該環氧樹脂(d)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為5~10質量份。

## 【0015】

<12>如<1>至<11>中任一項之樹脂組成物，其中，該環氧樹脂(d)具有環氧基，該芳烷基型氰酸酯化合物(b)及該雙酚型氰酸酯化合物(c)具有氰氧基，且該芳烷基型氰酸酯化合物(b)及該雙酚型氰酸酯化合物(c)具有之氰氧基相對於該環氧樹脂(d)之環氧基之當量比為1.8~8.0。

<13>如<1>至<12>中任一項之樹脂組成物，其中，該溴化碳酸酯寡聚物(e)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為10~15質量份。

<14>如<1>至<13>中任一項之樹脂組成物，其中，該無機填充材(f)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為40~100質量份。

## 【0016】

<15>一種預浸體，其係將如<1>至<14>中任一項之樹脂組成物含浸或塗佈於基材而成。

<16>一種覆金屬箔疊層板，其係將如<15>之預浸體至少重疊1片以上，並在其單面或兩面配置金屬箔且予以疊層成形而成。

<17>一種樹脂板片，其係將如<1>至<14>中任一項之樹脂組成物塗佈於基材之表面並使其乾燥後，將該基材去除而成。

<18>一種印刷電路板，其係包含絕緣層以及形成於該絕緣層之表面的導體

層;

該絕緣層包含如<1>至<14>中任一項之樹脂組成物。

### 【發明之效果】

#### 【0017】

依照本發明，能達成不僅具有優異之電特性及吸濕耐熱性且疊層板製作時之流動特性也優異的樹脂組成物，藉此能以良好再現性簡單地達成電特性、吸濕耐熱性及成形性優異的預浸體、覆金屬箔疊層板及樹脂板片。而且，依照本發明，由於疊層板製作時之流動特性大幅改善，故特別是高多層印刷電路板的生產性大幅提升，藉此也可提高經濟性。所以，本發明能滿足高多層用印刷電路板、或因應於無鉛焊料回焊的高頻・高多層用印刷電路板的各種要求性能，可理想地使用在例如主機板用或裝載半導體晶片之半導體塑膠封裝體用等。

### 【圖式簡單說明】

無

### 【實施方式】

#### 【實施發明之形態】

#### 【0018】

以下針對本發明之實施形態說明。又，以下實施形態係爲了說明本發明的例示，本發明不僅限於該實施形態。

#### 【0019】

本實施形態之樹脂組成物，係包含：

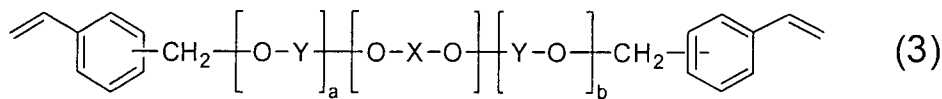
具有聚伸苯醚骨架之2官能性伸苯醚寡聚物(a)、芳烷基型氰酸酯化合物(b)、雙酚型氰酸酯化合物(c)、環氧樹脂(d)、溴化碳酸酯寡聚物(e)、無機填充材(f)、烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)、及/或硫醚系聚合抑制劑(h)。

#### 【0020】

本實施形態使用之2官能性伸苯醚寡聚物(a)，係具有聚伸苯醚骨架之2官能性伸苯醚之多聚化聚合物(二聚物、三聚物、四聚物等多聚體)。2官能

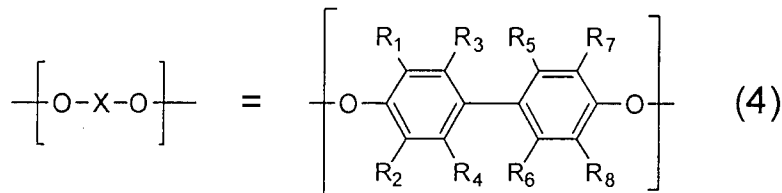
性伸苯醚寡聚物(a)可使用一般公知者，不特別限定，可理想地使用下列通式(3)表示者。

【0021】



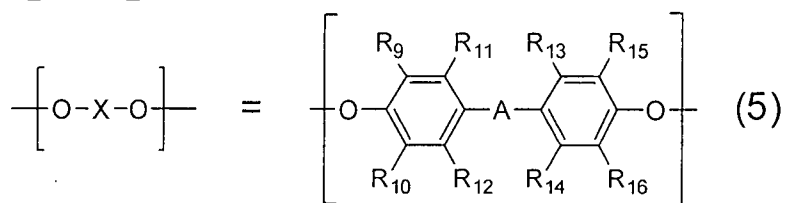
(式中，-(O-X-O)-為下列通式(4)或下列通式(5)表示之結構；-(Y-O)-為下列通式(6)表示之結構，可為1種結構或也可2種以上之結構以無規排列，a、b各自獨立地表示0~100之整數，且a、b其中任一者不為0)。

【0022】



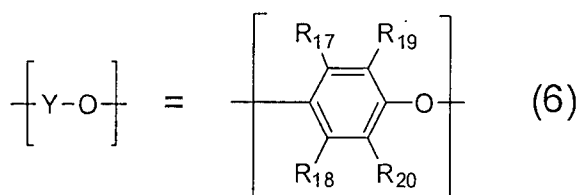
(式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>各自獨立地為碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同，R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同。)

【0023】



(式中，R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同，-A-為碳數20以下之直鏈狀、分支狀或環狀之2價烴基)。

【0024】



(式中， $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同， $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 各自獨立地為碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同。)

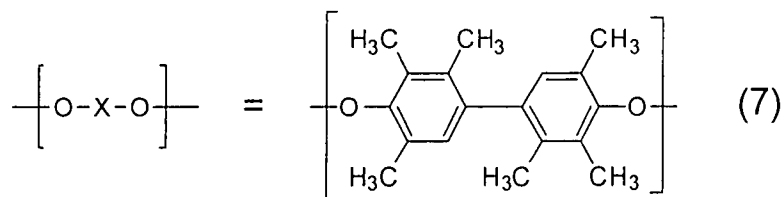
## 【0025】

通式(5)中之-A-，例如：亞甲基、亞乙基、1-甲基亞乙基、1,1-亞丙基、1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)、1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)、環亞己基、苯基亞甲基、萘基亞甲基、1-苯基亞乙基等2價烴基，但不限於該等。

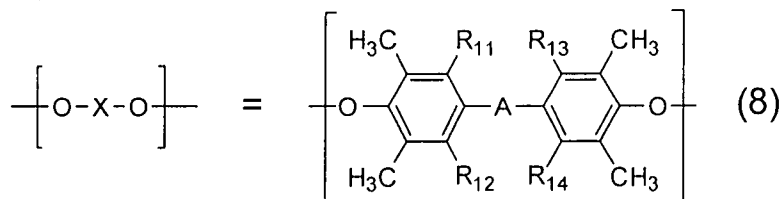
## 【0026】

上述通式(3)表示之2官能性伸苯醚寡聚物(a)之中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 為碳數3以下之直鏈狀或分支狀烷基，且 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ 為氫原子或碳數3以下之直鏈狀或分支狀烷基較佳。尤其上述通式(3)表示之2官能性伸苯醚寡聚物(a)中，通式(4)或通式(5)表示之-(O-X-O)-為下式(7)、下列通式(8)或下列通式(9)且通式(6)表示之-(Y-O)-為下列通式(10)或下列通式(11)、或具有該等為無規排列之結構者較佳。

## 【0027】

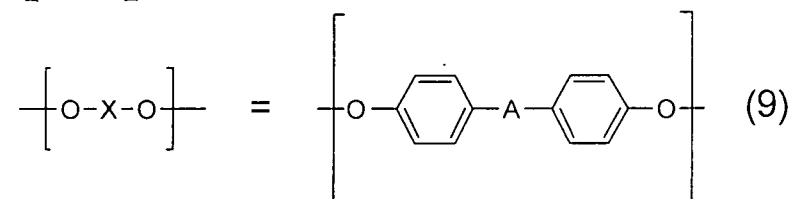


## 【0028】



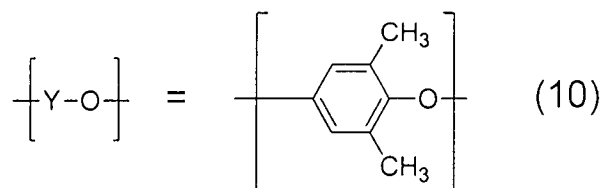
(式中， $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 各自獨立地為氫原子或甲基且該等可為相同也可不同，-A-為碳數20以下之直鏈狀、分支狀或環狀之2價烴基，且與通式(5)中之-A-為相同含意。)

## 【0029】

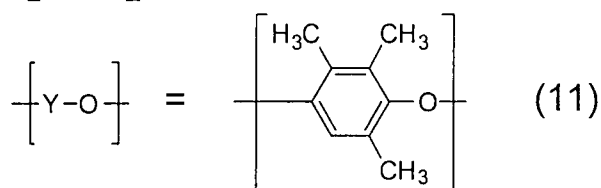


(式中，-A-為碳數20以下之直鏈狀、分支狀或環狀之2價烴基，與通式(5)之-A-為相同含意。)

## 【0030】



## 【0031】



## 【0032】

上述通式(3)表示之2官能性伸苯醚寡聚物(a)，可藉由將例如2官能伸苯醚寡聚物之末端苯酚羥基予以乙烯基苄醚化而獲得。其製造方法可應用公知的方法，不特別限定。可藉由例如將2官能苯酚化合物與1官能苯酚化合物予以氧化偶聯而獲得之2官能伸苯醚寡聚物之末端苯酚性羥基加以乙烯基苄醚化而輕易地製造。

## 【0033】

更具體而言，2官能伸苯醚寡聚物可藉由將例如2官能苯酚化合物與1官能苯酚化合物及觸媒溶於溶劑後於加熱攪拌下吹入氧而製造。在此使用的2官能苯酚化合物，例如：2,2',3,3',5,5'-六甲基-(1,1'-聯苯酚)-4,4'-二醇、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基苯酚)、4,4'-二羥基苯基甲烷、4,4'-二羥基-2,2'-二苯基丙烷等，但不限於該等。又，1官能苯酚，可列舉例如：2,6-二甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚等，但不限於該等。再者，在此使用之觸媒，例如：CuCl、CuBr、CuI、CuCl<sub>2</sub>、CuBr<sub>2</sub>等銅鹽類與二正丁胺、正丁基二甲胺、N,N'-二第三丁基乙二胺、吡啶、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、吡啶、哌啶、咪唑等胺類予以組合而得者等，但不限於該等。又，在此使用的溶劑，例如：甲苯、甲醇、甲乙酮、二甲苯等，但不限於該等。

## 【0034】

另一方面，2官能伸苯醚寡聚物之末端苯酚羥基之乙烯基苄醚化，可藉

由例如將2官能伸苯醚寡聚物與乙烯基苄基氯溶於溶劑，於加熱攪拌下添加鹼並使反應之後，將樹脂予以固體化以進行。在此使用之乙烯基苄基氯，例如：鄰乙烯基苄基氯、間乙烯基苄基氯、對乙烯基苄基氯、及該等之混合物等，但不限於該等。又，鹼，例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、甲醇鈉、乙醇鈉等，但不限於該等。反應後爲了將過量的鹼中和，也可使用酸。在此使用之酸，例如：鹽酸、硫酸、磷酸、硼酸、硝酸等，但不特別限於該等。又，反應溶劑，例如：甲苯、二甲苯、丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二氯甲烷、氯仿等，但不特別限於該等。又，固體化之方法，例如：將溶劑蒸發並使乾固之方法、將反應液與貧溶劑混合並使再沉澱之方法等，但不特別限於該等。

#### 【0035】

上述2官能性伸苯醚寡聚物(a)之分子量不特別限定，從形成塗膜狀時之操作性及溶劑溶解性之觀點，利用GPC法以聚苯乙烯換算獲得之數量平均分子量Mn爲500~3,000較佳。於該範圍內時，製成塗膜狀時不會發生黏膩，對於溶劑也顯示良好的溶解性。

#### 【0036】

本實施形態之樹脂組成物中，上述2官能性伸苯醚寡聚物(a)之含量可因應所望之性能適當設定，不特別限定。該2官能性伸苯醚寡聚物(a)爲本實施形態之樹脂組成物之主成分的情形，上述流動特性之大幅改善效果會有相對的顯著顯現的傾向。又，在此所指之主成分，係指上述2官能性伸苯醚寡聚物(a)之含量相對於樹脂組成物之(a)~(e)成分之合計100質量份爲50質量份以上之意，其上限值不特別限定，爲85質量份以下。從更提高電特性之觀點，上述2官能性伸苯醚寡聚物(a)之含量相對於樹脂組成物之(a)~(e)成分之合計100質量份，爲65~75質量份較佳，更佳爲66~72質量份，又更佳爲67~70質量份。又，上述2官能性伸苯醚寡聚物(a)可以單獨使用1種或混用2種以上。

#### 【0037】

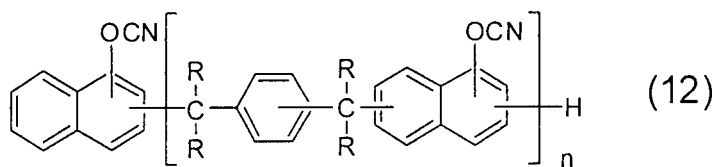
本實施形態使用之芳烷基型氰酸酯化合物(b)，係具有萘酚芳烷基骨架、苯酚芳烷基骨架、聯苯芳烷基骨架、酚醛芳烷基骨架等芳烷基骨架之氰酸酯化合物。其具體例，例如：萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、苯酚芳烷基

型氰酸酯化合物、聯苯芳烷基型氰酸酯化合物及酚醛芳烷基型氰酸酯化合物等，但不特別限於該等。又，芳烷基型氰酸酯化合物(b)，可以單獨使用1種或混用2種以上。該等之中，從吸濕耐熱性之觀點，萘酚芳烷基型氰酸酯化合物及聯苯芳烷基型氰酸酯化合物較佳，更佳為萘酚芳烷基型氰酸酯化合物。

## 【0038】

尤其，本實施形態使用之芳烷基型氰酸酯化合物(b)，宜為下列通式(12)表示之萘酚芳烷基型氰酸酯化合物及其預聚物尤佳。

## 【0039】

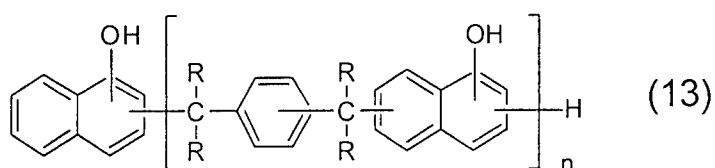


(式中，R各自獨立地表示氫原子或甲基，且該等可為相同也可不同，n係作為就平均值為1至10之數。)

## 【0040】

上述通式(12)表示之萘酚芳烷基型氰酸酯化合物，可使例如： $\alpha$ -萘酚或 $\beta$ -萘酚等萘酚類與對亞二甲苯二醇、 $\alpha, \alpha'$ -二甲氧基-對二甲苯、1,4-二(2-羥基-2-丙基)苯等之反應獲得之萘酚芳烷基樹脂與氰酸縮合而得。通式(12)表示之萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(b)之製法可以應用公知的方法，不特別限定。例如：就合成氰酸酯而言可以適當應用現有方法以製造。若具體例示，藉由使下列通式(13)表示之萘酚芳烷基樹脂與鹵化氰於鈍性有機溶劑中在鹼性化合物存在下反應，可以獲得上述通式(12)表示之氰酸酯化合物或其預聚物。又，使由同樣的萘酚芳烷基樹脂與鹼性化合物形成的鹽於含水之溶液中形成，之後與鹵化氰進行2相系界面反應，也可獲得上述通式(12)表示之氰酸酯化合物或其預聚物。

## 【0041】



(式中，R各自獨立地表示氫原子或甲基，且該等可為相同也可不同，n為

作為平均值為1至10之數。)

**【0042】**

本實施形態之樹脂組成物中，芳烷基型氰酸酯化合物(b)之含量可因應所望性能適當設定，不特別限定。從更提高吸濕耐熱性之觀點，芳烷基型氰酸酯化合物(b)之含量相對於樹脂組成物之(a)~(e)成分之合計100質量份為3~10質量份較佳，更佳為3~8質量份，又更佳為4~7質量份。又，上述芳烷基型氰酸酯化合物(b)可以單獨使用1種也可混用2種以上。

**【0043】**

本實施形態使用之雙酚型氰酸酯化合物(c)，為具有雙酚A、雙酚E、雙酚F、雙酚B、雙酚C等雙酚骨架之氰酸酯化合物。其具體例，例如：雙酚A型氰酸酯化合物、雙酚E型氰酸酯化合物、雙酚F型氰酸酯化合物、雙酚B型氰酸酯化合物及雙酚C型氰酸酯化合物等，但不特別限於該等。又，雙酚型氰酸酯化合物(c)可以單獨使用1種或混用2種以上。該等之中，從疊層板製作時之流動特性之觀點，宜為雙酚A型氰酸酯化合物、雙酚E型氰酸酯化合物及雙酚F型氰酸酯化合物，更佳為雙酚A型氰酸酯化合物。

**【0044】**

本實施形態使用之雙酚型氰酸酯化合物(c)，係將各種雙酚之2個苯酚性羥基予以氰酸酯化而得之氰酸酯，也包括該氰酸酯予以預聚物化者。若舉一例，雙酚A型氰酸酯化合物之具體例可列舉例如：2,2-雙(4-氰酸酯苯基)丙烷。

**【0045】**

本實施形態之樹脂組成物中，雙酚型氰酸酯化合物(c)之含量可因應所望性能適當設定，不特別限定。從更提高吸濕耐熱性之觀點，雙酚型氰酸酯化合物(c)之含量相對於樹脂組成物之(a)~(e)成分之合計100質量份為3~10質量份較佳，更佳為4~10質量份，又更佳為5~9質量份。

**【0046】**

又，本實施形態之樹脂組成物中，作為氰酸酯化合物，至少需併用上述芳烷基型氰酸酯化合物(b)與雙酚型氰酸酯化合物(c)。該等的含有比例可因應所望性能適當設定，不特別限定，從兼顧吸濕耐熱性與疊層板製作時之流動特性之觀點，(b) : (c) = 1 : 5~3 : 1較佳，更佳為1 : 3~2 : 1。

## 【0047】

本實施形態使用之環氧樹脂(d)，只要1分子中具有2個以上之環氧基者即可，可適當使用公知者，其種類不特別限定。具體而言，例如：雙酚A型環氧樹脂、雙酚E型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚A酚醛型環氧樹脂、苯酚酚醛型環氧樹脂、甲酚酚醛型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、蒽型環氧樹脂、3官能苯酚型環氧樹脂、4官能苯酚型環氧樹脂、環氧丙酯型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、芳烷基酚醛型環氧樹脂、聯苯芳烷基型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂、多元醇型環氧樹脂、脂環環氧樹脂環氧丙胺、環氧丙酯、將丁二烯等的雙鍵予以環氧化而得之化合物、含羥基之矽酮樹脂類與表氯醇之反應獲得之化合物或該等之鹵化物(例如：溴化雙酚A型環氧樹脂、溴化苯酚酚醛型環氧樹脂、溴化酚醛型環氧樹脂)等，但不特別限於該等。該等可以單獨使用1種或混用2種以上。

## 【0048】

本實施形態之樹脂組成物中，環氧樹脂(d)之含量可因應所望性能適當設定，不特別限定。從更提高電特性及吸濕耐熱性之觀點，環氧樹脂(d)之含量，相對於樹脂組成物之(a)~(e)成分之合計100質量份宜為5~10質量份較佳，更佳為6~9質量份，又更佳為7~8質量份。

## 【0049】

又，從更提高電特性及吸濕耐熱性之觀點，本實施形態之樹脂組成物中，上述芳烷基型氰酸酯化合物(b)及雙酚型氰酸酯化合物(c)具有之氰氧基(cyanato)相對於上述環氧樹脂(d)具有之環氧基之當量比宜為1.8~8.0較佳，更佳為1.83~6.0，又更佳為1.86~5.5。

## 【0050】

本實施形態使用之溴化碳酸酯寡聚物(e)，為含溴原子之碳酸酯之多聚化聚合物(二聚物、三聚物、四聚物等多聚體)，其具體例例如：溴化雙酚A之碳酸酯寡聚物、四溴雙酚A之碳酸酯寡聚物等，但不特別限於該等，可適當使用公知者。該等可以單獨使用1種或混用2種以上。

又，溴化碳酸酯寡聚物(e)之分子量不特別限定，從製成塗膜狀時之操作性及溶劑溶解性之觀點，重量平均分子量Mw為500~7,000較佳，更佳為

1,000~5,000。

【0051】

本實施形態之樹脂組成物中，溴化碳酸酯寡聚物(e)之含量可因應於所望性能適當設定，不特別限定。從更提高電特性及吸濕耐熱性之觀點，溴化碳酸酯寡聚物(e)之含量相對於樹脂組成物之(a)~(e)成分之合計100質量份為10~15質量份較佳，更佳為11~14質量份，又更佳為12~13質量份。

【0052】

本實施形態使用之無機填充材(f)，可使用一般公知者，不特別限定，可理想地使用於疊層板用途使用者。具體而言可使用天然二氧化矽、熔融二氧化矽、合成二氧化矽、非晶二氧化矽、中空二氧化矽等二氧化矽類、氧化鋁、鋁酸鋅等鋁化合物、水鋁石 (boehmite)、白碳、鈦白、AEROSIL、矽酮複合粉末、矽酮樹脂粉末、硼酸鋅、錫酸鋅、氧化鋁、黏土、高嶺土、滑石、煨燒黏土、煨燒高嶺土、煨燒滑石、天然雲母、合成雲母、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋯、氫氧化鋁、氮化硼、硫酸鋇、E-玻璃、A-玻璃、NE-玻璃、C-玻璃、L-玻璃、D-玻璃、S-玻璃、M-玻璃 G20、玻璃短纖維(包括 E 玻璃、T 玻璃、D 玻璃、S 玻璃、Q 玻璃等玻璃微粉末類。)、中空玻璃、球狀玻璃等。該等可以單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。該等之中，從獲得之預浸體等的膨脹・收縮量之觀點，介孔洞(mesoporous)二氧化矽、球狀熔融二氧化矽、球狀合成二氧化矽、中空球狀二氧化矽等二氧化矽類為較佳。

【0053】

又，上述無機填充材(f)之平均粒徑(D50)不特別限定，若考慮分散性、疊層板製作時之流動特性及鑽孔加工性等，宜為0.1~3 $\mu\text{m}$ 較佳。在此，平均粒徑(D50)，係指利用雷射繞射式粒度分布計測定於水分散介質中投入既定量粉體之粒度分布，並從小的粒子起累加體積至達總體積之50%時之值。

【0054】

本實施形態之樹脂組成物中，無機填充材(f)之含量可因應所望性能適當設定，不特別限定。從更提高電特性及吸濕耐熱性之觀點，無機填充材(f)之含量相對於樹脂組成物之(a)~(e)成分之合計100質量份宜為40~100質量份較佳，更佳為45~80質量份，又更佳為50~60質量份。

【0055】

本實施形態之樹脂組成物中，可以將無機填充材(f)與矽烷偶聯劑或濕潤分散劑併用。矽烷偶聯劑不特別限定，可理想地使用一般使用在無機物之表面處理者。其具體例，例如： $\gamma$ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N- $\beta$ -(胺基乙基)- $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷系、 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷系、 $\gamma$ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷系、N- $\beta$ -(N-乙基苄胺基乙基)- $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽等陽離子矽烷系、苯基矽烷系等。又，濕潤分散劑不特別限定，可理想地使用一般使用於塗料用者。其具體例可列舉具有酸基的高分子濕潤分散劑等。該等矽烷偶聯劑及濕潤分散劑可以單獨使用1種也可混用2種以上。

#### 【0056】

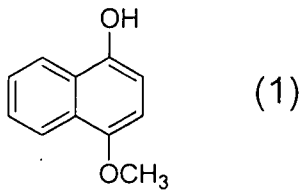
本實施形態使用之聚合抑制劑，係烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)及/或硫醚系聚合抑制劑(h)。藉由併用該等聚合抑制劑與上述(a)~(e)成分，不僅可達成電特性及吸濕耐熱性優異的預浸體等，還能分外顯著地提高疊層板製作時的流動特性。

烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)之具體例，例如：4-甲氧基-1-萘酚、4-乙氧基-1-萘酚、4-苄基氧-1-萘酚等，但不特別限於該等。又，硫醚系聚合抑制劑(h)之具體例，例如：3,3'-硫二丙酸二月桂酯、3,3'-硫二丙酸二-十三酯、3,3'-硫二丙酸二肉豆蔻酯、3,3'-硫二丙酸二硬脂酯、3,3'-甲基-3,3'-硫二丙酸二硬脂酯、肆-亞甲基-3-(月桂基硫)丙酸酯甲烷、3,3'-硫二丙酸月桂基硬脂酯、 $\beta$ -月桂基硫丙酸酯、肆亞甲基-3-(月桂基硫)丙酸酯甲烷、季戊四醇基-肆(3-月桂基硫丙酸酯)、季戊四醇基肆(3-十二基硫丙酸酯)等，但不特別限於該等。該等可以用公知方法製造，也可作為市售品輕易取得。又，該等聚合抑制劑(g)及(h)，可以單獨使用1種也可混用2種以上。

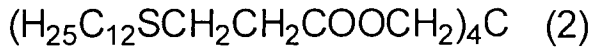
#### 【0057】

該等之中，烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)及/或硫醚系聚合抑制劑(h)，從疊層板製作時之流動特性、硬化行為及電特性、防吸濕耐熱性惡化等觀點，宜為下式(1)表示之4-甲氧基-1-萘酚與下式(2)表示之季戊四醇基-肆(3-月桂基硫丙酸酯)較佳，下式(2)表示之季戊四醇基-肆(3-月桂基硫丙酸酯)更佳。

#### 【0058】



## 【0059】



## 【0060】

上式(1)表示之烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)之市售品，例如川崎化成工業公司製Quino Power MNT等。又，上式(2)表示硫醚系聚合抑制劑(h)之市售品，例如住友化學公司製Sumilizer TP-D等。

## 【0061】

本實施形態之樹脂組成物中，聚合抑制劑(g)及(h)之含量可因應所望性能適當設定，不特別限定。從疊層板製作時之流動特性及硬化行為之觀點，該等聚合抑制劑(g)及(f)之含量相對於樹脂組成物之(a)~(e)成分之合計100質量份，各為0.01~2質量份較佳，更佳為各0.03~1質量份，又更佳為各0.05~0.3質量份。

## 【0062】

本實施形態之樹脂組成物，在不損及所期待之目的之範圍，也可含有用於適當調整硬化速度的硬化促進劑。該種硬化促進劑為該技術領域公知，可理想地使用作為例如2官能性伸苯醚寡聚物(a)、芳烷基型氰酸酯化合物(b)、雙酚型氰酸酯化合物(c)、或環氧樹脂(d)之硬化促進劑一般使用者。硬化促進劑之具體例，例如：銅、鋅、鈷、鎳等的有機金屬鹽類、咪唑類及其衍生物、三級胺類等、及自由基聚合起始劑等，但不特別限於該等。硬化促進劑可以單獨使用1種或組合使用2種以上。

## 【0063】

又，本實施形態之樹脂組成物，在不損及所期待目的之範圍內，也可含有交聯型硬化劑。藉由含有交聯型硬化劑，可提高樹脂組成物之流動性，且同時銅箔剝離強度提高。交聯型硬化劑可適當使用在該技術領域為公知者，不特別限定，宜使用與上述2官能性伸苯醚寡聚物(a)有良好互溶性者。具體而言，可列舉：二乙烯基苯或二乙烯基萘或二乙烯基聯苯等多官能乙

烯基化合物、由苯酚與乙烯基苄基氯之反應合成的乙烯基苄醚系化合物、由苯乙烯單體、苯酚與烯丙基氯之反應合成之烯丙醚系化合物、三烯基異氰脲酸酯等。該等之中，從成形性及銅箔剝離強度提高之觀點，尤以互溶性良好的三烯基異氰脲酸酯為佳，更具體而言，異氰脲酸三烯丙酯(TAIC)或氰脲酸三烯丙酯 (TAC)為較佳。

**【0064】**

再者，本實施形態之樹脂組成物，在不損及所期待特性之範圍內，也可含有上述以外的成分。如此之任意之摻合物，例如：上述以外之熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂及其寡聚物、彈性體類等各種高分子化合物、難燃性化合物、各種添加劑等。該等只要是該技術領域中一般使用者即可，無特別限定。例如：難燃性化合物之具體例，可舉：4,4'-二溴聯苯等溴化合物、磷酸酯、磷酸三聚氰胺、含磷之環氧樹脂、三聚氰胺或苯胍胺等氮化合物、含嘓啉環之化合物、矽系化合物等。添加劑可列舉紫外線吸收劑、抗氧化劑、光聚合起始劑、螢光增白劑、光增感劑、染料、顏料、增黏劑、滑劑、消泡劑、分散劑、塗平劑、光澤劑等。該等任意之摻合物可以單獨使用1種或組合使用2種以上。

**【0065】**

再者，本實施形態之樹脂組成物視需要也可含有有機溶劑。亦即，本實施形態之樹脂組成物中，上述各成分之至少一部分，較佳為全部以溶於或互溶於有機溶劑之態樣(清漆)使用。如上，若使用有機溶劑，例如：製備樹脂組成物時之黏度下降，操作性提高，且同時對於玻璃布的含浸性提高。該有機溶劑只要是能使上述各成分之混合物之至少一部分，較佳為全部溶解或互溶者即可，不特別限定。其具體例，例如：丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮等酮類；二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺等極性溶劑類；甲苯、二甲苯等芳香族烴溶劑類等，但不特別限於該等。有機溶劑可以單獨使用1種或組合使用2種以上。

**【0066】**

又，本實施形態之樹脂組成物，為了增加例如溶於有機溶劑之清漆狀態時之保存安定性，在不損及所期待特性之範圍內，也可含有上述烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)及硫醚系聚合抑制劑(h)以外的其他聚合抑制劑。其他

聚合抑制劑可使用一般公知者，不特別限定，例如第三丁基兒茶酚、二-第三丁基羥基甲苯等。惟本實施形態之樹脂組成物，從以高次元兼顧電特性、吸濕耐熱性、疊層板製作時之流動特性之觀點，宜實質上不含上述烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)及/硫醚系聚合抑制劑(h)以外的其他聚合抑制劑較佳。在此，實質上不含係指在本實施形態之樹脂組成物中之其他聚合抑制劑之含量為1質量%以下，較佳為0.5質量%，更佳為0.1質量%，尤佳為0.05質量%以下。

#### 【0067】

本實施形態之樹脂組成物，可依常法製備，其製備方法不特別限定。例如：將上述各成分依序摻合於有機溶劑，並充分攪拌混合，可輕易地製成本實施形態之樹脂組成物。又，樹脂組成物製備時，可進行為了將各成分均勻溶解或分散之公知之處理(攪拌、混合、混練處理等)。上述攪拌、混合、混練處理，可使用例如：球磨機、珠磨機等以混合作為目的之裝置、或公轉·自轉型之混合裝置等公知裝置適當進行。

#### 【0068】

另一方面，本實施形態之預浸體，可藉由將上述樹脂組成物與基材組合，具體而言，藉由將上述樹脂組成物含浸或塗佈於基材而獲得。預浸體之製作方法可依常法進行，不特別限定。例如藉由將上述樹脂組成物含浸或塗佈於基材後，於例如130~180°C乾燥約3~20分鐘等使半硬化(B階段化)，可製成本實施形態之預浸體。此時，相對於預浸體總量，上述樹脂組成物(包括無機填充材(f)或其他無機填充材。)之量為30~90質量%之範圍較佳。

#### 【0069】

本實施形態之預浸體使用之基材不特別限定，可因應目的之用途或性能適當選用各種印刷電路板材料使用之公知品。其具體例可列舉：E 玻璃、D 玻璃、S 玻璃、T 玻璃、Q 玻璃、球狀玻璃、NE 玻璃等玻璃纖維、石英等玻璃以外的無機纖維、聚醯亞胺、聚醯胺、聚酯等有機纖維、液晶聚酯等織布等。可視目的之用途或性能適當選用。基材可單獨使用 1 種或組合使用 2 種以上。基材形狀例如織布、不織布、粗紗、切股氈、表面氈等。織布之織法已知有平織、魚子紋織、斜紋織等，可從該等公知品因應目的

之用途或性能適當選使用。又，基材厚度不特別限定，若為例如疊層板用途，0.01~0.2mm 之範圍較理想。尤其疊層板用途，從尺寸安定性方面，已施有超開纖處理或孔目填塞處理之厚度0.01~0.2mm之織布特別理想。又，經環氧矽烷處理或胺基矽烷處理等矽烷偶聯劑等表面處理之玻璃織布，從吸濕耐熱性之觀點較理想。又，從電特性之觀點，液晶聚酯織布亦為理想。

#### 【0070】

另一方面，本實施形態之覆金屬箔疊層板係使用上述預浸體予以疊層成形者。具體而言，藉由將至少1片以上該預浸體重疊，並於其單面或兩面配置銅或鋁等金屬箔，於例如溫度180~220°C、加熱時間100~300分鐘、面壓20~40kg/cm<sup>2</sup>進行疊層成形可製作本實施形態之覆金屬箔疊層板。在此使用之金屬箔，只要是疊層板用途使用者即可，不特別限定，宜為壓延銅箔或電解銅箔等銅箔為較佳。若考慮於高頻區之導體損失，宜為氈(mat)面的粗糙度小的電解銅箔較合適。又，金屬箔之厚度不特別限定，宜為2~70μm，更佳為2~35μm。又，覆金屬箔疊層板之製作方法，可適當使用一般的疊層板的方法，不特別限定。例如：覆金屬箔疊層板成形時，可使用多段壓製機、多段真空壓製機、連續成形機、高壓釜成形機等。又，多層板之製作方法也可適當應用一般的多層板的方法，不特別限定。例如：在1片上述預浸體的兩面配置35μm的銅箔並以上述條件疊層形成之後，形成內層電路並對於該電路施以黑化處理，形成內層電路板。之後，將該內層電路板與上述預浸體交替地1片1片逐一配置，並於最外層配置銅箔，於上述條件較佳為真空下進行疊層成形，可獲得多層板。

#### 【0071】

又，本實施形態之樹脂板片，可藉由將上述樹脂組成物塗佈於基材並使乾燥後，去除基材而獲得。在此使用之基材，只要是可支持樹脂組成物之塗膜(樹脂層)者均可，可無特別限制地使用公知者。其具體例，例如：聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚碳酸酯膜、聚對苯二甲酸乙二醇酯膜、乙烯四氟乙烯共聚物膜、聚醯亞胺膜及在該等膜之表面塗佈脫模劑而得之脫模膜等有機系之膜基材、銅箔或鋁箔等導體箔、玻璃板、SUS板、FRP等板狀之基材等。

## 【0072】

樹脂板片之製作方法，可適當應用一般的片形成方法，不特別限定。例如：使用桿塗機、模塗機、刮刀塗佈機、Baker塗抹器等將樹脂組成物塗佈於基材上之後，使有機溶劑乾燥之方法。將有機溶劑乾燥時，若為低溫則在樹脂組成物中容易殘留溶劑，若為高溫則樹脂組成物之硬化會進行，所以通常宜在20°C~150°C之溫度乾燥1~90分鐘較佳。又，樹脂層之厚度可因應所望性能適當設定，不特別限定。一般塗佈厚度若增厚，乾燥時會變得容易殘留溶劑，故以0.1~500 $\mu\text{m}$ 為較佳。該樹脂層之厚度可利用例如樹脂組成物之固體成分濃度或塗佈量調整。並且乾燥後去除基材，可獲得本實施形態之樹脂板片。在此基材之去除可依常法以剝離或蝕刻等公知方法進行，其去除方法不特別限定。

## 【0073】

## 【實施例】

以下舉實施例及比較例詳細說明本發明，但本發明不限定於該等實施例。又，以下若無特別指明，「份」表示「質量份」。

## 【0074】

## (合成例1)

[具有聚伸苯醚骨架之2官能性伸苯醚寡聚物之末端乙烯基化合物之合成]

於具有攪拌裝置、溫度計、空氣導入管、遮板之12L之縱長反應器中放入CuBr23.88g(17.4mmol)、N,N'-二第三丁基乙二胺0.75g(4.4mmol)、正丁基二甲胺28.04g(277.6mmol)、甲苯2,600g，於反應溫度40°C攪拌。其次混合氮氣與空氣並調整氧濃度為8%的混合氣體以5.2L/min的流速打入，並同時將預先溶於2300g之甲醇的2,2',3,3',5,5'-六甲基-(1,1'-聯苯酚)-4,4'-二醇129.3g(0.48mol)、2,6-二甲基苯酚233.7g(1.92mol)、2,3,6-三甲基苯酚64.9g(0.48mol)、N,N'-二第三丁基乙二胺0.51g(2.9mmol)、正丁基二甲胺10.90g(108.0mmol)之混合溶液費時230分鐘滴加於該反應器內並攪拌。滴加結束後，加入溶於乙二胺四乙酸四鈉19.89g(52.3mmol)之水1500g，停止反應。之後將水層與有機層分液，將有機層以1N鹽酸水溶液洗滌，其次以純水洗滌。將獲得之溶液以蒸發器濃縮為50wt%，獲得2官能性伸苯醚寡聚物(以下簡稱為「樹脂

A<sub>J</sub>)之甲苯溶液836.5g。獲得之樹脂A之數量平均分子量為986、重量平均分子量為1530，羥基當量為471。

其次於具備攪拌裝置、溫度計、回流管之反應器中裝入樹脂A之甲苯溶液836.5g、乙烯基苄基氯(商品名CMS-P; Seimichemical(股)製)162.6g、二氯甲烷1600g、苄基二甲胺12.95g、純水420g、30.5wt%NaOH水溶液178.0g，於反應溫度40°C攪拌。進行24小時攪拌後，將有機層以1N鹽酸水溶液洗滌，其次以純水洗滌。將獲得之溶液以蒸發器濃縮，滴加於甲醇中進行固體化，以過濾回收固體並真空乾燥，獲得2官能性伸苯醚寡聚物之末端乙烯基化合物503.5g。獲得之2官能性伸苯醚寡聚物之末端乙烯基化合物之數量平均分子量為1187，重量平均分子量為1675，乙烯基當量為590g/乙烯基。

### 【0075】

(合成例2)

[ $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物之合成]

將具備溫度計、攪拌器、滴加漏斗及回流冷卻器之反應器預先以鹵水冷卻至0~5°C，於其中加入氯化氰7.47g(0.122mol)、35%鹽酸9.75g(0.0935mol)、水76ml、及二氯甲烷44ml。

保持該反應器內之溫度為-5~+5°C、pH為1以下，同時於攪拌下以滴加漏斗費時1小時對於反應器內滴加將通式(13)之R均為氫原子之 $\alpha$ -萘酚芳烷基樹脂(SN485、OH基當量：214g/eq、軟化點：86°C、新日鐵化學(股)製)20g(0.0935mol)及三乙胺14.16g(0.14mol)溶於二氯甲烷92ml而得之溶液。滴加結束後再費時15分鐘對於反應器內滴加三乙胺4.72g(0.047mol)。

滴加結束後，於同溫度進行15分鐘攪拌後將反應液分液，分取有機層。將獲得之有機層以水100ml洗滌2次後，以蒸發器於減壓下餾去二氯甲烷，最終於80°C濃縮1小時使乾固，藉此獲得 $\alpha$ -萘酚芳烷基樹脂之氰酸酯化合物(通式(12)表示之 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物)23.5g。

### 【0076】

(實施例1)

將合成例1獲得之2官能性伸苯醚寡聚物之末端乙烯基化合物68質量份、合成例2獲得之通式(12)表示 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物4質量份、雙酚A型氰酸酯化合物(CA210，三菱瓦斯化學(股)製)9質量份、溴化雙酚A型

環氧樹脂(EPICLON 1123P、大日本油墨化學工業(股)製)4質量份、溴化酚醛型環氧樹脂(BREN-S、日本化藥(股)製)3質量份、溴化碳酸酯寡聚物(FG 8500、帝人化成(股)製)12質量份、球狀二氧化矽(SC2050、平均粒徑0.5  $\mu\text{m}$ 、(股)Admatechs製)50質量份及4-甲氧基-1-萘酚(Quino Power MNT、川崎化成工業(股)製)0.2質量份摻合於甲乙酮，製備固體成分濃度為65wt%之樹脂組成物(清漆)。

其次將獲得之清漆含浸塗佈於厚度0.08mm之E玻璃布(日東紡績(股)製、#3313)，於175°C加熱乾燥5分鐘，製作樹脂組成物量為55質量%的預浸體。

再者，重疊獲得之預浸體8片，於獲得之疊層體的兩面配置18 $\mu\text{m}$ 銅箔(3EC-III、三井金屬礦業(股)製)，以面壓30kg/cm<sup>2</sup>、210°C進行150分鐘真空壓製，製作厚度0.8mm之附有18 $\mu\text{m}$ 銅箔之疊層板(覆銅疊層板)。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表1。

#### 【0077】

[各種物性測定方法]

##### (1)預浸體最低熔融黏度

將從預浸體取得的樹脂粉1g作為樣本，以流變儀 (TA儀器公司製 ARES-G2)，測定最低熔融黏度。在此，使用板徑25mm之可拋式板，於40°C至210°C之範圍，以升溫速度2°C/分、頻率10.0rad/秒、應變0.1%的條件下測定樹脂之最低熔融黏度。

##### (2)疊層板介電率

使用已去除覆銅疊層板之銅箔的試驗片(n=1)，以空腔共振器擾動法(Agilent 8722ES, Agilent Technology製)測定10GHz的介電正切。

##### (3)疊層板介電正切

使用已去除覆銅疊層板之銅箔之試驗片(n=1)，以空腔共振器擾動法(Agilent 8722ES, Agilent Technology製)測定10GHz之介電正切。

##### (4)疊層板吸濕耐熱性

使用將厚度約0.8mm之附18 $\mu\text{m}$ 銅箔之疊層板之銅箔蝕刻而得的5cmx5cm的樣本(n=3)，依以下程序進行。首先將樣本於115°C乾燥20小時之後，以壓力鍋(pressure cooker)試驗器(平山製作所製 PC-3型)於121°C、2

大氣壓處理3小時，之後，於260°C之焊浴浸漬30秒，以目視觀察是否有膨起。評價基準為：無異常：(○)、有發生膨起：(×)。

**【0078】**

(實施例2)

將聚合抑制劑從4-甲氧基-1-萘酚替換為使用季戊四醇基肆(3-月桂基硫丙酸酯)(Pentaerythrityl tetrakis(3-laurylthiopropionate))( Sumilizer TP-D、住友化學(股)製)0.2質量份，除此以外與實施例1同樣進行。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表1。

**【0079】**

(實施例3)

將合成例1獲得之2官能性伸苯醚寡聚物之末端乙烯基化合物66質量份、合成例2獲得之通式(12)表示 $\alpha$ -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物7質量份、實施例1使用之雙酚A型氰酸酯化合物(CA210)7質量份、溴化雙酚A型環氧樹脂(EPICLON 153、大日本油墨化學工業(股)製)3質量份、甲酚酚醛型環氧樹脂(EPICLON N-680、大日本油墨化學工業(股)製)5質量份、實施例1使用之溴化碳酸酯寡聚物(FG8500)12質量份、球狀二氧化矽(SC2050)50質量份及4-甲氧基-1-萘酚(Quino PowerMNT)0.2質量份摻合於甲乙酮，製備固體成分濃度為65wt%之樹脂組成物(清漆)。

使用該清漆，除此以外與實施例1同樣進行，製作樹脂組成物量為55質量%之預浸體、及厚度0.8mm之附有18 $\mu$ m銅箔之疊層板(覆銅疊層板)。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表1。

**【0080】**

(實施例4)

作為聚合抑制劑將4-甲氧基-1-萘酚替換為使用季戊四醇基肆(3-月桂基硫丙酸酯)(Pentaerythrityl tetrakis(3-laurylthiopropionate))( Sumilizer TP-D、住友化學(股)製)0.2質量份，除此以外與實施例3同樣進行。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表1。

**【0081】**

(實施例5)

將溴化雙酚A型環氧樹脂(EPICLON 1123P)及溴化酚醛型環氧樹脂

(BREN-S)替換為使用雙酚A型環氧樹脂(EPICLON 1051、大日本油墨化學工業(股)製)2質量份及實施例3使用之甲酚酚醛型環氧樹脂(EPICLON N-680)5質量份，並分別變更合成例1獲得之2官能性伸苯醚寡聚物之末端乙烯基化合物及雙酚A型氰酸酯化合物(CA210)之摻合量為72質量份及5質量份，除此以外與實施例1同樣進行，製作樹脂組成物量為55質量%之預浸體、及厚度0.8mm之附18 $\mu$ m銅箔之疊層板(覆銅疊層板)。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表1。

#### 【0082】

(實施例6)

作為聚合抑制劑將4-甲氧基-1-萘酚替換為使用Pentaerythryl tetrakis(3-laurylthiopropionate)(Sumilizer TP-D)0.2質量份，除此以外與實施例5同樣進行。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表1。

#### 【0083】

(比較例1)

省略聚合抑制劑之摻合，除此以外與實施例1同樣進行。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表2。

#### 【0084】

(比較例2)

省略聚合抑制劑之摻合，除此以外與實施例3同樣進行。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表2。

#### 【0085】

(比較例3)

省略聚合抑制劑之摻合，除此以外與實施例5同樣進行。

獲得之預浸體之最低熔融黏度及覆銅疊層板之物性值如表2。

#### 【0086】

【表1】

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6
流變儀最低熔融黏度(泊)	3800	3500	4200	4200	6800	6000
介電係數(10GHz)	3.69	3.69	3.69	3.69	3.69	3.69
介電正切(10GHz)	0.0054	0.0054	0.0058	0.0058	0.006	0.006
吸濕耐熱性 PCT-3小時 260°C/浸漬30秒	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○	○○○

## 【0087】

## 【表2】

	實施例1	實施例2	實施例3
流變儀最低熔融黏度(泊)	10000	12000	22000
介電係數(10GHz)	3.69	3.69	3.69
介電正切(10GHz)	0.0054	0.0058	0.006
吸濕耐熱性 PCT-3小時 260°C/浸漬30秒	○○○	○○○	○○○

## 【0088】

由表1及表2可明白:藉由將烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)或硫醚系聚合抑制劑(h)與上述(a)~(e)成分同時併用,能維持印刷電路板之電特性及吸濕耐熱性為優異,而降低預浸體之熔融黏度。

## 【0089】

又,本申請案係基於2011年9月30日向日本專利局提申之日本專利申請案(特願2011-216480號)主張優先權,其內容在此納入作為參照。

## 【產業利用性】

## 【0090】

如以上說明,本發明之樹脂組成物及預浸體等具有優異的電特性及吸濕耐熱性且疊層板製作時之流動特性(成形性)也優異,所以能廣泛且有效地利用於要求該等性能之各種用途,例如:電絕緣材料、半導體塑膠封裝體、密封材料、黏著劑、疊層材料、阻劑、堆積疊層板材料等,尤其特別可有

效利用於作為高多層用印刷電路板、或作為因應於無鉛焊料回焊等的高頻  
· 高多層用印刷電路板。

**【符號說明】**

無

**【生物材料寄存】**

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

**【序列表】** (請換頁單獨記載)

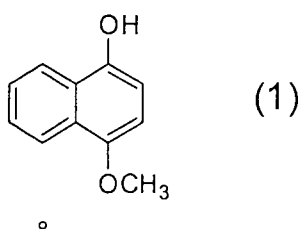
無

## 申請專利範圍

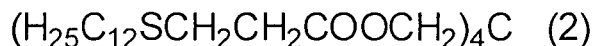
1. 一種樹脂組成物，其係包含：

- 具有聚伸苯醚骨架之2官能性伸苯醚寡聚物(a)、
- 芳烷基型氰酸酯化合物(b)、
- 雙酚型氰酸酯化合物(c)、
- 環氧樹脂(d)、
- 溴化碳酸酯寡聚物(e)、
- 無機填充材(f)、
- 烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)、及/或
- 硫醚系聚合抑制劑(h)。

2. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)係以下式(1)表示者；



3. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該硫醚系聚合抑制劑(h)係以下式(2)表示者；

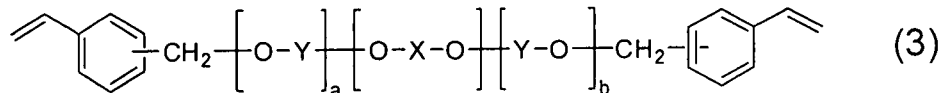


4. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該芳烷基型氰酸酯化合物(b)係選自於由萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、苯酚芳烷基型氰酸酯化合物、聯苯芳烷基型氰酸酯化合物及酚醛芳烷基型氰酸酯化合物構成之群組中之至少1種。

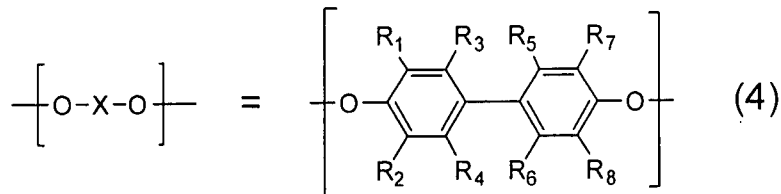
5. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該雙酚型氰酸酯化合物(c)係選自於由雙酚A型氰酸酯化合物、雙酚E型氰酸酯化合物、雙酚F型氰酸酯

化合物、雙酚B型氰酸酯化合物及雙酚C型氰酸酯化合物構成之群組中之至少1種。

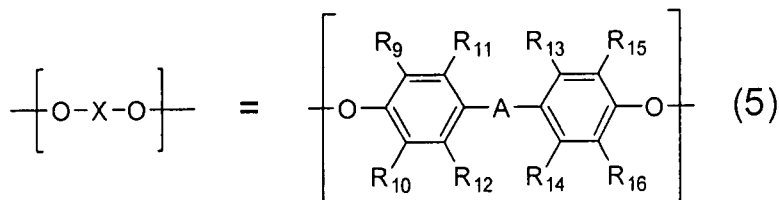
6. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該2官能性伸苯醚寡聚物(a)係以下列通式(3)表示之具有聚伸苯醚骨架之2官能性伸苯醚寡聚物之末端乙烯基化合物(a);



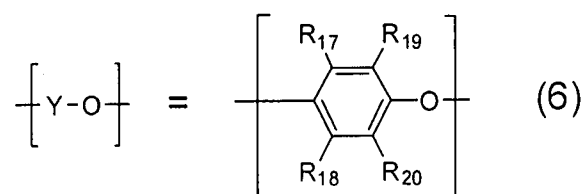
(式中，-(O-X-O)-為下列通式(4)或下列通式(5)表示之結構;-(Y-O)-為下列通式(6)表示之結構，可為1種結構或也可2種以上之結構以無規排列，a、b各自獨立地表示0~100之整數，且a、b其中任一者不為0)



(式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>各自獨立地為碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同，R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同)



(式中，R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同，-A-為碳數20以下之直鏈狀、分支狀或環狀之2價烴基)



(式中，R<sub>17</sub>、R<sub>18</sub>各自獨立地為氫原子、碳數6以下之直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同，R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>各自獨立地為碳數6以下之直鏈

直鏈狀或分支狀之烷基或苯基，該等可為相同也可不同)。

7. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該烷氧基萘酚系聚合抑制劑(g)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為0.01~2質量份。
8. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該硫醚系聚合抑制劑(h)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為0.01~2質量份。
9. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該2官能性伸苯醚寡聚物(a)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為65~75質量份。
10. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該芳烷基型氰酸酯化合物(b)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為3~10質量份。
11. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該雙酚型氰酸酯化合物(c)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為3~10質量份。
12. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該環氧樹脂(d)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為5~10質量份。
13. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該環氧樹脂(d)具有環氧基，該芳烷基型氰酸酯化合物(b)及該雙酚型氰酸酯化合物(c)具有氰氧基，且該芳烷基型氰酸酯化合物(b)及該雙酚型氰酸酯化合物(c)具有之氰氧基相對於該環氧樹脂(d)之環氧基之當量比為1.8~8.0。
14. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該溴化碳酸酯寡聚物(e)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為10~15質量份。
15. 如申請專利範圍第1項之樹脂組成物，其中，該無機填充材(f)之含量，相對於該(a)~(e)成分之合計100質量份為40~100質量份。

16. 一種預浸體，其係將如申請專利範圍第1至15項中任一項之樹脂組成物含浸或塗佈於基材而成。

17. 一種覆金屬箔疊層板，其係將如申請專利範圍第16項之預浸體至少重疊1片以上，並在其單面或兩面配置金屬箔且予以疊層成形而成。

18. 一種樹脂板片，其係將如申請專利範圍第1至15項中任一項之樹脂組成物塗佈於基材之表面並使其乾燥後，將該基材去除而成。

19. 一種印刷電路板，其係包含絕緣層以及形成於該絕緣層之表面的導體層；

該絕緣層包含如申請專利範圍第1至15項中任一項之樹脂組成物。