(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116323725 A
(43)申请公布日 2023.06.23

(21)申请号 202180062840.9
(22)申请日 2021.09.10
(30)优先权数据
2020-157403 2020.09.18 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/033408 2021.09.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/059625 JA 2022.03.24
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 王谊群 斋藤宏典 井上博晴
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 蒋亭
(51)Int.Cl.
C08F 290/06(2006.01)

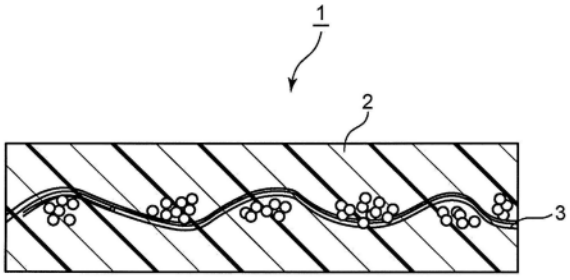
权利要求书3页 说明书27页 附图2页

(54)发明名称

树脂组合物、和使用其的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板

(57)摘要

本发明一个方面涉及一种树脂组合物，其含有：苯乙烯系嵌段共聚物；自由基聚合性化合物；以及至少一种自由基化合物，从由式(1)所示的化合物(A)、式(2)所示的化合物(B)、以及化合物(C)构成的组中选择，其中，所述化合物(C)具有2个以上从式(3-1)及式(3-2)所示的基团选择的至少一种基团。



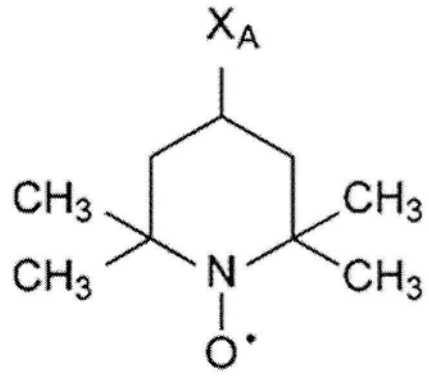
CN 116323725 A

1.一种树脂组合物,其特征在于含有:

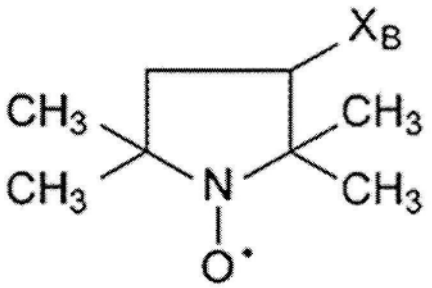
苯乙烯系嵌段共聚物;

自由基聚合性化合物;以及

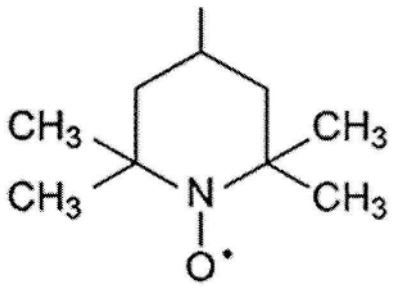
至少一种自由基化合物,从由下述式(1)所示的化合物(A)、下述式(2)所示的化合物(B)、以及化合物(C)构成的组中选择,其中,所述化合物(C)具有2个以上从下述式(3-1)及式(3-2)所示的基团选择的至少一种基团,



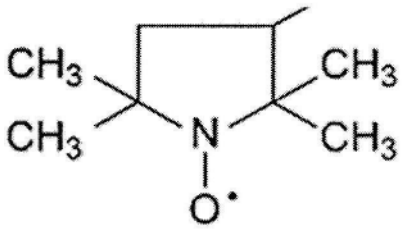
(1)



(2)



(3-1)



(3-2)

式(1)及式(2)中,X_A和X_B各自独立地表示氢原子、氨基、氰基、羟基、异硫氰酸酯、甲氧基、羧基、羰基、酰胺基、或苯甲酰氧基。

2.根据权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,

所述苯乙烯系嵌段共聚物的重均分子量为10000～200000。

3.根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其特征在于,

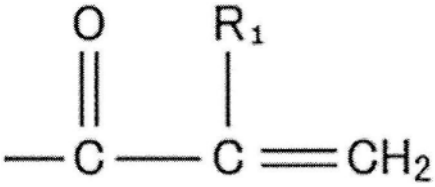
所述苯乙烯系嵌段共聚物包含从由甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物、甲基苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)甲基苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(丁二烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物、以及它们的氢化物构成的组中选择的至少一种。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,

所述自由基聚合性化合物包含末端被具有碳-碳不饱和双键的取代基进行改性的聚苯醚化合物。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,

所述聚苯醚化合物具有下述式(4)所示的基团,



(4)

式(4)中,R_1表示氢原子或烷基。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的树脂组合物,其特征在于,

相对于所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述自由基聚合性化合物的合计100质量份,含有0.001～1质量份的所述自由基化合物。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的树脂组合物,其特征在于还含有:

反应引发剂。

8.根据权利要求7所述的树脂组合物,其特征在于,

所述自由基化合物与所述反应引发剂的含量比以质量比计为0.001∶1.0～0.1∶1.0。

9.一种预浸料,其特征在于包括:

权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物;以及

纤维质基材。

10.一种带树脂的膜,其特征在于包括:

包含权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层;以及

支承膜。

11.一种带树脂的金属箔,其特征在于包括:

包含权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层;以及

金属箔。

12.一种覆金属箔层压板,其特征在于包括:

包含权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求9所述的预浸料的固化物的绝缘层;以及

金属箔。

13.一种布线板,其特征在于包括:

包含权利要求1至8中任一项所述的树脂组合物的固化物或权利要求9所述的预浸料的

固化物的绝缘层;以及布线。

树脂组合物、和使用其的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物、以及使用其的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板及布线板。

背景技术

[0002] 对于各种电子设备而言，近年来，随着信息处理量的增大，所搭载的半导体器件的高集成化、布线的高密度化及多层化等的安装技术飞速发展。用于形成各种电子设备中使用的布线板的基材的基板材料要求介电常数和介电损耗因数低，以提高信号传输速度并减少传输信号时的损耗。

[0003] 已知聚苯醚(PPE)的介电常数及介电损耗因数低等介电特性优异，并且，即使在从MHz段到GHz段的高频段(高频区域)中，介电常数及介电损耗因数等介电特性也优异。因此，研究了将聚苯醚用作例如高频用成形材料。更具体而言，优选用作基板材料等，该基板材料用于构成利用高频段的电子设备所具备的布线板的基材。

[0004] 例如，专利文献1中公开了含有改性聚苯醚化合物和重均分子量为10000以上的苯乙烯系热塑性弹性体等的树脂组合物。

[0005] 根据如所述专利文献1中公开的树脂组合物，能够在不损及低介电特性、耐热性的情况下赋予膜形成能力。

[0006] 另一方面，近年来，要求进一步薄型化的基板材料要求具有更优异的低介电特性。为此，可以考虑增加苯乙烯系热塑性弹性体的添加量等，但是由于弹性体的分子量高，因此如果增加其含量，则当将树脂组合物用作基板材料时电路填充性存在问题。

[0007] 现有技术文献

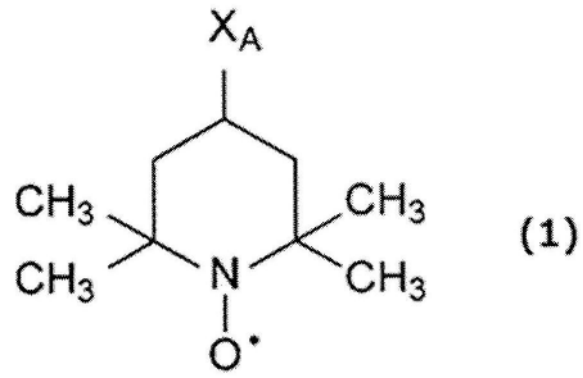
[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利公开公报特开2006-83364号

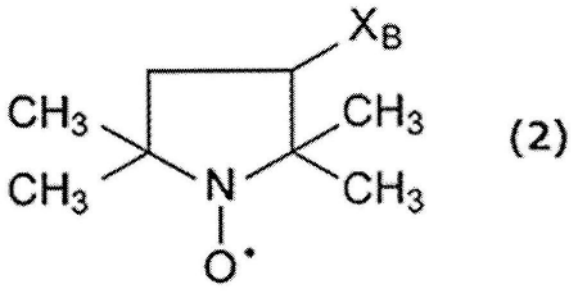
发明内容

[0010] 本发明鉴于所述情况而做出，其目的在于提供一种树脂组合物，其固化物具备优异的低介电特性、低热膨胀系数、高Tg等特性，并且当其用作基板材料时电路填充性也优异。此外，本发明的目的在于提供一种使用所述树脂组合物的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板以及布线板。

[0011] 本发明一个方面涉及一种树脂组合物，其含有:苯乙烯系嵌段共聚物;自由基聚合性化合物;以及至少一种自由基化合物，从由下述式(1)所示的化合物(A)、下述式(2)所示的化合物(B)、和化合物(C)构成的组中选择，其中，所述化合物(C)具有2个以上从下述式(3-1)及式(3-2)所示的基团选择的至少一种基团。

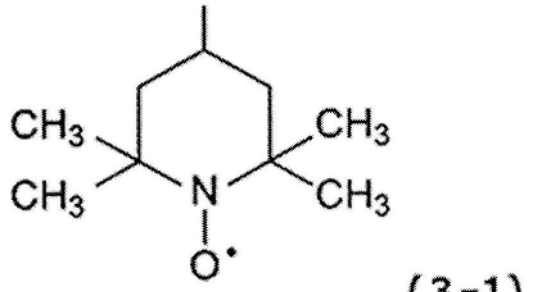


(1)

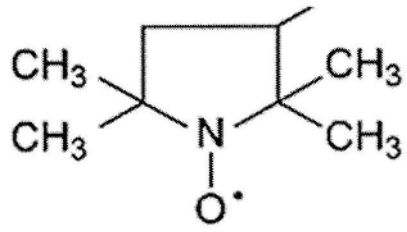


(2)

[0012]



(3-1)



(3-2)

[0013] 式(1)及式(2)中，X_A和X_B各自独立地表示氢原子、氨基、氰基、羟基、异硫氰酸酯、甲氧基、羧基、羰基、酰胺基、或苯甲酰氧基。

附图说明

[0014] 图1是表示本发明的一实施方式涉及的预浸料的结构的示意性剖视图。

[0015] 图2是表示本发明的一实施方式涉及的覆金属箔层压板的结构的示意性剖视图。

[0016] 图3是表示本发明的一实施方式涉及的布线板的结构的示意性剖视图。

[0017] 图4是表示本发明的一实施方式涉及的带树脂的金属箔的结构的示意性剖视图。

[0018] 图5是表示本发明的一实施方式涉及的树脂膜的结构的示意性剖视图。

具体实施方式

[0019] 本发明的实施方式涉及的树脂组合物(以下,也简称为树脂组合物)含有:苯乙烯系嵌段共聚物;自由基聚合性化合物;以及至少一种自由基化合物,从由所述式(1)所示的化合物(A)、所述式(2)所示的化合物(B)、和化合物(C)构成的组中选择,其中,所述化合物(C)具有2个以上从所述式(3-1)及式(3-2)所示的基团选择的至少一种基团。

[0020] 通过含有苯乙烯系嵌段共聚物和自由基聚合性化合物,能够使树脂组合物的固化物具备低介电特性、低热膨胀系数、高Tg(玻璃化转变温度)。另一方面,如果使用苯乙烯系嵌段共聚物,则作为树脂组合物或树脂组合物的半固化物(乙阶)使用时树脂流动性变差,电路填充性有可能差,但是如本实施方式那样通过添加自由基化合物,能够延迟树脂的固化开始,或者降低最低熔体粘度。因此认为能够在维持低介电特性和高Tg等的情况下提高电路填充性。

[0021] 需要说明的是,作为材料特性,固化物的Tg高的材料成为耐热性(再流焊耐热性等)进一步提高的要因之一。此外,就固化物而言,如果采用Tg高的材料,则还具有在更高的温度区域,材料的热膨胀系数较小的优点。一般而言,在超过玻璃化转变温度的温度下热膨胀急剧变大,因此,如果玻璃化转变温度低,则在超过该玻璃化转变温度的高温度区域热膨胀系数变大。如果在高温度区域热膨胀系数大,则有可能使布线板的例如层间连接可靠性(通孔产生孔壁裂纹(barrel crack)等)变差,无法作为印制板发挥功能。认为这是因为基板内的由树脂组合物的固化物形成的绝缘层与由金属制成的通孔的材料彼此在高温下的热膨胀系数的差变大,因此,在由金属形成的通孔的壁面发生裂纹,连接可靠性变差。

[0022] 即,根据本发明,能够提供如下树脂组合物,即:其固化物具备优异的低介电特性、低热膨胀系数、高Tg等特性,并且当用作基板材料时电路填充性也优异。此外,可以提供通过使用所述树脂组合物从而所述特性优异的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔、覆金属箔层压板以及布线板。

[0023] 以下,对本实施方式涉及的树脂组合物的各成分进行具体说明。

[0024] (苯乙烯系嵌段共聚物)

[0025] 本实施方式的树脂组合物含有苯乙烯系嵌段共聚物。认为由此具有如下优点:使树脂的介电常数进一步低、以及制成树脂组合物或树脂组合物的半固化物(乙阶)时操作性(成膜性)提高。

[0026] 本实施方式中使用的苯乙烯系嵌段共聚物例如是通过使包含苯乙烯系单体的单体嵌段聚合而获得的共聚物。作为所述苯乙烯系共聚物,可列举例如使1种以上苯乙烯系单体和能够与苯乙烯系单体共聚的1种以上的其它单体嵌段聚合而得到的共聚物等。作为苯乙烯系单体,可列举例如:苯乙烯以及苯乙烯衍生物等。

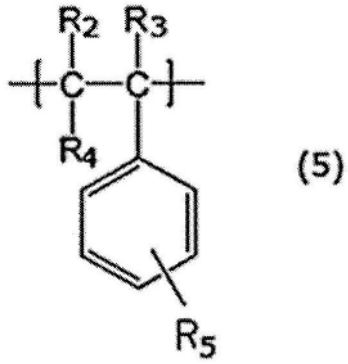
[0027] 本实施方式的苯乙烯系嵌段共聚物的重均分子量优选为10000～200000左右,更进一步优选为50000～180000左右。如果重均分子量在上述范围内,则具有在树脂组合物或树脂组合物的半固化状态(乙阶)能够确保适当的树脂流动性的优点。需要说明的是,在本说明书中,重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可,具体可列举使用凝胶渗透色谱测定(GPC:Gel Permeation Chromatography)测得的值等。

[0028] 在优选的实施方式中,本实施方式的苯乙烯系嵌段聚合物优选硬度为20～100的苯乙烯系嵌段共聚物。此外,苯乙烯系嵌段共聚物的硬度优选为30～80。认为:通过含有硬

度在所述范围内的苯乙烯系嵌段共聚物，从而可以获得固化后成为介电特性更低且热膨胀系数更低的固化物的树脂组合物。

[0029] 需要说明的是，所述硬度可列举例如计示硬度(durometer hardness)等，更具体而言，可列举使用依据JIS K 6253的A型硬度计(type Adurometer)测定的计示硬度等。

[0030] 作为具体的苯乙烯系嵌段共聚物，可以广泛使用以往公知的苯乙烯系嵌段共聚物，没有特别限定，可列举例如在分子内具有下述式(5)所示的结构单元(源自苯乙烯系单体的结构)的聚合物等。

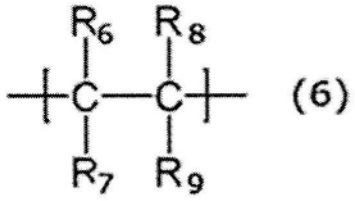
[0031] 

(5)

[0032] 式(5)中，R_2～R_4各自独立地表示氢原子或烷基，R_5表示氢原子、烷基、烯基、或异丙烯基。所述烷基没有特别限定，例如，优选为碳数1～18的烷基，更优选为碳数1～10的烷基。此外，所述烯基优选为碳数1～10的烯基。具体而言，可列举例如：甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

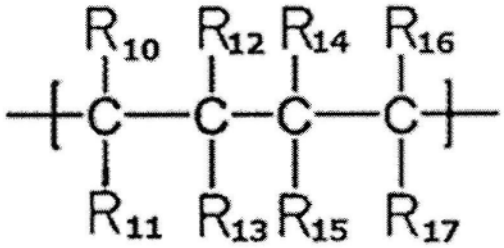
[0033] 本实施方式的苯乙烯系嵌段共聚物优选含有至少一种上述式(5)所示的结构单元，但也可以组合含有2种以上不同的结构单元。此外，也可以含有重复上述式(5)所示的结构单元的结构。

[0034] 并且，本实施方式的苯乙烯系嵌段共聚物不仅具有上述式(5)所示的结构单元，而且也可以具有下述式(6)～(8)所示的结构单元中的至少一种作为能够与苯乙烯系单体共聚的其它单体。

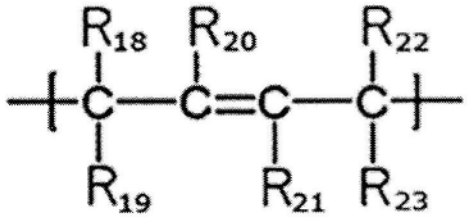


(6)

[0035]



(7)

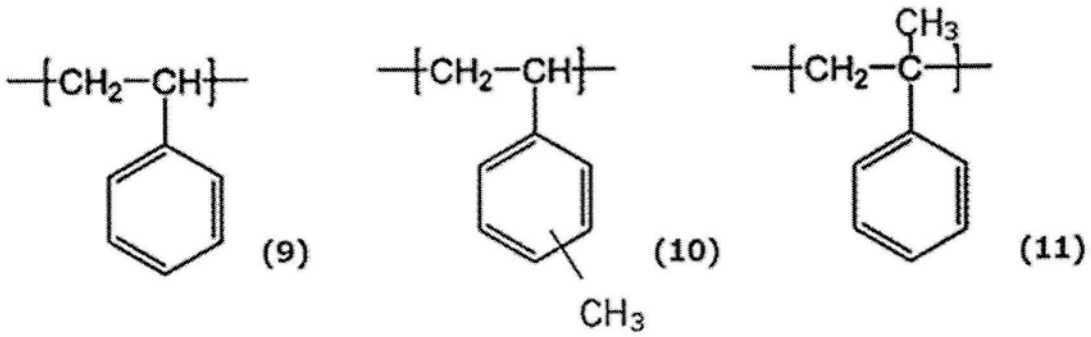


(8)

[0036] 所述式(6)～(8)中，R_6～R_{23}各自独立地表示从由氢原子、烷基、烯基以及异丙烯基构成的组中选择的任一基团。所述烷基没有特别限定，例如，优选为碳数1～18的烷基，更优选为碳数1～10的烷基。此外，所述烯基优选为碳数1～10的烯基。具体而言，可列举例如：甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。本实施方式的苯乙烯系嵌段共聚物优选含有至少一种上述式(6)～(8)所示的结构单元，也可以组合含有其中的2种以上不同的结构单元。此外，也可以含有重复上述式(6)、式(7)和/或式(8)所示的结构单元的结构。

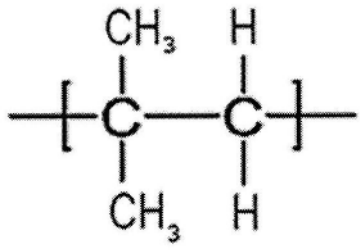
[0037] 此外，作为上述式(5)所示的结构单元，更具体而言，可列举例如下述式(9)～(11)所示的结构单元等。上述式(5)所示的结构单元可以是其中的单独1种，也可以将不同的2种以上组合。而且，也可以是分别重复下述式(9)～(11)所示的结构单元的结构等。

[0038]



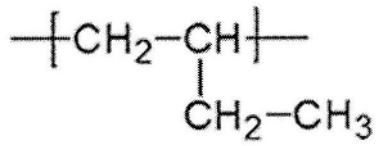
(9) (10) (11)

[0039] 作为上述式(6)所示的结构单元，更具体而言，可列举例如下述式(12)～(18)所示的结构单元等。上述式(6)所示的结构单元可以是其中的单独1种，也可以将不同的2种以上组合。而且，也可以是分别重复下述式(12)～(18)所示的结构单元的结构等。

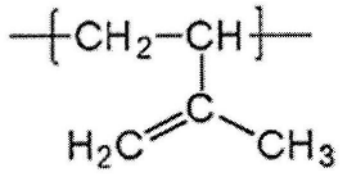


(12)

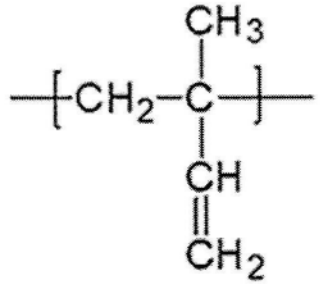
[0040]



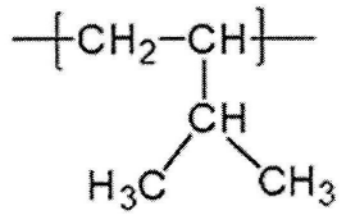
(13)



(14)

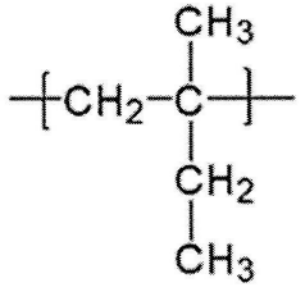


(15)

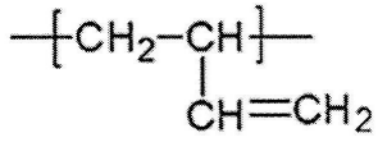


(16)

[0041]

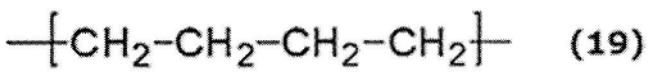


(17)



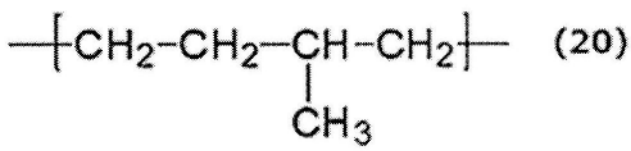
(18)

[0042] 此外,作为上述式(7)所示的结构单元,更具体而言,可列举例如下述式(19)～(20)所示的结构单元等。上述式(7)所示的结构单元可以是其中的单独1种,也可以将不同的2种以上组合。而且,也可以是分别重复下述式(19)～(20)所示的结构单元的结构等。



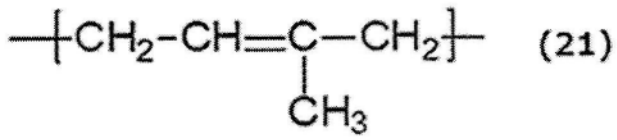
(19)

[0043]



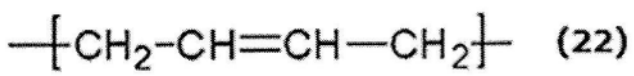
(20)

[0044] 此外，作为上述式(8)所示的结构单元，更具体而言，可列举例如下述式(21)～(22)所示的结构单元等。上述式(8)所示的结构单元可以是其中的单独1种，也可以将不同的2种以上组合。而且，也可以是分别重复下述式(21)～(22)所示的结构单元的结构等。



(21)

[0045]



(22)

[0046] 作为苯乙烯系嵌段共聚物的优选的示例，可列举：将苯乙烯、苯乙烯乙烯、乙烯基甲苯、α-甲基苯乙烯、异丙烯基甲苯、二乙烯基苯、烯丙基苯乙烯等苯乙烯系单体的1种以上进行聚合或共聚而得到的共聚物。更具体而言，可列举甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯共聚物、甲基苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)甲基苯乙烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯(乙烯-乙烯/丙烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯(丁二烯/丁烯)苯乙烯共聚物、苯乙烯-异丁烯-苯乙烯共聚物、以及它们的氢化物等。

[0047] 需要说明的是，作为所述苯乙烯系嵌段共聚物，可以单独使用上述例示的物质，也可以将2种以上组合使用。

[0048] 在所述苯乙烯系嵌段共聚物中，在含有所述式(9)～(11)所示的结构单元的至少一种的情况下，其质量分数(即，源自苯乙烯的结构单元的含量)相对于所述聚合物整体，优选为10～60％左右，更进一步优选为20～40％左右。由此具有在保持与自由基聚合性化合物的良好的相容性的情况下在将树脂组合物固化时能够获得更优异的介电特性的优点。

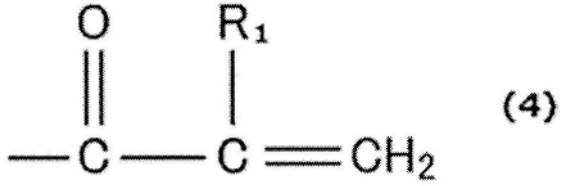
[0049] 本实施方式的苯乙烯系嵌段共聚物也可以使用市售品，可列举例如株式会社可乐丽制造的“SEPTON V9827”、“SEPTON 2063”、旭化成株式会社制造的“Tuftec(注册商标)H1052”、“Tuftec(注册商标)H1041”及“Tuftec(注册商标)H1221”、JSR株式会社制造的“Dynaron9901P”等。

[0050] <自由基聚合性化合物(radical polymerizable compound)>

[0051] 本实施方式中使用的自由基聚合性化合物只要是具有自由基聚合性的化合物，就没有特别限定，但优选含有被具有碳-碳不饱和双键的取代基进行了末端改性的聚苯醚化合物。

[0052] 本实施方式中能够使用的聚苯醚化合物优选为固化后能够发挥优异的低介电特性的改性聚苯醚化合物，进一步优选为具有下述式(4)所示的基团的聚苯醚化合物。认为：通过含有该改性聚苯醚化合物，从而成为能够获得介电特性低且耐热性高的固化物的树脂

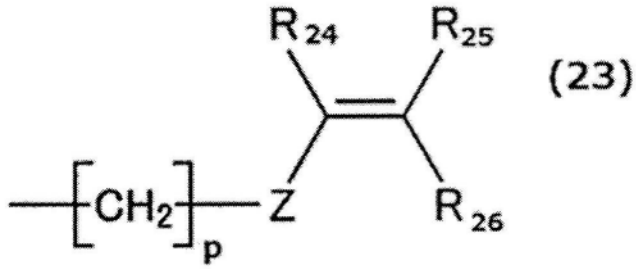
组合物。

[0053] 

(4)

[0054] 式(4)中，R_1表示氢原子或烷基。所述烷基没有特别限定，例如，优选为碳数1～18的烷基，更优选为碳数1～10的烷基。具体而言，可列举例如：甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

[0055] 或者，本实施方式的聚苯醚化合物也可以是具有下述式(23)所示的基团的聚苯醚化合物。

[0056] 

(23)

[0057] 式(23)中，p表示0～10的整数。此外，Z表示亚芳基。此外，R_1～R_3各自独立。即，R_{24}～R_{26}可以分别为相同的基团，也可以分别为不同的基团。此外，R_{24}～R_{26}表示氢原子或烷基。

[0058] 需要说明的是，式(23)中，在p为0的情况下，表示Z与聚苯醚的末端直接键合。

[0059] 上述Z的亚芳基没有特别限定。作为该亚芳基，可列举例如：亚苯基等单环芳族基；芳族并非单环而是萘环等多环芳族的多环芳族基等。此外，该亚芳基还包含键合于芳环的氢原子被烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或者炔基羰基等官能团取代而成的衍生物。此外，所述烷基没有特别限定，例如，优选为碳数1～18的烷基，更优选为碳数1～10的烷基。具体而言，可列举例如：甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

[0060] 作为所述式(4)所示的取代基，可列举例如丙烯酸酯基以及甲基丙烯酸酯基等。此外，作为所述式(23)所示的取代基的优选的具体例，可列举例如包含乙烯基苄基的取代基等。

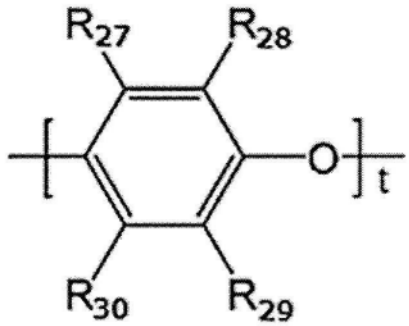
[0061] 作为包含所述乙烯基苄基的取代基，可列举例如下述式(24)所示的取代基等。

[0062] 

(24)

[0063] 此外，作为所述取代基，更具体而言，可列举对乙烯基苄基及间乙烯基苄基等乙烯基苄基(乙烯苄基)、乙烯基苯基、丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基等。

[0064] 所述聚苯醚化合物在分子内具有聚苯醚链，例如优选在分子内具有下述式(25)所示的重复单元(repeating unit)。

[0065] 

(25)

[0066] 式(25)中，t表示1～50。此外，R_{27}～R_{a0}各自独立。即，R_{27}～R_{30}可以分别为相同的基团，也可以分别为不同的基团。此外，R_{27}～R_{30}表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基、或炔基羰基。其中，优选氢原子及烷基。

[0067] R_{27}～R_{30}中，作为所列举的各官能团，具体而言可列举如下的基团。

[0068] 烷基没有特别限定，例如优选为碳数1～18的烷基，更优选为碳数1～10的烷基。具体而言，可列举例如：甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

[0069] 烯基没有特别限定，例如优选为碳数2～18的烯基，更优选为碳数2～10的烯基。具体而言，例如可列举：乙烯基、烯丙基及3-丁烯基等。

[0070] 炔基没有特别限定，例如优选为碳数2～18的炔基，更优选为碳数2～10的炔基。具体而言，可列举例如：乙炔基及丙-2-炔-1-基(炔丙基)等。

[0071] 烷基羰基只要是被烷基取代的羰基，则没有特别限定，例如优选为碳数2～18的烷基羰基，更优选为碳数2～10的烷基羰基。具体而言，可列举例如：乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、己酰基、辛酰基及环己基羰基等。

[0072] 烯基羰基只要是被烯基取代的羰基，则没有特别限定，例如优选为碳数3～18的烯基羰基，更优选为碳数3～10的烯基羰基。具体而言，例如可列举丙烯酰基、甲基丙烯酰基及巴豆酰基等。

[0073] 炔基羰基只要是被炔基取代的羰基，则没有特别限定，例如优选为碳数3～18的炔基羰基，更优选为碳数3～10的炔基羰基。具体而言，可列举例如丙炔酰基等。

[0074] 所述聚苯醚化合物的重均分子量(Mw)没有特别限定。具体而言，优选为500～5000，更优选为800～4000，进一步优选为1000～3000。需要说明的是，此处，重均分子量只要是以通常的分子量测定方法进行测定而得的值即可，具体可列举使用凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值等。此外，聚苯醚化合物在分子内具有所述式(25)所示的重复单元的情况下，t优选为使得聚苯醚化合物的重均分子量处于上述范围内的数值。具体而言，t优选为1～50。

[0075] 如果所述聚苯醚化合物的重均分子量处于上述范围内，则聚苯醚化合物不仅具有聚苯醚所具有的优异的低介电特性，固化物的耐热性更优异，而且成形性也优异。认为这是基于如下理由。在通常的聚苯醚中，如果其重均分子量处于上述范围内，则分子量较低，因此有固化物的耐热性降低的倾向。关于这一点，认为：由于本实施方式涉及的聚苯醚化合物在末端具有1个以上的不饱和双键，因此固化物可以获得足够高的耐热性。此外，认为：如果聚苯醚化合物的重均分子量处于上述范围内，则因为分子量比较低，所以成形性也优异。因此，认为：该聚苯醚化合物可以获得不仅固化物的耐热性更为优异，而且成形性也优异的效果。

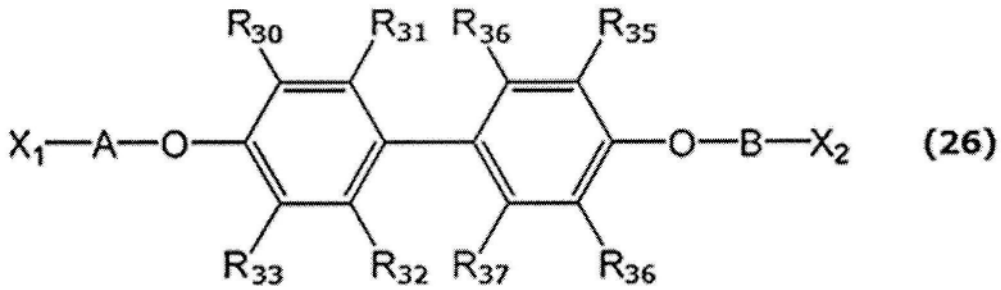
[0076] 所述聚苯醚化合物中的每一分子聚苯醚化合物在分子末端所具有的所述取代基的平均个数(末端官能团数),没有特别限定。具体而言,优选为1～5个,更优选为1～3个,进一步优选为1.5～3个。如果该末端官能团数过少,则有难以获得具有充分耐热性的固化物的倾向。此外,如果末端官能团数过多,则反应性变得过高,存在可能会发生例如树脂组合物的保存性降低、或者树脂组合物的流动性降低等不良状况之虞。即,如果使用该聚苯醚化合物,则因流动性不足等而可能会产生成形性的问题,例如,在多层成形时产生形成空洞等成形缺陷,难以获得可靠性高的印刷布线板。

[0077] 需要说明的是,聚苯醚化合物的末端官能团数可列举:表示存在于1摩尔聚苯醚化合物中的所有改性聚苯醚化合物的每一分子的所述取代基的平均值的数值等。该末端官能团数例如可以通过测定所得改性聚苯醚化合物中残存的羟基数并算出与改性前的聚苯醚的羟基数相比的减少量来测定。该与改性前的聚苯醚的羟基数相比的减少量即为末端官能团数。并且,改性聚苯醚化合物中残存的羟基数的测定方法,可以通过在改性聚苯醚化合物的溶液中添加与羟基缔合的季铵盐(氢氧化四乙铵),并测定该混合溶液的UV吸光度而求出。

[0078] 本实施方式的聚苯醚化合物的特性粘数没有特别限定。具体而言,只要为0.03～0.12dl/g即可,但优选为0.04～0.11dl/g,更优选为0.06～0.095dl/g。如果该特性粘数过低,则有分子量低的倾向,且有难以获得低介电常数及低介电损耗因数等低介电特性的倾向。此外,如果特性粘数过高,则粘度高,难以获得充分的流动性,有固化物的成形性降低的倾向。因此,如果聚苯醚化合物的特性粘数在上述范围内,则可以实现优异的固化物的耐热性及成形性。

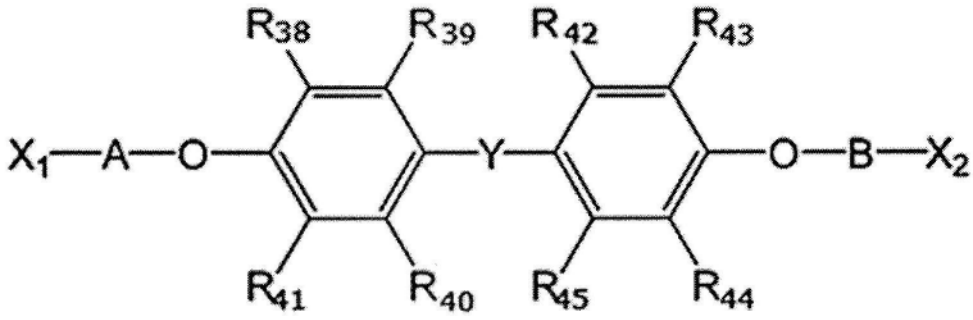
[0079] 需要说明的是,此处的特性粘数是指在25℃的二氯甲烷中测得的特性粘数,更具体而言,例如是用粘度计测定0.18g/45ml的二氯甲烷溶液(液温25℃)而得的值等。作为该粘度计,可列举例如肖特(Schott)公司制造的AVS500 Visco System等。

[0080] 作为本实施方式的聚苯醚化合物,可列举例如下述式(26)～(28)所示的改性聚苯醚化合物等。此外,作为本实施方式的聚苯醚化合物,可以单独使用这些改性聚苯醚化合物,也可以将这些改性聚苯醚化合物组合使用。

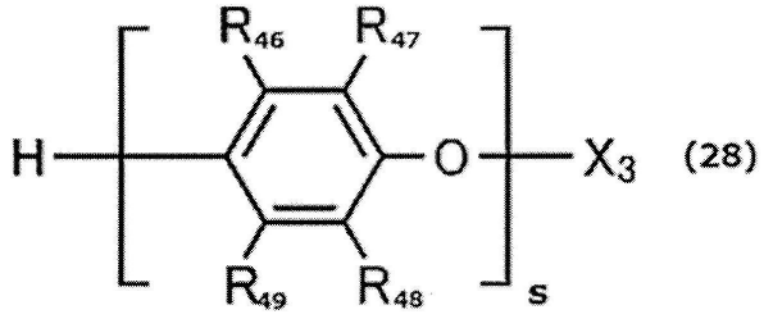


(26)

[0081]



(27)



(28)

[0082] 式(26)～式(28)中，R_{30}～R_{37}、R_{38}～R_{45}以及R_{46}～R_{49}各自独立。即，R_{30}～R_{37}、R_{38}～R_{45}以及R_{46}～R_{49}可以分别为相同的基团，也可以分别为不同的基团。R_{30}～R_{37}、R_{38}～R_{45}以及R_{46}～R_{49}表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。

[0083] 另外，上述式(28)中，s表示1～100的整数。

[0084] 关于所述R_{30}～R_{37}、R_{38}～R_{45}以及R_{46}～R_{49}而言，作为上述中列举的各官能团，具体而言可列举如下的基团。

[0085] 烷基没有特别限定，例如优选为碳数1～18的烷基，更优选为碳数1～10的烷基。具体而言，可列举例如：甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

[0086] 此外，烯基没有特别限定，例如优选为碳数2～18的烯基，更优选为碳数2～10的烯基。具体而言，可列举例如：乙烯基、烯丙基及3-丁烯基等。

[0087] 此外，炔基没有特别限定，例如优选为碳数2～18的炔基，更优选为碳数2～10的炔基。具体而言，可列举例如：乙炔基及丙-2-炔-1-基(炔丙基)等。

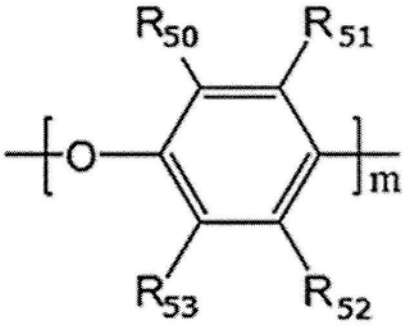
[0088] 此外，烷基羰基只要是被烷基取代的羰基，则没有特别限定，例如优选为碳数2～18的烷基羰基，更优选为碳数2～10的烷基羰基。具体而言，可列举例如：乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、己酰基、辛酰基及环己基羰基等。

[0089] 此外，烯基羰基只要是被烯基取代的羰基，则没有特别限定，例如优选为碳数3～18的烯基羰基，更优选为碳数3～10的烯基羰基。具体而言，可列举例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基及巴豆酰基等。

[0090] 此外，炔基羰基只要是被炔基取代的羰基，则没有特别限定，例如优选为碳数3～

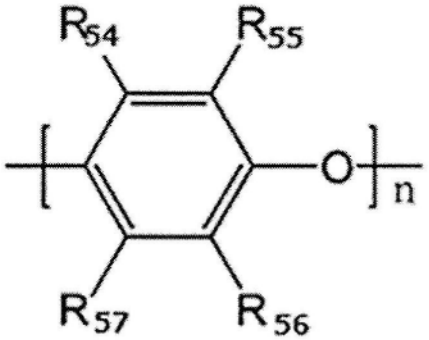
18的炔基羰基，更优选为碳数3～10的炔基羰基。具体而言，可列举例如丙炔酰基等。

[0091] 此外，上述式(26)及(27)中，A及B分别表示下述式(29)及下述式(30)所示的重复单元。此外，式(27)中，Y表示碳数20以下的直链状、支链状或环状的烃。



(29)

[0092]



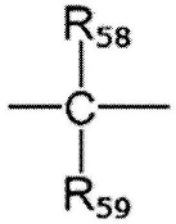
(30)

[0093] 式(29)及式(30)中，m及n分别表示0～20。此外，关于m及n而言，m与n的合计值优选表示为1～30的数值。因此，更优选：m表示0～20，n表示0～20，m与n的合计表示1～30。

[0094] 此外，式(29)及式(30)中，R_{50}～R_{53}以及R_{54}～R_{57}各自独立，R_{50}～R_{53}以及R_{54}～R_{57}可以分别为相同的基团，也可以分别为不同的基团，表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基、或炔基羰基。

[0095] 所述式(27)中，如上所述地Y为碳数20以下的直链状、支链状或环状的烃。作为Y，可列举例如下述式(31)所示的基团等。

[0096]

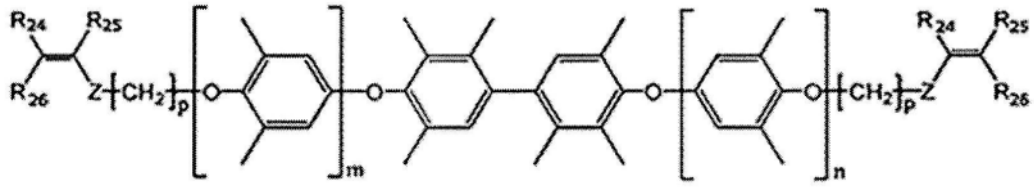


(31)

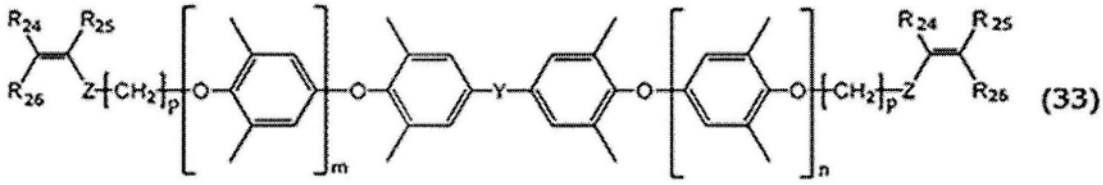
[0097] 所述式(31)中，R_{58}及R_{59}各自独立地表示氢原子或烷基。作为所述烷基，可列举例如甲基等。此外，作为式(31)所示的基团，可列举例如亚甲基、甲基亚甲基及二甲基亚甲基等，其中，优选二甲基亚甲基。

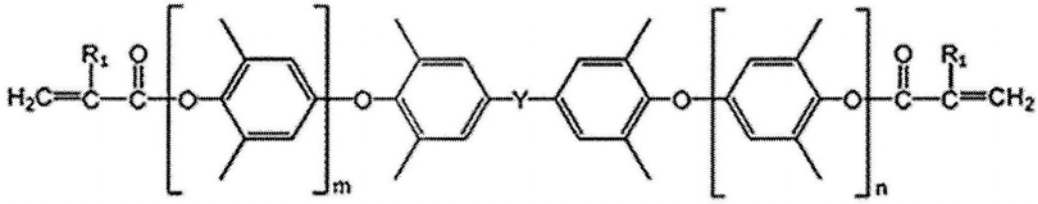
[0098] 所述式(26)～式(28)中，X_1～X_3例如各自独立地表示上述式(4)所示的取代基和/或上述式(23)所示的取代基。需要说明的是，所述式(26)～式(28)所示的改性聚苯醚化合物中，X_1～X_3可以为相同的取代基，也可以为不同的取代基。

[0099] 作为所述式(26)所示的改性聚苯醚化合物的更具体的示例，可列举例如下述式(32)所示的改性聚苯醚化合物等。

[0100] 

[0101] 作为所述式(26)所示的改性聚苯醚化合物的更具体的示例，可列举例如下述式(33)所示的改性聚苯醚化合物以及下述式(34)所示的改性聚苯醚化合物等。



[0102] 

[0103] 所述式(32)～式(34)中，m及n与上述式(29)及上述式(30)中的m及n含义相同。此外，上述式(32)及上述式(33)中，R_{24}～R_{26}、p及Z分别与上述式(23)中的R_{24}～R_{26}、p及Z相同。此外，上述式(33)及上述式(34)中，Y与上述(27)中的Y相同。此外，上述式(34)中，R_1与上述式(4)中的R_1相同。从更可靠地获得高Tg的观点出发，所述式(32)～式(34)所示的改性聚苯醚化合物优选在末端具有上述式(4)所示的基团。

[0104] 本实施方式中所用的聚苯醚化合物的合成方法，可列举例如合成被所述式(4)和/或式(23)所示的基团进行了末端改性的聚苯醚化合物的方法等。更具体而言，可列举：使聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物进行反应的方法等。

[0105] 作为键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物，可列举：例如键合有所述式(4)、(23)、(24)所示的取代基及卤素原子的化合物等。作为所述卤素原子，具体而言，可列举氯原子、溴原子、碘原子及氟原子等，其中，优选为氯原子。作为键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物，更具体而言，可列举：对氯甲基苯乙烯或间氯甲基苯乙烯等。

[0106] 作为原料的聚苯醚，只要是最终能够合成指定的改性聚苯醚化合物的聚苯醚，则没有特别限定。具体而言，可列举：以包含“2,6-二甲基苯酚”及“双官能酚和三官能酚中的至少任一者”的聚苯醚或者聚(2,6-二甲基-1,4-苯醚)等聚苯醚为主要成分的化合物等。此外，所谓双官能酚是在分子内具有两个酚式羟基的酚化合物，可列举例如四甲基双酚A等。此外，所谓三官能酚是在分子内具有三个酚式羟基的酚化合物。

[0107] 本实施方式的聚苯醚化合物的合成方法可列举上述的方法。具体而言，使如上所述的聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物溶解于溶媒中并进行搅拌。由此，聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物反应，得到本实施方式中所用的聚苯醚化合物。

[0108] 在所述反应之际，优选在碱金属氢氧化物的存在下进行。认为：通过该操作使该反

应良好地进行。认为其理由在于:碱金属氢氧化物作为脱卤化氢剂,具体而言,作为脱盐酸剂发挥作用。即,认为:碱金属氢氧化物使卤化氢从聚苯醚的酚基与键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物中脱离,由此,具有碳-碳不饱和双键的取代基代替聚苯醚的酚基的氢原子而键合于酚基的氧原子。

[0109] 碱金属氢氧化物只要能够作为脱卤剂发挥作用,则没有特别限定,例如可列举氢氧化钠等。此外,碱金属氢氧化物通常以水溶液的状态使用,具体而言,作为氢氧化钠水溶液使用。

[0110] 反应时间及反应温度等反应条件根据键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物等而不同,只要是可以使上述反应良好地进行的条件,则没有特别限定。具体而言,反应温度优选为室温～100℃,更优选为30～100℃。此外,反应时间优选为0.5～20小时,更优选为0.5～10小时。

[0111] 反应时所用的溶媒只要能够使聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物溶解,且不会阻碍聚苯醚与键合有具有碳-碳不饱和双键的取代基及卤素原子的化合物的反应,则没有特别限定。具体而言,可列举甲苯等。

[0112] 优选将上述反应在不仅存在碱金属氢氧化物,而且也存在相转移催化剂的状态下进行。即,优选将上述反应在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下进行。认为:通过该操作使上述反应更顺利地进行。认为这是基于如下理由。认为:这是因为相转移催化剂是如下的催化剂,即,具有引入碱金属氢氧化物的功能,可溶于水之类的极性溶剂相及有机溶剂之类的非极性溶剂相这两相,并能够在这些相之间移动。具体而言,认为:当使用氢氧化钠水溶液作为碱金属氢氧化物,并使用与水不相容的甲苯等有机溶剂作为溶媒时,即使将氢氧化钠水溶液滴加到供反应的溶媒中,溶媒与氢氧化钠水溶液也会分离,氢氧化钠难以迁移到溶媒中。于是,认为:作为碱金属氢氧化物而添加的氢氧化钠水溶液难以有助于促进反应。与此相对,认为:若在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下进行反应,则碱金属氢氧化物会在被引入相转移催化剂的状态下迁移到溶媒中,氢氧化钠水溶液变得容易有助于促进反应。因此,认为:若在碱金属氢氧化物及相转移催化剂的存在下进行反应,则上述反应将更顺利地进行。

[0113] 相转移催化剂没有特别限定,例如可列举四正丁基溴化铵等季铵盐等。

[0114] 本实施方式中所用的树脂组合物优选包含:如上所述获得的改性聚苯醚化合物,作为自由基聚合性化合物。

[0115] 此外,本实施方式涉及的树脂组合物也可以包含如以下例示的化合物来作为自由基聚合性化合物。

[0116] 具体而言,可列举例如在分子内具有丙烯酰基的化合物、在分子内具有甲基丙烯酰基的化合物、在分子内具有乙烯基的化合物、在分子内具有烯丙基的化合物、在分子内具有苊烯结构的化合物、在分子内具有马来酰亚胺基的化合物、以及在分子内具有异氰脲酸酯基的异氰脲酸酯化合物等。

[0117] 所述在分子内具有丙烯酰基的化合物是丙烯酸酯化合物。作为所述丙烯酸酯化合物,可列举:在分子内具有1个丙烯酰基的单官能丙烯酸酯化合物、及在分子内具有2个以上的丙烯酰基的多官能丙烯酸酯化合物。作为所述单官能丙烯酸酯化合物,可列举例如:丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙基酯、丙烯酸丙基酯、及丙烯酸丁基酯等。作为所述多官能丙烯酸酯化

合物，可列举例如三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯等的二丙烯酸酯化合物等。

[0118] 所述在分子内具有甲基丙烯酰基的化合物是甲基丙烯酸酯化合物。作为所述甲基丙烯酸酯化合物，可列举：在分子内具有1个甲基丙烯酰基的单官能甲基丙烯酸酯化合物、及在分子内具有2个以上的甲基丙烯酰基的多官能甲基丙烯酸酯化合物。作为所述单官能甲基丙烯酸酯化合物，可列举例如：甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸乙基酯、甲基丙烯酸丙基酯、以及甲基丙烯酸丁基酯等。作为所述多官能甲基丙烯酸酯化合物，可列举例如：三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯等二甲基丙烯酸酯化合物、以及三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等三甲基丙烯酸酯化合物等。

[0119] 所述在分子内具有乙烯基的化合物是乙烯基化合物。作为所述乙烯基化合物，可列举：在分子内具有1个乙烯基的单官能乙烯基化合物(单乙烯基化合物)、以及在分子内具有2个以上的乙烯基的多官能乙烯基化合物。作为所述多官能乙烯基化合物，可列举例如：二乙烯基苯、及聚丁二烯等。

[0120] 所述在分子内具有烯丙基的化合物是烯丙基化合物。作为所述烯丙基化合物，可列举：在分子内具有1个烯丙基的单官能烯丙基化合物、及在分子内具有2个以上的烯丙基的多官能烯丙基化合物。作为所述多官能烯丙基化合物，可列举例如：三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)等的三烯丙基异氰脲酸酯化合物、二烯丙基双酚化合物、及邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)等。

[0121] 所述在分子内具有苊烯结构的化合物是苊烯化合物。作为所述苊烯化合物，可列举例如：苊烯、烷基苊烯类、卤代苊烯类、及苯基苊烯类等。作为所述烷基苊烯类，可列举例如：1-甲基苊烯、3-甲基苊烯、4-甲基苊烯、5-甲基苊烯、1-乙基苊烯、3-乙基苊烯、4-乙基苊烯、5-乙基苊烯等。作为所述卤代苊烯类，可列举例如：1-氯苊烯、3-氯苊烯、4-氯苊烯、5-氯苊烯、1-溴苊烯、3-溴苊烯、4-溴苊烯、5-溴苊烯等。作为所述苯基苊烯类，可列举例如：1-苯基苊烯、3-苯基苊烯、4-苯基苊烯、5-苯基苊烯等。作为所述苊烯化合物，可以是如上所述那样的在分子内具有1个苊烯结构的单官能苊烯化合物，也可以是在分子内具有2个以上的苊烯结构的多官能苊烯化合物。

[0122] 所述在分子内具有马来酰亚胺基的化合物是马来酰亚胺化合物。作为所述马来酰亚胺化合物，可列举：在分子内具有1个马来酰亚胺基的单官能马来酰亚胺化合物、在分子内具有2个以上的马来酰亚胺基的多官能马来酰亚胺化合物、及改性马来酰亚胺化合物等。作为所述改性马来酰亚胺化合物，可列举例如：分子内的一部分被胺化合物改性的改性马来酰亚胺化合物、分子内的一部分被有机硅化合物改性的改性马来酰亚胺化合物、以及、分子内的一部分被胺化合物及有机硅化合物改性的改性马来酰亚胺化合物等。

[0123] 所述在分子内具有异氰脲酸酯基的化合物是异氰脲酸酯化合物。作为所述异氰脲酸酯化合物，可列举在分子内进一步具有烯基的化合物(烯基异氰脲酸酯化合物)等，可列举例如三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)等的三烯基异氰脲酸酯化合物等。

[0124] 在这些之中，作为除上述的改性聚苯醚化合物以外的自由基聚合性化合物，优选例示烯丙基化合物、乙烯基化合物、马来酰亚胺化合物等。

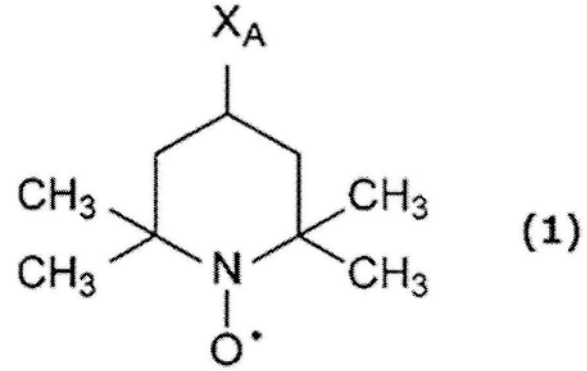
[0125] 上述的自由基聚合性化合物可以单独使用，也可以将两种以上组合使用。

[0126] 在组合两种以上的情况下，优选包含一种以上上述的末端改性的聚苯醚化合物和例如如上所述在分子内还具有烯丙基的烯丙基化合物。作为所述烯丙基化合物，优选为在

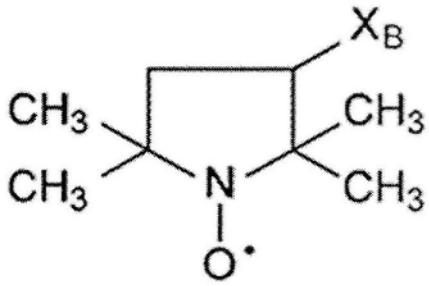
分子内具有2个以上的烯丙基的烯丙基异氰脲酸酯化合物，更优选为三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)。由此，具有在末端改性聚苯醚与三烯丙基异氰脲酸酯进行自由基反应的情况下，所得到的树脂固化物示出高耐热性的优点。

[0127] (自由基化合物(free radical compound))

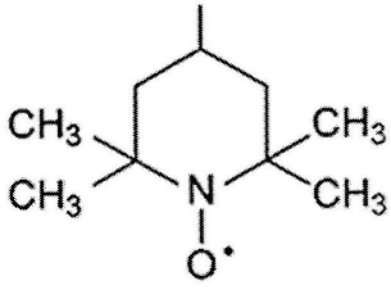
[0128] 本实施方式中使用的自由基化合物包含从由下述式(1)所示的化合物(A)、下述式(2)所示的化合物(B)、以及化合物(C)构成的组中选择的至少一种，其中，所述化合物(C)具有2个以上从下述式(3-1)及式(3-2)所示的基团选择的至少一种基团。认为：通过含有该自由基化合物，本实施方式的树脂组合物既具有低介电特性和高Tg等特性，又能够发挥优异的成形性(能够填充电路图案的树脂流动性、即电路填充性)。

[0129] 

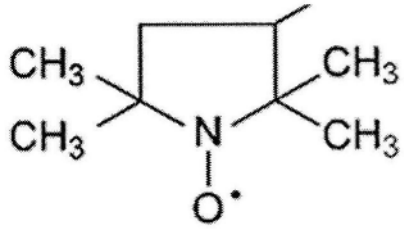
(1)



(2)

[0130] 

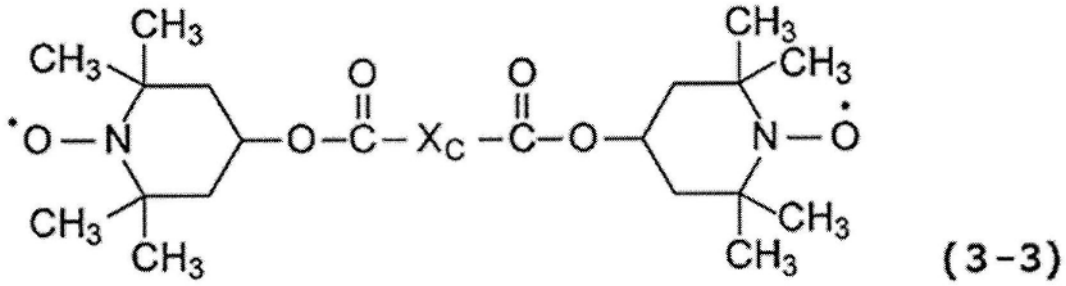
(3-1)



(3-2)

[0131] 所述式(1)及式(2)中，X_A和X_B各自独立地表示氢原子、氨基、氰基、羟基、异硫氰酸酯、甲氧基、羧基、羰基、酰胺基、或苯甲酰氧基。

[0132] 此外，具有2个以上从所述式(3-1)及式(3-2)所示的基团选择的至少一种基团的化合物(C)没有特别限定，可以是具有式(3-1)及式(3-2)所示的基团双方的化合物，也可以是具有2个以上式(3-1)所示的基团的化合物，还可以是具有2个以上式(3-2)所示的基团的化合物。具体而言，可列举例如下述式(3-3)所示的化合物等。

[0133] 

(3-3)

[0134] 式(3-3)中，X_C表示亚烷基、芳族结构、羰基、酰胺基或醚键。

[0135] 作为它们的更具体的示例，可举出例如4-乙酰胺基、4-缩水甘油氧基、4-苯甲酰氧基、4-(2-碘乙酰胺)基、4-[2-[2-(4-碘苯氧基)乙氧基]羰基]苯甲酰氧基，4-甲基丙烯酰氧基、4-氧基、4-炔丙基氧基等。

[0136] 作为在本实施方式中优选使用的更具体的自由基化合物，可列举4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-乙酰胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-氰基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-缩水甘油氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基苯甲酸酯自由基、4-异硫氰酸根-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-(2-碘乙酰胺基)-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-[2-[2-(4-碘苯氧基)乙氧基]羰基]苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-甲基丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基、2,2,6,6-四甲基-4-(2-丙炔氧基)哌啶1-氧基自由基、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1-氧基)、3-羧基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷1-氧基自由基、4-(2-氯乙酰胺基)-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基自由基等。

[0137] 以上列举了各种自由基化合物，这些可以单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

[0138] 本实施方式的如上所述的自由基化合物可以使用市售的自由基化合物，例如可以从东京化成工业株式会社等获取。

[0139] (无机填充剂)

[0140] 本实施方式涉及的树脂组合物可以进一步含有无机填充剂。作为无机填充剂，可列举为了提高树脂组合物的固化物的耐热性以及阻燃性而添加的物质等，没有特别限定。认为：通过含有无机填充剂，可以进一步提高耐热性以及阻燃性等，并且还能够抑制热膨胀系数的增大。

[0141] 作为本实施方式中可以使用的无机填充剂，具体而言，可列举：球状二氧化硅等二氧化硅；氧化铝、氧化钛、及云母等金属氧化物；氢氧化铝、氢氧化镁等金属氢氧化物；滑石、硼酸铝、硫酸钡、及碳酸钙等。其中，优选为二氧化硅、云母及滑石，更优选为球状二氧化硅。此外，无机填充剂可以单独使用1种，也可以将2种以上组合使用。另外，可以直接使用如上

所述的无机填充剂，也可以使用通过环氧硅烷型、乙烯基硅烷型、甲基丙烯酰基硅烷型或氨基硅烷型的硅烷偶联剂进行了表面处理后的无机填充剂。作为该硅烷偶联剂，还可以不采用预先对填充剂进行表面处理的方法，而采用通过整体掺混法来添加的方法。

[0142] (反应引发剂)

[0143] 本实施方式涉及的树脂组合物中如上所述可以含有反应引发剂(引发剂)。所述树脂组合物即使不特别含有反应引发剂，也能够进行固化反应。然而，根据工艺条件，有时难以升高温度直至固化进行，因此也可以添加反应引发剂。

[0144] 所述反应引发剂只要可以促进所述树脂组合物的固化反应，则没有特别限定。具体而言，可列举例如金属氧化物、偶氮化合物、过氧化物等。

[0145] 作为金属氧化物，具体而言可列举羧酸金属盐等。

[0146] 作为过氧化物，可列举：α，α’-二(叔丁基过氧)二异丙基苯、2，5-二甲基-2，5-二(叔丁基过氧)-3-己炔、过氧化苯甲酰、3，3’，5，5’-四甲基-1，4-二苯酚合苯醌、氯醌、2，4，6-三叔丁基苯氧基、叔丁基过氧异丙基单碳酸酯、偶氮二异丁腈等。

[0147] 作为偶氮化合物，具体而言，可列举2，2’-偶氮二(2，4，4-三甲基戊烷)、2，2’-偶氮二(N-丁基-2-甲基丙酰胺)、2，2’-偶氮二(2-甲基丁腈)等。

[0148] 其中，作为优选的反应引发剂，优选使用α，α’-二(叔丁基过氧)二异丙基苯。α，α’-二(叔丁基过氧)二异丙基苯由于挥发性低，因此在干燥时、以及保存时不会挥发，稳定性良好。此外，α，α’-二(叔丁基过氧)二异丙基苯由于反应开始温度比较高，因此在预浸料干燥时等不需要固化的时刻能够抑制固化反应的促进。通过抑制该固化反应，可以抑制树脂组合物的保存性降低。

[0149] 如上所述的反应引发剂可以单独使用，也可以将2种以上组合使用。

[0150] (各成分的含量)

[0151] 相对于所述树脂组合物中的所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述自由基聚合性化合物的合计100质量份，所述自由基化合物的含量优选为0.001～1质量份，更优选为0.001～0.5质量份，进一步优选为0.001～0.2质量份。认为：如果所述自由基化合物的含量在上述范围内，则可以更可靠地得到能够获得介电特性低、Tg高且热膨胀系数低的固化物、并且成形性优异的树脂组合物。

[0152] 相对于所述树脂组合物中的树脂成分(有机成分)100质量份，所述苯乙烯系嵌段共聚物的含量优选为10～60质量份，更优选为15～50质量份，进一步优选为20～40质量份。即，相对于所述树脂组合物中的除所述无机填充剂(无机成分)以外的成分，所述苯乙烯系嵌段共聚物的含有率优选为10～60质量％。

[0153] 相对于所述树脂组合物中的树脂成分(有机成分)100质量份，所述自由基聚合性化合物的含量优选为30～90质量份，更优选为40～80质量份，进一步优选为50～70质量份。即，相对于所述树脂组合物中的除所述无机填充剂(无机成分)以外的成分，所述自由基聚合性化合物的含有率优选为30～90质量％。

[0154] 尤其，在包含优选的实施方式的自由基聚合性化合物(改性聚苯醚化合物)情况下，相对于所述树脂组合物中的树脂成分(有机成分)100质量份，这些优选的自由基聚合性化合物的含量优选为10～50质量份，更优选为20～50质量份，进一步优选为30～40质量份。

[0155] 此外，在包含上述以外的自由基聚合性化合物(烯丙基化合物等)作为自由基聚合

性化合物的情况下，相对于所述树脂组合物中的树脂成分(有机成分)100质量份，这些其它的自由基聚合性化合物的含量优选为10～50质量份，更优选为20～40质量份。

[0156] 在本实施方式的树脂组合物包含所述反应引发剂的情况下，其含量没有特别限定，例如相对于所述树脂组合物中的树脂成分(有机成分)100质量份，优选为0.01～10质量份，更优选为0.01～5质量份，进一步优选为0.1～3质量份。如果所述反应引发剂的含量过少，则有所述树脂组合物的固化反应不能良好地开始的倾向。此外，如果所述引发剂的含量过多，则所得的预浸料的固化物的介电损耗因数变大，有难以发挥优异的低介电特性的倾向。因此，如果所述反应引发剂的含量在上述范围内，则可以得到具有优异的低介电特性的预浸料的固化物。

[0157] 在本实施方式的树脂组合物包含所述反应引发剂的情况下，树脂组合物中的所述自由基化合物与所述反应引发剂的比例优选为自由基化合物:反应引发剂＝0.001∶1.0～0.1∶1.0左右，更优选为0.005∶1.0～0.1∶1.0左右，进一步优选为0.01∶1.0～0.1∶1.0左右。认为据此可以更可靠地获得本发明的效果。

[0158] 此外，在本实施方式的树脂组合物含有无机填充剂的情况下，其含有率(填料含量)相对于所述树脂组合物整体优选为30～300质量%，更优选为50～200质量%。

[0159] 〈其它成分〉

[0160] 本实施方式涉及的树脂组合物在不损害本发明效果的范围内根据需要还可以含有除上述的成分以外的成分(其它成分)。作为本实施方式涉及的树脂组合物所含有的其它成分，可以进一步含有例如固化剂、硅烷偶联剂、阻燃剂、消泡剂、抗氧化剂、热稳定剂、防静电剂、紫外线吸收剂、染料或颜料、分散剂及润滑剂等添加剂。此外，本实施方式的树脂组合物除了含有所述聚苯醚化合物、所述烯丙基化合物及所述苯乙烯系嵌段共聚物以外，还可以含有环氧树脂、酚醛树脂等其它的热固性树脂。

[0161] (预浸料、带树脂的膜、覆金属箔层压板、布线板、及带树脂的金属箔)

[0162] 接着，对使用本实施方式的树脂组合物的布线板用的预浸料、覆金属箔层压板、布线板、及带树脂的金属箔进行说明。

[0163] 图1是表示本发明的实施方式涉及的预浸料1的一例的示意性剖视图。需要说明的是，在以下说明中，各附图标记分别为:1预浸料;2树脂组合物或树脂组合物的半固化物;3纤维质基材;11覆金属箔层压板;12绝缘层;13金属箔;14布线;21布线板;31带树脂的金属箔;32、42树脂层;41带树脂的膜;43支承膜。

[0164] 如图1所示，本实施方式涉及的预浸料1具备:包含所述热膨胀性微胶囊的所述树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物2;以及纤维质基材3。作为该预浸料1，可列举在所述树脂组合物或其半固化物2中存在纤维质基材3的预浸料。即，该预浸料1具备:所述树脂组合物或其半固化物;和存在于所述树脂组合物或其半固化物2中的纤维质基材3。

[0165] 需要说明的是，本实施方式中，“半固化物”是将树脂组合物固化至中途成为还能进一步固化的程度的状态的物质。即，半固化物是使树脂组合物半固化的状态(乙阶化)的物质。例如，如果对树脂组合物进行加热，则最初粘度逐渐降低，然后开始固化，粘度逐渐上升。在该情况下，作为半固化，可列举从粘度开始上升起至完全固化前的期间的状态等。

[0166] 作为使用本实施方式涉及的树脂组合物而得的预浸料，如上所述可以是具备所述树脂组合物的半固化物的预浸料，此外，也可以是具备未固化的所述树脂组合物的预浸料。

即，可以是具备所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料，也可以是具备固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)及纤维质基材的预浸料。具体而言，可列举例如在所述树脂组合物中存在纤维质基材的预浸料等。需要说明的是，树脂组合物或其半固化物可以是对所述树脂组合物进行加热干燥而得的物质。

[0167] 在制造所述预浸料、后述的带树脂的金属箔、覆金属箔层压板等时，大多是将本实施方式涉及的树脂组合物制备成清漆状而以树脂清漆形式使用。该树脂清漆例如可以如下制备。

[0168] 首先，将树脂成分、反应引发剂等可溶解于有机溶媒的各成分投入有机溶媒中并使其溶解。此时，根据需要可以进行加热。然后，添加作为不溶于有机溶媒的成分的无机填充剂等，并使用球磨机、珠磨机、行星搅拌机、辊磨机等分散到指定的分散状态，由此制备清漆状的树脂组合物。作为此处使用的有机溶媒，只要是能够使所述苯乙烯系嵌段共聚物和所述自由基聚合性化合物溶解且不会阻碍固化反应的有机溶媒，则没有特别限定。具体而言，可列举例如甲苯、甲基乙基酮、环己酮、丙二醇单甲醚乙酸酯等。这些可以单独使用，也可以并用2种以上。

[0169] 作为使用本实施方式的清漆状的树脂组合物制造本实施方式的预浸料1的方法，例如可列举：使树脂清漆状的树脂组合物2浸渗至纤维质基材3后进行干燥的方法。

[0170] 作为制造预浸料时使用的纤维质基材，具体可列举例如：玻璃布、芳纶布、聚酯布、LCP(液晶聚合物)无纺布、玻璃无纺布、芳纶无纺布、聚酯无纺布、浆纸、及棉绒纸等。需要说明的是，如果使用玻璃布，则可以得到机械强度优异的层压板，尤其优选经扁平处理加工的玻璃布。作为本实施方式中使用的玻璃布，没有特别限定，可列举例如E玻璃、S玻璃、NE玻璃、Q玻璃、L玻璃、L2玻璃、T玻璃等低介电常数玻璃布等。作为扁平处理加工，具体而言，例如可以通过用压辊以适当压力对玻璃布连续加压而将纱线压缩成扁平来进行。需要说明的是，作为纤维质基材的厚度，通常可以使用例如0.01～0.3㎜的纤维质基材。

[0171] 树脂清漆(树脂组合物2)向纤维质基材3中的浸渗通过浸渍及涂布等来进行。根据需要也可以重复多次进行该浸渗。另外，此时还可以使用组成、浓度不同的多个树脂清漆重复进行浸渗，从而最终调整为所期望的组成(含量比)及树脂量。

[0172] 将浸渗了树脂清漆(树脂组合物2)的纤维质基材3以期望的加热条件、例如80℃以上且180℃以下加热1分钟以上且10分钟以下来进行加热。通过加热，使溶媒从清漆中挥发而减少或除去溶媒，得到固化前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的预浸料1。

[0173] 另外，如图4所示，本实施方式的带树脂的金属箔31具有下述构成：将包含所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层32和金属箔13层叠而成的构成。即，本实施方式的带树脂的金属箔可以为具备：包含固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)的树脂层；和金属箔的带树脂的金属箔，也可以为具备：包含所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)的树脂层；和金属箔的带树脂的金属箔。

[0174] 作为制造该带树脂的金属箔31的方法，可列举例如下述方法：将如上所述的树脂清漆状的树脂组合物涂布在铜箔等金属箔13的表面，然后进行干燥的方法。作为所述涂布方法，可列举刮涂机(bar coater)、逗号涂布机、模涂机、辊涂机、凹版涂布机等。

[0175] 作为所述金属箔13，可以不作限制地使用用于覆金属箔层压板、布线板等的金属箔，可列举例如铜箔及铝箔等。

[0176] 另外，如图5所示，本实施方式的带树脂的膜41具有下述构成：将包含所述的树脂组合物或所述树脂组合物的半固化物的树脂层42和膜支承基材43层叠而成的构成。即，本实施方式的带树脂的膜可以为具备：固化前的所述树脂组合物(甲阶的所述树脂组合物)；和膜支承基材的带树脂的膜，也可以为具备：所述树脂组合物的半固化物(乙阶的所述树脂组合物)；和膜支承基材的带树脂的膜。

[0177] 作为制造该带树脂的膜41的方法，例如，将如上所述的树脂清漆状的树脂组合物涂布在膜支承基材43表面后，使溶媒从清漆中挥发而减少溶媒或除去溶媒，由此可以得到固化前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的带树脂的膜。

[0178] 作为所述膜支承基材，可列举聚酰亚胺膜、PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜、聚酯膜、聚仲班酸膜、聚醚醚酮膜、聚苯硫醚膜、芳纶膜、聚碳酸酯膜、聚芳酯膜等电绝缘性膜等。

[0179] 需要说明的是，对于本实施方式的带树脂的膜及带树脂的金属箔而言，与所述的预浸料同样地，树脂组合物或其半固化物可以为对所述树脂组合物进行了干燥或加热干燥的树脂组合物或其半固化物。

[0180] 上述金属箔13、膜支承基材43的厚度等可以根据期望的目的而适当设定。例如，作为金属箔13，可以使用0.2～70μm左右的金属箔。在金属箔的厚度为例如10μm以下等情况下，为了提高操作性，可以采用具备剥离层及载体的带载体的铜箔。通过涂布等来进行树脂清漆向金属箔13、膜支承基材43的应用，根据需要，也可以将该操作重复进行多次。另外，此时也可以使用组成、浓度不同的多个树脂清漆反复进行涂布，从而最终调整为所期望的组成(含量比)及树脂量。

[0181] 就制造带树脂的金属箔31以及树脂膜41的方法中的干燥或加热干燥条件而言，没有特别限定，将树脂清漆状的树脂组合物涂布于上述金属箔13、膜支承基材43后，以期望的加热条件、例如50～170℃下0.5～10分钟左右进行加热，使溶媒从清漆中挥发而减少或除去溶媒，由此得到固化前(甲阶)或半固化状态(乙阶)的带树脂的金属箔31、树脂膜41。

[0182] 带树脂的金属箔31以及树脂膜41根据需要可以具备覆盖膜等。通过具备覆盖膜，可以防止异物的混入等。作为覆盖膜，只要是可不损害树脂组合物的形态地剥离者就没有特别限定，可以使用例如聚烯烃膜、聚酯膜、TPX膜、在这些膜上设置脱模剂层而形成的膜、以及将这些膜层压在纸基材上而得到的纸等。

[0183] 如图2所示，本实施方式的覆金属箔层压板11包括：包含所述的树脂组合物的固化物或所述的预浸料的固化物的绝缘层12；和金属箔13。需要说明的是，作为用于覆金属箔层压板11的金属箔13，可以使用与所述的金属箔13同样的金属箔。

[0184] 另外，也可以使用所述的带树脂的金属箔31或树脂膜41来制作本实施方式的覆金属箔层压板11。

[0185] 就使用通过如上操作而得到的预浸料1、带树脂的金属箔31、树脂膜41来制作覆金属箔层压板的方法而言，通过将预浸料1、带树脂的金属箔31、树脂膜41取一片或重叠多片，进一步在其上下的两侧表面或单侧表面重叠铜箔等金属箔13，对其进行加热加压成形而层压一体化，从而制作两侧表面覆金属箔或单侧表面覆金属箔的层叠体。加热加压条件可以根据所制造的层压板的厚度、树脂组合物的种类等而适当设定，例如可以将温度设为170～230℃、将压力设为0.5～5.0MPa、将时间设为60～150分钟。

[0186] 另外，覆金属箔层压板11也可以不使用预浸料1等而通过在金属箔13上形成膜状

的树脂组合物并进行加热加压来制作。

[0187] 另外，如图3所示，本实施方式的布线板21包括：包含所述的树脂组合物的固化物或所述的预浸料的固化物的绝缘层12；和布线14。

[0188] 本实施方式的树脂组合物适合作为布线板的绝缘层的材料使用。作为布线板21的制造方法，例如，对上述所得到的覆金属箔层叠体13的表面的金属箔13进行蚀刻加工等而形成电路(布线)，从而可以得到在层叠体的表面设有作为电路的导体图案(布线14)的布线板21。作为形成电路的方法，除了上述记载的方法以外，可列举例如通过半加成法(SAP：Semi Additive Process)或改良型半加成法(MSAP:Modified Semi Additive Process)形成电路的方法等。

[0189] 使用本实施方式的树脂组合物得到的预浸料、带树脂的膜、带树脂的金属箔，由于具有其固化物所具备的低介电特性、低热膨胀系数、高Tg并且成形性(电路填充性)优异，因此在产业利用上非常有用。此外，使其固化而得的覆金属箔层压板及布线板具有具备低介电特性且高Tg及操作性优异的优点。

[0190] 以下，通过实施例对本发明进一步进行具体说明，但是，本发明的范围并不受这些实施例的限定。

[0191] 实施例

[0192] 首先，对本实施例中制备树脂组合物时使用的成分进行说明。

[0193] (苯乙烯系嵌段共聚物)

[0194] 苯乙烯系嵌段共聚物1：苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯共聚物(株式会社可乐丽制造的Septon2063，计示硬度：36，来源于苯乙烯的结构单元的含量13质量％，重均分子量95000)

[0195] 苯乙烯系嵌段共聚物2：氢化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物(旭化成株式会社制造的Tuftec H1052，计示硬度：67，来源于苯乙烯的结构单元的含量20质量％，重均分子量91000)

[0196] 苯乙烯系嵌段共聚物3：氢化甲基苯乙烯(乙烯/丁烯)甲基苯乙烯嵌段共聚物(株式会社可乐丽制造的Septon V9827，计示硬度：78，来源于苯乙烯的结构单元的含量30质量％，重均分子量92000)

[0197] 苯乙烯系嵌段共聚物4：氢化苯乙烯(乙烯/丁烯)苯乙烯共聚物(JSR株式会社制造的Dynaron 9901P，计示硬度：98，来源于苯乙烯的结构单元的含量53质量％，重均分子量100000)

[0198] (自由基聚合性化合物：聚苯醚化合物)

[0199] PPE1：将聚苯醚的末端羟基用甲基丙烯酰基进行了改性的改性聚苯醚(以上述式(34)表示，并且式(34)中的Y为二甲基亚甲基(以式(31)表示且式(31)中的R_{58}及R_{59}为甲基的基团)的改性聚苯醚化合物，沙伯基础创新塑料公司制造的SA9000，重均分子量Mw2000，末端官能团数2个)

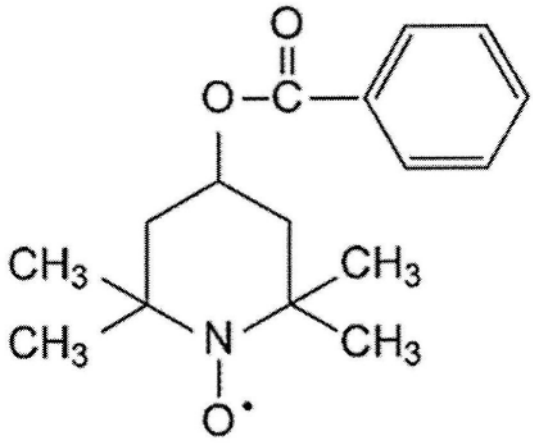
[0200] PPE2：在末端具有乙烯基苄基(乙烯苄基)的聚苯醚化合物(三菱瓦斯化学株式会社制造的OPE-2st 1200，Mn1200，以上述式(32)表示且Z为亚苯基且R_{24}～R_{26}为氢原子且p为1的聚苯醚化合物)

[0201] (自由基聚合性化合物：烯丙基化合物)

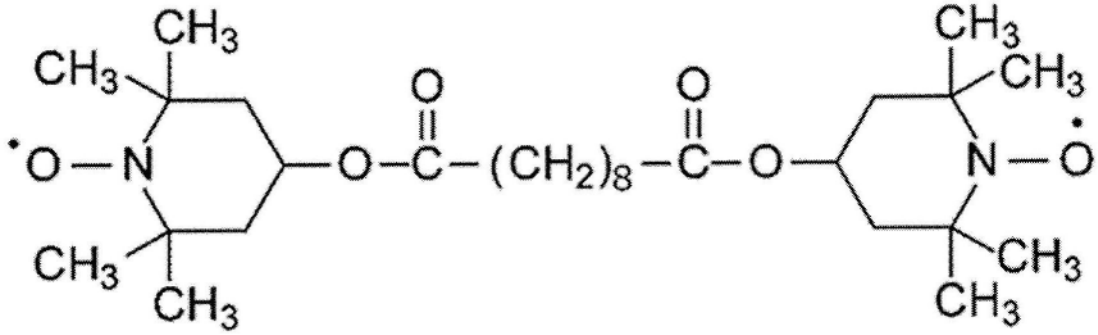
[0202] TAIC：三烯丙基异氰脲酸酯(日本化成株式会社制造)

[0203] (自由基化合物)

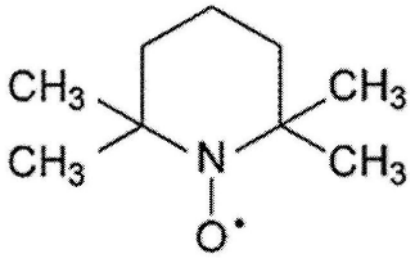
[0204] 自由基化合物1:4-苯甲酰氧基-TEMPO,下述式所示的自由基化合物(东京化成工业株式会社制造的“H0878”

[0205] 

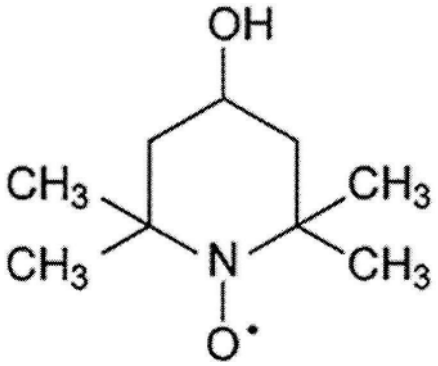
[0206] 自由基化合物2:癸二酸双-TEMPO,下述式所示的自由基化合物(东京化成工业株式会社制造的“B5642”

[0207] 

[0208] 自由基化合物3:TEMPO,下述式所示的自由基化合物(东京化成工业株式会社制造的“T3751”

[0209] 

[0210] 自由基化合物4:4H-TEMPO,下述式所示的自由基化合物(东京化成工业株式会社制造的“H0865”

[0211] 

[0212] (聚合抑制剂)

[0213] 氢醌HQ:对苯二酚(东京化成工业株式会社制造)

[0214] (反应引发剂)

[0215] 过氧化物:“PERBUTYLP”、1,3-双(丁基过氧异丙基)苯(日本油脂株式会社制造)

[0216] (无机填充剂)

[0217] 二氧化硅粒子:“SC2300-SVJ”,经乙烯基硅烷处理的球状二氧化硅(株式会社雅都玛(Admatechs Company Limited)制造)

[0218] <实施例1～13及比较例1～3>

[0219] [制备方法]

[0220] (树脂清漆)

[0221] 首先,将除无机填充剂以外的上述各成分以表1中记载的组成(质量份)添加至甲苯并进行了混合,以使固体成分浓度成为50质量%。将该混合物搅拌了60分钟。然后,向所得的液体中添加了无机填充剂,并且用珠磨机使填充剂分散了。通过如此操作,得到了清漆状的树脂组合物(清漆)。

[0222] (带树脂的金属箔以及评价基板)

[0223] 使用上述制备的各实施例以及比较例的树脂清漆制作了带树脂的金属箔。将得到的清漆涂布在金属箔(铜箔,三井金属矿业株式会社制造的3EC-VLP,厚度12μm)上,使其厚度达到20μm,并在80℃下加热2分钟,从而得到了带树脂的金属箔。然后,将得到的2片带树脂的金属箔以树脂层彼此接触的方式层叠。将其作为被压体,通过在真空下以200℃、4MPa压力的条件加热加压2小时,从而使带树脂的金属箔的树脂层固化了。将其用作评价基板(带树脂的金属箔的固化物)。需要说明的是,评价基板上的树脂层的厚度(金属箔以外的厚度)为40μm。

[0224] <评价试验>

[0225] (玻璃化转变温度(Tg))

[0226] 使用精工电子株式会社(Seiko Instruments Inc.)制造的粘弹性分光计“DMS100”,测定了除去所述评价基板(带树脂的金属箔的固化物)的铜箔后的层压板的Tg。此时,用拉伸模块将频率设为10Hz进行了动态粘弹性测定(DMA),将以升温速度5℃/分钟的条件从室温升温至320℃时的tanδ呈现出极大的温度设为Tg。在本实施例中,如果Tg为230℃以上则评价为◎,如果为200℃以上则评价为○,如果低于200℃则评价为×。

[0227] (介电特性:相对介电常数(Dk))

[0228] 采用谐振腔微扰法测定了在10GHz下的除去了评价基板(带树脂的金属箔的固化

物)的铜箔后的层压板的相对介电常数。具体而言,使用网络分析仪(安捷伦科技株式会社制造的N5230A),测定了在10GHz下的除去评价基板的铜箔后的层压板的相对介电常数(Dk)。在本实施例中,如果Dk为2.6以下则评价为◎,如果为2.7以下则评价为○,如果超过2.7则评价为×。

[0229] [线膨胀系数(CTE)]

[0230] 通过根据JIS C 6481的方法,在拉伸模式下测定了除去评价基板(带树脂的金属箔的固化物)的铜箔后的层压板的平面方向上的线性膨胀系数。需要说明的是,测定条件为升温速度10℃/分钟,温度范围为低于Tg的温度范围,具体而言,使用热机械分析(TMA)装置(株式会社日立高新技术制造的TMA/SS7000)在50～100℃下进行了测定。在本实施例中,如果CTE为30ppm以下则评价为◎,如果为40ppm以下则评价为○,如果超过40ppm则评价为×。

[0231] (成形性:电路填充性)

[0232] 准备了残铜率为50%、铜线厚度为12μm、铜线的布线宽度为2μm且晶格上铜图案为250mm×250mm的固化物。在其两侧,以树脂面与固化物接触的方式重叠了250mm×250mm的带树脂的金属箔。用厚度为3mm左右的金属制板夹住它们,并用层压成形用压制机以如下所示的条件进行了加热加压。作为加温条件,以每分钟6度的升温速度从30度升温到了200度。作为加压条件,在加温开始时,设定为施加于带树脂的金属箔的压力成为1MPa,然后当温度达到了80℃时,使施加于带树脂的金属箔的压力成为4MPa,由此固化了带树脂的金属箔。

[0233] 在本实施例中,将在晶格图案与树脂固化物之间没有产生间隙而被填充的评价为“○”,产生间隙的评价为“×”。关于间隙的有无,去除用层压成形用压制机制作的固化物的铜箔,并从另一面透过光时,是否能够确认到看起来发白的间隙来进行了判断。

[0234] 将以上的结果示于表1。

[0235] 表1

成分组成	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	比较例1	比较例2	比较例3
苯乙烯系嵌段共聚物1								30								
苯乙烯系嵌段共聚物2	30	30	30	30	30	30	30				30	15	60	30	30	
苯乙烯系嵌段共聚物3									30							
苯乙烯系嵌段共聚物4										30						
自由基聚合性化合物(改性PPE1)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35		42.5	20	35	35	50
自由基聚合性化合物(改性PPE2)											35					
自由基聚合性化合物(TAIC)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	42.5	20	35	35	50
自由基化合物1	0.1				0.001	1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			0.1
自由基化合物2		0.1														
自由基化合物3			0.1													
自由基化合物4				0.1												
聚合抑制剂															0.1	
反应引发剂	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
无机填充剂	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
评价特性																
玻璃化转变温度	240	240	235	240	240	200	265	240	240	240	230	250	230	240	190	255
相对介电常数	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.55	2.63	2.68	2.6	2.7	2.55	2.6	2.6	3.1
线膨胀系数	33	35	36	35	32	40	30	30	35	34	36	28	40	36	50	22
电路填充性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○

[0236] (考察)

[0237] 由表1所示的结果明确,确认到了通过本发明的树脂组合物,可以得到均衡地具备低介电特性、低CTE以及高Tg且电路填充性优异的固化物。

[0238] 相对于此,可知在未使用本发明涉及的自由基化合物的比较例1中,无法得到充分的电路填充性。此外,代替自由基化合物而使用了一般的聚合引发剂的比较例2中,Tg降低

且CTE变高。此外，不含苯乙烯系嵌段共聚物的比较例3无法得到充分的低介电特性。

[0239] 本申请以2020年9月18日申请的日本国专利申请特愿2020-157403为基础，其内容包含于本申请中。

[0240] 为了表述本发明，上文中参照具体实施例和附图等通过实施方式对本发明进行了适当且充分的说明，但应该认识到本领域技术人员容易对上述实施方式进行变更和/或改良。因此，本领域技术人员实施的变形实施方式或改良实施方式，只要是没有脱离权利要求书记载的权利要求的保护范围的水平，则该变形实施方式或该改良实施方式可解释为被包含在该权利要求的保护范围内。

[0241] 产业上的可利用性

[0242] 本发明在涉及电子材料以及使用该材料的各种装置的技术领域中具有广泛的产业上的可利用性。

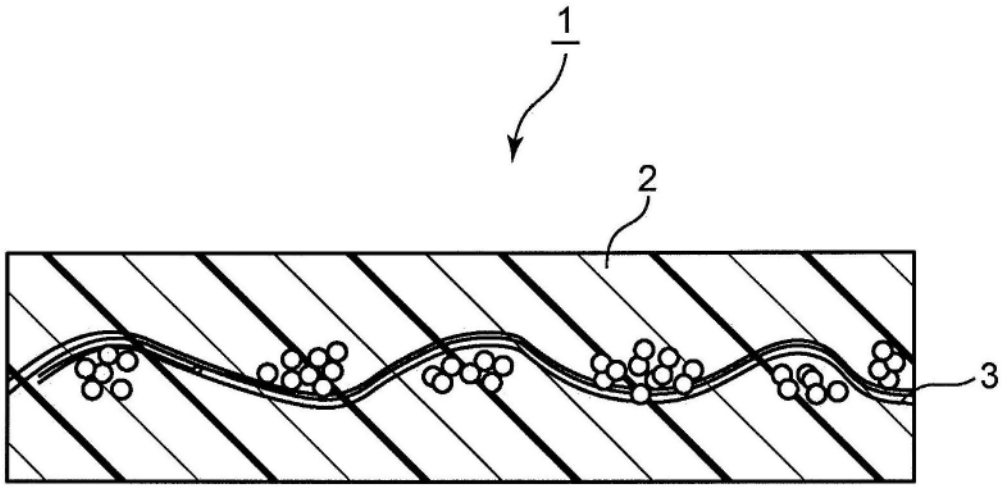


图1

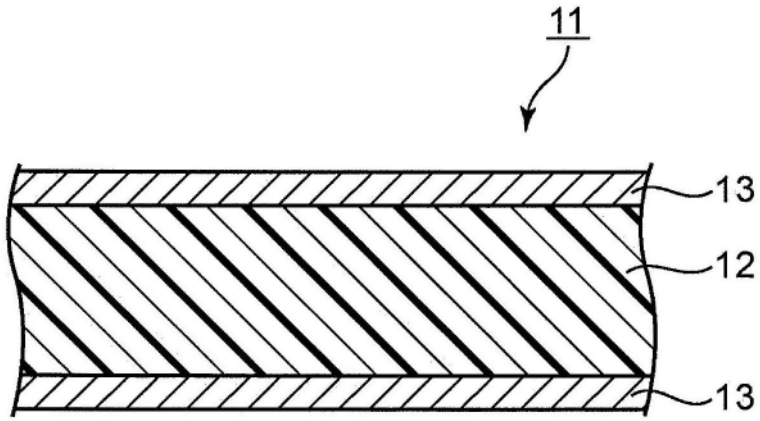


图2

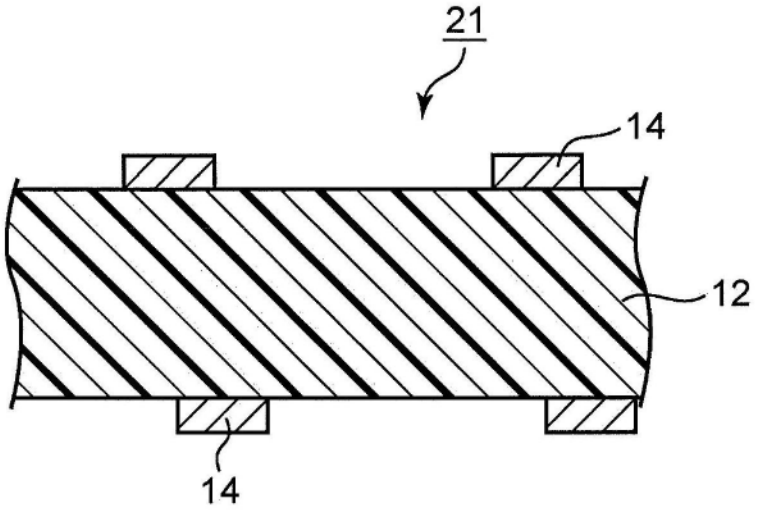


图3

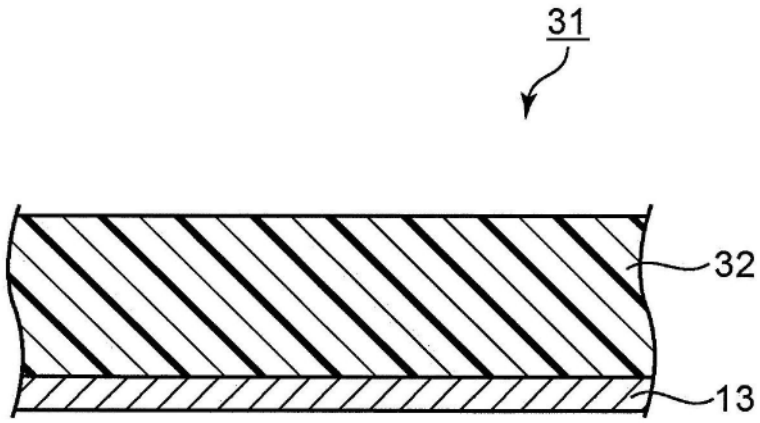


图4

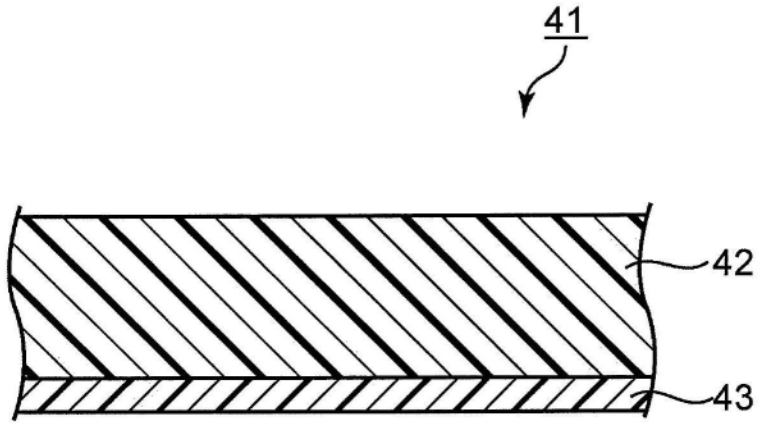


图5