



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118922468 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 08

(21) 申请号 202380029953.8

(22) 申请日 2023.03.23

(30) 优先权数据

2022-053381 2022.03.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011468 2023.03.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190020 JA 2023.10.05

(71) 申请人 味之素株式会社

地址 日本东京都中央区京桥一丁目15-1

(72) 发明人 小椋一郎 佐藤直哉 田中骏介

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 李志强 王伦伟

(51) Int.Cl.

C08G 63/18 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

权利要求书2页 说明书45页

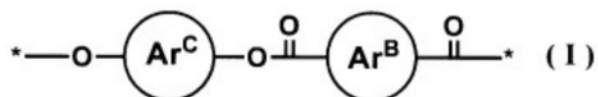
(54) 发明名称

活性酯树脂

(57) 摘要

本发明为了提供可在高温环境下达成优异的介质损耗角正切的活性酯树脂,提供在1分子中含有1个以上 α -甲基苄基的活性酯树脂。

1. 活性酯树脂, 其在1分子中含有1个以上 α -甲基苄基。
2. 权利要求1所述的活性酯树脂, 其包含下述式(I)所表示的部分结构:



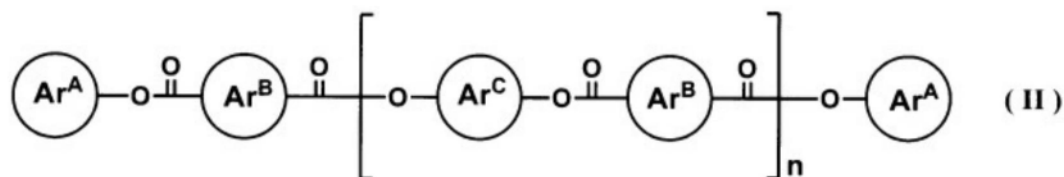
式(I)中,

基团 Ar^B 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

基团 Ar^C 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

*表示结合键。

3. 权利要求1所述的活性酯树脂, 其由下述式(II)表示:



式(II)中,

基团 Ar^A 分别独立地表示含有至少1个芳香环的1价有机基团,

基团 Ar^B 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

基团 Ar^C 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

有机基团 Ar^A 、有机基团 Ar^B 和有机基团 Ar^C 中的至少1个有机基团含有 α -甲基苄基,

n 表示大于0的数。

4. 权利要求2所述的活性酯树脂, 其中, 有机基团 Ar^C 表示含有至少1个芳香环的2价烃基。

5. 权利要求2所述的活性酯树脂, 其中, 有机基团 Ar^C 含有 α -甲基苄基。

6. 权利要求1所述的活性酯树脂, 其含有键合有 α -甲基苄基的芳香环。

7. 权利要求6所述的活性酯树脂, 其中, 相对于1个键合有 α -甲基苄基的芳香环, 平均键合1个~6个 α -甲基苄基。

8. 权利要求1所述的活性酯树脂, 其中, α -甲基苄基的含量处于1质量%~60质量%的范围。

9. 权利要求1所述的活性酯树脂, 其是下述化合物的缩合反应物: 包含含有 α -甲基苄基的(X1-1)改性芳族多元羟基化合物的(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和(X3)芳族单羟基化合物。

10. 活性酯树脂的制造方法, 其是权利要求1~9中任一项所述的活性酯树脂的制造方法, 包括使下述化合物反应的工序:

包含含有 α -甲基苄基的(X1-1)改性芳族多元羟基化合物的(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和(X3)芳族单羟基化合物。

11. 树脂交联剂, 其包含权利要求1~9中任一项所述的活性酯树脂。

12. 树脂组合物, 其包含权利要求1~9中任一项所述的活性酯树脂和交联性树脂。

13. 权利要求12所述的树脂组合物, 其中, 交联性树脂包含选自热固性树脂和自由基聚合性树脂中的1种以上。

14. 权利要求12所述的树脂组合物,其用于形成印刷布线板的绝缘层。
15. 权利要求12所述的树脂组合物,其用于密封半导体芯片。
16. 权利要求12所述的树脂组合物的固化物。
17. 片状层叠材料,其包含权利要求12所述的树脂组合物。
18. 树脂片,其具备:支撑体和形成于该支撑体上的树脂组合物层,其中,树脂组合物层包含权利要求12所述的树脂组合物。
19. 印刷布线板,其具备包含权利要求12所述的树脂组合物的固化物的绝缘层。
20. 半导体芯片封装件,其具备包含权利要求12所述的树脂组合物的固化物的密封层。
21. 权利要求20所述的半导体芯片封装件,其为扇出 (Fan-Out) 型封装件。
22. 半导体装置,其具备权利要求19所述的印刷布线板。
23. 半导体装置,其具备权利要求20所述的半导体芯片封装件。

活性酯树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及新型活性酯树脂及其制造方法。另外,本发明涉及使用上述活性酯树脂而得到的树脂交联剂、树脂组合物、固化物、片状层叠材料、树脂片、印刷布线板、半导体芯片封装件和半导体装置。

背景技术

[0002] 包含环氧树脂等交联性树脂及其交联剂(固化剂)的树脂组合物可得到具有绝缘性等优异的特性的固化物,因此作为半导体芯片封装件和印刷布线基板等电子部件材料被广泛使用。

[0003] 另一方面,在第五代移动通信系统(5G)等高速通信中,要求降低在高频环境下工作时的传输损耗。为了降低这种传输损耗,要求介电特性(低介电常数、低介质损耗角正切)优异的绝缘材料。作为实现良好的介电特性的绝缘材料,例如在专利文献1~4中公开了包含活性酯树脂的树脂组合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2012/002119号;

[0007] 专利文献2:国际公开第2014/061450号;

[0008] 专利文献3:国际公开第2016/098488号;

[0009] 专利文献4:日本特开2012-12534号公报。

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 专利文献1~4中记载的包含以往的活性酯树脂的树脂组合物与包含酚系交联剂等其它交联剂的树脂组合物相比,在常温环境下,可得到优异的介质损耗角正切。然而,以往的活性酯树脂在例如90℃这样的高温环境下无法达成可充分满足的水平的介质损耗角正切。通常,电子部件在工作时发热而温度升高,因此从抑制工作时的传输损耗的观点出发,希望开发可达成高温环境下的低介质损耗角正切的活性酯树脂。

[0012] 本发明是鉴于上述课题而提出的发明,目的在于提供:可在高温环境下达成优异的介质损耗角正切的活性酯树脂及其制造方法、包含其的树脂交联剂和树脂组合物、以及使用该树脂组合物而得到的固化物、片状层叠材料、树脂片、印刷布线板、半导体芯片封装件和半导体装置。

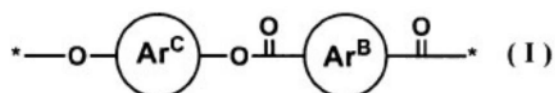
[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了解决上述课题进行了深入研究。其结果,本发明人发现:含有 α -甲基苄基的活性酯树脂可解决上述课题,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明包含下述的内容。

[0016] [1]活性酯树脂,其在1分子中含有1个以上 α -甲基苄基。

[0017] [2][1]所述的活性酯树脂,其包含下述式(I)所表示的部分结构:



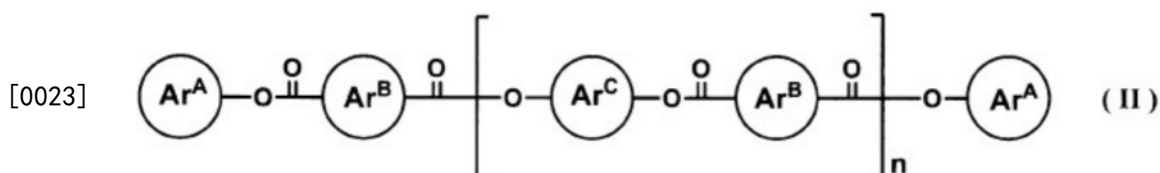
[0018] 式(I)中,

[0019] 基团 Ar^B 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

[0020] 基团 Ar^C 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

[0021] *表示结合键。

[0022] [3][1]或[2]所述的活性酯树脂,其由下述式(II)表示:



[0024] 式(II)中,

[0025] 基团 Ar^A 分别独立地表示含有至少1个芳香环的1价有机基团,

[0026] 基团 Ar^B 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

[0027] 基团 Ar^C 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

[0028] 有机基团 Ar^A 、有机基团 Ar^B 和有机基团 Ar^C 中的至少1个有机基团含有 α -甲基苄基,

[0029] n表示大于0的数。

[0030] [4][2]或[3]所述的活性酯树脂,其中,有机基团 Ar^C 表示含有至少1个芳香环的2价烃基。

[0031] [5][2]~[4]中任一项所述的活性酯树脂,其中,有机基团 Ar^C 含有 α -甲基苄基。

[0032] [6][1]~[5]中任一项所述的活性酯树脂,其含有键合有 α -甲基苄基的芳香环。

[0033] [7][6]所述的活性酯树脂,其中,相对于1个键合有 α -甲基苄基的芳香环,平均键合1个~6个 α -甲基苄基。

[0034] [8][1]~[7]中任一项所述的活性酯树脂,其中, α -甲基苄基的含量处于1质量%~60质量%的范围。

[0035] [9][1]~[8]中任一项所述的活性酯树脂,其是下述化合物的缩合反应物:包含含有 α -甲基苄基的(X1-1)改性芳族多元羟基化合物的(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和(X3)芳族单羟基化合物。

[0036] [10]活性酯树脂的制造方法,其是[1]~[9]中任一项所述的活性酯树脂的制造方法,包括使下述化合物反应的工序:

[0037] 包含含有 α -甲基苄基的(X1-1)改性芳族多元羟基化合物的(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和(X3)芳族单羟基化合物。

[0038] [11]树脂交联剂,其包含[1]~[9]中任一项所述的活性酯树脂。

[0039] [12]树脂组合物,其包含[1]~[9]中任一项所述的活性酯树脂和交联性树脂。

[0040] [13][12]所述的树脂组合物,其中,交联性树脂包含选自热固性树脂和自由基聚合性树脂中的1种以上。

[0041] [14][12]或[13]所述的树脂组合物,其用于形成印刷布线板的绝缘层。

[0042] [15][12]或[13]所述的树脂组合物,其用于密封半导体芯片。

- [0043] [16][12] ~ [15]中任一项所述的树脂组合物的固化物。
- [0044] [17]片状层叠材料,其包含[12] ~ [15]中任一项所述的树脂组合物。
- [0045] [18]树脂片,其具备:支撑体和形成于该支撑体上的树脂组合物层,
- [0046] 其中,树脂组合物层包含[12] ~ [15]中任一项所述的树脂组合物。
- [0047] [19]印刷布线板,其具备包含[12] ~ [15]中任一项所述的树脂组合物的固化物的绝缘层。
- [0048] [20]半导体芯片封装件,其具备包含[12] ~ [15]中任一项所述的树脂组合物的固化物的密封层。
- [0049] [21][20]所述的半导体芯片封装件,其为扇出(Fan-Out)型封装件。
- [0050] [22]半导体装置,其具备[19]所述的印刷布线板。
- [0051] [23]半导体装置,其具备[20]或[21]所述的半导体芯片封装件。
- [0052] 发明效果
- [0053] 根据本发明,可提供:可在高温环境下达成优异的介质损耗角正切的活性酯树脂及其制造方法;包含其的树脂交联剂和树脂组合物;以及使用该树脂组合物而得到的固化物、片状层叠材料、树脂片、印刷布线板、半导体芯片封装件和半导体装置。

具体实施方式

[0054] <术语的说明>

[0055] 在本说明书中,关于化合物或基团的术语“可具有取代基”是指该化合物或基团的氢原子未被取代基取代的情况、和该化合物或基团的氢原子的一部分或全部被取代基取代的情况这两者。

[0056] 在本说明书中,只要没有特别说明,术语“取代基”是指卤原子、烷基、烯基、炔基、烷多烯基(alkapolyenyl)、环烷基、环烯基、烷氧基、环烷氧基、芳基、芳氧基、芳基烷基、芳基烷氧基、1价杂环基、烷叉基(alkylidene)、氨基、甲硅烷基、酰基、酰氧基、羧基、磺基、氰基、硝基、羟基、巯基和氧代基。需要说明的是,有时将如烷基、烯基、炔基、烷多烯基、环烷基、环烯基、芳基、芳基烷基、烷叉基等仅包含碳和氢的基团总称为“烃基”。另外,有时将如烯基、炔基、烷多烯基、环烯基等具有不饱和键的脂族烃基总称为“不饱和脂族烃基”。

[0057] 上述的取代基可进一步具有取代基(以下,有时称为“二次取代基”)。作为二次取代基,只要没有特别记载,可使用与上述取代基相同的取代基。

[0058] 在本说明书中,只要没有特别说明,作为卤原子,例如可举出:氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0059] 在本说明书中,只要没有特别说明,烷基可以是直链状或支链状中的任一种。该烷基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~14、进一步优选为1~12、更进一步优选为1~6、特别优选为1~3。作为该烷基,例如可举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基。

[0060] 在本说明书中,只要没有特别说明,烯基可以是直链状或支链状中的任一种。该烯基的碳原子数优选为2~20、更优选为2~14、进一步优选为2~12、更进一步优选为2~6、特别优选为2或3。作为该烯基,例如可举出:乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、丁烯基、仲丁烯基、异丁烯基、叔丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基和癸烯基。

[0061] 在本说明书中,只要没有特别说明,炔基可以是直链状或支链状中的任一种。该炔基的碳原子数优选为2~20、更优选为2~14、进一步优选为2~12、更进一步优选为2~6、特别优选为2或3。作为该炔基,例如可举出:乙炔基、丙炔基、丁炔基、仲丁炔基、异丁炔基、叔丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基和癸炔基。

[0062] 在本说明书中,只要没有特别说明,烷多烯基可以是直链状或支链状中的任一种,双键数优选为2~10、更优选为2~6、进一步优选为2~4、更进一步优选为2。该烷多烯基的碳原子数优选为3~20、更优选为3~14、进一步优选为3~12、更进一步优选为3~6。

[0063] 在本说明书中,只要没有特别说明,环烷基的碳原子数优选为3~20、更优选为3~12、进一步优选为3~6。作为该环烷基,例如可举出:环丙基、环丁基、环戊基和环己基等。

[0064] 在本说明书中,只要没有特别说明,环烯基的碳原子数优选为3~20、更优选为3~12、进一步优选为3~6。作为该环烯基,例如可举出:环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基和环己烯基等。

[0065] 在本说明书中,只要没有特别说明,烷氧基可以是直链状或支链状中的任一种。该烷氧基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~12、进一步优选为1~6。作为该烷氧基,例如可举出:甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、壬氧基和癸氧基。

[0066] 在本说明书中,只要没有特别说明,环烷氧基的碳原子数优选为3~20、更优选为3~12、进一步优选为3~6。作为该环烷氧基,例如可举出:环丙氧基、环丁氧基、环戊氧基和环己氧基。

[0067] 在本说明书中,只要没有特别说明,芳基是从芳族烃中去除芳香环上的1个氢原子后的基团。芳基的碳原子数优选为6~24、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选为6~10。作为该芳基,例如可举出:苯基、萘基和蒽基。

[0068] 在本说明书中,只要没有特别说明,芳氧基的碳原子数优选为6~24、更优选为6~18、进一步优选为6~14、更进一步优选为6~10。作为芳氧基,例如可举出:苯氧基、1-萘氧基和2-萘氧基。

[0069] 在本说明书中,只要没有特别说明,芳基烷基的碳原子数优选为7~25、更优选为7~19、进一步优选为7~15、更进一步优选为7~11。作为该芳基烷基,例如可举出:苯基-C₁~C₁₂烷基、萘基-C₁~C₁₂烷基和蒽基-C₁~C₁₂烷基。

[0070] 在本说明书中,只要没有特别说明,芳基烷氧基的碳原子数优选为7~25、更优选为7~19、进一步优选为7~15、更进一步优选为7~11。作为该芳基烷氧基,例如可举出:苯基-C₁~C₁₂烷氧基和萘基-C₁~C₁₂烷氧基。

[0071] 在本说明书中,只要没有特别说明,1价杂环基是指从杂环式化合物的杂环上去除1个氢原子后的基团。该1价杂环基的碳原子数优选为3~21、更优选为3~15、进一步优选为3~9。该1价杂环基中也包括1价芳族杂环基(杂芳基)。作为该1价杂环基,例如可举出:噻吩基、吡咯基、呋喃基(furanyl)、呋喃基(furyl)、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、吡咯烷基、哌啶基、喹啉基和异喹啉基。

[0072] 在本说明书中,只要没有特别说明,烷叉基是指从烷烃的同一碳原子上去除2个氢原子后的基团。该烷叉基的碳原子数优选为1~20、更优选为1~14、进一步优选为1~12、更进一步优选为1~6、特别优选为1~3。作为该烷叉基,例如可举出:甲叉基(methylenidene)、

乙叉基(ethylidene)、丙叉基(propylidene)、异丙叉基(isopropylidene)、丁叉基(butylidene)、仲丁叉基(sec-butylidene)、异丁叉基(isobutylidene)、叔丁叉基(tertbutylidene)、戊叉基(pentylidene)、己叉基(hexylidene)、庚叉基(heptylidene)、辛叉基(octylidene)、壬叉基(nonylidene)和癸叉基(decylidene)。

[0073] 在本说明书中,只要没有特别说明,酰基是指式: $-C(=O)-R$ 所表示的基团(式中,R为烷基或芳基)。R所表示的烷基可以是直链状或支链状中的任一种。作为R所表示的芳基,例如可举出:苯基、萘基和蒽基。该酰基的碳原子数优选为2~20、更优选为2~13、进一步优选为2~7。作为该酰基,例如可举出:乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基和苯甲酰基。

[0074] 在本说明书中,只要没有特别说明,酰氧基是指式: $-O-C(=O)-R$ 所表示的基团(式中,R为烷基或芳基)。R所表示的烷基可以是直链状或支链状中的任一种。作为R所表示的芳基,例如可举出:苯基、萘基和蒽基。该酰氧基的碳原子数优选为2~20、更优选为2~13、进一步优选为2~7。作为该酰氧基,例如可举出:乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、异丁酰氧基、新戊酰氧基和苯甲酰氧基。

[0075] 在本说明书中,术语“有机基团”是指至少包含碳原子作为骨架原子的基团,可以是直链状、支链状或环状中的任一种。在本说明书中,只要没有特别记载,有机基团的骨架原子数优选为1~3000、更优选为1~1000、进一步优选为1~100、更进一步优选为1~50、特别优选为1~30或1~20。作为有机基团,例如可举出:由选自碳原子、氧原子、氮原子和硫原子中的1个以上骨架原子(其中,至少包含碳原子)构成的基团。

[0076] 在本说明书中,术语“烃基”是指从烃化合物中去除1个以上氢原子后的基团。详细而言,1价烃基是指从烃化合物中去除1个氢原子后的基团,2价烃基是指从烃化合物中去除2个氢原子后的基团。作为烃基,例如可举出:后述的脂族基团和芳族基团中仅包含碳原子和氢原子的基团。在本说明书中,有时将仅包含碳原子和氢原子的脂族基团称为“脂族烃基”、将仅包含碳原子和氢原子的芳族基团称为“芳族烃基”。作为2价烃基,例如可举出:亚烷基、环亚烷基、亚烯基、环亚烯基、亚烷多烯基、亚芳基。

[0077] 在本说明书中,术语“脂族基团”是指去除1个以上与脂族化合物的脂族碳键合的氢原子后的基团。详细而言,1价脂族基团是指去除1个与脂族化合物的脂族碳键合的氢原子后的基团,2价脂族基团是指去除2个与脂族化合物的脂族碳键合的氢原子后的基团。作为1价脂族基团,例如可举出:可具有取代基的烷基、可具有取代基的环烷基、可具有取代基的烯基、可具有取代基的环烯基、可具有取代基的烷多烯基(双键数优选为2~10、更优选为2~6、进一步优选为2~4、更进一步优选为2)。作为2价脂族基团,例如可举出:可具有取代基的亚烷基、可具有取代基的环亚烷基、可具有取代基的亚烯基、可具有取代基的环亚烯基、可具有取代基的亚烷多烯基(双键数优选为2~10、更优选为2~6、进一步优选为2~4、更进一步优选为2)。在本说明书中,只要没有特别记载,脂族基团的碳原子数优选为1以上、更优选为2以上、进一步优选为3以上、4以上、5以上或6以上,优选为50以下、更优选为40以下、进一步优选为30以下、20以下、18以下、16以下、14以下或12以下。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。

[0078] 在本说明书中,术语“芳族基团”是指从芳族化合物的芳香环上去除1个以上氢原子后的基团。详细而言,1价芳族基团是指从芳族化合物的芳香环上去除1个氢原子后的基

团,2价芳族基团是指从芳族化合物的芳香环上去除2个氢原子后的基团。作为1价芳族基团,例如可举出:可具有取代基的芳基、可具有取代基的杂芳基,作为2价芳族基团,例如可举出:可具有取代基的亚芳基、可具有取代基的杂亚芳基。在本说明书中,只要没有特别记载,芳族基团的碳原子数优选为3以上、更优选为4以上或5以上、进一步优选为6以上,其上限优选为24以下、更优选为18以下或14以下、进一步优选为10以下。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。

[0079] 在本说明书中,术语“芳香环”是指在环上的 π 电子体系中所含的电子数为 $4p+2$ 个(p 为自然数)的遵循休克尔规则的环,包含单环式芳香环和2个以上单环式芳香环稠合而成的稠合多环式芳香环。芳香环可以是仅具有碳原子作为成环原子的芳族碳环,或者还可以是除了碳原子以外还具有氧原子、氮原子、硫原子等杂原子作为成环原子的芳族杂环。在本说明书中,只要没有特别记载,芳香环的碳原子数优选为3以上、更优选为4以上或5以上、进一步优选为6以上,其上限优选为24以下、更优选为18以下或14以下、进一步优选为10以下。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。作为芳香环,例如可举出:苯环、呋喃环、噻吩环、吡咯环、吡唑环、**噁唑**环、异**噁唑**环、噻唑环、咪唑环、吡啶环、哒嗪环、嘧啶环、吡嗪环等单环式芳香环;萘环、蒽环、菲环、苯并呋喃环、异苯并呋喃环、吲哚环、异吲哚环、苯并噻吩环、苯并咪唑环、吲唑环、苯并**噁唑**环、苯并异**噁唑**环、苯并噻唑环、喹啉环、异喹啉环、喹喔啉环、吡啶环、喹唑啉环、噌啉环、酞嗪环等的2个以上单环式芳香环稠合而成的稠合多环式芳香环。其中,作为芳香环,优选苯环、萘环和蒽环,特别优选苯环和萘环。需要说明的是,在本说明书中,构成芳香环的碳原子被称为“芳族碳”。

[0080] 以下,根据本发明的适合的实施方式对本发明进行详细的说明。然而,本发明并不限于下述的实施方式和示例物,可在不超出权利要求书及其等同范围的范围内任意地进行变更而实施。

[0081] <活性酯树脂>

[0082] 本发明的一个实施方式所涉及的活性酯树脂在1分子中含有1个以上 α -甲基苄基。活性酯树脂在1分子中所含的 α -甲基苄基数通常为1以上,可以是2以上、4以上、6以上等。另外,活性酯树脂在1分子中所含的 α -甲基苄基数的上限优选为20以下、更优选为12以下、特别优选为8以下。在活性酯树脂组合包含1分子中的 α -甲基苄基数不同的分子的情况下,优选该活性酯树脂在1分子中所含的 α -甲基苄基数的平均值处于上述的范围内。

[0083] 活性酯树脂通常具有与芳香环直接键合的酯键。该酯键可与环氧基等官能团反应而形成键,因此有时称为“活性酯基”。该“活性酯基”不仅包含具有芳族碳-C(=O)-O-芳族碳的结构酯键,也包含具有脂族碳-C(=O)-O-芳族碳的结构酯键,只要可与官能团反应形成键即可。

[0084] 通过使本实施方式所涉及的组合包含活性酯树脂和环氧树脂等交联性树脂的树脂组合物固化,可得到高温环境下的介质损耗角正切小的固化物。本发明人推测得到这种效果的机理如下。然而,本发明的技术范围不限于下述的机理。

[0085] 由于 α -甲基苄基的作用,活性酯树脂的分子运动受到限制。例如,在 α -甲基苄基与芳香环键合的情况下,该芳香环的旋转受到限制。特别是,由于 α -甲基苄基所含有的甲基的作用,分子运动的限制程度大。而且,通过如此限制活性酯树脂的分子运动,可有效地降低高温环境下的固化物的介质损耗角正切。

[0086] 根据本发明人的研究,明确了:代替 α -甲基苄基而具有苄基的活性酯树脂无法如上所述地有效降低高温环境下的介质损耗角正切。如专利文献1~4那样,以往通过实验验证了含有苄基的活性酯树脂的效果,但以往没有通过实验验证含有 α -甲基苄基的活性酯树脂的效果。鉴于这种背景,基于含有 α -甲基苄基的活性酯树脂的上述效果是本发明人首次发现的,工业上是有益的。

[0087] 另外,以往的活性酯树脂存在下述课题:在绝缘层上形成过孔时的去污性差,容易引起绝缘层与内层基板的剥离(晕圈,haloing)。相对于此,本实施方式所涉及的组合包含活性酯树脂和交联性树脂的树脂组合物的固化物通常可具有优异的去污性。而且,本实施方式所涉及的组合包含活性酯树脂和交联性树脂的树脂组合物的固化物通常可抑制晕圈。

[0088] 本发明的一个实施方式所涉及的活性酯树脂,通常除 α -甲基苄基所含有的苯环以外,还含有通常1个以上、优选2个以上的芳香环。而且, α -甲基苄基优选与上述芳香环的一部分或全部键合。因此,活性酯树脂优选含有键合有 α -甲基苄基的1个或2个以上芳香环。此时, α -甲基苄基优选与上述芳香环所含有的芳族碳直接键合。

[0089] 键合有 α -甲基苄基的芳香环可从上述的范围中选择,其中优选芳族碳环。另外,键合有 α -甲基苄基的芳香环可以是单环式芳香环,也可以是稠合多环式芳香环。键合有 α -甲基苄基的芳香环的碳原子数优选为6以上,优选为14以下、特别优选为10以下。上述芳香环的碳原子数中不包括 α -甲基苄基的碳原子数。作为键合有 α -甲基苄基的优选的芳香环,例如可举出:苯环、萘环、蒽环。键合有 α -甲基苄基的芳香环可以是1种,也可以是2种以上。

[0090] 键合有 α -甲基苄基的芳香环可经由单键与其它1个或2个以上芳香环直接键合,或者也可经由有机基团间接地键合。这种有机基团例如可以是由选自碳原子、氧原子、氮原子和硫原子的1个以上(例如1~3000个、1~1000个、1~100个、1~50个)骨架原子构成的有机基团。关于这种有机基团,作为非骨架原子,除了氢原子以外或者代替氢原子,也可具有卤原子。这种有机基团可包含直链结构、支链结构和/或环状结构。该有机基团可以是不含芳香环的有机基团,也可以是包含芳香环的有机基团。

[0091] 例如,活性酯树脂可含有聚亚芳氧基结构,也可以在该聚亚芳氧基结构所含有的亚芳基的一部分或全部上键合 α -甲基苄基。然而,从显著地发挥本发明所期望的效果的观点出发,优选在聚亚芳氧基结构所含有的亚芳基上不键合 α -甲基苄基,更优选活性酯树脂不含聚亚芳氧基结构。

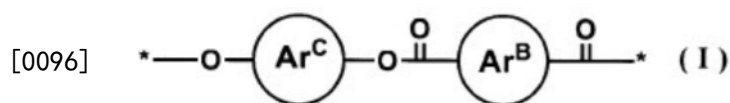
[0092] 相对于1个键合有 α -甲基苄基的芳香环,优选平均以特定范围的个数键合 α -甲基苄基。在此,相对于1个键合有 α -甲基苄基的芳香环,有时将与该芳香环键合的 α -甲基苄基数的平均值称为“平均键合数”。上述的平均键合数是通过将与芳香环键合的 α -甲基苄基数除以与 α -甲基苄基键合的芳香环数而求出的。具体而言,上述的平均键合数的范围通常为1个以上,优选为6个以下、更优选为4个以下、进一步优选为3个以下、特别优选为2以下。

[0093] 优选在 α -甲基苄基所键合的芳香环上键合有活性酯基。因此,优选在 α -甲基苄基所键合的芳香环上键合有羰氧基或氧羰基。其中,特别优选在 α -甲基苄基所键合的芳香环上键合有活性酯基的氧原子。

[0094] 活性酯树脂中含有的 α -甲基苄基的含有率优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上、特别优选为10质量%以上,优选为60质量%以下、更优选为50质量%以下、特别优选为45质量%以下。在后述的制造方法中,通过调节原料的种类和反应比率,本领域技术人员

可将 α -甲基苄基的含有率调整至所期望的范围。

[0095] 作为优选的活性酯树脂,可举出:包含下述式(I)所表示的部分结构的活性酯树脂。因此,作为优选的活性酯树脂,可举出:包含下述式(I)所表示的部分结构,并且在1分子中含有1个以上 α -甲基苄基的活性酯树脂。



[0097] 式(I)中,

[0098] 基团 Ar^{B} 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

[0099] 基团 Ar^{C} 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,

[0100] *表示结合键。

[0101] -有机基团 Ar^{B} 的说明-

[0102] 式(I)中,基团 Ar^{B} 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团。然而,有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环中不包括 α -甲基苄基所含有的苯环。如上所述,有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环可以是单环式芳香环和2个以上单环式芳香环稠合而成的稠合多环式芳香环中的任一种。另外,芳香环可以是芳族碳环和芳族杂环中的任一种。

[0103] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环优选为芳族碳环。该芳族碳环的碳原子数优选为6~14、更优选为6~10。因此,在适合的一个实施方式中,有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环为碳原子数6~14的芳族碳环。

[0104] 有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环可具有取代基。所涉及的取代基如上所述,其中,从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,优选选自卤原子、烷基和烷氧基中的1种以上,更优选选自烷基和烷氧基中的1种以上。其中,更优选选自碳原子数1~10的烷基和碳原子数1~10的烷氧基中的1种以上,更优选选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烷基和碳原子数1~6的烷氧基中的1种以上,特别优选碳原子数6~10的芳基。另外,在有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环具有不饱和脂族烷基作为取代基的情况下,该不饱和脂族烷基优选为烯基或炔基,更优选为烯基,进一步优选为烯丙基。

[0105] 有机基团 Ar^{B} 可含有 α -甲基苄基。因此,有机基团 Ar^{B} 的氢原子可不被 α -甲基苄基取代,有机基团 Ar^{B} 的氢原子的一部分或全部可被 α -甲基苄基取代。在有机基团 Ar^{B} 含有 α -甲基苄基的情况下, α -甲基苄基优选与有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环键合。因此,优选有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环的氢原子的一部分或全部可被 α -甲基苄基取代。

[0106] 相对于有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环, α -甲基苄基可以仅键合1个,也可以键合2个以上。相对于1个有机基团 Ar^{B} 所含有的芳香环,键合的 α -甲基苄基的个数通常为1个以上,优选为6个以下、更优选为4个以下、特别优选为3个以下。

[0107] 优选在有机基团 Ar^{B} 所含有的、 α -甲基苄基所键合的芳香环上键合有活性酯基。因此,优选有机基团 Ar^{B} 所含有的、 α -甲基苄基所键合的芳香环与在式(I)中有机基团 Ar^{B} 所键合的羰基键合。

[0108] 作为有机基团 Ar^{B} 的优选例,可举出:可键合有 α -甲基苄基并且可具有取代基的亚芳基。有机基团 Ar^{B} 中的亚芳基的碳原子数优选为6~18、更优选为6~14、进一步优选为6~

10. 该碳原子数中不包括 α -甲基苄基和取代基的碳原子数。有机基团 Ar^B 优选为可键合有 α -甲基苄基并且可具有取代基的亚苯基,或可键合有 α -甲基苄基并且可具有取代基的亚萘基。而且,有机基团 Ar^B 特别优选为可键合有 α -甲基苄基、并且可具有取代基的亚苯基。

[0109] -有机基团 Ar^C 的说明-

[0110] 式(I)中,基团 Ar^C 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团。然而,有机基团 Ar^C 所含有的芳香环中不包括 α -甲基苄基所含有的苯环。如上所述,有机基团 Ar^C 所含有的芳香环可以是单环式芳香环和2个以上单环式芳香环稠合而成的稠合多环式芳香环中的任一种。另外,芳香环可以是芳族碳环和芳族杂环中的任一种。

[0111] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^C 优选含有2个以上单环式芳香环或至少1个稠合多环式芳香环作为芳香环。关于单环式芳香环和稠合多环式芳香环,如上所述。因此,在适合的一个实施方式中,有机基团 Ar^C 分别独立地表示含有2个以上单环式芳香环的2价有机基团、或含有至少1个稠合多环式芳香环的2价有机基团。

[0112] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^C 所含有的芳香环优选为芳族碳环。该芳族碳环的碳原子数优选为6~14、更优选为6~10。因此,在适合的一个实施方式中,有机基团 Ar^C 所含有的芳香环为碳原子数6~14的芳族碳环。

[0113] 其中,从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^C 优选表示含有2个以上单环式芳族碳环的2价有机基团、或含有至少1个稠合多环式芳族碳环的2价有机基团。在此,每1个单环式芳族碳环的碳原子数优选为6(即苯环)。每1个稠合多环式芳族碳环的碳原子数优选为10~14(例如萘环、蒽环)、更优选为10。

[0114] 有机基团 Ar^C 所含有的芳香环可具有取代基。所涉及的取代基,如上所述。从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^C 所含有的芳香环可具有的取代基优选选自与有机基团 Ar^B 所含有的芳香环可具有的取代基相同的范围。

[0115] 有机基团 Ar^C 只要含有至少1个上述芳香环则没有特别限定,如上所述,为至少包含碳原子作为骨架原子的基团,可优选为由选自碳原子、氧原子、氮原子和硫原子中的1个以上(优选为1~100个、1~50个、1~30个)骨架原子构成的2价基团。其中,从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^C 特别适合的是仅包含碳原子作为骨架原子。

[0116] 因此,在特别适合的一个实施方式中,有机基团 Ar^C 表示:含有2个以上可具有取代基的单环式芳族碳环并且仅包含碳原子作为骨架原子的2价基团,或含有至少1个可具有取代基的稠合多环式芳族碳环并且仅包含碳原子作为骨架原子的2价基团,在此,取代基为选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烃基和碳原子数1~6的烷氧基中的1种以上。每1个的单环式芳族碳环和稠合多环式芳族碳环的碳原子数的适合值、范围如上所述。另外,骨架原子数的适合范围如上所述,其中优选为10~50或10~30。

[0117] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,式(I)中与有机基团 Ar^C 键合的氧原子优选与有机基团 Ar^C 的芳族碳(即构成上述芳香环的碳原子)键合。

[0118] 有机基团 Ar^C 可含有 α -甲基苄基。因此,有机基团 Ar^C 的氢原子可不被 α -甲基苄基取代,有机基团 Ar^C 的氢原子的一部分或全部可被 α -甲基苄基取代。从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,优选有机基团 Ar^C 含有 α -甲基苄基。

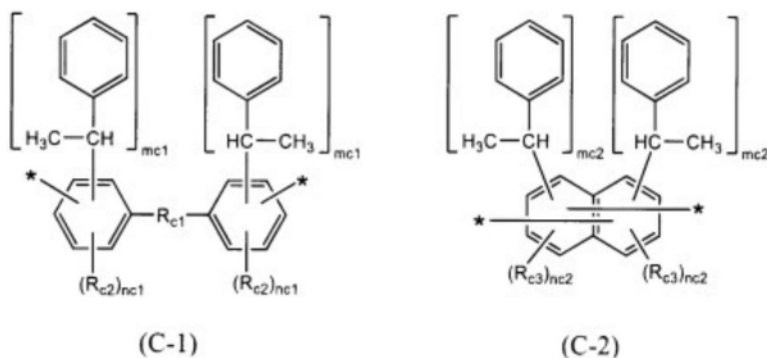
[0119] 在有机基团 Ar^C 含有 α -甲基苄基的情况下, α -甲基苄基优选与有机基团 Ar^C 所含有

的芳香环键合。因此,优选有机基团 Ar^{C} 所含有的芳香环的氢原子的一部分或全部被 α -甲基苄基取代。

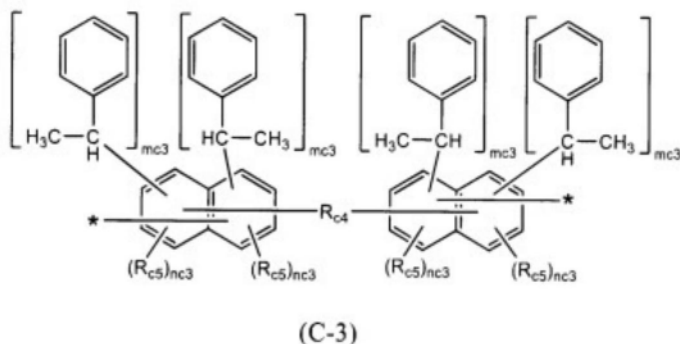
[0120] 相对于有机基团 Ar^{C} 所含有的芳香环, α -甲基苄基可以仅键合1个,也可以键合2个以上。相对于1个有机基团 Ar^{C} 所含有的芳香环,键合的 α -甲基苄基的个数通常为1个以上,优选为6个以下、更优选为4个以下、特别优选为3个以下。

[0121] 优选在有机基团 Ar^{C} 所含有的 α -甲基苄基所键合的芳香环上键合有活性酯基。因此,优选有机基团 Ar^{C} 所含有的、 α -甲基苄基所键合的芳香环与式(I)中有机基团 Ar^{C} 所键合的氧原子键合。

[0122] 作为有机基团 Ar^{C} 的优选例,可举出:下述式(C-1)、式(C-2)或式(C-3)所表示的基团。



[0123]



[0124] 式(C-1)、(C-2)和(C-3)中,

[0125] $\text{R}_{\text{c}1}$ 和 $\text{R}_{\text{c}4}$ 分别独立地表示单键、或选自可具有取代基的碳原子数1~10的2价烃基、氧原子、磺酰基、羰基、碳酸酯基和它们的组合中的2价连接基团,

[0126] $\text{R}_{\text{c}2}$ 、 $\text{R}_{\text{c}3}$ 和 $\text{R}_{\text{c}5}$ 分别独立地表示取代基,

[0127] $\text{mc}1$ 、 $\text{mc}2$ 和 $\text{mc}3$ 分别独立地表示0~4的数,

[0128] $\text{nc}1$ 、 $\text{nc}2$ 和 $\text{nc}3$ 分别独立地表示0~4的数,

[0129] *表示结合键。

[0130] 其中, $\text{mc}1+\text{nc}1$ 为0以上且4以下, $\text{mc}2+\text{nc}2$ 为0以上且4以下, $\text{mc}3+\text{nc}3$ 为0以上且4以下。

[0131] 式(C-1)中,除 α -甲基苄基中含有的以外,还示出了2个苯环。这2个苯环相当于上面针对有机基团 Ar^{C} 所述的“芳香环”。即,式(C-1)所表示的有机基团 Ar^{C} 为至少含有2个苯环的2价有机基团。取代基 $\text{R}_{\text{c}2}$ 的适合例如作为有机基团 Ar^{C} 所含有的芳香环可具有的取代基而

说明的那样,其中,优选选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烃基和碳原子数1~6的烷氧基中的1种以上。

[0132] 式(C-1)中,mc1分别独立地表示0~4的数,优选为1~3、更优选为1~2。

[0133] 式(C-1)中,nc1分别独立地表示0~4的数,优选为0~3、更优选为0~2、进一步优选为0或1。

[0134] 其中,mc1+nc1为0以上且4以下。

[0135] 式(C-1)中, R_{c1} 表示单键、或选自可具有取代基的碳原子数1~10的2价烃基、氧原子、磺酰基、羰基、碳酸酯基和它们的组合中的2价连接基团。 R_{c1} 所表示的2价连接基团的碳原子数优选为1~30、更优选为1~20或1~15。

[0136] 作为 R_{c1} 中的2价烃基,可举出:2价脂族烃基、2价芳族烃基,例如可举出:亚烷基、环亚烷基、亚烯基、环亚烯基、亚烷多烯基(双键数优选为2~10、更优选为2~6、进一步优选为2~4、更进一步优选为2)、亚芳基等,优选亚烷基、环亚烷基、亚烯基、环亚烯基、亚芳基,更优选亚烷基、环亚烷基、亚芳基。

[0137] R_{c1} 中的亚烷基可以是直链状或支链状中的任一种,其碳原子数更优选为1~6、进一步优选为1~4或1~3。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。作为该亚烷基,例如可举出:亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基等。

[0138] R_{c1} 中的环亚烷基的碳原子数更优选为3~10、4~10或6~10。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。作为环亚烷基,例如可举出:环亚丙基、环亚丁基、环亚戊基、环亚己基、十氢亚萘基、亚降冰片基、二环亚戊基、亚金刚烷基等。

[0139] R_{c1} 中的亚烯基可以是直链状或支链状中的任一种,其碳原子数更优选为2~6、进一步优选为2~4。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。作为亚烯基,例如可举出:亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基、亚戊烯基、亚己烯基等。

[0140] R_{c1} 中的环亚烯基的碳原子数更优选为3~10、4~10或6~10。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。作为环亚烯基,例如可举出:环亚丙烯基、环亚丁烯基、环亚戊烯基、环亚己烯基、亚降冰片烯基等。

[0141] R_{c1} 中的亚芳基的碳原子数更优选为6~10。该碳原子数中不包括取代基的碳原子数。作为亚芳基,例如可举出:亚苯基、亚萘基、茚满二基等。

[0142] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,作为 R_{c1} 所表示的2价连接基团,优选为可具有取代基的碳原子数1~10的2价烃基、或由其组合构成的2价基团,其中,更优选可具有取代基的碳原子数1~6的亚烷基、可具有取代基的碳原子数6~10的环亚烷基、可具有取代基的碳原子数2~6的亚烯基、可具有取代基的碳原子数6~10的环亚烯基、可具有取代基的碳原子数6~10的亚芳基、或由它们的组合构成的2价基团,进一步优选为可具有取代基的碳原子数1~6的亚烷基、可具有取代基的碳原子数6~10的环亚烷基、可具有取代基的碳原子数6~10的亚芳基、或由它们的组合构成的2价基团,特别优选为可具有取代基的碳原子数1~6的亚烷基、可具有取代基的碳原子数6~10的亚芳基、或由它们的组合构成的2价基团。作为由烃基的组合构成的2价基团的适合例,可举出: $C_1 \sim C_6$ 亚烷基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_1 \sim C_6$ 亚烷基等。由它们的组合构成的2价基团中,构成的亚烷基和亚芳基的碳原子数的适合范围、以及可具有取代基,如上所述。

[0143] R_{c1} 中的2价烃基可具有的取代基如上所述。其中,作为该取代基,优选选自烷基和芳基中的1种以上,更优选选自碳原子数1~6的烷基和碳原子数6~10的芳基中的1种以上。

[0144] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,特别适合的式(C-1)所表示的有机基团 Ar^C 的例子如下所示。

[0145] 在适合的一个实施方式中,式(C-1)中,

[0146] R_{c1} 表示单键、或可具有取代基的碳原子数1~6的亚烷基、可具有取代基的碳原子数6~10的环亚烷基、可具有取代基的碳原子数6~10的亚芳基、或由它们的组合构成的2价基团,

[0147] R_{c2} 分别独立地表示碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烃基或碳原子数1~6的烷氧基,

[0148] $mc1$ 分别独立地为1或2,

[0149] $nc1$ 分别独立地为0或1。

[0150] 在更适合的一个实施方式中,式(C-1)中,

[0151] R_{c1} 表示单键、可具有取代基的碳原子数1~3的亚烷基、可具有取代基的碳原子数6~10的环亚烷基、可具有取代基的($C_1 \sim C_3$ 亚烷基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_1 \sim C_3$ 亚烷基)或可具有取代基的($C_1 \sim C_3$ 亚烷基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_1 \sim C_3$ 亚烷基),

[0152] R_{c2} 分别独立地表示碳原子数1~3的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、烯丙基或碳原子数1~3的烷氧基,

[0153] $mc1$ 分别独立地为1或2,

[0154] $nc1$ 分别独立地为0或1。

[0155] 在特别适合的一个实施方式中,式(C-1)中,

[0156] R_{c1} 表示单键、可具有取代基的碳原子数1~3的亚烷基、可具有取代基的($C_1 \sim C_3$ 亚烷基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_1 \sim C_3$ 亚烷基)或可具有取代基的($C_1 \sim C_3$ 亚烷基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_6 \sim C_{10}$ 亚芳基- $C_1 \sim C_3$ 亚烷基),

[0157] R_{c2} 分别独立地表示碳原子数1~3的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、烯丙基或碳原子数1~3的烷氧基,

[0158] $mc1$ 分别独立地为1或2,

[0159] $nc1$ 分别独立地为0或1。

[0160] 式(C-2)中,示出了1个萘环。该1个萘环相当于上述针对有机基团 Ar^C 所述的“芳香环”。即,式(C-2)所表示的有机基团 Ar^C 为至少含有1个萘环的2价有机基团。取代基 R_{c3} 的适合例如作为有机基团 Ar^C 所含有的芳香环可具有的取代基而说明的那样,其中,优选选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烃基和碳原子数1~6的烷氧基中的1种以上。

[0161] 式(C-2)中, $mc2$ 分别独立地表示0~4的数,优选为1~3、更优选为1~2。

[0162] 式(C-2)中, $nc2$ 分别独立地表示0~4的数,优选为0~3、更优选为0~2、进一步优选为0或1。

[0163] 其中, $mc2+nc2$ 为0以上且4以下。

[0164] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,特别适合的式(C-2)所表示的有机基团 Ar^C 的例子如下所示。

[0165] 在适合的一个实施方式中,式(C-2)中,

[0166] R_{c3} 分别独立地表示碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烃基或碳原子数1~6的烷氧基,

[0167] $mc2$ 分别独立地为1或2,

[0168] $nc2$ 分别独立地为0或1。

[0169] 在更适合的一个实施方式中,式(C-2)中,

[0170] R_{c3} 分别独立地表示碳原子数1~3的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、烯丙基或碳原子数1~3的烷氧基,

[0171] $mc2$ 分别独立地为1或2,

[0172] $nc2$ 分别独立地为0或1。

[0173] 式(C-3)中,示出了2个萘环。这2个萘环相当于上述针对有机基团 Ar^C 所述的“芳香环”。即,式(C-3)所表示的有机基团 Ar^C 为至少含有2个萘环的2价有机基团。取代基 R_{c5} 的适合例如作为有机基团 Ar^C 所含有的芳香环可具有的取代基而说明的那样,其中,优选选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烃基和碳原子数1~6的烷氧基中的1种以上。

[0174] 式(C-3)中, $mc3$ 分别独立地表示0~4的数,优选为1~3、更优选为1~2。

[0175] 式(C-3)中, $nc3$ 分别独立地表示0~4的数,优选为0~3、更优选为0~2、进一步优选为0或1。

[0176] 其中, $mc3+nc3$ 为0以上且4以下。

[0177] 式(C-3)中, R_{c4} 表示单键、或选自可具有取代基的碳原子数1~10的2价烃基、氧原子、磺酰基、羰基、碳酸酯基和它们的组合中的2价连接基团。 R_{c4} 所表示的2价连接基团的碳原子数优选为1~20、更优选为1~10或1~6。

[0178] R_{c4} 中的2价烃基包含其适合例在内,与 R_{c1} 中的2价烃基同样,其中,优选可具有取代基的碳原子数1~6的亚烷基或可具有取代基的碳原子数6~10的环亚烷基。取代基的适合例也与 R_{c1} 中的2价烃基同样。

[0179] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,特别适合的式(C-3)所表示的有机基团 Ar^C 的例子如下所示。

[0180] 在适合的一个实施方式中,式(C-3)中,

[0181] R_{c4} 表示单键、可具有取代基的碳原子数1~6的亚烷基或可具有取代基的碳原子数6~10的环亚烷基,

[0182] R_{c5} 分别独立地表示碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烃基或碳原子数1~6的烷氧基,

[0183] $mc3$ 分别独立地为1或2,

[0184] $nc3$ 分别独立地为0或1。

[0185] 在更适合的一个实施方式中,式(C-3)中,

[0186] R_{c4} 表示单键或可具有取代基的碳原子数1~3的亚烷基,

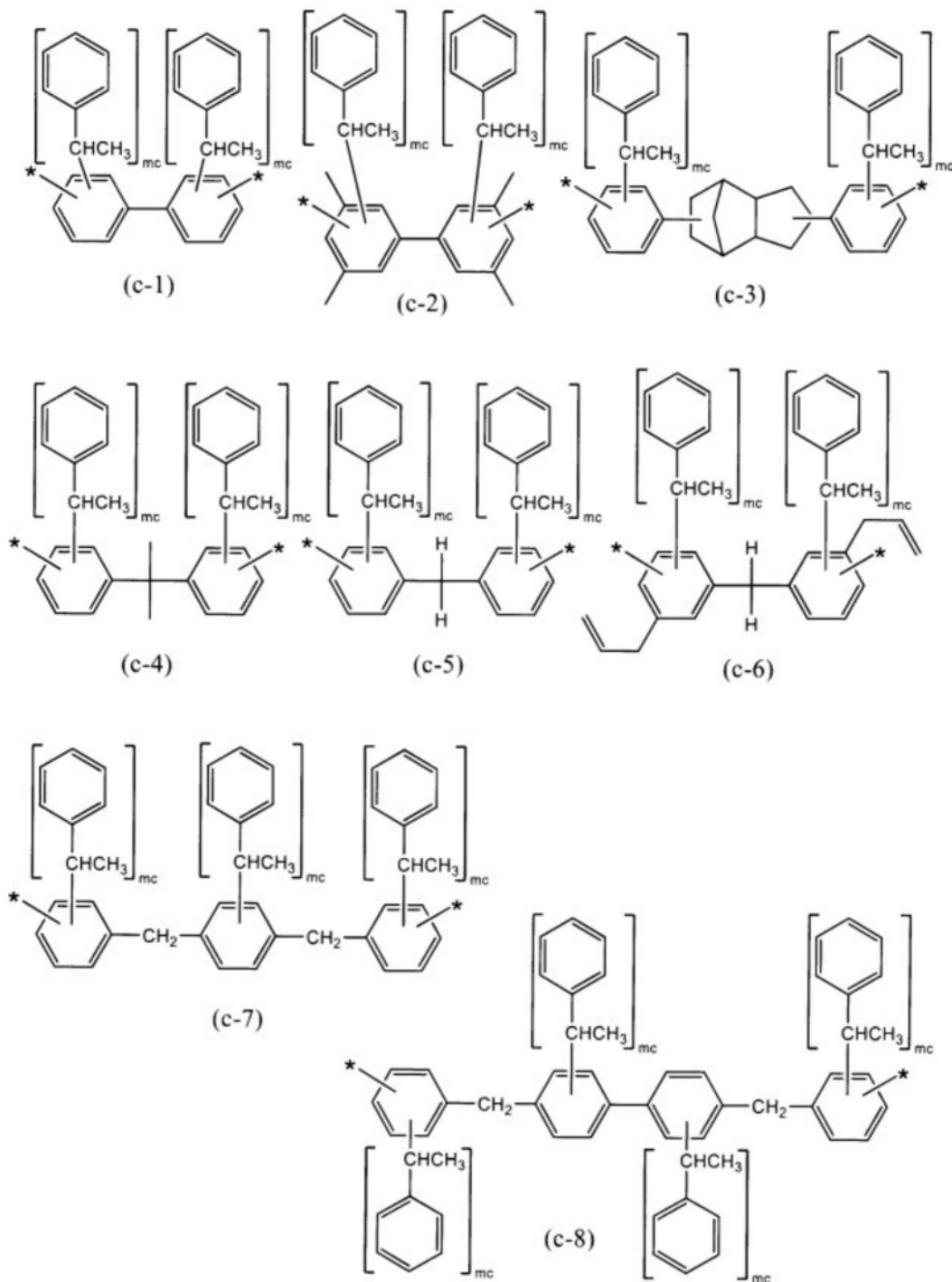
[0187] R_{c5} 分别独立地表示碳原子数1~3的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、烯丙基或碳原子数1~3的烷氧基,

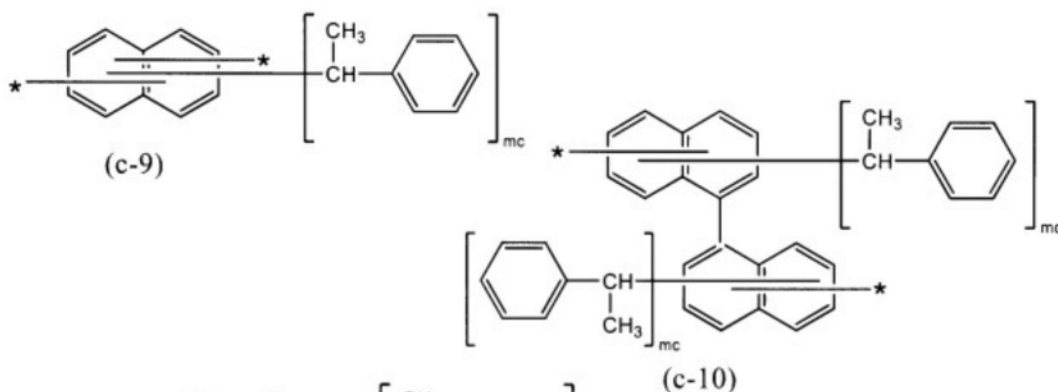
[0188] $mc3$ 分别独立地为1或2,

[0189] nc3分别独立地为0或1。

[0190] 上述之中,从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^c 优选为含有至少1个芳香环的2价烃基。

[0191] 作为有机基团 Ar^c 的优选的具体例,可举出:下述式(c-1)~式(c-11)所表示的2价基团。式(c-1)~式(c-8)所表示的2价基团相当于上述式(C-1)所表示的有机基团,式(c-9)所表示的2价基团相当于上述(C-2)所表示的有机基团,式(c-10)和式(c-11)所表示的2价基团相当于上述(C-3)所表示的有机基团。

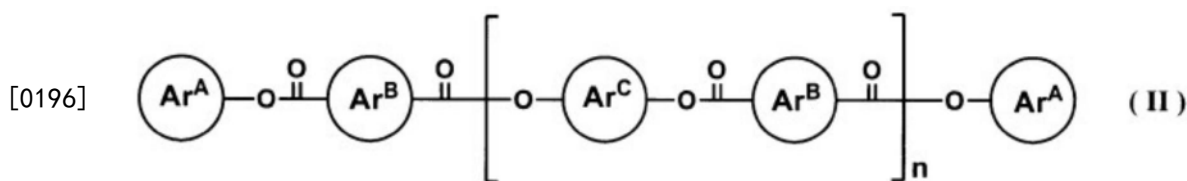




[0193]

[0194] 式(c-1) ~ (c-11)中,mc表示0、1或2,优选表示1或2。*表示结合键。

[0195] 作为更优选的活性酯树脂,可举出:下述式(II)所表示的树脂。



[0197] 式(II)中,

[0198] 基团 Ar^A 分别独立地表示含有至少1个芳香环的1价有机基团,[0199] 基团 Ar^B 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,[0200] 基团 Ar^C 分别独立地表示含有至少1个芳香环的2价有机基团,[0201] 有机基团 Ar^A 、有机基团 Ar^B 和有机基团 Ar^C 中的至少1个有机基团含有 α -甲基苄基,

[0202] n表示大于0的数。

[0203] 式(II)中,基团 Ar^B 分别独立地与式(I)中的基团 Ar^B 相同。式(II)中,基团 Ar^C 分别独立地与式(I)中的基团 Ar^C 相同。[0204] -有机基团 Ar^A 的说明-[0205] 式(II)中,基团 Ar^A 分别独立地表示含有至少1个芳香环的1价有机基团。然而,有机基团 Ar^A 所含有的芳香环中不包括 α -甲基苄基所含有的苯环。如上所述,有机基团 Ar^A 所含有的芳香环可以是单环式芳香环和2个以上单环式芳香环稠合而得的稠合多环式芳香环中的任一种。另外,芳香环可以是芳族碳环和芳族杂环中的任一种。[0206] 作为芳香环,有机基团 Ar^A 可含有1个或2个以上单环式芳香环,也可含有至少1个稠合多环式芳香环。关于单环式芳香环和稠合多环式芳香环,如上所述。因此,在一个实施方式中,有机基团 Ar^A 可分别独立地表示含有1个或2个以上单环式芳香环的1价有机基团、或含有至少1个稠合多环式芳香环的1价有机基团。

[0207] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^A 所含有的芳香环优选为芳族碳环。该芳族碳环的碳原子数优选为6~14、更优选为6~10。因此,在适合的一个实施方式中,有机基团 Ar^A 所含有的芳香环为碳原子数6~14的芳族碳环。

[0208] 因此,从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^A 表示含有单环式芳族碳环的1价有机基团、或含有稠合多环式芳族碳环的1价有机基团。在此,每1个单环式芳族碳环的碳原子数优选为6(即苯环)。每1个稠合多环式芳族碳环的碳原子数优选为10~14(例如萘环、蒽环)、更优选为10。

[0209] 有机基团 Ar^A 所含有的芳香环可具有取代基。所涉及的取代基如上所述。从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,有机基团 Ar^A 所含有的芳香环可具有的取代基优选选自与有机基团 Ar^B 所含有的芳香环可具有的取代基相同的范围。

[0210] 有机基团 Ar^A 只要含有至少1个上述芳香环则没有特别限定,如上所述,为至少包含碳原子作为骨架原子的基团,可优选为由选自碳原子、氧原子、氮原子和硫原子中的1个以上(优选为1~100个、1~50个、1~30个)骨架原子构成的1价基团。其中,从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,关于有机基团 Ar^A ,特别适合的是仅包含碳原子作为骨架原子。

[0211] 因此,在特别适合的一个实施方式中,有机基团 Ar^A 表示含有可具有取代基的单环式芳族碳环并且仅包含碳原子作为骨架原子的1价基团,或含有可具有取代基的稠合多环式芳族碳环并且仅包含碳原子作为骨架原子的1价基团,在此,取代基为选自碳原子数1~6的烷基、碳原子数6~10的芳基、碳原子数7~10的芳基烷基、碳原子数2~6的不饱和脂族烃基和碳原子数1~6的烷氧基中的1种以上。每1个的单环式芳族碳环和稠合多环式芳族碳环的碳原子数的适合值、范围如上所述。另外,骨架原子数的适合范围如上所述,其中,优选为10~50或10~30。

[0212] 从显著地得到本发明所期望的效果的观点出发,式(II)中与有机基团 Ar^A 键合的氧原子优选与有机基团 Ar^A 的芳族碳(即构成上述芳香环的碳原子)键合。

[0213] 式(II)中,有机基团 Ar^A 、有机基团 Ar^B 和有机基团 Ar^C 中的至少1个有机基团含有 α -甲基苄基。因此,有机基团 Ar^A 可含有 α -甲基苄基。因此,有机基团 Ar^A 的氢原子可不被 α -甲基苄基取代,有机基团 Ar^A 的氢原子的一部分或全部可被 α -甲基苄基取代。在有机基团 Ar^A 含有 α -甲基苄基的情况下, α -甲基苄基优选与有机基团 Ar^A 所含有的芳香环键合。因此,优选有机基团 Ar^A 所含有的芳香环的氢原子的一部分或全部被 α -甲基苄基取代。

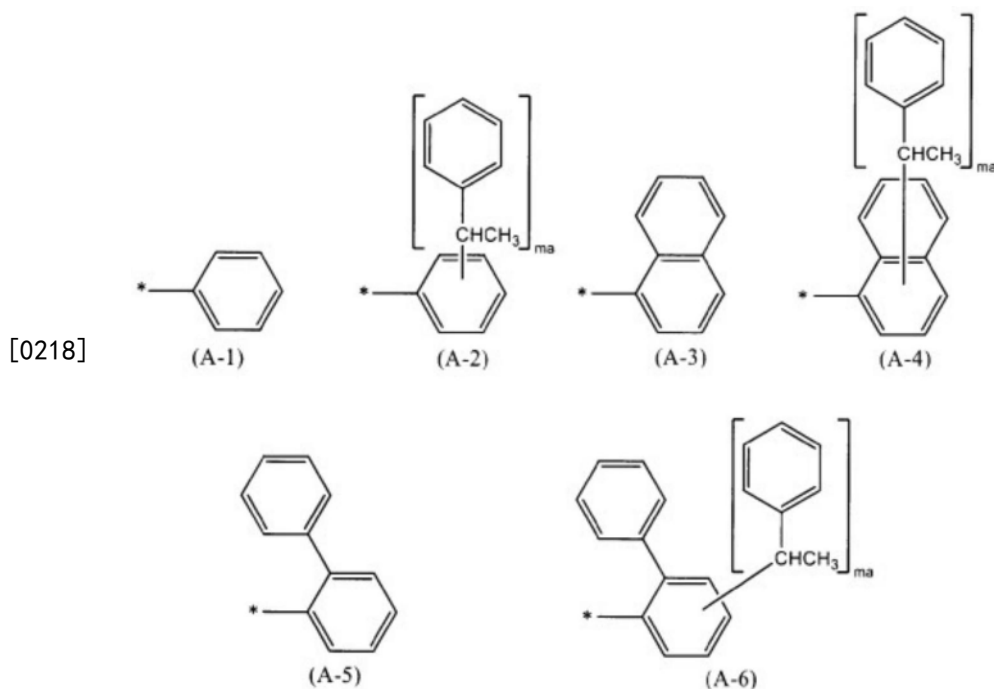
[0214] 相对于有机基团 Ar^A 所含有的芳香环, α -甲基苄基可以仅键合1个,也可以键合2个以上。相对于1个有机基团 Ar^A 所含有的芳香环,键合的 α -甲基苄基的个数通常为1个以上,优选为6个以下、更优选为4个以下、特别优选为3个以下。

[0215] 优选在有机基团 Ar^A 所含有的、 α -甲基苄基所键合的芳香环上键合有活性酯基。因此,优选有机基团 Ar^A 所含有的、 α -甲基苄基所键合的芳香环与式(II)中有机基团 Ar^A 所键合的氧原子键合。

[0216] 作为有机基团 Ar^A 的优选例,可举出:可键合有 α -甲基苄基并且可具有取代基的芳基,其中,优选可键合有 α -甲基苄基并且可具有取代基的苯基、和可键合有 α -甲基苄基并且可具有取代基的萘基。

[0217] 作为有机基团 Ar^A 的特别优选的具体例,可举出:下述式(A-1)~式(A-6)所表示的

有机基团。



[0219] 式(A-1)~(A-6)中,ma分别独立地表示1或2,*表示结合键。

[0220] -n的说明-

[0221] 式(II)中,n表示大于0的数。n通常表示式(II)中重复数的平均值。n的具体范围通常大于0,优选为0.2以上,更优选为0.3以上、0.5以上或0.7以上,进一步优选为0.8以上、0.9以上、1.0以上。n的上限优选为10以下,更优选为8以下、6以下、5以下、4以下或3以下。在适合的一个实施方式中,式(II)中的n是满足 $0 < n \leq 3$ 的数。n可以是整数,例如也可以是1、2或3。

[0222] 活性酯树脂的数均分子量(M_n)的范围优选为10000以下、更优选为5000以下、进一步优选为3000以下、特别优选为2000以下。下限只要是含有 α -甲基苄基的活性酯树脂,则没有特别限定,例如可设为400以上、500以上等。树脂的数均分子量可利用凝胶渗透色谱(GPC)法,作为聚苯乙烯换算值来测定。

[0223] 活性酯树脂的活性酯当量优选为150g/eq.以上、更优选为180g/eq.以上、特别优选为200g/eq.以上,优选为5000g/eq.以下、更优选为2000g/eq.以下、进一步优选为1000g/eq.以下、特别优选为500g/eq.以下。活性酯当量表示包含1当量活性酯基的树脂的质量。

[0224] <活性酯树脂的制造方法>

[0225] 以下,示出本发明的一个实施方式所涉及的活性酯树脂的制造方法的例子。

[0226] 作为本发明的一个实施方式所涉及的活性酯树脂的制造方法的第一例,可举出包括下述的酯化工序的制造方法:使(X1)芳族多元羟基化合物与(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物反应。在该例子所涉及的制造方法中,根据需要,可进一步使(X3)芳族单羟基化合物反应。(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和(X3)芳族单羟基化合物的反应能够以缩合反应的形式进行。在第一例所涉及的制造方法中,通过使用含有 α -甲基苄基的化合物作为(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和(X3)芳族单羟基化合物中的任一种以上,可制造本发明的一个实施方式所涉

及的活性酯树脂。

[0227] (X1) 芳族多元羟基化合物表示含有芳香环和2个以上羟基的化合物。羟基优选与芳香环直接键合。作为(X1) 芳族多元羟基化合物,例如可举出:联苯酚、双酚A、双酚F、双酚S、双酚AF、烯丙基化双酚A、茛双酚、萘烯二苯酚、四溴双酚A、4,4'-联苯酚、2,2'-联苯酚、3,3',5,5'-四甲基-1,1'-联苯-4,4'-二醇、苯酚芳烷基型双酚、双环戊二烯型双酚等双酚类;三-(4-羟基苯基)甲烷等三酚类;1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷等四酚类;对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、1,4-萘二醇、1,6-萘二醇、2,3-萘二醇、2,6-萘二醇等芳香环二醇类;酚类(烷基取代或无取代苯酚、烷基取代或无取代萘酚、烷基取代或无取代对苯二酚、烷基取代或无取代间苯二酚、烷基取代或无取代萘二醇等)与甲醛、乙醛、苯甲醛、对羟基苯甲醛、邻羟基苯甲醛、糠醛、对羟基苯乙酮、邻羟基苯乙酮、双环戊二烯、4,4'-双(氯甲基)-1,1'-联苯、4,4'-双(甲氧基甲基)-1,1'-联苯、1,4-双(氯甲基)苯、1,4-双(甲氧基甲基)苯等的缩聚物或者加聚物等的酚聚合物类等。

[0228] 在使用含有 α -甲基苄基的化合物作为(X1) 芳族多元羟基化合物的情况下,活性酯树脂的制造方法可包括在(X1) 芳族多元羟基化合物中导入 α -甲基苄基的改性工序。以下的说明中,有时将不含 α -甲基苄基的(X1) 芳族多元羟基化合物称为“(X1-2) 未改性芳族多元羟基化合物”,另外,有时将包含 α -甲基苄基的(X1) 芳族多元羟基化合物称为“(X1-1) 改性芳族多元羟基化合物”。

[0229] 例如,通过在酸催化剂的存在下使(X1-2) 未改性芳族多元羟基化合物与苯乙烯反应,可使 α -甲基苄基与(X1-2) 未改性芳族多元羟基化合物的芳香环键合,得到(X1-1) 改性芳族多元羟基化合物。作为酸催化剂,例如可举出:磷酸、硫酸、盐酸等无机酸;草酸、苯磺酸、甲苯磺酸、甲磺酸、氟甲烷磺酸等有机酸;氯化铝、氯化锌、氯化锡、氯化铁、硫酸二乙酯等傅瑞德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts) 催化剂。

[0230] 酸催化剂的使用量可根据目标 α -甲基苄基的导入量适当选择。例如,在无机酸和有机酸的情况下,相对于100质量份的(X1-2) 未改性芳族多元羟基化合物和苯乙烯的总计量,酸催化剂的量可以是0.001质量份~10.0质量份、优选为0.01质量份~7.0质量份。另外,在傅瑞德尔-克拉夫茨催化剂的情况下,相对于1摩尔的(X1-2) 未改性芳族多元羟基化合物,酸催化剂的量可以是0.2摩尔~3.0摩尔、优选为0.5摩尔~2.0摩尔。

[0231] (X1-2) 未改性芳族多元羟基化合物与苯乙烯的反应可在无溶剂条件下进行,也可在溶剂存在下进行。作为溶剂,例如可使用与后述的缩合反应中所用的相同溶剂。反应温度优选为60℃~180℃、更优选为80℃~160℃。对反应时间没有特别限定,优选为1小时~100小时。

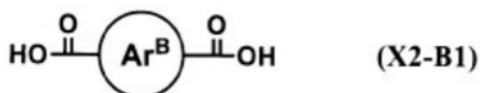
[0232] 反应结束后,通过中和处理、水洗处理或分解去除酸催化剂,通过萃取、蒸馏等一般操作,可分离(X1-1) 改性芳族多元羟基化合物。中和处理和水洗处理可按照常规方法进行,例如可使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、氨、三亚乙基四胺、苯胺等碱性物质作为中和剂。

[0233] 在制造包含式(I) 所表示的部分结构的优选活性酯树脂或式(II) 所表示的优选活性酯树脂的情况下,作为(X1) 多元芳族羟基化合物,优选下述式(X1-C) 所表示的化合物。式(X1-C) 中,基团 Ar^C 与式(I) 中的有机基团 Ar^C 相同。

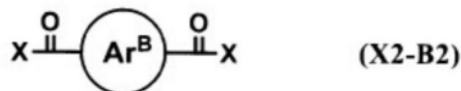


[0235] (X2) 成分中, (X2-1) 芳族羧酸化合物表示含有芳香环和羧基的化合物。(X2-1) 芳族羧酸化合物可在1分子中含有1个羧基, 但优选在1分子中含有2个以上的羧基, 特别优选在1分子中含有2个羧基。另外, 优选羧基与芳香环直接键合。作为 (X2-1) 芳族羧酸化合物的例子, 可举出: 可具有取代基的间苯二甲酸、可具有取代基的对苯二甲酸、可具有取代基的2,6-萘二甲酸、可具有取代基的1,6-萘二甲酸、可具有取代基的2,7-萘二甲酸等。另外, (X2-2) 芳族酰卤化合物表示上述的 (X2-1) 芳族羧酸化合物的酰卤化合物。作为 (X2-2) 芳族酰卤化合物的例子, 可举出: 可具有取代基的间苯二甲酰氯、可具有取代基的对苯二甲酰氯等。

[0236] 在制造包含式 (I) 所表示的部分结构的优选活性酯树脂或式 (II) 所表示的优选活性酯树脂的情况下, 作为 (X2-1) 芳族羧酸化合物, 优选下述式 (X2-B1) 所表示的化合物。另外, 作为 (X2-2) 芳族酰卤化合物, 优选下述式 (X2-B2) 所表示的化合物。式 (X2-B1) 和式 (X2-B2) 中, 基团 Ar^B 与式 (I) 中的有机基团 Ar^B 相同。另外, 式 (X2-B2) 中, X 表示卤原子。



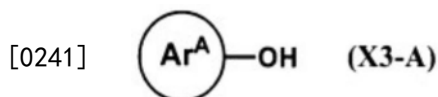
[0237]



[0238] (X3) 芳族单羟基化合物表示含有芳香环和1个羟基的化合物。优选羟基与芳香环直接键合。作为 (X3) 芳族单羟基化合物, 例如可举出: 苯酚、甲酚、对叔丁基苯酚、1-萘酚、2-萘酚、邻苯基苯酚、对苯基苯酚等。

[0239] 在使用含有 α -甲基苄基的化合物作为 (X3) 芳族单羟基化合物的情况下, 活性酯树脂的制造方法可包括在 (X3) 芳族单羟基化合物中导入 α -甲基苄基的改性工序。向 (X3) 芳族单羟基化合物中导入 α -甲基苄基, 例如可通过包括使 (X3) 芳族单羟基化合物和苯乙烯在酸催化剂的存在下反应的方法来进行。该反应可与 (X1-2) 未改性芳族多元羟基化合物和苯乙烯的反应同样地进行。

[0240] 在制造式 (II) 所表示的优选活性酯树脂的情况下, 作为 (X3) 芳族单羟基化合物, 优选下述式 (X3-A) 所表示的化合物。式 (X3-A) 中, 基团 Ar^A 与式 (II) 中的有机基团 Ar^A 相同。



[0242] 在 (X1) 成分、(X2) 成分和 (X3) 成分的缩合反应中, 缩合 (酯化) 在 (X2) 成分与 (X1) 成分之间、(X2) 成分与 (X3) 成分之间进行。所涉及的反应中, 通过变更各成分的量比等条件, 可调整 (X2) 成分与 (X1) 成分之间的缩合度, 可调整所得活性酯树脂的结构 (例如, 式 (II) 中的重复数 n)。

[0243] 缩合反应可不使用溶剂而在无溶剂体系中进行, 或者也可使用有机溶剂而在有机溶剂体系中进行。作为用于缩合反应的有机溶剂, 例如可举出: 丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂; 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇单甲醚乙酸酯、卡必醇

乙酸酯等乙酸酯系溶剂;溶纤剂、丁基卡必醇等卡必醇系溶剂;甲苯、二甲苯等芳族烃溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺系溶剂。有机溶剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0244] 在缩合反应中可使用碱。作为碱,例如可举出:氢氧化钠(苛性钠)、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;三乙基胺、吡啶、N,N-二甲基-4-氨基吡啶(DMAP)等的叔胺类等。碱可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0245] 在缩合反应中还可使用缩合剂和相转移催化剂。这些物质可采用可在酯化反应中使用的以往公知的任选物质。

[0246] 缩合反应中的反应温度只要缩合反应进行则没有特别限定,例如可设为0℃~80℃的范围。另外,缩合反应中的反应时间只要达成目标活性酯树脂的结构则没有特别限定,例如可设为30分钟~8小时的范围。

[0247] 可在缩合反应后对活性酯树脂进行纯化。例如,缩合反应后,为了从体系内去除副产盐和过量的起始原料,可施行水洗和精密过滤等纯化处理。详细而言,缩合反应后,混合溶解副产盐所需的必需量的水,进行静置分液并废弃水层。进而根据需要混合酸进行中和,反复水洗。之后,经过基于药剂或者共沸的脱水工序,精密过滤去除杂质并纯化后,根据需要可通过蒸馏去除有机溶剂,可得到活性酯树脂。也可不完全去除有机溶剂而直接用于树脂组合物的溶剂。

[0248] 作为本发明的一个实施方式所涉及的活性酯树脂的制造方法的第二例,可举出包括下述工序的方法:使(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和根据需要进一步使(X3)芳族单羟基化合物反应而得到作为缩合产物的聚酯树脂的酯化工序;以及在上述的聚酯树脂中导入 α -甲基苄基的改性工序。酯化工序可与第一例所涉及的制造方法同样地进行。另外,改性工序可与第一例所涉及的制造方法中在(X1)芳族多元羟基化合物中导入 α -甲基苄基的改性工序同样地进行。如果举出具体例,则可通过在酸催化剂的存在下使聚酯树脂与苯乙烯反应,使 α -甲基苄基与聚酯树脂的芳香环键合,而得到活性酯树脂。

[0249] 上述的制造方法中,从达成高收率的观点出发,优选第一例所涉及的制造方法,进一步优选使用含有 α -甲基苄基的(X1)芳族多元羟基化合物的制造方法。另外,从得到可有效地改善高温环境下的介质损耗角正切的活性酯树脂的观点出发,特别优选使用(X3)芳族单羟基化合物的制造方法。因此,在优选的一个实施方式中,关于活性酯树脂的制造方法,优选通过包括下述工序的制造方法来制造:使包含含有 α -甲基苄基的(X1-1)改性芳族多元羟基化合物的(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和(X3)芳族单羟基化合物反应。在采用如此优选的制造方法的情况下,活性酯树脂可作为包含含有 α -甲基苄基的(X1-1)改性芳族多元羟基化合物的(X1)芳族多元羟基化合物、(X2)芳族羧酸化合物或芳族酰卤化合物、和(X3)芳族单羟基化合物的缩合反应物来制造。

[0250] 本实施方式所涉及的活性酯树脂在与交联性树脂的组合时,可带来在高温环境下呈现优异的介电特性的固化物,可达成5G用途中所要求的低传输损耗。另外,本实施方式所涉及的组合包含活性酯树脂和交联性树脂的树脂组合物的固化物通常可具有优异的去污性。而且,本实施方式所涉及的组合包含活性酯树脂和交联性树脂的树脂组合物的固化物通常可抑制晕圈。因此,在适合的一个实施方式中,上述的活性酯树脂可适合用作树脂交联

剂。活性酯树脂例如可单独作为树脂交联剂提供,也可作为与适当的溶剂混合的溶液状的树脂交联剂提供。

[0251] <树脂组合物>

[0252] 可使用上述的活性酯树脂来制造树脂组合物。本发明的一个实施方式所涉及的树脂组合物包含上述的活性酯树脂和交联性树脂。

[0253] 本实施方式所涉及的树脂组合物中,作为交联性树脂,只要可在与活性酯树脂的组合中交联,则对其种类没有特别限定。从可在与活性酯树脂的组合中带来特别优异的效果的观点出发,交联性树脂优选为选自热固性树脂和自由基聚合性树脂中的1种以上。

[0254] 作为热固性树脂和自由基聚合性树脂,可使用在形成印刷布线板或半导体芯片封装件的绝缘层时所使用的公知树脂。以下,对可用作交联性树脂的热固性树脂和自由基聚合性树脂进行说明。

[0255] 作为热固性树脂,例如可举出:环氧树脂、苯并环丁烯树脂、环氧丙烯酸酯树脂、氨基甲酸乙酯丙烯酸酯树脂、氨基甲酸乙酯树脂、氰酸酯树脂、聚酰亚胺树脂、苯并噁嗪树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、有机硅树脂、苯氧树脂等。热固性树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。其中,在与活性酯树脂的组合中,从显著地得到本发明效果的观点出发,交联性树脂优选包含环氧树脂。

[0256] 环氧树脂只要在1分子中具有1个以上(优选2个以上)环氧基,则对其种类没有特别限定。作为环氧树脂,例如可举出:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、苯酚醛清漆型环氧树脂、叔丁基邻苯二酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、缩水甘油基胺型环氧树脂、缩水甘油基酯型环氧树脂、甲酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、苯酚芳烷基型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、茛骨架型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、蒎型环氧树脂、线性脂族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环式环氧树脂、杂环式环氧树脂、含螺环的环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、卤素化环氧树脂等。根据上述的包含活性酯树脂的树脂组合物,无论环氧树脂的种类如何,都可带来在高温环境下呈现优异的介电特性的固化物。

[0257] 环氧树脂可分为在温度20℃下为液态的环氧树脂(以下有时称为“液态环氧树脂”)和在温度20℃下为固态的环氧树脂(以下有时称为“固态环氧树脂”)。对于本实施方式所涉及的树脂组合物而言,作为环氧树脂,可仅包含液态环氧树脂,也可仅包含固态环氧树脂,还可组合包含液态环氧树脂和固态环氧树脂。在组合包含液态环氧树脂和固态环氧树脂的情况下,掺混比例(液态:固态)以质量比计可设为20:1~1:20的范围(优选10:1~1:10、更优选3:1~1:3)。

[0258] 环氧树脂的环氧基当量优选为50g/eq.~2000g/eq.、更优选为60g/eq.~1000g/eq.、进一步优选为80g/eq.~500g/eq.。环氧基当量是包含1当量环氧基的环氧树脂的质量,可按照JIS K7236进行测定。

[0259] 环氧树脂等热固性树脂的重均分子量(Mw)优选为100~5,000、更优选为250~3,000、进一步优选为400~1,500。树脂的重均分子量Mw可利用GPC法,作为聚苯乙烯换算值来测定。

[0260] 作为自由基聚合性树脂,只要在1分子中具有1个以上(优选2个以上)自由基聚合

性不饱和基团,则对其种类没有特别限定。作为自由基聚合性树脂,例如可举出:具有选自马来酰亚胺基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基苯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、富马酰基和马来酰基中的1种以上作为自由基聚合性不饱和基的树脂。其中,从显著地得到本发明效果的观点出发,交联性树脂优选包含选自马来酰亚胺树脂、(甲基)丙烯酸树脂和苯乙烯树脂中的1种以上。

[0261] 作为马来酰亚胺树脂,只要在1分子中具有1个以上(优选2个以上)马来酰亚胺基(2,5-二氢-2,5-二氧化-1H-吡咯-1-基),则对其种类没有特别限定。作为马来酰亚胺树脂,例如可举出:“BMI-3000J”、“BMI-5000”、“BMI-1400”、“BMI-1500”、“BMI-1700”、“BMI-689”(均由Designer Molecules公司制造)等的、包含来自二聚二胺的碳原子数36的脂族骨架的马来酰亚胺树脂;日本发明协会公开技报公技编号2020-500211号中记载的包含茛满骨架的马来酰亚胺树脂;“MIR-3000-70MT”(日本化药公司制造)、“BMI-4000”(大和化成公司制造)、“BMI-80”(KI化成公司制造)等的、包含与马来酰亚胺基的氮原子直接键合的芳香环骨架的马来酰亚胺树脂。

[0262] 作为(甲基)丙烯酸树脂,只要在1分子中具有1个以上(优选2个以上)(甲基)丙烯酰基,则对其种类没有特别限定,可以是单体、低聚物。在此,术语“(甲基)丙烯酰基”是丙烯酰基和甲基丙烯酰基的总称。作为甲基丙烯酸树脂,例如可举出:“A-DOG”(新中村化学工业公司制造)、“DCP-A”(共荣社化学公司制造)、“NPDGA”、“FM-400”、“R-687”、“THE-330”、“PET-30”、“DPHA”(均由日本化药公司制造)等(甲基)丙烯酸树脂。

[0263] 作为苯乙烯树脂,只要在1分子中具有1个以上(优选2个以上)苯乙烯基或乙烯基苯基,则对其种类没有特别限定,可以是单体、低聚物。作为苯乙烯树脂,例如可举出:“OPE-2St”、“OPE-2St1200”、“OPE-2St 2200”(均由三菱燃气化学公司制造)等苯乙烯树脂。

[0264] 关于本实施方式所涉及的树脂组合物,作为交联性树脂,可仅包含热固性树脂,也可仅包含自由基聚合性树脂,还可组合包含热固性树脂和自由基聚合性树脂。

[0265] 本实施方式所涉及的树脂组合物中,活性酯树脂与交联性树脂的质量比(活性酯树脂/交联性树脂)可以是1以上,可优选为1.05以上、更优选为1.10以上。质量比(活性酯树脂/交联性树脂)的上限例如可以是2以下、1.9以下、1.8以下。

[0266] 本实施方式所涉及的树脂组合物可进一步包含交联促进剂。通过包含交联促进剂,可有效地调整交联时间和交联温度。

[0267] 作为交联促进剂,例如可举出:“TPP”、“TPP-K”、“TPP-S”、“TTP-S”(北兴化学工业公司制造)等有机膦化合物;“CUREZOL 2MZ”、“2E4MZ”、“C11Z”、“C11Z-CN”、“C11Z-CNS”、“C11Z-A”、“2MZ-OK”、“2MA-OK”、“2PHZ”(四国化成工业公司制造)等咪唑化合物;NOVACURE(旭化成工业公司制造)、Fujicure(富士化成工业公司制造)等胺加成物化合物;1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7,4-二甲基氨基吡啶、苄基二甲基胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、4-二甲基氨基吡啶等胺化合物;钴、铜、锌、铁、镍、锰、锡等有机金属络合物或有机金属盐等。

[0268] 在本实施方式所涉及的树脂组合物包含交联促进剂的情况下,树脂组合物中的交联促进剂的含量可根据树脂组合物所要求的特性来确定。在将树脂组合物中的非挥发成分设为100质量%的情况下,交联促进剂的含量优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、特别优选为0.04质量%以上,优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下、进一

步优选为1质量%以下。

[0269] 本实施方式所涉及的树脂组合物可进一步包含无机填充材料。通过含有无机填充材料,可降低线热膨胀率,或者可进一步降低介质损耗角正切。

[0270] 作为无机填充材料,例如可举出:二氧化硅、氧化铝、硫酸钡、滑石、粘土、云母粉、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、硼酸铝、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、锆酸钡、锆酸钙等。其中,适合的是二氧化硅。作为二氧化硅,例如可举出:无定形二氧化硅、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、合成二氧化硅、中空二氧化硅等。另外,作为二氧化硅,优选球形二氧化硅。无机填充材料可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。作为无机填充材料的市售品,例如可举出:“UFP-30”(Denka公司制造);“YC100C”、“YA050C”、“YA050C-MJE”、“YA010C”、“SC2500SQ”、“S0-C4”、“S0-C2”、“S0-C1”、“SC-C2”(均由ADMATECHS公司制造);“SILFIL NSS-3N”、“SILFIL NSS-4N”、“SILFIL NSS-5N”(Tokuyama公司制造)等。

[0271] 从由固化物形成的绝缘层的表面成为低粗糙度、容易形成微细布线的观点出发,无机填充材料的平均粒径优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $2\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。对该平均粒径的下限没有特别限定,例如可以是 $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.02\mu\text{m}$ 以上、 $0.03\mu\text{m}$ 以上等。无机填充材料的平均粒径可通过基于米氏(Mie)散射理论的激光衍射/散射法进行测定。具体而言,可通过激光衍射散射式粒径分布测定装置,以体积基准制作无机填充材料的粒径分布,将其中值粒径作为平均粒径进行测定。测定样品可使用将100mg无机填充材料、10g甲基乙基酮称量至管形瓶中并通过超声波分散10分钟而得的样品。对于测定样品,使用激光衍射式粒径分布测定装置,将使用光源波长设为蓝色和红色,以流动池(flow cell)方式测定无机填充材料的体积基准的粒径分布,根据所得的粒径分布可计算出作为中值粒径的平均粒径。作为激光衍射式粒径分布测定装置,例如可举出:堀场制作所公司制造的“LA-960”等。

[0272] 无机填充材料优选使用表面处理剂进行表面处理而使其耐湿性、分散性提高,所述表面处理剂为:氨基硅烷系偶联剂、脲基硅烷系偶联剂、环氧硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、乙烯基硅烷系偶联剂、苯乙烯硅烷系偶联剂、丙烯酸酯硅烷系偶联剂、异氰酸酯硅烷系偶联剂、硫化物硅烷系偶联剂、有机硅氮烷化合物、钛酸酯系偶联剂等。

[0273] 在本实施方式所涉及的树脂组合物包含无机填充材料的情况下,树脂组合物中的无机填充材料的含量可根据树脂组合物所要求的特性来确定。在将树脂组合物中的非挥发成分设为100质量%的情况下,树脂组合物中的无机填充材料的含量例如可以是5质量%以上、10质量%以上,优选为30质量%以上、更优选为40质量%以上、进一步优选为50质量%以上。对无机填充材料的含量的上限没有特别限定,例如可以是90质量%以下、85质量%以下等。

[0274] 本实施方式所涉及的树脂组合物可进一步含有热塑性树脂。在树脂组合物包含热塑性树脂的情况下,可提高固化物的机械强度,可进一步提高以树脂片的形态使用时的成膜能力。

[0275] 作为热塑性树脂,可举出:苯氧树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯醚树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚醚酮树脂、聚酯树脂,特别优选苯氧树脂、聚乙烯醇缩醛树脂。这些热塑性树脂可各自单独使用,也可将2种以上组合使用。热塑性树脂的重均分子量优选为8000~200000的范围、更优选

12000~100000的范围。

[0276] 对热塑性树脂的含量没有特别限定,在将树脂组合物中的非挥发成分设为100质量%的情况下,优选为0.001质量%以上、更优选为0.01质量%以上、进一步优选为0.1质量%以上、特别优选为0.5质量%以上,优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。

[0277] 本实施方式所涉及的树脂组合物可进一步包含任选的添加剂。作为这种添加剂,例如可举出:橡胶颗粒等有机填充材料;过氧化物系自由基聚合引发剂、偶氮系自由基聚合引发剂等自由基聚合引发剂;酚系交联剂、苯并噁嗪系交联剂、酸酐系交联剂、氰酸酯系交联剂等除活性酯树脂以外的任意的树脂交联剂;有机铜化合物、有机锌化合物、有机钴化合物等有机金属化合物;酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑等着色剂;对苯二酚、邻苯二酚、连苯三酚、吩噻嗪等阻聚剂;有机硅系均化剂、丙烯酸聚合物系均化剂等均化剂;Benton、蒙脱石等增稠剂;有机硅系消泡剂、丙烯酸系消泡剂、氟系消泡剂、乙烯基树脂系消泡剂等消泡剂;苯并三唑系紫外线吸收剂等紫外线吸收剂;脲硅烷等粘接性提高剂;三唑系密合性赋予剂、四唑系密合性赋予剂、三嗪系密合性赋予剂等密合性赋予剂;受阻酚系抗氧化剂等抗氧化剂;芪类衍生物等荧光增白剂;氟系表面活性剂、有机硅系表面活性剂等表面活性剂;磷系阻燃剂(例如磷酸酯化合物、磷腈化合物、次膦酸化合物、红磷)、氮系阻燃剂(例如硫酸三聚氰胺)、卤素系阻燃剂、无机系阻燃剂(例如三氧化锑)等阻燃剂;磷酸酯系分散剂、聚氧化烯系分散剂、乙炔系分散剂、有机硅系分散剂、阴离子性分散剂、阳离子性分散剂等分散剂;硼酸酯系稳定剂、钛酸酯系稳定剂、铝酸酯系稳定剂、锆酸酯系稳定剂、异氰酸酯系稳定剂、羧酸系稳定剂、羧酸酐系稳定剂等稳定剂等。所涉及的添加剂的含量可根据树脂组合物所要求的特性来确定。

[0278] 本实施方式所涉及的树脂组合物可进一步包含有机溶剂作为挥发性成分。作为有机溶剂,例如可举出:丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸异戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等酯系溶剂;四氢吡喃、四氢呋喃、1,4-二噁烷、二乙基醚、二异丙基醚、二丁基醚、二苯基醚等醚系溶剂;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇等醇系溶剂;乙酸2-乙氧基乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯、二甘醇单乙基醚乙酸酯、卡必醇乙酸酯(ethyl diglycol acetate)、 γ -丁内酯、甲氧基丙酸甲酯等醚酯系溶剂;乳酸甲酯、乳酸乙酯、2-羟基异丁酸甲酯等酯醇系溶剂;2-甲氧基丙醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、丙二醇单甲基醚、二甘醇单丁基醚(丁基卡必醇)等醚醇系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺系溶剂;二甲基亚砜等亚砜系溶剂;乙腈、丙腈等腈系溶剂;己烷、环戊烷、环己烷、甲基环己烷等脂族烃系溶剂;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、三甲基苯等芳族烃系溶剂等。有机溶剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0279] 在本实施方式所涉及的树脂组合物包含有机溶剂的情况下,树脂组合物中的有机溶剂的含量可根据树脂组合物所要求的特性来确定,在将树脂组合物中的全部成分设为100质量%的情况下,例如可设为60质量%以下、40质量%以下、30质量%以下、20质量%以下、15质量%以下、10质量%以下等。

[0280] 对于本实施方式所涉及的树脂组合物而言,可通过将上述的成分中的必需成分适当混合,而且根据需要采用三辊、球磨机、珠磨机、砂磨机等混炼装置、或者超级混合机、行星式混合机等搅拌装置进行混炼或混合来制造。

[0281] 通过使本实施方式所涉及的树脂组合物固化,可得到固化物。通常,树脂组合物中所含的有机溶剂等挥发性成分可通过固化时所赋予的热而挥发,但活性酯树脂、交联性树脂、交联促进剂、无机填充材料、热塑性树脂和任选的添加剂等非挥发成分不会因热固化时的热而挥发。因此,固化物可包含树脂组合物的非挥发成分或其反应产物。

[0282] 组合包含活性酯树脂和交联性树脂的本实施方式所涉及的树脂组合物,可带来在高温环境下呈现低的介电特性的固化物。因此,在将上述的固化物应用于印刷布线板或半导体芯片封装件的绝缘层的情况下,可降低高温环境下的传输损耗。

[0283] 在一个实施方式中,本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物可在90℃的高温环境下呈现低的介质损耗角正切(Df)。例如,如后述的实施例的<介电特性(高温)的测定>栏中记载的那样,在测定频率10GHz、90℃下测定的情况下,本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物的介质损耗角正切(Df)可优选为0.01以下、0.008以下、0.007以下、0.006以下、0.005以下、0.004以下或0.003以下。

[0284] 本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物通常可在常温下呈现低的介质损耗角正切(Df)。例如,如后述的实施例的<介电特性(室温)的测定>栏中记载的那样,在测定频率5.8GHz、23℃下测定的情况下,本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物的介质损耗角正切(Df)可优选为0.01以下、0.008以下、0.006以下、0.005以下、0.004以下或0.003以下。

[0285] 本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物通常可在90℃的高温环境下呈现低的相对介电常数(Dk)。例如,如后述的实施例的<介电特性(高温)的测定>栏中记载的那样,在测定频率10GHz、90℃下测定的情况下,本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物的相对介电常数(Dk)可优选为3.3以下、3.2以下、3.1以下、3.0以下或2.8以下。

[0286] 本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物通常可在常温下呈现低的相对介电常数(Dk)。例如,如后述的实施例的<介电特性(室温)的测定>栏中记载的那样,在测定频率5.8GHz、23℃下测定的情况下,本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物的相对介电常数(Dk)可优选为3.3以下、3.2以下、3.1以下、3.0以下或2.8以下。

[0287] 本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物通常可发挥优异的去污性。通常,在通过树脂组合物的固化物形成绝缘层的情况下,有时在该绝缘层上形成过孔、通孔等孔。在绝缘层上形成这种孔的情况下,可在孔中形成作为树脂残渣的沾污。将可容易地去除该沾污的性质称为“去污性”。例如,在通过后述的实施例的<去污性的评价>栏中记载的方法进行去污性的评价的情况下,本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物可使从过孔底部的壁面延伸的沾污的最大长度(最大沾污长度)小于5 μm 。通常,最大沾污长度越短,表示去污性越优异。

[0288] 本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物通常可具有难以发生过孔形成后的晕圈不良的性质。通常,有时通过树脂组合物的固化物在内层基板上形成绝缘层。如果在该绝缘层上形成过孔并进行粗化处理,则有时在过孔的周围、在绝缘层与内层基板之间产生剥离,而形成间隙部。“晕圈”表示上述的绝缘层与内层基板之间的剥离。本实施方式所涉及的树脂组合物的固化物通常可抑制上述晕圈的程度。例如,利用后述的实施例的<晕圈的评价>栏中记载的方法测定的晕圈比可优选为50%以下。对于晕圈比而言,以过孔的内层基板侧的底部尺寸为基准表示由晕圈形成的间隙部的大小,该晕圈比Hb越小,表示可越有效地抑制晕圈。

[0289] 本实施方式所涉及的树脂组合物可适合用于形成印刷布线板的绝缘层的树脂组合物(印刷布线板的绝缘层形成用树脂组合物),可更适合用于形成印刷布线板的层间绝缘层的树脂组合物(印刷布线板的层间绝缘层形成用树脂组合物)。本实施方式所涉及的树脂组合物也可适合在印刷布线板为部件内置电路板的情况下使用。本实施方式所涉及的树脂组合物还可适合用于密封半导体芯片的树脂组合物(半导体芯片密封用树脂组合物),进而,可适合用作用于形成再布线层的绝缘层的再布线形成层用树脂组合物(再布线形成层用树脂组合物)。另外,本实施方式所涉及的树脂组合物可在树脂片、预浸料等片状层叠材料、阻焊剂、底部填充材料、芯片键合材料、填充树脂、部件埋入树脂等需要树脂组合物的用途中广泛地使用。

[0290] <片状层叠材料(树脂片、预浸料)>

[0291] 本实施方式所涉及的树脂组合物可直接使用,也可以以包含该树脂组合物的片状层叠材料的形态使用。

[0292] 作为片状层叠材料,优选以下所示的树脂片、预浸料。

[0293] 在一个实施方式中,树脂片具备:支撑体和形成于该支撑体上的树脂组合物的层(以下,有时简称为“树脂组合物层”)。树脂组合物层包含上述的树脂组合物,优选仅包含上述的树脂组合物。

[0294] 树脂组合物层的厚度根据用途而适合值不同,可根据用途适当确定。例如,从印刷布线板和半导体芯片封装件的薄型化的观点出发,树脂组合物层的厚度优选为200 μm 以下、更优选为150 μm 以下、120 μm 以下、100 μm 以下、80 μm 以下、60 μm 以下或50 μm 以下。对树脂组合物层的厚度的下限没有特别限定,通常可以是1 μm 以上、5 μm 以上等。

[0295] 作为支撑体,例如可举出:热塑性树脂膜、金属箔、脱模纸,优选热塑性树脂膜、金属箔。因此,在适合的一个实施方式中,支撑体为热塑性树脂膜或金属箔。

[0296] 在使用热塑性树脂膜作为支撑体的情况下,作为热塑性树脂,例如可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯、聚碳酸酯(PC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸类、环状聚烯烃、三乙酰纤维素(TAC)、聚醚硫化物(polyether sulfide, PES)、聚醚酮、聚酰亚胺等。其中,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯,特别优选廉价的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0297] 在使用金属箔作为支撑体的情况下,作为金属箔,例如可举出:铜箔、铝箔等,优选为铜箔。作为铜箔,可使用由铜的单金属形成的箔,也可使用由铜与其它金属(例如,锡、铬、银、镁、镍、铅、硅、钛等)的合金形成的箔。

[0298] 对于支撑体而言,也可对与树脂组合物层接合的面施行消光处理、电晕处理、防静电处理等表面处理。另外,作为支撑体,可使用在与树脂组合物层接合的面上具有脱模层的带脱模层的支撑体。作为在带脱模层的支撑体的脱模层中使用的脱模剂,例如可举出:选自醇酸树脂、聚烯烃树脂、氨基甲酸酯树脂和有机硅树脂中的1种以上的脱模剂。带脱模层的支撑体可使用市售品,例如可举出:作为具有以醇酸树脂系脱模剂为主要成分的脱模层的PET膜的、LINTEC公司制造的“SK-1”、“AL-5”、“AL-7”;东丽公司制造的“Lumirror T60”;帝人公司制造的“Purex”;UNITIKA公司制造的“Unipeel”等。

[0299] 对支撑体的厚度没有特别限定,优选5 μm ~75 μm 的范围,更优选10 μm ~60 μm 的范围。需要说明的是,在使用带脱模层的支撑体的情况下,优选带脱模层的支撑体整体的厚度

为上述范围。

[0300] 在使用金属箔作为支撑体的情况下,可使用在薄的金属箔上贴合有可剥离的支撑基材的带支撑基材的金属箔。在一个实施方式中,带支撑基材的金属箔包含:支撑基材、设置于该支撑基材上的剥离层和设置于该剥离层上的金属箔。在使用带支撑基材的金属箔作为支撑体的情况下,树脂组合物层设置于金属箔上。

[0301] 在带支撑基材的金属箔中,对支撑基材的材质没有特别限定,例如可举出:铜箔、铝箔、不锈钢箔、钛箔、铜合金箔等。在使用铜箔作为支撑基材的情况下,可以是电解铜箔、轧制铜箔。另外,剥离层只要能够从支撑基材上剥离金属箔,则没有特别限定,例如可举出:选自Cr、Ni、Co、Fe、Mo、Ti、W、P中的元素的合金层;有机被膜等。

[0302] 在带支撑基材的金属箔中,作为金属箔的材质,例如优选铜箔、铜合金箔。

[0303] 在带支撑基材的金属箔中,对支撑基材的厚度没有特别限定,优选 $10\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ 的范围,更优选 $10\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的范围。另外,金属箔的厚度例如可设为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 的范围。

[0304] 在一个实施方式中,根据需要,树脂片可进一步包含任选的层。作为所涉及的任选的层,例如可举出:设置于树脂组合物层的未与支撑体接合的面(即,与支撑体相反一侧的面)上的保护膜等。对保护膜的厚度没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 。通过层叠保护膜,可抑制灰尘附着于树脂组合物层的表面或对树脂组合物层的表面造成损伤。

[0305] 树脂片例如可通过以下方式来制造:使用模涂机等,将液态的树脂组合物直接涂布于支撑体上,或者调制将树脂组合物溶解于有机溶剂而得的树脂清漆并将其涂布于支撑体上,进一步进行干燥,由此形成树脂组合物层。

[0306] 作为有机溶剂,可举出:与作为树脂组合物的成分而说明的有机溶剂同样的有机溶剂。有机溶剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0307] 干燥可通过加热、吹热风等干燥方法来实施。对干燥条件没有特别限定,以使树脂组合物层中的有机溶剂的含量通常为10质量%以下、优选为5质量%以下的方式进行干燥。虽然根据树脂组合物或树脂清漆中的有机溶剂的沸点而不同,但例如在使用包含30质量%~60质量%的有机溶剂的树脂组合物或树脂清漆的情况下,通过在 50°C ~ 150°C 下干燥3分钟~10分钟,可形成树脂组合物层。

[0308] 树脂片可卷绕成卷状而进行保存。在树脂片具有保护膜的情况下,可通过剥离保护膜来使用。

[0309] 在一个实施方式中,预浸料通过使树脂组合物含浸于片状纤维基材而形成。

[0310] 对用于预浸料的片状纤维基材没有特别限定,可使用玻璃布、芳族聚酰胺无纺布、液晶聚合物无纺布等通常用作预浸料用基材的片状纤维基材。从印刷布线板或半导体芯片封装件的薄型化的观点出发,片状纤维基材的厚度优选为 $50\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $40\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。对片状纤维基材的厚度的下限没有特别限定。通常为 $10\mu\text{m}$ 以上。

[0311] 预浸料可通过热熔法、溶剂法等公知的方法来制造。

[0312] 预浸料的厚度可以是与上述的树脂片中的树脂组合物层同样的范围。

[0313] 片状层叠材料可适合用于形成印刷布线板的绝缘层(用于印刷布线板的绝缘层),可更适合用于形成印刷布线板的层间绝缘层(用于印刷布线板的层间绝缘层)。片状层叠材料还可适合用于密封半导体芯片(用于密封半导体芯片),可适合用于作为用于形成再布线

层的绝缘层的再布线形成层。

[0314] <印刷布线板>

[0315] 本发明的一个实施方式所涉及的印刷布线板具备由上述树脂组合物的固化物形成的绝缘层。上述的绝缘层包含上述树脂组合物的固化物,优选仅包含上述树脂组合物的固化物。

[0316] 印刷布线板例如可通过包括下述工序的方法制造:

[0317] (i) 在内层基板上形成树脂组合物层的工序;

[0318] (ii) 使树脂组合物层固化(例如热固化)以形成绝缘层的工序。

[0319] 工序(i)中,可在内层基板上涂布树脂组合物来形成树脂组合物层,但优选在内层基板上以该树脂片的树脂组合物层与内层基板接合的方式层叠树脂片而形成。

[0320] 工序(i)中使用的“内层基板”是指成为印刷布线板的基板的构件,例如可举出:玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固化型聚苯醚基板等。另外,该基板可在其单面或双面上具有导体层,该导体层也可进行图案加工。有时将在基板的单面或双面上形成有导体层(电路)的内层基板称为“内层电路基板”。另外,在制造印刷布线板时,待进一步形成绝缘层和/或导体层的中间制造物也包括在本发明中所述的“内层基板”中。在印刷布线板为部件内置电路板的情况下,可使用内置有部件的内层基板。

[0321] 内层基板与树脂片的层叠例如可通过从支撑体侧将树脂片加热压接于内层基板上来进行。作为将树脂片加热压接于内层基板上的构件(以下,有时称为“加热压接构件”),例如可举出:经加热的金属板(SUS端板等)或金属辊(SUS辊等)。需要说明的是,优选并非将加热压接构件直接压制于树脂片上,而是隔着耐热橡胶等弹性材料进行压制,以使树脂片充分地追随内层基板的表面凹凸。

[0322] 内层基板与树脂片的层叠可通过真空层压法来实施。在真空层压法中,加热压接温度优选为60℃~160℃、更优选为80℃~140℃的范围,加热压接压力优选为0.098MPa~1.77MPa、更优选为0.29MPa~1.47MPa的范围,加热压接时间优选为20秒~400秒、更优选为30秒~300秒的范围。层叠可优选在压力为26.7hPa以下的减压条件下来实施。

[0323] 层叠可利用市售的真空层压机来进行。作为市售的真空层压机,例如可举出:名机制作所公司制造的真空加压式层压机;Nikko-Materials公司制造的真空敷料器(vacuum applicator)、间歇式真空加压层压机等。

[0324] 在层叠之后,可通过在常压下(大气压下)、例如从支撑体侧对加热压接构件进行压制,从而对层叠后的树脂片进行平滑化处理。平滑化处理的压制条件可设为与上述层叠的加热压接条件同样的条件。平滑化处理可利用市售的层压机来进行。需要说明的是,层叠与平滑化处理可使用上述的市售的真空层压机连续地进行。

[0325] 支撑体可在工序(i)与工序(ii)之间去除,也可在工序(ii)之后去除。需要说明的是,在使用金属箔作为支撑体的情况下,可不剥离支撑体,而使用该金属箔来形成导体层。另外,在使用带支撑基材的金属箔作为支撑体的情况下,也可剥离支撑基材(和剥离层)。而且,可使用金属箔来形成导体层。

[0326] 工序(ii)中,使树脂组合物层固化(例如热固化),以形成由树脂组合物的固化物构成的绝缘层。对树脂组合物层的固化条件没有特别限定,在形成印刷布线板的绝缘层时可使用通常采用的条件。

[0327] 例如,树脂组合物层的热固化条件根据树脂组合物的种类而不同,在一个实施方式中,固化温度优选为120℃~250℃、更优选为150℃~240℃、进一步优选为180℃~230℃。固化时间可优选为5分钟~240分钟、更优选为10分钟~150分钟、进一步优选为15分钟~120分钟。

[0328] 在使树脂组合物层热固化之前,也可在比固化温度低的温度下对树脂组合物层进行预热。例如,在使树脂组合物层热固化之前,通常在50℃~120℃、优选60℃~115℃、更优选70℃~110℃的温度下,可对树脂组合物层预热通常5分钟以上、优选5分钟~150分钟、更优选15分钟~120分钟、进一步优选15分钟~100分钟。

[0329] 在制造印刷布线板时,可进一步实施下述工序:(iii)在绝缘层上开孔的工序;(iv)对绝缘层进行粗化处理的工序;(v)形成导体层的工序。这些工序(iii)~工序(v)可按照用于制造印刷布线板的、本领域技术人员公知的各种方法来实施。需要说明的是,在工序(ii)之后去除支撑体的情况下,该支撑体的去除可在工序(ii)与工序(iii)之间、工序(iii)与工序(iv)之间、或工序(iv)与工序(v)之间实施。另外,根据需要,可反复实施工序(i)~工序(v)的绝缘层和导体层的形成,从而形成多层布线板。

[0330] 在其它实施方式中,印刷布线板可使用上述的预浸料来制造。制造方法基本上与使用树脂片的情况同样。

[0331] 工序(iii)是在绝缘层上开孔的工序,由此可在绝缘层上形成过孔、通孔等孔。对于工序(iii)而言,根据用于形成绝缘层的树脂组合物的组成等,例如可使用钻头、激光、等离子体等来实施。孔的尺寸和形状可根据印刷布线板的设计适当确定。

[0332] 工序(iv)是对绝缘层进行粗化处理的工序。通常,该工序(iv)中,也进行沾污的去除(去污)。对粗化处理的步骤、条件没有特别限定,可采用在形成印刷布线板的绝缘层时通常使用的公知的步骤、条件。例如,可依次实施基于溶胀液的溶胀处理、基于氧化剂的粗化处理、基于中和液的中和处理,以对绝缘层进行粗化处理。

[0333] 作为用于粗化处理的溶胀液,没有特别限定,例如可举出:碱溶液、表面活性剂溶液等,优选为碱溶液。作为该碱溶液,更优选氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液。作为市售的溶胀液,例如可举出:Atotech Japan公司制造的“Swelling Dip Securiganth P”、“Swelling Dip Securiganth SBU”等。对基于溶胀液的溶胀处理没有特别限定,例如,可通过将绝缘层在30℃~90℃的溶胀液中浸渍1分钟~20分钟来进行。从将绝缘层的树脂的溶胀抑制在适度的水平的观点出发,优选将绝缘层在40℃~80℃的溶胀液中浸渍5分钟~15分钟。

[0334] 作为用于粗化处理的氧化剂,没有特别限定,例如可举出:在氢氧化钠的水溶液中溶解高锰酸钾或高锰酸钠而得的碱性高锰酸溶液。基于碱性高锰酸溶液等氧化剂的粗化处理优选通过将绝缘层在加热至60℃~100℃的氧化剂溶液中浸渍10分钟~30分钟来进行。另外,碱性高锰酸溶液中的高锰酸盐的浓度优选5质量%~10质量%。作为市售的氧化剂,例如可举出:Atotech Japan公司制造的“Concentrate Compact CP”、“Dosing Solution Securiganth P”等碱性高锰酸溶液。

[0335] 另外,作为用于粗化处理的中和液,优选酸性的水溶液,作为市售品,例如可举出:Atotech Japan公司制造的“Reduction solution Securiganth P”。基于中和液的处理可通过使进行了基于氧化剂的粗化处理的处理面在30℃~80℃的中和液中浸渍5分钟~30分钟来进行。从操作性等方面考虑,优选将进行了基于氧化剂的粗化处理的对象物在40℃~

70°C的中和液中浸渍5分钟~20分钟的方法。

[0336] 工序(v)是形成导体层的工序,在绝缘层上形成导体层。对于导体层的导体材料没有特别限定。在适合的实施方式中,导体层包含选自金、铂、钯、银、铜、铝、钴、铬、锌、镍、钛、钨、铁、锡和铟中的1种以上的金属。导体层可以是单金属层也可以是合金层,作为合金层,例如可举出:由选自上述的2种以上的金属的合金(例如,镍-铬合金、铜-镍合金和铜-钛合金)形成的层。其中,从导体层形成的通用性、成本、图案化的容易性等观点出发,优选铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或者镍-铬合金、铜-镍合金、铜-钛合金的合金层,更优选铬、镍、钛、铝、锌、金、钯、银或铜的单金属层、或者镍-铬合金的合金层,进一步优选铜的单金属层。

[0337] 导体层可以是单层结构,也可以是由不同种类的金属或合金构成的单金属层或者合金层层叠2层以上而得的多层结构。在导体层为多层结构的情况下,优选为与绝缘层相接的层是铬、锌或钛的单金属层、或者是镍-铬合金的合金层。

[0338] 导体层的厚度取决于所期望的印刷布线板的设计,通常为 $3\mu\text{m}$ ~ $35\mu\text{m}$ 、优选为 $5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 。

[0339] 在一个实施方式中,导体层可通过电镀形成。例如,可利用半加成法、全加成法等以往公知的技术对绝缘层的表面进行电镀,形成具有所期望的布线图案的导体层。从制造的简便性的观点出发,优选通过半加成法来形成。以下,示出通过半加成法形成导体层的例子。

[0340] 首先,在绝缘层的表面上,通过无电解电镀形成电镀籽晶层。接着,在所形成的电镀籽晶层上,形成对应于所期望的布线图案而使电镀籽晶层的一部分暴露的掩模图案。通过电解电镀在暴露的电镀籽晶层上形成金属层之后,去除掩模图案。之后,通过蚀刻等去除不需要的电镀籽晶层,可形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0341] 在其它实施方式中,导体层可使用金属箔来形成。在使用金属箔形成导体层的情况下,工序(v)适合在工序(i)与工序(ii)之间实施。例如,工序(i)之后,去除支撑体,在暴露的树脂组合物层的表面上层叠金属箔。树脂组合物层与金属箔的层叠可通过真空层压法来实施。层叠的条件可与关于工序(i)而说明的条件同样。接着,实施工序(ii)来形成绝缘层。之后,利用绝缘层上的金属箔,通过减成法、改良半加成法等以往公知的技术,可形成具有所期望的布线图案的导体层。

[0342] 金属箔例如可通过电解法、轧制法等公知的方法来制造。作为金属箔的市售品,例如可举出:JX日矿日石金属公司制造的HLP箔、JXUT-III箔;三井金属矿山公司制造的3EC-III箔、TP-III箔等。

[0343] 或者,在使用金属箔或带支撑基材的金属箔作为树脂片的支撑体的情况下,如上所述,可使用该金属箔来形成导体层。

[0344] <半导体芯片封装件>

[0345] 半导体芯片封装件可具备由上述树脂组合物的固化物形成的密封层。密封层包含上述树脂组合物的固化物,优选仅包含上述树脂组合物的固化物。另外,半导体芯片封装件可具备由上述树脂组合物的固化物构成的、用于形成再布线层的绝缘层(再布线形成层)。

[0346] 半导体芯片封装件例如可使用上述的树脂组合物或树脂片通过包括下述(1)~(6)的工序的方法来制造。为了形成工序(3)的密封层或工序(5)的再布线形成层,可使用上

述的树脂组合物和树脂片。以下,示出使用树脂组合物和树脂片来形成密封层和再布线形成层的一个例子,但形成半导体芯片封装件的密封层和再布线形成层的技术是公知的,本领域技术人员可使用树脂组合物和树脂片按照公知的技术来制造半导体封装件。

[0347] (1) 在基材上层叠临时固定膜的工序;

[0348] (2) 将半导体芯片临时固定于临时固定膜上的工序;

[0349] (3) 在半导体芯片上形成密封层的工序;

[0350] (4) 将基材和临时固定膜从半导体芯片上剥离的工序;

[0351] (5) 在半导体芯片的剥离了基材和临时固定膜的面上,形成作为绝缘层的再布线形成层的工序;以及

[0352] (6) 在再布线形成层上形成作为导体层的再布线层的工序。

[0353] - 工序(1) -

[0354] 对用于基材的材料没有特别限定。作为基材,可举出:硅晶片;玻璃晶片;玻璃基板;铜、钛、不锈钢、冷轧钢板(SPCC)等金属基板;在玻璃纤维上浸透环氧树脂等并进行了热固化处理的基板(例如FR-4基板);由双马来酰亚胺三嗪树脂(BT树脂)构成的基板等。

[0355] 临时固定膜在工序(4)中可从半导体芯片上剥离,并且只要可临时固定半导体芯片,则对材料没有特别限定。临时固定膜可使用市售品。作为市售品,可举出:日东电工公司制造的REVALPHA等。

[0356] - 工序(2) -

[0357] 半导体芯片的临时固定可使用倒装芯片键合机(flip chip bonder)、固晶机(die bonder)等公知的装置来进行。半导体芯片的配置的布局 and 配置数可根据临时固定膜的形状、大小、目标半导体封装件的生产数等适当设定,例如,可排列成多行且多列的矩阵状进行临时固定。

[0358] - 工序(3) -

[0359] 在半导体芯片上形成树脂组合物层,使其固化(例如热固化),以形成密封层。树脂组合物层例如可通过将树脂片的树脂组合物层层叠于半导体芯片上的方法、或将树脂组合物涂布于半导体芯片上的方法来形成。

[0360] 例如,半导体芯片与树脂片的层叠可通过在去除树脂片的保护膜之后从支撑体侧将树脂片加热压接于半导体芯片上来进行。作为将树脂片加热压接于半导体芯片上的加热压接构件,例如可举出:经加热的金属板(SUS端板等)或金属辊(SUS辊等)。需要说明的是,优选并非将加热压接构件直接压制于树脂片上,而是隔着耐热橡胶等弹性材料进行压制,以使树脂片充分地追随半导体芯片的表面凹凸。半导体芯片与树脂片的层叠可通过真空层压法来实施,该层叠条件可与关于印刷布线板的制造方法而说明的层叠条件同样,优选的范围也可同样。

[0361] 层叠之后,使树脂组合物热固化,以形成密封层。热固化的条件与关于印刷布线板的制造方法而说明的热固化的条件同样。

[0362] 树脂片的支撑体可在将树脂片层叠于半导体芯片上并热固化之后进行剥离,也可在将树脂片层叠于半导体芯片上之前剥离支撑体。

[0363] 在涂布树脂组合物来形成密封层的情况下,作为该涂布条件,可与关于树脂片而说明的形成树脂组合物层时的涂布条件同样,优选的范围也可同样。

[0364] - 工序 (4) -

[0365] 剥离基材和临时固定膜的方法可根据临时固定膜的材质等适当变更,例如可举出:对临时固定膜加热使其发泡(或膨胀)而剥离的方法;以及从基材侧照射紫外线使临时固定膜的粘接力降低而剥离的方法等。

[0366] 在对临时固定膜加热使其发泡(或膨胀)而剥离的方法中,加热条件通常为在100~250℃下1~90秒或5~15分钟。另外,在从基材侧照射紫外线使临时固定膜的粘接力降低而剥离的方法中,紫外线的照射量通常为 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0367] - 工序 (5) -

[0368] 关于形成再布线形成层(绝缘层)的材料,只要该再布线形成层(绝缘层)具有绝缘性即可,没有特别限定。从容易制造半导体芯片封装件的观点出发,优选紫外线固化性树脂、热固性树脂。可使用上述的树脂组合物或树脂片来形成再布线形成层。

[0369] 形成再布线形成层后,为了对半导体芯片和后述的导体层进行层间连接,可在再布线形成层上形成过孔。过孔可根据再布线形成层的材料利用公知的方法来形成。

[0370] - 工序 (6) -

[0371] 在再布线形成层上形成导体层可与关于印刷布线板的制造方法而说明的工序(v)同样地实施。需要说明的是,可反复进行工序(5)和工序(6),而将导体层(再布线层)和再布线形成层(绝缘层)交替堆积(build-up,积层)。

[0372] 在制造半导体芯片封装件时,可进一步实施下述工序:(7)在导体层(再布线层)上形成阻焊剂层的工序;(8)形成凸点的工序;(9)将多个半导体芯片封装件切割成各个半导体芯片封装件并单片化的工序。这些工序可按照在半导体芯片封装件的制造中使用的、本领域技术人员公知的各种方法来实施。

[0373] 在使用上述的树脂组合物或树脂片来形成密封层或再布线形成层的情况下,无论半导体封装件是扇入(Fan-In)型封装件还是扇出(Fan-Out)型封装件,均可实现传输损耗极少的半导体芯片封装件。另外,该半导体芯片封装件特别是可在高温环境下实现低的传输损耗。在一个实施方式中,半导体芯片封装件是扇出(Fan-Out)型封装件。上述的实施方式所涉及的树脂组合物和树脂片无论是扇出型面板级封装件(F0-PLP)还是扇出型晶片级封装件(F0-WLP)均可应用。在一个实施方式中,半导体封装是扇出型面板级封装件(F0PLP)。在另一个实施方式中,半导体封装是扇出型晶片级封装件(FOWLP)。

[0374] <半导体装置>

[0375] 本发明的一个实施方式所涉及的半导体装置具备包含上述的实施方式所涉及的树脂组合物的固化物的层。该半导体装置通常具备上述的印刷布线板或半导体芯片封装件。作为半导体装置,可举出:供于电气制品(例如,计算机、移动电话、数码相机和电视等)和交通工具(例如,摩托车、汽车、电车、船舶和飞机等)等的各种半导体装置。

[0376] 实施例

[0377] 以下,通过实施例对本发明进行具体的说明。本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,以下,表示量的“份”和“%”,只要没有另外明示,则分别是指“质量份”和“质量%”。没有特别指定温度时的温度条件为室温(23℃)。没有特别指定气压时的压力条件为大气压(1atm)。

[0378] <质谱测定条件>

[0379] 在后述的实施例和比较例中,用四氢呋喃(THF)将试样稀释至1mg/mL,在下述条件下测定了液相色谱质谱(LC/MS)。

[0380] HPLC:ACQUITY UPLC(日本Waters公司制造)

[0381] MS:SQ Detector2(日本Waters公司制造)

[0382] 柱:ACQUITY UPLC BEH C8 1.7 μ m、2.1mm \times 50mm(日本Waters公司制造)

[0383] 流动相A:2mmol乙酸铵水溶液

[0384] 流动相B:2-丙醇/THF(80:20)

[0385] 流动相的混合时间和混合比率(A%):0分钟(50%) \rightarrow 5分钟(5%) \rightarrow 12分钟(5%) \rightarrow 12.1分钟(50%) \rightarrow 14分钟(50%)

[0386] 流速:0.25mL/分钟

[0387] 分析时间:14分钟

[0388] 柱温:40 $^{\circ}$ C

[0389] 离子模式:ESI(电喷雾电离法)正或负

[0390] 离子极性:正检测模式或负检测模式

[0391] 脱溶剂气体流量:700L/小时、250 $^{\circ}$ C

[0392] 锥气体(cone gas):70L/小时

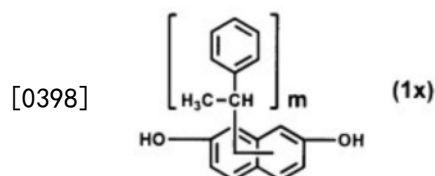
[0393] 离子源加热器:150 $^{\circ}$ C

[0394] <羟基当量的测定方法>

[0395] 在后述的实施例和比较例中,按照JIS-K0070,用乙酸酐-吡啶将试样中的羟基乙酰化之后,进行水解,返滴定残留的乙酸,由此定量了羟基当量。

[0396] <实施例1:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(1a)的合成>

[0397] (1-1)含有 α -甲基苄基的芳族二羟基化合物(1x)的合成



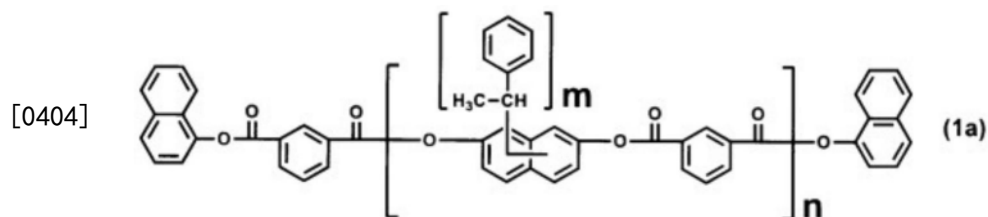
[0399] 向安装有搅拌装置、温度计和冷凝器的四口圆底烧杯中,以上述式(1x)所示的理论结构中m值为2.0的组成比,装入224.0g(1.4摩尔)2,7-二羟基萘(试剂)、291.2g(2.8摩尔)苯乙烯单体(试剂)、5.2g作为酸催化剂的对甲苯磺酸一水合物(试剂)和1300g作为反应溶剂的甲苯,边注意发热边升温至100 $^{\circ}$ C。之后,在100 $^{\circ}$ C下使其反应6小时。之后,将温度降低至60 $^{\circ}$ C,加入300g蒸馏水与对于中和而言适量的48%氢氧化钠水溶液,静置分液,废弃了下层的副产食盐水层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度120 $^{\circ}$ C下减压蒸馏甲苯,得到了490g固体物质。

[0400] 按照上述的测定方法,测定该固体物质的羟基当量,得到了为187g/eq.(理论值184g/eq.)的值。

[0401] 另外,按照上述的测定方法,测定了该固体物质的质谱(负离子模式)。在质谱中,检测到相当于m=1的m/z=263、相当于m=2的m/z=367、相当于m=3的m/z=471的各光谱峰。另外,未检测到二羟基化合物彼此醚化而得的聚萘醚结构的峰。

[0402] 根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(1x)所示的理论结构所涉及的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(1x)的结构。

[0403] (1-2) 酯化反应:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(1a)的合成

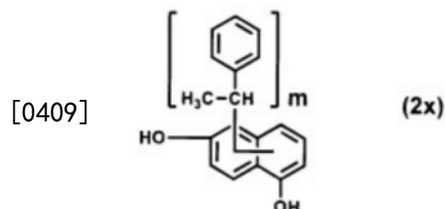


[0405] 向安装有搅拌装置、温度计、滴液漏斗和氮气吹入口的四口圆底烧杯中,以上述式(1a)所示的理论结构中n值为1.0、活性酯基当量为229g/eq.的组成比,装入441.6g(羟基2.4摩尔)上述工序(1-1)中得到的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(1x)、345.6g(2.4摩尔)1-萘酚(试剂)、487.2g(2.4摩尔)间苯二甲酰氯(试剂)、1.3g四正丁基溴化铵(试剂)和1100g甲苯,边吹入氮气边搅拌使其完全溶解。在30℃下以边注意发热边最终升温至60℃的方式用2小时滴加了771.7g(4.8摩尔)25%苛性钠水溶液。之后,进一步在60℃下继续搅拌2小时后,加入300g蒸馏水,静置分液,废弃了下层的副产食盐水层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度200℃下减压蒸馏甲苯,得到了950g固体物质。

[0406] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于 $m=2/n=1$ 的 $m/z=917$ 、相当于 $m=2/n=2$ 的 $m/z=1415$ 的各光谱峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(1a)所示的理论结构所涉及的含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(1a)的结构。

[0407] <实施例2:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(2a)的合成>

[0408] (2-1) 含有 α -甲基苄基的芳族二羟基化合物(2x)的合成



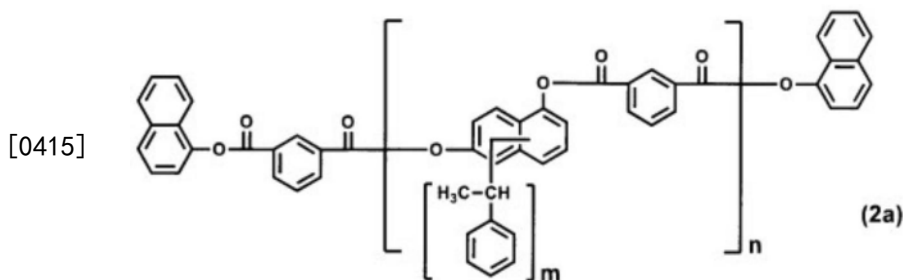
[0410] 除了将2,7-二羟基萘(试剂)变更为224.0g(1.4摩尔)1,6-二羟基萘(试剂)以外,与实施例1的工序(1-1)同样地进行操作,得到了485g固体物质。

[0411] 按照上述的测定方法,测定该固体物质的羟基当量,得到了为186g/eq.(理论值184g/eq.)的值。

[0412] 另外,按照上述的测定方法,测定了该固体物质的质谱(负离子模式)。在质谱中,检测到相当于 $m=1$ 的 $m/z=263$ 、相当于 $m=2$ 的 $m/z=367$ 、相当于 $m=3$ 的 $m/z=471$ 的各光谱峰。

[0413] 根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(2x)所示的理论结构所涉及的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(2x)的结构。

[0414] (2-2) 酯化反应:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(2a)的合成

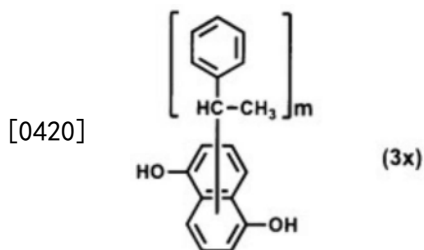


[0416] 除了将 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(1x)变更为441.6g(羟基2.4摩尔) α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(2x)以外,与实施例1的工序(1-2)同样地进行操作,得到了930g固体物质。

[0417] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于 $m=2/n=1$ 的 $m/z=917$ 、相当于 $m=2/n=2$ 的 $m/z=1415$ 的各光谱峰。另外,未检测到二羟基化合物彼此醚化而得的聚萘醚结构的峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(2a)所示的理论结构所涉及的含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(2a)的结构。

[0418] <实施例3:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(3a)的合成>

[0419] (3-1)含有 α -甲基苄基的芳族二羟基化合物(3x)的合成



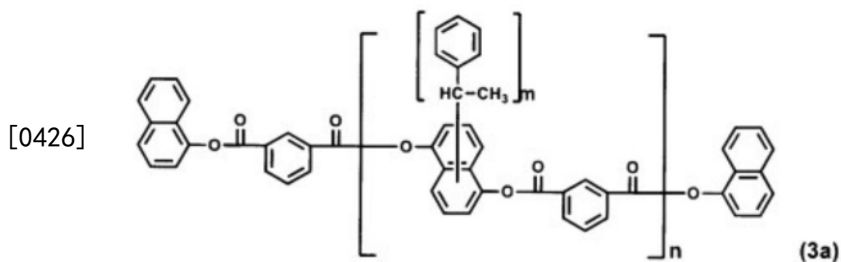
[0421] 除了将2,7-二羟基萘(试剂)变更为224.0g(1.4摩尔)1,5-二羟基萘(试剂)以外,与实施例1的工序(1-1)同样地进行操作,得到了480g固体物质。

[0422] 按照上述的测定方法,测定该固体物质的羟基当量,得到了为182g/eq.(理论值184g/eq.)的值。

[0423] 另外,按照上述的测定方法,测定了该固体物质的质谱(负离子模式)。在质谱中,检测到相当于 $m=1$ 的 $m/z=263$ 、相当于 $m=2$ 的 $m/z=367$ 、相当于 $m=3$ 的 $m/z=471$ 的各光谱峰。

[0424] 根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(3x)所示的理论结构所涉及的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(3x)的结构。

[0425] (3-2)酯化反应:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(3a)的合成

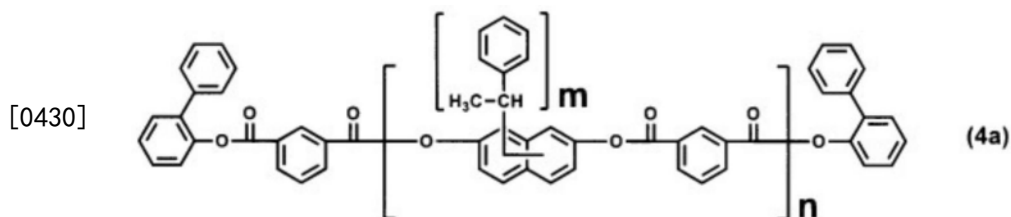


[0427] 除了将 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(1x)变更为441.6g(羟基2.4摩尔) α -甲

基苺基改性芳族二羟基化合物(3x)以外,与实施例1的工序(1-2)同样地进行操作,得到了930g固体物质。

[0428] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于 $m=2/n=1$ 的 $m/z=917$ 、相当于 $m=2/n=2$ 的 $m/z=1415$ 的各光谱峰。另外,未检测到二羟基化合物彼此醚化而得的聚萘醚结构的峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(3a)所示的理论结构所涉及的含有 α -甲基苺基的聚酯树脂(3a)的结构。

[0429] <实施例4:含有 α -甲基苺基的聚酯树脂(4a)的合成>

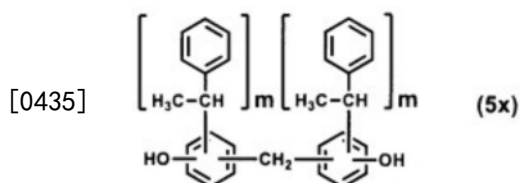


[0431] 向安装有搅拌装置、温度计、滴液漏斗和氮气吹入口的四口圆底烧杯中,以上述式(4a)所示的理论结构中 n 值为3.0、活性酯基当量为246g/eq.的组成比,装入441.6g(羟基2.4摩尔)以与实施例1的工序(1-1)相同的方法得到的 α -甲基苺基改性芳族二羟基化合物(1x)、136.0g(0.8摩尔)2-苯基苯酚(试剂)、324.8g(1.6摩尔)间苯二甲酰氯、0.9g四正丁基溴化铵和1000g甲苯,边吹入氮气边搅拌,使其完全溶解。在30℃下以边注意发热边最终升温至60℃的方式用2小时滴加了512.0g(3.2摩尔)25%苛性钠水溶液。之后,进一步在60℃下继续搅拌2小时后,加入300g蒸馏水,静置分液,废弃了下层的副产食盐层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度200℃下减压蒸馏甲苯,得到了708g固体物质。

[0432] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于 $m=2/n=1$ 的 $m/z=969$ 、相当于 $m=2/n=2$ 的 $m/z=1468$ 、相当于 $m=2/n=3$ 的 $m/z=1966$ 的各光谱峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(4a)所示的理论结构所涉及的含有 α -甲基苺基的聚酯树脂(4a)的结构。

[0433] <实施例5:含有 α -甲基苺基的聚酯树脂(5a)的合成>

[0434] (5-1) 含有 α -甲基苺基的芳族二羟基化合物(5x)的合成



[0436] 向安装有搅拌装置、温度计和冷凝器的四口圆底烧杯中,以上述式(5x)所示的理论结构中 m 的总计值为2.0的组成比,装入300.0g(1.5摩尔)双酚F(本州化学公司制造)、312.0g(3.0摩尔)苯乙烯单体(试剂)、6.1g作为酸催化剂的对甲苯磺酸一水合物(试剂)和1300g作为反应溶剂的甲苯,边注意发热边升温至100℃。之后,在100℃下使其反应6小时。之后,将温度降低至60℃,加入300g蒸馏水与对于中和而言适量的48%氢氧化钠水溶液,静置分液,废弃了下层的副产食盐层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度120℃下减压蒸馏甲

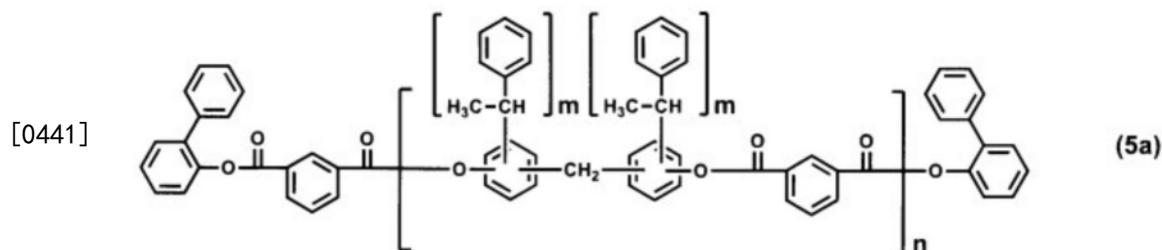
苯,得到了550g固体物质。

[0437] 按照上述的测定方法,测定该固体物质的羟基当量,得到了为207g/eq.(理论值204g/eq.)的值。

[0438] 另外,按照上述的测定方法,测定了该固体成分的质谱(负离子模式)。在质谱中,检测到相当于m的总计值=1的 $m/z=304$ 、相当于m的总计值=2的 $m/z=409$ 、相当于m的总计值=3的 $m/z=513$ 的各光谱峰。另外,未检测到二羟基化合物彼此醚化而得的聚醚结构的峰。

[0439] 根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(5x)所示的理论结构所涉及的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(5x)的结构。

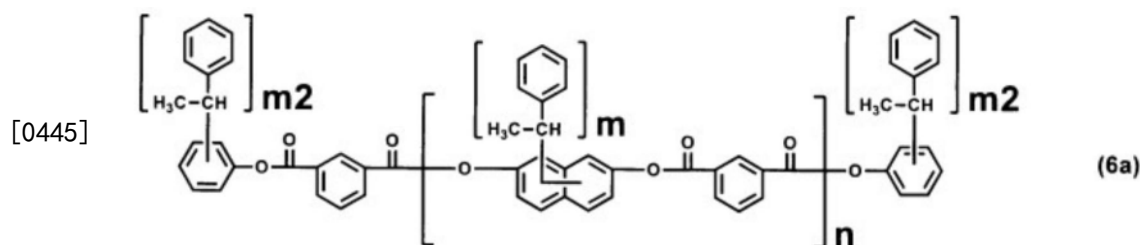
[0440] (5-2) 酯化反应:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(5a)的合成



[0442] 向安装有搅拌装置、温度计、滴液漏斗和氮气吹入口的四口圆底烧杯中,以下述式(5a)所示的理论结构中n值为1.0、活性酯基当量为252g/eq.的组成比,装入489.6g(羟基2.4摩尔)上述工序(5-1)中得到的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(5x)、408.0g(2.4摩尔)2-苯基苯酚(试剂)、487.2g(2.4摩尔)间苯二甲酰氯(试剂)、1.4g四正丁基溴化铵(试剂)和1250g甲苯,边吹入氮气边搅拌,使其完全溶解。在30℃下以边注意发热边最终升温至60℃的方式用2小时滴加了768.0g(4.8摩尔)25%苛性钠水溶液。之后,进一步在60℃下继续搅拌2小时后,加入300g蒸馏水,静置分液,废弃了下层的副产食盐层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度200℃下减压蒸馏甲苯,得到了785g固体物质。

[0443] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于m的总计值=2/n=1的 $m/z=1009$ 、相当于m的总计值=2/n=2的 $m/z=1548$ 的各光谱峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(5a)所示的理论结构所涉及的含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(5a)的结构。

[0444] <实施例6:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(6a)的合成>



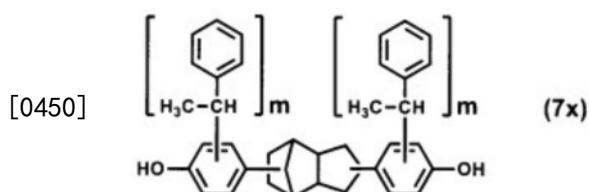
[0446] 向安装有搅拌装置、温度计、滴液漏斗和氮气吹入口的四口圆底烧杯中,以上述式(6a)所示的理论结构中n值为1.0、活性酯基当量为256g/eq.的组成比,装入441.6g(羟基2.4摩尔)以与实施例1的工序(1-1)相同的方法得到的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(1x)、521.9g(2.4摩尔)苯乙烯化苯酚(三光(株)制造、258mgKOH/g)、487.2g(2.4摩尔)间苯

二甲酰氯(试剂)、1.3g四正丁基溴化铵(试剂)和1100g甲苯,边吹入氮气边搅拌,使其完全溶解。在30℃下以边注意发热边最终升温至60℃的方式用2小时滴加了512.0g(3.2摩尔)25%苛性钠水溶液。之后,进一步在60℃下继续搅拌2小时后,加入300g蒸馏水,静置分液,废弃了下层的副产食盐层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度200℃下减压蒸馏甲苯,得到了708g固体物质。

[0447] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于 $m=2/n=1$ 的 $m/z=1041$ 、相当于 $m=2/n=2$ 的 $m/z=1556$ 的各光谱峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(6a)所示的理论结构所涉及的含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(6a)的结构。

[0448] <实施例7:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(7a)的合成>

[0449] (7-1) 含有 α -甲基苄基的芳族二羟基化合物(7x)的合成



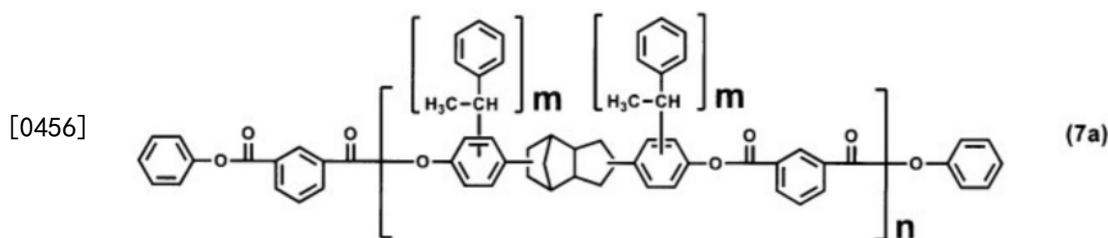
[0451] 向安装有搅拌装置、温度计和冷凝器的四口圆底烧杯中,以上述式(7x)所示的理论结构中m的总计值为1.0的组成比,装入495.0g(1.5摩尔)双环戊二烯二苯酚(“J-DPP-85”、JFE化学公司制造、羟基当量165)、156.0g(1.5摩尔)苯乙烯单体(试剂)、6.5g作为酸催化剂的对甲苯磺酸一水合物(试剂)和1200g作为反应溶剂的甲苯,边注意发热边升温至100℃。之后,在100℃下使其反应6小时。之后,将温度降低至60℃,加入300g蒸馏水与对于中和而言适量的48%氢氧化钠水溶液,静置分液,废弃了下层的副产食盐层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度120℃下减压蒸馏甲苯,得到了605g固体物质。

[0452] 按照上述的测定方法,测定该固体物质的羟基当量,得到了为214g/eq.(理论值212g/eq.)的值。

[0453] 另外,按照上述的测定方法,测定了该固体物质的质谱(负离子模式)。在质谱中,检测到相当于m的总计值=1的 $m/z=425$ 、相当于m的总计值=2的 $m/z=529$ 、相当于m的总计值=3的 $m/z=633$ 的各光谱峰。另外,未检测到二羟基化合物彼此醚化而得的聚醚结构的峰。

[0454] 根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(7x)所示的理论结构所涉及的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(7x)的结构。

[0455] (7-2) 酯化反应:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(7a)的合成

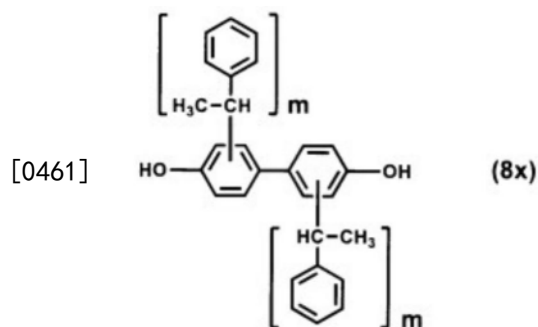


[0457] 向安装有搅拌装置、温度计、滴液漏斗和氮气吹入口的四口圆底烧杯中,以上述式(7a)所示的理论结构中n值为1.0、活性酯基当量为269g/eq.的组成比,装入645.6g(羟基2.4摩尔)上述工序(7-1)中得到的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(7x)、225.9g(2.4摩尔)苯酚(试剂)、487.2g(2.4摩尔)间苯二甲酰氯(试剂)、1.4g四正丁基溴化铵(试剂)和1200g甲苯,边吹入氮气边搅拌,使其完全溶解。在30℃下以边注意发热边最终升温至60℃的方式用2小时滴加了768.0g(4.8摩尔)25%苛性钠水溶液。之后,进一步在60℃下继续搅拌2小时后,加入300g蒸馏水,静置分液,废弃了下层的副产食盐水层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度200℃下减压蒸馏甲苯,得到了860g固体物质。

[0458] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于m的总计值 $=1/n=1$ 的 $m/z=873$ 、相当于m的总计值 $=1/n=2$ 的 $m/z=1428$ 的各光谱峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(7a)所示的理论结构所涉及的含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(7a)的结构。

[0459] <实施例8:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(8a)的合成>

[0460] (8-1) 含有 α -甲基苄基的芳族二羟基化合物(8x)的合成



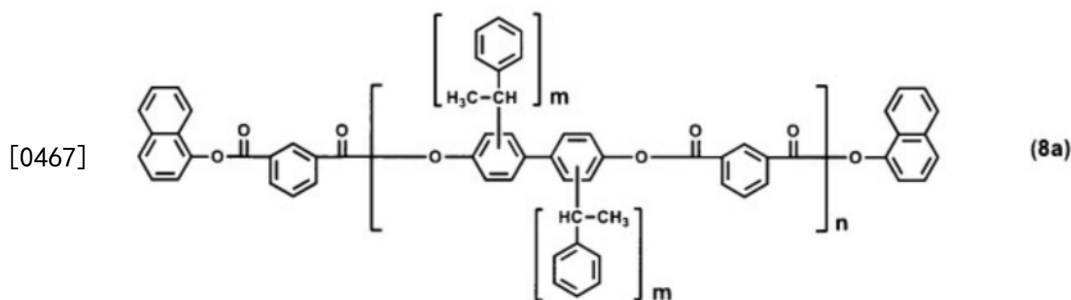
[0462] 向安装有搅拌装置、温度计和冷凝器的四口圆底烧杯中,以上述式(8x)所示的理论结构中m的总计值为3.0的组成比,装入279.3g(1.5摩尔)4,4'-联苯(试剂)、468.0g(4.5摩尔)苯乙烯单体(试剂)、7.5g作为酸催化剂的对甲苯磺酸一水合物(试剂)、750g作为反应溶剂的二甲基亚砜,边注意发热边升温至130℃。之后,在130℃下使其反应48小时。之后,将温度降低至60℃,加入300g蒸馏水与对于中和而言适量的48%氢氧化钠水溶液,静置分液,废弃了下层的副产食盐水层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度120℃下减压蒸馏甲苯和二甲基亚砜,得到了760g固体物质。

[0463] 按照上述的测定方法,测定该固体物质的羟基当量,得到了为253g/eq.(理论值249g/eq.)的值。

[0464] 另外,按照上述的测定方法,测定了该固体成分的质谱(负离子模式)。在质谱中,检测到相当于m的总计值 $=1$ 的 $m/z=290$ 、相当于m的总计值 $=2$ 的 $m/z=395$ 、相当于m的总计值 $=3$ 的 $m/z=499$ 的各光谱峰。另外,未检测到二羟基化合物彼此醚化而得的聚醚结构的峰。

[0465] 根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(8x)所示的理论结构所涉及的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(8x)的结构。

[0466] (8-2) 酯化反应:含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(8a)的合成

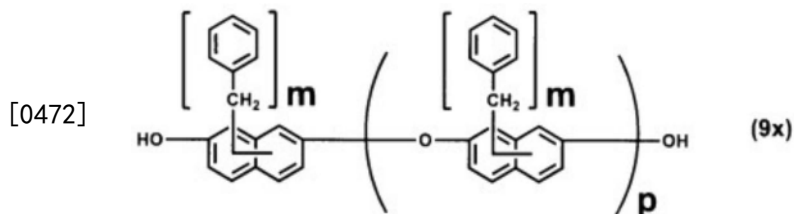


[0468] 向安装有搅拌装置、温度计、滴液漏斗和氮气吹入口的四口圆底烧杯中,以上述式(8a)所示的理论结构中 n 值为2.0、活性酯基当量为279g/eq.的组成比,装入645.6g(羟基2.4摩尔)上述工序(8-1)中得到的 α -甲基苄基改性芳族二羟基化合物(8x)、345.6g(2.4摩尔)1-萘酚(试剂)、487.2g(2.4摩尔)间苯二甲酰氯(试剂)、1.5g四正丁基溴化铵(试剂)和1300g甲苯,边吹入氮气边搅拌,使其完全溶解。在30℃下以边注意发热边最终升温至60℃的方式用2小时滴加了768.0g(4.8摩尔)25%苛性钠水溶液。之后,进一步在60℃下继续搅拌2小时后,加入300g蒸馏水,静置分液,废弃了下层的副产食盐层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度200℃下减压蒸馏甲苯,得到了810g固体物质。

[0469] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于 m 的总计值 $=2/n=1$ 的 $m/z=943$ 、相当于 m 的总计值 $=2/n=2$ 的 $m/z=1468$ 、相当于 m 的总计值 $=3/n=1$ 的 $m/z=1047$ 、相当于 m 的总计值 $=3/n=2$ 的 $m/z=1676$ 的各光谱峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(8a)所示的理论结构所涉及的含有 α -甲基苄基的聚酯树脂(8a)的结构。

[0470] <比较例1:含有苄基的聚酯树脂(9)的合成>

[0471] (C1-1)含有苄基的芳族二羟基化合物(9x)的合成



[0473] 向安装有搅拌装置、温度计和冷凝器的四口圆底烧杯中,装入224.0g(1.4摩尔)2,7-二羟基萘、302.4g(2.8摩尔)苄基醇、5.2g作为酸催化剂的对甲苯磺酸一水合物(试剂),边注意发热边升温至150℃,边将生成的水蒸馏去除到体系外边搅拌4小时。之后,将温度降低至60℃,加入300g蒸馏水与对于中和而言适量的48%氢氧化钠水溶液,静置分液,废弃了下层的副产食盐层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度120℃下减压蒸馏甲苯,得到了450g固体物质。

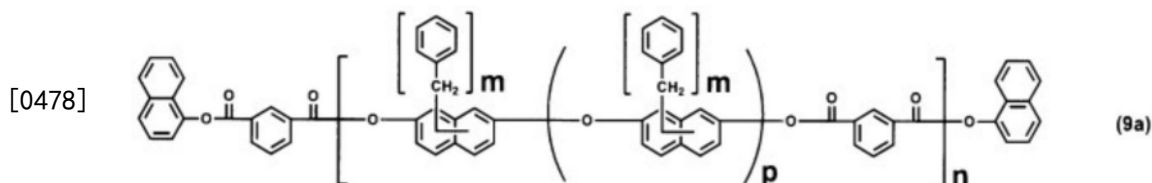
[0474] 按照上述的测定方法,测定该固体物质的羟基当量,得到了为200g/eq.的值。

[0475] 另外,按照上述的测定方法,测定了该固体成分的质谱(负离子模式)。在质谱中,确认到相当于在2,7-二羟基萘上加成了1个苄基而得的结构 $m/z=250$ 、相当于加成了2个苄基而得的结构 $m/z=340$ 、相当于加成了3个苄基而得的结构 $m/z=430$ 的光谱峰。另

外,确认到相当于在通过2,7-二羟基萘的2分子间脱水而生成的2,7-二羟基萘的二聚物上加成了1个苄基而得的结构 $m/z=392$ 、相当于加成了2个苄基而得的结构 $m/z=483$ 、相当于加成了3个苄基而得的结构 $m/z=573$ 、相当于加成了4个苄基而得的结构 $m/z=663$ 的光谱峰。而且,确认到相当于在通过2,7-二羟基萘的3分子间脱水而生成的2,7-二羟基萘的三聚物上加成了1个苄基而得的结构 $m/z=535$ 、相当于加成了2个苄基而得的结构 $m/z=625$ 、相当于加成了3个苄基而得的结构 $m/z=715$ 、相当于加成了4个苄基而得的结构 $m/z=805$ 的光谱峰。

[0476] 根据这些分析数据确认到,如式(9x)所示,所得的固体物质具有苄基改性二羟基萘和苄基改性二羟基聚萘醚结构。

[0477] (C1-2) 酯化反应:含有苄基的聚酯树脂(9a)的合成



[0479] 向安装有搅拌装置、温度计、滴液漏斗和氮气吹入口的四口圆底烧杯中,以上述式(9a)所示的理论结构中 n 值为2.0、活性酯基当量为247g/eq.的组成比,装入480g(羟基2.4摩尔)上述工序(C1-1)中得到的苄基改性芳族二羟基化合物(9x)、345.6g(2.4摩尔)1-萘酚(试剂)、487.2g(2.4摩尔)间苯二甲酰氯(试剂)、1.5g四正丁基溴化铵(试剂)和1300g甲苯,边吹入氮气边搅拌,使其完全溶解。在30℃下以边注意发热边最终升温至60℃的方式用2小时滴加了25%苛性钠水溶液768.0g(4.8摩尔)。之后,进一步在60℃下继续搅拌2小时后,加入300g蒸馏水,静置分液,废弃了下层的副产食盐水层。进而,添加同量的蒸馏水,进行2次水洗纯化后,加热,进行共沸脱水。将所得的溶液进行精密过滤以去除杂质后,在最高温度200℃下减压蒸馏甲苯,得到了770g固体物质。

[0480] 按照上述的测定方法,测定了所得的固体物质的质谱(正离子模式)。在质谱中,检测到相当于 $p=0/m=2/n=1$ 的 $m/z=889$ 、相当于 $p=1/m=2/n=1$ 的 $m/z=1211$ 、相当于 $p=0/m=2/n=2$ 的 $m/z=1360$ 的各光谱峰。根据这些分析数据确认到,所得的固体物质具有目标分子结构,即上述式(9a)所示的理论结构所涉及的苄基改性聚萘醚结构的聚酯树脂(9a)的结构。

[0481] <实施例9~16和比较例2>

[0482] (1) 树脂组合物的调制

[0483] 以表1所示的组成,在150℃下将所合成的聚酯树脂(1a)~(9a)、双酚A型液态环氧树脂(DIC公司制造的“850S”、环氧当量183g/eq.)、联苯芳烷基型环氧树脂(日本化药公司制造的“NC3000”、环氧当量275g/eq.)熔融混合。接着,混合4-二甲基氨基吡啶(广荣化学工业公司制造的“DMAP”),调制了树脂组合物。

[0484] (2) 固化物的制造

[0485] 将所调制的树脂组合物填充到涂布有脱模剂的模具(100mm×100mm×0.5mm)内,在150℃、10分钟的条件下进行加热固化,得到了固化物。从模具中取出固化物,将该固化物在200℃下进一步加热固化3小时,制作了片状的固化物。

[0486] (3) 固化物的评价

[0487] 针对片状的固化物,按照下述要领进行了评价试验。

[0488] <介电特性(室温)的测定>

[0489] 将片状的固化物切割成规定尺寸的试验片,使用分裂圆柱体谐振器(EM Labs公司制造的“CR-710”)和PNA微波网络分析仪(Keysight公司制造的“N5227B”),进行了测定频率5.8GHz、23℃下的相对介电常数和介质损耗角正切的测定。针对各固化物,对5个试验片进行测定(n=5),计算出平均值。

[0490] <介电特性(高温)的测定>

[0491] 将片状的固化物切割成规定尺寸的试验片,使用分裂圆柱体谐振器(EM Labs公司制造的“CR-710”)和PNA微波网络分析仪(Keysight公司制造的“N5227B”),在测定频率10GHz、90℃下进行了相对介电常数和介质损耗角正切的测定。针对各固化物,对5个试验片进行测定(n=5),计算出平均值。

[0492] (3) 实施例9~16和比较例2的结果

[0493] 将实施例9~16和比较例2中的测定结果示于表1中。在表1中,各成分的量的单位表示质量份。另外,在表1中,缩写的含义如下所述。

[0494] Dk:相对介电常数。

[0495] Df:介质损耗角正切。

[0496] [表1]

[0497] [表1.实施例9~16和比较例2的结果]

[0498]

		实施例								比较例
		9	10	11	12	13	14	15	16	2
聚酯树脂	1a	23								
	2a		23							
	3a			23						
	4a				25					
	5a					25				
	6a						26			
	7a							27		
	8a								28	
	9a									25
850S		11	11	11	11	11	11	11	11	11
NC3000		11	11	11	11	11	11	11	11	11
DMAP		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
介电特性 (室温)	Dk	2.6	2.7	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.9
	Df	0.0057	0.0058	0.0058	0.0059	0.0059	0.0059	0.0058	0.0057	0.0070
介电特性 (90℃)	Dk	2.6	2.7	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.9
	Df	0.0072	0.0073	0.0074	0.0073	0.0075	0.0076	0.0075	0.0073	0.0094

[0499] <实施例17~24和比较例3>

[0500] (1) 树脂组合物清漆的调制

[0501] 以表2所示的组成,将所合成的聚酯树脂(1a)~(9a)、双酚A型液态环氧树脂(DIC公司制造的“850S”、环氧当量183g/eq.)、联苯芳烷基型环氧树脂(日本化药公司制造的“NC3000H”、环氧当量291g/eq.)、4-二甲基氨基吡啶(广荣化学工业公司制造的“DMAP”)、苯氧树脂(三菱化学公司制造的“YL6954BH30”)、球形二氧化硅(ADMATECHS公司制造的“SO-C2”、平均粒径0.50μm)、甲基乙基酮(MEK)和环己酮混合,调制了树脂组合物清漆。

[0502] (2) 树脂片的制作

[0503] 利用模涂机,将所调制的树脂组合物清漆涂布于聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(厚度 $38\mu\text{m}$ 、以下简称为“PET膜”)上,使干燥后的树脂组合物层的厚度为 $40\mu\text{m}$,在 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ (平均 100°C)下干燥6分钟,制作了树脂片。

[0504] (3) 固化物的制造

[0505] 将所制作的树脂片在 190°C 下加热120分钟使树脂组合物层热固化。接着,剥离PET膜,得到了片状的固化物。

[0506] (4) 固化物的评价

[0507] 针对片状的固化物,按照下述要领进行了评价试验。

[0508] <介电特性(高温)的测定>

[0509] 针对实施例17~24和比较例3中制造的片状的固化物,按照与实施例9~16和比较例2相同的要领进行了介电特性的评价试验。

[0510] <去污性的评价>

[0511] (内层基板的基底处理)

[0512] 作为内层基板,准备了在表面具有铜箔的玻璃布基材环氧树脂双面覆铜层叠板(铜箔的厚度 $18\mu\text{m}$ 、基板的厚度 0.8mm 、松下公司制造的“R1515A”)。使用微蚀刻剂(MEC公司制造的“CZ8101”),对该内层基板的表面的铜箔以铜蚀刻量 $1\mu\text{m}$ 进行蚀刻,进行了粗化处理。之后,在 190°C 下进行了30分钟的干燥。

[0513] (树脂片的层叠和固化)

[0514] 使用间歇式真空加压层压机(Nikko-Materials公司制造的2阶段积层层压机“CVP700”),以树脂组合物层与上述内层基板接合的方式,将上述的实施例和比较例中得到的树脂片层压于内层基板的双面上。该层压是通过减压30秒以使气压为 13hPa 以下之后,在温度 100°C 、压力 0.74MPa 下压接30秒来实施的。

[0515] 接着,将经层压的树脂片在大气压下、 100°C 、压力 0.5MPa 下热压制60秒进行平滑化。再将其投入到 130°C 的烘箱中,加热30分钟,接着转移到 170°C 的烘箱中,加热30分钟。通过上述的加热,使树脂组合物层固化,得到了包含树脂组合物的固化物的绝缘层。因此,通过上述的操作,得到了具有PET膜/绝缘层/内层基板/绝缘层/PET膜的层构成的中间基板。

[0516] (过孔形成)

[0517] 使用维亚机械公司制造的 CO_2 激光加工机(LK-2K212/2C),对绝缘层进行加工,在绝缘层上形成了过孔。上述的加工是在频率 2000Hz 、脉冲宽度 $3\mu\text{s}$ 、输出功率 0.95W 、发射数3的条件下进行的。另外,所形成的过孔在绝缘层表面的顶部直径(直径)为 $50\mu\text{m}$ 、在绝缘层底面的直径为 $40\mu\text{m}$ 。顶部直径表示过孔的开口部的直径。进而,之后剥离了PET膜。

[0518] (粗化处理)

[0519] 将中间基板在作为溶胀液的Atotech Japan公司制造的Swelling Dip Securiganth P中于 60°C 下浸渍10分钟。接着,将中间基板在作为粗化液的Atotech Japan公司制造的Concentrate Compact P(KMnO_4 : 60g/L 、 NaOH : 40g/L 的水溶液)中于 80°C 下浸渍20分钟。之后,将中间基板在作为中和液的Atotech Japan公司制造的Reduction solution Securiganth P中于 40°C 下浸渍5分钟。将所得的中间基板称为评价基板A。

[0520] (去污性的评价)

[0521] 利用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了评价基板A的过孔的底部 (via bottom) 的周围。根据该观察所得到的图像,测定从过孔底部的壁面起的最大沾污长度,按照以下的基准进行评价。最大沾污长度表示在过孔的底部形成的沾污中最长的沾污的长度。

[0522] “○”最大沾污长度小于 $5\mu\text{m}$;

[0523] “×”最大沾污长度为 $5\mu\text{m}$ 以上。

[0524] <晕圈的评价>

[0525] 对于评价基板A,使用FIB-SEM复合装置 (SII纳米技术公司制造的“SMI3050SE”),进行了截面观察。详细而言,使用FIB (聚焦离子束),将绝缘层切削成与该绝缘层的厚度方向平行、并且出现穿过过孔的孔底中心的截面。通过SEM观察了该截面。根据所观察的图像,测定了过孔的底部直径和顶部直径。底部直径表示过孔底部的直径,顶部直径表示过孔开口的直径。

[0526] 另外,在通过SEM观察的图像中,观察到从孔底的边缘连续地从内层基板的铜箔剥离绝缘层而形成的间隙部。因此,根据所观察的图像,测定从孔底的中心到孔底的边缘的距离 (相当于间隙部的内周半径) r_1 和从孔底的中心到上述间隙部的远侧的端部的距离 (相当于间隙部的外周半径) r_2 ,计算出这些距离 r_1 与距离 r_2 之差 r_2-r_1 作为距该测定地点的孔底边缘的晕圈距离。

[0527] 在随机选择的5处过孔中进行了上述测定。然后,将所测定的5处过孔的顶部直径的平均值用作该样品的粗化处理后的顶部直径 L_t 。另外,将所测定的5处过孔的底部直径的平均值用作该样品的粗化处理后的底部直径 L_b 。而且,将所测定的5处过孔的晕圈距离的平均值用作距该样品的孔底边缘的晕圈距离 W_b 。

[0528] 根据上述测定结果,计算出晕圈比 H_b (距粗化处理后的孔底边缘的晕圈距离 W_b 与粗化处理后的过孔的孔底半径 ($L_b/2$) 之比“ $W_b/(L_b/2)$ ”)。如果晕圈比 H_b 为50%以下,则判定为“○”,如果晕圈比 H_t 大于50%,则判定为“×”。

[0529] (5) 实施例17~24和比较例3的结果

[0530] 将实施例17~24和比较例3中的测定结果示于表2中。在表2中,各成分的量的单位表示质量份。而且,在表2中,缩写的含义如下所述。

[0531] D_k : 相对介电常数。

[0532] D_f : 介质损耗角正切。

[0533] [表2]

[0534] [表2. 实施例17~24和比较例3的结果]

[0535]

		实施例								比较例
		17	18	19	20	21	22	23	24	3
聚酯树脂	1a	23								
	2a		23							
	3a			23						
	4a				25					
	5a					25				
	6a						26			
	7a							27		
	8a								28	
	9a									25
850S		11	11	11	11	11	11	11	11	11
NC3000H		11	11	11	11	11	11	11	11	11
DMAP		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
YL6954BH30		15	15	15	15	15	15	15	15	15
SO-C2		300	300	300	300	300	300	300	300	300
MEK		15	15	15	15	15	15	15	15	15
环己酮		30	30	30	30	30	30	30	30	30
介电特性 (室温)	Dk	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.2	3.2	3.3
	Df	0.0022	0.0023	0.0023	0.0024	0.0025	0.0024	0.0023	0.0022	0.0028
介电特性 (90℃)	Dk	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4
	Df	0.0026	0.0027	0.0028	0.0028	0.0028	0.0027	0.0027	0.0026	0.0036
去污性		○	○	○	○	○	○	○	○	×
晕圈评价		○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0536] [讨论]

[0537] 如表1和表2所示,确认了:在树脂组合物包含本发明的活性酯树脂的情况下,可得到高温下的介电特性优异的固化物。另外,确认了:即使在使用本发明的活性酯树脂作为树脂交联剂的情况下,也可带来高温下呈现良好介电特性的固化物。而且,根据包含本发明的活性酯树脂的树脂组合物,确认了通常可得到去污性良好且晕圈小的固化物。