



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116867646 A

(43) 申请公布日 2023.10.10

(21) 申请号 202280014146.4

石川信广

(22) 申请日 2022.03.31

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

(30) 优先权数据

2021-062055 2021.03.31 JP

2021-062056 2021.03.31 JP

2021-062057 2021.03.31 JP

专利代理师 刘新宇 韩平

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/016760 2022.03.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/211071 JA 2022.10.06

(71) 申请人 太阳控股株式会社

地址 日本埼玉县

(72) 发明人 三岛翔子 关口翔也 大城康太

权利要求书1页 说明书26页

(54) 发明名称

固化性树脂层叠体、干膜、固化物和电子部  
件

(57) 摘要

提供:具有低介电特性、能容易制造对导体层具有优异的密合性(剥离强度)的绝缘层的固化性树脂层叠体。一种固化性树脂层叠体,其具有:第1树脂层,其由第1固化性组合物形成;和,第2树脂层,其层叠于第1树脂层、且由第2固化性组合物形成,第2树脂层相对于第1树脂层和第2树脂层的总厚度具有5~35%的厚度,第1固化性组合物包含(A1)聚苯醚和填料,作为全部固体成分的填料的含有率( $M_{B1}$ )为30质量%以上,第2固化性组合物包含(A2)聚苯醚、作为固体成分的填料的含有率( $M_{B2}$ )为40质量%以下,为 $M_{B1} > M_{B2}$ , (A1)和(A2)的由构象图算出的斜率低于0.6。

1. 一种固化性树脂层叠体,其特征在于,具有:第1树脂层,其由第1固化性组合物形成;和,第2树脂层,其层叠于所述第1树脂层的主面的至少一个面、且由第2固化性组合物形成,所述第2树脂层具有相对于所述第1树脂层和所述第2树脂层的总厚度为5~35%的厚度,

所述第1固化性组合物包含(A1)聚苯醚和(B1)填料,所述(B1)填料的含有率( $M_{B1}$ )相对于组合物中的全部固体成分为30质量%以上,

所述第2固化性组合物包含(A2)聚苯醚、且不含(B2)填料,或(B2)填料的含有率( $M_{B2}$ )相对于组合物中的全部固体成分为40质量%以下,

所述(B1)填料的含有率( $M_{B1}$ )与所述(B2)填料的含有率( $M_{B2}$ )的关系为 $M_{B1} > M_{B2}$ ,

所述(A1)聚苯醚和(A2)聚苯醚为如下聚苯醚:其由包含至少满足条件1的酚类的原料酚类得到,且由构象图算出的斜率低于0.6,

(条件1)

在邻位和对位具有氢原子。

2. 一种干膜,其具有权利要求1所述的固化性树脂层叠体。

3. 一种固化物,其是由权利要求1或2所述的固化性层叠体形成的。

4. 一种电子部件,其具有权利要求3所述的固化物。

## 固化性树脂层叠体、干膜、固化物和电子部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及:为了制造印刷电路板(以下,也简称为“电路板”)等电子部件中的层间绝缘层而有用的、固化性树脂层叠体、具有该固化性树脂层叠体的干膜、和使用该固化性树脂层叠体或该干膜得到的固化性树脂层叠体的固化物和电子部件。

### 背景技术

[0002] 近年来,根据以第5代通信系统(5G)为代表的大容量高速通信、面向汽车的ADAS(高级驾驶系统)的毫米波激光等的普及,电子设备的信号的高频化推进。

[0003] 内置于这种电子设备的电路板中使用了将环氧树脂等作为主成分的固化性树脂组合物作为绝缘材料,但由上述组合物形成的固化物产生了相对介电常数(Dk)、介质损耗角正切(Df)高,对高频数带的信号传输损耗增大,信号的衰减、放热等问题。因此,低介电特性优异的聚苯醚备受关注。

[0004] 非专利文献1中提出了通过在聚苯醚的分子内导入烯丙基,形成热固性树脂,从而改善了耐热性的聚苯醚。

[0005] 现有技术文献

[0006] 非专利文献

[0007] 非专利文献1:J.Nunoshige,H.Akahoshi,Y.Shibasaki,M.Ueda,J.Polym.Sci.Part A:Polym.Chem.2008,46,5278-3223.

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,将聚苯醚用于电路板用的绝缘膜、例如夹持于覆铜层叠板(CCL)等的上下的导体层的层间绝缘材用途等的情况下,存在无法充分得到与上述导体层中使用的铜箔的密合性、所谓剥离强度的问题。

[0010] 因此,本发明的目的在于,提供:具有低介电特性、对形成对导体层具有优异的密合性(剥离强度)的绝缘层有用的固化性树脂层叠体。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等发现各层的厚度的构成为特定范围的多层结构体,且形成各层的固化性组合物包含具有支链结构的聚苯醚,进一步使填料的含有率为特定的范围,从而可以解决上述课题,至此完成了本发明。即,本发明如以下所述。

[0013] 本发明为一种固化性树脂层叠体,其特征在于,

[0014] 具有:第1树脂层,其由第1固化性组合物形成;和,第2树脂层,其层叠于前述第1树脂层的主面的至少一个面、且由第2固化性组合物形成,

[0015] 前述第2树脂层具有相对于前述第1树脂层和前述第2树脂层的总厚度为5~35%的厚度,

[0016] 前述第1固化性组合物包含(A1)聚苯醚和(B1)填料,前述(B1)填料的含有率( $M_{B1}$ )

相对于组合物中的全部固体成分为30质量%以上，

[0017] 前述第2固化性组合物包含(A2)聚苯醚、且不含(B2)填料，或(B2)填料的含有率( $M_{B2}$ )相对于组合物中的全部固体成分为40质量%以下，

[0018] 前述(B1)填料的含有率( $M_{B1}$ )与前述(B2)填料的含有率( $M_{B2}$ )的关系为 $M_{B1} > M_{B2}$ ，

[0019] 前述(A1)聚苯醚和(A2)聚苯醚为如下聚苯醚：其由包含至少满足条件1的酚类的原料酚类得到，且由构象图算出的斜率低于0.6。

[0020] (条件1)

[0021] 在邻位和对位具有氢原子

[0022] 本发明可以为一种干膜，其具有前述固化性树脂层叠体。

[0023] 本发明为一种固化物，其是由前述固化性层叠体形成的。

[0024] 本发明为一种电子部件，其具有前述固化物。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明，可以提供：具有低介电特性、对形成对导体层具有优异的密合性(剥离强度)的绝缘层有用的固化性树脂层叠体。

## 具体实施方式

[0027] 以下，对于作为包含至少2层的树脂层的层叠结构体的固化性树脂层叠体进行说明，但本发明不受以下的任何限定。

[0028] 说明的化合物中存在异构体的情况下，只要没有特别限定就可以将能存在的其他异构体用于本发明。

[0029] 本发明中，统称作为聚苯醚(PPE)的原料使用的、能成为聚苯醚的结构单元的酚类记作“原料酚类”。

[0030] 本发明中，进行原料酚类的说明时，表示为“邻位”、“对位”等的情况下，只要没有特别限定就将酚性羟基的位置作为基准(原位)。

[0031] 本发明中，单纯地表示为“邻位”的情况下，表示“邻位的至少一者”等。因此，只要不特别产生矛盾，单纯地记作“邻位”的情况下，就可以解释为表示邻位的任一者，也可以解释为表示邻位的两者。

[0032] 本发明中，将聚苯醚所具有的一部分或全部官能团(例如羟基)被改性的聚苯醚有时单纯地表示为“聚苯醚”。因此，表示为“聚苯醚”的情况下，只要不特别产生矛盾就包含未改性的聚苯醚和改性过的聚苯醚这两者。

[0033] 本说明书中，作为原料酚类，主要公开一元酚类，但在不妨碍本发明的效果的范围内，也可以使用多元酚类作为原料酚类。

[0034] 本说明书中，分别记载数值范围的上限值和下限值的情况下，在不矛盾的范围内，实质上记载各下限值与各上限值的全部组合。

[0035] 本说明书中，固体成分以不挥发成分(溶剂等挥发成分以外的成分)的含义使用。

[0036] 以下，对固化性树脂层叠体的构成和成分、固化性树脂层叠体的效果、固化性树脂层叠体的制造方法、固化性树脂层叠体的用途等进行说明。

[0037] 需要说明的是，以下有时不区分固化性组合物中所含的成分与作为固化性组合物的干燥涂膜的固化性树脂层中所含的成分而进行说明。

[0038] <<<<<固化性树脂层的构成和成分>>>>>

[0039] 本发明的固化性树脂层叠体具有：第1树脂层；和，（直接）层叠于第1树脂层的主面的至少一个面的第2树脂层。

[0040] 第2树脂层相对于前述第1树脂层和前述第2树脂层的总厚度为5~35%的厚度。

[0041] 第1树脂层和第2树脂层含有聚苯醚。

[0042] 另外，第1树脂层必须包含填料，但第2树脂层可以含有填料，也可以不含有填料。

[0043] 第2树脂层优选以（1）不含有填料，或（2）第2树脂层包含填料的情况下，第2树脂层的填料的含有率变得少于第1树脂层的填料的含有率的方式构成。

[0044] 本发明的固化性树脂层叠体は、通常以第2树脂层与铜箔（铜电路）等被粘对象接触的方式使用。因此，为包含第1树脂层和第2树脂层的2层的层叠体的情况下，在树脂层的第1树脂层侧以与电路板等基板接触的方式配置，且第2树脂层以与铜箔（铜电路）等被粘对象接触的方式使用。

[0045] 本发明的固化性树脂层叠体可以在第1树脂层和/或第2树脂层的外层层叠由聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯等形成的基材薄膜、其他树脂层。另外，基材薄膜、其他层可以设置2层以上。

[0046] 需要说明的是，本发明的固化性树脂层叠体只要为满足上述构成的层叠体即可，例如也可以形成以第2树脂层/第1树脂层/第2树脂层的顺序层叠而成的、至少3层所形成的层叠体。

[0047] 本发明的固化性树脂层叠体具有2层第2树脂层的情况下，例如在满足下述条件A、B和/或C的范围内，可以使各第2树脂层的厚度、材质等为相同者，也可以为不同者。

[0048] （条件A）

[0049] 以如下方式构成：对于合并第2树脂层的厚度，（1）相对于合并第1树脂层与第2树脂层的厚度为10~70%的厚度，且第2树脂层的单独层（2）不含有填料，或第2树脂层中的填料的含有率相对于组合物中的全部固体成分为40质量%以下、第2树脂层的填料的含有率变得少于第1树脂层的填料的含有率。

[0050] （条件B）

[0051] 以如下方式构成：合并第2树脂层的厚度相对于合并第1树脂层与第2树脂层的厚度为10~70%的厚度，且各树脂层满足作为固化物的规定的熔融粘度。

[0052] （条件C）

[0053] 以如下方式构成：合并第2树脂层的厚度相对于合并第1树脂层与第2树脂层的厚度为10~70%的厚度，且各树脂层满足作为固化物的规定的杨氏模量的限定。

[0054] <<<<<构成>>>>>

[0055] <<<<构成：第1树脂层>>>>>

[0056] 本发明的第1树脂层包含（A1）聚苯醚和（B1）填料。

[0057] 另外，相对于第1树脂层中的全部固体成分，（B1）填料的含有率 $M_{B1}$  优选30质量%以上。

[0058] 根据其他表现，第1树脂层为由包含（A1）聚苯醚和（B1）填料的第1固化性组合物得到的干燥涂膜。

[0059] 优选相对于第1固化性组合物中的全部固体成分、（B1）填料的含有率 $M_{B1}$  为30质

量%以上的干燥涂膜。

[0060] 从低热膨胀化的观点出发, (B1) 填料的含有率 $M_{B1}$ 更优选30~80质量%、进一步优选50~80质量%、特别优选65~80质量%。

[0061] 相对于第1树脂层中的全部固体成分, (A1) 聚苯醚的含有率 $M_{A1}$ 优选3~40质量%、更优选5~30质量%、进一步优选7~25质量%、特别优选9~20质量%。

[0062] 另外, 第1树脂层也可以包含(C1)其他成分。

[0063] 对(A1)聚苯醚、(B1)填料、(C1)其他成分进行后述。

[0064] 第1树脂层的厚度 $T_1$ 厚于第2树脂层的厚度 $T_2$ 。第1树脂层的厚度 $T_1$ 例如优选1~50 $\mu\text{m}$ 、更优选10~45 $\mu\text{m}$ 、进一步优选20~30 $\mu\text{m}$ 、特别优选24~29 $\mu\text{m}$ 。

[0065] <<<<构成:第2树脂层>>>>

[0066] 本发明的第2树脂层包含(A2)聚苯醚。

[0067] 第2树脂层可以包含(B2)填料,也可以不含(B2)填料。

[0068] 第2树脂层优选的是,不含(B2)填料,或(B2)填料的含有率( $M_{B2}$ )相对于组合物中的全部固体成分为40质量%以下,前述(B1)填料的含有率( $M_{B1}$ )与前述(B2)填料的含有率( $M_{B2}$ )的关系为 $M_{B1} > M_{B2}$ 。

[0069] 根据其他表现,第2树脂层为由包含(A2)聚苯醚的、第2固化性组合物得到的干燥涂膜。

[0070] 第2树脂层优选为由不含(B2)填料的第2固化性组合物得到的干燥涂膜、或为由相对于第2固化性组合物中的全部固体成分、(B2)填料的含有率 $M_{B2}$ 为40质量%以下、前述(B1)填料的含有率( $M_{B1}$ )与前述(B2)填料的含有率( $M_{B2}$ )的关系为 $M_{B1} > M_{B2}$ 的、第2固化性组合物得到的干燥涂膜。

[0071] 从低介电特性化的观点出发, [相对于第2固化性组合物中的全部固体成分、(B2)填料的含有率 $M_{B2}$ ]相对于[相对于第1固化性组合物中的全部固体成分、(B1)填料的含有率 $M_{B1}$ ]的比率( $M_{B2}/M_{B1}$ )更优选50%以下,进一步优选45%以下,进一步更优选15%以下。

[0072] 第2树脂层和第2固化性组合物的(B2)填料的含有率 $M_{B2}$ 更优选35质量%以下。

[0073] 第2树脂层和第2固化性组合物包含(B2)填料的情况下,出于低热膨胀性和与导体层的密合性的均衡性优异的方面,(B2)填料的含有率 $M_{B2}$ 优选5~35质量%、更优选20~35质量%。

[0074] 相对于第2树脂层中的全部固体成分(或第2固化性组合物的全部固体成分),(A2)聚苯醚的含有率 $M_{A2}$ 优选10~50质量%、更优选30~50质量%。

[0075] 另外,第2树脂层可以包含(C2)其他成分。

[0076] 对(A2)聚苯醚、(B2)填料、(C2)其他成分进行后述。

[0077] 对于第2树脂层的厚度 $T_2$ , [第2树脂层的厚度 $T_2$ ]相对于[第1树脂层的厚度( $T_1$ )和第2树脂层的厚度( $T_2$ )的总厚度( $T_1+T_2$ )]的比率( $T_2/(T_1+T_2)$ )的比率为5~35%、优选10~25%、更优选15~25%。第2树脂层的厚度 $T_2$ 的比率通过为上述的范围,从而可以得到稳定的与导体层的密合性。

[0078] 第2树脂层的厚度 $T_2$ 薄于第1树脂层的厚度 $T_1$ ,例如优选0.5~40 $\mu\text{m}$ 、更优选0.7~30 $\mu\text{m}$ 、进一步优选1~20 $\mu\text{m}$ 、特别优选3~10 $\mu\text{m}$ 。

[0079] <<<<<物性>>>>>

[0080] <<<<熔融粘度>>>>

[0081] 第1树脂层的140℃下的熔融粘度( $MV_1$ ) 优选超过20000dPa·s、更优选超过25000dPa·s、特别优选超过30000dPa·s。熔融粘度( $MV_1$ ) 的上限值没有特别限定,例如为500000dPa·s。

[0082] 第2树脂层的140℃下的熔融粘度( $MV_2$ ) 优选40000dPa·s以下。熔融粘度( $MV_2$ ) 的下限值没有特别限定,例如为10000dPa·s。

[0083] 另外,第1树脂层的140℃下的熔融粘度( $MV_1$ ) 与第2树脂层的熔融粘度( $MV_2$ ) 的关系优选 $MV_1 > MV_2$ 。

[0084] 更具体而言,第1树脂层的140℃下的熔融粘度( $MV_1$ ) 与第2树脂层的140℃下的熔融粘度( $MV_2$ ) 的熔融粘度差( $MV_1 - MV_2$ ) 优选2000dPa·s以上、更优选5000dPa·s以上。熔融粘度差( $MV_1 - MV_2$ ) 的上限值没有特别限定,例如为450000dPa·s、400000dPa·s或300000dPa·s等。

[0085] 树脂层的140℃下的熔融粘度通过变更树脂成分(聚苯醚)的分子结构、分子量、含量、或填变更料成分的含量而调整。具体而言,如果提高树脂层中的填料含有率,则有140℃下的熔融粘度变高的倾向。

[0086] 第1树脂层和第2树脂层的各熔融粘度可以根据以下的方法而测定。

[0087] 用名机制作所制真空层压机MVLP-500,以厚度成为500 $\mu$ m的方式重复层叠各单独的树脂层(例如以厚度25 $\mu$ m具备单独的树脂层的干膜),作为熔融粘度测定用试验片。将该试验片投入至熔融粘度测定装置,测定140℃的熔融粘度[单位:dPa·s]。

[0088] 需要说明的是,使用HAAKE公司制流变计(MARS 40)作为熔融粘度测定装置,在振荡升温法(5℃/分钟)、测定温度范围:70~200℃、频率:1Hz、应力控制:2.5N、平行板:直径20mm、间隙:450 $\mu$ m、样品尺寸:2.5×2.5cm的条件下实施。

[0089] <<<<杨氏模量>>>>

[0090] 第1树脂层的作为固化物的杨氏模量( $YM_1$ ) 优选超过2.0GPa、更优选超过3.0GPa、进一步优选超过3.5GPa、特别优选超过5.0GPa。

[0091] 第2树脂层的作为固化物的杨氏模量( $YM_2$ ) 优选3.0GPa以下、更优选2.0GPa以下。

[0092] 另外,第1树脂层的固化物的杨氏模量( $YM_1$ ) 与第2树脂层的固化物的杨氏模量( $YM_2$ ) 的关系优选 $YM_1 > YM_2$ 。

[0093] 更具体而言,第1树脂层的固化物的杨氏模量( $YM_1$ ) 与第2树脂层的固化物的杨氏模量( $YM_2$ ) 的杨氏模量差( $YM_1 - YM_2$ ) 优选0.5GPa以上、更优选1.0GPa以上、特别优选1.5Pa以上。另外,杨氏模量差( $YM_1 - YM_2$ ) 的上限值没有特别限定,为8GPa、6GPa或5GPa等。

[0094] 树脂层的作为固化物的杨氏模量可以通过变更树脂成分(聚苯醚)的分子结构、分子量、含量、变更组成中所含的固化反应性官能团数、变更填料含量而调整。具体而言,如果提高树脂层中的填料含有率,则有杨氏模量变高的倾向。

[0095] 树脂层的作为固化物的杨氏模量可以根据以下的方法而测定。

[0096] 将厚度25 $\mu$ m的树脂层的固化物切成长度8cm、宽度0.5cm,在下述条件下测定杨氏模量。

[0097] 需要说明的是,杨氏模量根据得到的应力应变线图的应力为5MPa至10MPa下的应变的斜率求出。

[0098] [测定条件]

[0099] 试验机:拉伸试验机EZ-SX(株式会社岛津制作所制)

[0100] 卡盘间距:50mm

[0101] 试验速度:1mm/分钟

[0102] 伸长率计算:(拉伸移动量/卡盘间距)×100

[0103] <<<<构成:其他层>>>>

[0104] 作为其他层,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯等基材薄膜、保护固化性树脂层表面的保护薄膜等。

[0105] <<<<<成分>>>>>

[0106] 对作为上述第1树脂层和第2树脂层的构成成分的、(A1)聚苯醚、(A2)聚苯醚、(B1)填料、(B2)填料、(C1)其他成分、(C2)其他成分进行说明。

[0107] <<<<成分:聚苯醚(A1)和(A2)>>>>

[0108] 第1固化性组合物和树脂层中所含的(A1)聚苯醚与第2固化性组合物和树脂层中所含的(A2)聚苯醚可以为相同的成分,也可以为不同的成分。此处,将(A1)聚苯醚和(A2)聚苯醚作为聚苯醚(规定聚苯醚)归纳进行说明。

[0109] <<<聚苯醚(规定聚苯醚)>>>

[0110] 本发明的聚苯醚为如下聚苯醚:其由包含至少满足条件1的酚类的原料酚类得到,且具有支链结构。将这种聚苯醚作为规定聚苯醚。

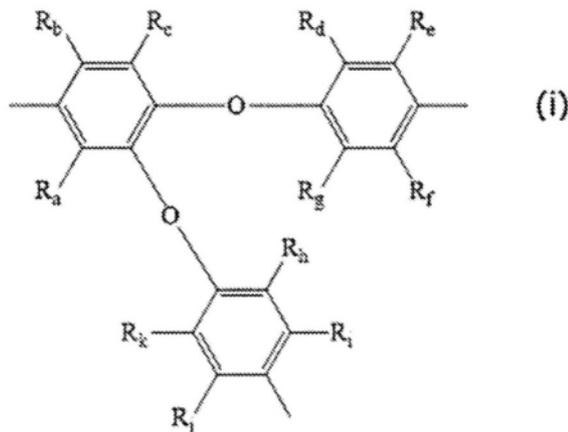
[0111] (条件1)

[0112] 在邻位和对位具有氢原子

[0113] 满足条件1的酚类{例如后述的酚类(A)和酚类(B)}在邻位具有氢原子,因此,在与酚类氧化聚合时,不仅在原位、对位而且在邻位也可以形成醚键,因此,可以形成支链状的结构。

[0114] 如此,有时将具有支链结构的聚苯醚表示为规定聚苯醚支链聚苯醚。

[0115] 如此,规定聚苯醚通过其结构的一部分通过至少原位、邻位、对位这3处经醚键合的苯环成为分支。认为,该规定聚苯醚例如为在骨架中至少具有式(i)所示的支链结构的聚苯醚化合物。



[0116]

[0117] 式(i)中, $R_a \sim R_k$ 为氢原子、或碳数1~15(优选碳数1~12)的烷基。

[0118] 此处,构成规定聚苯醚的原料酚类在不妨碍本发明的效果的范围内也可以包含不

满足条件1的其他酚类。

[0119] 作为这种其他酚类,例如可以举出后述的酚类(C)和酚类(D)、在对位不具有氢原子的酚类。特别是后述的酚类(C)和酚类(D)进行氧化聚合时,在位和对位形成醚键,逐渐以直链状聚合。因此,为了聚苯醚的高分子量化,优选还包含酚类(C)和酚类(D)作为原料酚类。

[0120] 另外,规定聚苯醚也可以具有包含不饱和碳键的官能团。通过具有上述官能团,从而由于赋予交联性的效果和优异的反应性而固化物的各特性变得更好。

[0121] 需要说明的是,本发明中“不饱和碳键”只要没有特别限定就表示烯属或炔属的碳间多重键(双键或三键)。

[0122] 作为这种包含不饱和碳键的官能团,没有特别限定,优选烯基(例如乙烯基、烯丙基)、炔基(例如乙炔基)、或(甲基)丙烯酰基,从固化性优异的观点出发,更优选乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基,从低介电特性优异的观点出发,进一步优选烯丙基。这些具有不饱和碳键的官能团可以使碳数为例如15以下、10以下、8以下、5以下、3以下等。

[0123] 作为将这种包含不饱和碳键的官能团导入至规定聚苯醚的方法,没有特别限定,可以举出如下的[方法1]或[方法2]。

[0124] [方法1]

[0125] 方法1为如下方法:

[0126] 作为原料酚类,

[0127] 包含至少均满足下述条件1和下述条件2的酚类(A)(方式1)、或包含至少满足下述条件1、且不满足下述条件2的酚类(B)与不满足下述条件1、且满足下述条件2的酚类(C)的混合物(方式2)的方法。

[0128] (条件1)

[0129] 在邻位和对位具有氢原子

[0130] (条件2)

[0131] 在对位具有氢原子、且具有包含不饱和碳键的官能团

[0132] 根据方法1,可以得到具有源自原料酚类的包含不饱和碳键的官能团的规定聚苯醚。

[0133] [方法2]

[0134] 方法2为如下方法:

[0135] 使支链聚苯醚的末端羟基由包含不饱和碳键的官能团改性,形成末端改性聚苯醚。

[0136] 根据方法2,原料酚类不具有包含不饱和碳键的官能团的情况下,也可以得到导入了包含不饱和碳键的官能团的规定聚苯醚。

[0137] [方法1]和[方法2]也可以同时实施。

[0138] <<通过方法1得到的规定聚苯醚>>

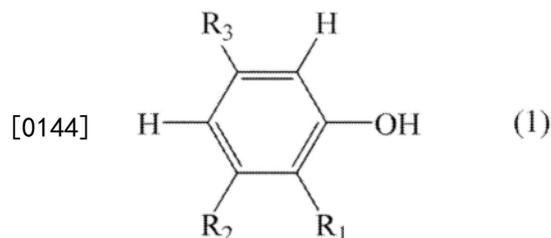
[0139] 通过方法1得到的规定聚苯醚使用满足条件2的酚类{例如酚类(A)和酚类(C)中的任意者}至少作为酚原料,因此,变得具有基于至少包含不饱和碳键的烃基的交联性。规定聚苯醚具有这种包含不饱和碳键的烃基的情况下,也可以与该烃基反应,且使用具有环氧基等反应性官能团的化合物实施环氧化等改性。

[0140] 即,通过方法1得到的规定聚苯醚例如为在骨架中至少具有式(i)所示的支链结构的聚苯醚、且认为是具有包含至少一个不饱和碳键的烃基作为官能团的化合物。具体而言,认为是上述式(i)中的 $R_a \sim R_k$ 中的至少一者为具有不饱和碳键的烃基的化合物。

[0141] 特别是上述方式2中,从工业的/经济的观点出发,优选酚类(B)为邻甲酚、2-苯基苯酚、2-十二烷基苯酚和苯酚中的至少任1种,酚类(C)为2-烯丙基-6-甲基苯酚。

[0142] 以下,对酚类(A)~(D)更详细地进行说明。

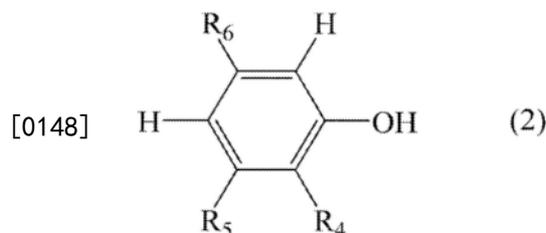
[0143] 酚类(A)如上述为均满足条件1和条件2的酚类、即在邻位和对位具有氢原子、且具有包含不饱和碳键的官能团的酚类,优选为下述式(1)所示的酚类(a)。



[0145] 式(1)中, $R_1 \sim R_3$ 为氢原子、或碳数1~15的烃基。其中, $R_1 \sim R_3$ 中的至少一者为具有不饱和碳键的烃基。需要说明的是,从氧化聚合时高分子化变得容易的观点出发,烃基优选碳数1~12。

[0146] 作为式(1)所示的酚类(a),可以示例邻乙烯基苯酚、间乙烯基苯酚、邻烯丙基苯酚、间烯丙基苯酚、3-乙烯基-6-甲基苯酚、3-乙烯基-6-乙基苯酚、3-乙烯基-5-甲基苯酚、3-乙烯基-5-乙基苯酚、3-烯丙基-6-甲基苯酚、3-烯丙基-6-乙基苯酚、3-烯丙基-5-甲基苯酚、3-烯丙基-5-乙基苯酚等。式(1)所示的酚类可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

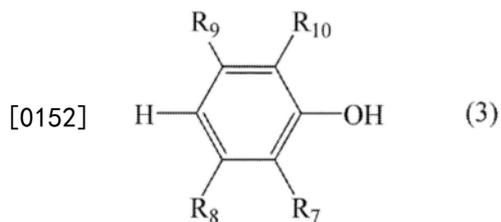
[0147] 酚类(B)如上述为满足条件1、且不满足条件2的酚类、即在邻位和对位具有氢原子、且不具有包含不饱和碳键的官能团的酚类,优选为下述式(2)所示的酚类(b)。



[0149] 式(2)中, $R_4 \sim R_6$ 为氢原子、或碳数1~15的烃基。其中, $R_4 \sim R_6$ 不具有不饱和碳键。需要说明的是,从氧化聚合时高分子化变得容易的观点出发,烃基优选碳数1~12。

[0150] 作为式(2)所示的酚类(b),可以示例苯酚、邻甲酚、间甲酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、2,3-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、邻叔丁基苯酚、间叔丁基苯酚、邻苯基苯酚、间苯基苯酚、2-十二烷基苯酚等。式(2)所示的酚类可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

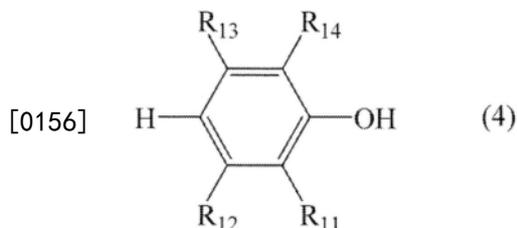
[0151] 酚类(C)如上述为不满足条件1、且满足条件2的酚类、即在对位具有氢原子、在邻位不具有氢原子、具有包含不饱和碳键的官能团的酚类,优选为下述式(3)所示的酚类(c)。



[0153] 式(3)中,  $R_7$ 和 $R_{10}$ 为碳数1~15的烃基,  $R_8$ 和 $R_9$ 为氢原子、或碳数1~15的烃基。其中,  $R_7 \sim R_{10}$ 中的至少一者为具有不饱和碳键的烃基。需要说明的是, 从氧化聚合时高分子化变得容易的观点出发, 烃基优选碳数1~12。

[0154] 作为式(3)所示的酚类(c), 可以示例2-烯丙基-6-甲基苯酚、2-烯丙基-6-乙基苯酚、2-烯丙基-6-苯基苯酚、2-烯丙基-6-苯乙基苯酚、2,6-二乙基苯酚、2,6-二烯丙基苯酚、2,6-二异丙基苯酚、2,6-二丁基苯酚、2,6-二异丁基苯酚、2,6-二异戊基苯酚、2-甲基-6-苯乙基苯酚、2-乙基-6-甲基苯酚、2-乙基-6-乙基苯酚等。式(3)所示的酚类可以仅使用1种, 也可以使用2种以上。

[0155] 酚类(D)如上述为在对位具有氢原子、在邻位不具有氢原子、不具有包含不饱和碳键的官能团的酚类, 优选为下述式(4)所示的酚类(d)。



[0157] 式(4)中,  $R_{11}$ 和 $R_{14}$ 为不具有不饱和碳键的碳数1~15的烃基,  $R_{12}$ 和 $R_{13}$ 为氢原子、或不具有不饱和碳键的碳数1~15的烃基。需要说明的是, 从氧化聚合时高分子化变得容易的观点出发, 烃基优选碳数1~12。

[0158] 作为式(4)所示的酚类(d), 可以示例2,6-二甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2-甲基-6-乙基苯酚、2-乙基-6-正丙基苯酚、2-甲基-6-正丁基苯酚、2-甲基-6-苯基苯酚、2,6-二苯基苯酚、2,6-二甲苯基苯酚等。式(4)所示的酚类可以仅使用1种, 也可以使用2种以上。

[0159] 此处, 本发明中, 作为烃基, 可以举出烷基、环烷基、芳基、烯基、炔基等, 优选烷基、芳基、烯基。作为具有不饱和碳键的烃基, 可以举出烯基、炔基等。需要说明的是, 这些烃基可以为直链状, 也可以为支链状。

[0160] <<通过方法2得到的规定聚苯醚>>

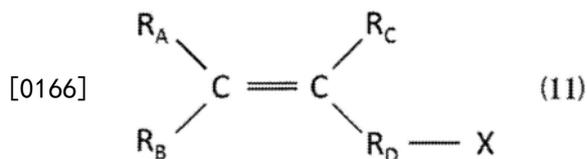
[0161] 通过方法2得到的规定聚苯醚为末端改性支链聚苯醚。

[0162] 这种末端改性支链聚苯醚具有支链结构, 且末端羟基被改性, 因此, 得到可溶于各种溶剂、且进一步减少低介电特性的固化物。另外, 末端改性支链聚苯醚将不饱和碳键配置于末端的位置, 结果反应性变得极其良好, 得到的固化物的各性能变得更好。

[0163] 通过改性用化合物将末端羟基改性的情况下, 通常, 由末端羟基和改性用化合物形成醚键或酯键。

[0164] 此处, 作为改性用化合物, 只要包含具有不饱和碳键的官能团、在催化剂的存在下或非存在下、能跟酚性羟基反应就没有特别限定。

[0165] 作为改性用化合物的适合例, 可以举出下述式(11)所示的有机化合物。



[0167] 式(11)中,  $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_C$ 各自独立地为氢或碳数1~9的烃基,  $R_D$ 为碳数1~9的烃基, X为F、Cl、Br、I或CN等能跟酚性羟基反应的基团。

[0168] 另外, 在其他观点上, 作为改性用化合物的适合例, 可以举出下述式(11-1)所示的有机化合物。



[0170] 式(11-1)中, R为乙烯基、烯丙基、或(甲基)丙烯酰基, X为F、Cl、Br、I等能跟酚性羟基反应的基团。

[0171] 支链聚苯醚的末端羟基被改性可以通过比较支链聚苯醚与末端改性支链聚苯醚的羟值而确认。需要说明的是, 末端改性支链聚苯醚的一部分可以直接为未改性的羟基。

[0172] 对于改性时的反应温度、反应时间、催化剂的有无和催化剂的种类等, 可以适宜设计。作为改性用化合物, 也可以使用2种以上的化合物。

[0173] 以上说明的规定聚苯醚作为固化性组合物的成分使用的情况下, 可以单独使用1种, 也可以使用2种以上。

[0174] 需要说明的是, 相对于规定聚苯醚合成时使用的原料酚类的总计, 满足条件1的酚类的比率优选1~50mol%。

[0175] 另外, 也可以不使用满足上述条件2的酚类, 但使用的情况下, 相对于原料酚类的总计, 满足条件2的酚类的比率优选0.5~99mol%、更优选1~99mol%。

[0176] 《规定聚苯醚的物性和性质》

[0177] <支化度>

[0178] 规定聚苯醚的支链结构(支化的程度)可以基于以下的分析步骤而确认。

[0179] (分析步骤)

[0180] 以0.1、0.15、0.2、0.25mg/mL的间隔制备聚苯醚的氯仿溶液后, 边以0.5mL/分钟送液, 边制成折射率差与浓度的图, 由斜率计算折射率增量 $dn/dc$ 。接着, 在下述装置运转条件下, 测定绝对分子量。将RI检测器的色谱图与MALS检测器的色谱图作为参考, 由分子量与旋转半径的对数图(构象图), 求出基于最小二乘法的回归直线, 算出其斜率。

[0181] (测定条件)

[0182] 装置名:HLC8320GPC

[0183] 流动相:氯仿

[0184] 柱:TOSOH TSKguardcolumnHHR-H

[0185] +TSKgelGMHHR-H(2根)

[0186] +TSKgelG2500HHR

[0187] 流速:0.6mL/分钟

[0188] 检测器:DAWN HELEOS (MALS检测器)

[0189] +Optilab rEX(RI检测器、波长254nm)

[0190] 试样浓度:0.5mg/mL

[0191] 试样溶剂:与流动相相同。将试样5mg用流动相10mL溶解

[0192] 注入量:200 $\mu$ L

[0193] 过滤器:0.45 $\mu$ m

[0194] STD试剂:标准聚苯乙烯Mw 37900

[0195] STD浓度:1.5mg/mL

[0196] STD溶剂:与流动相相同。使试样15mg用流动相10mL溶解

[0197] 分析时间:100分钟

[0198] 绝对分子量相同的树脂中,高分子链的支化越进行,从重心至各链段的距离(旋转半径)越小。因此,通过GPC-MALS得到的绝对分子量与旋转半径的对数图的斜率表示支化的程度,斜率越小,表示支化越进行。本发明中,上述由构象图算出的斜率越小,表示聚苯醚的支链越多,该斜率越大,表示聚苯醚的支链越少。

[0199] 构成本发明的固化性组合物的规定聚苯醚中,上述斜率低于0.6,优选0.55以下、0.50以下、0.45以下、0.40以下、或0.35以下。上述斜率为该范围的情况下,认为聚苯醚具有充分的支链。需要说明的是,作为上述斜率的下限,没有特别限定,例如为0.05以上、0.10以上、0.15以上或0.20以上。

[0200] 需要说明的是,构象图的斜率可以通过变更合成聚苯醚时的、温度、催化剂量、搅拌速度、反应时间、氧供给量、溶剂量而调整。更具体而言,提高温度、增加催化剂量、加快搅拌速度、延长反应时间、增加氧供给量、和/或减少溶剂量,从而成为构象图的斜率变低(聚苯醚变得更容易支化)的倾向。

[0201] <规定聚苯醚的分子量>

[0202] 构成本发明的固化性组合物的规定聚苯醚的数均分子量优选2000~30000、更优选5000~30000、进一步优选8000~30000、特别优选8000~25000。通过使分子量为这种范围,从而可以维持对溶剂的溶解性,且可以改善固化性组合物的制膜性。进而,构成本发明的固化性组合物的规定聚苯醚的多分散指数(PDI:重均分子量/数均分子量)优选1.5~20。

[0203] 本发明中,数均分子量和重均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)而进行测定,根据用标准聚苯乙烯制成的标准曲线进行换算。

[0204] <规定聚苯醚的羟值>

[0205] 构成本发明的固化性组合物的规定聚苯醚的羟值的数均分子量(Mn)在2000~30000的范围内,优选15以下、更优选2以上且10以下、进一步优选3以上且8以下。

[0206] 需要说明的是,规定聚苯醚为通过方法2得到的规定聚苯醚的情况下等,羟值有时变得低于上述数值。

[0207] <规定聚苯醚的溶剂溶解性>

[0208] 构成本发明的固化性组合物的规定聚苯醚1g在25 $^{\circ}$ C下、优选对于100g的环己酮(更优选对于100g的、环己酮、DMF和PMA)为可溶。需要说明的是,聚苯醚1g对于100g的溶剂(例如环己酮)为可溶表示:将聚苯醚1g与溶剂100g混合时,无法以目视确认浑浊和沉淀。该规定聚苯醚更优选在25 $^{\circ}$ C下、对于100g的环己酮可溶1g以上。

[0209] 构成本发明的固化性组合物的规定聚苯醚通过具有支链结构,从而对各种溶剂的溶解性、组合物中的成分彼此的分散性、相容性改善。因此,可以组合物的各成分均匀地溶解或分散,可以得到均匀的固化物。其结果,该固化物的机械特性等极优异。特别是规定聚

苯醚可以相互交联。其结果,得到的固化物的机械特性、低热膨胀性等变得更好。

[0210] <<规定聚苯醚的制造方法>>

[0211] 构成本发明的固化性组合物的规定聚苯醚使用特定者作为原料酚类,除此之外,可以应用以往公知的聚苯醚的合成方法(聚合条件、催化剂的有无和催化剂的种类等)而制造。

[0212] 接着,对该规定聚苯醚的制造方法的一例进行说明。

[0213] 规定聚苯醚例如可以如下制造:制备包含特定的酚类、催化剂和溶剂的聚合溶液(聚合溶液制备工序)、至少使氧在前述溶剂中通气(氧供给工序)、在包含氧的前述聚合溶液内使酚类进行氧化聚合(聚合工序),从而可以制造。

[0214] 以下,对聚合溶液制备工序、氧供给工序和聚合工序进行说明。需要说明的是,可以连续地实施各工序,也可以同时实施某个工序的一部分或全部与其他工序的一部分或全部,还可以中断某个工序,在此期间实施其他工序。例如聚合溶液制备工序中、聚合工序中也可以实施氧供给工序。另外,本发明的聚苯醚的制造方法根据需要也可以包括其他工序。作为其他工序,例如可以举出提取通过聚合工序得到的聚苯醚的工序(例如进行再沉淀、过滤和干燥的工序)、上述改性工序等。

[0215] <聚合溶液制备工序>

[0216] 聚合溶液制备工序为将包含后述聚合工序中聚合的酚类的各原料混合制备聚合溶液的工序。作为聚合溶液的原料,可以举出原料酚类、催化剂、溶剂。

[0217] (催化剂)

[0218] 催化剂没有特别限定,只要设为聚苯醚的氧化聚合中使用的适宜的催化剂即可。

[0219] 作为催化剂,例如可以举出胺化合物、由铜、锰、钴等重金属化合物与四甲基乙二胺等胺化合物形成的金属胺化合物,为了得到充分的分子量的共聚物,特别优选使用在胺化合物中配位有铜化合物的铜-胺化合物。催化剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0220] 催化剂的含量没有特别限定,聚合溶液中、相对于原料酚类的总计,可以设为0.1~0.6mol%等。

[0221] 这种催化剂也可以预先溶解于适宜的溶剂。

[0222] (溶剂)

[0223] 溶剂没有特别限定,可以设为聚苯醚的氧化聚合中使用的适宜的溶剂即可。溶剂优选使用能使酚性化合物和催化剂溶解或分散者。

[0224] 作为溶剂,具体而言,可以举出苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃、氯仿、二氯甲烷、氯苯、二氯苯、三氯苯等卤代芳香族烃、硝基苯等硝基化合物、甲乙酮(MEK)、环己酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙二醇单甲醚乙酸酯(PMA)、二乙二醇单乙醚乙酸酯(CA)等。溶剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0225] 需要说明的是,作为溶剂,可以包含水、能跟水相溶的溶剂等。

[0226] 聚合溶液中的溶剂的含量没有特别限定,可以适宜调整即可。

[0227] (其他原料)

[0228] 聚合溶液在不妨碍本发明的效果的范围内也可以包含其他原料。

[0229] <氧供给工序>

[0230] 氧供给工序为在聚合溶液中使含氧气通气的工序。

[0231] 氧气的通气时间、使用的含氧气中的氧浓度可以根据气压、气温等而适宜变更。

[0232] <聚合工序>

[0233] 聚合工序为在聚合溶液中供给氧的情况下、使聚合溶液中的酚类进行氧化聚合的工序。

[0234] 作为具体的聚合的条件,没有特别限定,例如可以在25~100℃、2~24小时的条件下进行搅拌。

[0235] 经过以上说明的工序制造规定聚苯醚时,通过参照上述方法1、方法2,从而可以理解在支链聚苯醚中导入包含不饱和碳键的官能团的具体方法。即,通过使原料酚类的种类为特定者、或在聚合工序后进一步设置将末端羟基改性的工序(改性工序)等,从而可以得到具有包含不饱和碳键的官能团的规定聚苯醚。

[0236] <<<<成分:填料(B1)和(B2)>>>>

[0237] 本发明的第1固化性组合物和树脂层中所含的(B1)填料与第2固化性组合物和树脂层中所含的(B2)填料可以为相同的成分,也可以为不同的成分。此处,将(B1)填料与(B2)填料作为填料归纳说明。

[0238] 作为填料,例如可以举出无机填料、有机填料等。

[0239] 作为无机填料,可以使用二氧化硅、氧化铝、氧化钛等金属氧化物;氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物;滑石、云母等粘土矿物;钛酸钡、钛酸锶等具有钙钛矿型晶体结构的填料;氮化硼、硼酸铝、硫酸钡、碳酸钙等。

[0240] 作为有机填料,可以使用聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯/乙烯的共聚物(ETFE)、四氟乙烯/全氟烷基乙烯醚系共聚物(PFA)、四氟乙烯/六氟丙烯系共聚物(FEP)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氟化乙烯(PVF)等氟树脂填料;环烯烃聚合物(COP)、环烯烃共聚物(COC)等的烃系树脂填料等。

[0241] 其中,考虑低介质损耗角正切化、低热膨胀性,填料成分优选二氧化硅。以下,对作为填料成分的优选方式的二氧化硅进行说明。

[0242] <<二氧化硅>>

[0243] 二氧化硅的平均粒径优选0.01~10 $\mu\text{m}$ 、更优选0.1~3 $\mu\text{m}$ 。此处平均粒径可以如下求出:使用市售的激光衍射·散射式粒度分布测定装置,由基于激光衍射·散射法的粒度分布的测定值,作为基于累积分布的中值粒径(d50、体积基准)求出。

[0244] 也可以并用不同的平均粒径的二氧化硅。实现二氧化硅的高填充化的情况下,例如也可以与平均粒径1 $\mu\text{m}$ 以上的二氧化硅一起并用平均粒径低于1 $\mu\text{m}$ 的纳米级的微小的二氧化硅。

[0245] 二氧化硅可以由偶联剂实施表面处理。通过用硅烷偶联剂处理表面,从而可以改善与聚苯醚的分散性。另外,也可以改善与有机溶剂的亲水性。

[0246] 作为硅烷偶联剂,例如可以使用环氧硅烷偶联剂、巯基硅烷偶联剂、乙烯基硅烷偶联剂等。作为环氧硅烷偶联剂,例如可以使用 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等。作为巯基硅烷偶联剂,例如可以使用 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷等。作为乙烯基硅烷偶联剂,例如可以使用乙烯基三乙氧基硅烷等。

[0247] 硅烷偶联剂的用量例如相对于二氧化硅100质量份,可以设为0.1~5质量份、0.5~3质量份。

[0248] <<<成分:其他成分(C1)和(C2)>>>

[0249] 第1固化性组合物和树脂层也可以包含(C1)其他成分,第2固化性组合物和树脂层也可以包含(C2)其他成分。(C1)其他成分和(C2)其他成分可以为相同的成分,也可以为不同的成分。此处,将(C1)其他成分与(C2)其他成分作为其他成分归纳说明。

[0250] 作为其他成分,可以举出第1固化性组合物和第2固化性组合物中能配混的以往公知的添加剂。更具体而言,优选包含过氧化物、交联型固化剂、弹性体、马来酰亚胺化合物等。

[0251] 另外,其他成分中,在不有损本发明的效果的范围内,也可以包含阻燃性改善剂(磷系化合物等)、纤维素纳米纤维、聚合物成分(氰酸酯树脂、环氧树脂、苯酚酚醛清漆树脂等树脂成分、非支链型聚苯醚、聚酰亚胺、聚酰胺等有机聚合物)、分散剂、热固化催化剂、增稠剂、消泡剂、抗氧化剂、防锈剂、密合性赋予剂等成分。

[0252] 它们可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0253] <<<过氧化物>>>

[0254] 上述规定聚苯醚具有不饱和碳键的情况下,固化性组合物乃至固化性树脂层叠体优选包含过氧化物。

[0255] 作为过氧化物,可以举出甲乙酮过氧化物、甲基乙酰乙酸酯过氧化物、乙酰基乙酰过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧化)丁烷、叔丁基氢过氧化物、氢过氧化枯烯、二异丙基苯氢过氧化物、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、1,1,3,3-四甲基丁基氢过氧化物、二叔丁基氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己炔、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)-3-丁烯、过氧化乙酰、辛过氧化酰、过氧化月桂酰、苯过氧化甲酰、过氧化间甲苯甲酰、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化苯甲酸叔亚丁酯、二叔丁基过氧化物、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯、 $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧化-间异丙基)苯等。过氧化物可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0256] 作为过氧化物,这些之中,从操作的容易性和反应性的观点出发,期望1分钟半衰期温度为130℃至180℃者。这种过氧化物的反应启示温度较高,因此,不易促进干燥时等无需固化的时刻下的固化,轻视含有聚苯醚的固化性组合物的保存性,另外,挥发性低,因此,干燥时、保存时不挥发,稳定性良好。

[0257] 过氧化物的固化性组合物中乃至固化性树脂层叠体中的含量以过氧化物的总量计、相对于固化性组合物中乃至固化性树脂层叠体的全部固体成分,优选设为0.01~20质量%,更优选设为0.05~10质量%,特别优选设为0.1~10质量%。通过使过氧化物的总量为该范围,从而可以使低温下的效果充分,且防止进行涂膜化时的膜质的劣化。

[0258] 另外,根据需要也可以含有偶氮二异丁腈、偶氮二异戊腈等偶氮化合物、二枯基、2,3-二苯基丁烷等自由基引发剂。

[0259] <<<交联型固化剂>>>

[0260] 规定聚苯醚具有不饱和碳键的情况下,固化性组合物乃至固化性树脂层叠体优选包含交联型固化剂。

[0261] 作为交联型固化剂,使用与聚苯醚的相溶性良好者,但二乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基联苯等多官能乙烯基化合物;由苯酚与乙烯基苄基氯化物的反应合成的乙烯基苄

醚系化合物；由苯乙烯单体，苯酚与烯丙基氯化物的反应合成的烯丙醚系化合物；进一步异氰脲酸三烯酯等是良好的。作为交联型固化剂，优选与聚苯醚的相溶性特别良好的异氰脲酸三烯丙酯，其中，具体地，优选三烯丙基异氰脲酸酯（以下，TAIC（注册商标））、三烯丙基异氰脲酸酯（以下TAC）。它们示出低介电特性，且可以提高耐热性。特别是TAIC（注册商标）与聚苯醚的相溶性优异，故优选。

[0262] 另外，作为交联型固化剂，也可以使用（甲基）丙烯酸酯化合物（甲基丙烯酸酯化合物和丙烯酸酯化合物）。特别优选使用3~5官能的（甲基）丙烯酸酯化合物。作为3~5官能的甲基丙烯酸酯化合物，可以使用三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等，另一方面，作为3~5官能的丙烯酸酯化合物，可以使用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等。如果使用这些交联型固化剂，则可以提高耐热性。交联型固化剂可以仅使用1种，也可以使用2种以上。

[0263] 包含规定聚苯醚的固化性组合物乃至固化性树脂层叠体中的成分包含具有不饱和和碳键的烃基的情况下，特别是通过与交联型固化剂固化，从而可以得到介电特性优异的固化物。

[0264] 固化性组合物乃至固化性树脂层叠体中，规定聚苯醚与交联型固化剂（例如异氰脲酸三烯酯）的配混比率以固体成分比（规定聚苯醚：交联型固化剂）计、优选设为20：80~90：10、更优选设为30：70~90：10。通过设为这种范围，从而得到低介电特性和耐热性优异的固化物。

[0265] <<<马来酰亚胺化合物>>>

[0266] 马来酰亚胺化合物只要在1分子中含有至少1个马来酰亚胺基就没有特别限定。

[0267] 作为马来酰亚胺化合物，可以举出：

[0268] (1) 单官能脂肪族/脂环族马来酰亚胺、

[0269] (2) 单官能芳香族马来酰亚胺、

[0270] (3) 多官能脂肪族/脂环族马来酰亚胺、

[0271] (4) 多官能芳香族马来酰亚胺。

[0272] <<(1) 单官能脂肪族/脂环族马来酰亚胺>>

[0273] 作为单官能脂肪族/脂环族马来酰亚胺(1)，例如可以举出N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、日本特开平11-302278号中公开的马来酰亚胺羧酸与四氢糠醇的反应物等。

[0274] <<(2) 单官能芳香族马来酰亚胺>>

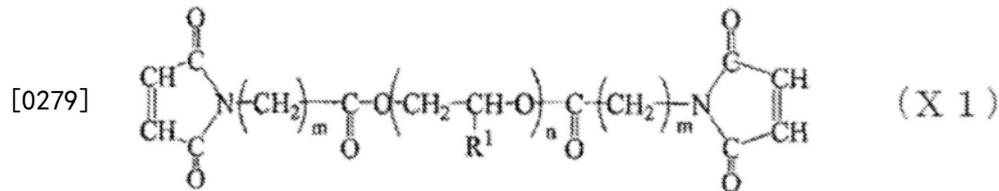
[0275] 作为单官能芳香族马来酰亚胺(2)，例如可以举出N-苯基马来酰亚胺、N-(2-甲基苯基)马来酰亚胺等。

[0276] <<(3) 多官能脂肪族/脂环族马来酰亚胺>>

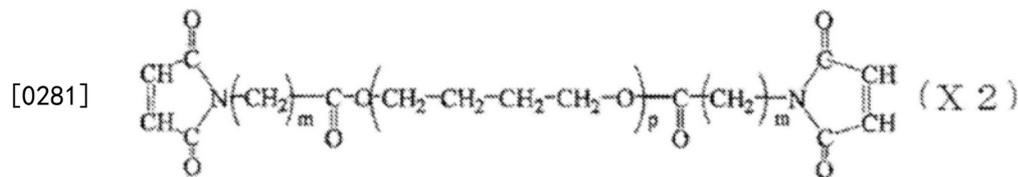
[0277] 作为多官能脂肪族/脂环族马来酰亚胺(3)，例如可以举出：N,N' -亚甲基双马来酰亚胺、N,N' -乙炔双马来酰亚胺、将异氰脲酸三(羟基乙基)酯与脂肪族/脂环族马来酰亚胺羧酸脱水酯化而得到的异氰脲酸酯骨架的马来酰亚胺酯化合物、将异氰脲酸三(氨基甲酸酯己基)酯与脂肪族/脂环族马来酰亚胺醇进行氨基甲酸酯化而得到的异氰脲酸酯骨架的马来酰亚胺氨基甲酸酯化合物等异脲酸骨架聚马来酰亚胺类、异佛尔酮双氨基甲酸酯双(N-乙基马来酰亚胺)、三乙二醇双(马来酰亚胺乙基碳酸酯)、将脂肪族/脂环族马来酰亚胺羧酸与各种脂肪族/脂环族多元醇进行脱水酯化、或将脂肪族/脂环族马来酰亚胺羧酸酯与

各种脂肪族/脂环族多元醇进行酯交换反应而得到的脂肪族/脂环族聚马来酰亚胺酯化合物类、将脂肪族/脂环族马来酰亚胺羧酸与各种脂肪族/脂环族聚环氧烷进行醚开环反应而得到的脂肪族/脂环族聚马来酰亚胺酯化合物类、将脂肪族/脂环族马来酰亚胺醇与各种脂肪族/脂环族聚异氰酸酯进行氨基甲酸酯化反应而得到的脂肪族/脂环族聚马来酰亚胺氨基甲酸酯化合物类等。

[0278] 具体而言,可以举出将具有碳数1~6的烷基、更优选具有直链状烷基的马来酰亚胺烷基羧酸或马来酰亚胺烷基羧酸酯与数均分子量100~1000的聚乙二醇和/或数均分子量100~1000的聚丙二醇和/或数均分子量100~1000的聚四亚甲基二醇进行脱水酯化反应或酯交换反应而得到的下述通式(X1)和通式(X2)所示的脂肪族双马来酰亚胺化合物等。



[0280] (式中,m表示1~6的整数,n表示2~23的值,R1表示氢原子或甲基。)



[0282] (式中,m表示1~6的整数,p表示2~14的值。)

[0283] <<(4)多官能芳香族马来酰亚胺>>

[0284] 作为多官能芳香族马来酰亚胺(4),例如可以举出:N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺、双-(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2'-双-(4-(4-马来酰亚胺苯氧基)丙烷)、N,N'-(4,4'-二苯基氧基)双马来酰亚胺、N,N'-对亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-间亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-2,4-甲代亚苯基双马来酰亚胺、N,N'-2,6-甲代亚苯基双马来酰亚胺、将马来酰亚胺羧酸与各种芳香族多元醇进行脱水酯化、或将马来酰亚胺羧酸酯与各种芳香族多元醇进行酯交换反应而得到的芳香族聚马来酰亚胺酯化合物类、将马来酰亚胺羧酸与各种芳香族聚环氧烷进行醚开环反应而得到的芳香族聚马来酰亚胺酯化合物类、将马来酰亚胺醇与各种芳香族聚异氰酸酯进行氨基甲酸酯化反应而得到的芳香族聚马来酰亚胺氨基甲酸酯化合物类等。

[0285] 这些之中,马来酰亚胺化合物优选为多官能。马来酰亚胺化合物优选具有双马来酰亚胺骨架。马来酰亚胺化合物可以单独使用1种,或组合2种以上而使用。

[0286] 马来酰亚胺化合物的重均分子量没有特别限定,可以设为100以上、200以上、500以上、750以上、1000以上、2000以上、或100000以下、50000以下、10000以下、5000以下、4000以下、3500以下。

[0287] 马来酰亚胺化合物的含量典型地在固化性组合物乃至固化性树脂层叠体中、以固体成分总量基准计、可以设为0.5~50质量%、1~40质量%或1.5~30质量%。

[0288] 另外,在其他观点上,固化性组合物乃至固化性树脂层叠体中、规定聚苯醚与马来酰亚胺化合物的配混比率以固体成分比计、可以设为9:91~99:1、17:83~:95:5、或、25:75

~90:10。

[0289] 另外,固化性组合物乃至固化性树脂层叠体包含马来酰亚胺化合物和交联型固化剂的情况下,马来酰亚胺化合物与交联型固化剂的配混比率以固体成分比(马来酰亚胺化合物:交联型固化剂)计、优选设为80:20~10:90、更优选设为70:30~20:80。通过设为这种范围,从而得到低介电特性和耐热性优异的固化物。

[0290] <<<弹性体>>>

[0291] 弹性体例如可以举出聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚氯丁二烯橡胶、腈橡胶、乙烯-丙烯橡胶等二烯系合成橡胶、乙烯-丙烯橡胶、丁基橡胶、丙烯酸酯橡胶、聚氨酯甲酸酯橡胶、氟橡胶、有机硅橡胶、环氧氯丙烷橡胶等非二烯系合成橡胶、天然橡胶、苯乙烯系弹性体、烯炔系弹性体、氨基甲酸酯系弹性体、聚酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、丙烯酸类弹性体、有机硅系弹性体等。

[0292] 从与聚苯醚的相溶性和介电特性的观点出发,弹性体的至少一部分优选苯乙烯系弹性体。作为苯乙烯系弹性体,可以举出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物等苯乙烯-丁二烯共聚物;苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物等苯乙烯-异戊二烯共聚物;苯乙烯-乙炔-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物等。出于得到的固化物的介电特性特别良好的方面,优选苯乙烯-乙炔-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物等不具有不饱和碳键的苯乙烯系弹性体。

[0293] 苯乙烯系弹性体中的苯乙烯嵌段的含有比率优选10~70质量%、30~60质量%、或40~50质量%。苯乙烯嵌段的含有比率可以由根据<sup>1</sup>H-NMR测定的光谱的积分比求出。

[0294] 作为此处苯乙烯系弹性体的原料单体,不仅包含苯乙烯,还包含 $\alpha$ -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯等苯乙烯衍生物。

[0295] 苯乙烯系弹性体在弹性体100质量%中所占的含有比率例如可以设为10质量%以上、20质量%以上、30质量%以上、40质量%以上、50质量%以上、60质量%以上、70质量%以上、80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、100质量%

[0296] 弹性体也可以具有与其他成分反应的官能团(包含键)。

[0297] 例如,可以具有不饱和碳键作为反应性官能团。通过如此构成弹性体,从而可以与不饱和碳键(例如支链聚苯醚所具有的不饱和碳键)交联,有减少渗出的风险等效果。

[0298] 弹性体可以使用(甲基)丙烯酸、马来酸、它们的酐或酯等进行改性。另外,也可以为进一步在二烯系弹性体的残留不饱和键中进行水添加而得到者。

[0299] 弹性体的数均分子量可以设为1000~150000。数均分子量如果为前述下限值以上,则低热膨胀性优异,如果为前述上限值以下,则与其他成分的相溶性优异。

[0300] 弹性体的含量在固化性组合物乃至固化性树脂层叠体中、相对于规定聚苯醚100质量份,可以设为10~300质量份。或者,弹性体的含量以固化性组合物乃至固化性树脂层叠体中的固体成分总量基准计、可以设为3~65质量%。上述范围内的情况下,可以均衡性地实现良好的拉伸特性、密合性、耐热性。

[0301] <<<<<固化性树脂层叠体的效果>>>>>

[0302] 本发明的固化性树脂层叠体以前述第2树脂层与被粘对象物(铜箔等)接触的方式配置于被粘对象物上,并加热压接,从而可以在被粘对象物(铜箔等)的凹凸部无间隙地填充第2树脂层,之后,使固化性树脂层叠体固化,从而在第1树脂层、第2树脂层、和前述树脂

层间的界面产生交联反应,将被粘对象物与固化性树脂层叠体牢固地密合,从而得到优异的剥离强度。

[0303] <<<<<固化性树脂层叠体的制造方法>>>>>

[0304] <<<<<原料>>>>>

[0305] 固化性树脂层叠体可以如下得到:将上述第1固化性组合体和第2固化性组合体根据需要由溶剂等稀释形成溶液,涂布于基材薄膜、基板上并干燥,从而可以得到。

[0306] 固化性组合体的稀释中使用的溶剂的含量没有特别限定,可以根据固化性组合体的用途、期望的粘度而适宜调整。

[0307] <<<<<溶剂>>>>>

[0308] 作为本发明的固化性组合体中能使用的溶剂的一例,除氯仿、二氯甲烷、甲苯等以往能使用的溶剂之外,还可以举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、四氢呋喃(THF)、环己酮、丙二醇单甲醚乙酸酯(PMA)、二乙二醇单乙醚乙酸酯(CA)、甲乙酮、乙酸乙酯等安全性较高的溶剂等。需要说明的是,溶剂可以为N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。溶剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0309] <<<<<制造工序>>>>>

[0310] 以下,对固化性树脂层叠体的制造工序的一例进行说明。

[0311] <<<<<干膜>>>>>

[0312] 本发明的干膜的特征在于,其是固化性树脂层叠体的至少单面由薄膜支撑或保护而成的。

[0313] 成为支撑体的薄膜(基材薄膜)没有特别限定,可以设为铜箔等金属箔、聚酰亚胺薄膜、聚酯薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)薄膜等薄膜。需要说明的是,这些薄膜也可以作为干膜的支撑体、保护薄膜使用。

[0314] 干膜的制造方法例如如下:利用涂抹器等,将第2固化性组合体的溶液涂覆在基材薄膜上并干燥,形成第2树脂层,接着,将第1固化性组合体的溶液涂覆在第2树脂层上并干燥形成第1树脂层,从而可以形成具有在基材薄膜上依次层叠有第2树脂层和第1树脂层的2层的固化性树脂层叠体的干膜。

[0315] 另外,通过在前述2层的固化性树脂层叠体的第1树脂层上进一步形成第2树脂层,从而可以形成具有在第1树脂层的两面具有第2树脂层的3层的固化性树脂结构体的干膜。

[0316] 形成树脂层后,可以根据需要实施设置其他层(例如保护薄膜)的工序。

[0317] 对于具有固化性树脂层叠体的干膜,代替在上述基材薄膜上依次层叠树脂层的工序,预先准备具有第1树脂层的第1干膜和/或具有第2树脂层的第2干膜,并将它们贴合,进一步剥离基材薄膜并贴合,从而可以制作前述2层的固化性树脂层叠体、前述3层的固化性树脂层叠体被基材薄膜夹持的结构体的干膜。

[0318] 固化性组合体的涂覆和干燥可以根据公知的方法和条件而实施。例如通过逗点涂布机、刮板涂布机、唇口涂布机、棒涂布机、压涂机、逆式涂布机、传递辊涂布机、凹版涂布机、喷涂机等公知的涂覆方法,得到厚度均匀的固化性组合体。

[0319] 之后,将通过涂覆得到的固化性组合体的涂膜在60~130℃的温度下进行1~30分钟加热干燥,从而可以形成由干燥涂膜形成的树脂层。加热干燥可以利用热风循环式干燥炉、IR炉、热板、对流烘箱等公知的加热手段而实施。

[0320] 通过变更涂覆条件、固化性组合物的粘度,从而可以调整树脂层的厚度。

[0321] <<<<<固化性树脂层叠体的使用方法和用途>>>>>

[0322] 作为本发明的固化性树脂层叠体的一例,以第2树脂层成为表层侧的方式,在适宜的基板上形成后,将导体层(铜箔等)压接在第2树脂层上而使用。作为对基板上的形成方法,可以将第1固化性组合物和第2固化性组合物涂覆于基板上并干燥而形成,也可以借助上述干膜的方式在基板上形成。

[0323] 作为基板,除了预先形成有电路的印刷电路板、柔性印刷电路板之外,还可以举出:全部的等级(FR-4等)的覆铜层叠板、聚酰亚胺薄膜、PET薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圆板等,所述覆铜层叠板使用了纸-酚醛树脂、纸-环氧树脂、玻璃布-环氧树脂、玻璃-聚酰亚胺、玻璃布/无纺布-环氧树脂、玻璃布/纸-环氧树脂、合成纤维-环氧树脂、氟树脂·聚乙烯·PPO·氰酸酯等复合材料。

[0324] 涂覆于基板上并干燥形成在基板上的情况下,例如,在基板上涂覆第1固化性组合物的溶液并干燥形成第1树脂层,接着,在第1树脂层上涂覆第2固化性组合物的溶液并干燥形成第2树脂层,从而可以形成在基板上依次层叠有第1树脂层和第2树脂层的固化性树脂层叠体。

[0325] 涂覆于基板上并干燥可以根据公知的方法和条件而实施,可以使用与上述干膜的制造方法同样的涂覆和干燥方法。

[0326] 借助干膜的方式形成在基板上的情况下,例如具有由基材薄膜夹持的2层的固化性树脂层叠体的干膜的情况下,剥离与第1树脂层接触的基材薄膜后,以第1树脂层与基板接触方式进行配置。接着,用真空层压机等,从与第2树脂层接触的基材薄膜侧进行加热加压,从而将干膜层压在基板上,冷却至常温后,将表层的基材薄膜剥离,从而可以形成在基板上依次层叠有第1树脂层和第2树脂层的固化性树脂层叠体。

[0327] 干膜对基材上的层压可以根据公知的方法和条件而实施。其中,出于不产生空隙等的方面,优选使用真空层压机,可以在温度条件为80~160℃、时间条件为10~120秒的范围内进行层压。

[0328] 之后,在成为固化性树脂层叠体的表层侧的第2树脂层上配置铜箔等被粘对象,用真空层压机、真空加压机进行加热加压,从而在第2树脂层上形成导体层。之后,根据适宜的方法使固化性树脂层叠体进行热固化。

[0329] 热固化工序例如如下:利用热风循环式干燥炉以100~220℃、进行30~120分钟加热,从而固化性树脂层叠体产生热固化反应,形成固化物。

[0330] 本发明的固化性树脂层叠体和干膜适合用于在电路基板上形成绝缘膜,适合于形成层间粘接剂、电磁波;屏蔽层或层间绝缘层。

[0331] <<<<<具体方式的例子>>>>>

[0332] 以下,对本发明的、具体方式的例子进行阐述。

[0333] 根据下述方式I、II的发明,可以提供具有低介电特性、对形成对导体层具有优异的密合性(剥离强度)的绝缘层有用的固化性树脂层叠体。

[0334] <<<<<方式I>>>>>

[0335] 方式I的发明为一种固化性树脂层叠体,其特征在于,

[0336] 具有:第1树脂层;和,层叠于前述第1树脂层的主面的至少一个面的、第2树脂层,

[0337] 前述第2树脂层具有相对于前述第1树脂层和前述第2树脂层的总厚度为5~35%的厚度,

[0338] 前述第1树脂层包含(A1)聚苯醚和(B1)填料,

[0339] 前述第2树脂层包含(A2)聚苯醚,作为固化物的杨氏模量( $YM_2$ )为3.0GPa以下,

[0340] 前述第1树脂层的固化物的杨氏模量( $YM_1$ )与前述第2树脂层的固化物的杨氏模量( $YM_2$ )的关系为 $YM_1 > YM_2$ ,

[0341] 前述(A1)聚苯醚和(A2)聚苯醚为如下聚苯醚:其由包含至少满足条件1的酚类的原料酚类得到,且由构象图算出的斜率低于0.6。

[0342] (条件1)

[0343] 在邻位和对位具有氢原子。

[0344] 方式I的发明可以为一种干膜,其具有前述固化性树脂层叠体。

[0345] 方式I的发明可以为一种固化物,其是由前述固化性层叠体形成的。

[0346] 方式I的发明可以为一种电子部件,其具有前述固化物。

[0347] <<<<<方式II>>>>>

[0348] 方式II的发明为一种固化性树脂层叠体,其特征在于,

[0349] 具有:第1树脂层;和,层叠于前述第1树脂层的主面的至少一个面的、第2树脂层,

[0350] 前述第2树脂层具有相对于前述第1树脂层和前述第2树脂层的总厚度为5~35%的厚度,

[0351] 前述第1树脂层包含(A1)聚苯醚和(B1)填料,

[0352] 前述第2树脂层包含(A2)聚苯醚,140℃下的熔融粘度( $MV_2$ )为40000dPa·s以下,

[0353] 前述第1树脂层的140℃下的熔融粘度( $MV_1$ )与前述第2树脂层的140℃下的熔融粘度( $MV_2$ )的关系为 $MV_1 > MV_2$ ,

[0354] 前述(A1)聚苯醚和(A2)聚苯醚为如下聚苯醚:其由包含至少满足条件1的酚类的原料酚类得到,且由构象图算出的斜率低于0.6。

[0355] (条件1)

[0356] 在邻位和对位具有氢原子。

[0357] 方式II的发明可以为一种干膜,其具有前述固化性树脂层叠体。

[0358] 方式II的发明可以为一种固化物,其是由前述固化性层叠体形成的。

[0359] 方式II的发明可以为一种电子部件,其具有前述固化物。

[0360] 实施例

[0361] 以下,根据实施例和比较例,对本发明更详细地进行说明,但本发明不受以下的任何限定。

[0362] <<PPE树脂的合成>>

[0363] <PPE-1(支链PPE树脂)的合成>

[0364] 在3L的二口茄形瓶中,加入二- $\mu$ -羟基-双[(N,N,N',N'-四甲基乙二胺)铜(II)]氯化物(Cu/TMEDA) 2.6g、和四甲基乙二胺(TMEDA) 3.18mL,使其充分溶解,以10ml/分钟供给氧。使作为原料酚类的2,6-二甲基苯酚105g和2-烯丙基苯酚13g溶解于甲苯1.5L制备原料溶液。在烧瓶中滴加该原料溶液,边以600rpm的转速搅拌边以40℃反应6小时。反应结束后,用甲醇20L:浓盐酸22mL的混合液再沉淀,以过滤取出,以80℃干燥24小时,得到作为支链

PPE树脂的PPE-1。

[0365] PPE-1的数均分子量为20000、重均分子量为60000。

[0366] PPE-1的构象图的斜率为0.31。

[0367] <PPE-2(支链PPE树脂)的合成>

[0368] 在3L的二口茄形瓶中,加入二- $\mu$ -羟基-双[(N,N,N',N'-四甲基乙二胺)铜(II)]氯化物(Cu/TMEDA) 2.6g、和四甲基乙二胺(TMEDA) 3.18mL,使其充分溶解,以10ml/分钟供给氧。使作为原料酚类的2,6-二甲基苯酚105g和邻甲酚4.89g溶解于甲苯1.5L制备原料溶液。在烧瓶中滴加该原料溶液,边以600rpm的转速搅拌边以40℃反应6小时。反应结束后,用甲醇20L:浓盐酸22mL的混合液再沉淀,以过滤取出,以80℃干燥24小时,得到支链PPE树脂。

[0369] 在具备滴液漏斗的1L的二口茄形瓶中,加入50g的支链PPE树脂、作为改性用化合物的烯丙基溴4.8g、NMP300mL,以60℃搅拌。在该溶液中滴加5M的NaOH水溶液5mL。之后,进一步以60℃搅拌5小时。接着,用盐酸中和反应溶液后,在甲醇5L中再沉淀,以过滤取出,用甲醇与水的质量比为80:20的混合液清洗3次后时,以80℃干燥24小时,得到作为支链PPE树脂的PPE-2。

[0370] PPE-2的数均分子量为19000、重均分子量为66500。

[0371] PPE-2的构象图的斜率为0.33。

[0372] <非支链PPE树脂的合成>

[0373] 在甲苯0.23L中溶解有作为原料酚类的2-烯丙基-6-甲基苯酚7.6g、2,6-二甲基苯酚34g的原料溶液中,添加水34mL,除此之外,基于与PPE-1同样的合成方法,得到非支链PPE树脂。

[0374] 非支链PPE树脂的数均分子量为1000、重均分子量为2000。

[0375] 非支链PPE树脂的构象图的斜率无法测定。

[0376] 需要说明的是,各PPE树脂的数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)根据凝胶渗透色谱法(GPC)求出。GPC中,使用Shodex K-805L作为柱,使柱温为40℃、流量为1mL/分钟、洗脱液为氯仿、标准物质为聚苯乙烯。

[0377] <PPE树脂的溶剂溶解性>

[0378] 确认各PPE树脂的溶剂溶解性。

[0379] 支链PPE树脂-1、2可溶于环己酮。

[0380] 非支链PPE树脂不可溶于环己酮,可溶于氯仿。

[0381] <<<固化性组合物的制备/干膜的制成>>>

[0382] 如以下得到了各实施例和各比较例的固化性组合物的清漆和干膜。

[0383] <<实施例1>>

[0384] <第1树脂层用固化性组合物的制备>

[0385] 在PPE-1:100质量份和苯乙烯弹性体(旭化成株式会社制:商品名“H1051”):49质量份中,加入作为溶剂的环己酮:540质量份,在40℃下混合30分钟,进行搅拌使其完全溶解。在由此得到的PPE树脂溶液中,添加作为交联型固化剂的TAIC(三菱化学株式会社制):60质量份、球状二氧化硅填料(Admatechs株式会社制:商品名“SC2500-SVJ”):534质量份、马来酰亚胺树脂(Designer Molecules公司制:商品名“BMI-3000J”、Mw=3000):16质量份,将其混合后用三辊磨机分散。最后,配混作为过氧化物的 $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧化-间异丙

基)苯(日本油脂株式会社制:商品名“PERBUTYL P-40”)3质量份,用磁力搅拌器搅拌。如上,得到了实施例1的第1树脂层用固化性组合物的清漆。

[0386] 接着,用涂抹器在厚度100 $\mu\text{m}$ 的PET薄膜(东洋纺株式会社制:商品名“TN-200”)上涂布实施例1的第1树脂层用固化性组合物的清漆,使得干燥后的树脂层的厚度成为29 $\mu\text{m}$ ,以90 $^{\circ}\text{C}$ 干燥5分钟,制作具备实施例1的第1树脂层的干膜。另外,为了熔融粘度和杨氏模量测定用,以干燥后的树脂层的厚度成为25 $\mu\text{m}$ 的方式,在与上述同样的条件下制作干膜。

[0387] <第1树脂层的熔融粘度的测定>

[0388] 准备以厚度25 $\mu\text{m}$ 具备上述实施例1的第1树脂层的干膜20张,用名机制作所制真空层压机MVL P-500,以树脂层彼此接触的方式,重复层压、PET薄膜剥离,制作树脂层的厚度为500 $\mu\text{m}$ 的熔融粘度测定用试验片。该试验片中,使用HAAKE公司制流变计(MARS 40),在振荡升温法(5 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ )、测定温度范围:70~200 $^{\circ}\text{C}$ 、频率:1Hz、应力控制:3Pa、平行板:20mm、间隙:450 $\mu\text{m}$ 、样品尺寸:2.5 $\times$ 2.5cm的条件下,测定140 $^{\circ}\text{C}$ 下的熔融粘度。

[0389] <第1树脂层的固化膜的杨氏模量测定>

[0390] 将以厚度25 $\mu\text{m}$ 具备上述实施例1的第1树脂层的干膜配置在低粗糙度铜箔(FV-WS(古河电机株式会社制): $R_z=1.2\mu\text{m}$ )的光泽面上,使得第1树脂层接触,在真空层压机中进行层压。接着,剥离PET薄膜后,用惰性气体烘箱,使氮气完全充满,至升温200 $^{\circ}\text{C}$ 后固化60分钟,得到由第1树脂层形成的固化膜。将该固化膜切成长度8cm、宽度0.5cm,在下述条件下进行拉伸试验,由应力应变线图的应力为5MPa至10MPa下的应变的斜率求出杨氏模量。

[0391] [测定条件]

[0392] 试验机:拉伸试验机EZ-SX(株式会社岛津制作所制)

[0393] 卡盘间距:50mm

[0394] 试验速度:1mm/分钟

[0395] 伸长率计算:(拉伸移动量/卡盘间距) $\times$ 100

[0396] <第2树脂层用固化性组合物的制备>

[0397] 上述第1树脂层用固化性组合物中,使球状二氧化硅填料的含量为0质量份,除此之外,以同样的方法得到实施例1的第2树脂层用固化性组合物的清漆。

[0398] <第2树脂层(具备第2树脂层的干膜)的制作>

[0399] 接着,用涂抹器,在厚度100 $\mu\text{m}$ 的PET薄膜上涂布实施例1的第2树脂层用固化性组合物的清漆,使得干燥后的树脂层的厚度成为2 $\mu\text{m}$ ,以90 $^{\circ}\text{C}$ 干燥5分钟,制作具备实施例1的第2树脂层的干膜。另外,为了熔融粘度的测定用和杨氏模量测定用,以干燥后的树脂层的厚度成为25 $\mu\text{m}$ 的方式,在与上述同样的条件下制作干膜。

[0400] <第2树脂层的熔融粘度的测定>

[0401] 准备以厚度25 $\mu\text{m}$ 具备上述实施例1的第2树脂层的干膜20张,以与上述第1树脂层的熔融粘度测定同样的方法测定140 $^{\circ}\text{C}$ 下的熔融粘度。

[0402] <第2树脂层的固化膜的杨氏模量测定>

[0403] 使用以厚度25 $\mu\text{m}$ 具备上述实施例1的第2树脂层的干膜,以与上述第1树脂层的杨氏模量测定同样的方法,求出第2树脂层的固化膜的杨氏模量。

[0404] <固化性树脂层叠体(具备第1树脂层和第2树脂层的干膜)的制作>

[0405] 将具备上述第1树脂层的干膜与具备第2树脂层的干膜以树脂层彼此接触的方式

进行配置,用名机制作所制真空层压机MVLP-500贴合,得到实施例1的干膜。

[0406] <<实施例2-13、比较例1-6>>

[0407] 使各成分和含量为表所示的数值,除此之外,与实施例1同样地调整第1和第2树脂层用固化性组合物,测定实施例2-13、比较例1-6的第1树脂层和第2树脂层的各固化膜的杨氏模量和熔融粘度,另外,制作具备第1树脂层和第2树脂层的干膜。

[0408] 需要说明的是,比较例3的第1树脂层和第2树脂层无法制作固化膜和测定熔融粘度。

[0409] <<实施例14>>

[0410] 使具备第1树脂层的干膜与具备第2树脂层的干膜贴合后,将第1树脂层侧的PET薄膜剥离,进一步使具备第2树脂层的干膜贴合,制作实施例14的干膜。

[0411] <<比较例7-13>>

[0412] 制作具备第1树脂层的干膜,以与上述树脂层接触的方式使PET薄膜贴合,制作比较例7-13的干膜。

[0413] <<<固化物的制作>>>

[0414] 剥离实施例和比较例的各干膜的第1树脂层侧的PET薄膜后,在低粗糙度铜箔(FV-WS(古河电机株式会社制): $R_z = 1.2\mu\text{m}$ )的光泽面配置干膜使得第1树脂层接触,用真空层压机进行层压。接着,将剩余的PET薄膜剥离后,用惰性气体烘箱使氮气完全充满,升温至200℃后固化60分钟,得到实施例和比较例的各固化膜。

[0415] 需要说明的是,比较例3的干膜中,无法制作固化膜。

[0416] <<<评价>>>

[0417] 对于前述固化物的固化膜,进行以下的评价。

[0418] <<CTE:热膨胀率>>

[0419] 将固化膜切成长度3cm、宽度0.3cm,用TA Instruments公司制TMA(Thermomechanical Analysis)Q400,在拉伸模式下,以卡盘间16mm、载荷30mN、氮气气氛下、以5℃/分钟从20℃升温至250℃,接着,以5℃/分钟从250℃降温至20℃从而测定。求出降温时的100℃至50℃的平均热膨胀率。

[0420] <<杨氏模量和断裂应变>>

[0421] 将固化膜切成长度8cm、宽度0.5cm,在下述条件下测定杨氏模量和断裂应变。

[0422] 需要说明的是,杨氏模量根据得到的应力应变线图的应力为5MPa至10MPa下的应变的斜率求出。

[0423] [测定条件]

[0424] 试验机:拉伸试验机EZ-SX(株式会社岛津制作所制)

[0425] 卡盘间距:50mm

[0426] 试验速度:1mm/分钟

[0427] 伸长率计算:(拉伸移动量/卡盘间距)×100

[0428] <<介电常数>>

[0429] 相对介电常数 $D_k$ 和介质损耗角正切 $D_f$ 依据以下的方法测定。

[0430] 将固化膜切断成长度80mm、宽度45mm者作为试验片,根据SPDR(Split Post Dielectric Resonator)共振器法进行测定。测定器中使用Keysight Technologies公司制

的向量型网络分析仪E5071C、SPDR共振器,计算程序使用QWED公司制者。条件设为频率10GHz、测定温度25℃。

[0431] 《剥离强度》

[0432] 由MEC Co.,Ltd.制CZ-8100对铜实心(整面铜箔)的覆铜层叠板的表面进行前处理。接着,将实施例1-13、比较例1-6的干膜的第1树脂层侧的PET薄膜、实施例14、比较例7-13的单面的PET薄膜剥离,使露出的树脂层与前述处理面接触的方式用真空层压机贴合,之后,将剩余的PET薄膜剥离,在用真空层压机贴合露出的树脂层上,使得低粗糙度铜箔(FV-WS(古河电机株式会社制): $R_z = 1.2\mu\text{m}$ )的粗糙面接触,然后用惰性气体烘箱使氮气完全充满,升温至200℃后固化60分钟,制作剥离强度评价用基板。

[0433] 在上述剥离强度评价用基板的低粗糙度铜箔部引入宽度10mm、长度100mm的切口,将其一端剥离,由抓具抓住,在下述条件下进行90°剥离强度测定。

[0434] [测定条件]

[0435] 试验机:拉伸试验机EZ-SX(株式会社岛津制作所制)

[0436] 试验速度:1mm/分钟

[0437] [表1]

[0438]

		实施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14(口服)
第1树脂层	厚度 [μm]	29	29	24	29	24	24	24	24	25	25	25	25	29	15
	(A1)PPE-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	100
	(A1)PPE-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
	非支链PPE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	环己酮	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540
	氯仿	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(B1)SC2500-SVJ	534	534	534	534	534	534	534	534	98	185	229	344	534	534
	H1051	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
	BMI-3000J	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	TAIC	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	PERBUTYL P-40	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	总计 (固体成分)	762	762	762	762	762	762	762	762	762	326	413	457	572	762
	填料量 [wt%]	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	70%	30%	45%	50%	60%	70%
	第2树脂层	厚度 [μm]	2	6	6	14	6	6	6	6	5	5	5	5	2
(A2)PPE-1		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	100
(A2)PPE-2		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
非支链PPE		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
环己酮		540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540
氯仿		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(B2)SC2500-SVJ		0	0	0	0	12	25	98	123	0	0	0	0	0	0
H1051		49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
BMI-3000J		16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
TAIC		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
PERBUTYL P-40		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
总计 (固体成分)		228	228	228	228	240	253	326	351	228	228	228	228	228	228
填料量 [wt%]		0%	0%	0%	0%	5%	10%	30%	35%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
140°C下的熔体粘度		第1树脂层 [dPa·s]	313100	313100	313100	313100	313100	313100	313100	313100	32980	45400	57210	100250	309550
	第2树脂层 [dPa·s]	25210	25210	25210	25210	23030	30900	32980	38560	25210	25210	25210	25210	25210	25210
杨氏模量	第1树脂层的固化膜 [G Pa]	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	2.6	3.4	3.7	4.9	6.0	6.2
	第2树脂层的固化膜 [G Pa]	1.7	1.7	1.7	1.7	1.9	2.5	2.6	2.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
固化性树脂层叠体	相对于层叠体厚度的第2树脂层的厚度 (B)/(A+B) [%]	6%	17%	20%	33%	20%	20%	20%	20%	17%	17%	17%	17%	6%	40% (20%+20%)
	相对于第1层的第2层的填料含有率 $M_{20}/M_{10}$ [%]	0%	0%	0%	0%	7%	14%	43%	50%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
评价	CTE $\alpha_1$ [ppm/°C]	6.8	9.2	13.2	18.1	13.0	10.0	5.5	5.2	50.0	20.0	23.0	15.0	6.5	22.5
	杨氏模量 [GPa]	6.3	5.7	6.5	5.0	6.0	6.3	6.8	7.1	3.5	4.5	5.0	5.8	6.3	5.0
	断裂应变 [%]	1.2	1.8	1.5	1.7	1.3	1.2	1.3	1.2	2.5	1.8	1.3	1.3	1.2	2.4
	Dk (10 GHz)	3.10	3.00	3.10	2.90	3.07	3.06	3.11	3.13	2.81	2.90	3.01	3.08	3.10	2.90
	Df (10 GHz)	0.0016	0.0015	0.0016	0.0019	0.0020	0.0018	0.0019	0.0018	0.0019	0.0018	0.0017	0.0018	0.0016	0.0012
	剥离剥离强度 [kN/cm]	0.68	0.70	0.59	0.67	0.66	0.65	0.65	0.65	0.60	0.61	0.63	0.65	0.68	0.50

[0439] [表2]

[0440]

		比较例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
第1树脂层	厚度 [μm]	17	5	30	25	25	25	30	30	30	30	30	30	30
	(A1)PPE-1	100	100	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(A1)PPE-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	非支链 PPE	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	环己酮	540	540	0	540	540	540	540	540	540	540	540	540	540
	氯仿	0	0	540	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	(B1)SC2500-SVJ	534	534	534	534	0	98	0	12	25	98	229	344	534
	HI051	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
	BMI-3000J	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	TAIC	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	PERBUTYL P-40	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	总计 (固体成分)	762	762	762	762	228	326	228	240	253	326	457	572	762
	填料量 [wt%]	70%	70%	70%	70%	0%	30%	0%	5%	10%	30%	50%	60%	70%
	第2树脂层	厚度 [μm]	14	25	2	5	5	5						
(A2)PPE-1		100	100	0	100	100	100							
(A2)PPE-2		0	0	0	0	0	0							
非支链 PPE		0	0	100	0	0	0							
环己酮		540	540	0	540	540	540							
氯仿		0	0	540	0	0	0							
(B2)SC2500-SVJ		0	0	0	229	123	123							
HI051		49	49	49	49	49	49							
BMI-3000J		16	16	16	16	16	16							
TAIC		60	60	60	60	60	60							
PERBUTYL P-40		3	3	3	3	3	3							
总计 (固体成分)		228	228	228	457	351	351							
填料量 [wt%]		0%	0%	0%	50%	35%	35%							
140°C 下的 熔融粘度		第1树脂层 [dPa·s]	313100	313100	—	313100	25210	32980	25210	23030	30900	32980	57210	100250
	第2树脂层 [dPa·s]	25210	25210	—	57210	38560	38560	—	—	—	—	—	—	—
杨氏模量	第1树脂层的固化膜 [G Pa]	6.2	6.2	—	6.2	1.7	2.6	1.7	1.9	2.5	3.9	3.7	4.9	6.2
	第2树脂层的固化膜 [G Pa]	1.7	1.7	—	3.7	2.7	2.7	—	—	—	—	—	—	—
固化性树脂 层叠体	相对于层叠体厚度的第2 树脂层的膜厚 (B)/(A+B) [%]	45%	83%	6%	17%	17%	17%	—	—	—	—	—	—	—
	相对于第1层的第2层的 填料含有率 $M_{B2}/M_{B1}$ [%]	0%	0%	0%	72%	—	117%	—	—	—	—	—	—	—
评价	CTE $\alpha_1$ [ppm/°C]	26.5	80.0	—	6.8	105.0	98.5	120.0	116.0	117.0	103.0	74.0	34.0	6.7
	杨氏模量 [GPa]	4.9	3.0	—	5.8	2.3	2.6	1.7	1.9	2.5	3.9	3.7	4.9	6.2
	断裂应变 [%]	1.5	3.5	—	1.3	4.2	1.8	4.9	4.6	4.0	3.3	1.6	1.2	1.0
	Dk (10 GHz)	3.10	2.81	—	3.12	2.74	2.92	2.70	2.70	2.75	2.85	3.07	3.17	3.20
	Df (10 GHz)	0.0020	0.0019	—	0.0018	0.0020	0.0019	0.0021	0.0021	0.0020	0.0022	0.0020	0.0021	0.0020
	剥离剥离强度 [kN/cm]	0.48	0.47	—	0.45	0.44	0.45	0.45	0.45	0.44	0.49	0.42	0.35	0.25