



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201930462 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：107137172 (22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 22 日

(51) Int. Cl. : *C08L71/00 (2006.01)* *C08J5/18 (2006.01)*
C08J5/24 (2006.01) *B32B15/08 (2006.01)*
H05K1/03 (2006.01)

(30) 優先權：2017/12/28 日本 2017-254635

(71) 申請人：日商松下知識產權經營股份有限公司 (日本) PANASONIC INTELLECTUAL
 PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD. (JP)
 日本

(72) 發明人：梅原大明 UMEHARA, HIROAKI (JP)；鈴木文人 SUZUKI, FUMITO (JP)；安本
 洵 YASUMOTO, JUN (JP)；井上博晴 INOUE, HIROHARU (JP)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：5 共 57 頁

(54) 名稱

聚伸苯醚樹脂組成物、以及、使用其之預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線基板

(57) 摘要

本發明一面向涉及一種聚伸苯醚樹脂組成物，特徵在於含有：(A) 改質聚伸苯醚化合物，其末端經具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基改質；及(B) 交聯型硬化劑，其於分子中具有 2 個以上碳-碳不飽和雙鍵；其中，前述(A) 改質聚伸苯醚化合物含有具有預定結構之(A-1) 改質聚伸苯醚化合物與具有預定結構之(A-2) 改質聚伸苯醚化合物。

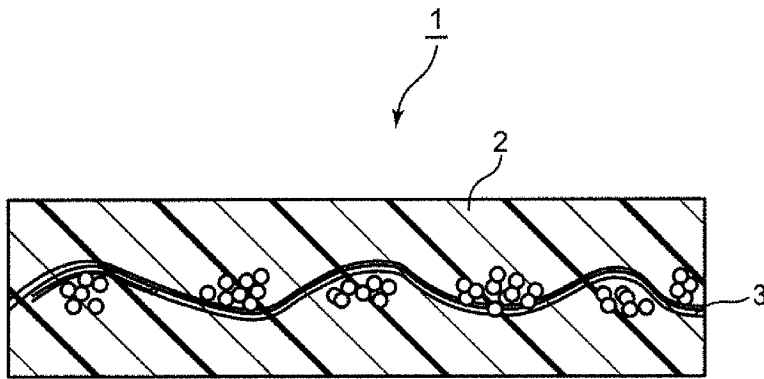
指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 預浸體

2 . . . 樹脂組成物或
樹脂組成物之半硬化
物

3 . . . 纖維質基材



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚伸苯醚樹脂組成物、以及、使用其之預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線基板

【技術領域】

【0001】本發明涉及一種聚伸苯醚樹脂組成物、以及使用其之預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線基板。

【先前技術】

【0002】發明背景

近年來，各種電子機器伴隨著資訊處理量大增，可裝設之半導體裝置的高積體化、配線高密度化及多層化等的安裝技術正急速發展。對於用以構成可在各種電子機器中使用之印刷配線板基材的基板材料，要求介電係數及介電損耗正切要低，以提高訊號傳輸速度、降低訊號傳輸時之損失。

【0003】周知，聚伸苯醚(PPE)具優異的介電係數及介電損耗正切等介電特性，即使在MHz帶至GHz帶等高頻帶(高頻區域)中，介電係數及介電損耗正切等介電特性依舊優異。因此，有在探討將聚伸苯醚作為譬如高頻用成形材料使用。較具體而言，適宜用在用以構成利用高頻帶之電子機器所具備之印刷配線板基材的基板材料等。

【0004】另一方面，作為基板材料等成形材料利用時，不僅需介電特性優異，還要求具備優異的耐熱性及密

著性等。舉例而言，有文獻記載，藉由合併使用末端經改質之聚伸苯醌與高分子聚物，可提供一種介電特性以及耐熱性優異的樹脂組成物(專利文獻1)。

【0005】然而，以上述專利文獻1記載之樹脂組成物，估計雖然可獲得介電特性與某程度的耐熱性，但近年來對於基板材料，除介電特性以外，還以更高的水準要求耐熱性、密著性、低熱膨脹係數等性能進一步的改善。

【0006】本發明係有鑑於所述實情所進行，其目的在於提供一種聚伸苯醌樹脂組成物，其既有低介電特性還兼具高耐熱性、高T_g、低熱膨脹係數及密著性。又，本發明目的在於提供一種使用前述樹脂組成物的預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線基板。

【0007】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本特開2006-83364號公報

【發明內容】

【0008】 發明概要

本發明一態樣之聚伸苯醌樹脂組成物的特徵在於含有：

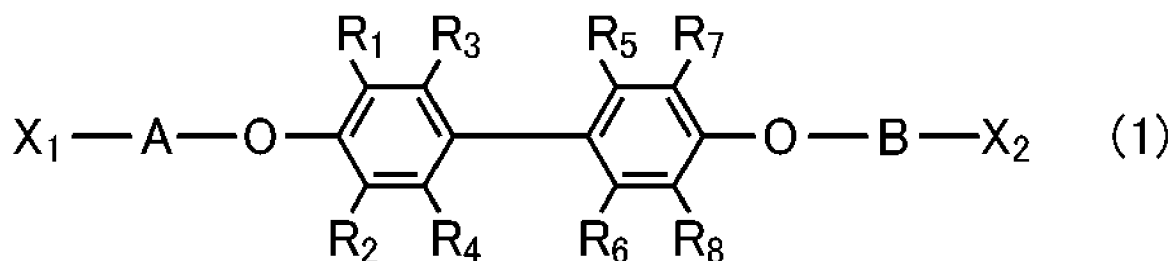
(A)改質聚伸苯醌化合物，其末端經具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基改質；及

(B)交聯型硬化劑，其於分子中具有2個以上碳-碳不飽和雙鍵；

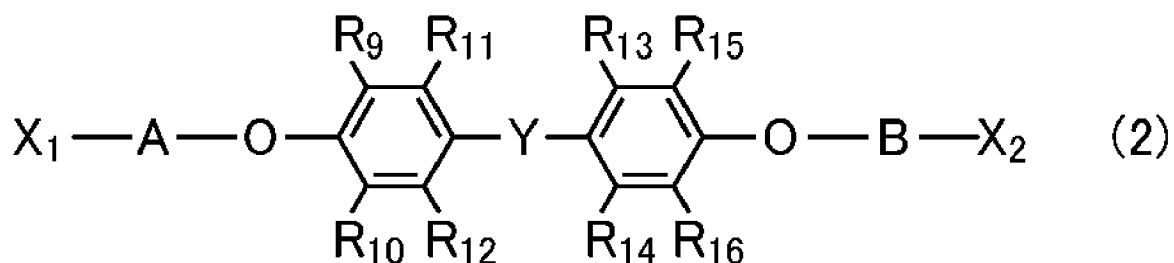
其中，前述(A)改質聚伸苯醌化合物含有下述式(1)所

示(A-1)改質聚伸苯醚化合物與下述式(2)所示(A-2)改質聚伸苯醚化合物。

【0009】[化學式1]



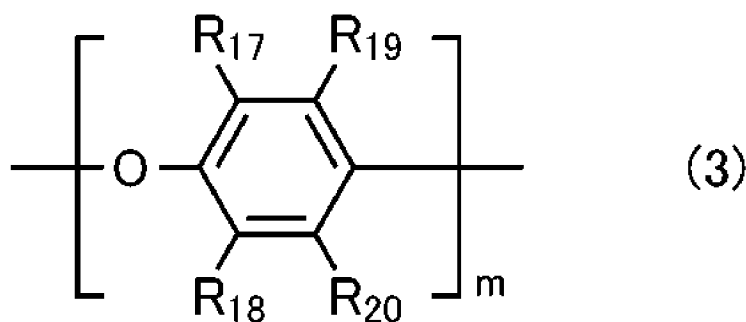
【0010】[化學式2]



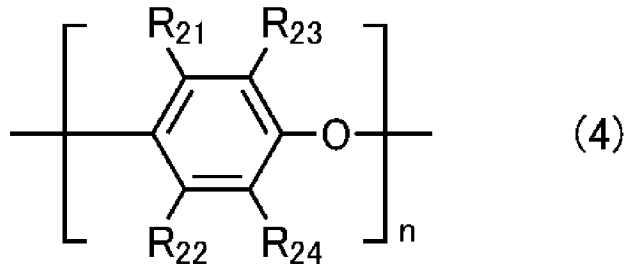
【0011】(式(1)及(2)中， $R_1 \sim R_8$ 以及 $R_9 \sim R_{16}$ 分別獨立表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基，Y表示碳數20以下之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴， X_1 及 X_2 可相同亦可互異，且表示具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基；

【0012】A及B分別為下述式(3)及(4)所示結構：

【0013】[化學式3]



【0014】 [化學式4]



【0015】 式(3)及(4)中，m及n分別表示0~20之整數， $R_{17} \sim R_{20}$ 以及 $R_{21} \sim R_{24}$ 分別獨立表示氫原子或烷基)。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖1係顯示本發明一實施形態之預浸體的構成之概略截面圖。

圖2係顯示本發明一實施形態之覆金屬積層板的構成之概略截面圖。

圖3係顯示本發明一實施形態之配線基板的構成之概略截面圖。

圖4係顯示本發明一實施形態之附樹脂之金屬箔的構成之概略截面圖。

圖5係顯示本發明一實施形態之樹脂薄膜的構成之概略截面圖。

【實施方式】

【0017】 用以實施發明之形態

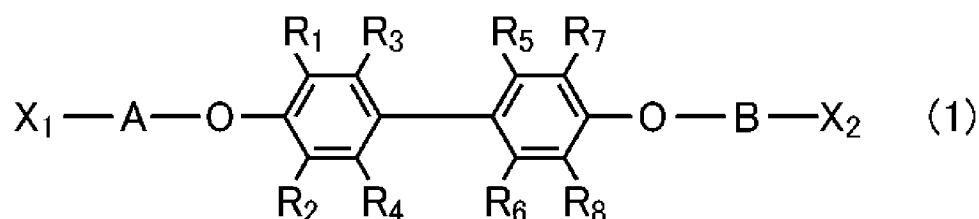
本發明實施形態之聚伸苯醚樹脂組成物的特徵在於含有：

(A)改質聚伸苯醚化合物，其末端經具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基改質；及

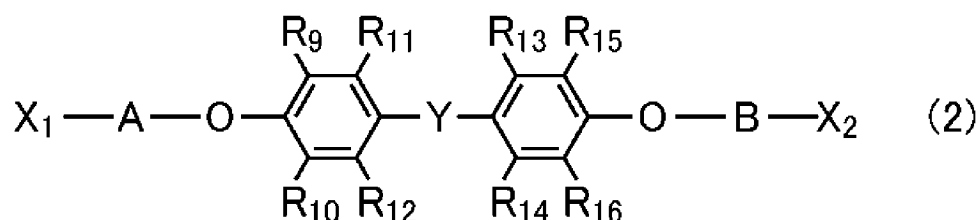
(B)交聯型硬化劑，其於分子中具有2個以上碳-碳不飽和雙鍵；

其中，前述(A)改質聚伸苯醚化合物含有下述式(1)所示(A-1)改質聚伸苯醚化合物與下述式(2)所示(A-2)改質聚伸苯醚化合物。

【0018】 [化學式5]



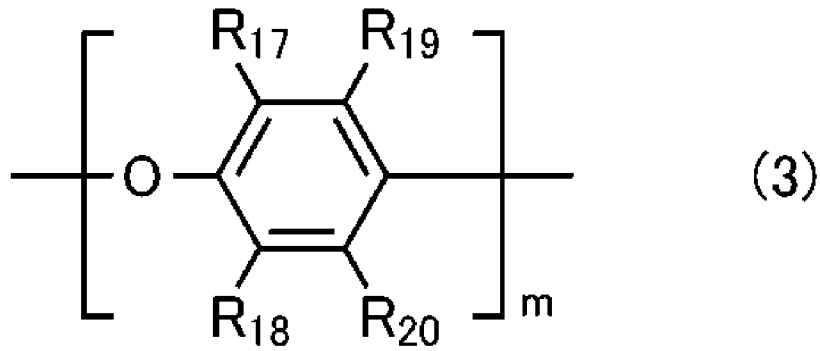
【0019】 [化學式6]



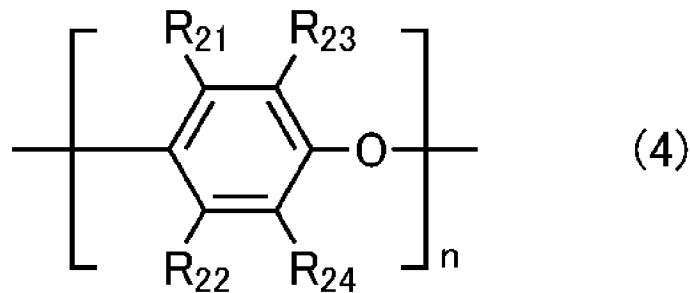
【0020】 (式(1)及(2)中， $R_1 \sim R_8$ 以及 $R_9 \sim R_{16}$ 分別獨立表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基，Y表示碳數20以下之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴， X_1 及 X_2 可相同亦可互異，且表示具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基；

【0021】 A及B分別為下述式(3)及(4)所示結構：

【0022】 [化學式7]



【0023】 [化學式8]



【0024】 式(3)及(4)中，m及n分別表示0~20之整數， $R_{17}\sim R_{20}$ 以及 $R_{21}\sim R_{24}$ 分別獨立表示氫原子或烷基)。

【0025】 所述聚伸苯醚樹脂組成物如上述含有2種改質聚伸苯醚化合物，因此吾等認為除了具有低介電係數及低介電損耗正切等低介電特性，還具有優異的耐熱性，且兼具高T_g及密著性。

【0026】 因此，根據本發明，可提供一種除了具有低介電係數及低介電損耗正切等低介電特性，還兼具高耐熱性、高T_g及密著性的聚伸苯醚樹脂組成物。又，該樹脂組成物的成型性亦佳，更具有低熱膨脹係數。此外，根據本發明，藉由使用前述樹脂組成物，可提供具有優異性能的預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線基板。

【0027】 以下，具體說明本實施形態之聚伸苯醚樹脂

組成物(以下有時亦僅稱為「樹脂組成物」)的各成分。

【0028】本實施形態中使用之(A)改質聚伸苯醚化合物只要是含有上述式(1)所示(A-1)改質聚伸苯醚化合物與上述式(2)所示(A-2)改質聚伸苯醚化合物的改質聚伸苯醚，即無特別限定。

【0029】又，在式(1)及式(2)中， $R_1 \sim R_8$ 以及 $R_9 \sim R_{16}$ 分別獨立。即， $R_1 \sim R_8$ 以及 $R_9 \sim R_{16}$ 可分別為相同之基，亦可為互異之基。另， $R_1 \sim R_8$ 以及 $R_9 \sim R_{16}$ 表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。其中又以氫原子及烷基為宜。

【0030】關於 $R_1 \sim R_8$ 以及 $R_9 \sim R_{16}$ ，上述所列舉之各官能基具體上可舉以下之物。

【0031】烷基並無特別限定，譬如宜為碳數1~18之烷基，且碳數1~10之烷基較佳。具體上可舉如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

【0032】又，烯基並無特別限定，譬如宜為碳數2~18之烯基，且碳數2~10之烯基較佳。具體上可舉如乙烯基、烯丙基及3-丁烯基等。

【0033】又，炔基並無特別限定，譬如宜為碳數2~18之炔基，且碳數2~10之炔基較佳。具體上可舉如乙炔基及丙-2-炔-1-基(prop-2-yn-1-yl；炔丙基)等。

【0034】又，烷基羰基只要是業經烷基取代之羰基即無特別限定，譬如宜為碳數2~18之烷基羰基，且碳數2~10之烷基羰基較佳。具體上可舉如乙醯基、丙醯基、丁醯基、

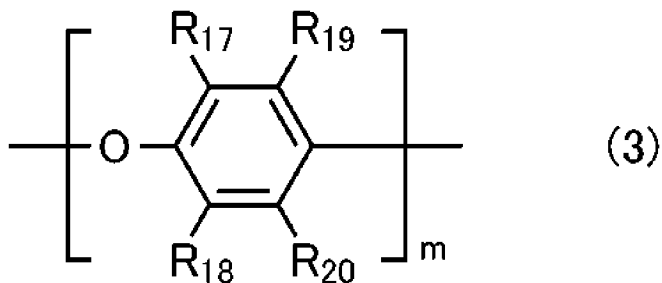
異丁醯基、三甲基乙醯基、己醯基、辛醯基及環己基羰基等。

【0035】另，烯基羰基只要是業經烯基取代之羰基即無特別限定，譬如宜為碳數3~18之烯基羰基，且碳數3~10之烯基羰基較佳。具體上可舉如丙烯醯基、甲基丙烯醯基及巴豆醯基等。

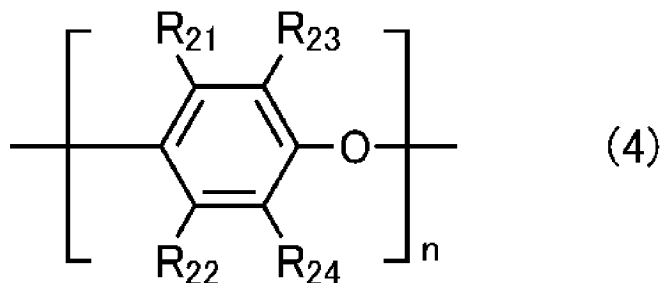
【0036】又，炔基羰基只要是業經炔基取代之羰基即無特別限定，譬如宜為碳數3~18之炔基羰基，且碳數3~10之炔基羰基較佳。具體上可舉如炔丙醯基等。

【0037】另，在上述式(1)及(2)中，如上述分別係A為下述式(3)所示結構，B為下述式(4)所示結構：

【0038】[化學式9]



【0039】[化學式10]



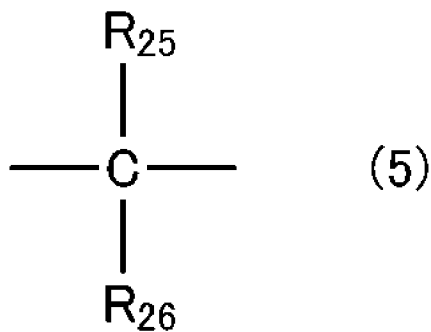
【0040】在上述式(3)及(4)中，m及n分別表示0~20。又，譬如以m與n之合計值為1~30者為宜。另，m宜為0~20，n宜為0~20。即，m表示0~20，n表示0~20，m與n

之合計表示1~30為宜。

【0041】 $R_{17}\sim R_{20}$ 以及 $R_{21}\sim R_{24}$ 分別獨立。即， $R_{17}\sim R_{20}$ 以及 $R_{21}\sim R_{24}$ 可分別為相同之基，亦可為互異之基。又，在本實施形態中， $R_{17}\sim R_{20}$ 以及 $R_{21}\sim R_{24}$ 為氫原子或烷基。

【0042】接下來，前述式(2)中，Y可舉碳數20以下之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴。較具體而言，可舉如下述式(5)所示之基等。

【0043】[化學式11]

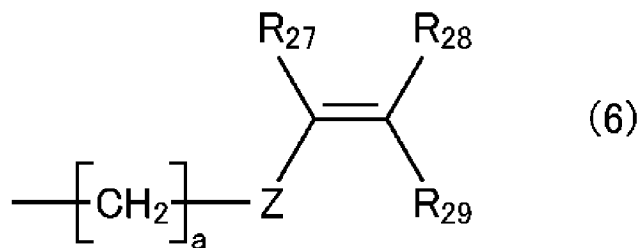


【0044】前述式(5)中， R_{25} 及 R_{26} 分別獨立表示氫原子或烷基。前述烷基可舉如甲基等。又，式(5)所示基團可舉如亞甲基、甲基亞甲基及二甲基亞甲基等。

【0045】此外，前述式(1)及(2)中， X_1 及 X_2 所示取代基可相同亦可互異，且宜為具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基。

【0046】具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基並無特別限定。前述取代基 X_1 及 X_2 的理想具體例可舉如下述式(6)所示取代基。

【0047】[化學式12]



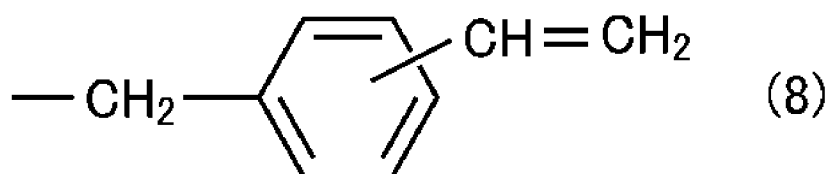
【0048】式(6)中，a表示0~10之整數。又，Z表示伸芳基。另，R₂₇~R₂₉可分別獨立為相同之基，亦可為互異之基，且分別表示氫原子或烷基。前述烷基並無特別限定，譬如宜為碳數1~18之烷基，且碳數1~10之烷基較佳。具體上可舉如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

【0049】另，式(6)中，a為0時，Z表示直接鍵結於聚伸苯醚末端者。

【0050】該伸芳基並無特別限定。具體上，可舉伸苯基等單環芳香族基，或是芳香族非為單環而為萘環等多環芳香族之多環芳香族基等。又，該伸芳基亦包含鍵結於芳香族環之氫原子已被烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基等官能基取代之衍生物。

【0051】上述式(6)所示取代基的理想具體例，可舉含有乙烯基苄基之官能基。具體上，可舉下述式(8)所示取代基等。

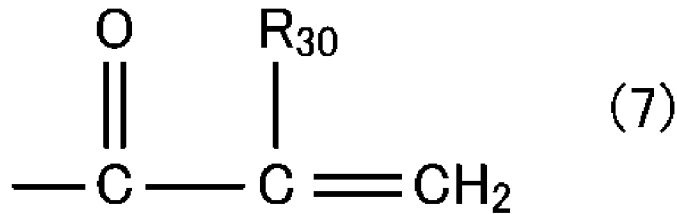
【0052】[化學式13]



【0053】在前述改質聚伸苯醚中可末端改質且具有

碳-碳不飽和雙鍵的上述以外之取代基，可舉(甲基)丙烯酸酯基，譬如下述式(7)所示。

【0054】 [化學式14]



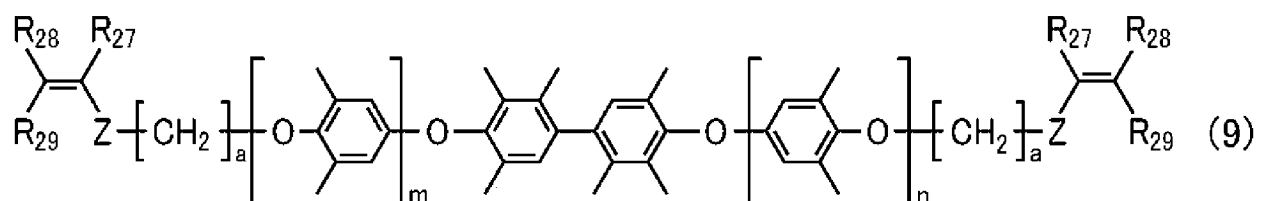
【0055】 式(7)中， R_{30} 表示氫原子或烷基。表示氫原子或烷基。前述烷基並無特別限定，譬如宜為碳數1~18之烷基，且碳數1~10之烷基較佳。具體上可舉如甲基、乙基、丙基、己基及癸基等。

【0056】 本實施形態之前述取代基 X_1 及 X_2 ，更具體而言可舉如對乙烯基苄基或間乙烯基苄基等乙烯基苄基(vinyl benzyl/ethenyl benzyl)、乙烯基苯基、丙烯酸酯基及甲基丙烯酸酯基等。

【0057】 另，在(A-1)改質聚伸苯醚化合物及(A-2)改質聚伸苯醚化合物中，前述取代基 X_1 及 X_2 可相同亦可互異。

【0058】 本實施形態之(A-1)改質聚伸苯醚化合物的更具體例示，可舉下述式(9)所示改質聚伸苯醚。

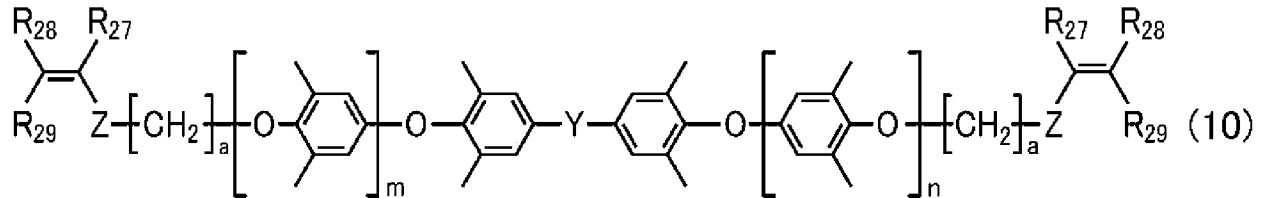
【0059】 [化學式15]



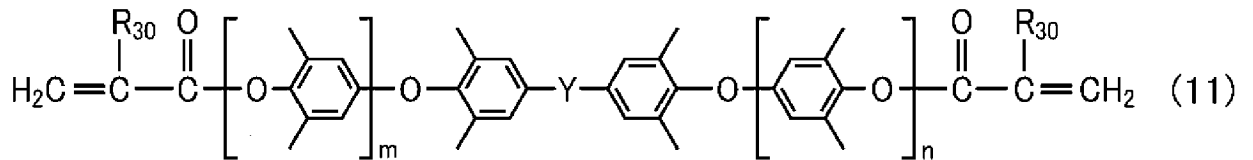
【0060】 另，本實施形態之(A-2)改質聚伸苯醚化合

物的更具體例示，可舉下述式(10)~式(11)所示改質聚伸苯醚。

【0061】 [化學式16]



【0062】 [化學式17]



【0063】 在上述式(9)~(11)中，Y與上述式(2)中之Y相同，R₂₇~R₃₀分別與上述式(6)及式(7)中之R₂₇~R₃₀相同，Z及a與上述式(6)中之Z及a相同，且m及n與上述式(3)及式(4)中之m及n相同。

【0064】 另，在本實施形態之(A)改質聚伸苯醚化合物中，前述(A-1)改質聚伸苯醚化合物與前述(A-2)改質聚伸苯醚化合物之含有比，以質量比計宜為(A-1)：(A-2)=5：95~95：5。吾等認為，藉由以所述質量比含有前述(A-1)成分與前述(A-2)成分，可獲得耐熱性、T_g及密著性均衡且優異的樹脂組成物。較佳的質量比為10：90~90：10，更宜為10：90~70：30，尤宜為20：80~50：50。

【0065】 本實施形態中使用之改質聚伸苯醚化合物的重量平均分子量(M_w)並無特別限定。具體而言，宜為

500~5000，且800~4000較佳，1000~4000更佳。另，在此，重量平均分子量只要以一般分子量測定方法測得即可，具體上可舉使用凝膠滲透層析術(GPC)測得之值等。又，改質聚伸苯醌化合物於分子中具有式(2)所示重複單元時， m 宜為可使改質聚伸苯醌化合物之重量平均分子量落在上述範圍內之數值。具體而言， m 宜為1~50。

【0066】改質聚伸苯醌化合物之重量平均分子量若在該範圍內，即具有聚伸苯醌所具備之優異的介電特性，且硬化物之耐熱性更優異，不僅如此，成形性也相當良好。吾等以為其理由如下。在一般的聚伸苯醌之情況下，其重量平均分子量若在該範圍內，即為分子量較低之物，故而有硬化物之耐熱性降低的傾向。關於這點，本實施形態之改質聚伸苯醌化合物於末端具有碳-碳不飽和雙鍵，因此能顯示高度的反應性，故而可獲得硬化物之耐熱性夠高之物。又，改質聚伸苯醌化合物之重量平均分子量若在該範圍內，即為分子量較低之物，因此成形性亦佳。所以，吾等認為這種改質聚伸苯醌化合物可製得不僅硬化物之耐熱性更優異且成形性亦佳者。

【0067】另，在本實施形態中使用之改質聚伸苯醌化合物中，改質聚伸苯醌於每1分子之分子末端具有的前述取代基之平均個數(末端官能基數)並無特別限定。具體而言，宜為1~5個，且1~3個較佳，1.5~3個更佳。該末端官能基數若太少，有不易製得就硬化物之耐熱性而言夠充分之物的傾向。又，末端官能基數若太多，反應性會變得太

高，有可能會發生譬如樹脂組成物之保存性降低、或樹脂組成物之流動性降低等不良情況。即，如果使用所述改質聚伸苯醌，有可能因流動性不足等，而發生譬如於多層成形時產生孔隙等的成形不良，從而產生不易製得可靠性高的印刷配線板等成形性之問題。

【0068】 另，改質聚伸苯醌化合物之末端官能基數，可舉表示改質聚伸苯醌化合物1莫耳中存在之所有改質聚伸苯醌化合物每1分子的前述取代基之平均值的數值等。該末端官能基數譬如可藉由測定所得改質聚伸苯醌化合物中剩餘之羥基數，再從改質前之聚伸苯醌之羥基數算出減少量而測得。從該改質前之聚伸苯醌之羥基數減少的減少量，即為末端官能基數。而且，改質聚伸苯醌化合物中剩餘之羥基數的測定方法，可藉由於改質聚伸苯醌化合物之溶液中添加能與羥基聚集之4級銨鹽(氫氧化四乙銨)，並測定其混合溶液之UV吸光度而求得。

【0069】 另，本實施形態中使用之改質聚伸苯醌化合物的固有黏度並無特別限定。具體而言，有0.03~0.12dl/g即可，不過宜為0.04~0.11dl/g，且0.06~0.095dl/g較佳。該固有黏度若太低，有分子量低之傾向，從而有不獲獲得低介電係數或低介電損耗正切等低介電性的傾向。又，固有黏度若太高，有黏度高、無法取得充分的流動性，而硬化物之成形性降低的傾向。因此，改質聚伸苯醌化合物之固有黏度若在上述範圍內，即可實現優異的硬化物之耐熱性及成形性。

【0070】另，此處的固有黏度係在25°C之二氯甲烷中測得的固有黏度，更具體而言，譬如係以黏度計測定0.18g/45ml之二氯甲烷溶液(液溫25°C)所得之值等。該黏度計可舉如Schott公司製AVS500 Visco System等。

【0071】又，本實施形態中使用之改質聚伸苯醌化合物的合成方法，只要可將如上述之末端經取代基 X_1 及 X_2 改質的改質聚伸苯醌化合物合成，即無特別限定。具體而言，可舉使聚伸苯醌和取代基 X_1 及 X_2 與鹵素原子鍵結而成之化合物進行反應的方法等。

【0072】原料之聚伸苯醌只要是最後可合成預定改質聚伸苯醌者，即無特別限定。具體而言，可舉以由2,6-二甲基酚、與2官能酚及3官能酚中之至少任一者所構成之聚伸苯醌或聚(2,6-二甲基-1,4-氧化苯)等聚伸苯醌為主成分者等。又，2官能酚係指於分子中具有2個酚性羥基之酚化合物，可舉如四甲基雙酚A等。另，3官能酚係指於分子中具有3個酚性羥基之酚化合物。

【0073】改質聚伸苯醌化合物之合成方法一例，譬如在(A-2)改質聚伸苯醌化合物之情況下，具體上係使如上述之聚伸苯醌和取代基 X_1 及 X_2 與鹵素原子鍵結而成之化合物(具有取代基 X_1 及 X_2 的化合物)溶解於溶劑並進行攪拌。如此一來，即可使聚伸苯醌和具有取代基 X_1 及 X_2 之化合物反應而製得可在本實施形態中使用之改質聚伸苯醌。

【0074】又，該反應宜在鹼金屬氫氧化物存在下進行。藉此，吾等認為該反應可順利進行。此乃因為鹼金屬

氫氧化物係作為脫鹵氫劑、具體上係作為脫鹽酸劑發揮作用之故。即，鹼金屬氫氧化物會使鹵化氫從聚伸苯醚之酚基與具有取代基 X_1 及 X_2 之化合物脫離，藉此，代替聚伸苯醚之酚基的氫原子，取代基 X 即會與酚基之氧原子鍵結。

【0075】又，鹼金屬氫氧化物只要是可作為脫鹵劑發揮作用者，即無特別限定，可舉如氫氧化鈉等。又，鹼金屬氫氧化物通常係在水溶液狀態下做使用，具體上可以氫氧化鈉水溶液做使用。

【0076】另，反應時間及反應溫度等反應條件雖因具有取代基 X 之化合物等而異，但只要是可使上述反應順利進行的條件，即無特別限定。具體上，反應溫度宜為室溫 $\sim 100^\circ\text{C}$ ，且 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 較佳。又，反應時間宜為 $0.5\sim 20$ 小時，且 $0.5\sim 10$ 小時較佳。

【0077】又，反應時所用溶劑只要是可使聚伸苯醚與具有取代基 X_1 及 X_2 之化合物溶解，且不會阻礙聚伸苯醚與具有取代基 X_1 及 X_2 之化合物的反應者，即無特別限定。具體上可舉甲苯等。

【0078】另，上述反應宜在不僅有鹼金屬氫氧化物，且相轉移觸媒亦存在之狀態下進行反應。即，上述反應宜在鹼金屬氫氧化物及相轉移觸媒存在下進行反應。藉此，吾等認為上述反應可順利進行。吾等以為其理由如下。因為，相轉移觸媒係一種具有可組入鹼金屬氫氧化物之功能、而可溶於水之類極性溶劑之相及有機溶劑之類非極性溶劑之相的二相中並可在該等相間轉移的觸媒。具體上，

在使用氫氧化鈉水溶液作為鹼金屬氫氧化物，且使用與水不相溶之甲苯等有機溶劑作為溶劑時，即使將氫氧化鈉水溶液滴入供於反應使用的溶劑，溶劑與氫氧化鈉水溶液也會呈現分離，而氫氧化鈉不易移動至溶劑中。如此一來，作為鹼金屬氫氧化物所添加的氫氧化鈉水溶液就很難對促進反應有所貢獻。針對此，吾等認為，若在鹼金屬氫氧化物及相轉移觸媒存在下使其反應，鹼金屬氫氧化物即可以被相轉移觸媒組入之狀態移動至溶劑中，於是氫氧化鈉水溶液可易助於促進反應。因此，若在鹼金屬氫氧化物及相轉移觸媒存在下使其反應，上述反應能更順利進行。

【0079】 又，相轉移觸媒並無特別限定，可舉如溴化四正丁銨等四級銨鹽等。

【0080】 本實施形態之樹脂組成物宜含有以上述方式製得之改質聚伸苯醚來作為改質聚伸苯醚。

【0081】 另，本實施形態之樹脂組成物亦可含有如上述之改質聚伸苯醚化合物以外的熱硬化性樹脂。譬如，可舉可使用環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、熱硬化性聚醯亞胺樹脂等之其他熱硬化性樹脂。

【0082】 在理想的實施形態中，本實施形態之樹脂組成物中所含熱硬化性樹脂宜為含有改質聚伸苯醚與交聯劑之樹脂。藉此，可獲得更佳的耐熱性、電特性等。

【0083】 接下來，說明本實施形態中使用之(B)成分，即交聯型硬化劑。本實施形態中使用之交聯型硬化劑只要是於分子中具有2個以上碳-碳不飽和雙鍵之交聯型硬

化劑，即無特別限定。即，交聯型硬化劑只要是可使改質聚伸苯醚化合物進行反應，而形成交聯使其硬化者即可。交聯型硬化劑宜為在末端具有2個以上碳-碳不飽和雙鍵之化合物。

【0084】又，本實施形態中使用之交聯型硬化劑的重量平均分子量宜為100~5000，且100~4000較佳，100~3000更佳。交聯型硬化劑之重量平均分子量若太低，交聯型硬化劑有易從樹脂組成物之摻合成分系統揮發之疑慮。又，交聯型硬化劑之重量平均分子量若太高，樹脂組成物之清漆黏度或加熱成形時之熔融黏度即有便得太高之虞。因此，交聯型硬化劑之重量平均分子量若在該範圍內，即可製得硬化物之耐熱性更優異的樹脂組成物。吾等認為，此乃因為藉由與改質聚伸苯醚化合物之反應可適宜形成交聯之故。另，在此，重量平均分子量只要以一般分子量測定方法測得即可，具體上可舉使用凝膠滲透層析術(GPC)測得之值等。

【0085】又，本實施形態中使用之交聯型硬化劑於交聯型硬化劑每1分子之碳-碳不飽和雙鍵的平均個數(末端雙鍵數)，會依交聯型硬化劑之重量平均分子量而異，譬如宜為2~20個，且2~18個較佳。該末端雙鍵數若太少，有不易製得就硬化物之耐熱性而言夠充分之物的傾向。又，末端雙鍵數若太多，反應性會變得太高，有可能會發生譬如樹脂組成物之保存性降低、或樹脂組成物之流動性降低等不良情況。

【0086】另，就交聯型硬化劑之末端雙鍵數而言，若更慮及交聯型硬化劑之重量平均分子量，則當交聯型硬化劑之重量平均分子量小於500(譬如100以上且小於500)時，交聯型硬化劑之末端雙鍵數宜為2~4個。又，當交聯型硬化劑之重量平均分子量為500以上(譬如500以上且5000以下)時，交聯型硬化劑之末端雙鍵數宜為3~20個。在上述各個情況下，末端雙鍵數若少於上述範圍之下限值，交聯型硬化劑之反應性恐降低，造成樹脂組成物之硬化物的交聯密度降低而無法充分提高耐熱性或T_g。另一方面，末端雙鍵數若多於上述範圍之上限值，樹脂組成物有容易膠化之疑慮。

【0087】另，此處的末端雙鍵數可從使用之交聯型硬化劑的產品規格值得知。此處的末端雙鍵數，具體上可舉如表示交聯型硬化劑1莫耳中存在之所有交聯型硬化劑每1分子的雙鍵數之平均值的數值等。

【0088】又，本實施形態中使用之交聯型硬化劑具體上可列舉：三聚異氰酸三烯丙酯(TAIC)等三聚異氰酸三烯基酯化合物、於分子中具有2個以上甲基丙烯醯基之多官能甲基丙烯酸酯化合物、於分子中具有2個以上丙烯醯基之多官能丙烯酸酯化合物、如聚丁二烯等在分子中具有2個以上乙烯基之乙烯基化合物(多官能乙烯基化合物)、及於分子中具有乙烯基苄基之苯乙烯、二乙烯基苯等乙烯基苄基化合物等。其中，又以於分子中具有2個以上碳-碳雙鍵者為宜。具體上，可舉三聚異氰酸三烯基酯化合物、多

官能丙烯酸酯化合物、多官能甲基丙烯酸酯化合物及多官能乙烯基化合物等。吾等認為，藉由使用該等化合物，利用硬化反應可更順利地形成交聯，從而可進一步提高本實施形態之樹脂組成物之硬化物的耐熱性及密著性等。又，交聯型硬化劑可單獨使用例示之交聯型硬化劑，亦可將2種以上組合使用。另，亦可併用於分子中具有2個以上碳-碳不飽和雙鍵之化合物與於分子中具有1個碳-碳不飽和雙鍵之化合物作為交聯型硬化劑。於分子中具有1個碳-碳不飽和雙鍵之化合物具體上可舉於分子中具有1個乙烯基之化合物(單乙烯基化合物)等。

【0089】相對於前述改質聚伸苯醌化合物與前述交聯型硬化劑之合計量，前述改質聚伸苯醌化合物之含量宜為20質量%以上且95質量%以下，且30質量%以上且90質量%以下較佳，50質量%以上且90質量%以下更佳。又，相對於前述改質聚伸苯醌化合物與前述交聯型硬化劑之合計量，前述交聯型硬化劑之含量宜為5~80質量%，且10~70質量%較佳，10~50質量%更佳。即，前述改質聚伸苯醌化合物與前述交聯型硬化劑之含有比，以質量比計宜為95：5~20：80，且90：10~30：70較佳，90：10~50：50更佳。前述改質聚伸苯醌化合物及前述交聯型硬化劑之各含量只要是滿足上述範圍之含量，即可成為硬化物之T_g或耐熱性及密著性、低熱膨脹係數更優異的樹脂組成物。吾等認為，此乃因為前述改質聚伸苯醌化合物與前述交聯型硬化劑之硬化反應順利進行之故。

【0090】此外，本實施形態之樹脂組成物亦有優異的成型性，且具有低熱膨脹係數，因此適用於基板時具有很少引起翹曲等的優點。

【0091】另，本實施形態之樹脂組成物只要是含有前述(A)改質聚伸苯醚化合物與前述(B)交聯型硬化劑者即無特別限定，亦可進一步含有其他成分。

【0092】譬如，本實施形態之樹脂組成物可進一步含有充填材。充填材可舉用以提高樹脂組成物之硬化物之耐熱性及阻燃性而添加之物等，並無特別限定。又，藉由使其含有充填材，可進一步提高耐熱性及阻燃性等。充填材具體上可舉球狀二氧化矽等二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦及雲母等金屬氧化物、氫氧化鋁、氫氧化鎂等金屬氫氧化物、滑石、硼酸鋁、硫酸鋇及碳酸鈣等。且，就充填材而言，其中又以二氧化矽、雲母及滑石為宜，球狀二氧化矽較佳。又，充填材可單獨使用1種，亦可將2種以上組合使用。而且充填材可直接使用，亦可使用業經環氧矽烷型、乙烯基矽烷型或胺基矽烷型的矽烷耦合劑進行表面處理之物。該矽烷耦合劑亦可以整體摻混法替代預先對充填材進行表面處理之方法來添加使用。

【0093】又，含有充填材時，該含量宜相對於有機成分(前述(A)成分及前述(B)成分)之合計100質量份為10~200質量份，且30~150質量份較佳。

【0094】此外，本實施形態之樹脂組成物亦可含有阻燃劑，阻燃劑可舉如溴系阻燃劑等鹵素系阻燃劑或磷系阻

燃劑等。鹵素系阻燃劑之具體例可舉如五溴二苯基醚、八溴二苯基醚、十溴二苯基醚、四溴雙酚A、六溴環十二烷等溴系阻燃劑或氯化石蠟等氯系阻燃劑等。又，磷系阻燃劑之具體例可舉如縮合磷酸酯、環狀磷酸酯等磷酸酯；環狀磷氮烯化合物等磷氮烯化合物；二烷基次磷酸鋁鹽等次磷酸金屬鹽等之次磷酸鹽系阻燃劑；磷酸三聚氰胺及聚磷酸三聚氰胺等三聚氰胺系阻燃劑；具有二苯基磷氧化物基之磷氧化物化合物等。阻燃劑可將所例示之各阻燃劑單獨使用，亦可將2種以上組合使用。

【0095】此外，本實施形態之樹脂組成物除上述以外，亦可含有各種添加劑。添加劑可舉如聚矽氧系消泡劑及丙烯酸酯系消泡劑等消泡劑、熱穩定劑、抗靜電劑、紫外線吸收劑、染料或顏料、滑劑、潤濕分散劑等分散劑等。

【0096】又，本實施形態之聚伸苯醚樹脂組成物可進一步含有反應引發劑。即使聚伸苯醚樹脂組成物係由改質聚伸苯醚與交聯型硬化劑所構成，硬化反應仍得以進行。又，即使聚伸苯醚樹脂組成物僅為改質聚伸苯醚，硬化反應仍得以進行。然而，依處理條件有時會很難維持高溫直到硬化進行，因此亦可添加反應引發劑。反應引發劑只要是可促進改質聚伸苯醚與交聯型硬化劑之硬化反應者即無特別限定。具體上，可舉如 α, α' -雙(三級丁基過氧基-間異丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧基)-3-己炔、過氧化苯甲醯、3,3',5,5'-四甲基-1,4-聯苯醯、氯醯、2,4,6-三-三級丁基苯氧基、三級丁基過氧基異丙基單碳酸酯、偶

氮雙異丁腈等氧化劑。又，可視需求併用羧酸金屬鹽等。如此一來，可進一步促進硬化反應。該等中又宜使用 α,α' -雙(三級丁基過氧基-間異丙基)苯。 α,α' -雙(三級丁基過氧基-間異丙基)苯的反應開始溫度較高，因此可抑制在預浸體乾燥時等無須硬化之時間點的硬化反應被促進，從而抑制聚伸苯醌樹脂組成物之保存性降低的情況。此外， α,α' -雙(三級丁基過氧基-間異丙基)苯的揮發性低，因此在預浸體乾燥時或保存時不會揮發，穩定性良好。又，反應引發劑可單獨使用亦可將2種以上組合使用。就含量而言，宜使用相對於(A)末端改質聚伸苯醌化合物100質量份之添加量成為0.1~2質量份的反應引發劑。

【0097】接下來，說明使用本實施形態之聚伸苯醌樹脂組成物的預浸體、覆金屬積層板、配線板及附樹脂之金屬箔。

【0098】以下說明所用的圖式中，各符號意義如下：1...預浸體、2...樹脂組成物或樹脂組成物之半硬化物、3...纖維質基材、11...覆金屬積層板、12...絕緣層、13...金屬箔、14...配線、21...配線基板、31...附樹脂之金屬箔、32、42...樹脂層、41...附樹脂之薄膜、43...支持薄膜。

【0099】圖1係顯示本發明實施形態之預浸體1之一例的概略截面圖。

【0100】如圖1所示，本實施形態之預浸體1具備前述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物2與纖維質基材3。該預浸體1可舉在前述樹脂組成物或其半硬化物2之中

存在纖維質基材3者。即，該預浸體1具備前述樹脂組成物或其半硬化物、及存在於前述樹脂組成物或其半硬化物2之中的纖維質基材3。

【0101】另，在本實施形態中，「半硬化物」意指使樹脂組成物在可進一步硬化之程度上硬化至中間狀態者。即，半硬化物係樹脂組成物呈半硬化狀態(經B階段化)者。譬如，樹脂組成物一經加熱，剛開始黏度會緩慢地下降，然後開始硬化後，黏度又緩慢地上升。此時，半硬化便可舉從黏度開始上升至完全硬化之前的中間狀態等。

【0102】使用本實施形態之樹脂組成物製得的預浸體可以是如上述之具備前述樹脂組成物之半硬化物者，亦可以是具備未硬化之前述樹脂組成物本身者。即，可為具備前述樹脂組成物之半硬化物(B階段之前述樹脂組成物)與纖維質基材的預浸體，亦可為具備硬化前之前述樹脂組成物(A階段之前述樹脂組成物)與纖維質基材的預浸體。具體而言，可舉如在前述樹脂組成物之中存在纖維質基材者等。另，樹脂組成物或其半硬化物亦可為前述樹脂組成物經乾燥或加熱乾燥者。

【0103】本實施形態之樹脂組成物在製造前述預浸體或後述之RCC等附樹脂之金屬箔與覆金屬積層板等時，多調製成清漆狀以樹脂清漆作使用。這類的樹脂清漆譬如可以以下方式調製。

【0104】首先，將改質聚伸苯醌化合物(A)、交聯型硬化劑(B)、反應引發劑等可溶解於有機溶劑之各成分投

入有機溶劑中予以溶解。此時，亦可因應需求進行加熱。然後，添加不溶解於有機溶劑之成分譬如無機充填材等，使用球磨機、珠磨機、行星式混合器、輥磨機等進行分散直到成為預定的分散狀態為止，藉此調製清漆狀樹脂組成物。在此使用的有機溶劑，只要是可使改質聚伸苯醚化合物(A)、交聯型硬化劑(B)等溶解且不阻礙硬化反應之物，即無特別限定。具體上，可舉如甲苯、甲基乙基酮、環己酮及丙二醇單甲基醚乙酸酯等。該等可單獨使用，亦可將2種以上併用。

【0105】本實施形態之樹脂清漆具有薄膜可撓性、製膜性及浸潤於玻璃布之浸潤性優異、好用等優點。

【0106】用所得樹脂清漆狀樹脂組成物來製造本實施形態之預浸體1的方法，可舉如使所得樹脂清漆狀樹脂組成物2浸潤至纖維質基材3中後予以乾燥之方法。

【0107】製造預浸體時使用的纖維質基材，具體上可舉如玻璃布、芳醯胺布、聚酯布、LCP(液晶聚合物)不織布、玻璃不織布、芳醯胺不織布、聚酯不織布、紙漿紙及棉絨紙。另，若使用玻璃布，可製得機械強度優異的積層板，尤以經過扁平處理加工的玻璃布為宜。本實施形態中使用之玻璃布並無特別限定，可舉如E玻璃、S玻璃、NE玻璃、L玻璃、Q玻璃等低介電係數玻璃布等。扁平處理加工具體上可藉由在適當壓力下以壓輥將玻璃布連續加壓，將線股壓縮成扁平來進行。另，纖維質基材之厚度譬如可普遍使用0.01~0.3mm之物。

【0108】要將樹脂清漆(樹脂組成物2)浸潤至纖維質基材3中，可藉由浸漬及塗佈等進行。該浸潤可視需求多次反覆進行。又，此時，亦可用組成或濃度不同的多種樹脂清漆反覆浸潤，來調整成最後所希望的組成(含有比)及樹脂量。

【0109】將已浸潤樹脂清漆(樹脂組成物2)之纖維質基材3，在所求之加熱條件下譬如80°C以上且180°C以下，加熱1分鐘以上且10分鐘以下。藉由加熱，使溶劑從清漆揮發，減少或去除溶劑而製得硬化前(A階段)或半硬化狀態(B階段)之預浸體1。

【0110】又，如圖4所示，本實施形態之附樹脂之金屬箔31具有含有上述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物之樹脂層32與金屬箔13積層而成的構成。即，本實施形態之附樹脂之金屬箔可為具備含有硬化前之前述樹脂組成物(A階段之前述樹脂組成物)之樹脂層與金屬箔的附樹脂之金屬箔，亦可為具備含有前述樹脂組成物之半硬化物(B階段之前述樹脂組成物)之樹脂層與金屬箔的附樹脂之金屬箔。用以製造所述附樹脂之金屬箔31的方法，可舉如將如上述之樹脂清漆狀樹脂組成物塗佈於銅箔等金屬箔13之表面後予以乾燥的方法。前述塗佈方法可舉如棒塗機、刮刀式塗佈機、模塗機、輥塗機、凹版塗佈機等。前述金屬箔13可不作限定地使用用在覆金屬積層板及配線基板等的金屬箔，可舉如銅箔及鋁箔等。

【0111】又，如圖5所示，本實施形態之附樹脂之薄

膜41具有含有上述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物之樹脂層42與薄膜支持基材43積層而成的構成。即，本實施形態之附樹脂之薄膜可為具備硬化前之前述樹脂組成物(A階段之前述樹脂組成物)與薄膜支持基材的附樹脂之薄膜，亦可為具備前述樹脂組成物之半硬化物(B階段之前述樹脂組成物)與薄膜支持基材的附樹脂之薄膜。用以製造所述樹脂薄膜41的方法，譬如可將如上述之樹脂清漆狀樹脂組成物塗佈於薄膜支持基材43表面後，使溶劑從清漆揮發，減少溶劑或去除溶劑，而製得硬化前(A階段)或半硬化狀態(B階段)的附樹脂之薄膜。

【0112】前述薄膜支持基材可舉聚醯亞胺薄膜、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)薄膜、聚酯薄膜、聚乙二醯脲薄膜、聚醚醚酮薄膜、聚伸苯硫薄膜、芳醯胺薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚芳酯薄膜等電絕緣性薄膜等。

【0113】另，以本實施形態之附樹脂之薄膜及附樹脂之金屬箔來說，亦與上述預浸體同樣地，樹脂組成物或其半硬化物亦可為前述樹脂組成物經乾燥或加熱乾燥者。

【0114】前述金屬箔13可不作限定地使用用在覆金屬積層板及配線基板等的金屬箔，可舉如銅箔及鋁箔等。

【0115】上述金屬箔13及薄膜支持基材43之厚度等可按所求目的適宜設定。舉例而言，金屬箔13可使用0.2~70 μm 左右之物。譬如金屬箔厚度為10 μm 以下時等的情況下，為了提升處置性，亦可為具備剝離層及載體的附載體之銅箔。要將樹脂清漆應用在金屬箔13或薄膜支持基

材43，可藉由塗佈等進行，並可視需求多次反覆進行。又，此時，亦可用組成或濃度不同的多種樹脂清漆反覆塗佈，來調整成最後所希望的組成(含有比)及樹脂量。

【0116】 關於附樹脂之金屬箔31或樹脂薄膜41之製造方法中的乾燥或加熱乾燥條件，並無特別限定，將樹脂清漆狀樹脂組成物塗佈至上述金屬箔13或薄膜支持基材43以後，可在所求加熱條件譬如80~170℃下加熱1~10分鐘左右，使溶劑從清漆揮發以減少或去除溶劑，藉此可製得硬化前(A階段)或半硬化狀態(B階段)的附樹脂之金屬箔31或樹脂薄膜41。

【0117】 附樹脂之金屬箔31或樹脂薄膜41亦可視需求具備覆蓋薄膜等。具備覆蓋薄膜，可防止異物混入等。覆蓋薄膜只要是可剝離且不會損害樹脂組成物之形態者即無特別限定，譬如可使用聚烯烴薄膜、聚酯薄膜、TPX薄膜以及於該等薄膜設置脫模劑層所形成的薄膜，甚至是紙基材上層合有該等薄膜的紙等。

【0118】 如圖2所示，本實施形態之覆金屬積層板11的特徵在於具有含有上述樹脂組成物之硬化物或上述預浸體之硬化物的絕緣層12、與金屬箔13。另，用在覆金屬積層板11的金屬箔13，可使用與上述金屬箔13相同之物。

【0119】 又，本實施形態之覆金屬積層板13亦可用上述附樹脂之金屬箔31或樹脂薄膜41作成。

【0120】 作為用經上述方式製得的預浸體1、附樹脂之金屬箔31或樹脂薄膜41來製作覆金屬積層板的方法，可

將預浸體1、附樹脂之金屬箔31或樹脂薄膜41單片或多片層疊後，進一步於其上下兩面或單面層疊銅箔等金屬箔13，再將其加熱加壓成形進行積層一體化，而製出雙面覆金屬箔之積層體或單面覆金屬箔之積層體。加熱加壓條件可根據要製造之積層板厚度及樹脂組成物種類等適宜設定，譬如，溫度可設為170~220℃，壓力可設為1.5~5.0MPa，時間可設為60~150分鐘。

【0121】另，覆金屬積層板11亦可不用預浸體1，而將薄膜狀樹脂組成物形成於金屬箔13上後進行加熱加壓來製作。

【0122】然後，如圖3所示，本實施形態之配線基板21具有含有上述樹脂組成物之硬化物或上述預浸體之硬化物的絕緣層12、與配線14。

【0123】所述配線基板21之製造方法，譬如可將上述所得覆金屬積層體13表面之金屬箔13進行蝕刻加工等形成電路(配線)，而製得於積層體表面設有導體圖案(配線14)作為電路的配線基板21。形成電路之方法除了上述記載之方法以外，還可舉如利用半加成法(SAP：Semi Additive Process)或改良半加成法(MSAP：Modified Semi Additive Process)來形成電路等。

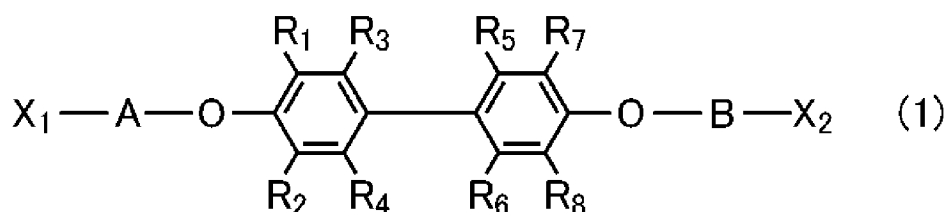
【0124】使用本實施形態之樹脂組成物製得的預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔，不僅具備低介電特性且兼具高耐熱性、高T_g及密著性，因此於產業利用上非常有用。又具有低熱膨脹係數，所以很少會發生翹曲等問

題，成形性亦佳。另，使其等硬化而成的覆金屬積層板及配線基板具備高耐熱性、高T_g、高密著性及低翹曲性。

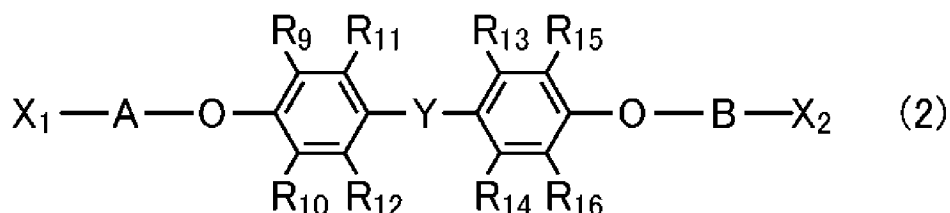
【0125】本說明書如上述揭示了各種態樣之技術，其中主要技術彙整如下。

【0126】本發明一態樣之聚伸苯醚樹脂組成物的特徵在於含有：(A)改質聚伸苯醚化合物，其末端經具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基改質；及(B)交聯型硬化劑，其於分子中具有2個以上碳-碳不飽和雙鍵；其中，前述(A)改質聚伸苯醚化合物含有下述式(1)所示(A-1)改質聚伸苯醚化合物與下述式(2)所示(A-2)改質聚伸苯醚化合物。

【0127】[化學式18]



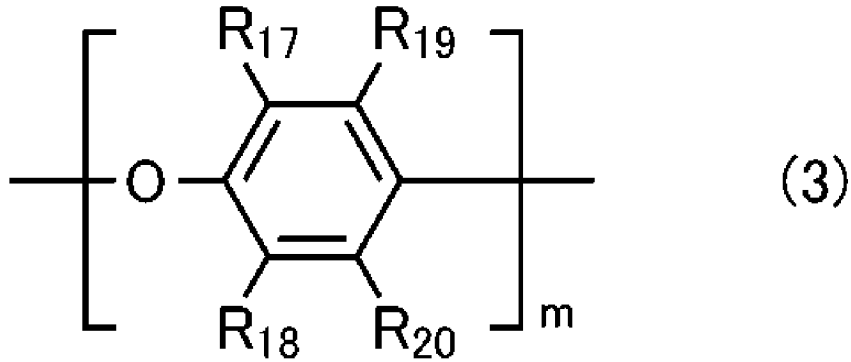
【0128】[化學式19]



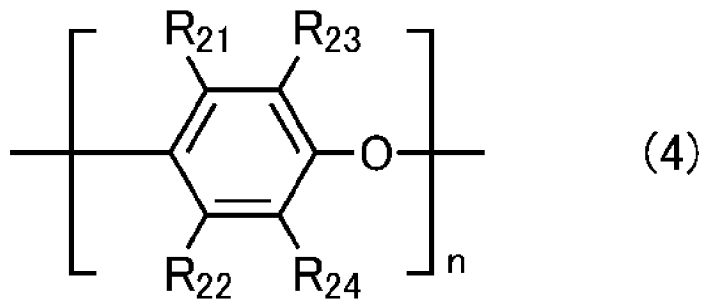
【0129】(式(1)及(2)中，R₁~R₈以及R₉~R₁₆分別獨立表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。Y表示碳數20以下之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴。X₁及X₂可相同亦可互異，且表示具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基。

【0130】又，A及B分別為下述式(3)及(4)所示結構：

【0131】[化學式20]



【0132】[化學式21]

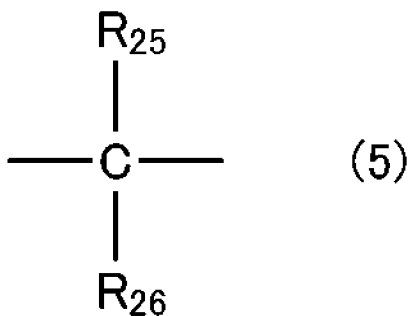


【0133】式(3)及(4)中， m 及 n 分別表示0~20之整數。
 $\text{R}_{17}\sim\text{R}_{20}$ 以及 $\text{R}_{21}\sim\text{R}_{24}$ 分別獨立表示氫原子或烷基)。

【0134】藉由所述構成，可提供一種不僅具備低介電特性且兼具高耐熱性、高 T_g 及密著性、更具有低熱膨脹係數的樹脂組成物。

【0135】又，就上述聚伸苯醚樹脂組成物來說，在前述式(2)中 Y 宜為下述式(5)所示基團。

【0136】[化學式22]

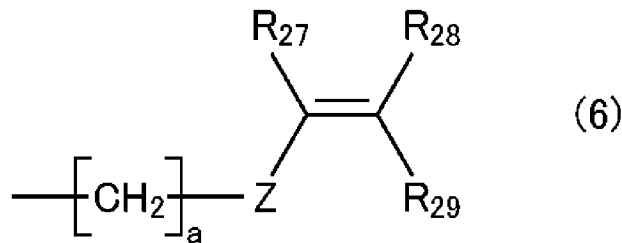


【0137】(前述式(5)中， R_{25} 及 R_{26} 分別獨立表示氫原子或烷基)。

【0138】吾等認為，藉此可更確實地獲得上述效果。

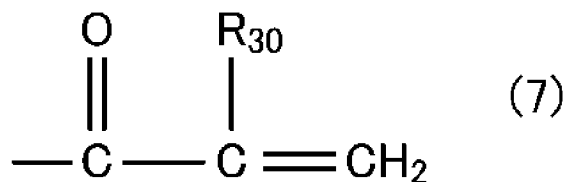
【0139】此外，就上述聚伸苯醚樹脂組成物來說，在前述式(1)及式(2)中， X_1 及 X_2 宜為下述式(6)或式(7)所示取代基。

【0140】[化學式23]



【0141】(式(6)中， a 表示0~10之整數。又， Z 表示伸芳基。又， R_{27} ~ R_{29} 分別獨立表示氫原子或烷基)。

【0142】[化學式24]



【0143】(式(7)中， R_{30} 表示氫原子或烷基)。

【0144】吾等認為，藉此可更確實提供一種不僅具低介電特性且高 T_g 、耐熱性及密著力優異的樹脂組成物。

【0145】此外，在上述聚伸苯醚樹脂組成物中，前述(B)交聯型硬化劑宜為選自於由以下化合物所構成群組中之至少1種：三聚異氰酸三烯基酯化合物、分子中具有2個以上丙烯醯基之多官能丙烯酸酯化合物、分子中具有2個

以上甲基丙烯醯基之多官能甲基丙烯酸酯化合物、及分子中具有2個以上乙烯基之多官能乙烯基化合物。吾等認為，藉此可進一步提高耐熱性或T_g及密著性。

【0146】又，在上述聚伸苯醯樹脂組成物中，相對於前述(A)改質聚伸苯醯化合物與前述(B)交聯型硬化劑之合計量，前述(A-1)改質聚伸苯醯化合物及前述(A-2)改質聚伸苯醯化合物宜以20~95質量%之含量含有。吾等認為，藉此可更確實地獲得上述效果。

【0147】此外，在前述(A)改質聚伸苯醯化合物中，前述(A-1)改質聚伸苯醯化合物與前述(A-2)改質聚伸苯醯化合物之含有比，以質量比計宜為(A-1)：(A-2)=5：95~95：5。吾等認為，藉此可更確實地獲得上述效果。

【0148】本發明之另一態樣之預浸體的特徵在於：具有上述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物、與纖維質基材。

【0149】本發明之另一態樣之附樹脂之薄膜的特徵在於：具有含有上述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物的樹脂層、與支持薄膜。

【0150】本發明之另一態樣之附樹脂之金屬箔的特徵在於：具有含有上述樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物的樹脂層、與金屬箔。

【0151】本發明之另一態樣之覆金屬積層板的特徵在於：具有含有上述樹脂組成物之硬化物或上述預浸體之硬化物的絕緣層、與金屬箔。

【0152】又，本發明之另一態樣之配線基板之特徵在於：具有含有上述樹脂組成物之硬化物或上述預浸體之硬化物的絕緣層、與配線。

【0153】根據上述構成，可製得一種具有低介電特性、高T_g及高耐熱性且密著性優異、能抑制所得基板翹曲的附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板、配線基板等。

【0154】以下將以實施例更具體說明本發明，惟本發明之範圍不受該等限定。

實施例

【0155】首先，在本實施例中，針對調製樹脂組成物時使用之成分加以說明。

【0156】<A成分：聚伸苯醌>

(A-1)

• OPE-2St 1200：末端乙烯基苄基改質PPE(M_w：約1600、三菱瓦斯化學股份有限公司製)，為上述式(9)所示改質聚伸苯醌化合物。

【0157】• OPE-2St 2200：末端乙烯基苄基改質PPE(M_w：約3600、三菱瓦斯化學股份有限公司製)，為上述式(9)所示改質聚伸苯醌化合物。

【0158】(A-2)

• 改質PPE-1:2官能乙烯基苄基改質PPE(M_w:1900)

【0159】首先，合成改質聚伸苯醌(改質PPE-1)。另，將聚伸苯醌每1分子之分子末端的酚性羥基平均個數表示為末端羥基數。

【0160】使聚伸苯醚與氯甲基苯乙烯反應而製得改質聚伸苯醚1(改質PPE-1)。具體上，首先於具備溫度調節器、攪拌裝置、冷卻設備及滴下漏斗之1公升的3口燒瓶中，饋入聚伸苯醚(SABIC Innovative Plastics公司製SA90，固有黏度(IV)0.083dl/g，末端羥基數1.9個，重量平均分子量 M_w 1700)200g、對氯甲基苯乙烯與間氯甲基苯乙烯之質量比為50：50的混合物(東京化成工業股份有限公司製氯甲基苯乙烯：CMS)30g、作為相轉移觸媒之溴化四正丁銨1.227g及甲苯400g並予以攪拌。而且持續攪拌直到聚伸苯醚、氯甲基苯乙烯及溴化四正丁銨溶解於甲苯為止。這時，緩慢地加熱，並加熱到最後液溫成為75°C為止。接著，於其溶液中耗時20分鐘滴下作為鹼金屬氫氧化物之氫氧化鈉水溶液(氫氧化鈉20g/水20g)。然後進一步在75°C下攪拌4小時。接下來，以10質量%之鹽酸將燒瓶之內容物進行中和，然後投入多量的甲醇。如此一來，可於燒瓶內之液體中產生沉澱物。即，使燒瓶內之反應液所含生成物再次沉澱。然後，利用過濾取出該沉澱物，以甲醇與水之質量比為80：20的混合液洗淨3次後，在減壓下以80°C乾燥3小時。

【0161】以 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz、 CDCl_3 、TMS)分析所得固體。測定NMR之結果，於5~7ppm確認源自乙烯基苄基之尖峰。藉此確認了所得固體係在分子末端業經乙烯基苄基化之聚伸苯醚。

【0162】又，以GPC測定改質聚伸苯醚之分子量分

布。然後，從所得分子量分布算出重量平均分子量(M_w)，結果M_w得1900。

【0163】又，以以下方式測定改質聚伸苯醚之末端官能基數。

【0164】首先，正確秤量改質聚伸苯醚。令此時之重量為X(mg)。然後，使該經秤量之改質聚伸苯醚溶解於25mL二氯甲烷中，並於其溶液中添加100μL之10質量%氫氧化四乙銨(TEAH)之乙醇溶液(TEAH：乙醇(體積比)=15：85)後，使用UV分光光度計(股份有限公司島津製作所製UV-1600)，測定318nm之吸光度(Abs)。接著，從其測定結果以下述式算出改質聚伸苯醚之末端羥基數。

【0165】剩餘OH量

$$(\mu\text{mol/g}) = [(25 \times \text{Abs}) / (\epsilon \times \text{OPL} \times X)] \times 106$$

在此， ϵ 表示吸光係數，為4700L/mol·cm。又，OPL為測試槽光徑長度，為1cm。

【0166】然後，由所算出之改質聚伸苯醚的剩餘OH量(末端羥基數)幾乎為零的結果可知，改質前之聚伸苯醚的羥基幾乎都已被改質。由此可知，從改質前之聚伸苯醚的末端羥基數減少的減少量，即為改質前之聚伸苯醚的末端羥基數。即可知，改質前之聚伸苯醚的末端羥基數為改質聚伸苯醚之末端官能基數。亦即，末端官能基數為1.8個。

【0167】所得改質聚伸苯醚為上述式(10)所示改質聚伸苯醚化合物。

【0168】· SA-9000：2官能甲基丙烯酸酯改質PPE(M_w ：1700、SABIC公司製)，為上述式(11)所示改質聚伸苯醚化合物。

【0169】(熱可塑性彈性體)

· TR2003：苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(M_w ：10萬、JSR股份有限公司製)

· BI-3000：氫化聚丁二烯(M_n ：3300、日本曹達股份有限公司製)

【0170】<B成分：交聯型硬化劑>

· DCP：二環戊二烯型甲基丙烯酸酯(新中村化學工業股份有限公司製、分子量332、末端雙鍵數2個)

· DVB810：二乙烯基苯(新日鐵住金股份有限公司製、分子量130、末端雙鍵數2個)

· B-1000：聚丁二烯寡聚物(日本曹達股份有限公司製、重量平均分子量 M_w 1100、末端雙鍵數15個)

· FA-513M：甲基丙烯酸二環戊酯(日立化成股份有限公司製、分子量220、末端雙鍵數1個)

【0171】<其他成分>

(反應引發劑)

· PERBUTYL P：1,3-雙(丁基過氧基異丙基)苯(日本油脂股份有限公司製)

(無機充填材)

· SC2500-SXJ：經苯基胺基矽烷表面處理之球狀二氧化矽(股份有限公司Admatechs製)

【0172】 <實施例1~20、比較例1~8>**[調製方法]****(樹脂清漆)**

首先，將各成分以表1及2中記載之摻混比率，以固體成分濃度為60質量%的方式添加至甲苯中予以混合。將其混合物攪拌60分鐘，藉以製得清漆狀樹脂組成物(清漆)。

【0173】 (預浸體)

使各實施例及比較例之樹脂清漆浸潤至玻璃布(旭化成股份有限公司製、#2116型、E玻璃)中後，在100~170℃下加熱乾燥約3~6分鐘而製得預浸體。屆時，將樹脂組成物含量(樹脂含量)相對於預浸體重量調整成約45質量%。

【0174】 (覆銅積層板)

將上述預浸體1片於其兩側配置厚12 μ m之銅箔(古河電氣工業股份有限公司製GT-MP)做成被壓體，在真空條件下，以溫度200℃且壓力40kgf/cm²之條件加熱加壓120分鐘而製得兩面接著有銅箔之厚度0.1mm的覆銅積層板-I。另，將上述預浸體8片疊合，並以同樣方法製得厚度0.8mm的覆銅積層板-II。

【0175】 <評估試驗>**[玻璃轉移溫度(Tg)]**

將上述覆銅積層板-I之外層銅箔整面蝕刻後針對所得試樣，以SEIKO INSTRUMENTS INC.製黏彈性分光計「DMS100」測定Tg。此時，利用拉伸模數且令頻率為10Hz來進行動態黏彈性測定(DMA)，並以在升溫速度5℃/分鐘

之條件下從室溫升溫至280℃時 $\tan\delta$ 顯示極大值之溫度為 T_g 。

【0176】(烘箱耐熱性)

遵照JIS C 6481(1996)之規格評估耐熱性。將已裁切成預定大小之上述覆銅積層板-I放置在設定為280℃及290℃之恆溫槽內1小時後，將之取出。然後用肉眼觀察經熱處理之試驗片，在290℃下無起泡者評估為◎，在290℃下有起泡且在280℃無起泡者評估為○，在280℃有起泡則評估為×。

【0177】(熱膨脹係數(CTE))

以已去除上述銅箔積層板-II之銅箔者作為試驗片，在低於樹脂硬化物之玻璃轉移溫度的溫度下，遵照JIS C 6481利用TMA法(Thermo-mechanical analysis)測定Z軸方向之熱膨脹係數。測定係用TMA裝置(SII NanoTechnology Inc.製「TMA6000」)，在30~300℃之範圍下進行。測定單位為ppm/℃。

【0178】(銅箔接著力)

在覆銅箔積層板-I中，遵照JIS C 6481測定銅箔從絕緣層剝離的剝離強度。形成寬10mm、長100mm之圖案，利用拉伸試驗機在50mm/分鐘之速度下進行剝離，測定當下的剝離強度(peel strength)，並以所得剝離強度作為銅箔密著強度。測定單位為kN/m。

【0179】(介電特性：介電損耗正切(Df))

以已從上述覆銅積層板-II去除銅箔之積層板作為評

估基板，利用空腔共振器微擾法測定介電損耗正切(Df)。
具體上係利用網路分析器(Agilent Technologies 股份有限公司製之N5230A)，來測定評估基板在10GHz時的介電損耗正切。

【0180】 以上結果列於表1~表3。

【0181】 [表1]

【0184】(考察)

如表1~3所示結果明示，藉由本發明可提供一種聚伸苯醚樹脂組成物，其不僅具有低介電特性且兼具高耐熱性、高T_g(220°C以上)及優異密著性(剝離0.5kN/m以上)。此外，在所有實施例中，熱膨脹係數(CTE)都偏低，在40°C/ppm以下。

【0185】尤其也已清楚，將前述(A)成分與前述(B)成分之比率調整到預定範圍內，或是使前述(A)成分中之(A-1)改質聚伸苯醚化合物與(A-2)改質聚伸苯醚化合物的混合比成為預定範圍之比率，能更確切地獲得優異的樹脂組成物。

【0186】相對於此，在比較例1中由於不含本發明之(B)成分之交聯型硬化劑，而得到T_g變低、無法獲得耐熱性且CTE變高的結果。又，在不含本發明之(A-2)成分的比較例2，得到密著性差的結果；在不含(A-1)成分之比較例3，得到T_g降低的結果。

【0187】另外，在含有熱可塑性彈性體用以替代(A-1)成分的比較例4~5以及含有熱可塑性彈性體用以替代(A-2)成分的比較例6~7，在T_g、耐熱性及CTE的部分都得到不良結果。

【0188】此外，在比較例8係含有單官能交聯型硬化劑來替代本發明之(B)成分之交聯型硬化劑，得到T_g與CTE不佳的結果。

【0189】本申請案係以已於2017年12月28日提申之

日本專利申請案特願2017-254635為基礎，且本申請案包含其內容。

【0190】 為了闡述本發明，於前述中參照具體例等同時透過實施形態適當且充分說明了本發明，惟應知悉，只要是熟知此項技藝之人士，可輕易地變更及/或改良前述實施形態。因此，熟知此項技藝之人士實施之變更形態或改良形態，只要未脫離申請專利範圍所載請求項的權利範圍，即可解釋為該請求項之權利範圍涵括該變更形態或該改良形態。

【0191】 產業上之可利用性

本發明在涉及電子材料及使用其之各種設備的技術領域中，具有廣泛的產業上之可利用性。

【符號說明】

【0192】 1…預浸體

2…樹脂組成物或樹脂組成物之半硬化物

3…纖維質基材

11…覆金屬積層板

12…絕緣層

13…金屬箔

14…配線

21…配線基板

31…附樹脂之金屬箔

32、42…樹脂層

41…附樹脂之薄膜

43...支持薄膜



201930462

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚伸苯醌樹脂組成物、以及、使用其之預浸體、附樹脂之薄膜、附樹脂之金屬箔、覆金屬積層板及配線基板

【中文】

本發明一面向涉及一種聚伸苯醌樹脂組成物，特徵在於含有：(A)改質聚伸苯醌化合物，其末端經具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基改質；及(B)交聯型硬化劑，其於分子中具有2個以上碳-碳不飽和雙鍵；其中，前述(A)改質聚伸苯醌化合物含有具有預定結構之(A-1)改質聚伸苯醌化合物與具有預定結構之(A-2)改質聚伸苯醌化合物。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1…預浸體
- 2…樹脂組成物或樹脂組成物之半硬化物
- 3…纖維質基材

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

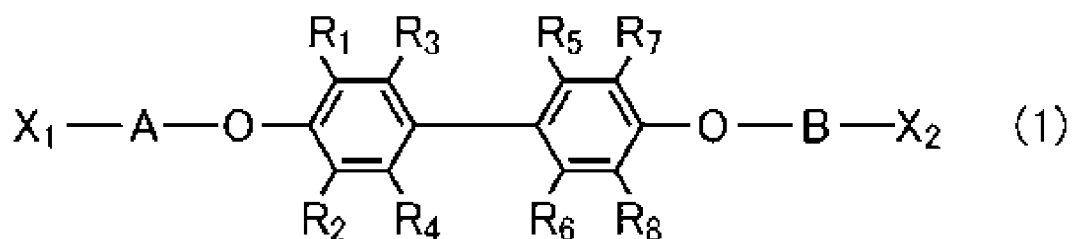
【第1項】 一種聚伸苯醌樹脂組成物，特徵在於含有：

(A)改質聚伸苯醌化合物，其末端經具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基改質；及

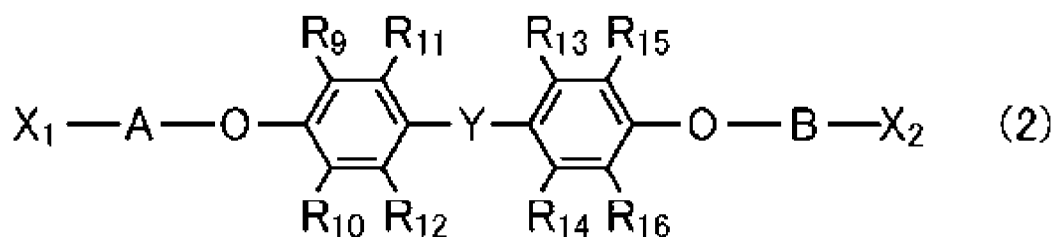
(B)交聯型硬化劑，其於分子中具有2個以上碳-碳不飽和雙鍵；

其中，前述(A)改質聚伸苯醌化合物含有下述式(1)所示(A-1)改質聚伸苯醌化合物與下述式(2)所示(A-2)改質聚伸苯醌化合物；

[化學式1]



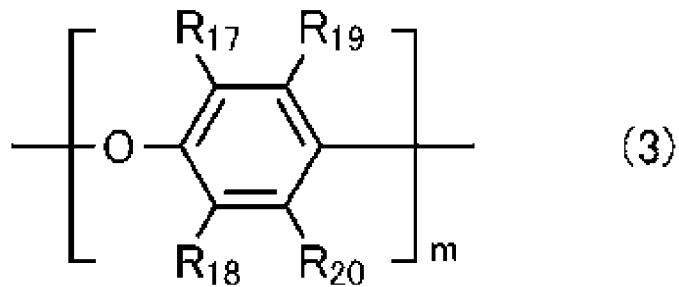
[化學式2]



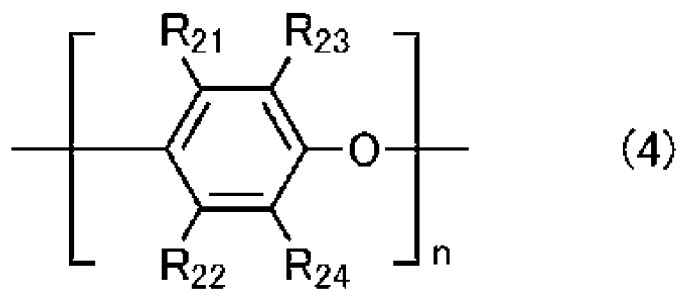
(式(1)及(2)中， $R_1 \sim R_8$ 以及 $R_9 \sim R_{16}$ 分別獨立表示氫原子、烷基、烯基、炔基、甲醯基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基，Y表示碳數20以下之直鏈狀、支鏈狀或環狀之烴， X_1 及 X_2 可相同亦可互異，且表示具有碳-碳不飽和雙鍵之取代基；

又，A及B分別為下述式(3)及(4)所示結構：

[化學式3]



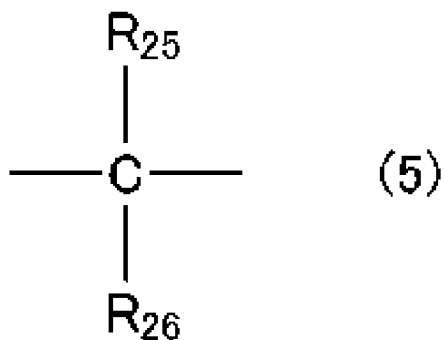
[化學式4]



式(3)及(4)中，m及n分別表示0~20之整數， $\text{R}_{17}\sim\text{R}_{20}$ 以及 $\text{R}_{21}\sim\text{R}_{24}$ 分別獨立表示氫原子或烷基)。

【第2項】如請求項1之聚伸苯醚樹脂組成物，其中在前述式(2)中，Y為下述式(5)所示基團；

[化學式5]

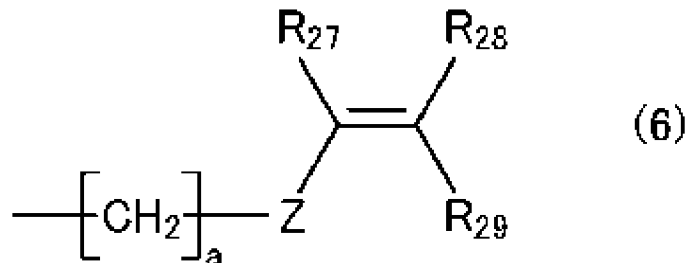


(前述式(5)中， R_{25} 及 R_{26} 分別獨立表示氫原子或烷基)。

【第3項】如請求項1之聚伸苯醚樹脂組成物，其中

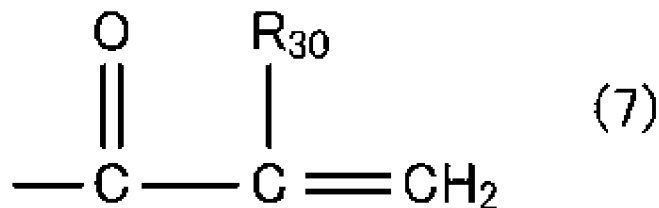
在前述式(1)及式(2)中， X_1 及 X_2 為下述式(6)或式(7)所示取代基；

[化學式6]



(式(6)中， a 表示0~10之整數，且 Z 表示伸芳基，又， $R_{27} \sim R_{29}$ 分別獨立表示氫原子或烷基)；

[化學式7]



(式(7)中， R_{30} 表示氫原子或烷基)。

【第4項】 如請求項1之聚伸苯醚樹脂組成物，其中前述(B)交聯型硬化劑係選自於由以下化合物所構成群組中之至少1種：三聚異氰酸三烯基酯化合物、分子中具有2個以上丙烯醯基之多官能丙烯酸酯化合物、分子中具有2個以上甲基丙烯醯基之多官能甲基丙烯酸酯化合物、及分子中具有2個以上乙烯基之多官能乙烯基化合物。

【第5項】 如請求項1之聚伸苯醚樹脂組成物，其中相對於前述(A)改質聚伸苯醚化合物與前述(B)交聯型硬化劑之合計量，前述(A-1)改質聚伸苯醚化合物及前述(A-2)改質聚伸苯醚化合物係以20~95質量%之含量含有。

【第6項】 如請求項1之聚伸苯醌樹脂組成物，其中在前述(A)改質聚伸苯醌化合物中，前述(A-1)改質聚伸苯醌化合物與前述(A-2)改質聚伸苯醌化合物之含有比，以質量比計為(A-1)：(A-2)=5：95~95：5。

【第7項】 一種預浸體，具有：如請求項1至6中任一項之聚伸苯醌樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物；與纖維質基材。

【第8項】 一種附樹脂之薄膜，具有樹脂層與支持薄膜，該樹脂層含有如請求項1至6中任一項之聚伸苯醌樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物。

【第9項】 一種附樹脂之金屬箔，具有樹脂層與金屬箔，該樹脂層含有如請求項1至6中任一項之聚伸苯醌樹脂組成物或前述樹脂組成物之半硬化物。

【第10項】 一種覆金屬積層板，具有絕緣層與金屬箔，該絕緣層含有如請求項1至6中任一項之聚伸苯醌樹脂組成物之硬化物或如前述請求項7之預浸體之硬化物。

【第11項】 一種配線基板，具有絕緣層與配線，該絕緣層含有如請求項1至6中任一項之聚伸苯醌樹脂組成物之硬化物或如前述請求項7之預浸體之硬化物。

