



(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 202110626 A

(43)公開日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：109126718

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 06 日

(51)Int. Cl. : **B32B15/08 (2006.01)****B32B15/082 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)**

(30)優先權：2019/08/06 日本

JP2019-144663

2019/10/30 日本

JP2019-197865

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：石川卓司 ISHIKAWA, TAKUJI (JP)；尾崎秀典 OZAKI, HIDENORI (JP)；井本克

彦 IMOTO, KATSUHIKO (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：58 項 圖式數：0 共 94 頁

(54)名稱

覆金屬之積層板用含氟聚合物、覆金屬之積層板用組成物、硬化性組成物、覆金屬之積層板、及印刷基板

(57)摘要

本發明提供一種覆金屬之積層板用含氟聚合物，其與環氧樹脂之相容性優異。本發明之覆金屬之積層板用含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體（其中，上述含氟乙烯基單體除外）之聚合單位，且基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為 1 莫耳%以下。

無



202110626

【發明摘要】

【中文發明名稱】 覆金屬之積層板用含氟聚合物、覆金屬之積層板用組成物、硬化性組成物、覆金屬之積層板、及印刷基板

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種覆金屬之積層板用含氟聚合物，其與環氧樹脂之相容性優異。本發明之覆金屬之積層板用含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體（其中，上述含氟乙烯基單體除外）之聚合單位，且基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 覆金屬之積層板用含氟聚合物、覆金屬之積層板用組成物、硬化性組成物、覆金屬之積層板、及印刷基板

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種覆金屬之積層板用含氟聚合物、覆金屬之積層板用組成物、硬化性組成物、覆金屬之積層板、及印刷基板。

【先前技術】

【0002】 近年來，電氣設備、或電子設備、通信設備得到非常顯著的發展。目前，該等設備傾向於使用更高頻帶之頻率。通常，於該等設備使用各種印刷基板。因此，對於印刷基板亦要求與高頻帶之頻率對應之優異電特性、或足以承受焊接作業之優異耐熱性等。於印刷基板係由基材及銅箔層兩層所構成之積層板之情形時，基材係使用聚醯亞胺，接著劑層係使用環氧樹脂或丙烯酸樹脂等，但絕緣性、接著性或耐熱性不足，故進行了研究。

【0003】 例如於專利文獻1中，記載有一種覆金屬之積層板，其係以提供金屬箔與基材牢固地接著且顯示優異之電特性之覆金屬之積層板為目的而具備金屬箔、及設置於上述金屬箔上之第一樹脂層者，其特徵在於：上述第一樹脂層係由環氧樹脂及具有硬化性官能基之含氟聚合物構成；及一種可撓性印刷基板，其具備對該覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成之圖案電路。

【0004】 另外，於專利文獻2中記載有一種具有特定結構之活性酯化合物，進而提供一種熱硬化性樹脂組成物，其含有：包含至少1種上述活性酯化合物之活性酯化合物成分、及包含至少1種環氧樹脂之環氧樹脂成分。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：日本特開2012-106491號公報

專利文獻2：日本特開2006-307091號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明提供一種與環氧樹脂之相容性優異之覆金屬之積層板用含氟聚合物。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明提供一種覆金屬之積層板用含氟聚合物（以下亦記載為「本發明之第1含氟聚合物」），其包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體（其中，上述含氟乙烯基單體除外）之聚合單位，且基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

【0008】 又，本發明提供一種覆金屬之積層板用組成物（以下亦記載為「本發明之第1覆金屬之積層板用組成物」），其包含：上述本發明之第1含氟聚合物、及溶劑。

【0009】 並且，本發明提供一種硬化性組成物（以下亦記載為「本發明之第1硬化性組成物」），其包含：含氟聚合物、及環氧樹脂，且上述含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯之聚合單位（其中，上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位除外），且基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

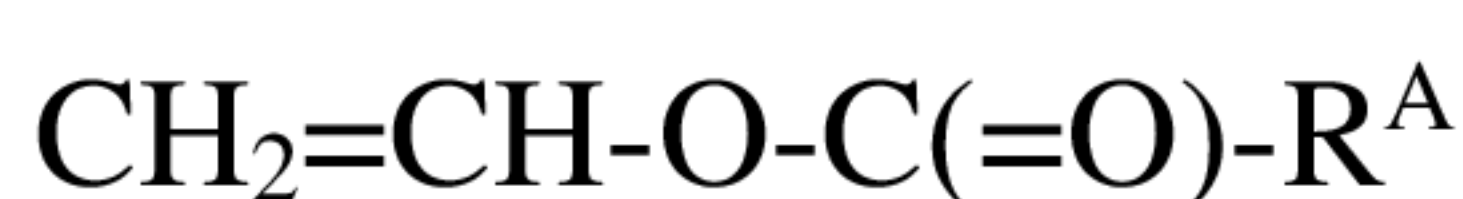
本發明之第1硬化性組成物較佳為進而包含溶劑。

本發明之第1硬化性組成物較佳為相對於含氟聚合物100質量份，含有上述環氧樹脂1～1000質量份。

本發明之第1硬化性組成物較佳為進而包含硬化促進劑。

【0010】 上述基於乙烯酯單體之聚合單位較佳為相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【0011】 上述乙烯酯單體較佳為下式所示之單體：



（式中， R^{A} 為碳數1～4之烷基、或可具有取代基之苯基）。

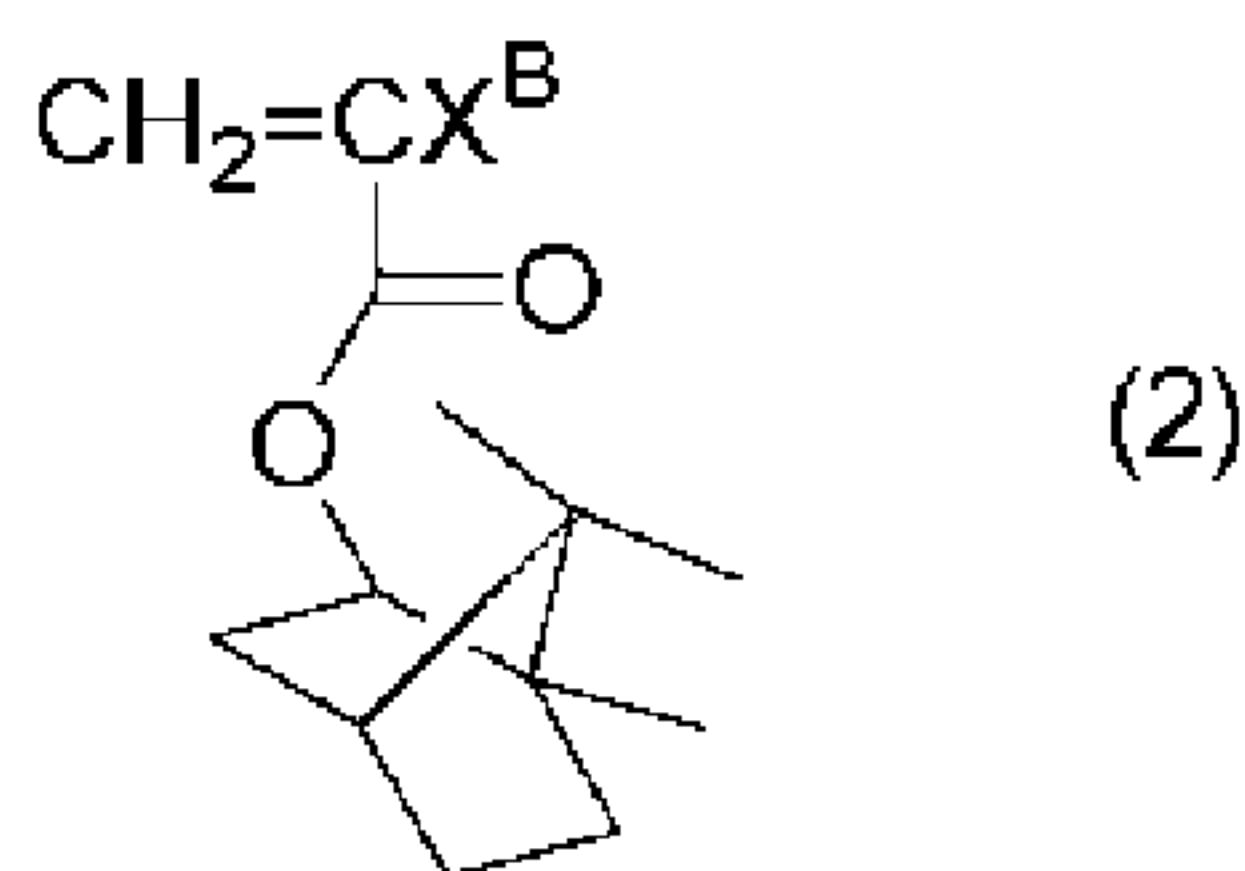
【0012】 上述乙烯酯單體較佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

【0013】 上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【0014】 上述含氟乙烯基單體較佳為選自由四氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯、六氟丙烯及全氟(烷基乙烯基醚)所組成之群中之至少1種。

【0015】 本發明之第1含氟聚合物較佳為進而包含基於除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體之聚合單位。

【0016】 於本發明之第1含氟聚合物中，除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體包含下述通式（2）所示之單體：



（式中， X^{B} 為H或 CH_3 ）。

【0017】 本發明之第1含氟聚合物較佳為數量平均分子量為1000～30000。

【0018】 又，本發明提供一種覆金屬之積層板（以下亦記載為「本發明之

第1覆金屬之積層板」)，其具備：金屬箔、及設置於上述金屬箔上之樹脂層，且特徵在於：上述樹脂層由上述硬化性組成物所形成。

進而，本發明提供一種印刷基板（以下亦記載為「本發明之第1印刷基板」），其具備：對上述覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。

【0019】 又，本發明提供一種含氟聚合物（以下亦記載為「本發明之第2含氟聚合物」），其包含：基於四氟乙烯之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，且四氟乙烯單位-乙烯酯單位-四氟乙烯單位之鏈為45莫耳%以上，基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

本發明之第2含氟聚合物較佳為數量平均分子量為15000以下。

於本發明之第2含氟聚合物中，上述基於乙烯酯單體之聚合單位較佳為相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

於本發明之第2含氟聚合物中，上述乙烯酯單體較佳為下式所示之單體：



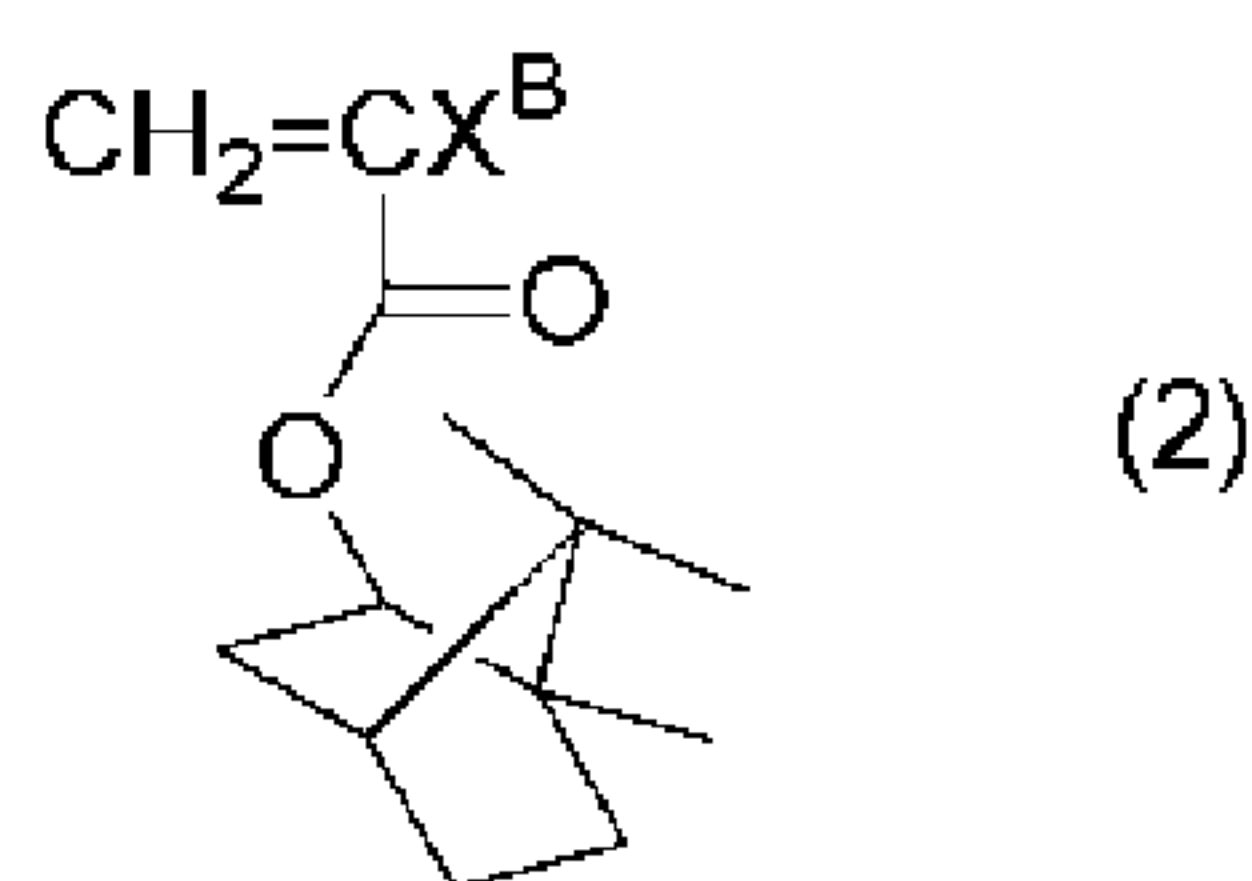
（式中， R^{A} 為碳數1～4之烷基、或可具有取代基之苯基）。

於本發明之第2含氟聚合物中，上述乙烯酯單體較佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

於本發明之第2含氟聚合物中，上述基於四氟乙烯之聚合單位較佳為相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

本發明之第2含氟聚合物較佳為進而包含基於除上述四氟乙烯及上述乙烯酯單體以外之單體之聚合單位。

於本發明之第2含氟聚合物中，除上述四氟乙烯及上述乙烯酯單體以外之單體較佳為包含下述通式（2）所示之單體：



(式中， X^B 為H或 CH_3)。

進而，本發明提供一種覆金屬之積層板用組成物（以下亦記載為「本發明之第2覆金屬之積層板用組成物」），其包含：本發明之第2含氟聚合物、及溶劑。

又，本發明提供一種硬化性組成物（以下亦稱為「本發明之第2硬化性組成物」），其包含：本發明之第2含氟聚合物、及環氧樹脂。

本發明之第2硬化性組成物較佳為進而包含溶劑。

本發明之第2硬化性組成物較佳為相對於上述含氟聚合物100質量份，含有上述環氧樹脂1～1000質量份。

本發明之第2硬化性組成物較佳為進而包含硬化促進劑。

進而，本發明提供一種覆金屬之積層板（以下亦記載為「本發明之第2覆金屬之積層板」），其具備：金屬箔、及設置於上述金屬箔上之樹脂層，且特徵在於：上述樹脂層由上述硬化性組成物所形成。

並且，本發明提供一種印刷基板（以下亦記載為「本發明之第2印刷基板」），其具備對上述覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成之圖案電路。

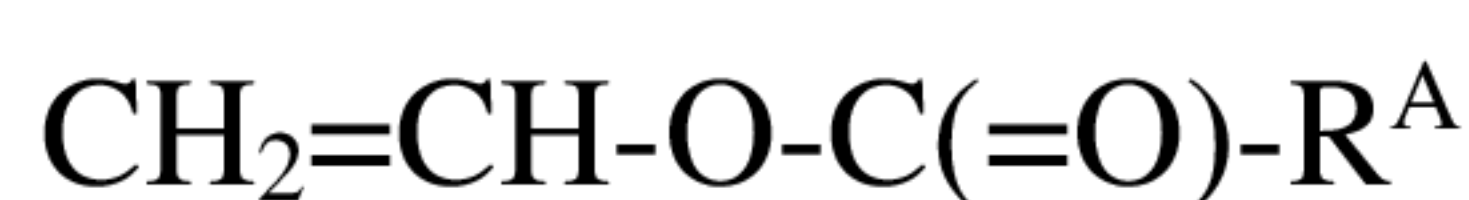
【0020】 又，本發明提供一種含氟聚合物（以下亦記載為「本發明之第3含氟聚合物」），其包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，且基於含氟乙烯基單體之聚合單位及基於乙烯酯單體之聚合單位之合計含量相對於全部聚合單位為70～100莫耳%，含氟乙烯基單體包含選自由四氟乙烯、六氟丙烯及氯三氟乙烯所組成之群中之至少1種，於含氟乙烯基單體包含四氟乙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-CF_2H$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值為2%以下，於含氟乙烯基單體包含六氟丙烯之情形時， ^{19}F -NMR中

之-CF₂CFHCF₃末端的CFH之積分值相對於CF整體之積分值為2%以下，於含氟乙烯基單體包含氯三氟乙烯之情形時，¹⁹F-NMR中之-CF₂H末端的CF₂H之積分值及-CFCIH末端的CFCIH之積分值的合計相對於CF₂整體之積分值及CFCI整體之積分值的合計為2%以下。

本發明之第3含氟聚合物較佳為數量平均分子量為1000～600000。

於本發明之第3含氟聚合物中，上述基於乙烯酯單體之聚合單位較佳為相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

於本發明之第3含氟聚合物中，上述乙烯酯單體較佳為下式所示之單體：



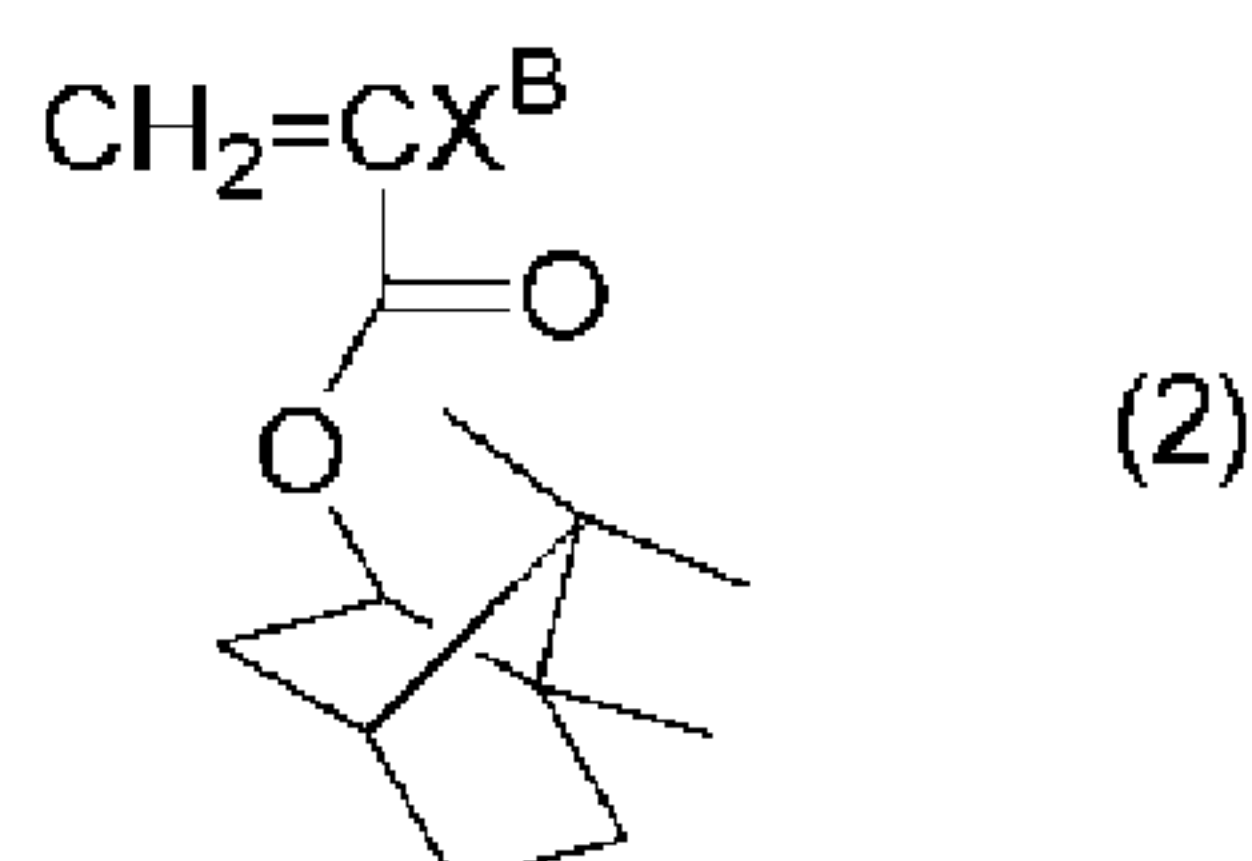
（式中，R^A為碳數1～4之烷基、或可具有取代基之苯基）。

於本發明之第3含氟聚合物中，上述乙烯酯單體較佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

於本發明之第3含氟聚合物中，上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位較佳為相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

本發明之第3含氟聚合物較佳為進而包含基於除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體之聚合單位。

於本發明之第3含氟聚合物中，上述除含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體較佳為包含下述通式（2）所示之單體：



（式中，X^B為H或CH₃）。

進而，本發明提供一種覆金屬之積層板用組成物（以下亦記載為「本發明

之第3覆金屬之積層板用組成物」)，其包含：本發明之第3含氟聚合物、及溶劑。

又，本發明提供一種硬化性組成物（以下亦稱為「本發明之第3硬化性組成物」），其包含：本發明之第3含氟聚合物、及環氧樹脂。

本發明之第3硬化性組成物較佳為進而包含溶劑。

本發明之第3硬化性組成物較佳為相對於上述含氟聚合物100質量份，含有上述環氧樹脂1～1000質量份。

本發明之第3硬化性組成物較佳為進而包含硬化促進劑。

進而，本發明提供一種覆金屬之積層板（以下亦記載為「本發明之第3覆金屬之積層板」），其具備：金屬箔、及設置於上述金屬箔上之樹脂層，且特徵在於：上述樹脂層由上述硬化性組成物形成。

並且，本發明提供一種印刷基板（以下亦記載為「本發明之第3印刷基板」），其具備：對上述覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。

【0021】 又，本發明提供一種環氧樹脂（以下亦記載為「本發明之環氧樹脂」），其包含：基於四氟乙烯之聚合單位及/或基於六氟丙烯之聚合單位、以及基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位，且上述基於四氟乙烯之聚合單位、上述基於六氟丙烯之聚合單位及上述基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位之合計含量相對於全部聚合單位為98～100莫耳%。

本發明之環氧樹脂較佳為於25℃之性狀為液體。又，亦較佳為數量平均分子量為500～10000。

本發明之環氧樹脂較佳為於包含基於四氟乙烯之聚合單位之情形時，¹⁹F-NMR中之-CF₂H末端的CF₂H之積分值相對於CF₂整體之積分值為4%以下，於包含基於六氟丙烯之聚合單位之情形時，¹⁹F-NMR中之-CF₂CFHCF₃末端的CFH之積分值相對於CF整體之積分值為4%以下。

於本發明之環氧樹脂中，上述基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位較佳為相

對於上述環氧樹脂之全部聚合單位為10莫耳%以上。

於本發明之環氧樹脂中，基於四氟乙烯之聚合單位及基於六氟丙烯之聚合單位之合計含量較佳為相對於上述環氧樹脂之全部聚合單位為10莫耳%以上。

又，本發明提供一種硬化性組成物（以下亦稱為「本發明之第4硬化性組成物」），其包含：本發明之環氧樹脂、及含氟聚合物。

本發明之第4硬化性組成物較佳為進而包含溶劑。

本發明之第4硬化性組成物較佳為相對於上述含氟聚合物100質量份，含有上述環氧樹脂1～1000質量份。

本發明之第4硬化性組成物較佳為進而包含硬化促進劑。進而，本發明提供一種覆金屬之積層板（以下亦記載為「本發明之第4覆金屬之積層板」），其具備：金屬箔、及設置於上述金屬箔上之樹脂層，且特徵在於：上述樹脂層由上述硬化性組成物形成。

並且，本發明提供一種印刷基板（以下亦記載為「本發明之第4印刷基板」），其具備：對上述覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。

[發明之效果]

【0022】 本發明之覆金屬之積層板用含氟聚合物、本發明之第2含氟聚合物、及第3含氟聚合物與環氧樹脂之相容性優異。又，本發明之環氧樹脂與含氟聚合物之相容性優異。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0023】 關於專利文獻1之覆金屬之積層板，其提供以下覆金屬之積層

板：藉由使第一樹脂層由環氧樹脂及具有硬化性官能基之含氟聚合物構成，而使金屬箔與基材牢固地接著從而顯示優異之電特性，但在與環氧樹脂之相容性之方面有改善之餘地。

專利文獻2中，作為活性酯化合物，揭示有具有酚性羥基被芳香族酸或脂肪酸酯化之基（活性酯基）之化合物，但未揭示其他含羥基之樹脂，且為了進一步提高低介電常數性、低介電損耗因數性之性能，仍有改善之餘地。

【0024】 本發明之覆金屬之積層板用含氟聚合物（本發明之第1含氟聚合物）包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體（其中，上述含氟乙烯基單體除外）之聚合單位，且基於包含-OH基之單體之聚合單位及基於包含-COOH基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下，藉此，與環氧樹脂之相容性優異。又，藉由上述含氟聚合物，而作為活性酯而發揮功能，因此可使覆金屬之積層板之樹脂層為低介電常數及低介電損耗因數。又，亦可使覆金屬之積層板之樹脂層與金屬箔牢固地接著。根據本發明者之努力研究發現：上述含氟聚合物具有上述特性，且尤佳為作為覆金屬之積層板用（覆金屬之積層板之樹脂層用）。

本發明提供一種上述含氟聚合物之用途，其用於覆金屬之積層板（覆金屬之積層板之樹脂層）。

【0025】 本發明之第1含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位（以下記載為「含氟乙烯基單體單位」）。

【0026】 作為上述含氟乙烯基單體，較佳為選自由四氟乙烯[TFE]、氯三氟乙烯[CTFE]、氟乙烯、六氟丙烯[HFP]及全氟(烷基乙烯基醚)所組成之群中之至少1種，更佳為選自由TFE、CTFE、氟乙烯、HFP及全氟(烷基乙烯基醚)所組成之群中之至少1種。就為低介電常數及低介電損耗因數，且分散性、耐濕性、耐熱性、阻燃性、接著性、及耐化學品性等優異之方面、或為低介電常數及低

介電損耗因數，且耐候性及防濕性亦優異之方面而言，更佳為選自由TFE、CTFE及HFP所組成之群中之至少1種，就不包含氯之方面而言，進而較佳為選自由TFE及HFP所組成之群中之至少1種，就共聚性優異之方面而言，尤佳為TFE。

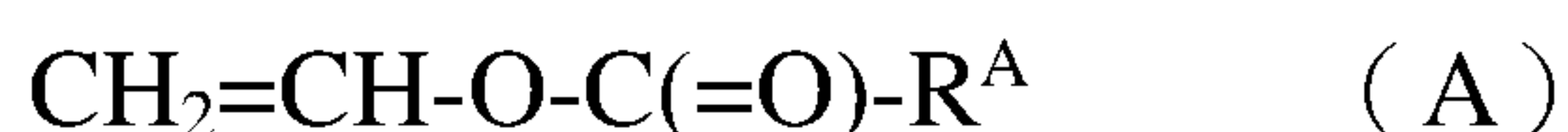
作為上述全氟(烷基乙烯基醚)，可列舉：全氟(甲基乙烯基醚)[PMVE]、全氟(乙基乙烯基醚)[PEVE]、全氟(丙基乙烯基醚)[PPVE]、全氟(丁基乙烯基醚)等，但並不限定於其等。

【0027】 就低介電常數及低介電損耗因數優異之方面而言，上述含氟乙烯基單體單位相對於構成上述含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進而較佳為30莫耳%以上，進而更佳為40莫耳%以上，尤佳為50莫耳%以上，又，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而較佳為60莫耳%以下。

【0028】 本發明之第1含氟聚合物包含基於乙烯酯單體（其中，含氟乙烯基單體除外）之聚合單位（以下記載為「乙烯酯單體單位」）。藉由包含乙烯酯單體單位，可生成活性酯，並使之與環氧樹脂反應。

【0029】 作為上述乙烯酯單體，可列舉：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、柯赫酸乙烯酯（vinyl versatate）、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、環己基羧酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯等。

【0030】 作為上述乙烯酯單體，就活性酯之反應性較高之方面而言，較佳為下式（A）所示之單體：



（式中， R^{A} 為碳數1～4之烷基或可具有取代基之苯基）。

【0031】 上述 R^{A} 之烷基為碳數1～4之烷基，上述碳數較佳為1～2，更佳為1。

【0032】 作為上述 R^A 之苯基可具有之取代基，可列舉：碳數1～4之烷基、烷氧基、二烷基胺基等，更佳為三級丁基。

【0033】 就活性酯之反應性較高之方面而言，作為上述乙烯酯單體，較佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種，更佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯及乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

【0034】 就與環氧樹脂之相容性、反應性優異之方面而言，上述乙烯酯單體單位相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為20莫耳%以上。上述乙烯酯單體單位相對於全部聚合單位，更佳為30莫耳%以上，進而較佳為40莫耳%以上，又，就耐熱性優異之方面而言，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而較佳為60莫耳%以下。

【0035】 本發明之第1含氟聚合物之一較佳態樣為：相對於上述乙烯酯單體單位之合計100莫耳%，基於上述式（A）所示之單體之聚合單位較佳為10～100莫耳%，基於除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體之聚合單位為0～90莫耳%。基於上述式（A）所示之單體之聚合單位相對於上述乙烯酯單體單位之合計100莫耳%，更佳為20～90莫耳%，進而較佳為30～80莫耳%，進而更佳為35～75莫耳%，尤佳為40～70莫耳%。基於除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體之聚合單位相對於上述乙烯酯單體單位之合計100莫耳%，更佳為10～80莫耳%，進而較佳為20～70莫耳%，進而更佳為25～65莫耳%，尤佳為30～60莫耳%。

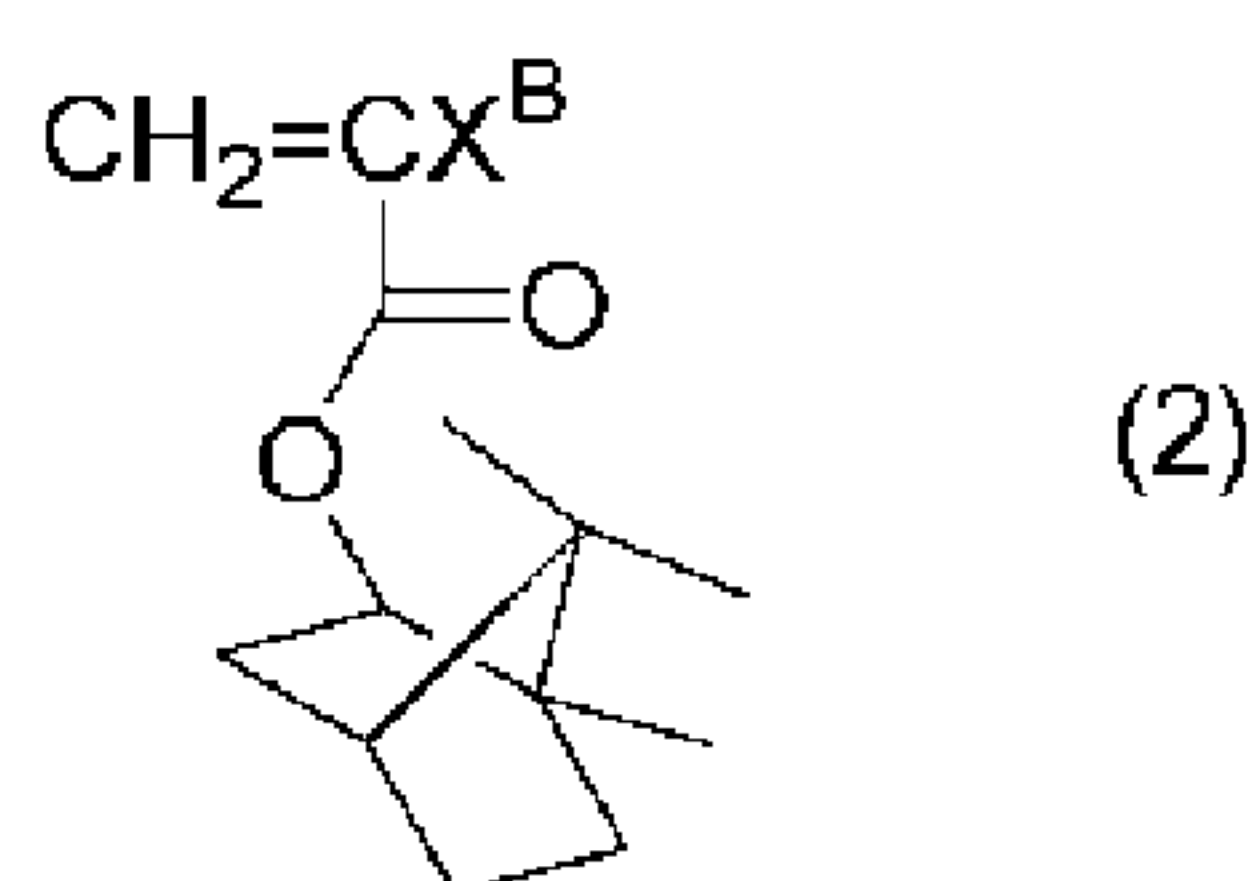
【0036】 就用於覆金屬之積層板之觀點而言，要求耐熱性優異。因此，作為除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體，較佳為可藉由進行交聯而提高玻璃轉移溫度之乙烯酯單體。例如可列舉：肉桂酸乙烯酯、 β -苯乙基丙烯酸乙酯、 β -呋喃基丙烯酸乙酯、對疊氨基肉桂酸乙酯等。

【0037】 上述乙烯酯單體可為不包含羥基及羧基者。

【0038】 本發明之第1含氟聚合物亦可進而包含基於除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體（以下記載為「其他單體」）之聚合單位（以下記載為「其他單體單位」）。

作為上述其他單體，可列舉：不包含羥基之烷基乙烯基醚、不包含鹵素原子及羥基之非氟化烯烴、不包含NH基之含胺基之單體、不包含OH基之含水解性矽基之單體、含環氧基之單體、含氧環丁烷基之單體、含雜環之單體、(甲基)丙烯酸酯單體等。

作為上述(甲基)丙烯酸酯，就可提高聚合物玻璃轉移溫度之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸之芳香族酯或脂環式酯，尤佳為下述通式(2)所示之單體(2)：



(式中， X^B 為H或 CH_3)、或(甲基)丙烯酸苯酯。又，就可作為活性酯而發揮功能之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸之芳香族酯，較佳為(甲基)丙烯酸苯酯。

本發明中，「(甲基)丙烯酸」意指甲基丙烯酸或丙烯酸。

【0039】 作為上述不包含羥基之烷基乙烯基醚，可列舉：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、十八基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、異丙基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚等，其中，較佳為選自由乙基乙烯基醚及環己基乙烯基醚所組成之群中之至少1種。

【0040】 作為上述不包含鹵素原子及羥基之非氟化烯烴，可列舉：乙烯、丙烯、正丁烯、異丁烯等。

【0041】 作為上述含胺基之單體，例如可列舉： $CH_2=CH-O-(CH_2)_x-NH_2$ ($x=0\sim 10$) 所示之胺基乙烯基醚類； $CH_2=CH-O-CO(CH_2)_x-NH_2$ ($x=1\sim 10$)

所示之胺類；其他胺基甲基苯乙烯、乙烯胺、丙烯醯胺、乙基乙醯胺、乙基甲醯胺等。

【0042】 作為上述含水解性矽基之單體，例如可舉例：

$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_2\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiC}_6\text{H}_5[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 等（甲基）丙烯酸酯類；
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiC}_2\text{H}_5(\text{OCOCH}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、乙基三氯矽烷或其等之部分水解物等乙基矽烷類；三甲氧基矽基乙基乙基乙烯基醚、三乙氧基矽基乙基乙基乙烯基醚、三甲氧基矽基丁基乙基乙烯基醚、甲基二甲氧基矽基乙基乙基乙烯基醚、三甲氧基矽基丙基乙基乙烯基醚、三乙氧基矽基丙基乙基乙烯基醚等乙基醚類等。

【0043】 上述含氟聚合物中，基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計較佳為0.5莫耳%以下，更佳為0.3莫耳%以下，進而較佳為0.1莫耳%以下，尤佳為0.0莫耳%。藉由使基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計為上述

範圍，可提昇低介電常數性及低介電損耗因數性。

【0044】 作為上述包含羥基（-OH基）之單體，例如可列舉：羥基烷基乙烯基醚、羥基烷基烯丙基醚、羥基羧酸乙烯酯、羥基羧酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸羥基烷基酯。

【0045】 作為上述羥基烷基乙烯基醚，可列舉：2-羥基乙基乙烯基醚、3-羥基丙基乙烯基醚、2-羥基丙基乙烯基醚、2-羥基-2-甲基丙基乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚、4-羥基-2-甲基丁基乙烯基醚、5-羥基戊基乙烯基醚、6-羥基己基乙烯基醚等。

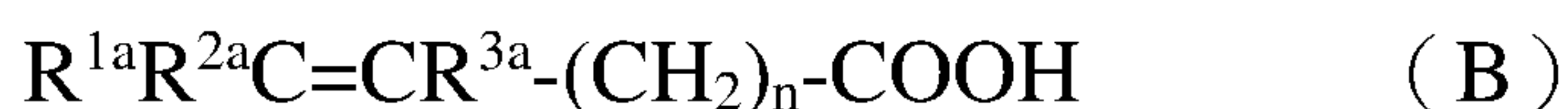
【0046】 作為上述羥基烷基烯丙基醚，可列舉：2-羥基乙基烯丙基醚、4-羥基丁基烯丙基醚、甘油單烯丙基醚等。

【0047】 作為上述羥基羧酸乙烯酯，可列舉：羥基乙酸乙烯酯、羥基丙酸乙烯酯、羥基丁酸乙烯酯、羥基己酸乙烯酯、4-羥基環己基乙酸乙烯酯等。

【0048】 作為上述羥基羧酸烯丙酯，可列舉：羥基乙酸烯丙酯、羥基丙酸烯丙酯、羥基丁酸烯丙酯、羥基己酸烯丙酯、4-羥基環己基乙酸烯丙酯等。

【0049】 作為上述(甲基)丙烯酸羥基烷基酯，可列舉：丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯等。

【0050】 作為上述包含羧基之單體，可列舉：式（B）所示之單體：



（式中， R^{1a} 、 R^{2a} 及 R^{3a} 相同或不同，均為氫原子或碳數1～10之直鏈或支鏈狀之烷基； n 為0以上之整數）。例如可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、丁烯酸、戊烯酸、己烯酸、庚烯酸、辛烯酸、壬烯酸、癸烯酸、十一烯酸、十二烯酸、十三烯酸、十四烯酸、十五烯酸、十六烯酸、十七烯酸、十八烯酸、十九烯酸、二十烯酸、22-二十三烯酸等。

又，作為上述包含羧基之單體，亦可列舉：桂皮酸、3-烯丙氧基丙酸、伊康

酸、伊康酸單酯、馬來酸、馬來酸單酯、馬來酸酐、延胡索酸、延胡索酸單酯、鄰苯二甲酸乙烯酯、焦蜜石酸乙烯酯、檸康酸、中康酸、烏頭酸等。

【0051】 作為上述其他單體，就提高硬化性之觀點而言，較佳為包含：含環氧基之單體或含氧環丁烷基之單體。作為上述含環氧基之單體，可列舉：烯丙基環氧丙基醚、丙烯酸4-羥基丁酯環氧丙基醚、甲基丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯等。作為上述含氧環丁烷基之單體，可列舉：丙烯酸(3-乙基氧環丁-3-基)甲酯等。含環氧基或氧環丁烷基之單體之含量相對於全部聚合單位，較佳為0.1莫耳%以上，更佳為0.5莫耳%以上，進而較佳為1莫耳%以上。又，較佳為15莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，尤佳為5莫耳%以下。

作為不包含羥基及羧基之上述其他單體，就提高密接性之觀點而言，較佳為不包含羥基及羧基之含雜環之單體。作為上述含雜環之單體，可列舉：呋喃或丙烯酸四氫呋喃甲酯、丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯（(2-ethyl-2-methyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl acrylate）等包含環狀醚基之單體；丙烯酸5-側氧基-4-氧三環[4.2.1.0^{3.7}]壬-2-酯等包含內酯基之單體；伊康酸酐、檸康酸酐及5-降莖烯-2,3-二羧酸酐等包含酸酐基之單體；N-乙烯基-2-吡咯啉酮等包含吡咯啉酮基之單體等。含雜環之單體之含量相對於全部聚合單位，較佳為0.1莫耳%以上，更佳為0.5莫耳%以上，進而較佳為1莫耳%以上。又，就耐熱性之觀點而言，較佳為20莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，尤佳為5莫耳%以下。

【0052】 作為上述其他單體，就耐熱性、低介電常數、低介電損耗因數之觀點而言，較佳為包含上述單體（2）。通式（2）之X^B為H或CH₃，較佳為H。就可更加提昇耐熱性之方面而言，基於上述單體（2）之聚合單位相對於全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上。更佳為15莫耳%以上，進而較佳為20莫耳%以上。又，就低介電常數、低介電損耗因數優異之方面而言，上述單體（2）單位相對

於全部聚合單位，較佳為90莫耳%以下。更佳為80莫耳%以下，進而較佳為70莫耳%以下，進而更佳為60莫耳%以下，尤佳為50莫耳%以下。

【0053】 本發明之第1含氟聚合物中，含氟乙烯基單體單位/乙烯酯單體單位之莫耳比較佳為(10~90)/(10~90)，更佳為(20~80)/(20~80)，進而較佳為(30~70)/(30~70)。

上述含氟聚合物中，上述含氟乙烯基單體單位與乙烯酯單體單位之合計含量相對於全部聚合單位，較佳為70莫耳%以上，更佳為80莫耳%以上，進而較佳為90莫耳%以上，進而更佳為95莫耳%以上，尤佳為97莫耳%以上。亦可相對於全部聚合單位為100莫耳%。

上述其他單體單位之含量相對於含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為30莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，進而更佳為5莫耳%以下，尤佳為3莫耳%以下。又，相對於含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為0莫耳%以上，更佳為0.1莫耳%以上，進而較佳為0.5莫耳%以上。

【0054】 本發明之第1含氟聚合物之尤佳態樣包含：10~90莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、10~80莫耳%之式(A)所示之單體單位、0~80莫耳%之除式(A)所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0~10莫耳%之其他單體單位。

更佳態樣包含：20~80莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、10~70莫耳%之式(A)所示之單體單位、0~60莫耳%之除式(A)所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0~10莫耳%之其他單體單位，進而較佳之態樣包含：30~70莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、20~60莫耳%之式(A)所示之單體單位、0~40莫耳%之除式(A)所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0~10莫耳%之其他單體單位，尤佳態樣包含：35~65莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、25~55莫耳%之式(A)所示之單體單位、0~35莫耳%之除式(A)

所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0~5莫耳%之其他單體單位。

【0055】 又，作為本發明之第1含氟聚合物之較佳態樣，包含10~90莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、10~80莫耳%之式(A)所示之單體單位、及1~60莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位。

更佳態樣包含：20~80莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、10~70莫耳%之式(A)所示之單體單位、及5~50莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位，進而較佳之態樣包含：30~70莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、20~60莫耳%之式(A)所示之單體單位、及10~40莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位，尤佳態樣包含：35~65莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、25~55莫耳%之式(A)所示之單體單位、及10~30莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位。

【0056】 本發明之第1含氟聚合物較佳為具有酸性度較高之OH基，具體而言係pKa為25以下之OH基（二甲基亞砒溶劑中之測定值）經芳香族酸或脂肪酸酯化之基（以下亦稱為「活性酯基(A)」）的化合物（以下亦稱為「活性酯化合物(A)」）。本發明之含氟聚合物藉由為上述活性酯化合物(A)，而成為能夠更高效地與環氧樹脂進行反應之化合物。

例如，含氟醇作為酸性度較高之醇而為人所知，且其pKa為25（二甲基亞砒溶劑中之測定值，以下相同）以下。例如已知作為非氟醇之 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 之pKa為32.2，相對於此， $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 之pKa為23.5， $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ 之pKa為17.9。

相對於此，酚性之羥基之pKa與含氟醇大致相同。已知萘酚之pKa為17.2，2,6-二(三級丁基)苯酚之pKa為16.8。

【0057】 又，本發明之第1含氟聚合物較佳為包含基於具有上述活性酯基(A)之單體之聚合單位。

又，本發明之含氟聚合物中，基於具有上述活性酯基(A)之單體之聚合單

位相對於全部聚合單位，較佳為10～70莫耳%，更佳為20～60莫耳%，進而較佳為25～55莫耳%。

【0058】 就為低介電常數及低介電損耗因數之方面而言，本發明之第1含氟聚合物之氟含量較佳為20質量%以上。更佳為25質量%以上，進而較佳為30質量%以上，尤佳為35質量%以上。

上述含氟聚合物之氟含量可藉由使用自動試樣燃燒裝置之元素分析求出。

【0059】 本發明之第1含氟聚合物中，乙烯酯單體單位當量較佳為90～5000 g/eq。更佳為90～1000 g/eq，進而較佳為90～500 g/eq。

上述乙烯酯單體單位當量可根據組成來計算。

【0060】 本發明之第1含氟聚合物之數量平均分子量較佳為1000～50000。若上述含氟聚合物之數量平均分子量為上述範圍，則作為活性酯之反應性提昇，因此可有效率地與環氧樹脂進行反應，可使覆金屬之積層板之樹脂層與金屬箔牢固地接著。作為上述含氟聚合物之數量平均分子量，更佳為1000～30000，更佳為1000～20000，進而較佳為1000～15000。

又，就提高凝膠分率之觀點而言，數量平均分子量較佳為10000以下，更佳為7000以下，進而較佳為5000以下，尤佳為3000以下。

上述含氟聚合物之數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。

【0061】 本發明之第1含氟聚合物之玻璃轉移溫度較佳為30℃以上，更佳為40℃以上，進而較佳為50℃以上，進而更佳為60℃以上，進而更佳為65℃以上，特佳為70℃以上，尤佳為100℃以上。玻璃轉移溫度較高為佳，但就加工性之觀點，較佳為200℃以下。

上述玻璃轉移溫度係依據ASTM E1356-98，使用下述條件之DSC測定裝置，根據第二輪之熱吸收藉由中點法所確定之值。

測定條件

升溫速度：20°C/分鐘

試樣量：10 mg

熱循環：-50°C ~ 150°C、升溫、冷卻、升溫

【0062】 本發明之第1含氟聚合物較佳為含氟乙烯基單體單位（T'）-乙烯酯單體單位（V'）-含氟乙烯基單體單位（T'）之鏈（T'V'T'-之鏈）為45莫耳%以上。藉由使T'V'T'-之鏈為45莫耳%以上，可增大凝膠分率。就可更加提高凝膠分率之方面而言，T'V'T'-之鏈較佳為50莫耳%以上，更佳為55莫耳%以上，進而較佳為60莫耳%以上，進而更佳為65莫耳%以上，特佳為70莫耳%以上，尤佳為75莫耳%以上。

上述T'V'T'-之鏈可根據NMR分析之峰面積算出。例如於含氟乙烯基單體為TFE且乙烯酯單體為苯甲酸乙烯酯之情形時，T'V'T'-排列之鏈在6.1 ppm附近呈現波峰。同樣地，T'V'V'T'-鏈在5.9 ppm附近呈現波峰，T'V'V'V'T'-鏈在5.6 ppm附近呈現波峰。根據該等峰面積，使用下式算出T'V'T'-之鏈之比例。單位設為莫耳%。

$$\begin{aligned} & \left(\text{T'V'T'-之鏈之比例} \right) = \left(\left(\text{T'V'T'-之鏈之峰面積} \right) / \left(\left(\text{T'V'T'-之鏈之峰面積} \right) \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(\text{T'V'V'T'-之鏈之峰面積} \right) + \left(\text{T'V'V'V'T'-之鏈之峰面積} \right) \right) \right) \times 100 \end{aligned}$$

T'V'V'T'-之鏈之比例或T'V'V'V'T'-之鏈之比例亦以相同之方式算出。

上述含氟乙烯基單體單位較佳為基於TFE之聚合單位（TFE單位），乙烯酯單體單位較佳為基於苯甲酸乙烯酯之聚合單位。

【0063】 本發明之第1含氟聚合物可藉由以上述方式設定該含氟聚合物之組成來進行製造。

【0064】 本發明之第1含氟聚合物可藉由溶液聚合法、乳化聚合法、懸浮聚合法、或塊狀聚合法來進行製造，其中，較佳為藉由溶液聚合法所獲得者。

【0065】 本發明之第1含氟聚合物較佳為藉由利用溶液聚合法使提供上述

單位之單體進行聚合來製造，該溶液聚合法使用有機溶劑、聚合起始劑或鏈轉移劑等。聚合溫度通常為0～150℃，較佳為5～95℃。聚合壓力通常為0.1～10 MPaG（1～100 kgf/cm²G）。

【0066】 作為上述有機溶劑，可列舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸三級丁酯等酯類；丙酮、甲基乙基酮、環己酮等酮類；己烷、環己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、礦油精等脂肪族烴類；苯、甲苯、二甲苯、萘、溶劑油等芳香族烴類；甲醇、乙醇、三級丁醇、異丙醇、乙二醇單烷基醚等醇類；四氫呋喃、四氫吡喃、二噁烷等環狀醚類；二甲基亞碲等、或其等之混合物等。

【0067】 作為上述聚合起始劑，例如可使用：過硫酸銨、過硫酸鉀等過硫酸鹽類（亦可進而視需要而併用亞硫酸氫鈉、焦亞硫酸鈉、環烷酸鈷、二甲基苯胺等還原劑）；由氧化劑（例如過氧化銨、過氧化鉀等）與還原劑（例如亞硫酸鈉等）及過渡金屬鹽（例如硫酸鐵等）構成之氧化還原起始劑類；過氧化乙醯、過氧化苯甲醯等過氧化二乙醯類；異丙氧基羰基過氧化物、三級丁氧基羰基過氧化物等二烷氧基羰基過氧化物類；過氧化甲基乙基酮、過氧化環己酮等過氧化酮類；過氧化氫、三級丁基過氧化氫、異丙苯過氧化氫等過氧化氫類；二(三級丁基)過氧化物、二異丙苯基過氧化物等二烷基過氧化物類；過氧化乙酸三級丁酯、過氧化三甲基乙酸三級丁酯等過氧化烷基酯類；2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯、2,2'-偶氮雙[2-(羥基甲基)丙腈]、4,4'-偶氮雙(4-氰基戊烯酸)等偶氮系化合物等。

作為上述鏈轉移劑，例如為醇類，較佳為碳數1～10之醇類，更佳為碳數1～10之一元醇類。具體而言，可使用甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、正丁醇、三級丁醇、2-甲基丙醇、環己醇、甲基環己醇、環戊醇、甲基環戊醇、二甲基環戊

醇。其中，較佳為甲醇、異丙醇、三級丁醇、環己醇、甲基環己醇、環戊醇、甲基環戊醇等，尤佳為甲醇、異丙醇。

【0068】 於製造T'V'T之鏈為45莫耳%以上之含氟聚合物之情形時，可藉由以下方式進行製造：增加含氟乙烯基單體之比例，或減少每單位時間供給至反應器之乙烯酯單體之量，或將單體與溶劑混合而導入至反應器，並同時進行聚合。

【0069】 本發明之第1覆金屬之積層板用組成物包含：本發明之第1含氟聚合物、及溶劑。

本發明之第1覆金屬之積層板用組成物由於含氟聚合物具有上述構成，故與環氧樹脂之相容性優異。又，藉由用於覆金屬之積層板之樹脂層，可使該樹脂層成為低介電常數及低介電損耗因數者。本發明提供一種上述覆金屬之積層板用組成物之用途，該覆金屬之積層板用組成物係用於覆金屬之積層板（覆金屬之積層板之樹脂層）。

【0070】 本發明之第1覆金屬之積層板用組成物包含溶劑。作為上述溶劑，較佳為有機溶劑，作為有機溶劑，並無特別限定，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丙酯、乙酸異丁酯、乙酸賽珞蘇、丙二醇甲醚乙酸酯等酯類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；四氫呋喃、二噁烷等環狀醚類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；丙二醇甲醚等醇類；己烷、庚烷等烴類；其等之混合溶劑等。

【0071】 本發明之第1覆金屬之積層板用組成物亦可進而含有硬化促進劑。作為上述硬化促進劑，可列舉：磷系化合物、三級胺、咪唑化合物、吡啶化合物、有機酸金屬鹽、路易斯酸、胺錯鹽等。較佳為鹼性觸媒，具體而言，更佳為選自由鹼金屬之氫氧化物、吡啶類及咪唑化合物所組成之群中之至少1種。進而較佳為選自由三級胺、咪唑化合物、吡啶化合物、及胺錯鹽所組成之

群中之至少1種，進而更佳為選自由咪唑化合物、及吡啶化合物所組成之群中之至少1種，尤佳為4-二甲基胺基吡啶、2-乙基-4-甲基咪唑。

其等可分別單獨地使用，亦可併用2種以上。

【0072】 本發明之第1覆金屬之積層板用組成物中，相對於固形物成分100質量%，上述含氟聚合物較佳為10質量%以上，更佳為25質量%以上，進而較佳為40質量%以上，又，可為100質量%以下，亦可為80質量%以下。

【0073】 本發明之第1覆金屬之積層板用組成物可為不包含環氧樹脂者。

【0074】 本發明之第1硬化性組成物包含：含氟聚合物、及環氧樹脂，且上述含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯之聚合單位（其中，上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位除外），基於包含-OH基之單體之聚合單位及基於包含-COOH基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

於習知覆金屬之積層板之樹脂層所提出之含氟聚合物與環氧樹脂之相容性不可謂充分。

本發明之第1硬化性組成物藉由包含上述含氟聚合物，而與環氧樹脂之相容性優異。因此，為低介電常數及低介電損耗因數，且分散性、耐濕性、耐熱性、阻燃性、接著性之特性亦優異。

又，藉由包含上述含氟聚合物，可形成低介電常數及低介電損耗因數之樹脂層，因此尤佳地用以形成覆金屬之積層板之樹脂層。

本發明之第1硬化性組成物較佳為覆金屬之積層板用硬化性組成物。本發明提供一種上述硬化性組成物之用途，該硬化性組成物係用於覆金屬之積層板（覆金屬之積層板之樹脂層）。

【0075】 於本發明之第1硬化性組成物中，上述含氟聚合物與本發明之覆金屬之積層板用含氟聚合物及本發明之覆金屬之積層板用組成物中的含氟聚合

物相同。因此，可採用本發明之覆金屬之積層板用含氟聚合物及覆金屬之積層板用組成物中所記載的含氟聚合物之全部較佳態樣。

【0076】 作為上述環氧樹脂，例如可列舉：苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、聯苯型環氧樹脂、三苯酚甲烷型環氧樹脂、三苯酚乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂、苯酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚芳烷基型環氧樹脂等。

更具體而言，可列舉：基於雙酚A等之Epi-Bis型化合物之Epikote 828（殼牌化學公司製造）、烷基改質型之EPICLON800、EPICLON4050、EPICLON1121N（DIC公司製造）、Showdyne（昭和電工公司製造）、Araldite CY-183（Ciba-Geigy公司製造）等環氧丙酯系化合物、酚醛清漆型之Epikote 154（殼牌化學公司製造）、DEN431、DEN438（陶氏化學公司製造）、甲酚酚醛清漆型之ECN1280、ECN1235（Ciba-Geigy公司製造）、胺酯（urethane）改質型EPU-6、EPU-10（地龍化工業公司製造）等。

【0077】 上述環氧樹脂之重量平均分子量較佳為100～1000000。若環氧樹脂之重量平均分子量為此種範圍，則可使樹脂層與金屬箔牢固地接著。作為環氧樹脂之重量平均分子量，更佳為1000～100000。

環氧樹脂之重量平均分子量例如可藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。

【0078】 上述環氧樹脂之環氧當量較佳為50～5000 g/eq。更佳為50～1000 g/eq，進而較佳為50～500 g/eq。

上述環氧當量可依據JIS7236求出。

【0079】 於本發明之第1硬化性組成物中，比（將含氟聚合物之質量與乙烯酯單體單位當量相乘所得之值/將環氧樹脂之質量與環氧當量相乘所得之值）較佳為0.4～2.0。更佳為0.5～1.5，進而較佳為0.7～1.3，進而更佳為0.8～1.2，

尤佳為0.9~1.1。藉由使上述之比為上述範圍，可使含氟聚合物與環氧樹脂高效率地硬化。

【0080】 關於本發明之第1硬化性組成物，就介電常數、介電損耗因數、分散性、耐濕性、耐熱性、阻燃性、接著性之觀點而言，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1質量份以上，更佳為含有50質量份以上，進而較佳為含有80質量份以上。又，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1000質量份以下，更佳為含有500質量份以下，進而較佳為含有300質量份以下，尤佳為含有200質量份以下。

【0081】 關於本發明之第1硬化性組成物，除環氧樹脂以外，亦可含有阻燃劑、無機質填充材、矽烷偶合劑、脫模劑、顏料、乳化劑等。

【0082】 本發明之第1硬化性組成物較佳為進而包含硬化促進劑。作為上述硬化促進劑，可列舉：磷系化合物、三級胺、咪唑化合物、吡啶化合物、有機酸金屬鹽、路易斯酸、胺錯鹽等。較佳為鹼性觸媒，具體而言，更佳為選自由鹼金屬之氫氧化物、吡啶類及咪唑化合物所組成之群中之至少1種。進而較佳為選自由三級胺、咪唑化合物、吡啶化合物、及胺錯鹽所組成之群中之至少1種，進而更佳為選自由咪唑化合物及吡啶化合物組成之群中之至少1種，尤佳為4-二甲基胺基吡啶、2-乙基-4-甲基咪唑。

其等可分別單獨地使用，亦可併用2種以上。

【0083】 本發明之第1硬化性組成物亦可根據要求特性而包含各種添加劑。作為添加劑，可列舉：顏料分散劑、消泡劑、調平劑、UV吸收劑、光穩定劑、增黏劑、密接改良劑、消光劑等。

【0084】 於本發明之第1硬化性組成物包含上述各種添加劑之情形時，本發明之硬化性組成物中，相對於固形物成分100質量%，上述含氟聚合物及環氧樹脂之合計量較佳為5質量%以上，更佳為50質量%以上，進而較佳為70質量%

以上，進而更佳為80質量%以上。

【0085】 本發明之第1硬化性組成物較佳為包含有機溶劑。作為有機溶劑，可列舉：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丙酯、乙酸異丁酯、乙酸賽珞蘇、丙二醇甲醚乙酸酯等酯類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮類；四氫呋喃、二噁烷等環狀醚類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；丙二醇甲醚等醇類；己烷、庚烷等烴類；其等之混合溶劑等。

關於本發明之硬化性組成物，固形物成分濃度較佳為於上述含氟聚合物及環氧樹脂之合計中為10～80質量%。若固形物成分濃度為該範圍，則硬化性組成物之黏度適當，可塗佈而形成均一之塗膜。

【0086】 製備本發明之第1硬化性組成物之方法並無特別限定。例如可列舉：將含氟聚合物之溶液或分散液與環氧樹脂之溶液或分散液混合之方法等。

【0087】 本發明之第1硬化性組成物可用作覆金屬之積層板之樹脂層，除此之外，亦可用於粉體塗料用樹脂、光學用途用樹脂。

【0088】 本發明之第1覆金屬之積層板係具備金屬箔、及設置於該金屬箔上之樹脂層者，且上述樹脂層由本發明之硬化性組成物所形成。藉由使上述本發明之第1硬化性組成物硬化，可形成樹脂層。

本發明之第1覆金屬之積層板係具備金屬箔、及設置於該金屬箔上之樹脂層者，且上述樹脂層包含：含氟聚合物及環氧樹脂，上述含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯之聚合單位（其中，上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位除外），且基於包含-OH基之單體之聚合單位及基於包含-COOH基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

【0089】 本發明之第1覆金屬之積層板具備：金屬箔及樹脂層。上述樹脂層之絕緣性優異，發揮作為覆金屬之積層板之基材之作用。

【0090】 作為金屬箔，可舉例由銅、鋁、鐵、鎳、鉻、鉬、鎢、鋇、鎢、鋅、或其等之合金構成之金屬箔，較佳為銅箔。又，為了提昇接著力，亦可藉由壁板（siding）、鍍鎳、銅-鋅合金鍍覆、或鋁醇化物、鋁螯合物、矽烷偶合劑等來實施化學或機械性表面處理。

【0091】 上述樹脂層中，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1質量份以上，更佳為含有10質量份以上，進而較佳為含有50質量份以上，尤佳為含有80質量份以上。又，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1000質量份以下，更佳為含有500質量份以下，進而較佳為含有300質量份以下，尤佳為含有200質量份以下。若含氟聚合物過多，則有接著性降低之虞，若環氧樹脂過多，則有絕緣性、耐濕性、耐熱性、阻燃性降低之虞。

再者，上述樹脂層係由本發明之第1硬化性組成物所獲得者，由於含氟聚合物與環氧樹脂交聯，故上述比例係源自環氧樹脂之樹脂部分相對於源自上述含氟聚合物之樹脂部分100質量份的比例。

又，本發明之第1覆金屬之積層板只要具備金屬箔及上述樹脂層，則亦可進而包含其他層，金屬箔及上述樹脂層可分別為1種，亦可為2種以上。

【0092】 本發明之第1覆金屬之積層板亦可為進而具備設置於上述樹脂層（以下記載為「第一樹脂層」）上之第二樹脂層者。即，本發明之第1覆金屬之積層板亦可為依序積層金屬箔、第一樹脂層、及第二樹脂層而成者。第一樹脂層除發揮作為基材之作用以外，亦可發揮作為將金屬箔與第二樹脂層接著之接著劑層之作用。

又，於本發明之第1覆金屬之積層板中，亦可在金屬箔之與設置有第一樹脂層之面不同之面（相反側之面）設置第一樹脂層。即，本發明之第1覆金屬之積層板可為依序積層第一樹脂層、金屬箔、第一樹脂層而成者，亦可為依序積層

第一樹脂層、金屬箔、第一樹脂層、第二樹脂層而成者。

【0093】 上述第二樹脂層可使用習知印刷基板所使用之樹脂，上述第二樹脂層較佳為由選自由聚對苯二甲酸乙二酯及聚醯亞胺所組成之群中之至少1種樹脂構成，就耐熱性之觀點而言，更佳為由聚醯亞胺構成。

【0094】 作為第一樹脂層，可使用厚度為1～150 μm 之膜。於經由第一樹脂層將金屬箔與第二接著層進行接著之情形時，關於第一樹脂層，可將乾燥後之厚度設為1～100 μm 。

【0095】 作為上述第二樹脂層，可使用厚度為1～150 μm 之樹脂膜。

【0096】 本發明之第1覆金屬之積層板可藉由包括以下步驟之製造方法所獲得：藉由將金屬箔、與由環氧樹脂及本發明之第1覆金屬之積層板用含氟聚合物構成之膜進行接著而獲得覆金屬之積層板。

作為上述接著之方法，較佳為以下方法：將金屬箔與包含環氧樹脂及上述含氟聚合物之膜重疊後，藉由加熱加壓機於50～300℃進行熱壓接。

上述製造方法亦可進而包括以下步驟：將包含環氧樹脂及上述含氟聚合物之組成物進行成形而獲得由環氧樹脂及上述含氟聚合物構成之膜。作為成形方法，可列舉：熔融擠出成形法、溶劑澆鑄法、噴霧法等方法，並無特別限定。包含環氧樹脂及上述含氟聚合物之組成物可如下述般包含有機溶劑、硬化劑等，亦可包含硬化促進劑、顏料分散劑、消泡劑、調平劑、UV吸收劑、光穩定劑、增黏劑、密接改良劑、消光劑等。

【0097】 本發明之第1覆金屬之積層板亦可藉由包括以下步驟之製造方法而獲得：於金屬箔塗佈包含環氧樹脂及上述含氟聚合物之組成物而形成第一樹脂層。

上述製造方法亦可於形成上述第一樹脂層之步驟後，進而包括以下步驟：使成為第二樹脂層之樹脂膜接著於上述第一樹脂層上，獲得具備金屬箔、與第

一及第二樹脂層之覆金屬之積層板。作為樹脂膜，可列舉：由較佳地用於形成第二樹脂層之樹脂構成之膜。

作為接著上述樹脂膜之方法，較佳為以下方法：藉由加熱加壓機於50～300℃進行熱壓接。

於上述製造方法中，作為將用以形成第一樹脂層之組成物塗佈於金屬箔之方法，可列舉：刷塗、浸漬塗佈、噴霧塗佈、缺角輪塗佈（comma coating）、刮刀塗佈、模嘴塗佈、模唇塗佈、輥塗、簾幕式塗佈等方法。塗佈組成物後，可藉由熱風乾燥爐等於25～200℃乾燥1分鐘～1週而使該組成物硬化。

【0098】 本發明之第1覆金屬之積層板亦可藉由包括以下步驟之製造方法來製造：將本發明之第1硬化性組成物塗佈於成為第二樹脂層之樹脂膜而形成第一樹脂層之步驟；及使藉由該形成步驟所獲得之由第一樹脂層與第二樹脂層構成之積層體的第一樹脂層與金屬箔接著，而獲得具備金屬箔、與第一及第二樹脂層之覆金屬之積層板。作為上述樹脂膜，可列舉：由較佳地用於形成第二樹脂層之樹脂構成之膜。

作為將用以形成第一樹脂層之組成物塗佈於樹脂膜之方法，可列舉：刷塗、浸漬塗佈、噴霧塗佈、缺角輪塗佈、刮刀塗佈、模嘴塗佈、模唇塗佈、輥塗、簾幕式塗佈等方法。塗佈組成物後，可藉由熱風乾燥爐等於25～200℃乾燥1分鐘～1週而使該組成物硬化。

於上述製造方法中，作為使由第一樹脂層與第二樹脂層構成之積層體之第一樹脂層與金屬箔接著之方法，較佳為以下方法：將由第一樹脂層與第二樹脂層構成之積層體及金屬箔以該積層體之第一樹脂層與金屬箔接著之方式重疊後，藉由加熱加壓機於50～300℃進行熱壓接。

【0099】 又，本發明提供一種印刷基板，其具備對本發明之第1覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。本發明之印刷基板可為可撓性基

板，亦可為剛性基板，較佳為可撓性基板。

本發明之第1印刷基板可於上述覆金屬之積層板上具備覆蓋層膜（coverlay film），上述覆蓋層膜亦可經由上述樹脂層與覆金屬之積層板接著。

上述蝕刻之方法並無限定，可採用先前公知之方法。又，圖案電路並無限定，可為任一種圖案電路之印刷基板。

【0100】 本發明之第1印刷基板之用途並無限定。例如本發明之印刷基板由於具有為低介電常數及低介電損耗因數之樹脂層，故亦能夠用於會在如4G（37.5 Mbps）、5G（數G～20 Gbps）般使用高頻帶之用途中使用之印刷基板。

【0101】 本發明之第2含氟聚合物包含：基於TFE之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，且TFE單位-乙烯酯單體單位-TFE單位之鏈為45莫耳%以上，基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。本發明之第2含氟聚合物藉由具有上述構成，與環氧樹脂之相容性優異，進而可增大丙酮浸漬後之凝膠分率。

【0102】 本發明之第2含氟聚合物中，TFE單位（T）-乙烯酯單體單位（V）-TFE單位（T）之鏈（TVT之鏈）為45莫耳%以上。藉由使TVT之鏈為45莫耳%以上，與環氧樹脂之反應性優異。就與環氧樹脂之反應性更加優異之方面而言，本發明之第2含氟聚合物其TVT之鏈較佳為50莫耳%以上，更佳為55莫耳%以上，進而較佳為60莫耳%以上，進而更佳為65莫耳%以上，特佳為70莫耳%以上，尤佳為75莫耳%以上。

上述TVT之鏈可根據NMR分析之峰面積算出。例如於乙烯酯單體為苯甲酸乙烯酯之情形時，TVT排列之鏈在6.1 ppm附近呈現波峰。同樣地，TVVT鏈在5.9 ppm附近呈現波峰，TVVVT鏈在5.6 ppm附近呈現波峰。根據該等峰面積，算出各鏈之比例。即便於使用其他單體之情形時，波峰之位置亦與上述類似，而算出鏈之比例。

上述TVT之鏈為45莫耳%以上之含氟聚合物可藉由以下方式進行製造：增加TFE之比例，或減少乙烯酯單體每單位時間供給至反應器之量，並同時進行聚合。

【0103】 本發明之第2含氟聚合物包含基於TFE之聚合單位（以下亦記載為「TFE單位」）。就低介電常數及低介電損耗因數優異之方面而言，上述TFE單位相對於構成上述含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進而較佳為30莫耳%以上，進而更佳為40莫耳%以上，尤佳為50莫耳%以上，又，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而較佳為60莫耳%以下。

【0104】 本發明之第2含氟聚合物包含基於乙烯酯單體（其中，含氟乙烯基單體除外）之聚合單位（以下記載為「乙烯酯單體單位」）。藉由包含乙烯酯單體單位，可生成活性酯並與環氧樹脂反應。

【0105】 作為上述乙烯酯單體，與本發明之第1含氟聚合物相同。尤佳為式（A）所示之單體，尤佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種，更佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯及乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

【0106】 就與環氧樹脂之相容性、反應性優異之方面而言，上述乙烯酯單體單位相對於本發明之第2含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上。上述乙烯酯單體單位相對於全部聚合單位，進而較佳為30莫耳%以上，進而更佳為40莫耳%以上，又，就耐熱性優異之方面而言，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而較佳為60莫耳%以下。

【0107】 本發明之第2含氟聚合物之一較佳態樣為：相對於上述乙烯酯單體單位之合計100莫耳%，基於上述式（A）所示之單體之聚合單位較佳為10～100莫耳%，基於除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體之聚合單位為0～90莫耳%。基於上述式（A）所示之單體之聚合單位相對於上述乙烯酯單體單位

之合計100莫耳%，更佳為20～90莫耳%，進而較佳為30～80莫耳%，進而更佳為35～75莫耳%，尤佳為40～70莫耳%。基於除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體之聚合單位相對於上述乙烯酯單體單位之合計100莫耳%，更佳為10～80莫耳%，進而較佳為20～70莫耳%，進而更佳為25～65莫耳%，尤佳為30～60莫耳%。

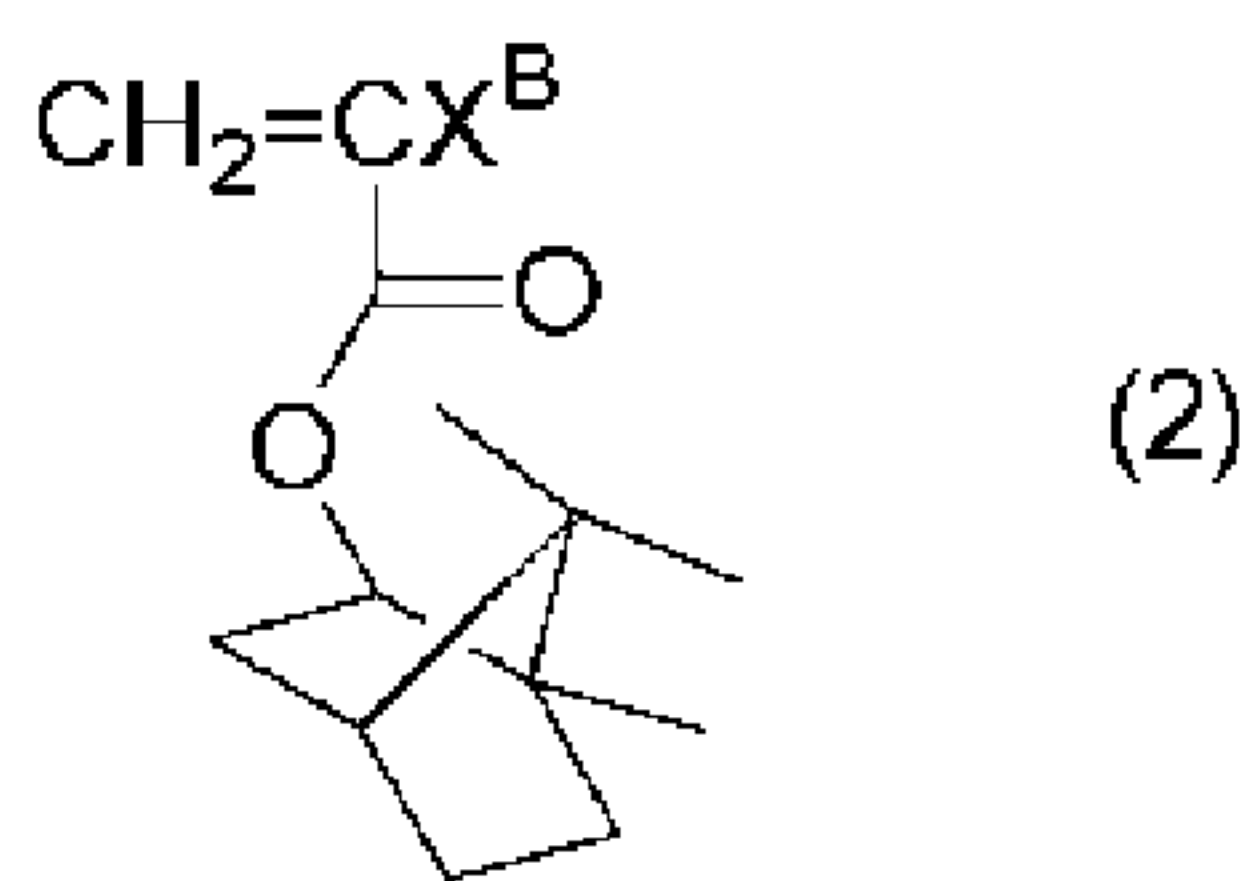
【0108】 就用於覆金屬之積層板之觀點而言，要求耐熱性優異。因此，作為除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體，較佳為可藉由進行交聯而提高玻璃轉移溫度之乙烯酯單體。例如可列舉：肉桂酸乙烯酯、 β -苯乙基丙烯酸乙酯、 β -呋喃基丙烯酸乙酯、對疊氨基肉桂酸乙酯等。

【0109】 上述乙烯酯單體可不包含羥基及羧基。

【0110】 本發明之第2含氟聚合物亦可進而包含基於除TFE及上述乙烯酯單體以外之單體（以下記載為「其他單體」）之聚合單位（以下記載為「其他單體單位」）。

作為上述其他單體，與本發明之第1含氟聚合物相同，可列舉：不包含羥基之烷基乙烯基醚、不包含鹵素原子及羥基之非氟化烯烴、不包含NH基之含胺基之單體、不包含OH基之含水解性矽基之單體、含環氧基之單體、含氧環丁烷基之單體、含雜環之單體、(甲基)丙烯酸酯單體等。作為各單體，可採用本發明之第1含氟聚合物中所例示之全部單體。

作為上述(甲基)丙烯酸酯，就可提高聚合物之玻璃轉移溫度之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸之芳香族酯或脂環式酯，尤佳為下述通式(2)所示之單體(2)：



（式中， X^B 為H或 CH_3 ）或(甲基)丙烯酸苯酯。又，就可作為活性酯而發揮

功能之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸之芳香族酯，較佳為(甲基)丙烯酸苯酯。

本發明中，「(甲基)丙烯酸」意指甲基丙烯酸或丙烯酸。

【0111】 作為上述其他單體，就硬化性之觀點而言，較佳為包含：含環氧基之單體或含氧環丁烷基之單體。作為上述含環氧基之單體，可列舉：烯丙基環氧丙基醚、丙烯酸4-羥基丁酯環氧丙基醚、甲基丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯等。作為上述含氧環丁烷基之單體，可列舉：丙烯酸(3-乙基氧環丁-3-基)甲酯等。含環氧基或氧環丁烷基之單體之含量相對於全部聚合單位，較佳為0.1莫耳%以上，更佳為0.5莫耳%以上，進而較佳為1莫耳%以上。又，較佳為15莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，尤佳為5莫耳%以下。

作為不包含羥基及羧基之上述其他單體，就提昇密接性之觀點而言，較佳為不包含羥基及羧基之含雜環之單體。作為上述含雜環之單體，可列舉：二呋喃或丙烯酸四氫呋喃甲酯、丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯等包含環狀醚基之單體；丙烯酸5-側氧基-4-氧三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-酯等包含內酯基之單體；伊康酸酐、檸康酸酐及5-降莖烯-2,3-二羧酸酐等包含酸酐基之單體；N-乙烯基-2-吡咯啉酮等包含吡咯啉酮基之單體等。含雜環之單體之含量相對於全部聚合單位，較佳為0.1莫耳%以上，更佳為0.5莫耳%以上，進而較佳為1莫耳%以上。又，就耐熱性之觀點而言，較佳為20莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，尤佳為5莫耳%以下。

【0112】 作為上述其他單體，就耐熱性之觀點而言，較佳為包含上述單體(2)。通式(2)之 X^B 為H或 CH_3 ，較佳為H。就可更加提高耐熱性之方面而言，基於上述單體(2)之聚合單位相對於全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上。更佳為15莫耳%以上，進而較佳為20莫耳%以上。又，上述單體(2)單位相對於全部聚合單位，較佳為90莫耳%以下。更佳為80莫耳%以下，進而較佳為70莫耳%以下，進而更佳為60莫耳%以下，尤佳為50莫耳%以下。

【0113】 本發明之第2含氟聚合物中，基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計較佳為0.5莫耳%以下，更佳為0.3莫耳%以下，進而較佳為0.1莫耳%以下，尤佳為0.0莫耳%。藉由使基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計為上述範圍，可提高低介電常數性及介電損耗因數性。

作為上述包含羥基（-OH基）之單體、上述包含羧基之單體，與本發明之第1含氟聚合物相同。

【0114】 本發明之第2含氟聚合物中，TFE單位/乙烯酯單體單位之莫耳比較佳為（10～90）/（10～90），更佳為（20～80）/（20～80），進而較佳為（30～70）/（30～70）。

上述含氟聚合物中，上述TFE單位與乙烯酯單體單位之合計含量相對於全部聚合單位，較佳為70莫耳%以上，更佳為80莫耳%以上，進而較佳為90莫耳%以上，進而更佳為95莫耳%以上，尤佳為97莫耳%以上。相對於全部聚合單位，亦可為100莫耳%。

上述其他單體單位之含量相對於含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為30莫耳%以下，更佳為20莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，進而更佳為5莫耳%以下，尤佳為3莫耳%以下。又，相對於含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為0莫耳%以上，更佳為0.1莫耳%以上，進而較佳為0.5莫耳%以上。

【0115】 本發明之第2含氟聚合物之尤佳態樣包含：10～90莫耳%之TFE單位、10～80莫耳%之式（A）所示之單體單位、0～80莫耳%之除式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0～10莫耳%之其他單體單位。

更佳態樣包含：20～80莫耳%之TFE單位、10～70莫耳%之式（A）所示之

單體單位、0～60莫耳%之除式(A)所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0～10莫耳%之其他單體單位，進而較佳之態樣包含：30～70莫耳%之TFE單位、20～60莫耳%之式(A)所示之單體單位、0～40莫耳%之除式(A)所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0～10莫耳%之其他單體單位，尤佳態樣包含：35～65莫耳%之TFE單位、25～55莫耳%之式(A)所示之單體單位、0～35莫耳%之除式(A)所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0～5莫耳%之其他單體單位。

【0116】 又，作為本發明之第2含氟聚合物之較佳態樣，包含10～90莫耳%之TFE單位、10～80莫耳%之式(A)所示之單體單位、及1～60莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位。

更佳態樣包含：20～80莫耳%之TFE單位、10～70莫耳%之式(A)所示之單體單位、及3～50莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位，進而較佳之態樣包含：30～70莫耳%之TFE單位、20～60莫耳%之式(A)所示之單體單位、及5～40莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位，尤佳態樣包含：35～65莫耳%之TFE單位、25～55莫耳%之式(A)所示之單體單位、及10～30莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位。

【0117】 本發明之第2含氟聚合物較佳為具有酸性度較高之OH基，具體而言係pKa為25以下之OH基（二甲基亞砷溶劑中之測定值）經芳香族酸或脂肪酸酯化之基（以下亦稱為「活性酯基(A)」）之化合物（以下亦稱為「活性酯化合物(A)」）。本發明之第2含氟聚合物藉由為上述活性酯化合物(A)而成為能夠更有效率地與環氧樹脂反應之化合物。

又，本發明之第2含氟聚合物較佳為包含基於具有上述活性酯基(A)之單體之聚合單位。

又，本發明之第2含氟聚合物中，基於具有上述活性酯基(A)之單體之聚合單位相對於全部聚合單位，較佳為10～70莫耳%，更佳為20～60莫耳%，進而

較佳為25～55莫耳%。

【0118】 關於本發明之第2含氟聚合物之氟含量，就為低介電常數及低介電損耗因數之方面而言，較佳為20質量%以上。更佳為25質量%以上，進而較佳為30質量%以上，尤佳為35質量%以上。上述含氟聚合物之氟含量可藉由使用自動試樣燃燒裝置之元素分析求出。

【0119】 本發明之第2含氟聚合物中，乙烯酯單體單位當量較佳為90～5000 g/eq。更佳為90～1000 g/eq，進而較佳為90～700 g/eq。上述乙烯酯單體單位當量可根據組成來計算。

【0120】 本發明之第2含氟聚合物之數量平均分子量較佳為1000～50000。若上述含氟聚合物之數量平均分子量為此種範圍，則作為活性酯之反應性提昇，因此可與環氧樹脂有效率地反應，而可使覆金屬之積層板之樹脂層與金屬箔牢固地接著。作為上述含氟聚合物之數量平均分子量，更佳為1000～30000，更佳為1000～20000，更佳為1000～15000。

數量平均分子量更佳為1000～10000，更佳為1000～7000，進而較佳為1000～5000，尤佳為1000～3000。

上述含氟聚合物之數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。

【0121】 本發明之第2含氟聚合物之玻璃轉移溫度較佳為0℃以上，更佳為40℃以上，進而較佳為50℃以上，進而更佳為60℃以上，進而更佳為65℃以上，特佳為70℃以上，尤佳為100℃以上。玻璃轉移溫度較高為佳，就加工性之觀點而言，較佳為200℃以下。

【0122】 本發明之第2含氟聚合物可使用關於本發明之第1含氟聚合物所記載之方法來製造。

【0123】 本發明之第2覆金屬之積層板用組成物包含：本發明之第2含氟聚

合物、及溶劑。本發明之第2覆金屬之積層板用組成物由於含氟聚合物具有上述構成，故與環氧樹脂之相容性優異。又，藉由用於覆金屬之積層板之樹脂層，可使該樹脂層為低介電常數及低介電損耗因數。本發明提供一種上述覆金屬之積層板用組成物之用途，該覆金屬之積層板用組成物係用於覆金屬之積層板（覆金屬之積層板之樹脂層）。

【0124】 本發明之第2覆金屬之積層板用組成物包含溶劑。作為上述溶劑，與本發明之第1覆金屬之積層板用組成物相同。

本發明之第2覆金屬之積層板用組成物亦可進而包含硬化促進劑。作為上述硬化促進劑，與本發明之第1覆金屬之積層板用組成物相同。其等可分別單獨地使用，亦可併用2種以上。

本發明之第2覆金屬之積層板用組成物中，相對於固形物成分100質量%，上述含氟聚合物較佳為10質量%以上，更佳為25質量%以上，進而較佳為40質量%以上，又，可為100質量%以下，亦可為80質量%以下。

本發明之第2覆金屬之積層板用組成物可不包含環氧樹脂。

【0125】 本發明之第2硬化性組成物包含：本發明之第2含氟聚合物、及環氧樹脂。於習知覆金屬之積層板之樹脂層所提出之含氟聚合物與環氧樹脂之相容性不可謂充分。

本發明之第2硬化性組成物藉由包含本發明之第2含氟聚合物而與環氧樹脂之相容性優異。因此，為低介電常數及低介電損耗因數，且分散性、耐濕性、耐熱性、阻燃性、接著性之特性亦優異。

又，藉由包含本發明之第2含氟聚合物，可形成低介電常數及低介電損耗因數之樹脂層，因此尤佳地用以形成覆金屬之積層板之樹脂層。

本發明之第2硬化性組成物較佳為覆金屬之積層板用硬化性組成物。本發明提供一種上述硬化性組成物之用途，該上述硬化性組成物係用於覆金屬之積層

板（覆金屬之積層板之樹脂層）。

【0126】 於本發明之第2硬化性組成物中，上述環氧樹脂與本發明之第1硬化性組成物相同，可採用第1硬化性組成物中所記載之全部態樣。

【0127】 於本發明之第2硬化性組成物中，比（將含氟聚合物之質量與乙烯酯單體單位當量相乘所得之值/將環氧樹脂之質量與環氧當量相乘所得之值）較佳為0.4～2.0。更佳為0.5～1.5，進而較佳為0.7～1.3，進而更佳為0.8～1.2，尤佳為0.9～1.1。藉由使上述比為上述範圍，可高效率地使含氟聚合物與環氧樹脂硬化。

【0128】 就介電常數、介電損耗因數、分散性、耐濕性、耐熱性、阻燃性、接著性之觀點而言，本發明之第2硬化性組成物相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1質量份以上，更佳為含有50質量份以上，進而較佳為含有80質量份以上。又，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1000質量份以下，更佳為含有500質量份以下，進而較佳為含有300質量份以下，尤佳為含有200質量份以下。

【0129】 本發明之第2硬化性組成物亦可除環氧樹脂以外，亦包含阻燃劑、無機質填充材、矽烷偶合劑、脫模劑、顏料、乳化劑等。

【0130】 本發明之第2硬化性組成物較佳為進而包含硬化促進劑。作為上述硬化促進劑，與本發明之第1硬化性組成物相同。其等可分別單獨地使用，亦可併用2種以上。

【0131】 本發明之第2硬化性組成物亦可視要求特性而包含各種添加劑。作為添加劑，可列舉：顏料分散劑、消泡劑、調平劑、UV吸收劑、光穩定劑、增黏劑、密接改良劑、消光劑等。

【0132】 於本發明之第2硬化性組成物包含上述各種添加劑之情形時，本發明之第2硬化性組成物中，相對於固形物成分100質量%，本發明之第2含氟聚

合物及環氧樹脂之合計量較佳為5質量%以上，更佳為50質量%以上，進而較佳為70質量%以上，進而更佳為80質量%以上。

【0133】 本發明之第2硬化性組成物較佳為包含有機溶劑。作為有機溶劑，與本發明之第1硬化性組成物相同。關於本發明之第2硬化性組成物，固形物成分濃度以本發明之第2含氟聚合物及環氧樹脂之合計較佳為10～80質量%。若固形物成分濃度為該範圍，則硬化性組成物之黏度適當，可塗裝而形成均一之塗膜。

【0134】 製備本發明之第2硬化性組成物之方法並無特別限定。例如可列舉：將含氟聚合物之溶液或分散液與環氧樹脂之溶液或分散液混合之方法等。

【0135】 本發明之第2硬化性組成物除可用作覆金屬之積層板之樹脂層以外，亦可用於粉體塗料用樹脂、光學用途用樹脂。

【0136】 本發明之第2覆金屬之積層板具備：金屬箔、及設置於該金屬箔上之樹脂層，且上述樹脂層由本發明之第2硬化性組成物所形成。可藉由使上述本發明之第2硬化性組成物硬化而形成樹脂層。

本發明之第2覆金屬之積層板具備：金屬箔、及設置於該金屬箔上之樹脂層，且上述樹脂層包含：含氟聚合物及環氧樹脂，上述含氟聚合物包含基於TFE之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，TFE單位-乙烯酯單體單位-TFE單位之鏈為45莫耳%以上，基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

【0137】 本發明之第2覆金屬之積層板具備：金屬箔及樹脂層。上述樹脂層之絕緣性優異，發揮作為覆金屬之積層板之基材之作用。

【0138】 作為金屬箔，與本發明之第1覆金屬之積層板相同。

【0139】 上述樹脂層相對於本發明之第2含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1質量份以上，更佳為含有10質量份以上，進而較佳為含有50質

量份以上，尤佳為含有80質量份以上。又，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1000質量份以下，更佳為含有500質量份以下，進而較佳為含有300質量份以下，尤佳為含有200質量份以下。若含氟聚合物過多，則有接著性降低之虞，若環氧樹脂過多，則有絕緣性、耐濕性、耐熱性、阻燃性降低之虞。再者，上述樹脂層係由本發明之第2硬化性組成物所獲得者，且由於含氟聚合物與環氧樹脂交聯，故上述比例係源自環氧樹脂之樹脂部分相對於源自上述含氟聚合物之樹脂部分100質量份之比例。

又，本發明之第2覆金屬之積層板只要具備金屬箔及上述樹脂層，則亦可進而包含其他層，金屬箔及上述樹脂層可分別為1種，亦可為2種以上。

【0140】 本發明之第2覆金屬之積層板亦可進而具備設置於上述樹脂層（以下記載為「第一樹脂層」）上之第二樹脂層。即，本發明之第2覆金屬之積層板亦可為依序積層金屬箔、第一樹脂層、及第二樹脂層而成者。第一樹脂層除發揮作為基材之作用以外，亦可發揮作為將金屬箔與第二樹脂層接著之接著劑層之作用。

又，本發明之第2覆金屬之積層板中，亦可於金屬箔之與設置有第一樹脂層之面不同之面（相反側之面）設置第一樹脂層。即，本發明之第2覆金屬之積層板可為依序積層第一樹脂層、金屬箔、第一樹脂層而成者，亦可為依序積層第一樹脂層、金屬箔、第一樹脂層、第二樹脂層而成者。

【0141】 上述第二樹脂層中，可使用習知印刷基板中所使用之樹脂，上述第二樹脂層較佳為由選自由聚對苯二甲酸乙二酯及聚醯亞胺所組成之群中之至少1種樹脂構成，就耐熱性之觀點而言，更佳為由聚醯亞胺構成。

【0142】 作為第一樹脂層，可使用厚度為1～150 μm 之膜。於經由第一樹脂層而將金屬箔與第二接著層接著之情形時，第一樹脂層可將乾燥後之厚度設為1～100 μm 。

【0143】 作為上述第二樹脂層，可使用厚度為 $1\sim 150\ \mu\text{m}$ 之樹脂膜。

【0144】 本發明之第2覆金屬之積層板除使用本發明之第2含氟聚合物作為含氟聚合物以外，可藉由與本發明之第1覆金屬之積層板相同之方法來製造。

【0145】 又，本發明提供一種印刷基板（本發明之第2印刷基板），其具備對本發明之第2覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。本發明之第2印刷基板可為可撓性基板，亦可為剛性基板，較佳為可撓性基板。

本發明之第2印刷基板亦可於上述覆金屬之積層板上具備覆蓋層膜，上述覆蓋層膜亦可經由上述樹脂層與覆金屬之積層板接著。

上述蝕刻之方法並無限定，可採用先前公知之方法。又，圖案電路並無限定，可為任一種圖案電路之印刷基板。

【0146】 本發明之第2印刷基板之用途並無限定。例如，本發明之第2印刷基板由於具有為低介電常數及低介電損耗因數之樹脂層，故亦能夠用於會在如4G（37.5 Mbps）、5G（數G $\sim$ 20 Gbps）般使用高頻帶之用途中使用之印刷基板。

【0147】 本發明之第3含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，且上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位及基於乙烯酯單體之聚合單位的合計含量相對於全部聚合單位為70 $\sim$ 100莫耳%，上述含氟乙烯基單體包含選自由四氟乙烯、六氟丙烯及氯三氟乙烯所組成之群中之至少1種，於上述含氟乙烯基單體包含四氟乙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值為2%以下，於上述含氟乙烯基單體包含六氟丙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值為2%以下，於上述含氟乙烯基單體包含氯三氟乙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值及 $-\text{CFCIH}$ 末端的 CFCIH 之積分值的合計相對於 CF_2 整體之積分值及 CFCI 整體之積分值的合計為2%以下。本發明之第3含氟聚合物藉由具有上述構成，可減小介電損耗因數。

【0148】 本發明之第3含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位（以下記載為「含氟乙烯基單體單位」）。

【0149】 上述含氟乙烯基單體包含選自由四氟乙烯[TFE]、六氟丙烯[HFP]及氯三氟乙烯[CTFE]所組成之群中之至少1種。就不包含氯之方面而言，較佳為選自由TFE及HFP所組成之群中之至少1種，就共聚性優異之方面而言，尤佳為TFE。

【0150】 就低介電常數及低介電損耗因數優異之方面而言，上述含氟乙烯基單體單位相對於構成本發明之第3含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進而較佳為30莫耳%以上，進而更佳為40莫耳%以上，尤佳為50莫耳%以上。又，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而較佳為60莫耳%以下。

【0151】 於上述含氟乙烯基單體包含TFE之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值為2%以下。如上所述，藉由減少 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端之比例，可降低介電損耗因數。就低介電損耗因數更優異之方面而言， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值，較佳為1%以下，更佳為0.5%以下。

【0152】 於上述含氟乙烯基單體包含HFP之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值為2%以下。如上所述，藉由減少 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端之比例，可降低介電損耗因數。就低介電損耗因數更優異之方面而言， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值，較佳為1%以下，更佳為0.5%以下。

【0153】 於上述含氟乙烯基單體包含CTFE之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值及 $-\text{CFCIH}$ 末端的 CFCIH 之積分值的合計相對於 CF_2 整體之積分值及 CFCI 整體之積分值的合計為2%以下。如上所述，藉由減少 $-\text{CF}_2\text{H}$

末端及-CFCIH末端之比例，可降低介電損耗因數。就低介電損耗因數更優異之方面而言， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值及-CFCIH末端的CFCIH之積分值的合計相對於 CF_2 整體之積分值及CFCI整體之積分值的合計，較佳為1%以下，更佳為0.5%以下。

【0154】 再者， ^{19}F -NMR之測定方法或積分值之算出方法並無特別限定，能夠藉由通常之方法來實施。

【0155】 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端、 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端、-CFCIH末端之比例例如可藉由以下方法減少。

（方法1）使用氟系溶劑進行聚合。

（方法2）避免使用鏈轉移性較高之單體。

（方法3）調整聚合物組成。

（方法4）使聚合物進行高分子量化。

【0156】 關於上述方法1，作為氟系溶劑，只要為具有氟之溶劑，則無特別限定，可列舉：氟化烷烴、氟化芳香族化合物、氫氟醚、氟化烷基胺、氟醇等。

作為氟化烷烴，較佳為碳數4～8之化合物。作為市售品，例如可列舉： $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{H}$ （旭硝子公司製造、Asahiklin（註冊商標）AC-2000）、 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_5$ （旭硝子公司製造、Asahiklin（註冊商標）AC-6000）、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCHFCF}_3$ （Chemours公司製造、Vertrel（註冊商標）XF）等。

作為氟化芳香族化合物，例如可列舉：六氟苯、三氟甲基苯、全氟甲苯、雙（三氟甲基）苯等。

作為氫氟醚，較佳為碳數4～12之化合物。作為市售品，例如可列舉： $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ （旭硝子公司製造、Asahiklin（註冊商標）AE-3000）、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$ （3M公司製造、NOVEC（註冊商標）7100）、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$ （3M公司製造、NOVEC

(註冊商標) 7200)、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$ (3M公司製造、NOVEC (註冊商標) 7300) 等。

作為氟化烷基胺，例如可列舉：全氟三丙基胺、全氟三丁基胺等。

作為氟醇，例如可列舉：2,2,3,3-四氟丙醇、2,2,2-三氟乙醇、六氟異丙醇等。其中，較佳為選自由氟化烷烴、氫氟醚及氟醇所組成之群中之至少1種，更佳為氫氟醚。

【0157】 關於上述方法2，作為鏈轉移性較高之單體，可列舉：乙烯基醚類或烯丙基醚類等，更詳細而言，可列舉：烷基乙烯基醚、羥基烷基乙烯基醚、烷基烯丙基醚、羥基烷基烯丙基醚；或含有其他官能基之乙烯基醚類、烯丙基醚類等。

作為乙烯基醚，例如可列舉：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、異丁基乙烯基醚、三級丁基乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚、硬脂基乙烯基醚、氯甲基乙烯基醚、2-氯乙基乙烯基醚、氯丙基乙烯基醚、環己基乙烯基醚、乙二醇單乙烯基醚、二乙二醇單乙烯基醚等。

作為烯丙基醚，例如可列舉：烯丙基乙醚、二烯丙基醚、1,3-二烯丙氧基-2-丙醇等。

作為羥基烷基乙烯基醚，可列舉：2-羥基乙基乙烯基醚、3-羥基丙基乙烯基醚、2-羥基丙基乙烯基醚、2-羥基-2-甲基丙基乙烯基醚、4-羥基丁基乙烯基醚、4-羥基-2-甲基丁基乙烯基醚、5-羥基戊基乙烯基醚、6-羥基己基乙烯基醚等。

作為羥基烷基烯丙基醚，可列舉：2-羥基乙基烯丙基醚、4-羥基丁基烯丙基醚、甘油單烯丙基醚等。作為含有其他官能基之烯丙基醚類，可列舉：具有環氧基之烯丙基環氧丙基醚[AGE]等。

基於鏈轉移性較高之單體之聚合單位相對於構成本發明之第3含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為10莫耳%以下，更佳為5莫耳%以下，進而較佳為1莫耳

%以下，亦可為0莫耳%。

【0158】 關於上述方法3，作為調整聚合物組成之一例，可列舉：減少含氟乙烯基單體單位。就此種觀點而言，含氟乙烯基單體單位相對於構成本發明之第3含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為60莫耳%以下，更佳為50莫耳%以下，進而較佳為40莫耳%以下，尤佳為30莫耳%以下。

【0159】 作為調整聚合物組成之其他例，可列舉：於適度存在殘存單體之條件下進行聚合。作為適度存在殘存單體之條件，例如可列舉：縮短熟成步驟（熟成反應）之時間，該熟成步驟係於添加單體後，於特定之溫度下進行聚合反應。熟成步驟之時間較佳為60分鐘以下，更佳為30分鐘以下，進而較佳為15分鐘以下，尤佳為0分鐘，即不實施熟成反應。

【0160】 關於上述方法4，關於本發明之第3含氟聚合物之數量平均分子量，就減少- CF_2H 末端、- $\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端、- CFCIH 末端之比例之觀點而言，較佳為1000以上，更佳為5000以上，進而較佳為7000以上，進而更佳為9000以上，尤佳為10000以上。又，就作為活性酯之反應性等觀點而言，較佳為600000以下，更佳為100000以下，進而較佳為40000以下，尤佳為30000以下。

上述含氟聚合物之數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。

【0161】 本發明之第3含氟聚合物包含基於乙烯酯單體（其中，含氟乙烯基單體除外）之聚合單位（以下記載為「乙烯酯單體單位」）。藉由包含乙烯酯單體單位，可生成活性酯並與環氧樹脂反應。

【0162】 作為上述乙烯酯單體，與本發明之第1含氟聚合物相同。尤佳為式（A）所示之單體，尤佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種，更佳為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯及乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

【0163】 就與環氧樹脂之相容性、反應性優異之方面而言，上述乙烯酯單體單位相對於本發明之第3含氟聚合物之全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進而較佳為30莫耳%以上，進而更佳為40莫耳%以上，尤佳為50莫耳%以上。又，就耐熱性優異之方面而言，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而較佳為60莫耳%以下。

【0164】 本發明之第3含氟聚合物之一較佳態樣為：相對於上述乙烯酯單體單位之合計100莫耳%，基於上述式（A）所示之單體之聚合單位較佳為10～100莫耳%，基於除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體之聚合單位為0～90莫耳%。基於上述式（A）所示之單體之聚合單位相對於上述乙烯酯單體單位之合計100莫耳%，更佳為20～90莫耳%，進而較佳為30～80莫耳%，進而更佳為35～75莫耳%，尤佳為40～70莫耳%。基於除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體之聚合單位相對於上述乙烯酯單體單位之合計100莫耳%，更佳為10～80莫耳%，進而較佳為20～70莫耳%，進而更佳為25～65莫耳%，尤佳為30～60莫耳%。

【0165】 就用於覆金屬之積層板之觀點而言，要求耐熱性優異。因此，作為除上述式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體，較佳為可藉由進行交聯而提高玻璃轉移溫度之乙烯酯單體。例如可列舉：肉桂酸乙烯酯、 β -苯乙基丙烯酸乙酯、 β -呋喃基丙烯酸乙酯、對疊氮基肉桂酸乙酯等。

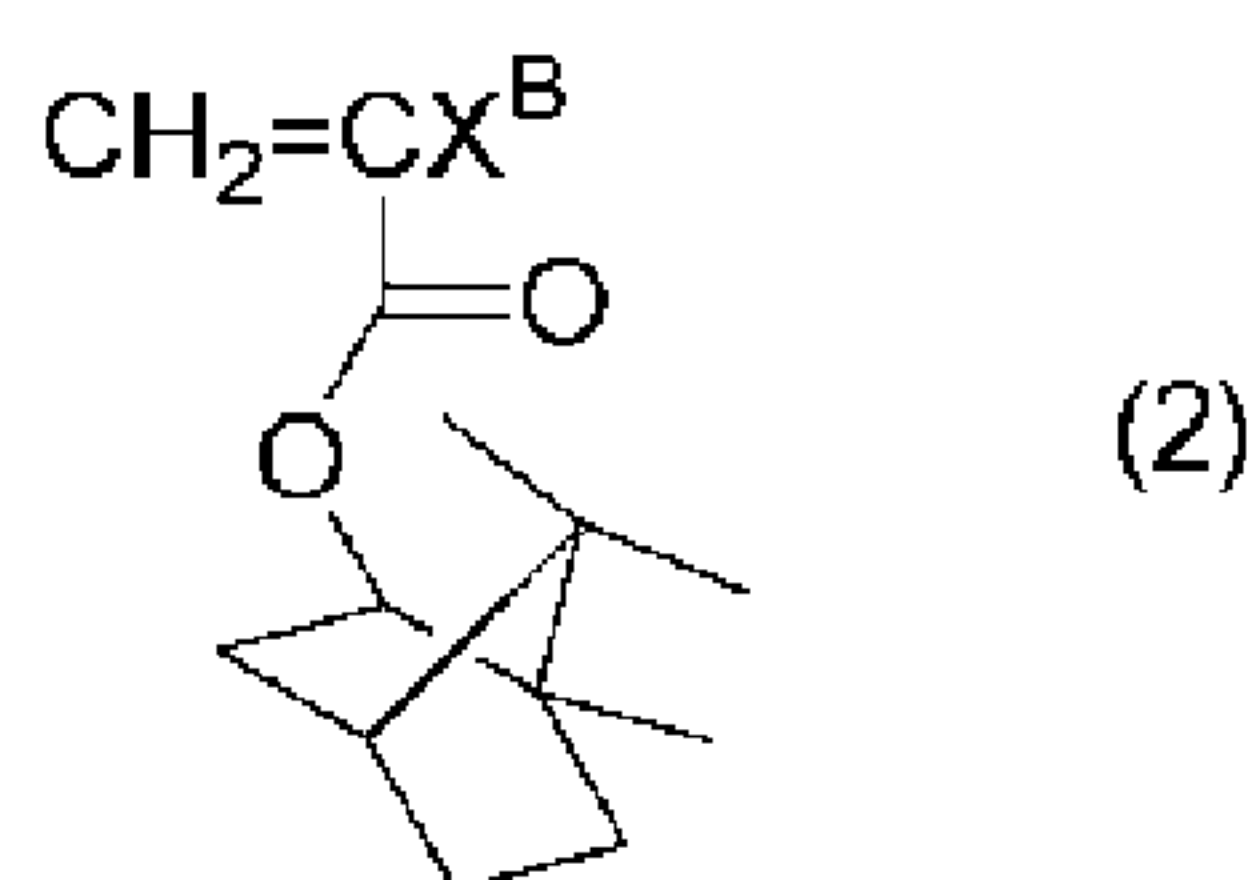
【0166】 上述乙烯酯單體可不包含羥基及羧基。

【0167】 本發明之第3含氟聚合物亦可進而包含基於除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體（以下記載為「其他單體」）之聚合單位（以下記載為「其他單體單位」）。

作為上述其他單體，與本發明之第1含氟聚合物相同，可列舉：不包含羥基之烷基乙烯基醚、不包含鹵素原子及羥基之非氟化烯烴、不包含NH基之含胺基

之單體、不包含OH基之含水解性矽基之單體、含環氧基之單體、含氧環丁烷基之單體、含雜環之單體、(甲基)丙烯酸酯單體等。作為各單體，可採用本發明之第1含氟聚合物中所例示之全部單體。

作為上述(甲基)丙烯酸酯，就可提高聚合物之玻璃轉移溫度之方面而言，較佳為脂環式酯，尤佳為下述通式(2)所示之單體(2)：



(式中， X^B 為H或 CH_3)或(甲基)丙烯酸苯酯。又，就可作為活性酯而發揮功能之方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸之芳香族酯，較佳為(甲基)丙烯酸苯酯。

本發明中，「(甲基)丙烯酸」意指甲基丙烯酸或丙烯酸。

【0168】 作為上述其他單體，就硬化性之觀點而言，較佳為包含：含環氧基之單體或含氧環丁烷基之單體。作為上述含環氧基之單體，可列舉：烯丙基環氧丙基醚、丙烯酸4-羥基丁酯環氧丙基醚、甲基丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯等。作為上述含氧環丁烷基之單體，可列舉：丙烯酸(3-乙基氧環丁-3-基)甲酯等。含環氧基或氧環丁烷基之單體之含量相對於全部聚合單位，較佳為0.1莫耳%以上，更佳為0.5莫耳%以上，進而較佳為1莫耳%以上。又，較佳為15莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，尤佳為5莫耳%以下。

作為不包含羥基及羧基之上述其他單體，就提高密接性之觀點而言，較佳為不包含羥基及羧基之含雜環之單體。作為上述含雜環之單體，可列舉：二呋喃或丙烯酸四氫呋喃甲酯、丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊環-4-基)甲酯等包含環狀醚基之單體；丙烯酸5-側氧基-4-氧三環[4.2.1.0^{3,7}]壬-2-酯等包含內酯基之單體；伊康酸酐、檸康酸酐及5-降莖烯-2,3-二羧酸酐等包含酸酐基之單體；N-乙烯基-2-吡咯啉酮等包含吡咯啉酮基之單體等。含雜環之單體之含量相對於全部聚

合單位，較佳為0.1莫耳%以上，更佳為0.5莫耳%以上，進而較佳為1莫耳%以上。又，就耐熱性之觀點而言，較佳為20莫耳%以下，進而較佳為10莫耳%以下，尤佳為5莫耳%以下。

【0169】 作為上述其他單體，就耐熱性之觀點而言，較佳為包含上述單體（2）。通式（2）之 X^B 為H或 CH_3 ，較佳為H。就可更加提高耐熱性之方面而言，基於上述單體（2）之聚合單位相對於全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上。更佳為15莫耳%以上，進而較佳為20莫耳%以上。又，上述單體（2）單位相對於全部聚合單位，較佳為90莫耳%以下。更佳為80莫耳%以下，進而較佳為70莫耳%以下，進而更佳為60莫耳%以下，尤佳為50莫耳%以下。

【0170】 本發明之第3含氟聚合物中，基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計較佳為0.5莫耳%以下，更佳為0.3莫耳%以下，進而較佳為0.1莫耳%以下，尤佳為0.0莫耳%。藉由使基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位及基於包含羧基（-COOH基）之單體之聚合單位的合計為上述範圍，可提昇低介電常數性及低介電損耗因數性。

作為上述包含羥基（-OH基）之單體、上述包含羧基之單體，與本發明之第1含氟聚合物相同。

【0171】 本發明之第3含氟聚合物中，含氟乙烯基單體單位/乙烯酯單體單位之莫耳比較佳為（10～90）/（10～90），更佳為（20～80）/（20～80），進而較佳為（30～70）/（30～70）。

【0172】 本發明之第3含氟聚合物中，含氟乙烯基單體單位及乙烯酯單體單位之合計含量相對於含氟聚合物之全部聚合單位為70～100莫耳%。就低介電常數及低介電損耗因數優異之方面而言，較佳為80～100莫耳%，更佳為90～100

莫耳%，進而較佳為95～100莫耳%，尤佳為97～100莫耳%。

【0173】 本發明之第3含氟聚合物中，藉由減少基於包含羥基（-OH基）之單體之聚合單位，可更加降低介電損耗因數。就此種觀點而言，本發明之第3含氟聚合物中，基於包含羥基之單體之聚合單位相對於全部聚合單位，較佳為10莫耳%以下，更佳為5莫耳%以下，進而較佳為1莫耳%以下，尤佳為0莫耳%，即不具有基於包含羥基之單體之聚合單位。

再者，作為包含羥基之單體，可列舉：關於本發明之第1含氟聚合物之說明中所例示者。

【0174】 本發明之第3含氟聚合物之較佳態樣包含：10～90莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、10～80莫耳%之式（A）所示之單體單位、0～80莫耳%之除式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0～10莫耳%之其他單體單位。

更佳態樣包含：20～80莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、10～70莫耳%之式（A）所示之單體單位、0～60莫耳%之除式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0～10莫耳%之其他單體單位，進而較佳之態樣包含：30～70莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、20～60莫耳%之式（A）所示之單體單位、0～40莫耳%之除式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0～10莫耳%之其他單體單位，尤佳態樣包含：35～65莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、25～55莫耳%之式（A）所示之單體單位、0～35莫耳%之除式（A）所示之單體以外之乙烯酯單體單位、及0～5莫耳%之其他單體單位。

【0175】 又，作為本發明之第3含氟聚合物之較佳態樣，包含：10～90莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、10～80莫耳%之式（A）所示之單體單位、及1～60莫耳%之通式（2）所示之單體（2）單位。

更佳態樣包含：20～80莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、10～70

莫耳%之式(A)所示之單體單位、及5~50莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位，進而較佳之態樣包含：30~70莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、20~60莫耳%之式(A)所示之單體單位、及10~40莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位，尤佳態樣包含：35~65莫耳%之TFE單位、HFP單位或CTFE單位、25~55莫耳%之式(A)所示之單體單位、及10~30莫耳%之通式(2)所示之單體(2)單位。

【0176】 本發明之第3含氟聚合物較佳為具有酸性度較高之OH基，具體而言係pKa為25以下之OH基（二甲基亞砷溶劑中之測定值）經芳香族酸或脂肪酸酯化之基（以下亦稱為「活性酯基(A)」）之化合物（以下亦稱為「活性酯化合物(A)」）。本發明之第3含氟聚合物藉由為上述活性酯化合物(A)而成為能夠更高效率地與環氧樹脂反應之化合物。

又，本發明之第3含氟聚合物較佳為包含基於具有上述活性酯基(A)之單體之聚合單位。

又，本發明之第3含氟聚合物中，基於具有上述活性酯基(A)之單體之聚合單位相對於全部聚合單位，較佳為10~70莫耳%，更佳為20~60莫耳%，進而較佳為25~55莫耳%。

【0177】 就為低介電常數及低介電損耗因數之方面而言，本發明之第3含氟聚合物之氟含量較佳為20質量%以上。更佳為25質量%以上，進而較佳為30質量%以上，尤佳為35質量%以上。上述含氟聚合物之氟含量可藉由使用自動試樣燃燒裝置之元素分析而求出。

【0178】 本發明之第3含氟聚合物中，乙烯酯單體單位當量較佳為90~5000 g/eq。更佳為90~1000 g/eq，進而較佳為90~700 g/eq。上述乙烯酯單體單位當量可根據組成來計算。

【0179】 本發明之第3含氟聚合物之玻璃轉移溫度較佳為0℃以上，更佳為

40℃以上，進而較佳為50℃以上，進而更佳為60℃以上，進而更佳為65℃以上，特佳為70℃以上，尤佳為100℃以上。玻璃轉移溫度較高為佳，就加工性之觀點而言，較佳為200℃以下。

【0180】 本發明之第3含氟聚合物於12 GHz之介電常數較佳為3.0以下，更佳為2.8以下，進而較佳為2.6以下。介電常數越小越佳，但考慮到與其他物性之平衡性，可為0.5以上，可為1以上，亦可為2以上。

【0181】 本發明之第3含氟聚合物於12 GHz之介電損耗因數較佳為0.013以下，更佳為0.012以下，進而較佳為0.010以下，進而更佳為0.008以下，尤佳為0.005以下。介電損耗因數越小越佳，若考慮到與其他物性之平衡性，可為0.0001以上，可為0.001以上，可為0.002以上，亦可為0.004以上。

【0182】 本發明之第3含氟聚合物可使用與本發明之第1含氟聚合物相同之方法來製造。就降低介電損耗因數之觀點而言，較佳為在考慮到上述方法1～4之條件下進行製造。

【0183】 本發明之第3覆金屬之積層板用組成物包含：本發明之第3含氟聚合物、及溶劑。

本發明之第3覆金屬之積層板用組成物由於含氟聚合物具有上述構成，故與環氧樹脂之相容性優異。又，藉由用於覆金屬之積層板之樹脂層，可使該樹脂層為低介電常數及低介電損耗因數。本發明提供一種上述覆金屬之積層板用組成物之用途，該覆金屬之積層板用組成物係用於覆金屬之積層板（覆金屬之積層板之樹脂層）。

【0184】 本發明之第3覆金屬之積層板用組成物包含溶劑。作為上述溶劑，與本發明之第1覆金屬之積層板用組成物相同。

本發明之第3覆金屬之積層板用組成物亦可進而包含硬化促進劑。作為上述硬化促進劑，與本發明之第1覆金屬之積層板用組成物相同。其等可分別單獨地

使用，亦可併用2種以上。

本發明之第3覆金屬之積層板用組成物相對於固形物成分100質量%，上述含氟聚合物較佳為10質量%以上，更佳為25質量%以上，進而較佳為40質量%以上，又，可為100質量%以下，亦可為80質量%以下。

本發明之第3覆金屬之積層板用組成物可不包含環氧樹脂。

【0185】 本發明之第3硬化性組成物包含：本發明之第3含氟聚合物、及環氧樹脂。於習知覆金屬之積層板之樹脂層所提出之含氟聚合物與環氧樹脂之相容性不可謂充分。

本發明之第3硬化性組成物藉由包含本發明之第3含氟聚合物而與環氧樹脂之相容性優異。因此，為低介電常數及低介電損耗因數，且分散性、耐濕性、耐熱性、阻燃性、接著性之特性亦優異。

又，藉由包含本發明之第3含氟聚合物，可形成低介電常數及低介電損耗因數之樹脂層，因此尤佳地用以形成覆金屬之積層板之樹脂層。

本發明之第3硬化性組成物較佳為覆金屬之積層板用硬化性組成物。本發明提供一種上述硬化性組成物之用途，該硬化性組成物係用於覆金屬之積層板（覆金屬之積層板之樹脂層）。

【0186】 於本發明之第3硬化性組成物中，上述環氧樹脂與本發明之第1硬化性組成物相同，可採用與第3硬化性組成物中所記載之全部態樣。

【0187】 於本發明之第3硬化性組成物中，比（將含氟聚合物之質量與乙烯酯單體單位當量相乘所得之值/將環氧樹脂之質量與環氧當量相乘所得之值）較佳為0.4～2.0。更佳為0.5～1.5，進而較佳為0.7～1.3，進而更佳為0.8～1.2，尤佳為0.9～1.1。藉由使上述比為上述範圍，可高效率地使含氟聚合物與環氧樹脂硬化。

【0188】 就介電常數、介電損耗因數、分散性、耐濕性、耐熱性、阻燃性、

接著性之觀點而言，本發明之第3硬化性組成物相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1質量份以上，更佳為含有50質量份以上，進而較佳為含有80質量份以上。又，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1000質量份以下，更佳為含有500質量份以下，進而較佳為含有300質量份以下，尤佳為含有200質量份以下。

【0189】 本發明之第3硬化性組成物除環氧樹脂以外，亦可包含阻燃劑、無機質填充材、矽烷偶合劑、脫模劑、顏料、乳化劑等。

【0190】 本發明之第3硬化性組成物較佳為進而包含硬化促進劑。作為上述硬化促進劑，與本發明之第1硬化性組成物相同。其等可分別單獨地使用，亦可併用2種以上。

【0191】 本發明之第3硬化性組成物亦可視要求特性包含各種添加劑。作為添加劑，可列舉：顏料分散劑、消泡劑、調平劑、UV吸收劑、光穩定劑、增黏劑、密接改良劑、消光劑等。

【0192】 於本發明之第3硬化性組成物包含上述各種添加劑之情形時，本發明之第3硬化性組成物相對於固形物成分100質量%，本發明之第3含氟聚合物及環氧樹脂之合計量較佳為5質量%以上，更佳為50質量%以上，進而較佳為70質量%以上，進而更佳為80質量%以上。

【0193】 本發明之第3硬化性組成物較佳為包含有機溶劑。作為有機溶劑，與本發明之第1硬化性組成物相同。關於本發明之第3硬化性組成物，固形物成分濃度以本發明之第3含氟聚合物及環氧樹脂之合計較佳為10～80質量%。若固形物成分濃度為該範圍，則硬化性組成物之黏度適當，可塗裝而形成均一之塗膜。

【0194】 製備本發明之第3硬化性組成物之方法並無特別限定。例如可列舉：將含氟聚合物之溶液或分散液與環氧樹脂之溶液或分散液混合之方法等。

【0195】 本發明之第3硬化性組成物除可用作覆金屬之積層板之樹脂層以外，亦可用於粉體塗料用樹脂、光學用途用樹脂。

【0196】 本發明之第3覆金屬之積層板具備：金屬箔、及設置於該金屬箔上之樹脂層，且上述樹脂層由本發明之第3硬化性組成物所形成。可藉由使上述本發明之第3硬化性組成物硬化而形成樹脂層。

本發明之第3覆金屬之積層板具備：金屬箔、及設置於該金屬箔上之樹脂層，且上述樹脂層包含：含氟聚合物及環氧樹脂，上述含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，且上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位及基於乙烯酯單體之聚合單位的合計含量相對於全部聚合單位為70~100莫耳%，上述含氟乙烯基單體包含選自由四氟乙烯、六氟丙烯及氯三氟乙烯所組成之群中之至少1種，於上述含氟乙烯基單體包含四氟乙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值為2%以下，於上述含氟乙烯基單體包含六氟丙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值為2%以下，於上述含氟乙烯基單體包含氯三氟乙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值及 $-\text{CFCIH}$ 末端的 CFCIH 之積分值的合計相對於 CF_2 整體之積分值及 CFCI 整體之積分值的合計為2%以下。

【0197】 本發明之第3覆金屬之積層板具備：金屬箔及樹脂層。上述樹脂層之絕緣性優異，發揮作為覆金屬之積層板之基材之作用。

【0198】 作為金屬箔，與本發明之第1覆金屬之積層板相同。

【0199】 上述樹脂層相對於本發明之第3含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1質量份以上，更佳為含有10質量份以上，進而較佳為含有50質量份以上，尤佳為含有80質量份以上。又，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1000質量份以下，更佳為含有500質量份以下，進而較

佳為含有300質量份以下，尤佳為含有200質量份以下。若含氟聚合物過多，則有接著性降低之虞，若環氧樹脂過多，則有絕緣性、耐濕性、耐熱性、阻燃性降低之虞。再者，上述樹脂層係由本發明之第3硬化性組成物所獲得者，且由於含氟聚合物與環氧樹脂交聯，故上述比例係源自環氧樹脂之樹脂部分相對於源自上述含氟聚合物之樹脂部分100質量份的比例。

又，本發明之第3覆金屬之積層板只要具備金屬箔及上述樹脂層，則亦可進而包含其他層，金屬箔及上述樹脂層可分別為1種，亦可為2種以上。

【0200】 本發明之第3覆金屬之積層板亦可進而具備設置於上述樹脂層（以下記載為「第一樹脂層」）上之第二樹脂層。即，本發明之第3覆金屬之積層板亦可為依序積層金屬箔、第一樹脂層、及第二樹脂層而成者。第一樹脂層除發揮作為基材之作用以外，亦可發揮作為將金屬箔與第二樹脂層接著之接著劑層之作用。

又，於本發明之第3覆金屬之積層板中，亦可於金屬箔之與設置有第一樹脂層之面不同之面（相反側之面）設置第一樹脂層。即，本發明之第3覆金屬之積層板可為依序積層第一樹脂層、金屬箔、第一樹脂層而成者，亦可為依序積層第一樹脂層、金屬箔、第一樹脂層、第二樹脂層而成者。

【0201】 上述第二樹脂層中可使用習知印刷基板中所使用之樹脂，上述第二樹脂層較佳為由選自由聚對苯二甲酸乙二酯及聚醯亞胺所組成之群中之至少1種樹脂構成，就耐熱性之觀點而言，更佳為由聚醯亞胺構成。

【0202】 作為第一樹脂層，可使用厚度為1～150 μm 之膜。於經由第一樹脂層將金屬箔與第二接著層接著之情形時，第一樹脂層可將乾燥後之厚度設為1～100 μm 。

【0203】 作為上述第二樹脂層，可使用厚度為1～150 μm 之樹脂膜。

【0204】 本發明之第3覆金屬之積層板除使用本發明之第3含氟聚合物作

為含氟聚合物以外，可藉由與本發明之第1覆金屬之積層板相同之方法進行製造。

【0205】 又，本發明提供一種印刷基板(本發明之第3印刷基板)，其具備：對本發明之第3覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。本發明之第3印刷基板可為可撓性基板，亦可為剛性基板，較佳為可撓性基板。

本發明之第3印刷基板亦可於上述覆金屬之積層板上具備覆蓋層膜，上述覆蓋層膜亦可經由上述樹脂層與覆金屬之積層板接著。

上述蝕刻之方法並無限定，可採用先前公知之方法。又，圖案電路並無限定，可為任一種圖案電路之印刷基板。

【0206】 本發明之第3印刷基板之用途並無限定。例如，本發明之第3印刷基板由於具有為低介電常數及低介電損耗因數之樹脂層，故亦能夠用於會在如4G (37.5 Mbps)、5G (數G~20 Gbps) 之類的使用高頻帶之用途中使用之印刷基板。

【0207】 本發明之環氧樹脂包含：基於四氟乙烯之聚合單位及/或基於六氟丙烯之聚合單位、以及基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位，且上述基於四氟乙烯之聚合單位、上述基於六氟丙烯之聚合單位及上述基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位的合計含量相對於全部聚合單位為98~100莫耳%，於包含基於四氟乙烯之聚合單位之情形時，¹⁹F-NMR中之-CF₂H末端的CF₂H之積分值相對於CF₂整體之積分值為4%以下，於包含基於六氟丙烯之聚合單位之情形時，¹⁹F-NMR中之-CF₂CFHCF₃末端的CFH之積分值相對於CF整體之積分值為4%以下。

本發明之環氧樹脂藉由具有上述構成，可增大丙酮浸漬後之凝膠分率。

【0208】 本發明之環氧樹脂包含基於四氟乙烯 (TFE) 之聚合單位 (以下記載為「TFE單位」) 及/或基於六氟丙烯 (HFP) 之聚合單位 (以下記載為「HFP單位」)。就共聚性優異之方面而言，較佳為包含TFE單位。

【0209】 上述TFE單位及HFP單位之合計含量相對於本發明之環氧樹脂之全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進而較佳為30莫耳%以上，尤佳為40莫耳%以上。又，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而較佳為60莫耳%以下，尤佳為50莫耳%以下。

【0210】 本發明之環氧樹脂包含基於烯丙基環氧丙基醚（AGE）之聚合單位（以下記載為「AGE單位」）。

【0211】 上述AGE單位相對於本發明之環氧樹脂之全部聚合單位，較佳為10莫耳%以上，更佳為20莫耳%以上，進而較佳為30莫耳%以上，進而更佳為40莫耳%以上，尤佳為50莫耳%以上。又，較佳為80莫耳%以下，更佳為70莫耳%以下，進而較佳為60莫耳%以下。

【0212】 於本發明之環氧樹脂中，TFE單位、HFP單位及AGE單位之合計含量相對於環氧樹脂之全部聚合單位為98～100莫耳%。就丙酮浸漬後之凝膠分率之觀點而言，較佳為99～100莫耳%，更佳為100莫耳%。即，本發明之環氧樹脂較佳為實質上僅由TFE單位、HFP單位及AGE單位構成。

【0213】 於本發明之環氧樹脂包含TFE單位之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值，較佳為4%以下。藉由減少 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端之比例，可增大丙酮浸漬後之凝膠分率。就更加增大丙酮浸漬後之凝膠分率之方面而言， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值，較佳為3%以下。

【0214】 於本發明之環氧樹脂包含HFP單位之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值，較佳為4%以下。藉由如此減少 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端之比例，可增大丙酮浸漬後之凝膠分率。就更加增大丙酮浸漬後之凝膠分率之方面而言， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值，較佳為3%以下。

【0215】 關於 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端、 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端之比例，例如可藉由本發明之第3含氟聚合物中所說明之方法1~4來減少。

【0216】 本發明之環氧樹脂之數量平均分子量較佳為500~10000。若為此種範圍，則可有效率地與包含活性酯之含氟聚合物反應，可使覆金屬之積層板之樹脂層與金屬箔牢固地接著。作為數量平均分子量，更佳為1000以上。又，更佳為8000以下，進而較佳為6000以下，尤佳為4000以下。

上述環氧樹脂之數量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法（GPC）進行測定。

【0217】 本發明之環氧樹脂較佳為於 25°C 之性狀為液體。藉此，與其他聚合物（樹脂）之相容性變得良好。

此種性狀例如藉由環氧樹脂之低分子量化、低 T_g 化來實現。

【0218】 本發明之環氧樹脂之氟含量較佳為20質量%以上。更佳為25質量%以上。上述環氧樹脂之氟含量可藉由使用自動試樣燃燒裝置之元素分析來求出。

【0219】 本發明之環氧樹脂之環氧當量較佳為50~5000 g/eq。更佳為50~1000 g/eq，進而較佳為50~500 g/eq。

上述環氧當量可依據JIS7236求出。

【0220】 本發明之環氧樹脂之玻璃轉移溫度較佳為 20°C 以下，更佳為 10°C 以下，進而較佳為 0°C 以下。又，較佳為 -100°C 以上，更佳為 -60°C 以上，進而較佳為 -40°C 以上。

【0221】 本發明之環氧樹脂可使用與本發明之第1含氟聚合物相同之方法來製造。

【0222】 本發明之第4硬化性組成物包含：本發明之環氧樹脂、及本發明之第3含氟聚合物。

本發明之第4硬化性組成物由於包含本發明之第3含氟聚合物，故具有與本

發明之第3硬化性組成物相同之優點。進而，藉由包含本發明之環氧樹脂，可更加改善接著性等特性。

本發明之第4硬化性組成物較佳為覆金屬之積層板用硬化性組成物。本發明提供一種上述硬化性組成物之用途，該硬化性組成物係用於覆金屬之積層板（覆金屬之積層板之樹脂層）。

【0223】 再者，本發明之環氧樹脂亦可與本發明之第1含氟聚合物或本發明之第2含氟聚合物組合而製成硬化性組成物。

【0224】 本發明之第4硬化性組成物中，比（將含氟聚合物之質量與乙烯酯單體單位當量相乘所得之值/將環氧樹脂之質量與環氧當量相乘所得之值）較佳為0.4～2.0。更佳為0.5～1.5，進而較佳為0.7～1.3，進而更佳為0.8～1.2，尤佳為0.9～1.1。藉由使上述比為上述範圍，可更高效率地使含氟聚合物與環氧樹脂硬化。

【0225】 就介電常數、介電損耗因數、分散性、耐濕性、耐熱性、阻燃性、接著性之觀點而言，本發明之第4硬化性組成物相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1質量份以上，更佳為含有50質量份以上，進而較佳為含有80質量份以上。又，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1000質量份以下，更佳為含有500質量份以下，進而較佳為含有300質量份以下，尤佳為含有200質量份以下。

【0226】 本發明之第4硬化性組成物亦可除含氟聚合物或環氧樹脂以外，亦包含阻燃劑、無機質填充材、矽烷偶合劑、脫模劑、顏料、乳化劑等。

【0227】 本發明之第4硬化性組成物較佳為進而包含硬化促進劑。作為上述硬化促進劑，與本發明之第1硬化性組成物相同。其等可分別單獨地使用，亦可併用2種以上。

【0228】 本發明之第4硬化性組成物亦可視要求特性包含各種添加劑。作

為添加劑，可列舉：顏料分散劑、消泡劑、調平劑、UV吸收劑、光穩定劑、增黏劑、密接改良劑、消光劑等。

【0229】 於本發明之第4硬化性組成物包含上述各種添加劑之情形時，本發明之第3硬化性組成物中，相對於固形物成分100質量%，本發明之第3含氟聚合物及本發明之環氧樹脂之合計量較佳為5質量%以上，更佳為50質量%以上，進而較佳為70質量%以上，進而更佳為80質量%以上。

【0230】 本發明之第4硬化性組成物較佳為包含有機溶劑。作為有機溶劑，與本發明之第1硬化性組成物相同。關於本發明之第4硬化性組成物，固形物成分濃度以本發明之第3含氟聚合物及本發明之環氧樹脂之合計較佳為10～80質量%。若固形物成分濃度為該範圍，則硬化性組成物之黏度適當，可塗裝而形成均一之塗膜。

【0231】 製備本發明之第4硬化性組成物之方法並無限定。例如可列舉：將含氟聚合物之溶液或分散液與環氧樹脂之溶液或分散液混合之方法等。

【0232】 本發明之第4硬化性組成物除可用作覆金屬之積層板之樹脂層以外，亦可用於粉體塗料用樹脂、光學用途用樹脂。

【0233】 本發明之第4覆金屬之積層板具備：金屬箔、及設置於該金屬箔上之樹脂層，且上述樹脂層由本發明之第4硬化性組成物所形成。可藉由使上述本發明之第4硬化性組成物硬化而形成樹脂層。

本發明之第4覆金屬之積層板具備：金屬箔、及設置於該金屬箔上之樹脂層，且上述樹脂層包含：含氟聚合物及環氧樹脂，上述含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，且上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位及基於乙烯酯單體之聚合單位的合計含量相對於全部聚合單位為70～100莫耳%，上述含氟乙烯基單體包含選自由四氟乙烯、六氟丙烯及氯三氟乙烯所組成之群中之至少1種，於上述含氟乙烯基單體包含四氟乙烯之

情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值為2%以下，於上述含氟乙烯基單體包含六氟丙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值為2%以下，於上述含氟乙烯基單體包含氯三氟乙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值及 $-\text{CFCIH}$ 末端的 CFCIH 之積分值的合計相對於 CF_2 整體之積分值及 CFCI 整體之積分值的合計為2%以下，上述環氧樹脂僅由基於四氟乙烯之聚合單位及/或基於六氟丙烯之聚合單位、以及基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位構成，數量平均分子量為500~10000，於 25°C 之性狀為液體，於包含基於四氟乙烯之聚合單位之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值為4%以下，於包含基於六氟丙烯之聚合單位之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值為4%以下。

【0234】 本發明之第4覆金屬之積層板具備：金屬箔及樹脂層。上述樹脂層之絕緣性優異，發揮作為覆金屬之積層板之基材之作用。

【0235】 作為金屬箔，與本發明之第1覆金屬之積層板相同。

【0236】 上述樹脂層相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1質量份以上，更佳為含有10質量份以上，進而較佳為含有50質量份以上，尤佳為含有80質量份以上。又，相對於上述含氟聚合物100質量份，較佳為含有上述環氧樹脂1000質量份以下，更佳為含有500質量份以下，進而較佳為含有300質量份以下，尤佳為含有200質量份以下。若含氟聚合物過多，則有接著性降低之虞，若環氧樹脂過多，則有絕緣性、耐濕性、耐熱性、阻燃性降低之虞。

再者，上述樹脂層係由本發明之第4硬化性組成物所獲得者，且由於含氟聚合物與環氧樹脂交聯，故上述比例係源自環氧樹脂之樹脂部分相對於源自上述含氟聚合物之樹脂部分100質量份的比例。

又，本發明之第3覆金屬之積層板只要具備金屬箔及上述樹脂層，則亦可進而包含其他層，金屬箔及上述樹脂層可分別為1種，亦可為2種以上。

【0237】 本發明之第4覆金屬之積層板亦可進而具備設置於上述樹脂層（以下記載為「第一樹脂層」）上之第二樹脂層。即，本發明之第4覆金屬之積層板亦可為依序積層金屬箔、第一樹脂層、及第二樹脂層而成者。第一樹脂層除發揮作為基材之作用以外，亦可發揮作為將金屬箔與第二樹脂層接著之接著劑層之作用。

又，於本發明之第4覆金屬之積層板中，亦可於金屬箔之與設置有第一樹脂層之面不同之面（相反側之面）設置第一樹脂層。即，本發明之第4覆金屬之積層板可為依序積層第一樹脂層、金屬箔、第一樹脂層而成者，亦可為依序積層第一樹脂層、金屬箔、第一樹脂層、第二樹脂層而成者。

【0238】 於上述第二樹脂層中，可使用習知印刷基板中所使用之樹脂，但上述第二樹脂層較佳為由選自由聚對苯二甲酸乙二酯及聚醯亞胺所組成之群中之至少1種樹脂構成，就耐熱性之觀點而言，更佳為由聚醯亞胺構成。

【0239】 作為第一樹脂層，可使用厚度為1～150 μm 之膜。於經由第一樹脂層將金屬箔與第二接著層接著之情形時，第一樹脂層可將乾燥後之厚度設為1～100 μm 。

【0240】 作為上述第二樹脂層，可使用厚度為1～150 μm 之樹脂膜。

【0241】 本發明之第4覆金屬之積層板除使用本發明之第3含氟聚合物作為含氟聚合物，且使用本發明之環氧樹脂作為環氧樹脂以外，可藉由與本發明之第1覆金屬之積層板相同之方法進行製造。

【0242】 又，本發明提供一種印刷基板（本發明之第4印刷基板），其具備：對本發明之第4覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。本發明之第4印刷基板可為可撓性基板，亦可為剛性基板，但較佳為可撓性基板。

本發明之第4印刷基板亦可於上述覆金屬之積層板上具備覆蓋層膜，上述覆蓋層膜亦可經由上述樹脂層與覆金屬之積層板接著。

上述蝕刻之方法並無限定，可採用先前公知之方法。又，圖案電路並無限定，可為任一種圖案電路之印刷基板。

【0243】 本發明之第4印刷基板之用途並無限定。例如本發明之第4印刷基板由於具有為低介電常數及低介電損耗因數之樹脂層，故亦能夠用於會在如4G（37.5 Mbps）、5G（數G～20 Gbps）般使用高頻帶之用途中使用的印刷基板。

實施例

【0244】 繼而，列舉實施例對本發明進行說明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

以下，藉由實施例對本發明進一步具體地進行說明。

【0245】 本說明書中所記載之物性係藉由以下測定方法所測得者。

【0246】 （1）NMR分析：

測定裝置：NMR測定裝置：VARIAN公司製造

¹H-NMR測定條件：400 MHz（四甲基矽烷＝0 ppm）

【0247】 （2）元素分析（氟含量（質量%）之測定）

測定裝置：自動試樣燃燒裝置（三菱化學（股）製造之AQF-100） 內裝離子層析（DIONEX公司製造 ICS-1500 Ion Chromatography System）

試樣 3 mg

【0248】 （3）分子量

測定裝置：昭和電工（股）製造之Shodex GPC-104

測定條件：作為析出液，使用四氫呋喃，作為分子量之標準樣品，使用分子量已知之聚苯乙烯。

【0249】 （4）玻璃轉移溫度

依據ASTM E1356-98，使用METLER TOLEDO公司製造之DSC測定裝置，根據第二輪之熱吸收，藉由中點法來確定玻璃轉移溫度及結晶熔點。

測定條件

升溫速度：20°C/分鐘

試樣量：10 mg

熱循環：-50°C ~ 150°C、升溫、冷卻、升溫

【0250】 (5) 紅外光譜

測定裝置：Perkin-Elmer FTIR光譜儀1760X（珀金埃爾默公司製造）

測定係對粉狀或膜狀之試樣進行40次掃描並進行測定而獲得紅外光譜。

【0251】 實施例1

向容量3000 ml之不鏽鋼製高壓釜投入丙酮1050 g、苯甲酸乙烯酯(VBz)130 g，進行減壓氮氣置換之操作，添加四氟乙烯(TFE)130 g。於攪拌下升溫至適溫，添加過氧化物系聚合起始劑8 g，使聚合開始。於反應器內壓自1.0 MPaG降低至0.4 MPaG之時點停止反應，而獲得包含聚合物之溶液。對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

【0252】 根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯50莫耳%、苯甲酸乙烯酯50莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量(Mn)為11000。玻璃轉移溫度(Tg)為66°C。元素分析之結果為：氟含量為30.3質量%。根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為248 g/eq。

【0253】 比較例1

向容量6000 ml之不鏽鋼製高壓釜投入乙酸丁酯2500 g、新壬酸乙烯酯(neononanoic acid vinyl ester、NNVE)584 g、苯甲酸乙烯酯(VBz)77 g、4-羥基丁基乙烯基醚(HBVE)527 g、丁烯酸(CA)7 g，進行減壓氮氣置換之操作，添加四氟乙烯(TFE)658 g。於攪拌下升溫至適溫，添加過氧化物系聚合

起始劑30 g，使聚合開始。於反應器內壓自1.0 MPaG降低至0.4 MPaG之時點停止反應，而獲得包含聚合物之溶液。對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

【0254】 根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯45.0莫耳%、新壬酸乙烯酯33.3莫耳%、苯甲酸乙烯酯5.5莫耳%、4-羥基丁基乙烯基醚15.3莫耳%、丁烯酸0.9莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為16000。玻璃轉移溫度（T_g）為30°C。元素分析之結果為：氟含量為27.0質量%。

【0255】 又，針對實施例1中所獲得之含氟聚合物，測定丙酮浸漬後之乾燥硬化物之紅外光譜，結果，發現含氟聚合物之特徵性吸收（1728 cm⁻¹、1108 cm⁻¹、710 cm⁻¹）、及所使用之環氧樹脂之特徵性吸收（2947 cm⁻¹、1602 cm⁻¹、1491 cm⁻¹、752 cm⁻¹）兩者，因此可知：含氟聚合物與環氧樹脂反應，作為活性酯而發揮功能。

【0256】 實施例2

對於容量3000 ml之不鏽鋼製高壓釜，進行減壓氮氣置換之操作，添加丙酮900 g、四氟乙烯（TFE）130 g。於攪拌下升溫至70.0°C，添加過氧化物系聚合起始劑8 g，與此同時，每分鐘投入苯甲酸乙烯酯（VBz）142 g與丙酮71 g之混合溶液3 ml，使聚合開始。於反應器內壓自1.0 MPaG降低至0.4 MPaG之時點停止反應，獲得包含聚合物之溶液。對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

【0257】 根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：TFE 54莫耳%、苯甲酸乙烯酯46莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為9000。玻璃轉移溫度（T_g）為54°C。元素分析之結果為：氟含量為33.3質量%。根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為263 g/eq。

【0258】 實施例3

實施例1中，添加苯甲酸乙烯酯87 g、以及丙烯酸異苄酯60 g，除此之外，與實施例1同樣地進行反應而獲得含氟聚合物。

【0259】 根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯47莫耳%、苯甲酸乙烯酯（VBz）34莫耳%、丙烯酸異苄酯（IBAC）19莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為8000。玻璃轉移溫度（T_g）為61℃。元素分析之結果為：氟含量為26.3質量%。根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為402 g/eq。

【0260】 關於相容性評價，以如下方式來實施。

使實施例及比較例中所獲得之含氟聚合物溶解於甲基乙基酮，並以固形物成分成為50質量%之方式進行調整。又，環氧樹脂（環氧當量：259 g/eq）亦同樣地以固形物成分成為80質量%之方式調整溶液。

繼而，將該2種溶液以乙烯酯單元當量與環氧當量變得相同之方式調整摻含量並混合。利用目視觀察混合溶液之外觀，進行相容性之評價。關於相容性評價，以下述方式來判斷。

【0261】 混合溶液之狀態

透明：○（相容性良好）

不透明：×（相容性不佳）

將結果示於表1。

【0262】 關於與環氧樹脂之反應性評價，以下述方式來實施。

於上述混合液添加相對於溶液之固形物成分為0.5質量%之4-二甲基胺基吡啶，充分混合而製成硬化組成物。

取10 g上述硬化組成物，利用設為50℃之送風乾燥機乾燥3小時後，於設為175℃之送風乾燥機中反應12小時。反應後，對硬化物進行冷卻。

繼而，作為硬化物之反應度之指標，測定凝膠分率。

取出硬化物並用事先稱過重量之400網目之金屬絲網將其包裹。向50 ml之樣品管加入25 ml之丙酮及由金屬絲網包裹之硬化物，將硬化物於丙酮中浸漬12小時。其後，取出金屬絲網，進行乾燥，測定乾燥後之重量，算出丙酮浸漬後之乾燥硬化物之重量。

凝膠分率係以丙酮浸漬後之乾燥硬化物之重量/丙酮浸漬前之硬化物之重量×100的形式算出。將結果示於表1。

【0263】 [表1]

評價項目		實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
與環氧樹脂之反應性評價	混合溶液之狀態	透明	透明	透明	不透明
	相容性	○	○	○	×
	丙酮浸漬後之凝膠分率	50%	54%	70%	54%

【0264】 又，實施例2及實施例3之樹脂的與環氧樹脂之相容性評價及反應性評價如上所述。

【0265】 又，根據NMR分析來測定聚合物中之單體之排列方式（鏈）。若為四氟乙烯（T）、乙烯酯（V），則於苯甲酸乙烯酯之情形時，以TVT排列之鏈於6.1 ppm附近呈現波峰。同樣地，TVVT鏈於5.9 ppm附近呈現波峰，TVVVT鏈於5.6 ppm附近呈現波峰。根據上述情況，各鏈之比例係根據各NMR之峰面積而算出。將所算出之結果示於表2。

[表2]

鏈	實施例 1	實施例 2	實施例 3
TVT	56%	66%	50%
TVVT	22%	17%	16%
TVVVT	22%	17%	34%

【0266】 自實施例1與實施例2可知：若聚合物中之苯甲酸乙烯酯之TVT鏈變多，則與環氧樹脂之反應性變得良好而凝膠分率提高。自實施例1與實施例2可知：若使聚合物之分子量變小，則與環氧樹脂之反應性變得良好而凝膠分率提高。

自實施例1與實施例3可知：若使用丙烯酸異苄酯作為第三成分，則與環氧

樹脂之反應性變得良好而凝膠分率提高。

【0267】 合成例1

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮1000 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70℃。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給苯甲酸乙烯酯（VBz）。苯甲酸乙烯酯係以1.5 ml/分鐘追加合計150 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775～0.7795 MPa之方式連續地供給。

於反應開始1小時後進而追加PERBUTYL PV 4.2 g。停止供給苯甲酸乙烯酯後，亦停止供給四氟乙烯。進而，將槽溫設為75℃並繼續熟成反應1小時。

其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得苯甲酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度17質量%）。反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯50莫耳%、苯甲酸乙烯酯50莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為12000。玻璃轉移溫度（Tg）為66℃。元素分析之結果為：氟含量為30.3質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為248 g/eq。

【0268】 合成例2

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮900 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70℃。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給苯甲酸乙烯酯140 g與丙酮70 g之混合溶液。苯甲酸乙烯酯與丙酮之混合溶液係以1.5 ml/分鐘追加合計200 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775～0.7795 MPa之方式連續地供給。

於反應開始1小時後進而追加PERBUTYL PV 4.2 g。停止供給苯甲酸乙烯酯與丙酮之混合溶液後，亦停止供給四氟乙烯。繼而，將槽溫設為75℃並繼續熟成反應2小時。其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得苯甲酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度21質量%）。反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯60莫耳%、苯甲酸乙烯酯40莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為9600。玻璃轉移溫度（Tg）為55℃。元素分析之結果為：氟含量為33.3質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為263 g/eq。

【0269】 合成例3

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及苯甲酸乙烯酯20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70℃。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給苯甲酸乙烯酯。苯甲酸乙烯酯係以2.5 ml/分鐘追加合計100 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775～0.7795 MPa之方式連續地供給。

停止供給苯甲酸乙烯酯後，亦停止供給四氟乙烯。其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得苯甲酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度14質量%）。

反應結束後，使聚合物溶液再沉澱於大量之甲醇溶液，對聚合物進行精製，進行乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯41莫耳%、苯甲酸乙烯酯59莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為10000。玻璃

轉移溫度（ T_g ）為 62°C 。元素分析之結果為：氟含量為23.5質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為214 g/eq。

【0270】 合成例4

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及三甲基乙酸乙烯酯（PV）20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至 60°C 。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）2.1 g，同時開始供給三甲基乙酸乙烯酯。三甲基乙酸乙烯酯係以2.0 ml/分鐘追加合計160 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775~0.7795 MPa之方式連續地供給。停止供給三甲基乙酸乙烯酯後，亦停止供給四氟乙烯。於 60°C 繼續熟成反應1小時後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得三甲基乙酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度14質量%）。

反應結束後，使聚合物溶液再沉澱於大量之甲醇溶液，對聚合物進行精製，進行乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯55莫耳%、三甲基乙酸乙烯酯45莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（ M_n ）為14000。玻璃轉移溫度（ T_g ）為 45°C 。元素分析之結果為：氟含量為37.1質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為250 g/eq。

【0271】 合成例5

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至 70°C 。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯（t-BuVBz）。4-三級丁基苯甲酸乙烯酯係以2.0 ml/分鐘追加合計160 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成

為0.775~0.7795 MPa之方式連續地供給。

停止供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯後，亦停止供給四氟乙烯。繼而，將槽溫設為75°C並繼續熟成反應1小時。其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得4-三級丁基苯甲酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度27質量%）。

反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯45莫耳%、4-三級丁基苯甲酸乙烯酯55莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為9000。玻璃轉移溫度（Tg）為85°C。元素分析之結果為：氟含量為34.5質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為374 g/eq。

【0272】 合成例6

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及4-三級丁基苯甲酸乙烯酯40 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至65°C。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）2.1 g，同時開始供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯。4-三級丁基苯甲酸乙烯酯係以2.0 ml/分鐘追加合計120 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775~0.7795 MPa之方式連續地供給。

停止供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯後，亦停止供給四氟乙烯。進而，於槽溫65°C之狀態下繼續熟成反應0.5小時。

其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得4-三級丁基苯甲酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度22質量%）。

反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯52莫耳%、4-三級丁基苯甲酸

乙烯酯48莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為12000。玻璃轉移溫度（T_g）為107°C。元素分析之結果為：氟含量為26.1質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為311 g/eq。

【0273】 合成例7

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及乙酸乙烯酯20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70°C。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）2.1 g，同時開始供給乙酸乙烯酯。乙酸乙烯酯係以1.0 ml/分鐘追加合計110 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775~0.7795 MPa之方式連續地供給。

停止供給乙酸乙烯酯後，亦停止供給四氟乙烯。其後，進而繼續熟成反應0.5小時。

其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得乙酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度17質量%）。

反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯48莫耳%、乙酸乙烯酯52莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為10000。玻璃轉移溫度（T_g）為35°C。元素分析之結果為：氟含量為39.3質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為178 g/eq。

【0274】 合成例8

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及苯甲酸乙烯酯20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70°C。於攪拌下向其添加六氟丙烯600 g。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）2.1 g，同時開始供給苯甲酸乙烯酯。苯甲酸乙烯酯係以1.5 ml/分鐘追加合

計60 g。

停止供給苯甲酸乙烯酯後，於槽內溫度70°C之狀態下繼續反應4小時。

使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得苯甲酸乙烯酯/六氟丙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度14質量%）。

反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：六氟丙烯37莫耳%、苯甲酸乙烯酯63莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為7500。玻璃轉移溫度（Tg）為45°C。元素分析之結果為：氟含量為28.1質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為235 g/eq。

【0275】 合成例9

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及三甲基乙酸乙烯酯20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70°C。於攪拌下向其添加六氟丙烯600 g。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給三甲基乙酸乙烯酯。三甲基乙酸乙烯酯係以1.5 ml/分鐘追加合計110 g。

停止供給三甲基乙酸乙烯酯後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得三甲基乙酸乙烯酯/六氟丙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度23質量%）。

反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：六氟丙烯42莫耳%、三甲基乙酸乙烯酯58莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為9000。玻璃轉移溫度（Tg）為50°C。元素分析之結果為：氟含量為34.5質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為234 g/eq。

【0276】 合成例10

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及4-三級丁基苯甲酸乙烯酯20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70℃。於攪拌下向其添加六氟丙烯600 g。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯。4-三級丁基苯甲酸乙烯酯係以2.0 ml/分鐘追加合計110 g。

停止供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得4-三級丁基苯甲酸乙烯酯/六氟丙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度21質量%）。

反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：六氟丙烯40莫耳%、4-三級丁基苯甲酸乙烯酯60莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為9000。玻璃轉移溫度（T_g）為110℃。元素分析之結果為：氟含量為25.2質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為305 g/eq。

【0277】 合成例11

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g、4-三級丁基苯甲酸乙烯酯16.5 g及4-羥基丁基乙基醚3.5 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至65℃。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）2.1 g，同時開始供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯180 g與4-羥基丁基乙基醚37 g之混合溶液。4-三級丁基苯甲酸乙烯酯與羥基丁基乙基醚37 g之混合溶液係以2.0 ml/分鐘追加合計160 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775～0.7795 MPa之方式連續地供給。

停止供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯與4-羥基丁基乙基醚之混合溶液後，亦

停止供給四氟乙烯。其後，於槽溫70℃繼續熟成反應0.5小時。

其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得4-三級丁基苯甲酸乙烯酯/4-羥基丁基乙基醚/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度14質量%）。

反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯48莫耳%、4-三級丁基苯甲酸乙烯酯31莫耳%、4-羥基丁基乙基醚21莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（ M_n ）為10000。玻璃轉移溫度（ T_g ）為40℃。元素分析之結果為：氟含量為26.5質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為435 g/eq。

【0278】 合成例12

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮1000 g及苯甲酸乙烯酯10 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70℃。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給苯甲酸乙烯酯87 g與丙烯酸異苄酯（IBAC）60 g之混合溶液。苯甲酸乙烯酯與丙烯酸異苄酯之混合溶液係以1.5 ml/分鐘追加合計110 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775～0.7795 MPa之方式連續地供給。

停止供給苯甲酸乙烯酯與丙烯酸異苄酯之混合溶液後，亦停止供給四氟乙烯。其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得苯甲酸乙烯酯/丙烯酸異苄酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度14質量%）。

反應結束後，使聚合物溶液再沉澱於大量之甲醇溶液，對聚合物進行精製，進行乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯47莫耳%、苯甲酸乙烯酯34莫耳%、丙烯酸異苄酯19莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子

量 (Mn) 為8000。玻璃轉移溫度 (Tg) 為60°C。元素分析之結果為：氟含量為26.3質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為401 g/eq。

【0279】 合成例13

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及4-三級丁基苯甲酸乙烯酯20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70°C。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）2.1 g，同時開始供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯100 g與丙烯酸異茨酯54 g之混合溶液。4-三級丁基苯甲酸乙烯酯與丙烯酸異茨酯之混合溶液係以1.5 ml/分鐘追加合計132 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775~0.7795 MPa之方式連續地供給。

停止供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯與丙烯酸異茨酯之混合溶液後，亦停止供給四氟乙烯。其後，於槽內溫度70°C繼續熟成反應0.5小時。

其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得4-三級丁基苯甲酸乙烯酯/丙烯酸異茨酯/四氟乙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度20質量%）。

反應結束後，對所獲得之溶液進行濃縮、乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯42莫耳%、4-三級丁基苯甲酸乙烯酯36莫耳%、丙烯酸異茨酯22莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量 (Mn) 為8000。玻璃轉移溫度 (Tg) 為95°C。元素分析之結果為：氟含量為19.8質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為450 g/eq。

【0280】 合成例14

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之氟系溶劑（3M公司製造之

Novec7200) 1400 g及4-三級丁基苯甲酸乙烯酯20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至65℃。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）2.1 g，同時開始供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯。4-三級丁基苯甲酸乙烯酯係以2.0 ml/分鐘追加合計80 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775～0.7795 MPa之方式連續地供給。

停止供給4-三級丁基苯甲酸乙烯酯後，亦停止供給四氟乙烯。

其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得4-三級丁基苯甲酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之氟系溶劑之溶液（固形物成分濃度0.4質量%）。由於4-三級丁基苯甲酸乙烯酯/四氟乙烯共聚物之含氟聚合物之固體析出，故進而將丙酮800 g投入至槽內並於60℃攪拌0.5小時，回收含氟聚合物。固形物成分濃度為8.3質量%。

將所獲得之丙酮溶液濃縮後，使之再沉澱於大量之甲醇溶液，對聚合物進行精製，並進行乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：四氟乙烯19莫耳%、4-三級丁基苯甲酸乙烯酯81莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為19000。玻璃轉移溫度（Tg）為95℃。元素分析之結果為：氟含量為10.4質量%。

根據組成所計算出之乙烯酯單元當量為236 g/eq。

【0281】 合成例15

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之氟系溶劑（3M公司製造之Novec7200）1300 g及烯丙基環氧丙基醚40 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70℃。於攪拌下向其添加四氟乙烯直至槽內壓力成為0.79 MPa。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給烯丙基環氧丙基醚。烯丙基環氧丙基醚係以1.5 ml/

分鐘追加合計180 g。四氟乙烯亦於反應中以槽內壓力成為0.775~0.7795 MPa之方式連續地供給。反應開始後，於經過5小時、1小時、1.5小時後進而追加PERBUTYL PV各4.2 g。

停止供給烯丙基環氧丙基醚後，亦停止供給四氟乙烯。

其後，進而將槽內溫度設為75°C並繼續熟成反應3小時。

其後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，雖抽出了內容物，但分為烯丙基環氧丙基醚/四氟乙烯共聚物之氟系溶劑之溶液（固形物成分濃度0.7質量%）與烯丙基環氧丙基醚/四氟乙烯共聚物主成分之2層。已知烯丙基環氧丙基醚/四氟乙烯共聚物會溶解於丙酮中，因此進而將丙酮800 g投入至槽內，於60°C攪拌0.5小時，回收含氟聚合物，與之前之烯丙基環氧丙基醚/四氟乙烯共聚物主成分合併。固形物成分濃度為15.2質量%。

對所獲得之丙酮溶液進行濃縮，進行乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物（環氧樹脂）為以下組成：四氟乙烯41莫耳%、烯丙基環氧丙基醚59莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為1500。玻璃轉移溫度（Tg）為-35°C。元素分析之結果為：氟含量為28.8質量%。於25°C之性狀為液體。

根據組成所計算出之環氧單元當量為184 g/eq。

【0282】 合成例16

於3 L不鏽鋼製高壓釜中添加作為溶劑之丙酮800 g及苯甲酸乙烯酯20 g，對高壓釜進行氮氣置換，將槽溫升溫至70°C。於攪拌下向其添加六氟丙烯600 g。

繼而，添加作為聚合起始劑之PERBUTYL PV（製品名，日油股份有限公司製造）4.2 g，同時開始供給苯甲酸乙烯酯。苯甲酸乙烯酯係以1.5 ml/分追加合計100 g。

停止供給苯甲酸乙烯酯後，使槽內恢復至常溫常壓而停止聚合，獲得苯甲

酸乙酯/六氟丙烯共聚物之丙酮溶液（固形物成分濃度16質量%）。

反應結束後，使聚合物溶液再沉澱於大量之甲醇溶液，對聚合物進行精製，進行乾燥而獲得含氟聚合物。

根據NMR分析，所獲得之含氟聚合物為以下組成：六氟丙烯37莫耳%、苯甲酸乙酯63莫耳%。根據分子量分析，數量平均分子量（Mn）為9000。玻璃轉移溫度（Tg）為65℃。元素分析之結果為：氟含量為28.1質量%。

根據組成所計算出之乙酯單元當量為235 g/eq。

【0283】 [比介電常數及介電損耗因數]

藉由對合成例1～14、16中所製作之含氟聚合物進行真空熱加壓而製成含氟聚合物之膜。以下述方式測定所製成之膜（樣品F）之比介電常數、介電損耗因數。於表3中記載結果。

使用網路分析儀，並藉由空腔共振器，對上述所製作之樣品F之共振頻率及Q值之變化進行測定，依據下式算出於12 GHz之介電損耗因數（tanδ）。空腔共振器法係基於埼玉大學小林教授[空腔共振器法之介電體平板材料之複介電常數的非破壞測定MW87-53]。

$$\tan\delta = (1/Q_u) \times \{1 + (W_2/W_1)\} - (P_c/\omega W_1)$$

$$\varepsilon_r = \left(\frac{c}{\pi \times L - F_0} \right)^2 \times \left\{ X^2 - Y^2 \left(\frac{L}{2M} \right)^2 \right\} + 1$$

$$X \tan X = (L / 2 M) Y \cos Y$$

$$X = \frac{L}{2} \sqrt{\varepsilon_r \times k_0^2 - k_r^2}$$

$$Y = M \sqrt{k_0^2 - k_r^2}$$

$$k_0 = \frac{\varpi}{c}$$

$$\varpi = 2\pi F_0$$

$$k_r = \frac{3.8317}{D/2}$$

$$Q_u = \frac{Q_L}{1 - 10^{(-Id / 20)}}$$

$$Q_L = \frac{F_0}{F_1 - F_2}$$

$$W_1 = \frac{1}{8} \times \varepsilon_r \times \varepsilon_0 \times L \times \pi \times \varpi^2 \times \mu_0^2 \times J_1^2 \times J_0^2 \times \left(1 + \frac{\sin X}{2X} \right)$$

$$W_2 = \frac{1}{4} \times \varepsilon_0 \times M \times \pi \times \left(1 - \frac{\sin 2Y}{2Y} \right) \times \varpi^2 \times \mu_0^2 \times J_1^2 \times J_0^2$$

$$P_c = P_1 + P_2 + P_3$$

$$P_1 = \frac{1}{2} \times Rs \times \frac{D}{2} \times L \times \pi \times \left(1 - \frac{\sin X}{2X} \right) \times \left(\frac{J_1 \times 2}{D} \right)^4 \times J_0^2$$

$$P_2 = \frac{1}{2} \times \left(\frac{-\cos X}{\sin Y} \right)^2 \times Rs \times \frac{D}{2} \times M \times \pi \times \left(1 - \frac{\sin 2Y}{2Y} \right) \times \left(\frac{J_1 \times 2}{D} \right)^4 \times J_0^2$$

$$P_3 = \frac{1}{2} \times \left(\frac{-\cos X}{\sin Y} \right)^2 \times Rs \times \pi \times \left(J_1 \times J_0 \times \frac{Y}{M} \right)^2$$

其中，式中之符號係以下者。

D：空腔共振器直徑（mm）

M：空腔共振器單側長度（mm）

L：樣品長度（mm）

c：光速（m/s）

Id：衰減量（dB）

- F_0 ：共振頻率（Hz）
- F_1 ：自共振點之衰減量為3 dB之上側頻率（Hz）
- F_2 ：自共振點之衰減量為3 dB之下側頻率（Hz）
- ϵ_0 ：真空之介電常數（H/m）
- ϵ_r ：樣品之比介電常數
- μ_0 ：真空之磁導率（H/m）
- R_s ：亦考慮到導體空腔之表面粗糙度之有效表面電阻（ Ω ）
- J_0 ：-0.402759
- J_1 ：3.83171

【0284】 -CF₂H末端之比率

藉由¹⁹F-NMR之測定，依據下式算出自-104 ppm至-142 ppm之CF₂整體之積分值與自-136 ppm至-142 ppm之CF₂H之積分值。將結果示於表3。

-CF₂H末端之比率 = (自-136 ppm至-142 ppm之CF₂H之積分值) / (自-104 ppm至-142 ppm之CF₂整體之積分值) × 100

【0285】 -CF₂CFHCF₃末端之比率

藉由¹⁹F-NMR之測定，依據下式算出自-172 ppm至-216 ppm之CF整體之積分值與自-210 ppm至-216 ppm之CFH之積分值。將結果示於表3。

-CF₂CFHCF₃末端之比率 = (自-210 ppm至-216 ppm之CFH之積分值) / (自-172 ppm至-216 ppm之CF整體之積分值) × 100

【0286】 [表3]

合成例	聚合物組成		氟含量 (質量%)	-CF ₂ H 末 端之比率 (%)	-CF ₂ CFHCF ₃ 末端之比率 (%)	Mn	膜外觀	膜厚度 (mm)	介電 常數	介電損耗 因數	玻璃 轉移點 (℃)
1	TFE/VBz	50/50	30.3	0.57		12000	透明	0.791	2.69	0.0073	66
2	TFE/VBz	60/40	33.3	0.82		9600	透明	0.832	2.61	0.0100	55
3	TFE/VBz	41/59	23.5	0.15		10000	透明	0.804	2.71	0.0051	62
4	TFE/PV	55/45	37.1	0.42		14000	透明	0.794	2.38	0.0098	45
5	TFE/t-BuVBz	45/55	34.5	2.00		9000	白色	0.744	2.52	0.0118	85
6	TFE/t-BuVBz	52/48	26.1	0.58		12000	白色	0.92	2.43	0.0077	107
7	TFE/乙酸乙烯酯	48/52	39.3	0.02		10000	透明	0.596	2.37	0.0090	35
8	HFP/VBz	37/63	28.1		7.66	7500	透明	0.797	2.74	0.0121	45
9	HFP/PV	42/58	34.5		0.00	9000	透明	0.833	2.12	0.0064	50
10	HFP/t-BuVBz	40/60	25.2		1.50	9000	透明	1.052	2.57	0.0054	110
11	TFE/t-BuVBz/HBVE	48/31/21	26.5	3.57		10000	透明	0.767	2.67	0.0187	40
12	TFE/VBz/IBAC	47/34/19	26.3	1.43		8000	透明	0.731	2.61	0.0086	60
13	TFE/t-BuVBz/IBAC	42/36/22	19.8	1.41		8000	透明	0.991	2.48	0.0071	95
14	TFE/t-BuVBz	19/81	10.4	0.00		19000	透明	0.76	2.57	0.0045	95
15	TFE/AGE	41/59	28.8	2.76		1500	-		-	-	—35
16	HFP/VBz	37/63	28.1		0.90	9000	透明	0.776	2.70	0.0049	65

【0287】 自表3可知：符合本發明之第3含氟聚合物之合成例1~7、9、10、12~14、15之介電損耗因數較低。

根據合成例1~3之比較、或合成例5及14之比較可知：由於 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端之比率變少，故介電損耗因數降低。

根據合成例8及16之比較可知：由於 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端之比率變少，故介電損耗因數降低。

【0288】 關於相容性評價，係以如下方式來實施。

使合成例1~14、16中所獲得之含氟聚合物（酯樹脂）溶解於丙酮，並以固形物成分成為50質量%之方式進行調整。又，環氧A：合成例15、環氧B：2,2-雙(4-環氧丙氧基苯基)丙烷（東京化成工業股份有限公司製造，純度92.6%，環氧當量184）、環氧C：乙二醇二環氧丙基醚（共榮社化學股份有限公司製造，環氧當量130）之環氧樹脂亦同樣地以固形物成分成為50質量%之方式調整溶液。

繼而，將該2種溶液（酯樹脂溶液、環氧樹脂溶液）以乙烯酯單元當量與環氧當量變得相同之方式調整摻含量並混合。利用目視觀察混合溶液之外觀，進行相容性之評價。相容性評價係以下述方式來判斷。

混合溶液之狀態

透明：○（相容性良好）

不透明：×（相容性不佳）

於固形物成分濃度為50質量%且不透明之情形時，追加丙酮直至變得透明，將變得透明之固形物成分濃度作為相容性評價。將結果示於表4~6。

於表內之相容性評價之欄中記載變得透明之固形物成分濃度（質量%）。

【0289】 與環氧樹脂之反應性評價係以如下方式實施。

於上述混合液添加相對於溶液之固形物成分為0.5質量%之4-二甲基胺基吡啶（DMAP），充分混合而製成硬化組成物。

取10 g上述硬化組成物，利用設為50°C之送風乾燥機乾燥3小時後，於設為175°C之送風乾燥機中反應12小時。反應後，冷卻硬化物。

繼而，作為硬化物之反應度之指標，測定凝膠分率。

取出硬化物並用事先稱重之400網目之金屬絲網將其包裹。於50 ml之樣品管加入25 ml之丙酮及由金屬絲網包裹之硬化物，於丙酮中浸漬硬化物12小時。其後，取出金屬絲網，進行乾燥，測定乾燥後之質量，算出丙酮浸漬後之乾燥硬化物之質量。

凝膠分率係以丙酮浸漬後之乾燥硬化物之質量/丙酮浸漬前之硬化物之質量×100的形式算出。將結果示於表4~6。

【0290】 [表4]

No.	環氧		酯			觸媒		相容性 評價	浸漬後之 凝膠分率
	環氧種類	固形物成分添 加量（g）	酯種類		固形物成分添 加量（g）				
						觸媒種類	5%溶液（g）		
1	環氧 A	2.5	TFE/VBz	合成例 1	3.36	DMAP	1.17	50%	91
2	環氧 A	2.5	TFE/PV	合成例 4	3.40	DMAP	1.18	30%	70
3	環氧 A	2.5	TFE/乙酸乙烯酯	合成例 7	1.92	DMAP	0.88	50%	96
4	環氧 A	2.5	TFE/t-BuVBz	合成例 14	3.22	DMAP	1.14	40%	93
5	環氧 A	2.5	TFE/VBz/IBAC	合成例 12	5.49	DMAP	1.60	50%	97
6	環氧 A	2.5	TFE/VBz	合成例 3	2.92	DMAP	1.08	50%	94
7	環氧 A	2.5	HFP/VBz	合成例 16	3.20	DMAP	1.14	50%	83
8	環氧 A	2.5	TFE/t-BuVBz/IBAC	合成例 13	6.15	DMAP	1.60	40%	90

【0291】 [表5]

No.	環氧		酯			觸媒		相容性 評價	浸漬後之 凝膠分率
	環氧種類	固形物成分添 加量（g）	酯種類		固形物成分添 加量（g）				
						觸媒種類	5%溶液（g）		
1	環氧 B	1.36	TFE/VBz	合成例 1	1.68	DMAP	0.59	50%	60
2	環氧 B	1.36	TFE/PV	合成例 4	1.70	DMAP	0.59	40%	65
3	環氧 B	1.36	TFE/乙酸乙烯酯	合成例 7	0.96	DMAP	0.44	50%	81
4	環氧 B	1.36	TFE/t-BuVBz	合成例 14	1.61	DMAP	0.57	50%	73
5	環氧 B	1.36	TFE/VBz/IBAC	合成例 12	2.75	DMAP	0.80	50%	73
6	環氧 B	1.36	TFE/VBz	合成例 3	1.46	DMAP	0.54	50%	64
7	環氧 B	1.36	HFP/VBz	合成例 16	1.60	DMAP	0.57	50%	68
8	環氧 B	1.36	TFE/t-BuVBz/IBAC	合成例 13	3.08	DMAP	0.80	50%	81

【0292】 [表6]

No.	環氧		酯			觸媒		相容性 評價	浸漬後之 凝膠分率
	環氧種類	固形物成分添 加量（g）	酯種類		固形物成分添 加量（g）				
						觸媒種類	5%溶液（g）		
1	環氧 C	0.92	TFE/VBz	合成例 1	1.68	DMAP	0.26	50%	72
2	環氧 C	0.92	TFE/PV	合成例 4	1.70	DMAP	0.26	50%	37
3	環氧 C	0.92	TFE/乙酸乙烯酯	合成例 7	0.96	DMAP	0.19	50%	80
4	環氧 C	0.92	TFE/t-BuVBz	合成例 14	1.61	DMAP	0.26	50%	63
5	環氧 C	0.92	TFE/VBz/IBAC	合成例 12	2.75	DMAP	0.37	50%	78
6	環氧 C	0.92	TFE/VBz	合成例 3	1.46	DMAP	0.24	50%	70
7	環氧 C	0.92	HFP/VBz	合成例 16	1.60	DMAP	0.25	50%	66
8	環氧 C	0.92	TFE/t-BuVBz/IBAC	合成例 13	3.08	DMAP	0.40	50%	84

【0293】 自表4~6可知：相容性越高（變得透明之固形物成分濃度較大者），凝膠分率越高，且使用合成例15之環氧樹脂（環氧A）之樣品之凝膠分率較高。

自No.1~3可概略得知：於使用苯甲酸乙烯酯（VBz）、乙酸乙烯酯作為乙烯酯單體之情形時，與環氧樹脂之反應性變得良好而凝膠分率提高。

自No.5、6可知：藉由使用丙烯酸異苄酯（IABC）作為除含氟乙烯基單體及乙烯酯單體以外之第3成分，與環氧樹脂之反應性變得良好而凝膠分率提高。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種覆金屬之積層板用含氟聚合物，其包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體（其中，上述含氟乙烯基單體除外）之聚合單位，且基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

【請求項2】一種覆金屬之積層板用組成物，其包含：請求項1之含氟聚合物、及溶劑。

【請求項3】如請求項2之覆金屬之積層板用組成物，其中，上述基於乙烯酯單體之聚合單位相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【請求項4】如請求項2或3之覆金屬之積層板用組成物，其中，上述乙烯酯單體係下式所表示之單體：



（式中， R^{A} 為碳數1～4之烷基、或可具有取代基之苯基）。

【請求項5】如請求項2至4中任一項之覆金屬之積層板用組成物，其中，上述乙烯酯單體為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

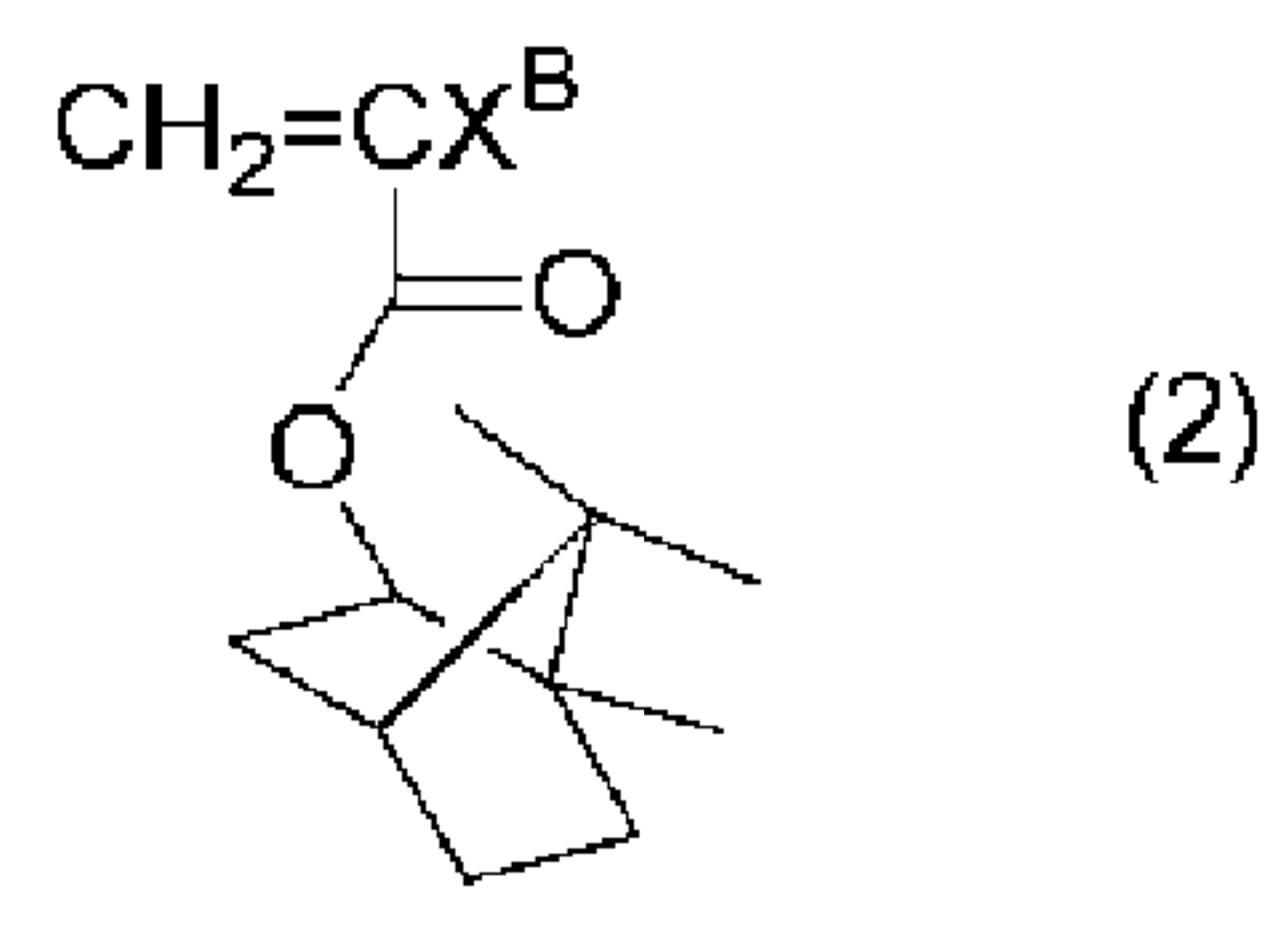
【請求項6】如請求項2至5中任一項之覆金屬之積層板用組成物，其中，上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【請求項7】如請求項2至6中任一項之覆金屬之積層板用組成物，其中，上述含氟乙烯基單體為選自由四氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯、六氟丙烯及全氟(烷基乙烯基醚)所組成之群中之至少1種。

【請求項8】如請求項2至7中任一項之覆金屬之積層板用組成物，其中，上述含氟聚合物進而包含基於除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單

體之聚合單位。

【請求項9】如請求項8之覆金屬之積層板用組成物，其中，除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體包含下述通式（2）所表示之單體：



（式中，X^B為H或CH₃）。

【請求項10】如請求項2至9中任一項之覆金屬之積層板用組成物，其中，上述含氟聚合物之數量平均分子量為1000～30000。

【請求項11】一種硬化性組成物，其包含：含氟聚合物、及環氧樹脂，且上述含氟聚合物包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯之聚合單位（其中，上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位除外），且基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

【請求項12】如請求項11之硬化性組成物，其進而包含溶劑。

【請求項13】如請求項11或12之硬化性組成物，其相對於上述含氟聚合物100質量份，含有上述環氧樹脂1～1000質量份。

【請求項14】如請求項11至13中任一項之硬化性組成物，其進而包含硬化促進劑。

【請求項15】一種覆金屬之積層板，其具備：金屬箔、及設置於上述金屬箔上之樹脂層，且特徵在於：

上述樹脂層由請求項11至14中任一項之硬化性組成物所形成。

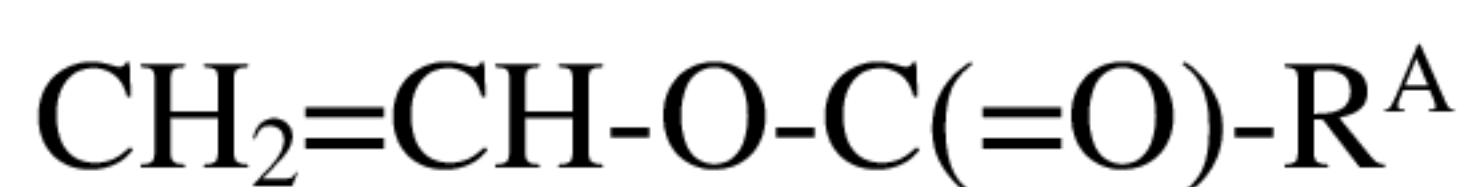
【請求項16】一種印刷基板，其具備：對請求項15之覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。

【請求項17】一種含氟聚合物，其包含：基於四氟乙烯之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，且四氟乙烯單位-乙烯酯單位-四氟乙烯單位之鏈為45莫耳%以上，基於包含羥基之單體之聚合單位及基於包含羧基之單體之聚合單位的合計相對於全部聚合單位為1莫耳%以下。

【請求項18】如請求項17之含氟聚合物，其數量平均分子量為15000以下。

【請求項19】如請求項17或18之含氟聚合物，其中，上述基於乙烯酯單體之聚合單位相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【請求項20】如請求項17至19中任一項之含氟聚合物，其中，上述乙烯酯單體為下式所示之單體：



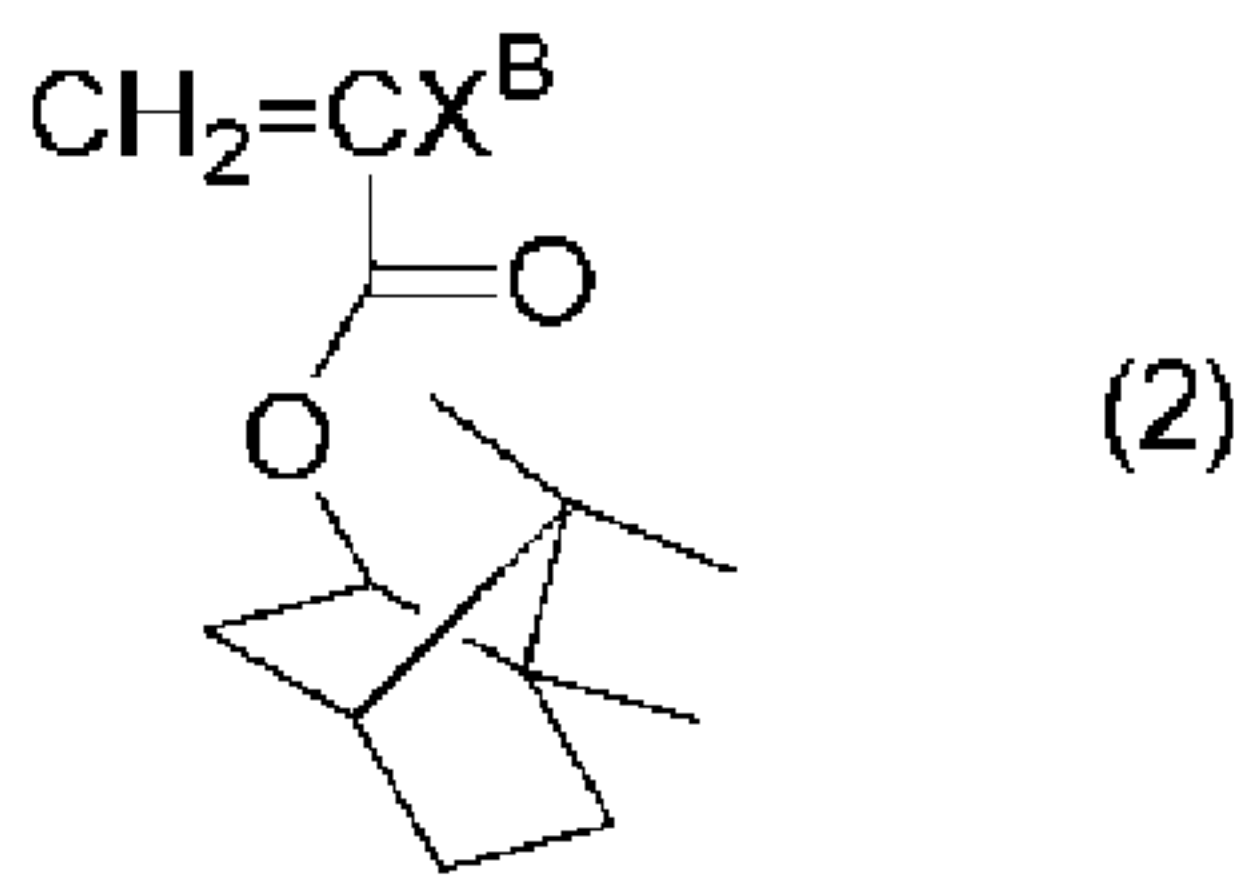
(式中，R^A為碳數1~4之烷基、或可具有取代基之苯基)。

【請求項21】如請求項17至20中任一項之含氟聚合物，其中，上述乙烯酯單體為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

【請求項22】如請求項17至21中任一項之含氟聚合物，其中，上述基於四
氟乙烯之聚合單位相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【請求項23】如請求項17至22中任一項之含氟聚合物，其進而包含基於除上述四氟乙烯及上述乙烯酯單體以外之單體之聚合單位。

【請求項24】如請求項23之含氟聚合物，其中，除上述四氟乙烯及上述乙烯酯單體以外之單體包含下述通式（2）所示之單體：



(式中，X^B為H或CH₃)。

【請求項25】一種覆金屬之積層板用組成物，其包含：請求項17至24中任一項之含氟聚合物、及溶劑。

【請求項26】一種硬化性組成物，其包含：請求項17至24中任一項之含氟聚合物、及環氧樹脂。

【請求項27】如請求項26之硬化性組成物，其進而包含溶劑。

【請求項28】如請求項26或27之硬化性組成物，其相對於上述含氟聚合物100質量份，含有上述環氧樹脂1～1000質量份。

【請求項29】如請求項26至28中任一項之硬化性組成物，其進而包含硬化促進劑。

【請求項30】一種覆金屬之積層板，其具備：金屬箔、及設置於上述金屬箔上之樹脂層，且特徵在於：

上述樹脂層由請求項26至29中任一項之硬化性組成物所形成。

【請求項31】一種印刷基板，其具備：對請求項30之覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。

【請求項32】一種含氟聚合物，其包含：基於含氟乙烯基單體之聚合單位、及基於乙烯酯單體之聚合單位，且

上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位及基於乙烯酯單體之聚合單位之合計含量相對於全部聚合單位為70～100莫耳%，

上述含氟乙烯基單體包含選自由四氟乙烯、六氟丙烯及氯三氟乙烯所組成之群中之至少1種，

於上述含氟乙烯基單體包含四氟乙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值為2%以下，

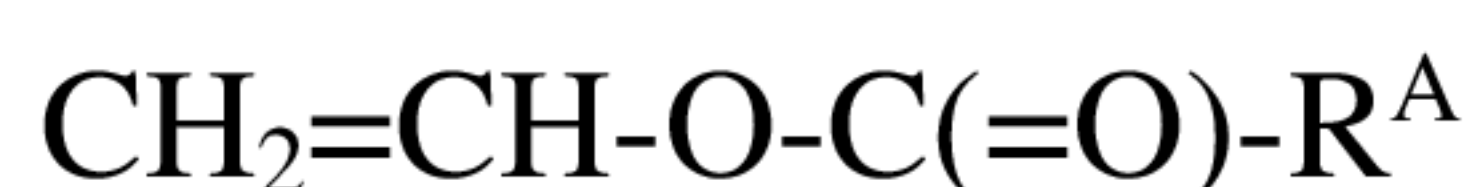
於上述含氟乙烯基單體包含六氟丙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值為2%以下，

於上述含氟乙烯基單體包含氯三氟乙烯之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值及 $-\text{CFCIH}$ 末端的 CFCIH 之積分值的合計相對於 CF_2 整體之積分值及 CFCI 整體之積分值的合計為2%以下。

【請求項33】如請求項32之含氟聚合物，其數量平均分子量為1000～600000。

【請求項34】如請求項32或33之含氟聚合物，其中，上述基於乙烯酯單體之聚合單位相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【請求項35】如請求項32至34中任一項之含氟聚合物，其中，上述乙烯酯單體為下式所示之單體：



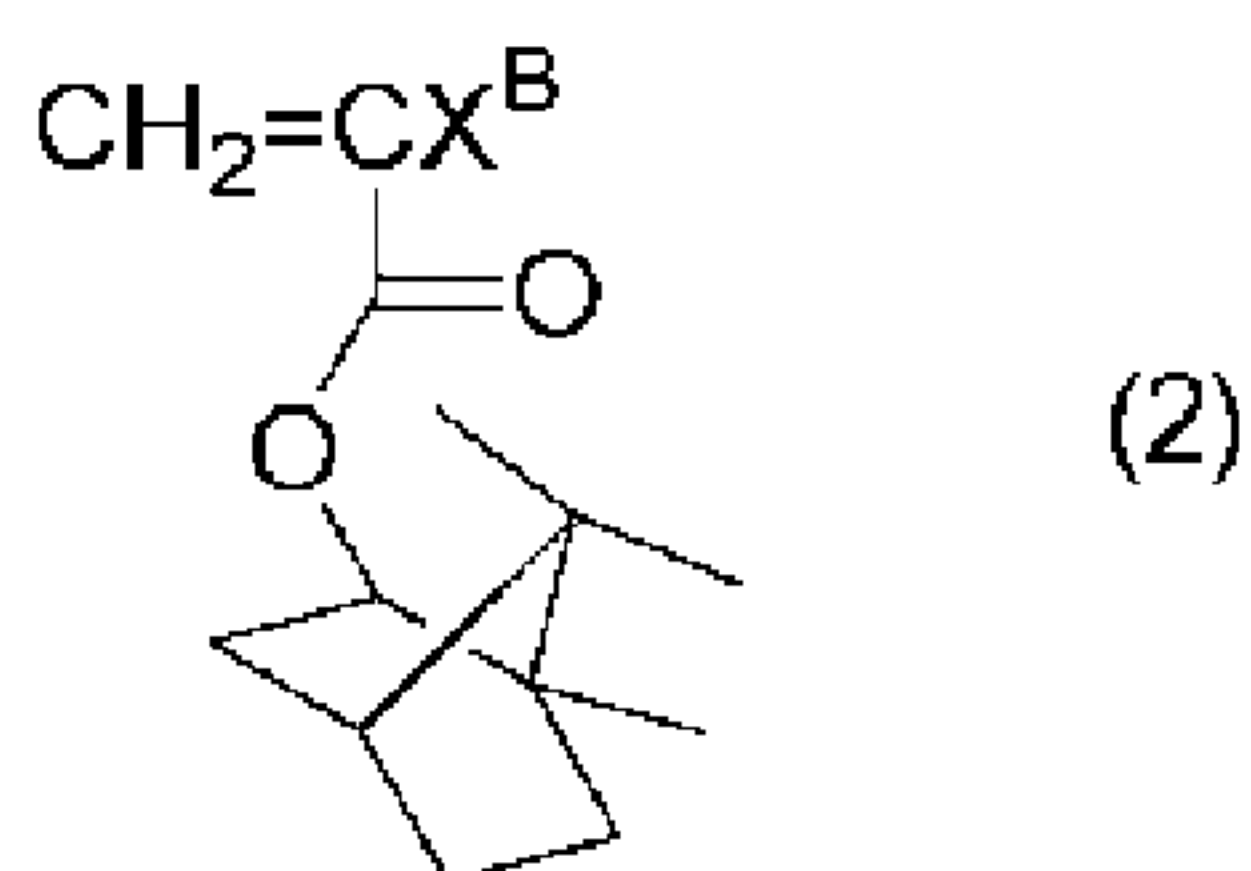
（式中， R^{A} 為碳數1～4之烷基、或可具有取代基之苯基）。

【請求項36】如請求項32至35中任一項之含氟聚合物，其中，上述乙烯酯單體為選自由苯甲酸乙烯酯、對三級丁基苯甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、及三甲基乙酸乙烯酯所組成之群中之至少1種。

【請求項37】如請求項32至36中任一項之含氟聚合物，其中，上述基於含氟乙烯基單體之聚合單位相對於上述含氟聚合物之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【請求項38】如請求項32至37中任一項之含氟聚合物，其進而包含基於除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體之聚合單位。

【請求項39】如請求項38之含氟聚合物，其中，除上述含氟乙烯基單體及上述乙烯酯單體以外之單體包含下述通式（2）所示之單體：



(式中， X^B 為H或 CH_3)。

【請求項40】一種覆金屬之積層板用組成物，其包含：請求項32至39中任一項之含氟聚合物、及溶劑。

【請求項41】一種硬化性組成物，其包含：請求項32至39中任一項之含氟聚合物、及環氧樹脂。

【請求項42】如請求項41之硬化性組成物，其進而包含溶劑。

【請求項43】如請求項41或42之硬化性組成物，其相對於上述含氟聚合物100質量份，含有上述環氧樹脂1～1000質量份。

【請求項44】如請求項41至43中任一項之硬化性組成物，其進而包含硬化促進劑。

【請求項45】一種覆金屬之積層板，其具備：金屬箔、及設置於上述金屬箔上之樹脂層，且特徵在於：

上述樹脂層由請求項41至44中任一項之硬化性組成物所形成。

【請求項46】一種印刷基板，其具備：對請求項45之覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。

【請求項47】一種環氧樹脂，其包含：基於四氟乙烯之聚合單位及/或基於六氟丙烯之聚合單位、以及基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位，且

上述基於四氟乙烯之聚合單位、上述基於六氟丙烯之聚合單位及上述基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位的合計含量相對於全部聚合單位為98～100莫耳%。

【請求項48】如請求項47之環氧樹脂，其於25℃之性狀為液體。

【請求項49】如請求項47或48之環氧樹脂，其數量平均分子量為500～10000。

【請求項50】如請求項47至49中任一項之環氧樹脂，其中，於包含基於四

氟乙烯之聚合單位之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{H}$ 末端的 CF_2H 之積分值相對於 CF_2 整體之積分值為4%以下，

於包含基於六氟丙烯之聚合單位之情形時， ^{19}F -NMR中之 $-\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 末端的 CFH 之積分值相對於 CF 整體之積分值為4%以下。

【請求項51】如請求項47至50中任一項之環氧樹脂，其中，上述基於烯丙基環氧丙基醚之聚合單位相對於上述環氧樹脂之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【請求項52】如請求項47至51中任一項之環氧樹脂，其中，上述基於四氟乙烯之聚合單位及基於六氟丙烯之聚合單位的合計含量相對於上述環氧樹脂之全部聚合單位為10莫耳%以上。

【請求項53】一種硬化性組成物，其包含：請求項47至52中任一項之環氧樹脂、及請求項32至39中任一項之含氟聚合物。

【請求項54】如請求項53之硬化性組成物，其進而包含溶劑。

【請求項55】如請求項53或54之硬化性組成物，其相對於上述含氟聚合物100質量份，含有上述環氧樹脂1～1000質量份。

【請求項56】如請求項53至55中任一項之硬化性組成物，其進而包含硬化促進劑。

【請求項57】一種覆金屬之積層板，其具備：金屬箔、及設置於上述金屬箔上之樹脂層，且特徵在於：

上述樹脂層由請求項53至56中任一項之硬化性組成物所形成。

【請求項58】一種印刷基板，其具備：對請求項57之覆金屬之積層板之金屬箔進行蝕刻所形成的圖案電路。