



(10) 申请公布号 CN 118019807 A

(43) 申请公布日 2024.05.10

(21) 申请号 202280064918.5

(22) 申请日 2022.09.13

(30) 优先权数据

2021-157025 2021.09.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/034258 2022.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/048024 JA 2023.03.30

(71) 申请人 三菱瓦斯化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 镰田悠仁 山本克哉 长谷部惠一

(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

专利代理师 刘新宇 石腾飞

(51) Int.Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08G 65/48 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

权利要求书5页 说明书42页

(54) 发明名称

树脂组合物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板及半导体装置

(57) 摘要

本发明提供维持优良的低介质损耗角正切且吸湿耐热性优良的新型树脂组合物、以及预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板及半导体装置。一种树脂组合物,其包含热塑性弹性体(A)、热塑性弹性体(B)及与(A)和(B)两者相容的热固性树脂(C),热塑性弹性体(A)是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中热塑性弹性体的共轭二烯键全部被氢化而成的热塑性弹性体,热塑性弹性体(B)是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中前述热塑性弹性体的共轭二烯键的一部份被氢化而成的热塑性弹性体,和/或全部为不饱和键的热塑性弹性体。

1. 一种树脂组合物,其包含热塑性弹性体(A)、热塑性弹性体(B)及与所述热塑性弹性体(A)和所述热塑性弹性体(B)两者相容的热固性树脂(C),

所述热塑性弹性体(A)是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中所述热塑性弹性体的共轭二烯键全部被氢化而成的热塑性弹性体,

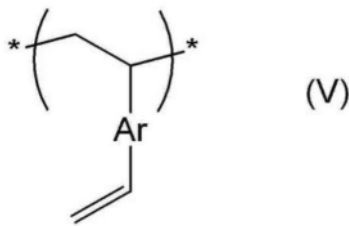
所述热塑性弹性体(B)是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中所述热塑性弹性体的共轭二烯键的一部分被氢化而成的热塑性弹性体,和/或全部为不饱和键的热塑性弹性体。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,相对于树脂固体成分100质量份,所述树脂组合物中的所述热塑性弹性体(A)与所述热塑性弹性体(B)的含量的合计为1~40质量份。

3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述树脂组合物中的所述热塑性弹性体(A)与所述热塑性弹性体(B)的质量比率为1:1~10。

4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述相容的热固性树脂(C)为包含芳香环与乙烯基的热固性树脂。

5. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,所述相容的热固性树脂(C)包含选自由具有式(V)所示构成单元的聚合物及末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物组成的组中的一种以上,

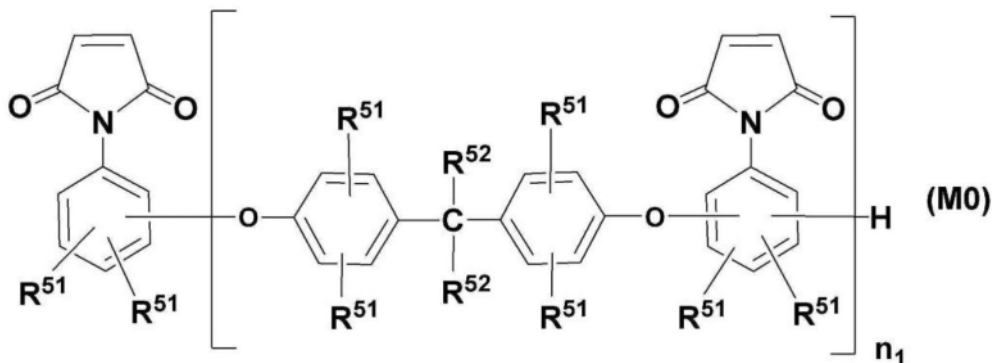


式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团,*表示键合位置。

6. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,相对于树脂固体成分100质量份,所述相容的热固性树脂(C)的含量为10~90质量份。

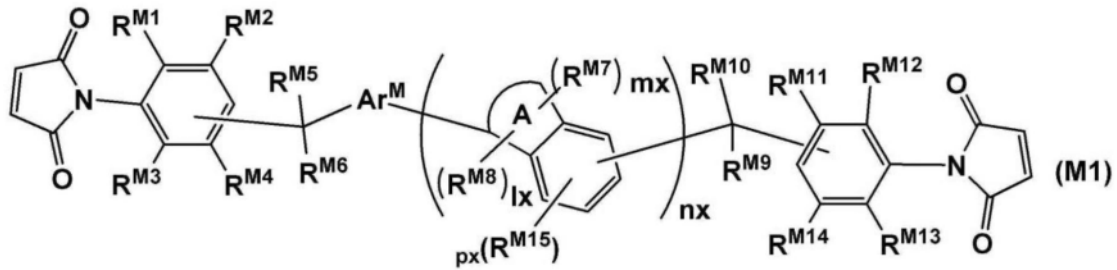
7. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其还包含选自由氰酸酯化合物、马来酰亚胺化合物及环氧化合物组成的组中的一种以上的其他树脂(D)。

8. 根据权利要求7所述的树脂组合物,其中,所述马来酰亚胺化合物包含选自由式(M0)所示的化合物、式(M1)所示的化合物、式(M2)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物及式(M5)所示的化合物组成的组中的一种以上,

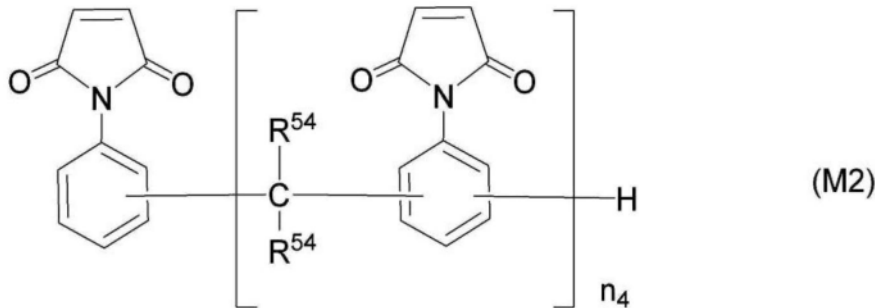


式(M0)中,R⁵¹各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基,R⁵²各自独立地表示氢原子。

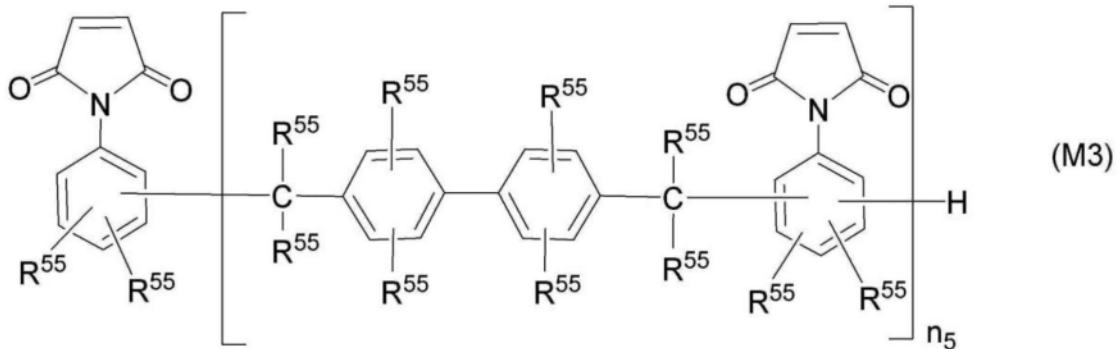
子或甲基, n_1 表示1以上的整数,



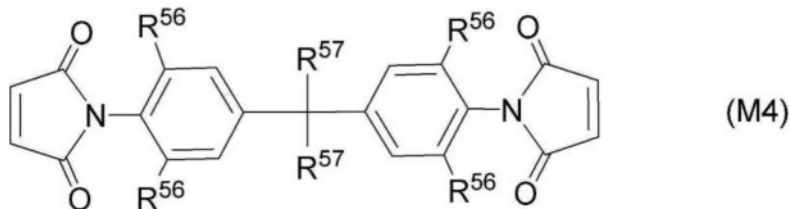
式 (M1) 中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基, Ar^M 表示二价的芳香族基团, A 为4~6元环的脂环基, R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基, mx 为1或2, lx 为0或1, R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基, R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基, px 表示0~3的整数, nx 表示1~20的整数,



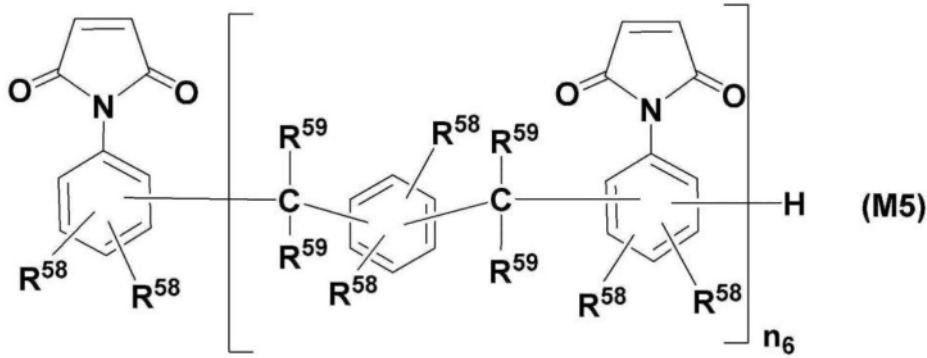
式 (M2) 中, R^{54} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_4 表示1以上的整数,



式 (M3) 中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数,

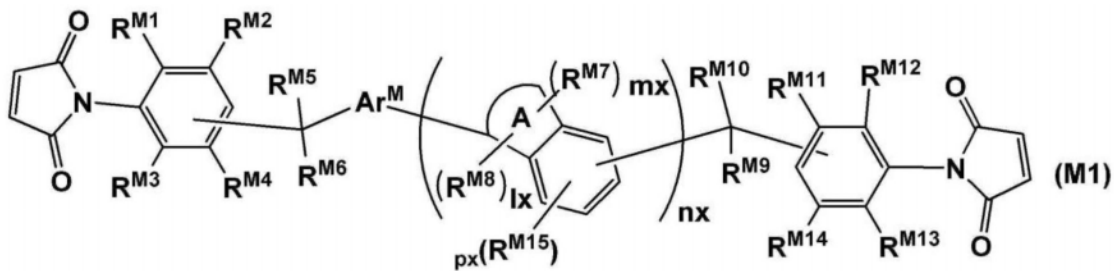


式 (M4) 中, R^{56} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, R^{57} 各自独立地表示氢原子或甲基,

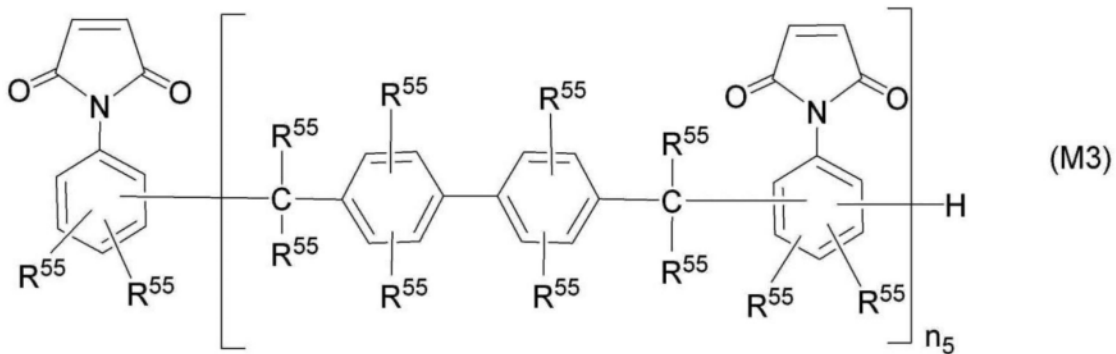


式(M5)中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。

9. 根据权利要求7所述的树脂组合物,其中,所述马来酰亚胺化合物包含式(M1)所示的化合物和/或式(M3)所示的化合物,



式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基, Ar^M 表示二价的芳香族基团,A为4~6元环的脂环基, R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基, m_x 为1或2, l_x 为0或1, R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基, R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基, p_x 表示0~3的整数, n_x 表示1~20的整数,



式(M3)中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。

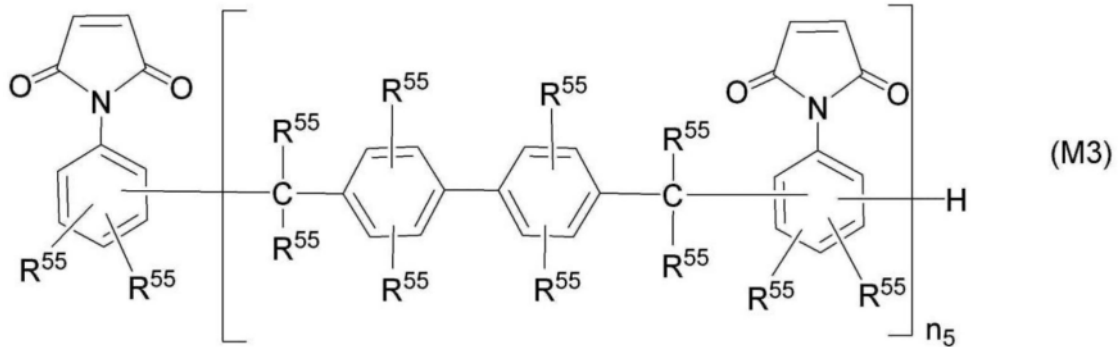
10. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其还包含阻燃剂(E)。

11. 根据权利要求10所述的树脂组合物,其中,所述阻燃剂(E)包含磷系阻燃剂。

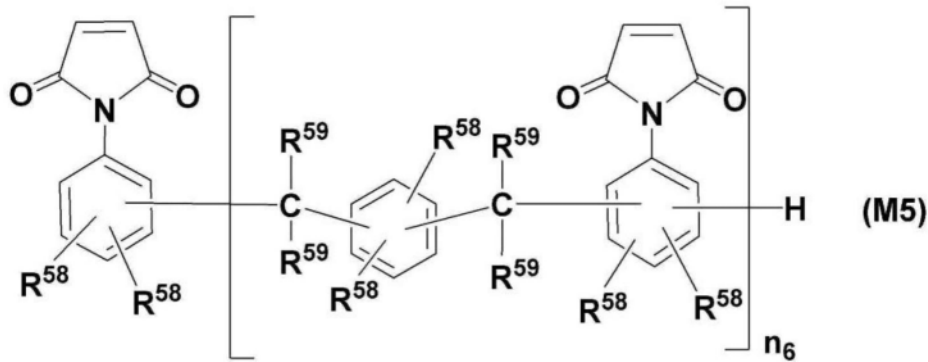
12. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其还包含填充材料(F)。

13. 根据权利要求12所述的树脂组合物,其中,所述填充材料(F)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶及钛酸钙组成的组中的一种

示氢原子或烷基, Ar^M 表示二价的芳香族基团, A为4~6元环的脂环基, R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基, m_x 为1或2, l_x 为0或1, R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基, R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团, R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基, p_x 表示0~3的整数, n_x 表示1~20的整数,



式 (M3) 中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数,



式 (M5) 中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。

17. 一种预浸料, 其由基材与权利要求1、2或16所述的树脂组合物形成。

18. 一种覆金属箔层叠板, 其包含: 由权利要求17所述的预浸料形成的至少一层; 和配置在由所述预浸料形成的层的单面或两面的金属箔。

19. 一种树脂复合片, 其包含: 支撑体; 和配置在所述支撑体的表面的由权利要求1、2或16所述的树脂组合物形成的层。

20. 一种印刷电路板, 其包含绝缘层和配置在所述绝缘层表面的导体层, 所述绝缘层包含由权利要求1、2或16所述的树脂组合物形成的层。

21. 一种半导体装置, 其包含权利要求20所述的印刷电路板。

树脂组合物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板及半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板及半导体装置。

背景技术

[0002] 近年来,以便携终端为代表,用于电子设备、通信设备等的半导体元件正加速地高集成化及微细化。伴随于此,要求能够高密度安装半导体元件的技术,针对占据重要地位的印刷电路板也被要求改良。

[0003] 另一方面,电子设备等的用途持续多样化且扩大。对此,针对印刷电路板、用于印刷电路板的覆金属箔层叠板、预浸料等要求的各种特性也变得多样化且严格。为了在考虑如此要求特性的情况下获得经过改善的印刷电路板,提出了各种材料、加工方法。作为其中之一,可以列举构成预浸料的树脂材料的改良开发。

[0004] 例如,专利文献1中公开了一种树脂组合物,其包含马来酰亚胺化合物(A)、氰酸酯化合物(B)、规定的式中表示的数均分子量为1000以上且7000以下的聚苯醚化合物(C)及具有苯乙烯骨架的嵌段共聚物(D)。

[0005] 此外,专利文献2中公开了一种树脂组合物,其包含多官能乙烯基芳香族聚合物(A)及热固性化合物(B),且不含自由基聚合引发剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2019/230945号

[0009] 专利文献2:国际公开第2020/175537号

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 如上所述,电子设备等的用途持续多样化且扩大,针对构成预浸料等的树脂材料也要求新的材质。尤其,针对维持优良的低介质损耗角正切且吸湿耐热性优良的树脂组合物,正在寻求更进一步的材料开发。

[0012] 本发明的目的为解决上述问题,目的在于提供维持优良的低介质损耗角正切且吸湿耐热性优良的新型树脂组合物、以及预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板及半导体装置。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 基于上述问题,本发明人等研究后的结果为通过组合使用规定的氢化热塑性弹性体与规定的一部分氢化或未氢化的热塑性弹性体,从而解决了上述问题。具体而言,通过下述手段解决了上述问题。

[0015] <1>一种树脂组合物,其包含热塑性弹性体(A)、热塑性弹性体(B)及与前述热塑

性弹性体 (A) 和前述热塑性弹性体 (B) 两者相容的热固性树脂 (C) ,

[0016] 前述热塑性弹性体 (A) 是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中前述热塑性弹性体的共轭二烯键全部被氢化而成的热塑性弹性体,

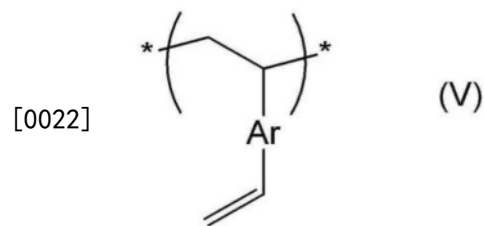
[0017] 前述热塑性弹性体 (B) 是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中前述热塑性弹性体的共轭二烯键的一部分被氢化而成的热塑性弹性体,和/或全部为不饱和键的热塑性弹性体。

[0018] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,相对于树脂固体成分100质量份,前述树脂组合物中的前述热塑性弹性体 (A) 与前述热塑性弹性体 (B) 的含量的合计为1~40质量份。

[0019] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,前述树脂组合物中的所述热塑性弹性体 (A) 与所述热塑性弹性体 (B) 的质量比率为1:1~10。

[0020] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述相容的热固性树脂 (C) 为包含芳香环与乙烯基的热固性树脂。

[0021] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,前述相容的热固性树脂 (C) 包含选自由具有式 (V) 所示构成单元的聚合物及末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物组成的组中的一种以上。

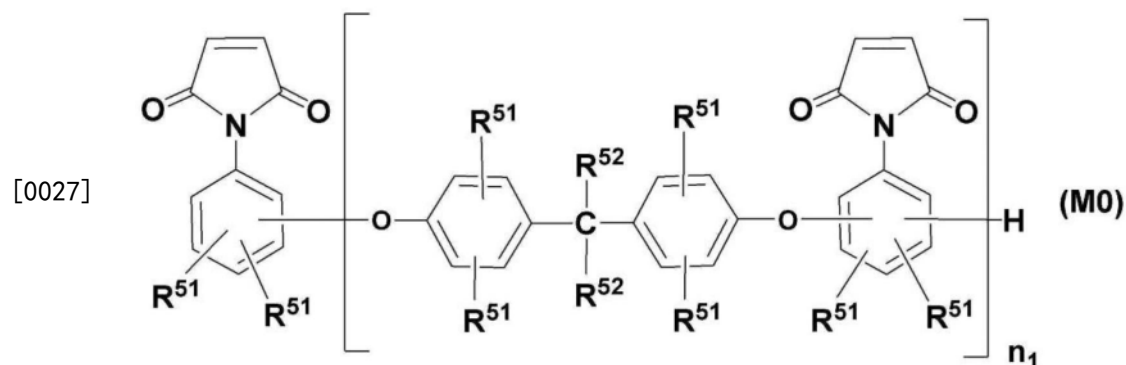


[0023] (式 (V) 中,Ar表示芳香族烃连接基团,*表示键合位置。)

[0024] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂固体成分100质量份,前述相容的热固性树脂 (C) 的含量为10~90质量份。

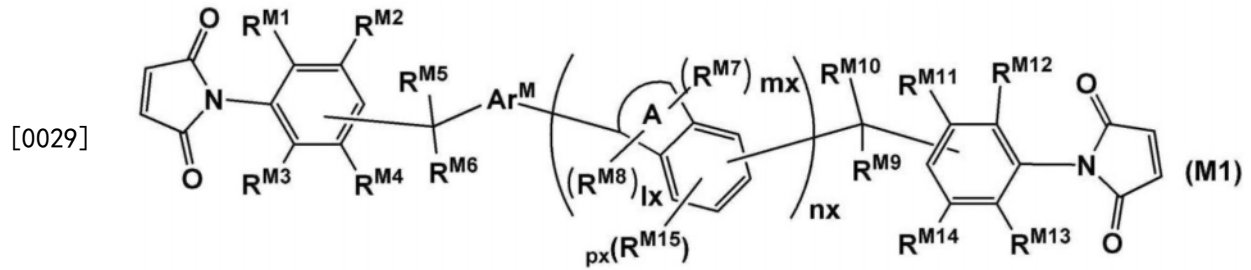
[0025] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的树脂组合物,其还包含选自由氰酸酯化合物、马来酰亚胺化合物及环氧化合物组成的组中的一种以上的其他树脂 (D)。

[0026] <8>根据<7>所述的树脂组合物,其中,前述马来酰亚胺化合物包含选自由式 (M0) 所示的化合物、式 (M1) 所示的化合物、式 (M2) 所示的化合物、式 (M3) 所示的化合物、式 (M4) 所示的化合物及式 (M5) 所示的化合物组成的组中的一种以上。

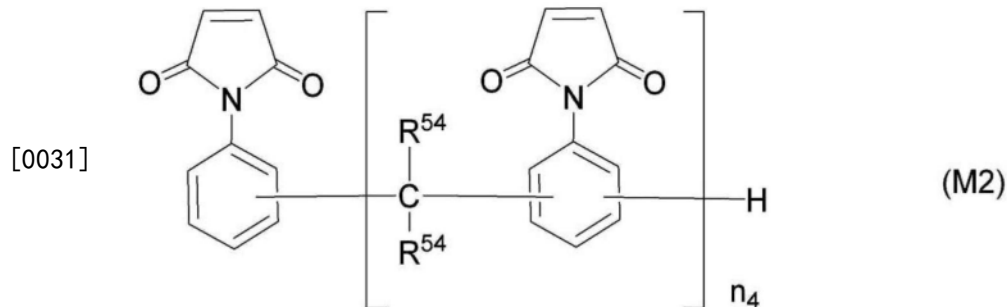


[0028] (式 (M0) 中, R^{51} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{52} 各自独立地表

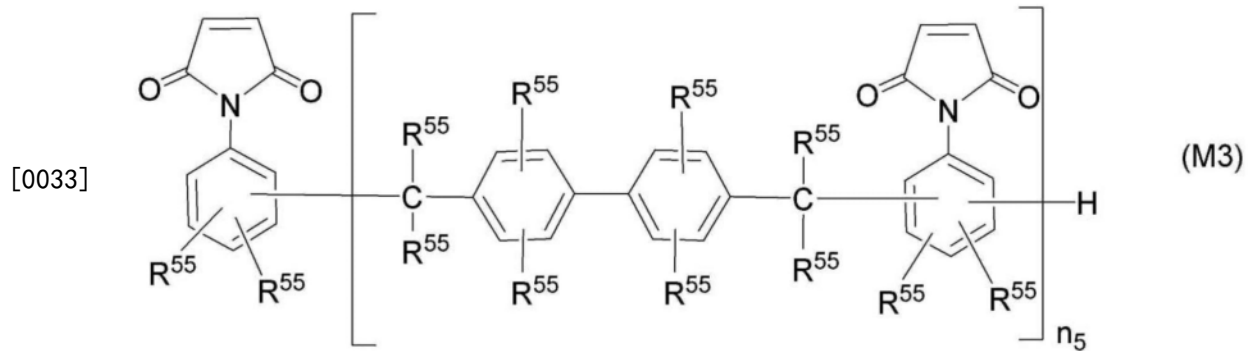
示氢原子或甲基, n_1 表示1以上的整数。)



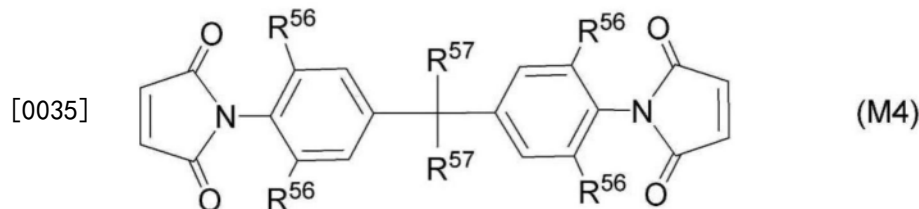
[0030] (式 (M1) 中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 表示2价的芳香族基团。 A 为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基。 mx 为1或2, lx 为0或1。 R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 px 表示0~3的整数。 nx 表示1~20的整数。)



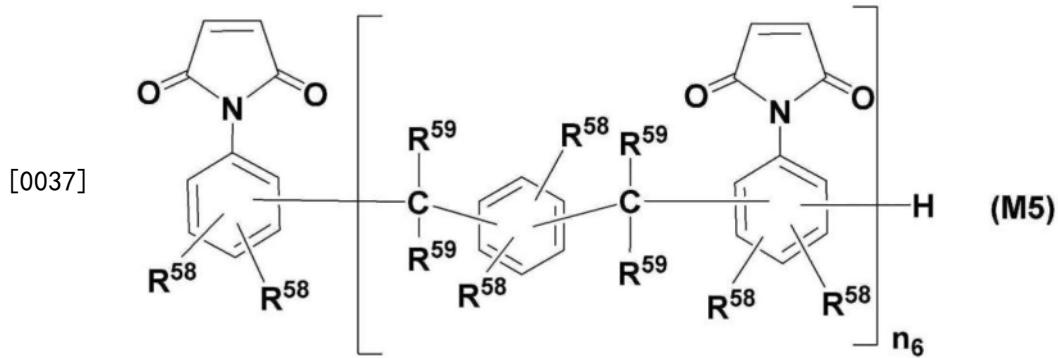
[0032] (式 (M2) 中, R^{54} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_4 表示1以上的整数。)



[0034] (式 (M3) 中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)

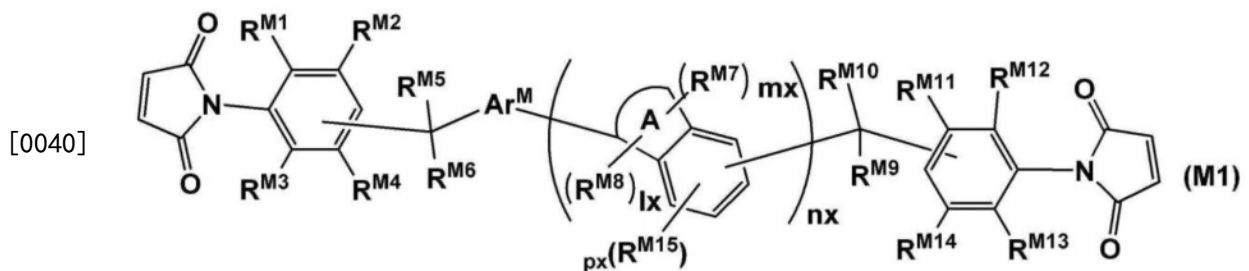


[0036] (式 (M4) 中, R^{56} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, R^{57} 各自独立地表示氢原子或甲基。)

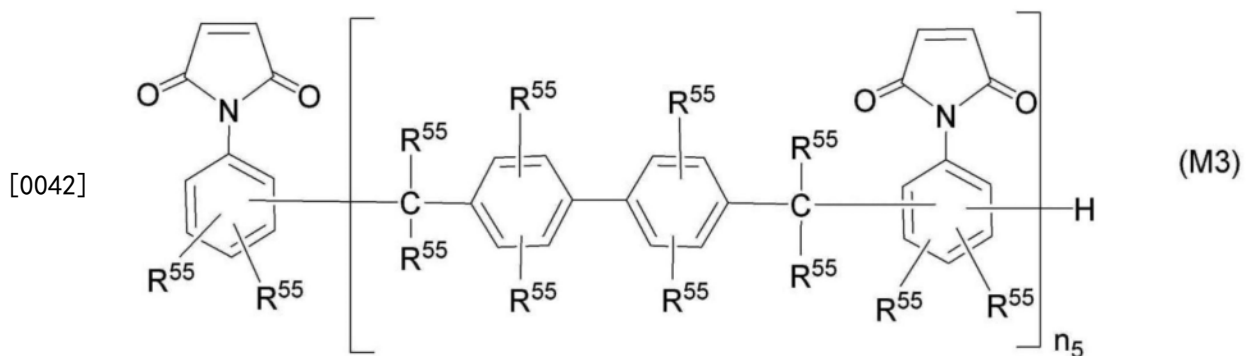


[0038] (式(M5)中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。)

[0039] <9>根据<7>所述的树脂组合物,其中,前述马来酰亚胺化合物包含式(M1)所示的化合物和/或式(M3)所示的化合物。



[0041] (式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 表示2价的芳香族基团。 A 为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基。 mx 为1或2, lx 为0或1。 R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 px 表示0~3的整数。 n_x 表示1~20的整数。)



[0043] (式(M3)中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)

[0044] <10>根据<1>~<9>中任一项所述的树脂组合物,其还包含阻燃剂(E)。

[0045] <11>根据<10>所述的树脂组合物,其中,前述阻燃剂(E)包含磷系阻燃剂。

[0046] <12>根据<1>~<11>中任一项所述的树脂组合物,还包含填充材料(F)。

[0047] <13>根据<12>所述的树脂组合物,其中,前述填充材料(F)包含选自自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶及钛酸钙组成的组中的一

种以上。

[0048] <14>根据<12>或<13>所述的树脂组合物,其中,相对于树脂固体成分100质量份,前述填充材料(F)的含量为10~300质量份。

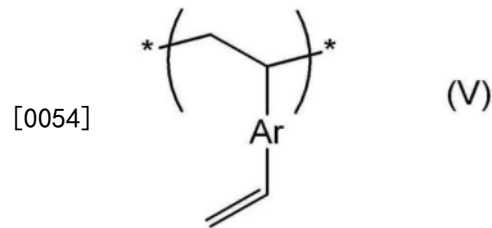
[0049] <15>根据<1>~<14>中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂固体成分100质量份,还包含0.5~30质量份的具有烯属不饱和基团的单体或低聚物。

[0050] <16>根据<1>~<15>中任一项所述的树脂组合物,其中,相对于树脂固体成分100质量份,前述树脂组合物中的前述热塑性弹性体(A)与前述热塑性弹性体(B)的含量的合计为1~40质量份,

[0051] 前述树脂组合物中的前述热塑性弹性体(A)与前述热塑性弹性体(B)的质量比率为1:1~10,

[0052] 前述相容的热固性树脂(C)为包含芳香环及乙烯基的热固性树脂,

[0053] 前述相容的热固性树脂(C)包含选自由具有式(V)所示的构成单元的聚合物及末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物组成的组中的一种以上,



[0055] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团,*表示键合位置。)

[0056] 相对于树脂固体成分100质量份,前述相容的热固性树脂(C)的含量为10~90质量份,

[0057] 前述树脂组合物还包含选自由氰酸酯化合物、马来酰亚胺化合物及环氧化合物组成的组中一种以上的其他树脂(D),

[0058] 前述马来酰亚胺化合物包含选自由式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物及式(M5)所示的化合物组成的组中的一种以上,

[0059] 前述树脂组合物还包含阻燃剂(E),

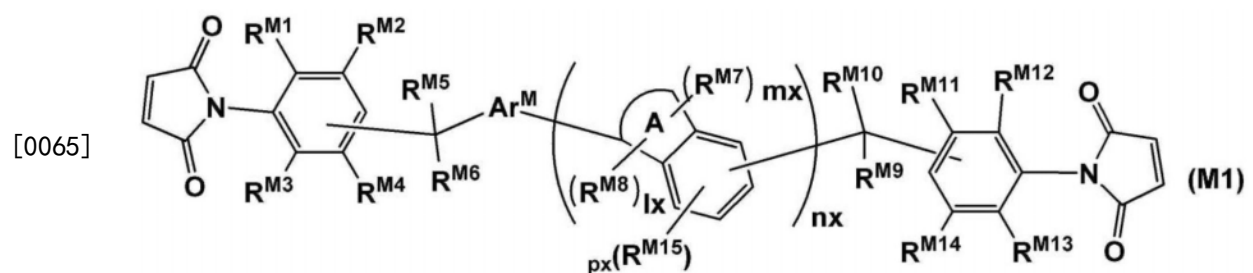
[0060] 前述阻燃剂(E)包含磷系阻燃剂,

[0061] 前述树脂组合物还包含填充材料(F),

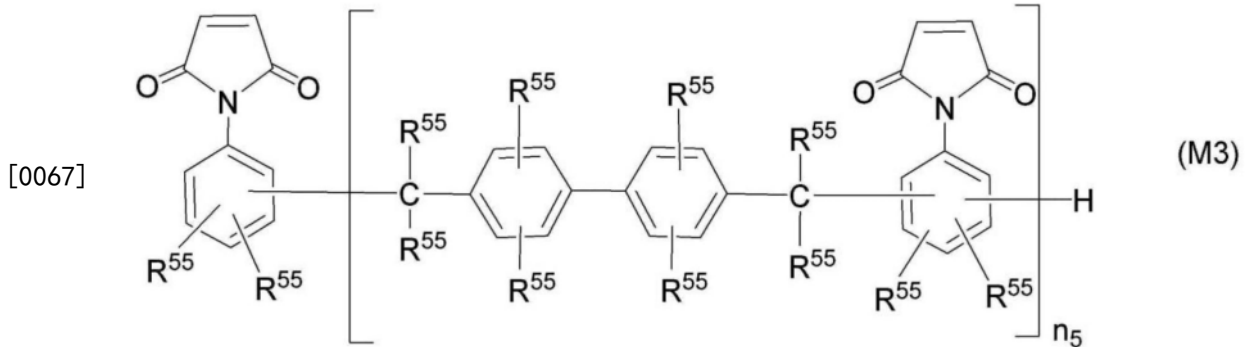
[0062] 前述填充材料(F)包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶及钛酸钙组成的组中的一种以上,

[0063] 相对于树脂固体成分100质量份,前述填充材料(F)的含量为10~300质量份,

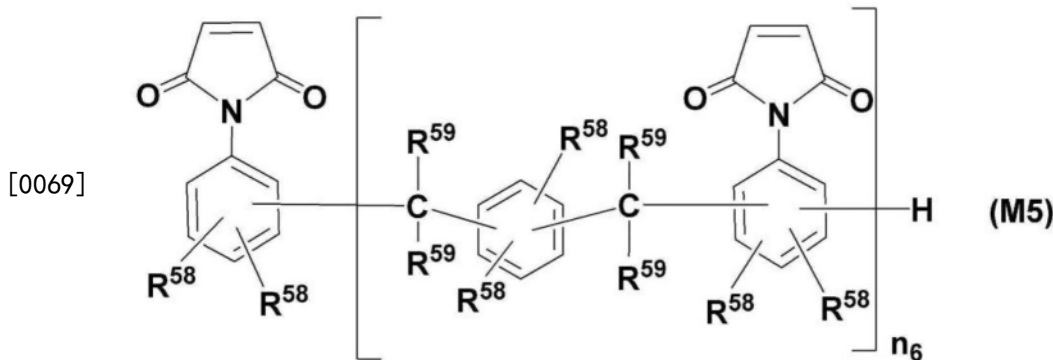
[0064] 相对于树脂固体成分100质量份,前述树脂组合物还包含0.5~30质量份的具有烯属不饱和基团的单体或低聚物。



[0066] (式(M1)中, R^{M1} 、 R^{M2} 、 R^{M3} 及 R^{M4} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基。 Ar^M 表示2价的芳香族基团。A为4~6元环的脂环基。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基。 mx 为1或2, lx 为0或1。 R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基。 px 表示0~3的整数。 nx 表示1~20的整数。)



[0068] (式(M3)中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)



[0070] (式(M5)中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。)

[0071] <17>一种预浸料,其由基材与<1>~<16>中任一项所述的树脂组合物形成。

[0072] <18>一种覆金属箔层叠板,其包含:由<17>所述的预浸料形成的至少一层;和配置在由前述预浸料形成的层的单面或两面的金属箔。

[0073] <19>一种树脂复合片,其包含:支撑体;和配置在前述支撑体的表面的由<1>~<16>中任一项所述的树脂组合物形成的层。

[0074] <20>一种印刷电路板,其包含绝缘层和配置在前述绝缘层的表面的导体层,前述绝缘层包含由<1>~<16>中任一项所述的树脂组合物形成的层及由<17>所述的预浸料形成的层中的至少一者。

[0075] <21>一种半导体装置,其包含<20>所述的印刷电路板。

[0076] 发明的效果

[0077] 根据本发明,可提供维持优良的低介质损耗角正切且吸湿耐热性优良的新型树脂组合物、以及预浸料、覆金属箔层叠板、树脂复合片、印刷电路板及半导体装置。

具体实施方式

[0078] 以下,针对用于实施本发明的方式(以下简称为“本实施方式”)详细地说明。以下的本实施方式为用于说明本发明的例示,本发明不仅仅限于本实施方式。

[0079] 需要说明的是,本说明书中的“~”意为包含其前后记载的数值作为下限值及上限值而使用。

[0080] 只要没有特别说明,本说明书中各种物性值及特性值指在23℃时的值。

[0081] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未记载取代及未取代的标记包括不具有取代基的基团(原子团)与具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未取代的烷基),也包括具有取代基的烷基(取代烷基)。本说明书中,未记载取代及未取代的标记优选未取代者。

[0082] 本说明书中,相对介电常数表示物质的介电常数相对于真空的介电常数的比。此外,本说明书中,有时将相对介电常数简称为“介电常数”。

[0083] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸这两者或其中任一者。

[0084] 本说明书中所示的规格由于年度而测定方法等不同时,除特别记载以外,其为基于2021年1月1日时的规格。

[0085] 本说明书中,树脂固体成分是指除填充材料及溶剂以外的成分,其包含热塑性弹性体(A)、热塑性弹性体(B)以及与热塑性弹性体(A)和热塑性弹性体(B)两者相容的热固性树脂(C)、以及根据需要配混的其他树脂(D)、硅烷偶联剂及其他树脂添加剂成分(阻燃剂等添加剂等)。

[0086] 本实施方式的树脂组合物的特征在于,其包含热塑性弹性体(A)、热塑性弹性体(B)及与前述热塑性弹性体(A)和前述热塑性弹性体(B)两者相容的热固性树脂(C),前述热塑性弹性体(A)是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中前述热塑性弹性体的共轭二烯键全部被氢化而成的热塑性弹性体,前述热塑性弹性体(B)是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中前述热塑性弹性体的共轭二烯键的一部分被氢化而成的热塑性弹性体,和/或全部为不饱和键的热塑性弹性体。通过设为这样的构成,可获得维持优良的低介质损耗角正切且吸湿耐热性优良的树脂组合物。

[0087] 此外,本实施方式中,推测通过配混热塑性弹性体,可赋予树脂组合物柔软性,并有效地抑制获得的固化物的裂纹的产生。此外,推测通过配混热塑性弹性体,可有效地抑制固化物的热膨胀。尤其,推测通过使用热塑性弹性体(A),可获得介电特性优良的树脂组合物。推测这是通过共轭二烯键被氢化,弹性体的极性下降的作用所引起的。此外,推测由于热塑性弹性体(B)是数均分子量至50,000以上且极性高的树脂,因此与树脂成分(热塑性弹性体(A)及与前述(A)和(B)相容的热固性树脂(C))的相容性优良,树脂组合物的吸湿耐热性得到改善。

[0088] <热塑性弹性体(A)>

[0089] 本实施方式的树脂组合物包含热塑性弹性体(A)。热塑性弹性体(A)是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中前述热塑性弹性体的共轭二烯键全部被氢化而成的热塑性弹性体(本说明书中,有时称为“氢化苯乙烯系热塑性弹性体”)。通过包含热塑性弹性体(A),可达成低介质损耗角正切性、耐裂纹性、

低热膨胀性优良的效果。

[0090] 本实施方式中的热塑性弹性体(A)包含苯乙烯单体单元。通过包含苯乙烯单体单元,有与热固性树脂(C)的相容性优良的倾向。作为苯乙烯单体,可例示苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二烯基苯(乙烯基苯乙烯)、N,N-二甲基-对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯等,这些之中,从获得性及生产率的观点出发,优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯。这些之中,特别优选为苯乙烯。

[0091] 苯乙烯单体单元的含量优选为全部单体单元的10~50质量%的范围,更优选为13~45质量%的范围,进一步优选为15~40质量%的范围。如果苯乙烯单体单元的含量为50质量%以下,则与基材等的密合性、粘合性变得更为良好。此外,如果为10质量%以上,则可抑制粘合亢进、不易产生残胶、停止痕(stop mark),有粘合面之间的易剥离性变得良好的倾向,因此是优选的。

[0092] 热塑性弹性体(A)可以仅包含1种苯乙烯单体单元,也可以包含2种以上。当包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0093] 本实施方式的热塑性弹性体(A)中的苯乙烯单体单元的含量的测定方法可参考国际公开第2017/126469号的记载,其内容被引用在本说明书中。针对后述的共轭二烯单体单元等也同样。

[0094] 本实施方式中的热塑性弹性体(A)包含共轭二烯单体单元。通过包含共轭二烯单体单元,有低介质损耗角正切性、耐裂纹性、低热膨胀性优良的倾向。作为共轭二烯单体,只要为具有一对共轭双键的二烯烃,则没有特别的限定。共轭二烯单体例如可以列举1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯及金合欢烯,优选为1,3-丁二烯及异戊二烯,更优选为1,3-丁二烯。

[0095] 热塑性弹性体(A)可以仅包含1种共轭二烯单体单元,也可以包含2种以上。

[0096] 本实施方式中使用的热塑性弹性体(A)中,苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率优选为苯乙烯单体单元/共轭二烯单体单元=5/95~40/60的范围,更优选为7/93~37/63的范围,进一步优选为10/90~35/65的范围。如果前述苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率为5/95~40/60的范围,则能抑制粘合亢进且维持高粘合力,且粘合面之间的易剥离性变得良好。

[0097] 本实施方式中使用的热塑性弹性体(A)中热塑性弹性体的共轭二烯键的全部被氢化。此处,全部被氢化意为实质上基于热塑性弹性体(A)中的共轭二烯单体单元的双键被氢化,意为除加氢率(氢化率)为100%者以外,也包括加氢率(氢化率)为80%以上者。本实施方式中使用的热塑性弹性体(A)的氢化率优选为85%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。

[0098] 对于本实施方式中使用的热塑性弹性体(A),除苯乙烯单体单元及共轭二烯单体单元以外,还可以包含其他单体单元,也可以不包含其他单体单元。作为其他单体单元,可例示源自除苯乙烯单体以外的芳香族乙烯基化合物的单体单元等。

[0099] 本实施方式中使用的热塑性弹性体(A)中苯乙烯单体单元及共轭二烯单体单元的合计量优选为全部单体单元的90质量%以上,更优选为95质量%以上,进一步优选为97质量%以上。

[0100] 如上所述,热塑性弹性体(A)可以分别仅包含1种苯乙烯单体单元及1种共轭二烯

单体单元,也可以分别包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0101] 本实施方式中使用的热塑性弹性体(A)的数均分子量为50,000以上。通过设为50,000以上,有耐裂纹性优良的倾向。前述数均分子量优选为60,000以上,更优选为70,000以上,进一步优选为80,000以上,更加优选为90,000以上,再更加优选为100,000以上,进一步更加优选为150,000以上。前述热塑性弹性体(A)的数均分子量的上限优选为400,000以下,更优选为350,000以下,进一步优选为300,000以下。通过设为前述上限值以下,有进一步改善与热塑性弹性体(B)及热固性树脂(C)的相容性的倾向。

[0102] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的热塑性弹性体(A)时,它们的混合物的数均分子量优选满足上述范围。

[0103] 本实施方式中使用的热塑性弹性体(A)可以为嵌段聚合物,也可以为无规聚合物。

[0104] 作为本实施方式中使用的热塑性弹性体(A)的组成,可例示SEBS(苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物)、SEPS(苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯共聚物)等。

[0105] 作为本实施方式中使用的热塑性弹性体(A)的市售品,可例示可乐丽株式会社制的SEPTON(注册商标)2104、旭化成株式会社制的S.O.E.(注册商标)S1606、S1613、S1605、JSR株式会社制的DYNARON(注册商标)9901P等。

[0106] 相对于树脂固体成分100质量份,本实施方式的树脂组合物中的热塑性弹性体(A)的含量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,更加优选为3质量份以上,再更加优选为4质量份以上。通过设为前述下限值以上,有进一步改善低介质损耗角正切性、耐裂纹性、低热膨胀性的倾向。此外,相对于树脂固体成分100质量份,前述热塑性弹性体(A)的含量的上限值优选为20质量份以下,更优选为18质量份以下,进一步优选为15质量份以下,更加优选为12质量份以下,再更加优选为10质量份以下。通过设为前述上限值以下,有进一步改善吸湿耐热性的倾向。

[0107] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种热塑性弹性体(A),也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0108] <热塑性弹性体(B)>

[0109] 本实施方式的树脂组合物包含热塑性弹性体(B)。热塑性弹性体(B)是在包含苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元、且数均分子量为50,000以上的热塑性弹性体中前述热塑性弹性体的共轭二烯键的一部分被氢化而成的热塑性弹性体,和/或全部为饱和键的热塑性弹性体。通过包含热塑性弹性体(B),与热塑性弹性体(A)的相容性提高,且吸湿耐热性优良。

[0110] 本实施方式中的热塑性弹性体(B)包含苯乙烯单体单元。通过包含苯乙烯单体单元,有与热固性树脂(C)的相容性优良的倾向。作为苯乙烯单体,可例示苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯(乙烯基苯乙烯)、N,N-二甲基-对氨基乙基苯乙烯、N,N-二乙基-对氨基乙基苯乙烯等,这些之中,从获得性及生产率的观点出发,优选为苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯。这些之中特别优选为苯乙烯。

[0111] 苯乙烯单体单元的含量优选为全部单体单元的10~50质量%的范围,更优选为13~45质量%的范围,进一步优选为15~40质量%的范围。如果苯乙烯单体单元的含量为50质量%以下,则与基材等的密合性、粘合性变得更为良好。此外,如果为10质量%以上,则可抑制粘合亢进,不易产生残胶、停止痕,有粘合面之间的易剥离性变得良好的倾向,因此是

优选的。

[0112] 热塑性弹性体 (B) 可以仅包含1种的苯乙烯单体单元,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0113] 本实施方式的热塑性弹性体 (B) 中的苯乙烯单体单元的含量的测定方法可参考国际公开第2017/126469号的记载,其内容被引用在本说明书中。针对后述的共轭二烯单体单元等也同样。

[0114] 本实施方式中的热塑性弹性体 (B) 包含共轭二烯单体单元。通过包含共轭二烯单体单元,有低介质损耗角正切性、耐裂纹性、低热膨胀性优良的倾向。作为共轭二烯单体,只要为具有一对共轭双键的二烯烃,则没有特别的限定。共轭二烯单体例如可以列举1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯及金合欢烯,优选为1,3-丁二烯及异戊二烯,更优选为1,3-丁二烯。

[0115] 热塑性弹性体 (B) 可以仅包含1种共轭二烯单体单元,也可以包含2种以上。

[0116] 本实施方式中使用的热塑性弹性体 (B) 中,苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率优选为苯乙烯单体单元/共轭二烯单体单元=5/95~40/60的范围,更优选为7/93~37/63的范围,进一步优选为10/90~35/65的范围。如果前述苯乙烯单体单元与共轭二烯单体单元的质量比率为5/95~40/60的范围,则能抑制粘合亢进且维持高粘合力,且粘合面之间的易剥离性变良好。

[0117] 本实施方式中使用的热塑性弹性体 (B) 的热塑性弹性体的共轭二烯键未被氢化,或仅有一部分被氢化。此处,仅有一部分被氢化意为基于热塑性弹性体 (B) 中的共轭二烯单体单元的双键的一部分被氢化,指加氢率(氢化率)不足80%。本实施方式中使用的热塑性弹性体 (B) 的氢化率更优选为60%以下,进一步优选为40%以下,更加进一步优选为20%以下,再更加优选为10%以下,更进一步更加优选为5%以下。

[0118] 本实施方式中使用的热塑性弹性体 (B) 除苯乙烯单体单元及共轭二烯单体单元以外,还可以包含其他单体单元,也可以不包含其他单体单元。作为其他单体单元,可例示源自除苯乙烯单体以外的芳香族乙烯基化合物的单体单元等。

[0119] 本实施方式中使用的热塑性弹性体 (B) 中的苯乙烯单体单元及共轭二烯单体单元的合计量优选为全部单体单元的90质量%以上,更优选为95质量%以上,进一步优选为97质量%以上,更加优选为99质量%以上。

[0120] 如上所述,热塑性弹性体 (B) 可以分别仅包含1种苯乙烯单体单元及1种共轭二烯单体单元,也可以分别包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0121] 本实施方式中使用的热塑性弹性体 (B) 的数均分子量为50,000以上。通过设为50,000以上,有耐裂纹性、与热塑性弹性体 (A) 的相容性更优良的倾向。前述数均分子量优选为60,000以上,更优选为70,000以上,进一步优选为80,000以上,更加优选为100,000以上,再更加优选为120,000以上,进一步更加优选为150,000以上。前述热塑性弹性体 (B) 的数均分子量的上限值优选为400,000以下,更优选为350,000以下,进一步优选为300,000以下。通过设为前述上限值以下,有进一步改善与热固性树脂 (C) 的相容性的倾向。

[0122] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的热塑性弹性体 (B) 时,它们的混合物的数均分子量优选满足上述范围。

[0123] 本实施方式中使用的热塑性弹性体 (B) 可以为嵌段聚合物,也可以为无规聚合物。

[0124] 作为本实施方式中使用的热塑性弹性体(B)的组成,可例示SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物)等。

[0125] 作为本实施方式中使用的热塑性弹性体(B)的市售品,可例示JSR株式会社制的TR2250、旭化成株式会社制的S.O.E.(注册商标)S1609等。

[0126] 相对于树脂固体成分100质量份,本实施方式的树脂组合物中的热塑性弹性体(B)的含量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,更加优选为3质量份以上,再更加优选为4质量份以上。通过设为前述下限值以上,有进一步改善低介质损耗角正切性、耐裂纹性、低热膨胀性的倾向。此外,相对于树脂固体成分100质量份,前述热塑性弹性体(B)的含量的上限值优选为20质量份以下,更优选为18质量份以下,进一步优选为15质量份以下,更加优选为12质量份以下,再更加优选为10质量份以下。通过设为前述上限值以下,有进一步改善吸湿耐热性的倾向。

[0127] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种热塑性弹性体(B),也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0128] 本实施方式的树脂组合物中,热塑性弹性体(A)与热塑性弹性体(B)的质量比率优选为1:1~10。相对于热塑性弹性体(A)1质量份,通过将热塑性弹性体(B)设为1质量份以上,有进一步改善吸湿耐热性的倾向。此外,相对于热塑性弹性体(A)1质量份,通过将热塑性弹性体(B)设为10质量份以下,有进一步改善低介质损耗角正切性、耐裂纹性的倾向。热塑性弹性体(A)与热塑性弹性体(B)的质量比率更优选为1:1~9,进一步优选为1:1~8,更加优选为1:1~7,再更加优选为1:1~5。

[0129] 相对于树脂固体成分100质量份,本实施方式的树脂组合物中的热塑性弹性体(A)与热塑性弹性体(B)的含量的合计优选为1~40质量份。通过设为前述下限值以上,有进一步改善低介质损耗角正切性、耐裂纹性、低热膨胀性的倾向。此外,通过设为前述上限值以下,有进一步改善吸湿耐热性的倾向。

[0130] 相对于树脂固体成分100质量份,前述合计量更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,更加优选为7质量份以上,再更加优选为10质量份以上。此外,相对于树脂固体成分100质量份,前述合计量更优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下,更加优选为25质量份以下,再更加优选为20质量份以下。

[0131] <相容的热固性树脂(C)>

[0132] 本实施方式的树脂组合物包含与热塑性弹性体(A)和热塑性弹性体(B)两者相容的热固性树脂(C)。通过包含相容的热固性树脂(C)(以下,本说明书中也称为“相容的热固性树脂(C)”、“热固性树脂(C)”),可达成改善低介电特性及吸湿耐热性的效果。

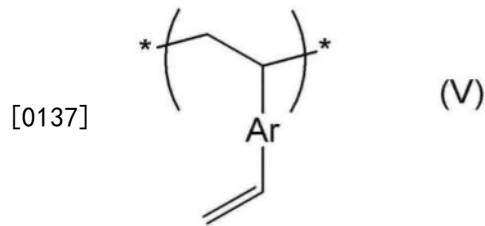
[0133] 此处,相容是指将热塑性弹性体(A)及热塑性弹性体(B)与热固性树脂(C)充分地混合并静置后不产生明显的分离,通常能通过目视来观察。

[0134] 前述相容的热固性树脂(C)优选为包含芳香环及乙烯基的热固性树脂。通过使用这样的树脂,有与热塑性弹性体(A)和热塑性弹性体(B)所含的苯乙烯单体单元容易亲和、进一步改善相容性的倾向。

[0135] 对于前述相容的热固性树脂(C)的分子量,就数均分子量 M_n 来看,优选为300以上,更优选为500以上,进一步优选为1,000以上,更加优选为1,500以上。作为上限值,优选为130,000以下,更优选为120,000以下,进一步优选为110,000以下,进一步优选为100,000以

下。包含2种以上的热固性树脂(C)时,混合物的数均分子量优选为前述范围。

[0136] 本实施方式中,前述相容的热固性树脂(C)优选包含选自具有式(V)所示的构成单元的聚合物及末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物组成的组中的一种以上。如果使用这样的树脂,则会更有效地发挥本发明的效果。



[0138] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。*表示键合位置。)

[0139] 此外,前述相容的热固性树脂(C)也可以包含源自马来酸酐的构成单元。这样的树脂的详细内容可参考国际公开第2017/209108号的记载,其内容被引用在本说明书中。

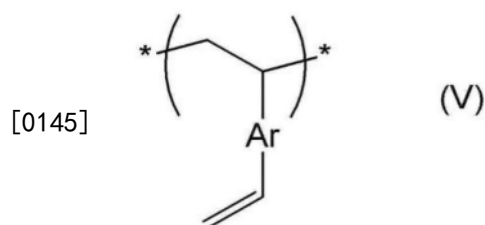
[0140] 另外,前述相容的热固性树脂(C)也可以包含源自具有酸基及酸酐基的化合物的构成单元。

[0141] 对于本实施方式的树脂组合物,在将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,前述相容的热固性树脂(C)的含量优选为10~90质量份。在将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,前述相容的热固性树脂(C)的含量的下限值优选为15质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为25质量份以上。通过使前述相容的热固性树脂(C)的含量为上述下限值以上,可有效地达成低介电特性,尤其可有效地达成低介质损耗角正切。另一方面,在将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,前述相容的热固性树脂(C)的含量的上限值优选为80质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,更加优选为40质量份以下。通过设为前述上限值以下,可有效地提高获得的固化物的金属箔剥离强度。

[0142] 在树脂组合物中,前述相容的热固性树脂(C)可以仅包含1种,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0143] <<具有式(V)所示的构成单元的聚合物>>

[0144] 本实施方式的树脂组合物优选包含具有式(V)所示的构成单元的聚合物。通过包含具有式(V)所示的构成单元的聚合物,可获得低介电特性(低介电常数、低介质损耗角正切)更为优良的树脂组合物。



[0146] (式(V)中,Ar表示芳香族烃连接基团。*表示键合位置。)

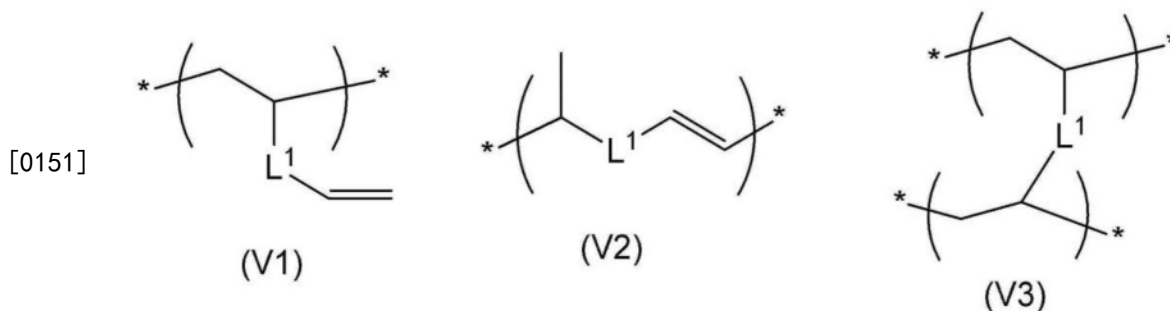
[0147] 芳香族烃连接基团可以为仅由任选具有取代基的芳香族烃构成的基团,也可以为由任选具有取代基的芳香族烃与其他连接基团的组合构成的基团,优选为仅由任选具有取代基的芳香族烃构成的基团。需要说明的是,作为芳香族烃所任选具有的取代基,可以列举取代基Z(例如碳数1~6的烷基、碳数2~6的烯基、碳数2~6的炔基、碳数1~6的烷氧基、羟

基、氨基、羧基、卤素原子等)。此外,上述芳香族烃优选为不具有取代基者。

[0148] 芳香族烃连接基团通常为2价的连接基团。

[0149] 具体而言,芳香族烃连接基团优选为任选具有取代基的亚苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、联苯二基、茚二基,其中优选为任选具有取代基的亚苯基。取代基为上述取代基Z例示的基团,但上述亚苯基等基团优选为不具有取代基者。

[0150] 式(V)所示的构成单元更优选包含下述式(V1)所示的构成单元、下述式(V2)所示的构成单元及下述式(V3)所示的构成单元中的至少一种。需要说明的是,下述式中的*表示键合位置。此外,以下有时将式(V1)~(V3)所示的构成单元一并称为“构成单元(a)”。



[0152] 式(V1)~(V3)中, L^1 为芳香族烃连接基团(优选为碳数6~22,更优选为6~18,进一步优选为6~10)。具体而言,可列举任选具有取代基的亚苯基、萘二基、蒽二基、菲二基、联苯二基、茚二基,其中优选为任选具有取代基的亚苯基。取代基为上述取代基Z例示的基团,但上述亚苯基等基团优选为不具有取代基者。

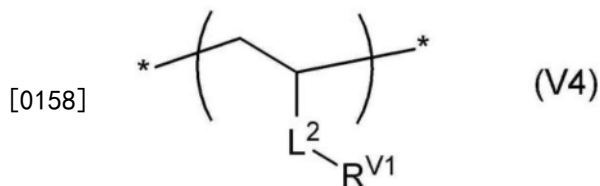
[0153] 作为形成构成单元(a)的化合物,优选为二乙烯基芳香族化合物,例如可以列举二乙烯基苯、双(1-甲基乙烯基)苯、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、二乙烯基联苯、二乙烯基菲等。其中特别优选为二乙烯基苯。这些二乙烯基芳香族化合物可以使用1种,也可以根据需要使用2种以上。

[0154] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物,如上所述,可以为构成单元(a)的均聚物,也可以为与源自其他单体的构成单元的共聚物。

[0155] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物为共聚物时,其共聚比优选为构成单元(a)为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为15摩尔%以上。作为上限值,优选为90摩尔%以下,更优选为85摩尔%以下,进一步优选为80摩尔%以下,更加优选为70摩尔%以下,再更加优选为60摩尔%以下,进一步更加优选为50摩尔%以下,更进一步更加优选为40摩尔%以下,特别优选为30摩尔%以下,也可以为25摩尔%以下。

[0156] 作为源自其他单体的构成单元,可例示源自具有1个乙烯基的芳香族化合物(单乙烯基芳香族化合物)的构成单元(b)。

[0157] 源自单乙烯基芳香族化合物的构成单元(b)优选为下述式(V4)所示的构成单元。



[0159] 式(V4)中, L^2 为芳香族烃连接基团,作为优选的具体例,可以列举上述 L^1 的例子。

[0160] R^{V1} 为氢原子或碳数1~12的烃基(优选为烷基)。 R^{V1} 为烃基时,其碳数优选为1~6,

更优选为1~3。 R^{V1} 及 L^2 也可以具有上述的取代基Z。

[0161] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物为包含源自单乙烯基芳香族化合物的构成单元(b)的共聚物时,作为单乙烯基芳香族化合物的例子,可以列举苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基联苯等乙烯基芳香族化合物;邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、邻,对-二甲基苯乙烯、邻乙基乙烯基苯、间乙基乙烯基苯、对乙基乙烯基苯、甲基乙烯基联苯、乙基乙烯基联苯等核烷基取代乙烯基芳香族化合物等。此处例示的单乙烯基芳香族化合物也可以适当地具有上述的取代基Z。此外,这些单乙烯基芳香族化合物可以使用1种也可以使用2种以上。

[0162] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物为包含构成单元(b)的共聚物时,构成单元(b)的共聚比优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上,还可以为20摩尔%以上、30摩尔%以上、40摩尔%以上、50摩尔%以上、60摩尔%以上、70摩尔%以上、75摩尔%以上。作为上限值,优选为98摩尔%以下,更优选为90摩尔%以下,进一步优选为85摩尔%以下。

[0163] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物也可以具有除构成单元(a)及构成单元(b)以外的其他构成单元。作为其他构成单元,例如可以列举源自环烯烃化合物的构成单元(c)等。作为环烯烃化合物,可以列举环结构内具有双键的烃类。具体而言,除环丁烯、环戊烯、环己烯、环辛烯等单环的环状烯烃以外,还可以列举降冰片烯、二环戊二烯等具有降冰片烯环结构的化合物、茛、茛等芳香族环稠合的环烯烃化合物等。作为降冰片烯化合物的例子,可以列举日本特开2018-39995号公报的段落0037~0043中的记载,其内容被引用在本说明书中。此外,此处例示的环烯烃化合物还可以具有上述取代基Z。

[0164] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物为包含构成单元(c)的共聚物时,构成单元(c)的共聚比优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。作为上限值,优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下,可以为50摩尔%以下,也可以为30摩尔%以下。

[0165] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物中还可以组入源自不同的聚合性化合物(以下也称为其他聚合性化合物)的构成单元(d)。作为其他聚合性化合物(单体),例如可以列举包含3个乙烯基的化合物。具体而言,可以列举1,3,5-三乙烯基苯、1,3,5-三乙烯基萘、1,2,4-三乙烯基环己烷。或者,可以列举乙二醇二丙烯酸酯、丁二烯等。源自其他聚合性化合物的构成单元(d)的共聚比优选为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下。

[0166] 作为具有式(V)所示的构成单元的聚合物的一实施方式,可例示构成单元(a)为必须且包含构成单元(b)~(d)中至少1种的聚合物。另外,可例示构成单元(a)~(d)的合计占全部构成单元的95摩尔%以上,进一步为98摩尔%以上的方式。

[0167] 作为具有式(V)所示的构成单元的聚合物的另一实施方式,优选为构成单元(a)为必须且在除末端以外的全部构成单元之中,包含芳香族环的构成单元为90摩尔%以上者,更优选为95摩尔%以上者,也可以为100摩尔%者。

[0168] 需要说明的是,在计算相对于全部构成单元的摩尔%时,1个构成单元定义为源自具有式(V)所示的构成单元的聚合物的制造中使用的单体(例如二乙烯基芳香族化合物、单乙烯基芳香族化合物等)1分子者。

[0169] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物的制造方法没有特别限定,可以为通常方法,

例如可以列举在路易斯酸催化剂的存在下使包含二乙烯基芳香族化合物的原料(根据需要,使单乙烯基芳香族化合物、环烯烃化合物等共存)聚合。作为路易斯酸催化剂,可使用三氟化硼等金属氟化物或其络合物。

[0170] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物的链末端的结构没有特别限定,但针对源自上述二乙烯基芳香族化合物的基团而言,可以列举采用下述式(E1)的结构。需要说明的是,式(E1)中的 L^1 与上式(V1)中规定者相同。*表示键合位置。

[0171] $*-CH=CH-L^1-CH=CH_2$ (E1)

[0172] 源自单乙烯基芳香族化合物的基团成为链末端时,可以列举采用下述式(E2)的结构。式中的 L^2 及 R^{V1} 分别与前述式(V4)中定义者为相同含义。*表示键合位置。

[0173] $*-CH=CH-L^2-R^{V1}$ (E2)

[0174] 对于具有式(V)所示的构成单元的聚合物的分子量,就数均分子量 M_n 来看,优选为300以上,更优选为500以上,进一步优选为1,000以上,更加优选为1,500以上。作为数均分子量 M_n 的上限,优选为130,000以下,更优选为120,000以下,进一步优选为110,000以下,进一步优选为100,000以下。

[0175] 对于具有式(V)所示的构成单元的聚合物的分子量,就重均分子量 M_w 来看,优选为1,000以上,更优选为2,000以上,进一步优选为3,000以上。通过设为前述下限值以上,能在树脂组合物的固化物中有效地发挥具有式(V)所示的构成单元的聚合物所具有的优良的低介电特性,尤其是 D_f 、吸湿后的介电特性。作为重均分子量 M_w 的上限,优选为160,000以下,更优选为150,000以下,进一步优选为140,000以下,更加优选为130,000以下。通过设为前述上限值以下,在将预浸料或树脂片层叠于电路形成基板时,有不易产生嵌入不良的倾向。

[0176] 以重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 的比表示的单分散度(M_w/M_n)优选为100以下,更优选为50以下,进一步优选为20以下。作为单分散度的下限值,为1.1以上较实际,为10以上也可以满足要求性能。

[0177] 上述 M_w 及 M_n 根据后述实施例的记载进行测定。

[0178] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的具有式(V)所示的构成单元的聚合物时,混合物的 M_w 、 M_n 及 M_w/M_n 优选满足上述范围。

[0179] 具有式(V)所示的构成单元的聚合物的乙烯基的当量优选为200g/eq.以上,更优选为230g/eq.以上,进一步优选为250g/eq.以上。此外,前述乙烯基的当量优选为1200g/eq.以下,更优选为1000g/eq.以下,进一步也可以为800g/eq.以下、600g/eq.以下、400g/eq.以下、300g/eq.以下。通过设为前述下限值以上,有改善树脂组合物的贮存稳定性,改善树脂组合物的流动性的倾向。因此,有改善成型性、预浸料等形成时不易产生空隙,可获得可靠性更高的印刷电路板的倾向。另一方面,通过设为上述上限值以下,有改善获得的固化物的吸湿耐热性的倾向。

[0180] 此外,本实施方式中使用的具有式(V)所示的构成单元的聚合物,其固化物的介电特性优良是优选的。例如,对于本实施方式中使用的具有式(V)所示的构成单元的聚合物的固化物,根据空腔谐振器微扰法测得的10GHz下的相对介电常数(D_k)优选为2.80以下,更优选为2.60以下,进一步优选为2.50以下,更加优选为2.40以下。此外,前述相对介电常数的下限值例如为1.80以上较实际。此外,对于本实施方式中使用的具有式(V)所示的构成单元的聚合物的固化物,根据空腔谐振器微扰法测得的10GHz下的介质损耗角正切(D_f)优选为

0.0030以下,更优选为0.0020以下,进一步优选为0.0010以下。此外,前述介质损耗角正切的下限值例如为0.0001以上较实际。

[0181] 介质损耗角正切(Df)根据后述实施例中进行记载的方法进行测定。相对介电常数(Dk)也根据实施例的Df的测定方法进行测定。

[0182] 关于本说明书中的具有式(V)所示的构成单元的聚合物,可参考国际公开第2017/115813号的段落0029~0058中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2018-039995号公报的段落0013~0058中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2018-168347号公报的段落0008~0043中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2006-070136号公报的段落0014~0042中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2006-089683号公报的段落0014~0061中记载的化合物及其合成反应条件等、日本特开2008-248001号公报的段落0008~0036中记载的化合物及其合成反应条件等,这些内容被引用在本说明书中。

[0183] 在本实施方式的树脂组合物包含具有式(V)所示的构成单元的聚合物的情况下,将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,具有式(V)所示的构成单元的聚合物的含量优选为5~50质量份。将树脂组合物中的树脂固体成分为100质量份时,具有式(V)所示的构成单元的聚合物的含量的下限值优选为10质量份以上,更优选为15质量份以上,可以为20质量份以上,也可以为25质量份以上。通过使具有式(V)所示的构成单元的聚合物的含量为上述下限值以上,可有效地达成低介电特性,尤其是有效地达成低介质损耗角正切。另一方面,将树脂组合物中的树脂固体成分设为100质量份时,具有式(V)所示的构成单元的聚合物的含量的上限值优选为45质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下。此外,通过设为前述上限值以下,可有效地提高获得的固化物的金属箔剥离强度。

[0184] 在树脂组合物中,具有式(V)所示的构成单元的聚合物可以仅包含1种,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

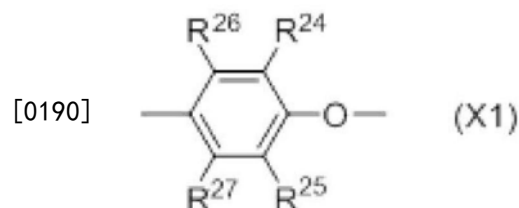
[0185] <<末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物>>

[0186] 本实施方式的树脂组合物也可以包含末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物。

[0187] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物优选为末端具有选自由(甲基)丙烯酸基、马来酰亚胺基、乙烯基苄基组成的组中的基团的聚苯醚化合物。此外,末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物优选为末端具有2个以上碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物。通过使用这些聚苯醚化合物,有能更有效地使印刷电路板的低介电特性提高的倾向。

[0188] 以下,详细地说明这些。

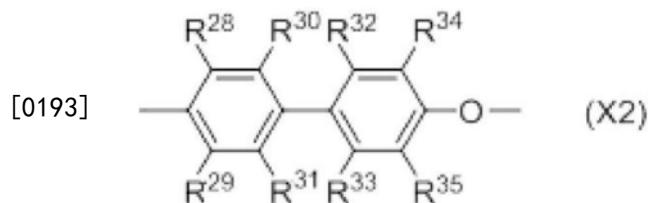
[0189] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物可例示具有下述式(X1)所示的亚苯基醚骨架的化合物。



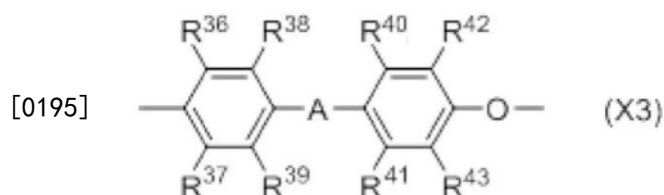
[0191] (式(X1)中,R²⁴、R²⁵、R²⁶及R²⁷可以相同也可以不相同,表示碳数6以下的烷基、芳基、

卤素原子或氢原子。)

[0192] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物还可以包含式 (X2) 所示的重复单元和/或式 (X3) 所示的重复单元。



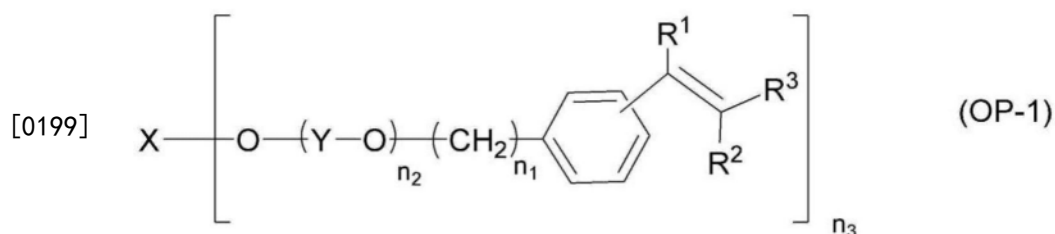
[0194] (式 (X2) 中, R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{34} 及 R^{35} 可以相同也可以不同, 表示碳数6以下的烷基或苯基。 R^{31} 、 R^{32} 及 R^{33} 可以相同也可以不同, 为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。)



[0196] (式 (X3) 中, R^{36} 、 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 及 R^{43} 可以相同也可以不同, 为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。-A- 为碳数20以下的直链、支链或环状的2价的烃基。)

[0197] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物优选为以烯属不饱和基团对末端的一部分或全部进行官能团化而得的改性聚苯醚化合物 (以下有时称为“改性聚苯醚化合物 (g)”), 更优选为末端具有2个以上选自自由 (甲基) 丙烯酸基、马来酰亚胺基、乙烯基苄基组成的组中的基团的改性聚苯醚化合物。通过采用这样的改性聚苯醚化合物 (g), 树脂组合物的固化物的介质损耗角正切 (Df) 可变得更小。这些可以使用1种或组合2种以上使用。

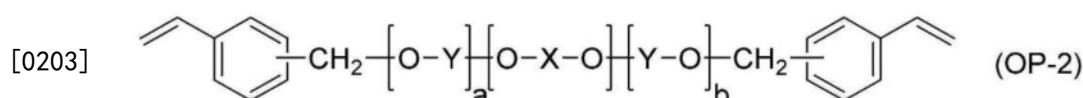
[0198] 作为改性聚苯醚化合物 (g), 可以列举式 (OP-1) 所示的化合物。



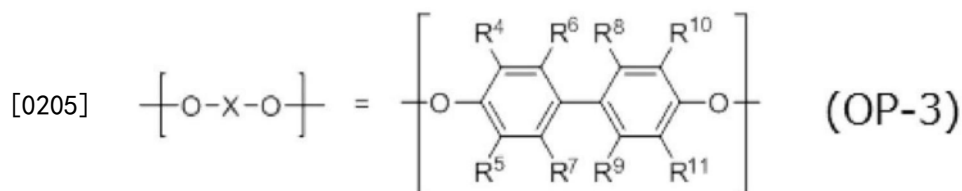
[0200] (式 (OP-1) 中, X 表示芳香族基团, $-(Y-O)_{n_2}-$ 表示聚苯醚结构, R^1 、 R^2 及 R^3 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基或炔基, n_1 表示1~6的整数, n_2 表示1~100的整数, n_3 表示1~4的整数。)

[0201] n_2 和/或 n_3 为2以上的整数时, n_2 个构成单元 (Y-O) 和/或 n_3 个构成单元分别可以相同也可以不同。 n_3 优选为2以上, 更优选为2。

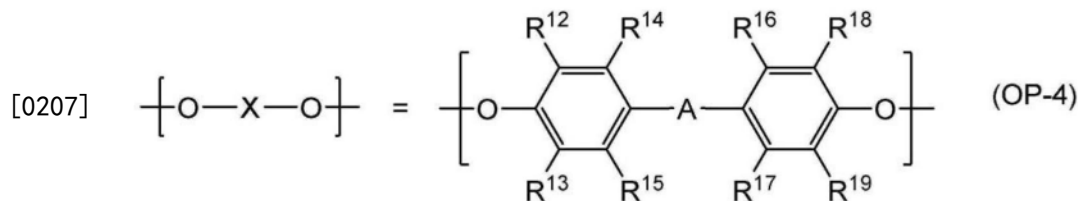
[0202] 本实施方式中的改性聚苯醚化合物 (g) 优选为式 (OP-2) 所示的化合物。



[0204] 此处, $-(O-X-O)-$ 优选为式 (OP-3) 所示和/或式 (OP-4) 所示。

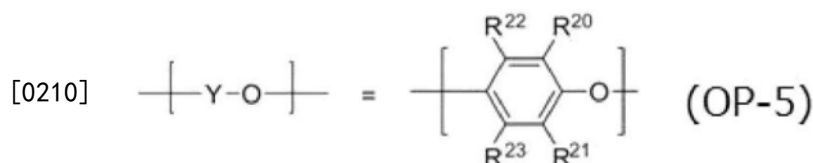


[0206] (式(OP-3)中, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 及 R^{11} 可以相同或不同,为碳数6以下的烷基或苯基。 R^7 、 R^8 及 R^9 可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。)



[0208] (式(OP-4)中, R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。-A-为碳数20以下的直链、支链或环状的2价的烃基。)

[0209] 此外, - (Y-O) - 优选为式(OP-5)所示。

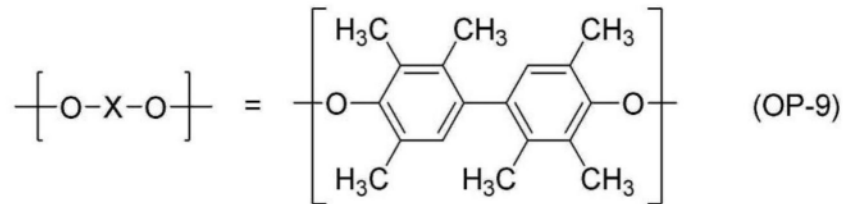


[0211] (式(OP-5)中, R^{20} 、 R^{21} 可以相同或不同,为碳数6以下的烷基或苯基。 R^{22} 、 R^{23} 可以相同或不同,为氢原子、碳数6以下的烷基或苯基。)

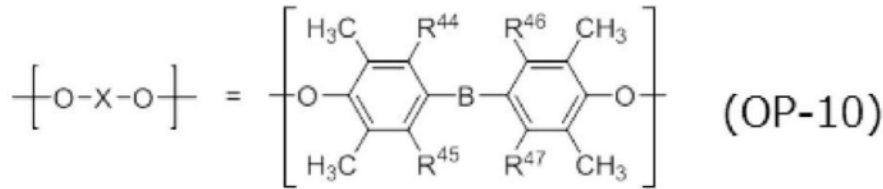
[0212] 式(OP-2)中, a、b中的至少一者不为0,且a、b表示0~100的整数,优选为0~50的整数,更优选为1~30的整数。a和/或b为2以上的整数时,2个以上的- (Y-O) -各自独立地可以为1种结构排列而得者,也可以为2种以上结构以嵌段或无规进行排列。

[0213] 作为式(OP-4)中的-A-,例如可以列举亚甲基、乙叉基、1-甲基乙叉基、1,1-丙叉基、1,4-亚苯基双(1-甲基乙叉)基、1,3-亚苯基双(1-甲基乙叉)基、环己叉基、苯基亚甲基、萘基亚甲基、1-苯基乙叉基等2价的有机基团,但不限于于这些。

[0214] 上述改性聚苯醚化合物(g)中,优选 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{20} 及 R^{21} 为碳数3以下的烷基, R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{22} 及 R^{23} 为氢原子或碳数3以下的烷基的聚苯醚化合物,特别优选为式(OP-3)或式(OP-4)所示的- (O-X-O) -为式(OP-9)、式(OP-10)和/或式(OP-11),式(OP-5)所示的- (Y-O) -为式(OP-12)或式(OP-13)。a和/或b为2以上的整数时,2个以上的- (Y-O) -各自独立地为式(OP-12)和/或式(OP-13)排列2个以上的结构、或者也可以为式(OP-12)与式(OP-13)以嵌段或无规排列的结构。

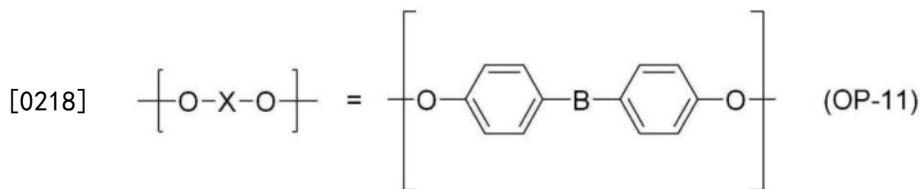


[0215]



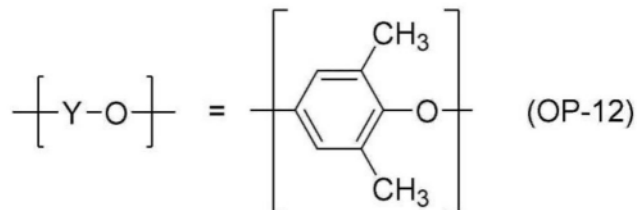
[0216] (式(OP-10)中, R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 及 R^{47} 可以相同或不同,为氢原子或甲基。-B-为碳数20以下的直链、支链或环状的2价烃基。)

[0217] -B-可以列举与式(OP-4)中的-A-的具体例相同者作为具体例。

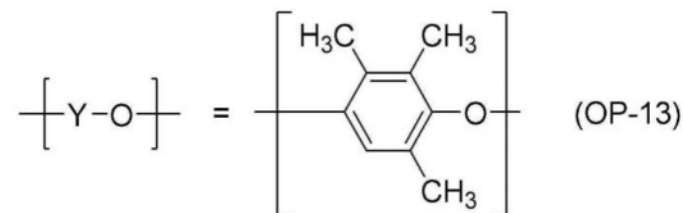


[0219] (式(OP-11)中, -B-为碳数20以下的直链、支链或环状的2价烃基。)

[0220] -B-可以列举与式(OP-4)中的-A-的具体例相同者作为具体例。



[0221]



[0222] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物可以通过公知方法制造,也可以使用市售品。作为市售品,例如作为末端为甲基丙烯酸基的改性聚苯醚化合物,可以列举SABIC Innovative Plastics公司制“SA9000”。此外,作为末端为乙烯基苄基的改性聚苯醚化合物,可以列举三菱瓦斯化学公司制“OPE-2St1200”、“OPE-2st2200”。此外,作为末端为乙烯基苄基的改性聚苯醚化合物,也可使用利用乙烯基苄基氯等将如SABIC Innovative Plastics公司制“SA90”那样的末端为羟基的聚苯醚化合物改性为乙烯基苄基而得者。

[0223] 此外,末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的详细说明可参考日本特开2006-028111号公报、日本特开2018-016709号公报、国际公开第2019-138992号、国际公开第2022-054303号的记载,这些内容被引用在本说明书中。

[0224] 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物(优选为改性聚苯醚化合物(g))根据

GPC (凝胶渗透色谱) 法的聚苯乙烯换算的数均分子量 (详细为根据后述实施例中记载的方法) 优选为500以上且3,000以下。通过数均分子量为500以上, 有本实施方式的树脂组合物制成涂膜状时更进一步抑制粘腻的倾向。通过数均分子量为3,000以下, 有更进一步改善在溶剂中的溶解性的倾向。

[0225] 此外, 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物 (优选为改性聚苯醚化合物 (g)) 根据GPC的聚苯乙烯换算的重均分子量 (详细为根据后述实施例中记载的方法) 优选为800以上且10,000以下, 更优选为800以上且5,000以下。通过设为前述下限值以上, 有树脂组合物的固化物的相对介电常数 (Dk) 及介质损耗角正切 (Df) 变得更低的倾向, 通过设为上述上限值以下, 有后述制作清漆等时树脂组合物在溶剂中的溶解性、低粘度性及成型性进一步改善的倾向。

[0226] 另外, 为改性聚苯醚化合物 (g) 时的末端的碳-碳不饱和双键当量优选为相对于每1个碳-碳不饱和双键为400~5000g, 更优选为400~2500g。通过设为前述下限值以上, 有树脂组合物的固化物的相对介电常数 (Dk) 及介质损耗角正切 (Df) 变得更低的倾向。通过设为上述上限值以下, 有树脂组合物在溶剂中的溶解性、低粘度性及成型性进一步改善的倾向。

[0227] 本实施方式的树脂组合物包含末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物时, 相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份, 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的含量的下限值优选为1质量份以上, 更优选为3质量份以上, 进一步优选为5质量份以上, 更加优选为7质量份以上。通过设为前述下限值以上, 有进一步改善获得的固化物的低吸水性及低介电特性 (Dk和/或Df) 的倾向。此外, 相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份, 末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的含量的上限值优选为70质量份以下, 更优选为60质量份以下, 进一步优选为50质量份以下, 更加优选为40质量份以下, 也可以为30质量份以下、25质量份以下。通过设为前述上限值以下, 有进一步改善获得的固化物的铜箔剥离强度的倾向。

[0228] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物, 也可以包含2种以上。包含2种以上时, 合计量优选为上述范围。

[0229] <其他树脂 (D)>

[0230] 本实施方式的树脂组合物还可以包含其他树脂 (D)。作为其他树脂 (D), 优选包含选自自由马来酰亚胺化合物、氰酸酯化合物、环氧化合物、酚化合物、烯基取代纳迪克酰亚胺化合物、氧杂环丁烷树脂及苯并噁嗪化合物组成的组中的至少1种, 更优选包含选自自由氰酸酯化合物、马来酰亚胺化合物及环氧化合物组成的组中一种以上的其他树脂 (D)。这样的其他树脂 (D) 虽然并非为了达成本发明的效果的必须的成分, 但通过配混这些成分, 可赋予树脂组合物或固化物各种物性, 或可进一步改善树脂组合物或固化物的介电特性、吸湿耐热性等。这些其他树脂 (D) 可以单独使用1种, 也可以组合使用2种以上。

[0231] <<氰酸酯化合物>>

[0232] 本实施方式的树脂组合物可以包含氰酸酯化合物。

[0233] 氰酸酯化合物只要是1分子内包含1个以上 (优选为2~12个, 更优选为2~6个, 进一步优选为2~4个, 更加优选为2或3个, 再更加优选为2个) 的氰酸酯基 (氰氧基) 的化合物则没有特别限定, 可广泛使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。此外, 氰酸酯化合物优选为氰酸酯基直接键合于芳香族骨架 (芳香族环) 的化合物。

[0234] 作为氰酸酯化合物,例如可以列举选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(萘酚芳烷基型氰酸酯)、亚萘基醚型氰酸酯化合物、联苯芳烷基型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、三酚基甲烷型氰酸酯化合物、金刚烷骨架型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物及二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种。这些之中,从进一步改善获得的固化物的低吸水性观点出发,优选为选自由苯酚酚醛清漆型氰酸酯化合物、萘酚芳烷基型氰酸酯化合物、亚萘基醚型氰酸酯化合物、二甲苯树脂型氰酸酯化合物、双酚M型氰酸酯化合物、双酚A型氰酸酯化合物及二烯丙基双酚A型氰酸酯化合物组成的组中的至少1种,更优选为萘酚芳烷基型氰酸酯化合物。这些氰酸酯化合物可以通过公知的方法制备,也可以使用市售品。需要说明的是,具有萘酚芳烷基骨架、亚萘基醚骨架、二甲苯骨架、三酚基甲烷骨架或金刚烷骨架的氰酸酯化合物,其官能团当量数较大、未反应的氰酸酯基较少,因此使用了这些的树脂组合物的固化物有低吸水性更进一步优良的倾向。此外,主要起因于具有芳香族骨架或金刚烷骨架而存在镀膜密合性进一步改善的倾向。

[0235] 本实施方式的树脂组合物在不损害本发明的效果的范围内优选包含氰酸酯化合物。本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其含量的下限值优选为0.1质量份以上,更优选为2质量份以上,也可以为5质量份以上。通过氰酸酯化合物的含量为0.1质量份以上,有改善获得的固化物的耐热性、耐燃烧性、耐化学药品性、低相对介电常数、低介质损耗角正切、绝缘性的倾向。在本实施方式的树脂组合物包含氰酸酯化合物时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,氰酸酯化合物的含量的上限值优选为70质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,更加优选为30质量份以下,再更加优选为20质量份以下。

[0236] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种氰酸酯化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0237] <<马来酰亚胺化合物>>

[0238] 本实施方式的树脂组合物可以包含马来酰亚胺化合物。本实施方式的树脂组合物只要是1分子中具有1个以上(优选为2~12个,更优选为2~6个,进一步优选为2~4个,更加优选为2或3个,再更加优选为2个)的马来酰亚胺基的化合物则没有特别限定,可广泛地使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0239] 本实施方式中,马来酰亚胺化合物优选包含选自由式(M0)所示的化合物、式(M1)所示的化合物、式(M2)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物及式(M5)所示的化合物组成的一种以上,更优选包含选自由式(M0)所示的化合物、式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物、式(M4)所示的化合物及式(M5)所示的化合物组成的一种以上,进一步优选包含选自由式(M1)所示的化合物、式(M3)所示的化合物及式(M5)所示的化合物组成的一种以上,再更加优选包含式(M1)所示的化合物和/或式(M3)所示的化合物。如果将这些马来酰亚胺化合物用作印刷电路板用材料(例如覆金属箔层叠板)等,则可赋予优良的耐热性。

为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更加优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。 R^{M1} 及 R^{M3} 各自独立地优选为烷基, R^{M2} 及 R^{M4} 优选为氢原子。

[0252] R^{M5} 及 R^{M6} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

[0253] Ar^M 表示2价的芳香族基团,优选为亚苯基、萘二基、菲二基、蒽二基,更优选为亚苯基,进一步优选为间亚苯基。 Ar^M 任选具有取代基,作为取代基,优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更加优选为甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选为甲基。然而, Ar^M 优选未取代。

[0254] A为4~6元环的脂环基,更优选为5元的脂环基(优选为与苯环结合成为茛烷环的基团)。 R^{M7} 及 R^{M8} 各自独立地为烷基,优选为碳数1~6的烷基,更优选为碳数1~3的烷基,特别优选为甲基。

[0255] m_x 为1或2,优选为2。

[0256] l_x 为0或1,优选为1。

[0257] R^{M9} 及 R^{M10} 各自独立地表示氢原子或烷基,更优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

[0258] R^{M11} 、 R^{M12} 、 R^{M13} 及 R^{M14} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更加优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。 R^{M12} 及 R^{M13} 各自独立地优选为烷基, R^{M11} 及 R^{M14} 优选为氢原子。

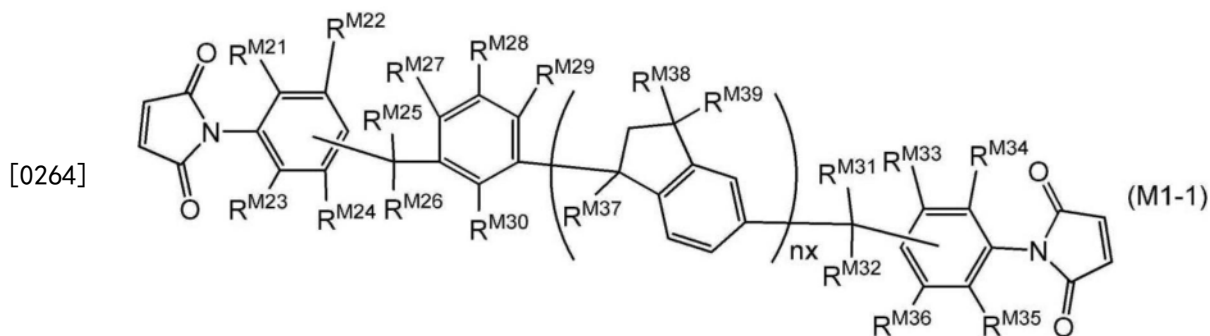
[0259] R^{M15} 各自独立地表示碳数1~10的烷基、碳数1~10的烷氧基、碳数1~10的烷硫基、碳数6~10的芳基、碳数1~10的芳氧基、碳数1~10的芳硫基、卤素原子、羟基或巯基,优选为碳数1~4的烷基、碳数3~6的环烷基或碳数6~10的芳基。

[0260] p_x 表示0~3的整数,优选为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0261] n_x 表示1~20的整数。 n_x 也可以为10以下的整数。

[0262] 需要说明的是,本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种作为式(M1)所示的化合物且至少 n_x 的值不同的化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,为了成为低熔点(低软化点)、且熔融粘度低、操作性优良者,树脂组合物中的式(M1)所示的化合物中的 n_x 的平均值(平均重复单元数) n 优选为0.92以上,更优选为0.95以上,进一步优选为1.0以上,更加优选为1.1以上。此外, n 优选为10.0以下,更优选为8.0以下,进一步优选为7.0以下,更加优选为6.0以下,也可以为5.0以下。针对后述式(M1-1)等也同样。

[0263] 式(M1)所示的化合物优选为下述式(M1-1)所示的化合物。



[0265] (式(M1-1)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 及 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M25} 及 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 及 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M31} 及 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 及 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M37} 、 R^{M38} 及 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基。 n_x 表示1以上且20以下的整数。)

[0266] 式中的 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 及 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更加优选为甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选为甲基。 R^{M21} 及 R^{M23} 优选为烷基, R^{M22} 及 R^{M24} 优选为氢原子。

[0267] R^{M25} 及 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

[0268] R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 及 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团,优选为氢原子。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更加优选为甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选为甲基。

[0269] R^{M31} 及 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

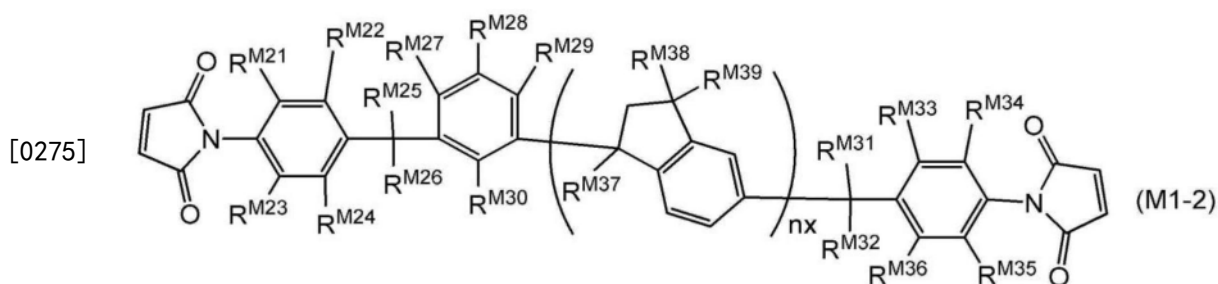
[0270] R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 及 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。此处的有机基团优选为烷基,更优选为碳数1~12的烷基,进一步优选为碳数1~6的烷基,更加优选为甲基、乙基、丙基、丁基,特别优选为甲基。

[0271] R^{M33} 及 R^{M36} 优选为氢原子, R^{M34} 及 R^{M35} 优选为烷基。

[0272] R^{M37} 、 R^{M38} 及 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基,优选为烷基。此处的烷基优选为碳数1~12的烷基,更优选为碳数1~6的烷基,进一步优选为甲基、乙基、丙基、丁基,其中特别优选为甲基。

[0273] n_x 表示1以上且20以下的整数。 n_x 也可以为10以下的整数。

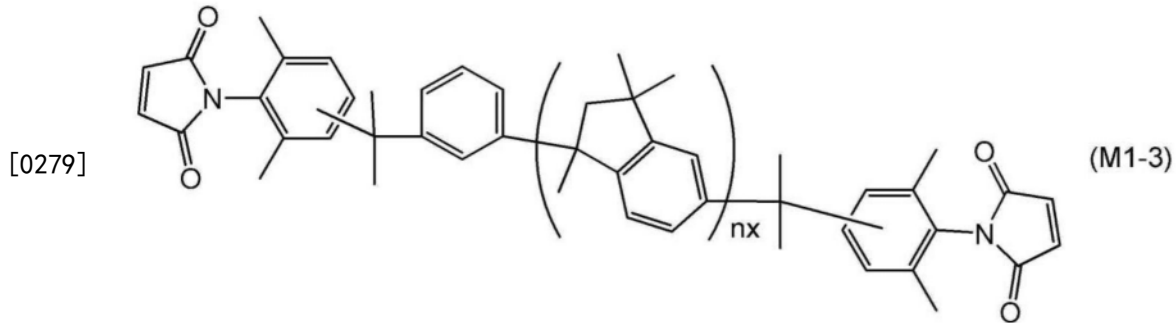
[0274] 式(M1-1)所示的化合物优选为下述式(M1-2)所示的化合物。



[0276] (式(M1-2)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 及 R^{M24} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M25} 及 R^{M26} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 及 R^{M30} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M31} 及 R^{M32} 各自独立地表示氢原子或烷基。 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 及 R^{M36} 各自独立地表示氢原子或有机基团。 R^{M37} 、 R^{M38} 及 R^{M39} 各自独立地表示氢原子或烷基。 n_x 表示1以上且20以下的整数。)

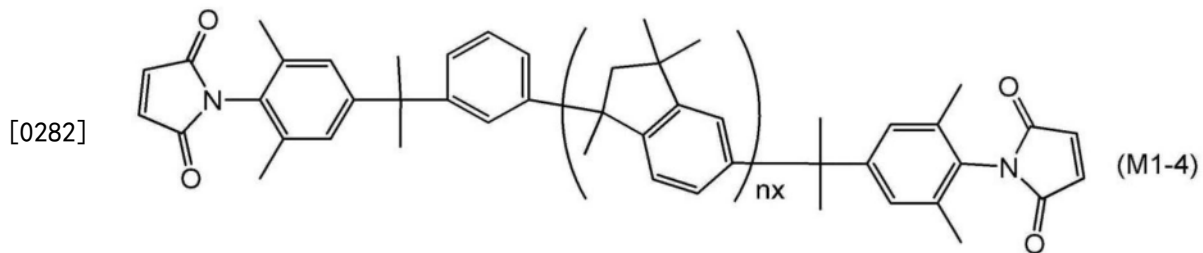
[0277] 式(M1-2)中, R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 及 n_x 分别与式(M1-1)中的 R^{M21} 、 R^{M22} 、 R^{M23} 、 R^{M24} 、 R^{M25} 、 R^{M26} 、 R^{M27} 、 R^{M28} 、 R^{M29} 、 R^{M30} 、 R^{M31} 、 R^{M32} 、 R^{M33} 、 R^{M34} 、 R^{M35} 、 R^{M36} 、 R^{M37} 、 R^{M38} 、 R^{M39} 及 n_x 同义,优选的范围也同样。

[0278] 式(M1-1)所示的化合物优选为下述式(M1-3)所示的化合物,更优选为下述式(M1-4)所示的化合物。



[0280] (式(M1-3)中, n_x 表示1以上且20以下的整数。)

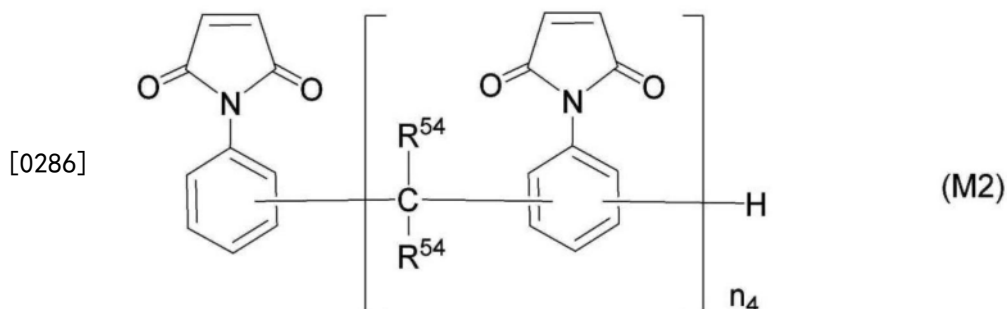
[0281] n_x 也可以为10以下的整数。



[0283] (式(M1-4)中, n_x 表示1以上且20以下的整数。)

[0284] n_x 也可以为10以下的整数。

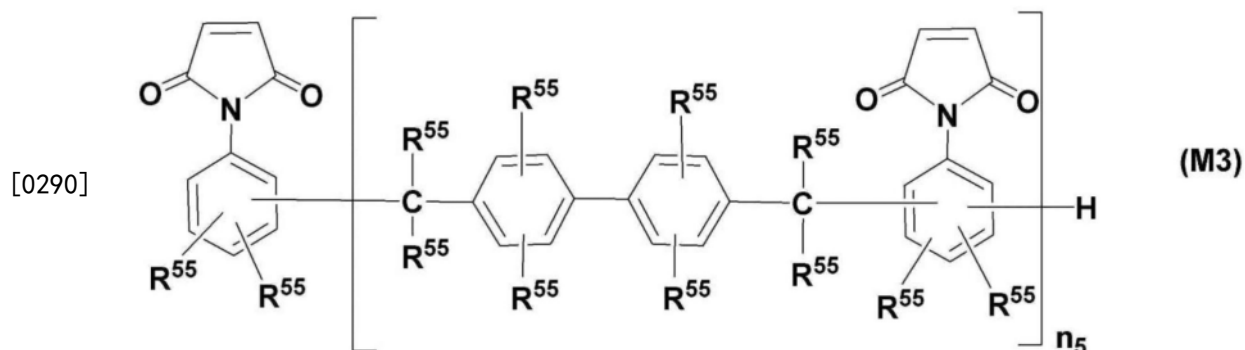
[0285] 式(M1)所示的化合物的分子量优选为500以上,更优选为600以上,进一步优选为700以上。通过设为前述下限值以上,有获得的固化物的低介电特性及低吸水性进一步改善的倾向。此外,式(M1)所示的化合物的分子量优选为10000以下,更优选为9000以下,进一步优选为7000以下,更加优选为5000以下,再更加优选为4000以下。通过设为前述上限值以下,有获得的固化物的耐热性及操作性进一步改善的倾向。



[0287] (式(M2)中, R^{54} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_4 表示1以上的整数。)

[0288] n_4 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更加优选为1或2,也可以为1。

[0289] 式(M2)所示的化合物可以为 n_4 不同的化合物的混合物,优选为混合物。此外,也可以如式(M0)所示的化合物所述,为其他的部分不同的化合物的混合物。

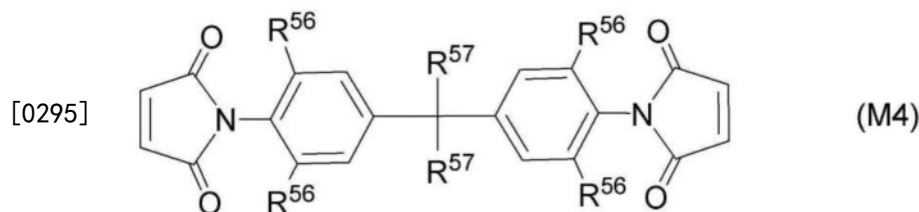


[0291] (式(M3)中, R^{55} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, n_5 表示1以上且10以下的整数。)

[0292] R^{55} 优选为各自独立地选自由氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基及苯基组成的组中的1种,更优选为氢原子和/或甲基,进一步优选为氢原子。

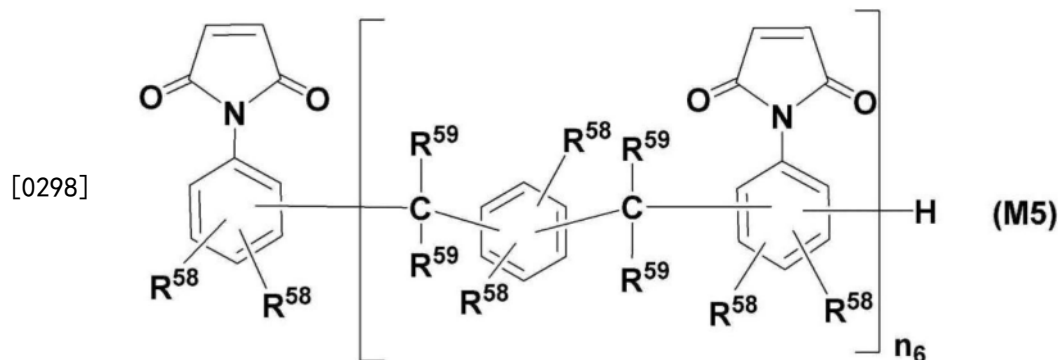
[0293] n_5 优选为1以上且5以下的整数,进一步优选为1~3的整数,更加优选为1或2。

[0294] 式(M3)所示的化合物可以为 n_5 不同的化合物的混合物,优选为混合物。此外,也可以如式(M0)所示的化合物所述,为其他的部分不同的化合物的混合物。



[0296] (式(M4)中, R^{56} 各自独立地表示氢原子、甲基或乙基, R^{57} 各自独立地表示氢原子或甲基。)

[0297] R^{56} 优选各自独立地为甲基或乙基,更优选在2个苯环的各自中分别为甲基及乙基, R^{57} 优选为甲基。



[0299] (式(M5)中, R^{58} 各自独立地表示氢原子、碳数1~8的烷基或苯基, R^{59} 各自独立地表示氢原子或甲基, n_6 表示1以上的整数。)

[0300] R^{58} 优选为各自独立地选自自由氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基及苯基组成的组中的1种,更优选为氢原子和/或甲基,进一步优选为氢原子。

[0301] R^{59} 优选为甲基。

[0302] n_6 优选为1~10的整数,更优选为1~5的整数,进一步优选为1~3的整数,更加优选为1或2,也可以为1。

[0303] 式(M5)所示的化合物可以为 n_6 不同的化合物的混合物,优选为混合物。此外,也可以如式(M0)所示的化合物所述,为其他的部分不同的化合物的混合物。

[0304] 马来酰亚胺化合物可以通过公知的方法制造,也可以使用市售品。作为市售品,例如可以列举:作为式(M0)所示的化合物的K·I Chemical Industry Co., LTD. 公司制“BMI-80”、作为式(M1)所示的化合物的DIC公司制“NE-X-9470S”、作为式(M2)所示的化合物的大和化成工业公司制“BMI-2300”、作为式(M3)所示的化合物的日本化药株式会社制“MIR-3000-70MT”、作为式(M4)所示的化合物的K·I Chemical Industry Co., LTD. 公司制“BMI-70”、作为式(M5)所示的化合物的日本化药公司制“MIR-5000”。

[0305] 此外,作为除上述以外的马来酰亚胺化合物,例如可以列举N-苯基马来酰亚胺、苯基甲烷马来酰亚胺的低聚物、间亚苯基双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺、1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷、4,4'-二苯基醚双马来酰亚胺、4,4'-二苯基砜双马来酰亚胺、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯及这些的预聚物、这些马来酰亚胺与胺的预聚物等。

[0306] 本实施方式的树脂组合物包含马来酰亚胺化合物时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其含量的下限值优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,也可以为20质量份以上。通过马来酰亚胺化合物的含量为1质量份以上,有改善获得的固化物的低介电特性、耐燃性的倾向。此外,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,马来酰亚胺化合物的含量的上限值优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下。通过马来酰亚胺化合物的含量为70质量份以下,有改善金属箔剥离强度、低吸水性倾向。

[0307] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种马来酰亚胺化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0308] <<环氧化合物>>

[0309] 本实施方式的树脂组合物可以包含环氧化合物。

[0310] 环氧化合物只要是1分子中具有1个以上(优选为2~12个,更优选为2~6个,进一步优选为2~4个,更加优选为2或3个,再更加优选为2个)的环氧基的化合物或树脂则没有特别限定,可广泛地使用在印刷电路板的领域中通常使用的化合物。

[0311] 环氧化合物例如可以列举双酚A型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、芳烷基酚醛清漆型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、多官能酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、萘骨架改性酚醛清漆型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、联苯型环氧树脂、脂环式环氧树脂、多元醇型环氧树脂、含磷环氧树脂、缩水甘油

胺、缩水甘油酯、将丁二烯等的双键环氧化而得的化合物、通过含羟基的硅酮树脂类与环氧氯丙烷的反应获得的化合物等。通过使用这些,会改善树脂组合物的成型性、密合性。这些之中,从进一步改善阻燃性及耐热性的观点出发,优选为联苯芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、多官能酚型环氧树脂、萘型环氧树脂,更优选为联苯芳烷基型环氧树脂。

[0312] 本实施方式的树脂组合物优选在不损害本发明的效果的范围内包含环氧化合物。本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其含量优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上。通过环氧化合物的含量为0.1质量份以上,有改善金属箔剥离强度、韧性的倾向。本实施方式的树脂组合物包含环氧化合物时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,环氧化合物的含量的上限值优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更加优选为10质量份以下,再更加优选为8质量份以下,进一步更加优选为5质量份以下。通过环氧化合物的含量为50质量份以下,有改善获得的固化物的电特性的倾向。

[0313] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种环氧化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0314] 此外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不包含环氧化合物的构成。实质上不包含是指相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,环氧化合物的含量不足1质量份,优选不足0.1质量份,更优选不足0.01质量份。

[0315] 除上述以外,针对其他树脂(D),可参考日本特开2020-117714号公报的段落0037~0123、0133~0145的记载,这些内容被引用在本说明书中。

[0316] 包含其他树脂(D)时,作为其他树脂(D)的总量,相对于树脂固体成分100质量份,其合计含量优选为5质量份以上,更优选为10质量份以上,进一步优选为20质量份以上,更加优选为30质量份以上。通过设为前述下限值以上,有进一步改善玻璃化转变温度、耐热性的倾向。此外,相对于树脂固体成分100质量份,前述其他树脂(D)的合计含量的上限值优选为70质量份以下,更优选为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下,也可以为40质量份以下。通过设为前述上限值以下,有进一步改善低介质损耗角正切性的倾向。

[0317] <阻燃剂(E)>

[0318] 本实施方式的树脂组合物可以包含阻燃剂(E)。作为阻燃剂(E),可例示磷系阻燃剂、卤素系阻燃剂、无机系阻燃剂及硅酮系阻燃剂,优选为磷系阻燃剂。

[0319] 作为阻燃剂(E),可使用公知者,例如可以列举溴化环氧树脂、溴化聚碳酸酯、溴化聚苯乙烯、溴化苯乙烯、溴化苯二甲酰亚胺、四溴双酚A、五溴苄基(甲基)丙烯酸酯、五溴甲苯、三溴苯酚、六溴苯、十溴二苯基醚、双-1,2-五溴苯基乙烷、氯化聚苯乙烯、氯化石蜡等卤素系阻燃剂、红磷、三甲苯基磷酸酯、三苯基磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、三(二甲苯基)磷酸酯、三烷基磷酸酯、二烷基磷酸酯、三(氯乙基)磷酸酯、磷腈、1,3-亚苯基双(2,6-二(二甲苯基)磷酸酯)、10-(2,5-二羟基苯基)-10H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等磷系阻燃剂、氢氧化铝、氢氧化镁、部分勃姆石、勃姆石、硼酸锌、三氧化二锑等无机系阻燃剂、硅酮橡胶、硅酮树脂等硅酮系阻燃剂。

[0320] 本实施方式中,这些之中,1,3-亚苯基双(2,6-二(二甲苯基)磷酸酯)不损害低介电特性,因此是优选的。

[0321] 本实施方式的树脂组合物包含阻燃剂(E)时,相对于树脂组合物中的树脂固体成

分100质量份,其含量优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上。此外,前述阻燃剂的含量的上限值优选为25质量份以下,更优选为20质量份以下。

[0322] 阻燃剂(E)可以单独使用1种,或组合2种以上使用。使用2种以上时,合计量为上述范围。

[0323] <填充材料(F)>

[0324] 本实施方式的树脂组合物优选包含填充材料(F)。通过包含填充材料(F),可进一步改善树脂组合物及其固化物的介电特性(低介电常数性、低介质损耗角正切性等)、耐燃性及低热膨胀性等物性。

[0325] 此外,本实施方式中使用的填充材料(F)优选为低介电特性优良。例如,本实施方式中使用的填充材料(F)优选根据空腔谐振器微扰法测得的相对介电常数(Dk)为8.0以下,更优选为6.0以下,进一步优选为4.0以下。此外,前述相对介电常数的下限值例如为2.0以上较实际。此外,本实施方式中使用的填充材料(F)优选根据空腔谐振器微扰法测得的介质损耗角正切(Df)为0.05以下,更优选为0.01以下。此外,前述介质损耗角正切的下限值例如为0.0001以上较实际。

[0326] 作为本实施方式中使用的填充材料(F),其种类没有特别限定,可适当地使用该业界中通常使用者。具体而言,可以列举天然二氧化硅、熔融二氧化硅、合成二氧化硅、无定形二氧化硅、Aerosil、中空二氧化硅等二氧化硅类、氧化铝、白碳、钛白、氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化锆等金属氧化物、硼酸锌、锡酸锌、镁橄榄石、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙等复合氧化物、氮化硼、聚集氮化硼、氮化硅、氮化铝等氮化物、氢氧化铝、氢氧化铝加热处理品(氢氧化铝以加热处理除去一部分结晶水者)、勃姆石、氢氧化镁等金属氢氧化物(包含水合物)、氧化钼或钼酸锌等钼化合物、硫酸钡、粘土、高岭土、滑石、煅烧粘土、煅烧高岭土、煅烧滑石、云母、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、玻璃短纤维(包括E玻璃、T玻璃、D玻璃、S玻璃、Q玻璃等玻璃微粉末类。)、中空玻璃、球状玻璃等无机系的填充材料、以及苯乙烯型、丁二烯型、丙烯酸类型等的橡胶粉末、核壳型的橡胶粉末、硅酮树脂粉末、硅酮橡胶粉末、硅酮复合粉末等有机系的填充材料等。

[0327] 本实施方式中,填充材料(F)优选包含无机填充材料,更优选包含选自由二氧化硅、氢氧化铝、氮化铝、氮化硼、镁橄榄石、氧化钛、钛酸钡、钛酸锶及钛酸钙组成的组中的一种以上,从低介电特性的观点出发,更优选包含选自由二氧化硅及氢氧化铝组成的组中的一种以上,进一步优选包含二氧化硅。通过使用这些填充材料,会进一步改善树脂组合物的固化物的耐热性、介电特性、热膨胀特性、尺寸稳定性、阻燃性等特性。

[0328] 本实施方式的树脂组合物中的填充材料(F)的含量可根据期望的特性适当地设定,虽然没有特别限定,但相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,优选为10质量份以上,更优选为20质量份以上,进一步优选为40质量份以上,更加优选为60质量份以上,再更加优选为80质量份以上。通过设为前述下限值以上,有进一步改善低热膨胀性、低介质损耗角正切性的倾向。此外,相对于树脂固体成分100质量份,前述填充材料的含量的上限值优选为300质量份以下,更优选为250质量份以下,进一步优选为200质量份以下,更加优选为150质量份以下,再更加优选为120质量份以下。通过设为前述上限值以下,有进一步改善成型性的倾向。

[0329] 本实施方式的树脂组合物中,作为优选的实施方式的一例,可例示填充材料(F)的

含量为除溶剂以外的成分的30质量%~80质量%的方式。

[0330] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种的填充材料(F),也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0331] 本实施方式的树脂组合物中,在使用填充材料(F),尤其是使用无机填充材料时,还可以包含硅烷偶联剂。通过包含硅烷偶联剂,有进一步改善填充材料(F)的分散性、树脂成分与填充材料(F)及后述基材的粘接强度的倾向。

[0332] 作为硅烷偶联剂,没有特别限定,可以列举通常在无机物的表面处理中使用的硅烷偶联剂,可以列举氨基硅烷系化合物(例如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N- β -(氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等)、环氧硅烷系化合物(例如 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等)、乙烯基硅烷系化合物(例如乙烯基三甲氧基硅烷等)、苯乙烯基硅烷系化合物(例如苯乙基三甲氧基硅烷等)、丙烯酸类硅烷系化合物(例如 γ -丙酰氧基丙基三甲氧基硅烷等)、阳离子硅烷系化合物(例如N- β -(N-乙基苄基氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐等)、苯基硅烷系化合物等。硅烷偶联剂可以单独使用1种,或组合2种以上使用。

[0333] 尤其是通过使用选自由乙烯基硅烷系化合物、丙烯酸类硅烷系化合物及苯乙烯基硅烷系化合物组成的组中的至少1种作为硅烷偶联剂、且使用包含芳香环及乙烯基的热固性树脂(尤其是,具有式(V)所示的构成单元的聚合物)作为前述相容的热固性树脂(C),可获得维持优良的介电特性且吸湿耐热性优良的树脂组合物。

[0334] 硅烷偶联剂的含量没有特别限定,相对于树脂固体成分100质量份,可以为0.1~5.0质量份。

[0335] <具有烯属不饱和基团的单体或低聚物>

[0336] 本实施方式的树脂组合物中,为了提高热固性及基于活性能量射线的固化性(例如基于紫外线的光固化性等),也可组合使用具有烯属不饱和基团的单体或低聚物。本实施方式中使用的具有烯属不饱和基团的低聚物或单体,只要是1分子中具有1个以上的烯属不饱和基团的低聚物或单体,则没有特别限定,例如可以列举具有(甲基)丙烯酸基、乙烯基等的单体或低聚物。

[0337] 需要说明的是,本说明书中,将作为相当于具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的化合物、且也相当于末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物的化合物,视为末端具有碳-碳不饱和双键的聚苯醚化合物。

[0338] 更具体而言,作为具有烯属不饱和基团的单体,可以列举分子量不足1000、且分子内包括1个包含烯属不饱和键的有机基团的化合物(F1)(化合物(F1))。推测通过使用化合物(F1),化合物(F1)的烯属不饱和键会与前述相容的热固性树脂(C)反应,可改善获得的固化物的吸湿耐热性。

[0339] 对于构成前述包含烯属不饱和键的有机基团的烯属不饱和键而言,不包括作为芳香环的一部分而包含的烯属不饱和键。另一方面,包括作为非芳香环的一部分而包含的烯属不饱和键。对于作为非芳香环的一部分而包含的烯属不饱和键的例子,可以列举分子中的环己烯基等。此外,也包括直链或支链的有机基团的末端以外的部分、即直链或支链中包含的烯属不饱和键。

[0340] 前述包含烯属不饱和键的有机基团更优选为选自由乙烯基、烯丙基、丙烯酸基及甲基丙烯酸基组成的组中的1种,进一步优选为乙烯基。

[0341] 此外,本说明书中,作为相当于具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的化合物、且也相当于硅烷偶联剂的该化合物,视为硅烷偶联剂。

[0342] 此外,本实施方式中使用的化合物(F1)优选为仅由选自碳原子、氢原子、氧原子及硅原子中的原子构成,更优选为仅由选自碳原子、氢原子及氧原子中的原子构成。

[0343] 此外,本实施方式中使用的化合物(F1)可以具有极性基团,也可以不具有极性基团。本实施方式中使用的化合物(F1)优选不具有极性基团。作为极性基团,可例示氨基、羧基、羟基、硝基。

[0344] 本实施方式中,化合物(F1)的分子量优选为70以上,更优选为80以上,进一步优选为90以上。通过设为前述下限值以上,有可抑制化合物(F1)从本实施方式的树脂组合物、其固化物等挥发的倾向。前述化合物(F1)的分子量的上限优选为500以下,更优选为400以下,进一步优选为300以下,更加优选为200以下,也可以为150以下。通过设为前述上限值以下,有提高与前述相容的热固性树脂(C)的反应性的效果更为改善的倾向。

[0345] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的化合物(F1)时,化合物(F1)的平均分子量值优选包含于上述范围内,更优选各化合物的分子量包含于上述优选的范围内。

[0346] 本实施方式中,化合物(F1)优选沸点为110℃以上,更优选为115℃以上,进一步优选为120℃以上。通过设为前述下限值以上,可抑制在使树脂组合物热固化时化合物(F1)的挥发,使热固性树脂(C)与化合物(F1)发生反应。前述化合物(F1)的沸点优选为300℃以下,更优选为250℃以下,进一步优选为200℃以下。通过设为前述上限值以下,可达成不易作为残留溶剂残留于固化物中。

[0347] 本实施方式的树脂组合物包含2种以上的化合物(F1)时,沸点的平均值在上述范围内即可,优选各化合物的沸点包含于上述优选的范围。

[0348] 作为化合物(F1),可例示(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物(优选为苯乙烯系化合物)、饱和脂肪酸乙烯基化合物、乙烯基氰化合物、烯属不饱和羧酸、烯属不饱和羧酸酐、烯属不饱和二羧酸单烷基酯、烯属不饱和羧酸酰胺等,优选为选自(甲基)丙烯酸酯化合物、芳香族乙烯基化合物及饱和脂肪酸乙烯基化合物组成的组中的至少1种,更优选为芳香族乙烯基化合物。

[0349] 作为化合物(F1)的具体例,可例示甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯。

[0350] 另一方面,为了改善低介电常数性及低介质损耗角正切性,本实施方式涉及的树脂组合物也优选包含苯乙烯低聚物(F2)。本实施方式涉及的苯乙烯低聚物(F2)是由选自苯乙烯与上述苯乙烯衍生物、乙烯基甲苯组成的组中的至少1种聚合而成的,其是数均分子量为178~1600、平均的芳香环数为2~14、芳香环数的2~14的总量为50质量%以上、沸点为300℃以上的无支链结构的化合物。

[0351] 作为本实施方式中使用的苯乙烯低聚物(F2),例如可以列举苯乙烯聚合物、乙烯基甲苯聚合物、 α -甲基苯乙烯聚合物、乙烯基甲苯- α -甲基苯乙烯聚合物、苯乙烯- α -苯乙烯聚合物等。作为苯乙烯聚合物也可以使用市售品,例如可以列举Piccolastic A5(Eastman Chemical Company.公司制)、Piccolastic A-75(Eastman Chemical Company.公司制)、Piccotex 75(Eastman Chemical Company.公司制)、FTR-8100(三井化学株式会社制)、FTR-8120(三井化学株式会社制)。此外,作为乙烯基甲苯- α -甲基苯乙烯聚合物,可以列举Piccotex LC(Eastman Chemical Company.公司制)。此外,作为 α -甲基苯乙烯聚合物,可以

列举Kristalex 3070 (Eastman Chemical Company.公司制)、Kristalex3085 (Eastman Chemical Company.公司制)、Kristalex (3100)、Kristalex5140 (Eastman Chemical Company.公司制)、FMR-0100 (三井化学株式会社制)、FMR-0150 (三井化学株式会社制)。此外,作为苯乙烯- α -苯乙烯聚合物,可以列举FTR-2120 (三井化学株式会社制)。这些苯乙烯低聚物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0352] 本实施方式的树脂组合物中, α -甲基苯乙烯低聚物因为良好地进行热固化、微细布线的嵌入性良好及耐焊接热性能、低相对介电常数、低介质损耗角正切优良,因此是优选的。

[0353] 此外,具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的详细内容可参考国际公开第2017/135168号的段落0069~0087的记载及国际公开第2019/230945号的段落0065~0067,这些内容被引用在本说明书中。

[0354] 尤其是,通过使用具有烯属不饱和基团的单体或低聚物,且使用包含芳香环及乙烯基的热固性树脂(尤其是,具有式(V)所示的构成单元的聚合物)作为前述相容的热固性树脂(C),可获得维持优良的介电特性且吸湿耐热性优良的树脂组合物。

[0355] 本实施方式的树脂组合物包含具有烯属不饱和基团的单体或低聚物时,相对于树脂固体成分100质量份,其含量优选为0.5质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,更加优选为3质量份以上,也可以为5质量份以上。通过设为前述下限值以上,有进一步改善低介电特性的倾向。此外,相对于树脂固体成分100质量份,前述具有烯属不饱和基团的单体或低聚物的含量的上限值优选为30质量份以下,更优选为25质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更加优选为15质量份以下,再更加优选为10质量份以下。通过设为前述上限值以下,有进一步改善耐热性的倾向。此外,有进一步改善低介电常数性、低介质损耗角正切性及耐化学药品性的倾向。

[0356] 本实施方式的树脂组合物可以仅包含1种的具有烯属不饱和基团的单体或低聚物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0357] <活性酯化合物>

[0358] 本实施方式的树脂组合物可以包含活性酯化合物。

[0359] 作为活性酯化合物,没有特别限定,例如可以列举1分子中具有2个以上(优选为2~12,更优选为2~6,进一步优选为2~4,更加优选为2或3,再更加优选为2)活性酯基的化合物。

[0360] 活性酯化合物可以为直链或支链或者环状的化合物。这些之中,从进一步改善获得的固化物的耐热性的观点出发,优选为通过使羧酸化合物和/或硫代羧酸化合物与羟基化合物和/或硫醇化合物反应而获得的活性酯化合物,更优选为通过使羧酸化合物与选自自由苯酚化合物、萘酚化合物及硫醇化合物组成的组中的一种以上的化合物反应而获得的活性酯化合物,进一步优选为使羧酸化合物与具有酚性羟基的芳香族化合物反应而获得的1分子中具有2个以上活性酯基的芳香族化合物,特别优选为使1分子中具有2个以上羧酸的化合物与具有酚性羟基的芳香族化合物反应而获得的1分子中具有2个以上活性酯基的芳香族化合物。

[0361] 作为上述羧酸化合物,可以列举选自自由苯甲酸、乙酸、琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸及均苯四甲酸组成的组中的一种以上,这些之中,从进

一步改善获得的固化物的耐热性的观点出发,优选为选自由琥珀酸、马来酸、衣康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸及对苯二甲酸组成的组中的一种以上,更优选为选自由间苯二甲酸及对苯二甲酸组成的组中的一种以上。

[0362] 作为上述硫代羧酸化合物,例如可以列举选自硫代乙酸及硫代苯甲酸中的一种以上。

[0363] 作为上述苯酚化合物或萘酚化合物,可以列举选自自由对苯二酚、间苯二酚、双酚A、双酚F、双酚S、酚酞、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、均苯三酚、苯三醇、二环戊二烯基二苯酚及苯酚酚醛清漆组成的组中的一种以上,从进一步改善获得的固化物的耐热性及溶剂溶解性的观点出发,优选为双酚A、双酚F、双酚S、甲基化双酚A、甲基化双酚F、甲基化双酚S、邻苯二酚、 α -萘酚、 β -萘酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、均苯三酚、苯三醇、二环戊二烯基二苯酚、苯酚酚醛清漆,更优选为选自由邻苯二酚、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、均苯三酚、苯三醇、二环戊二烯基二苯酚及苯酚酚醛清漆组成的组中的一种以上,进一步优选为选自由1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、2,6-二羟基萘、二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、二环戊二烯基二苯酚及苯酚酚醛清漆组成的组中的一种以上,特别优选为选自由二羟基二苯甲酮、三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、二环戊二烯基二苯酚及苯酚酚醛清漆组成的组中的一种以上(优选为选自由二环戊二烯基二苯酚及苯酚酚醛清漆组成的组中的一种以上,更优选为二环戊二烯基二苯酚)。

[0364] 作为上述硫醇化合物,可以列举选自自由苯二硫醇及三嗪二硫醇组成的组中的一种以上。

[0365] 此外,从进一步改善与环氧化合物的相容性的观点出发,活性酯化合物优选为1分子中具有2个以上羧酸且包含脂肪族链的化合物,从进一步改善耐热性的观点出发,优选为具有芳香环的化合物。作为更具体的活性酯化合物,可以列举日本特开2004-277460号公报中记载的活性酯化合物。

[0366] 活性酯化合物可以使用市售品,也可以通过公知的方法制备。作为市售品,可以列举包含二环戊二烯基二苯酚结构的化合物(例如EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T(皆为DIC公司制)等)、苯酚酚醛清漆的乙酰化物(例如DC808(三菱化学公司制))及苯酚酚醛清漆的苯甲酰基化物(例如YLH1026、YLH1030、YLH1048(皆为三菱化学公司制)),从进一步改善清漆的贮存稳定性、进一步改善树脂组合物固化时(固化物)的低热膨胀性的观点出发,优选为EXB9460S。

[0367] 活性酯化合物可通过公知的方法制备,例如可通过羧酸化合物与羟基化合物的缩合反应而获得。作为具体例,可以列举将(a)羧酸化合物或其卤化物、(b)羟基化合物、(c)芳香族单羟基化合物,以相对于(a)的羧基或酰卤基1摩尔,(b)的酚性羟基为0.05~0.75摩尔、(c)为0.25~0.95摩尔的比例进行反应的方法。

[0368] 在不损害本发明的效果的范围内优选包含活性酯化合物。本实施方式的树脂组合物包含活性酯化合物时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其优选为1质量份以上,此外,优选为90质量份以下。

[0369] 本实施方式中的树脂组合物可以仅包含1种活性酯化合物,也可以包含2种以上。包含2种以上时,合计量优选为上述范围。

[0370] 此外,本实施方式中的树脂组合物也可以为实质上不包含活性酯化合物的构成。实质上不包含是指,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,活性酯化合物的含量不足1质量份,优选不足0.1质量份,更优选不足0.01质量份。

[0371] <分散剂>

[0372] 本实施方式的树脂组合物可以包含分散剂。作为分散剂,可适当地使用通常的涂料用途中所使用者,其种类没有特别限定。分散剂优选使用共聚物基底的湿润分散剂,作为其具体例,可以列举BYK JAPAN KK.株式会社制的DISPERBYK(注册商标)-110、111、161、180、2009、2152、2155、BYK(注册商标)-W996、W9010、W903、W940等。

[0373] 本实施方式的树脂组合物包含分散剂时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其含量的下限值优选为0.01质量份以上,更优选为0.1质量份以上,也可以为0.3质量份以上。此外,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,前述分散剂的含量的上限值优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下。

[0374] 分散剂可以单独使用1种,或组合2种以上使用。使用2种以上时,合计量为上述范围。

[0375] <固化促进剂>

[0376] 本实施方式的树脂组合物可以包含固化促进剂。作为固化促进剂,没有特别限定,例如可以列举2-乙基-4-甲基咪唑、三苯基咪唑等咪唑类;过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰、过氧化对氯苯甲酰、二过氧邻苯二甲酸二叔丁酯、 α, α' -二(过氧化叔丁基)二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷、2,5-二甲基-2,5-双(过氧化叔丁基)己炔-3等有机过氧化物;偶氮二腈(例如偶氮二异丁腈)等偶氮化合物;N,N-二甲基苄基胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺、2-N-乙基苯胺乙醇、三正丁基胺、吡啶、喹啉、N-甲基吗啉、三乙醇胺、三乙烯二胺、四甲基丁烷二胺、N-甲基哌啶等叔胺类;苯酚、二甲苯酚、甲酚、间苯二酚、邻苯二酚等酚类;2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷等高温分解型自由基产生剂;环烷酸铅、硬脂酸铅、环烷酸锌、辛酸锌、辛酸锰、油酸锡、马来酸二丁基锡、环烷酸锰、环烷酸钴、乙酰丙酮铁等有机金属盐;将这些有机金属盐溶解于苯酚、双酚等含羟基的化合物而成者;氯化锡、氯化锌、氯化铝等无机金属盐;氧化二辛基锡、其他烷基锡、氧化烷基锡等有机锡化合物等。

[0377] 优选的固化促进剂为咪唑类及有机金属盐,更优选组合使用咪唑类及有机金属盐这两者。

[0378] 此外,本实施方式中,也可以为实质上不包含有机过氧化物、偶氮化合物等聚合引发剂的构成。实质上不包含是指,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,聚合引发剂的含量不足0.1质量份。

[0379] 本实施方式的树脂组合物在包含固化促进剂时,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,其含量的下限值优选为0.005质量份以上,更优选为0.01质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上。此外,相对于树脂组合物中的树脂固体成分100质量份,固化促进剂的含量的上限值优选为10质量份以下,更优选为5质量份以下,进一步优选为2质量份以下。

[0380] 固化促进剂可以单独使用1种,或组合2种以上使用。使用2种以上时,合计量为上述范围。

[0381] <溶剂>

[0382] 本实施方式的树脂组合物可以包含溶剂,优选包含有机溶剂。包含溶剂时,本实施方式的树脂组合物为上述各种树脂固体成分的至少一部分、优选全部溶解或相容于溶剂的形态(溶液或清漆)。作为溶剂,只要是可溶解或相容上述各种树脂固体成分的至少一部分、优选全部的极性有机溶剂或无极性有机溶剂,则没有特别限定,作为极性有机溶剂,例如可以列举酮类(例如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等)、溶纤剂类(例如丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等)、酯类(例如乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、羟基异丁酸甲酯等)、酰胺类(例如二甲氧基乙酰胺、二甲基甲酰胺类等),作为无极性有机溶剂,可以列举芳香族烃(例如甲苯、二甲苯等)。

[0383] 溶剂可以单独使用1种,或组合2种以上使用。使用2种以上时,合计量为上述范围。

[0384] <其他成分>

[0385] 本实施方式的树脂组合物除上述成分以外,也可以包含热塑性树脂及其低聚物等各种高分子化合物、各种添加剂。作为添加剂,可以列举紫外线吸收剂、抗氧化剂、光聚合引发剂、荧光增白剂、光敏剂、染料、颜料、增稠剂、流动调节剂、润滑剂、消泡剂、流平剂、光泽剂、阻聚剂等。这些添加剂可以单独使用1种,或组合2种以上使用。

[0386] <用途>

[0387] 本实施方式的树脂组合物可作为固化物使用。具体而言,本实施方式的树脂组合物可作为低相对介电常数材料和/或低介质损耗角正切材料,适合用作印刷电路板的绝缘层、半导体封装用材料等电子材料用树脂组合物。本实施方式的树脂组合物可适合用作预浸料、使用了预浸料的覆金属箔层叠板、树脂复合片及印刷电路板用的材料。

[0388] 本实施方式的树脂组合物可用作成为印刷电路板的绝缘层的预浸料、树脂复合片等层状(意为包括薄膜状、片状等)的材料,制成这样的层状的材料时,其厚度优选为5 μm 以上,更优选为10 μm 以上。作为厚度的上限值,优选为200 μm 以下,更优选为180 μm 以下。需要说明的是,上述层状的材料厚度,例如在使本实施方式的树脂组合物浸渗于玻璃布等时,意为包括玻璃布在内的厚度。

[0389] 由本实施方式的树脂组合物形成的材料可以用于进行曝光显影形成图案的用途,也可以用于不进行曝光显影的用途。尤其是,适合用于不进行曝光显影的用途。

[0390] <<预浸料>>

[0391] 本实施方式的预浸料由基材(预浸料基材)及本实施方式的树脂组合物形成。本实施方式的预浸料例如通过将本实施方式的树脂组合物应用(例如浸渗和/或涂布)于基材后,通过加热(例如在120~220 $^{\circ}\text{C}$ 下使其干燥2~15分钟的方法等)使其半固化而获得。这种情况下,树脂组合物相对于基材的附着量、即树脂组合物量(包含填充材料(F))相对于半固化后的预浸料的总量优选为20~99质量%的范围,更优选为20~80质量%的范围。

[0392] 作为基材,只要是用于各种印刷电路板材料的基材则没有特别限定。作为基材的材质,例如可以列举玻璃纤维(例如E-玻璃、D-玻璃、L-玻璃、S-玻璃、T-玻璃、Q-玻璃、UN-玻璃、NE-玻璃、球状玻璃等)、除玻璃以外的无机纤维(例如石英等)、有机纤维(例如聚酰亚胺、聚酰胺、聚酯、液晶聚酯、聚四氟乙烯等)。作为基材的形态,没有特别限定,例如可以列

举织布、无纺布、粗纱、短切原丝毡、表面毡等。这些基材可以单独使用,也可以组合使用2种以上。这些基材之中,从尺寸稳定性的观点出发,优选为已实施超开纤处理、孔眼填塞处理的织布,从强度及低吸水性观点出发,基材优选为厚度 $200\mu\text{m}$ 以下、质量 $250\text{g}/\text{m}^2$ 以下的玻璃织布,从吸湿耐热性的观点出发,优选为通过环氧硅烷、氨基硅烷等硅烷偶联剂等进行过表面处理的玻璃织布。从电特性的观点出发,更优选为由L-玻璃、NE-玻璃、Q-玻璃等表现低相对介电常数、低介质损耗角正切的玻璃纤维构成的低介电玻璃布。

[0393] 低相对介电常数性的基材例如可例示相对介电常数为5.0以下(优选为3.0~4.9)的基材。低介质损耗角正切性的基材例如可例示介质损耗角正切为0.006以下(优选为0.001~0.005)的基材。相对介电常数及介质损耗角正切为通过微扰法空腔共振器在10GHz下测定的值。

[0394] <<覆金属箔层叠板>>

[0395] 本实施方式的覆金属箔层叠板包含由本实施方式的预浸料形成的至少一层及配置在前述由预浸料形成的层的单面或两面的金属箔。作为本实施方式的覆金属箔层叠板的制作方法,例如可以列举将本实施方式的预浸料配置至少1张(优选为重叠2张以上),在其单面或两面配置金属箔并进行层叠成型的方法。更详细而言,可通过在预浸料的单面或两面配置铜、铝等金属箔并进行层叠成型来制作。预浸料的张数优选为1~10张,更优选为2~10张,进一步优选为2~9张。作为金属箔,只要是用作印刷电路板用材料者则没有特别限定,例如可以列举压延铜箔、电解铜箔等铜箔。金属箔(优选为铜箔)的厚度没有特别限定,可以为约 $1.5\sim 70\mu\text{m}$ 。作为成型方法,可以列举在成型印刷电路板用层叠板及多层板时通常使用的方法,更详细而言为使用多级压力机、多级真空压力机、连续成型机、高压釜成型机等,以温度约 $180\sim 350^\circ\text{C}$ 、加热时间约 $100\sim 300$ 分钟、面压力约 $20\sim 100\text{kg}/\text{cm}^2$ 进行层叠成型的方法。此外,通过将本实施方式的预浸料与另外制作的内层用的电路板组合并进行层叠成型,也可制成多层板。作为多层板的制造方法,例如在1张本实施方式的预浸料的两面配置约 $35\mu\text{m}$ 的铜箔,通过上述成型方法进行层叠并形成后,形成内层电路,对于该电路实施黑化处理而形成内层电路板,然后一张一张地交替配置该内层电路板与本实施方式的预浸料,进一步在最外层配置铜箔,在上述条件下、优选为在真空下进行层叠成型,可制作多层板。本实施方式的覆金属箔层叠板可适合用作印刷电路板。

[0396] 此外,本实施方式的覆金属箔层叠板优选为使用通过蚀刻除去了金属箔的层叠板所测得的介质损耗角正切(Df)低。具体而言,根据空腔谐振器微扰法测得的10GHz下的介质损耗角正切(Df)优选为0.0040以下,更优选为0.0030以下,进一步优选为0.0025以下,更进一步优选不足0.0025。针对前述介质损耗角正切(Df)的下限值,没有特别限定,例如为0.0001以上较实际。

[0397] 介质损耗角正切的测定根据后述实施例的记载。

[0398] 此外,本实施方式的覆金属箔层叠板优选为使用通过蚀刻除去了金属箔的层叠板所测得的热膨胀系数(CTE)低。具体而言,优选前述CTE为 $10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下。针对下限值,0是理想的,但为 $0.001\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以上较实际。

[0399] CTE的测定根据后述实施例的记载。

[0400] 如以上方式,对于使用本实施方式的树脂组合物(由特定成分的组合构成的树脂组合物)获得的电子材料用树脂组合物,可成为其固化物具有介电特性(低介质损耗角正

切)、吸湿耐热性、且耐裂纹性、固化物的外观、低热膨胀性优良的特性者。

[0401] <<印刷电路板>>

[0402] 本实施方式的印刷电路板为包含绝缘层及配置在前述绝缘层的表面的导体层的印刷电路板,前述绝缘层包含由本实施方式的树脂组合物形成的层及由本实施方式的预浸料形成的层中的至少一者。这样的印刷电路板可根据通常方法制造,其制造方法没有特别限定。以下示出印刷电路板的制造方法的一例。首先,准备上述覆铜层叠板等覆金属箔层叠板。然后,在覆金属箔层叠板的表面实施蚀刻处理而形成内层电路来制作内层基板。根据需要在该内层基板的内层电路表面进行用于提高粘接强度的表面处理,然后在该内层电路表面重叠所需张数的上述预浸料,进一步在其外侧层叠外层电路用的金属箔,进行加热加压而成型为一体。以如此方式制造出内层电路与外层电路用的金属箔之间形成有基材及由树脂组合物的固化物构成的绝缘层的多层的层叠板。接下来对该多层的层叠板实施通孔、导通孔用的钻孔加工后,在该孔的壁面上形成使内层电路与外层电路用的金属箔导通的镀敷金属覆膜,进一步地通过对外层电路用的金属箔实施蚀刻处理而形成外层电路,从而制造印刷电路板。

[0403] 上述制造例获得的印刷电路板会成为具有绝缘层及形成于该绝缘层的表面的导体层,绝缘层包含上述本实施方式的树脂组合物和/或其固化物的构成。即,前述本实施方式的预浸料(例如由基材及浸渗或涂布于该基材的本实施方式的树脂组合物形成的预浸料)、上述本实施方式的覆金属箔层叠板的由树脂组合物形成的层成为本实施方式的绝缘层。

[0404] 此外,本实施方式也涉及包含前述印刷电路板的半导体装置。半导体装置的详细内容可参考日本特开2021-021027号公报的段落0200~0202的记载,这些内容被引用在本说明书中。

[0405] <<树脂复合片>>

[0406] 本实施方式的树脂复合片包含支撑体及配置在前述支撑体的表面的由本实施方式的树脂组合物形成的层。树脂复合片可用作积层用薄膜或干膜阻焊层。作为树脂复合片的制造方法,没有特别限定,例如可以列举通过将使上述的本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得的溶液涂布(涂覆)于支撑体并进行干燥,从而获得树脂复合片的方法。

[0407] 作为此处使用的支撑体,例如可以列举聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、乙烯四氟乙烯共聚合物薄膜、以及在这些薄膜的表面涂布脱模剂而得的脱模薄膜、聚酰亚胺薄膜等有机系的薄膜基材、铜箔、铝箔等导体箔、玻璃板、SUS(Steel Use Stainless(钢用不锈钢))板、FRP(Fiber-Reinforced Plastics(纤维强化塑料))等板状物,并没有特别限定。

[0408] 作为涂布方法(涂覆方法),例如可以列举将本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得的溶液通过棒涂机、模涂机、刮刀、BAKER式涂抹器等涂布在支撑体上的方法。此外,通过在干燥后将支撑体从层叠支撑体与树脂组合物而得的树脂复合片剥离或蚀刻,也可成为单层片。需要说明的是,通过将上述本实施方式的树脂组合物溶解于溶剂而得的溶液供给至具有片状的模腔的模具内,并进行干燥等而使其成型为片状,也可不使用支撑体而获得单层片。

[0409] 需要说明的是,本实施方式的单层片或树脂复合片的制作中,除去溶剂时的干燥

条件没有特别限定,但如果为低温则树脂组合中容易有溶剂残留,如果为高温则树脂组合物会进行固化,因此优选为在20℃~200℃的温度下1~90分钟。此外,单层片或树脂复合片可在仅将溶剂干燥的未固化的状态下使用,也可根据需要在成为半固化(B阶化)的状态后使用。另外,本实施方式的单层片或树脂复合片中的树脂层的厚度可通过涂布(涂覆)时使用的本实施方式的树脂组合物的溶液的浓度及涂布厚度进行调整,没有特别限定,但一般而言涂布厚度变厚则干燥时溶剂变得容易残留,因此优选为0.1~500 μm 。

[0410] 实施例

[0411] 以下列举实施例来更具体地说明本发明。以下的实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理步骤等,在不脱离本发明的主旨的范围,能够适当地变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。

[0412] 在实施例中使用的测定仪器等因为停产等难以取得时,可使用其他具有同等性能的仪器进行测定。

[0413] <合成例1改性聚苯醚化合物的合成>

[0414] <<2官能苯醚低聚物的合成>>

[0415] 在具有搅拌装置、温度计、空气导入管及隔板的12L的直立式反应器中加入 CuBr_2 9.36g(42.1mmol)、 $\text{N,N}'$ -二叔丁基乙二胺1.81g(10.5mmol)、正丁基二甲基胺67.77g(671.0mmol)、甲苯2,600g,在反应温度40℃下进行搅拌,对于预先使2,2',3,3',5,5'-六甲基-(1,1'-联苯酚)-4,4'-二醇129.32g(0.48mol)、2,6-二甲基苯酚878.4g(7.2mol)、 $\text{N,N}'$ -二叔丁基乙二胺1.22g(7.2mmol)、正丁基二甲基胺26.35g(260.9mmol)溶解于2,300g的甲醇而成的混合溶液,在氮气与空气混合而调整至氧浓度8体积%的混合气体以5.2L/分的流速进行鼓泡的状态下,历时230分钟滴加且进行搅拌。滴加结束后,添加溶解了乙二胺四乙酸四钠48.06g(126.4mmol)的水1,500g,停止反应。将水层与有机层分液,将有机层用1N的盐酸水溶液清洗,然后用纯水清洗。将获得的溶液用蒸发器浓缩至50质量%,获得2官能性苯醚低聚物(树脂“A”)的甲苯溶液1981g。树脂“A”基于GPC法的聚苯乙烯换算的数均分子量为1975,基于GPC法的聚苯乙烯换算的重均分子量为3514,羟基当量为990。

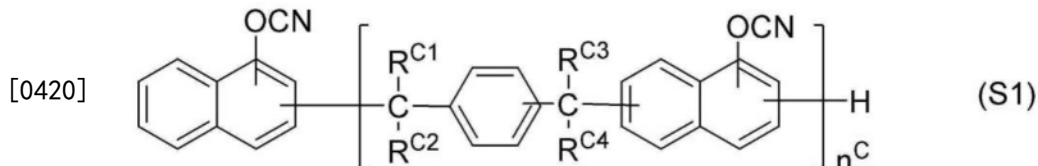
[0416] <<改性聚苯醚化合物的合成>>

[0417] 在具备搅拌装置、温度计及回流管的反应器中加入树脂“A”的甲苯溶液833.4g、乙烯基苄基氯(AGC SEIMI CHEMICAL CO.,LTD.公司制、“CMS-P”)76.7g、二氯甲烷1,600g、苄基二甲基胺6.2g、纯水199.5g、30.5质量%的NaOH水溶液83.6g,在反应温度40℃下进行搅拌。进行了24小时搅拌后,将有机层用1N的盐酸水溶液清洗,然后用纯水清洗。将获得的溶液用蒸发器浓缩,滴加至甲醇中进行固化,通过过滤回收固体,进行真空干燥而获得改性聚苯醚化合物450.1g。改性聚苯醚化合物基于GPC法的聚苯乙烯换算的数均分子量为2250,基于GPC法的聚苯乙烯换算的重均分子量为3920,乙烯基当量为1189g/乙烯基。

[0418] <合成例2萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(SNCF)的合成>

[0419] 将 α -萘酚芳烷基树脂(SN495V,OH基当量:236g/eq.,新日铁化学株式会社制:包含萘酚芳烷基的重复单元数为1~5者。)0.47摩尔(OH基换算)溶解于氯仿500mL,对于该溶液添加三乙胺0.7摩尔,制作溶液1。在将温度维持在-10℃的状态下,对于加入至反应器内的0.93摩尔的氯化氰的氯仿溶液300g,历时1.5小时滴加溶液1,滴加结束后,搅拌30分钟。然后,将0.1摩尔的三乙胺与氯仿30g的混合溶液滴加至反应器内,搅拌30分钟而结束反应。将

副产物的三乙胺的盐酸盐从反应液过滤分离后,将获得的滤液用0.1N盐酸500mL清洗后,重复4次用水500mL的清洗。将其通过硫酸钠干燥后,在75°C下进行蒸发,进一步在90°C下进行减压脱气,获得褐色固体的式(S1)所示的 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(式中的 $R^{C1} \sim R^{C4}$ 全部为氢原子, n^c 为1~5的混合物)。将获得的 α -萘酚芳烷基型氰酸酯化合物通过红外线吸收光谱进行分析,确认在 2264cm^{-1} 附近有氰酸酯基的吸收。



[0421] <合成例3具有式(V)所示的构成单元的聚合物(va)的合成>

[0422] 在反应器内投入二乙烯基苯2.25摩尔(292.9g)、乙基乙烯基苯1.32摩尔(172.0g)、苯乙烯11.43摩尔(1190.3g)、乙酸正丙酯15.0摩尔(1532.0g),在70°C下添加600毫摩尔的三氟化硼的二乙基醚络合物,使其反应4小时。通过碳酸氢钠水溶液使聚合反应停止后,通过纯水清洗油层3次,在60°C下进行减压脱挥,回收具有式(V)所示的构成单元的聚合物(va)。称量获得的具有式(V)所示的构成单元的聚合物(va),确认获得具有式(V)所示的构成单元的聚合物(va)860.8g。

[0423] 获得的具有式(V)所示的构成单元的聚合物(va)的数均分子量 M_n 为2,060,重均分子量 M_w 为30,700,单分散度 M_w/M_n 为14.9。通过进行 ^{13}C -NMR及 ^1H -NMR分析,在具有式(V)所示的构成单元的聚合物(va)中,观察到源自作为原料使用的各单体单元的共振线。基于NMR测定结果及GC分析结果,具有式(V)所示的构成单元的聚合物(va)中的各单体单元(源自各原料的构成单元)的比例如下所述算出。

[0424] 源自二乙烯基苯的构成单元:20.9摩尔%(24.3质量%)

[0425] 源自乙基乙烯基苯的构成单元:9.1摩尔%(10.7质量%)

[0426] 源自苯乙烯的构成单元:70.0摩尔%(65.0质量%)

[0427] 此外,具有源自二乙烯基苯的残留乙烯基的构成单元为16.7摩尔%(18.5质量%)。

[0428] <重均分子量及数均分子量的测定>

[0429] 重均分子量(M_w)及数均分子量(M_n)为通过凝胶渗透色谱(GPC)法进行测定。使用送液泵(岛津制作所公司制,LC-20AD)、差示折光检测器(岛津制作所公司制,RID-10A)、GPC柱(昭和电工公司制,GPC KF-801、802、803、804),溶剂使用四氢呋喃,流量 $1.0\text{mL}/\text{min}$,柱温度 40°C ,使用基于单分散聚苯乙烯的标准曲线来进行。

[0430] 实施例1

[0431] 混合上述合成例1获得的改性聚苯醚化合物30质量份、马来酰亚胺化合物(日本化药株式会社制,MIR-3000-70MT,相当于式(M3)所示的化合物)30质量份、上述合成例2获得的萘酚芳烷基型氰酸酯化合物(SNCN)5质量份、 α -甲基苯乙烯低聚物(KA3085(商品名),重均分子量:664,Eastman Chemical Company株式会社制)5质量份、磷系阻燃剂(PX-200,大八化学工业株式会社)15质量份、氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEBS、SEPTON2104、Mn83000,可乐丽株式会社制)7.5质量份、未氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SBS、TR2250、Mn115000,JSR株式会社制)7.5质量份、二氧化硅(Admatechs Company Limited公司制,SC2050-MNU)100

质量份,使用甲乙酮稀释成以固体成分换算为65质量%而获得清漆。需要说明的是,各成分的配混量表示固体分量。

[0432] 将该清漆浸渗涂布于厚度0.1mm的NE玻璃织布(日东纺绩株式会社制,2013S101S),在165℃下进行5分钟加热干燥,获得树脂组合物含量60质量%的预浸料(厚度0.1mm)。需要说明的是,使用的NE玻璃织布的特性如以下所述。

[0433] IPC对应种类:2013

[0434] 经向密度(根/25mm):46

[0435] 纬向密度(根/25mm):44.1

[0436] 厚度(mm):0.070

[0437] 质量(g/m²):80.7

[0438] 将获得的预浸料1张或重叠8张,在两面配置12μm厚的电解铜箔(3EC-M3-VLP,三井金属矿业株式会社制),在压力30kgf/cm²、温度220℃下进行120分钟真空压制,获得绝缘层厚度0.1mm或0.8mm的覆铜箔层叠板作为覆金属箔层叠板。

[0439] 针对获得的覆铜箔层叠板,根据后述方法进行物性(介质损耗角正切(Df)、吸湿耐热性、耐裂纹性、固化后外观、热膨胀系数(CTE))的评价。

[0440] <介质损耗角正切>

[0441] 针对获得的覆铜箔层叠板,制作通过蚀刻除去了铜箔的试验片(30mm×150mm×0.8mm),使用微扰法空腔共振器,测定10GHz下的介质损耗角正切(Df)。测定温度设为23℃。

[0442] 微扰法空腔共振器使用Agilent Technologies,Ltd.公司制品,Agilent8722ES。

[0443] 如以下所述进行评价。

[0444] A:不足0.0025

[0445] B:0.0025以上

[0446] <吸湿耐热性>

[0447] 针对获得的覆铜箔层叠板,通过蚀刻除去单面侧的全部铜箔,在另一面侧则通过蚀刻除去面的一半的铜箔而制作试验片(50mm×50mm×0.8mm)。使用压力锅试验机,将该试验片在121℃、2气压的饱和水蒸气存在下静置3小时后,在260℃的焊接槽中浸渍30秒,观察有无剥离。压力锅试验机使用平山制作所公司制的PC-3型。

[0448] A:无异常

[0449] B:有剥离

[0450] <耐裂纹性(MIT试验)>

[0451] 针对获得的覆铜箔层叠板,根据JIS C5016:1994,制作在铜箔上形成了布线宽度1mm的布线图案的试验片(15mm×130mm×0.1mm),在试验片的导体图案的端子部设置已绝缘包覆的电线,将试验片的上端部固定于柱塞,在下端部设置负荷1kgf后,保持在通电状态下,以角度135°、速度175cpm朝两方向开始弯曲,测定直到断线为止的往复弯曲次数。

[0452] 如以下所述进行评价。

[0453] S:81次以上

[0454] A:71次以上且80次以下

[0455] B:40次以上且70次以下

[0456] C:39次以下

[0457] <固化后外观>

[0458] 通过蚀刻除去获得的覆铜箔层叠板的铜箔,获得固化后外观观察用的试验片(330mm×330mm×0.1mm)。观察表面,确认热塑性弹性体(A)和/或热塑性弹性体(B)与热固性树脂(C)的分离状态,通过下述评价基准评价有无外观异常。

[0459] 如以下所述进行评价。由5名专家进行多数决定来进行评价。

[0460] A:无异常

[0461] B:有外观不良

[0462] <热膨胀系数(CTE:Coefficient of linear Thermal Expansion)>

[0463] 对于通过蚀刻除去了获得的覆铜箔层叠板的铜箔而得的试验片(4.5mm×10mm×0.1mm),通过JIS C 6481 5.19所规定的TMA法(热机械分析:Thermo-Mechanical Analysis),测定试验片的热膨胀系数,求得其值。具体而言,通过蚀刻除去上述获得的覆铜箔层叠板的两面的铜箔并进行小型化后,在热机械分析装置(TA Instruments公司制)中以每分钟10℃从30℃升温至340℃,测定从30℃至300℃时的面方向的线热膨胀系数(CTE(X))(单位:ppm/℃)。测定方向为测定层叠板的玻璃布的纵方向(Warp)。ppm为体积比。针对其他详细内容,根据前述JIS C 6481 5.19。

[0464] 如以下所述进行评价。

[0465] A:10ppm/℃以下

[0466] B:超过10ppm/℃

[0467] 实施例2

[0468] 将实施例1中氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEPTON2104)变更为等量的氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEBS、S.O.E.(注册商标)S1605、Mn250000,旭化成株式会社制),除此以外,以同样的方式进行。

[0469] 实施例3

[0470] 在实施例2中配混等量的部分氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SBBS、S.O.E.(注册商标)S1609、Mn228000,旭化成株式会社制)代替未氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SBS、TR2250、Mn115000,旭化成株式会社制),除此以外,以同样的方式进行。

[0471] 实施例4

[0472] 将实施例3中上述合成例1获得的改性聚苯醚化合物的配混量变更为15质量份,且还配混上述合成例3获得的聚合物(va)15质量份,除此以外,以同样的方式进行。

[0473] 实施例5

[0474] 将实施例4中氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEBS、S.O.E.(注册商标)S1605、Mn250000,旭化成株式会社制)的配混量变更为2质量份,还将部分氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SBBS、S.O.E.(注册商标)S1609、Mn228000,旭化成株式会社制)的配混量变更为13质量份,除此以外,以同样的方式进行。

[0475] 比较例1

[0476] 在实施例1中不配混氢化苯乙烯系热塑性弹性体(SEPTON2104)及未氢化苯乙烯系热塑性弹性体(TR2250),且将马来酰亚胺化合物(MIR-3000-70MT)的配混量变更为45质量份,除此以外,以同样的方式进行。

[0477] 比较例2

[0478] 在实施例1中不配混氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (SEPTON2104) 及未氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (TR2250), 且配混氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (S1605) 15质量份, 除此以外, 以同样的方式进行。

[0479] 比较例3

[0480] 在实施例1中配混等量的氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (S1605) 代替未氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (TR2250), 除此以外, 以同样的方式进行。

[0481] 比较例4

[0482] 在实施例1中不配混上述合成例1获得的改性聚苯醚化合物, 且将马来酰亚胺化合物 (MIR-3000-70MT) 的配混量变更为60质量份, 除此以外, 以同样的方式进行。

[0483] 比较例5

[0484] 在比较例4中配混等量的氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (S1605) 代替氢化苯乙烯系热塑性弹性体 (SEPTON2104), 除此以外, 以同样的方式进行。

[0485] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
介质损耗角正切	A	A	A	A	A
吸湿耐热性	A	A	A	A	A
耐裂纹性	A	S	S	A	S
固化后外观	A	A	A	A	A
CTE (X)	A	A	A	A	A

[0487] [表2]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
介质损耗角正切	B	A	A	B	B
吸湿耐热性	A	B	B	B	B
耐裂纹性	C	S	S	A	S
固化后外观	A	A	A	B	B
CTE (X)	B	A	A	A	A