



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120077451 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 30

(21) 申请号 202380071443.7	(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
(22) 申请日 2023.10.04	专利代理师 王博 武肅
(30) 优先权数据 2022-162085 2022.10.07 JP	(51) Int.Cl. H01B 3/00 (2006.01) B32B 15/082 (2006.01) B32B 15/20 (2006.01) B32B 27/30 (2006.01) C08K 3/013 (2006.01) C08K 7/18 (2006.01) C08L 27/12 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2025.04.07	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2023/036266 2023.10.04	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02024/075791 JA 2024.04.11	
(71) 申请人 大金工业株式会社 地址 日本大阪府大阪市	
(72) 发明人 上田有希 奥野晋吾 泽木恭平 细川萌 田中义人 山内昭佳 岸川洋介	

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称
电介质及其制造方法

(57) 摘要
得到减小相对介电常数在相对介电常数的太赫兹高频带(110GHz~330GHz)中的频率依赖性的电介质及其制造方法。一种电介质,其在法布里-珀罗谐振器J波段测定的相对介电常数(Dk)相对于从220GHz至330GHz的频率的斜率为0.00001以上0.0005以下。

1. 一种电介质,其特征在于,在法布里-珀罗谐振器J波段测定的相对介电常数 D_k 相对于从220GHz至330GHz的频率的斜率为0.00001以上0.0005以下。

2. 一种电介质,其特征在于,在法布里-珀罗谐振器J波段测定的170GHz的相对介电常数 D_k 的平面方向的 90° 各向异性为0.02以下。

3. 一种电介质,其特征在于,在法布里-珀罗谐振器J波段测定的220GHz的介质损耗角正切 D_f 为0.00153以下。

4. 一种电介质,其特征在于,在法布里-珀罗谐振器J波段测定的330GHz的介质损耗角正切 D_f 为0.00165以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的电介质,其中,电介质包含树脂和球状的填料。

6. 根据权利要求5所述的电介质,其中,填料为选自由二氧化硅、氧化钛、氧化铝和镁橄榄石组成的组中的至少1种。

7. 根据权利要求5或6所述的电介质,其中,填料实质上为球状二氧化硅。

8. 根据权利要求5~7中任一项所述的电介质,其中,填料的平均粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求5~8中任一项所述的电介质,其中,树脂为氟树脂。

10. 根据权利要求9所述的电介质,其中,氟树脂以选自由聚四氟乙烯树脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物组成的组中的至少1种聚合物作为一部分或全部。

11. 根据权利要求9或10所述的电介质,其是使用一次粒径为 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的氟树脂粒子作为原料而得到的。

12. 根据权利要求11所述的电介质,其中,氟树脂粒子的体积基准累积50%直径为 $0.05\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 。

13. 根据权利要求1~12中任一项所述的电介质,其用于太赫兹带用印刷基板、太赫兹带用介电材料或太赫兹带用层积电路基板。

14. 根据权利要求1~13中任一项所述的电介质,其具有片形状。

15. 权利要求14所述的电介质的制造方法,其特征不在于,将氟树脂粒子和填料混合而成膜。

16. 权利要求14所述的电介质的制造方法,其特征不在于,具有将氟树脂粒子和填料混合并不加入其他成分而成膜的工序。

17. 一种覆铜层积体,其以铜箔和权利要求14所述的电介质作为必要的层,用于太赫兹带用印刷基板、太赫兹带用介电材料或太赫兹带用层积电路基板。

18. 一种电路用基板,其特征不在于,具有权利要求17所述的覆铜层积体。

电介质及其制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及电介质及其制造方法。

背景技术

[0002] 在高频用印刷布线板中,要求传输损耗小的高频用印刷布线板。在这样的高频用印刷布线板中,公知使用氟树脂膜(专利文献1等)。另外,专利文献2、专利文献3中记载了使用混配有填料的氟树脂作为布线基板材料。

[0003] 进而,专利文献4中公开了将在氟树脂中混配有正球状二氧化硅粒子的氟树脂组合物用于电路用基板。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2015-8260

[0007] 专利文献2:日本特开昭63-259907号公报

[0008] 专利文献3:日本特表2022-510017

[0009] 专利文献4:国际公开2020/145133

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本公开的目的在于得到减小相对介电常数在太赫兹高频带(110GHz~330GHz)中的频率依赖性的电介质及其制造方法。

[0012] 进而,目的在于提供相对介电常数的各向异性小的电介质及其制造方法。

[0013] 进而,目的在于提供高频带中的介质损耗角正切小的电介质及其制造方法。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本公开涉及一种电介质,其特征在于,在法布里-珀罗谐振器J波段测定的相对介电常数(Dk)相对于从220GHz至330GHz的频率的斜率为0.00001以上0.0005以下。

[0016] 本公开还涉及一种电介质,其特征在于,在法布里-珀罗谐振器J波段测定的170GHz的相对介电常数(Dk)的平面方向的90°各向异性为0.02以下。

[0017] 本公开还涉及一种电介质,其特征在于,在法布里-珀罗谐振器J波段测定的220GHz的介质损耗角正切(Df)为0.00153以下。

[0018] 本公开还涉及一种电介质,其特征在于,在法布里-珀罗谐振器J波段测定的330GHz的介质损耗角正切(Df)为0.00165以下。

[0019] 上述电介质优选包含树脂和球状的填料。

[0020] 上述填料优选为选自由二氧化硅、氧化钛、氧化铝和镁橄榄石组成的组中的至少1种。

[0021] 上述填料优选仅为球状二氧化硅。

[0022] 上述填料的平均粒径优选为0.1 μm ~10 μm 。

- [0023] 上述树脂优选为氟树脂。
- [0024] 上述氟树脂优选以选自自由聚四氟乙烯树脂、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物和四氟乙烯-六氟丙烯共聚物组成的组中的至少1种聚合物作为一部分或全部。
- [0025] 上述电介质优选是使用一次粒径为 $0.05\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 的氟树脂粒子作为原料而得到的。
- [0026] 上述氟树脂粒子的体积基准累积50%直径优选为 $0.05\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 。
- [0027] 上述电介质优选用于太赫兹带用印刷基板、太赫兹带用介电材料或太赫兹带用层积电路基板。
- [0028] 上述电介质优选具有片形状。
- [0029] 本公开还涉及上述电介质的制造方法,其特征在于,具有将氟树脂粒子和填料混合而成膜的工序。
- [0030] 上述电介质的制造方法优选仅将氟树脂粒子和填料混合并不加入其他成分而成膜。
- [0031] 本公开还涉及一种覆铜层积体,其以铜箔和上述的电介质作为必要的层。
- [0032] 本公开还涉及一种电路用基板,其特征在于,具有上述覆铜层积体。
- [0033] 发明的效果
- [0034] 本公开的电介质能够减小相对介电常数的太赫兹高频带的频率依赖性。
- [0035] 进而,能够减小相对介电常数的各向异性。
- [0036] 进而,能够减小高频带中的介质损耗角正切。

具体实施方式

- [0037] 以下对本公开进行详细说明。
- [0038] 近年来,基于电子产品的高频化,在布线基板中也要求与高频对应的性能。
- [0039] 第一,在高频带中,不优选产生基于频率的相对介电常数之差。这样的电介质在制成覆铜层积体时需要按每个频率变更铜布线的布线宽度,布线变得复杂。另外,在无法变更布线宽度的情况下,只能在特定的频率下使用。
- [0040] 因此,为了不产生这样的状态,需要得到相对介电常数的频率依赖性小的电介质。
- [0041] 第二,期望得到在高频带中相对介电常数的各向异性小的电介质。
- [0042] 若具有相对介电常数的各向异性,则在制成覆铜层积体时,在将铜布线设计为直线以外时,需要根据其方向来变更布线宽度,在这一点上不优选。
- [0043] 进而,优选相对于220GHz至330GHz这样的各个频率的介质损耗角正切(Df)低。由氟树脂形成的电介质是为了通过使用介质损耗角正切低的电介质来得到高频信号的传输损耗小的低损耗材料而使用的,因此优选介质损耗角正切的值小的电介质。本公开中,目的在于得到具有这些性能的电介质。
- [0044] (相对介电常数的频率依赖性)
- [0045] 本公开的第一电介质在法布里-珀罗谐振器J波段测定的相对介电常数(Dk)相对于从220GHz至330GHz的频率的斜率为0.00001以上0.0005以下。
- [0046] 即,意味着高频带中的相对介电常数的频率依赖性小。
- [0047] 本公开中,相对介电常数和介质损耗角正切是在室温25℃、湿度50%的条件下使

用网络分析仪 (N5290a、Keysight Technologies公司制) 和法布里-珀罗谐振器 (EM labs公司制) 测定各频率的相对介电常数 (Dk)、介质损耗角正切 (Df) 而得到的。

[0048] 进而, 相对介电常数的斜率是将220GHz至330GHz的相对介电常数的值作图而算出的。

[0049] 若上述斜率为0.00001以上0.0005以下, 则在制成覆铜层积体时无需按每个频率变更铜布线的布线宽度。另外, 能够在宽范围的频率下使用。上述上限更优选为0.0004、进一步优选为0.0002。

[0050] (相对介电常数的各向异性)

[0051] 本公开的第三电介质的170GHz的相对介电常数 (Dk) 的平面方向的90°各向异性为0.02以下。

[0052] 即, 意味着高频带中的相对介电常数的各向异性小。

[0053] 进而, 相对介电常数的平面方向90°各向异性是在室温25°C、湿度50%的条件下使用网络分析仪 (N5290a、Keysight Technologies公司制) 和法布里-珀罗谐振器 (EM labs公司制), 在平面方向0°和90°下测定170GHz的相对介电常数 (Dk) 并计算出其差而得到的。

[0054] 若上述各向异性为0.02以下, 则在将铜布线设计为直线以外时, 不需要根据其方向变更布线宽度, 在这一点上是优选的。上述上限更优选为0.018、进一步优选为0.016。

[0055] (220GHz的介质损耗角正切 (Df))

[0056] 本公开的第三电介质的220GHz的介质损耗角正切为0.00153以下。即, 通过具有这样的介质损耗角正切, 具有高频信号的传输损耗小的低损耗的效果。上述上限更优选为0.00152、进一步优选为0.00151。上述下限没有特别限定, 更优选为0。

[0057] 需要说明的是, 本说明书中, 介质损耗角正切是在室温25°C、湿度50%的条件下使用网络分析仪 (N5290A、Keysight Technologies公司制) 和法布里-珀罗谐振器 (EM labs公司制) 测定的。

[0058] (330GHz的介质损耗角正切 (Df))

[0059] 本公开的第四电介质的介质损耗角正切为0.00165以下。即, 通过具有这样的介质损耗角正切, 具有高频信号的传输损耗小的低损耗的效果。上述上限更优选为0.00164、进一步优选为0.00163。上述下限没有特别限定, 更优选为0。

[0060] 本公开的电介质可以具有上述第一~第四中的任一性质, 也可以兼具两种以上的性质, 还可以兼具所有的性质。

[0061] (电介质)

[0062] 本公开的电介质只要满足上述任一参数就没有特别限定, 优选为含有球状的填料和氟树脂的组合物。在这样的组合物中, 通过根据需要调整组成, 能够制成满足上述参数的电介质。以下, 对能够在这样的电介质中使用的球状的填料和氟树脂进行详细说明。

[0063] (氟树脂)

[0064] 本公开的氟树脂片含有氟树脂。氟树脂具有低介电性, 因此能够适合用于本公开的目的。

[0065] 本公开中能够使用的氟树脂没有特别限定, 可以举出例如聚四氟乙烯 [PTFE]、四氟乙烯 [TFE]/六氟丙烯 [HFP] 共聚物 [FEP]、TFE/烷基乙烯基醚共聚物 [PFA]、TFE/HFP/烷基乙烯基醚共聚物 [EPA]、TFE/三氟氯乙烯 [CTFE] 共聚物、TFE/乙烯共聚物 [ETFE]、聚偏二氟

乙烯[PVdF]、分子量30万以下的四氟乙烯[LMW-PTFE]等。可以使用1种,也可以混合2种以上。

[0066] 从低介电性的方面出发,上述氟树脂优选为聚四氟乙烯树脂(PTFE)、四氟乙烯[TFE]/六氟丙烯[HFP]共聚物[FEP]、TFE/烷基乙烯基醚共聚物[PFA],特别优选为聚四氟乙烯树脂(PTFE)。PTFE优选具有原纤性。具有原纤性的PTFE是指能够将未烧制的聚合物粉末进行糊料挤出的PTFE。

[0067] (聚四氟乙烯)

[0068] PTFE可以为改性聚四氟乙烯(以下称为改性PTFE),也可以为均聚聚四氟乙烯(以下称为均聚PTFE),还可以为改性PTFE与均聚PTFE的混合物。需要说明的是,从良好地维持聚四氟乙烯的成型性的方面出发,高分子PTFE中的改性PTFE的含有比例优选为10重量%以上98重量%以下、更优选为50重量%以上95重量%以下。均聚PTFE没有特别限定,可以优选使用日本特开昭53-60979号公报、日本特开昭57-135号公报、日本特开昭61-16907号公报、日本特开昭62-104816号公报、日本特开昭62-190206号公报、日本特开昭63-137906号公报、日本特开2000-143727号公报、日本特开2002-201217号公报、国际公开第2007/046345号小册子、国际公开第2007/119829号小册子、国际公开第2009/001894号小册子、国际公开第2010/113950号小册子、国际公开第2013/027850号小册子等中公开的均聚PTFE。其中,优选具有高拉伸特性的日本特开昭57-135号公报、日本特开昭63-137906号公报、日本特开2000-143727号公报、日本特开2002-201217号公报、国际公开第2007/046345号小册子、国际公开第2007/119829号小册子、国际公开第2010/113950号小册子等中公开的均聚PTFE。

[0069] 改性PTFE由TFE和TFE以外的单体(以下称为改性单体)构成。改性PTFE可以举出利用改性单体均匀改性的PTFE、在聚合反应的初期改性的PTFE、在聚合反应的末期改性的PTFE,没有特别限定。改性PTFE优选为通过在不大幅损害TFE均聚物的性质的范围内将微量的TFE以外的单体与TFE一起供于聚合而得到的TFE共聚物。改性PTFE例如可以优选使用日本特开昭60-42446号公报、日本特开昭61-16907号公报、日本特开昭62-104816号公报、日本特开昭62-190206号公报、日本特开昭64-1711号公报、日本特开平2-261810号公报、日本特开平11-240917、日本特开平11-240918、国际公开第2003/033555号小册子、国际公开第2005/061567号小册子、国际公开第2007/005361号小册子、国际公开第2011/055824号小册子、国际公开第2013/027850号小册子等中公开的改性PTFE。其中,优选具有高拉伸特性的日本特开昭61-16907号公报、日本特开昭62-104816号公报、日本特开昭64-1711号公报、日本特开平11-240917、国际公开第2003/033555号小册子、国际公开第2005/061567号小册子、国际公开第2007/005361号小册子、国际公开第2011/055824号小册子等中公开的改性PTFE。

[0070] 改性PTFE包含基于TFE的TFE单元和基于改性单体的改性单体单元。改性单体单元是改性PTFE的分子结构的一部分、是来自改性单体的部分。改性PTFE优选包含全部单体单元的0.001重量%~0.500重量%的改性单体单元,优选包含0.01重量%~0.30重量%。全部单体单元是改性PTFE的分子结构中的来自全部单体的部分。

[0071] 改性单体只要能够与TFE共聚就没有特别限定,可以举出例如六氟丙烯(HFP)等全氟烯烃;三氟氯乙烯(CTFE)等氟氯烯烃;三氟乙烯、偏二氟乙烯(VDF)等含氢氟代烯烃;全氟乙烯基醚;全氟烷基乙烯(PFAE)、乙烯等。所使用的改性单体可以为1种,也可以为多种。

[0072] 对全氟乙烯基醚没有特别限定,例如,可以举出下述通式(1)所示的全氟不饱和化合物等。

[0073] $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf} \cdots (1)$

[0074] 式中,Rf表示全氟有机基团。

[0075] 本说明书中,全氟有机基团是与碳原子键合的氢原子全部被氟原子取代而成的有机基团。上述全氟有机基团可以具有醚氧。

[0076] 作为全氟乙烯基醚,可以举出例如上述通式(1)中Rf为碳原子数1~10的全氟烷基的全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)。全氟烷基的碳原子数优选为1~5。作为PAVE中的全氟烷基,可以举出例如全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等。作为PAVE,优选全氟丙基乙烯基醚(PPVE)、全氟甲基乙烯基醚(PMVE)。

[0077] 上述全氟烷基乙烯(PFAE)没有特别限定,可以举出例如全氟丁基乙烯(PFBE)、全氟己基乙烯(PFHE)等。

[0078] 作为改性PTFE中的改性单体,优选为选自HFP、CTFE、VDF、PAVE、PFAE和乙烯组成的组中的至少1种。

[0079] 上述氟树脂优选不能熔融成型。不能熔融成型是指,即使加热至熔点以上,树脂也不具有充分的流动性,无法通过树脂中通常使用的熔融成型的方法进行成型的树脂。

[0080] 本公开中,优选使用这样的不能熔融成型的氟树脂,通过将其原纤化的成型方法制成氟树脂片。关于该成型方法,如后所述。

[0081] 上述PTFE优选SSG为2.0~2.3。若使用这样的PTFE,容易得到具有高强度(内聚力和每单位厚度的穿刺强度)的PTFE膜。具有大分子量的PTFE具有长分子链,因此难以形成分子链规则排列的结构。该情况下,非晶质部的长度增加,分子彼此的缠绕程度增加。认为:在分子彼此的缠绕程度高的情况下,PTFE膜对于所施加的负荷不易变形,显示出优异的机械强度。另外,若使用具有大分子量的PTFE,容易得到具有小平均孔径的PTFE膜。

[0082] 上述SSG的下限更优选为2.05、进一步优选为2.1。上述SSG的上限更优选为2.25、进一步优选为2.2。

[0083] 标准比重[SSG]是依据ASTM D-4895-89制作试样,通过水中置换法测定所得到的试样的比重而得到的。

[0084] 本实施方式中,构成PTFE粉末的PTFE的分子量(数均分子量)例如在200~1200万的范围。PTFE的分子量的下限值可以为300万,也可以为400万。PTFE的分子量的上限值可以为1000万。

[0085] 作为PTFE的数均分子量的测定方法,有由标准比重(Standard Specific Gravity)求出的方法、以及利用熔融时的动态粘弹性的测定法。由标准比重求出的方法可以使用依据ASTM D-4895 98成型的样品,通过依据ASTM D-792的水中置换法来实施。利用动态粘弹性的测定法例如通过S.Wu在Polymer Engineering&Science,1988,Vol.28,538和该文献1989,Vol.29,273中进行了说明。

[0086] 另外,上述PTFE的最大吸热峰温度(晶体熔点)优选为 $340 \pm 7^\circ\text{C}$ 。

[0087] PTFE可以为利用差示扫描量热计测定的晶体熔解曲线上的吸热曲线的最大峰温度为 338°C 以下的低熔点PTFE、和利用差示扫描量热计测定的晶体熔解曲线上的吸热曲线的最大峰温度为 342°C 以上的高熔点PTFE。

[0088] 低熔点PTFE是通过乳液聚合法聚合而制造的粉末,具有上述的最大吸热峰温度(晶体熔点),介电常数(ϵ)为 $2.08 \sim 2.2$,介质损耗角正切($\tan\delta$)为 $1.9 \times 10^{-4} \sim 4.0 \times 10^{-4}$ 。作为市售品,可以举出例如大金工业株式会社制的POLYFLON FINE POWDER F201、F203、F205、F301、F302;旭硝子工业株式会社制的CD090、CD076;杜邦公司制的TF6C、TF62、TF40等。

[0089] 高熔点PTFE粉末也是通过乳液聚合法聚合而制造的粉末,具有上述的最大吸热峰温度(晶体熔点),介电常数(ϵ)为 $2.0 \sim 2.1$,介质损耗角正切($\tan\delta$)为 $1.6 \times 10^{-4} \sim 2.2 \times 10^{-4}$,整体低。作为市售品,可以举出例如大金工业株式会社制的POLYFLON FINE POWDER F104、F106;旭硝子工业株式会社制的CD1、CD141、CD123;杜邦公司制的TF6、TF65等。

[0090] 需要说明的是,两PTFE聚合粒子二次凝聚而成的粉末的平均粒径通常优选为 $250\mu\text{m} \sim 2000\mu\text{m}$ 。特别是,从预成型时的模具填充时的流动性提高的方面出发,优选使用溶剂进行造粒而得到的造粒粉末。

[0091] 满足上述各参数的粉末形状的PTFE可以通过现有的制造方法得到。例如,依照国际公开第2015/080291号小册子、国际公开第2012/086710号小册子等中记载的制造方法进行制造即可。

[0092] (能够熔融成型的氟树脂)

[0093] 如上所述,本公开的电介质最优选为聚四氟乙烯树脂。另一方面,也可以使用能够熔融成型的氟树脂,得到具有上述参数的成型体。根据这样的观点,以下也对能够熔融成型的氟树脂进行详细说明。

[0094] 氟树脂更优选为能够熔融成型的氟树脂,可以举出四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、具有三氟氯乙烯(CTFE)单元的共聚物(CTFE共聚物)、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、三氟氯乙烯-乙烯共聚物(ECTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、以及聚氟乙烯(PVF)、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物(THV)、四氟乙烯-偏二氟乙烯共聚物等。

[0095] 这些能够熔融成型的氟树脂中,优选四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)。

[0096] 构成上述氟树脂膜的树脂的玻璃化转变温度优选为 40°C 以上。若为 40°C 以上,则例如在室温下保管卷膜的情况下,不易发生环境温度下的变形,从这方面出发是优选的,更优选为 60°C 以上、进一步优选为 80°C 以上。上述上限没有特别限定,从粘接性的方面出发,优选为 200°C 以下、更优选为 160°C 、进一步优选为 120°C 以下。

[0097] 上述PFA的熔点优选为 $180^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ 、更优选为 $230^\circ\text{C} \sim 330^\circ\text{C}$ 、进一步优选为 $280^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 。上述熔点是使用差示扫描量热计[DSC]以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速度升温时的熔解热曲线中的极大值所对应的温度。

[0098] 作为上述PFA,没有特别限定,优选TFE单元与PAVE单元的摩尔比(TFE单元/PAVE单元)为 $70/30$ 以上且小于 $99.5/0.5$ 的共聚物。更优选的摩尔比为 $70/30$ 以上 $98.9/1.1$ 以下,进一步优选的摩尔比为 $80/20$ 以上 $98.5/1.5$ 以下。若TFE单元过少,则机械物性趋于降低;若过多,则熔点过高、成型性趋于降低。上述PFA可以为仅由TFE和PAVE构成的共聚物,也优选为来自能够与TFE和PAVE共聚的单体的单体单元为 $0.1\text{摩尔}\% \sim 10\text{摩尔}\%$ 、TFE单元和PAVE单元合计为 $90\text{摩尔}\% \sim 99.9\text{摩尔}\%$ 的共聚物。作为能够与TFE和PAVE共聚的单体,可以举出

HFP、 $\text{CZ}^3\text{Z}^4=\text{CZ}^5(\text{CF}_2)_n\text{Z}^6$ (式中, Z^3 、 Z^4 和 Z^5 相同或不同,表示氢原子或氟原子, Z^6 表示氢原子、氟原子或氯原子, n 表示2~10的整数)所示的乙烯基单体、和 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^7$ (式中, Rf^7 表示碳原子数1~5的全氟烷基)所示的烷基全氟乙烯基醚衍生物等。作为其他可共聚的单体,例如为具有酸酐基的环状烃单体等,作为酸酐系单体,可以举出衣康酸酐、柠康酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、马来酸酐等。酸酐系单体可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0099] 上述PFA的熔体流动速率(MFR)优选为0.1g/10分钟~100g/10分钟、更优选为0.5g/10分钟~90g/10分钟、进一步优选为1.0g/10分钟~85g/10分钟。需要说明的是,本说明书中,MFR是根据ASTM D3307在温度372°C、载荷5.0kg的条件下测定得到的值。

[0100] 作为上述FEP,没有特别限定,优选TFE单元与HFP单元的摩尔比(TFE单元/HFP单元)为70/30以上且小于99/1的共聚物。更优选的摩尔比为70/30以上98.9/1.1以下、进一步优选的摩尔比为80/20以上且97/3以下。若TFE单元过少,则机械物性趋于降低;若过多,则熔点过高、成型性趋于降低。FEP还优选为来自能够与TFE和HFP共聚的单体的单体单元为0.1摩尔%~10摩尔%、TFE单元和HFP单元合计为90摩尔%~99.9摩尔%的共聚物。作为能够与TFE和HFP共聚的单体,可以举出烷基全氟乙烯基醚衍生物。作为其他可共聚的单体,例如为具有酸酐基的环状烃单体等,作为酸酐系单体,可以举出衣康酸酐、柠康酸酐、5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、马来酸酐等。酸酐系单体可以单独使用一种,也可以合用两种以上。

[0101] 上述FEP的熔点优选为150°C~320°C、更优选为200°C~300°C、进一步优选为240°C~280°C。上述熔点是使用差示扫描量热计[DSC]以10°C/分钟的速度升温时的溶解热曲线中的极大值所对应的温度。

[0102] 上述FEP的MFR优选为0.01g/10分钟~100g/10分钟、更优选为0.1g/10分钟~80g/10分钟、进一步优选为1g/10分钟~60g/10分钟、特别优选为1g/10分钟~50g/10分钟。

[0103] 上述氟树脂的官能团越少越好,特别是不稳定末端基团数越少越好。这样的氟树脂具有通过调整制造时(聚合反应时)的条件来制作的方法、通过对聚合后的氟树脂进行氟气处理、热处理、超临界气体提取处理等来降低不稳定末端基团数的方法等。从处理效率优异的方面、不稳定末端基团的一部分或全部被转化为 $-\text{CF}_3$ 而成为稳定末端基团的方面出发,优选氟气处理。若使用这样降低了不稳定末端基团数的氟树脂,则从静电正切降低、电信号的损失降低的方面出发是优选的。

[0104] 上述不稳定末端基团数没有特别限定,相对于氟树脂的主链碳原子数 10^6 个,优选为450以下、更优选为250以下、进一步优选为100以下、最优选为50以下。若考虑介质损耗角正切降低的效果,则优选小于10、进一步优选为5以下。

[0105] 作为不稳定末端基团,具体而言,可以举出 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOH}$ 游离(游离的 COOH)、 $-\text{COOH}$ 键合(缔合的 $-\text{COOH}$)、羟基($-\text{CH}_2\text{OH}$ 等)、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$ 等)、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{OCOO}-\text{R}$ (碳酸正丙酯等)等官能团。

[0106] 不稳定末端基团数具体通过下述方法进行测定。首先,使上述氟树脂熔融,进行压缩成型,由此制作厚度0.25mm~0.3mm的膜。通过傅利叶变换红外光谱分析对该膜进行分析,得到上述氟树脂的红外吸收光谱,并得到与完全氟化的不存在官能团的本底光谱的差示光谱。根据下述式(A)从该差示光谱所显现的特定的官能团的吸收峰计算出上述氟树脂中的相对于每 1×10^6 个碳原子的不稳定末端基团数。

[0107]
$$N = I \times K / t(A)$$

[0108] I:吸光度

[0109] K:校正系数

[0110] t:膜的厚度(mm)

[0111] 作为参考,关于本说明书中的不稳定末端基团,将吸收频率、摩尔吸光系数和校正系数示于表1。另外,摩尔吸光系数是由低分子模型化合物的FT-IR测定数据决定的。

[0112] [表1]

[0113]	不稳定末端基团	吸收频率 (cm-1)	摩尔吸光系数 (l/cm/mol)	校正系数	模型化合物
	-COF	1883	600	388	C ₇ F ₁₅ COF
	-COOH (游离)	1815	530	439	H(CF ₂) ₆ COOH
	-COOH (键合)	1779	530	439	H(CF ₂) ₆ COOH
	-COOCH ₃	1795	680	342	C ₇ F ₁₅ COOCH ₃
	-CONH ₂	3436	506	460	C ₇ F ₁₅ CONH ₂
	-CH ₂ OH	3648	104	2236	C ₇ F ₁₅ CH ₂ OH
	-CF ₂ H	3020	8.8	26485	H(CF ₂ CF ₂) ₃ CH ₂ OH
	-OC(=O)O-R	1817	-	1426	-

[0114] 上述氟化处理可以通过使未经氟化处理的氟树脂与含氟化合物接触来进行。

[0115] 作为上述含氟化合物没有特别限定,可以举出在氟化处理条件下产生氟自由基的氟自由基源。作为上述氟自由基源,可以举出F₂气体、CoF₃、AgF₂、UF₆、OF₂、N₂F₂、CF₃OF、氟化卤素(例如IF₅、ClF₃)等。

[0116] 上述F₂气体等氟自由基源可以为100%浓度,但从安全性的方面出发,优选与非活性气体混合并稀释至5质量%~50质量%而使用,更优选稀释至15质量%~30质量%而使用。作为上述非活性气体,可以举出氮气、氦气、氩气等,从经济性方面出发,优选氮气。

[0117] 上述氟化处理的条件没有特别限定,可以使熔融状态的氟树脂与含氟化合物接触,但通常可以在氟树脂的熔点以下、优选为20℃~220℃、更优选为100℃~200℃的温度下进行。上述氟化处理进行通常1小时~30小时、优选5小时~25小时。上述氟化处理优选为使未经氟化处理的氟树脂与氟气(F₂气体)接触的处理。

[0118] 本说明书中,构成氟树脂的各单体单元的含量可以通过根据单体的种类将NMR、FT-IR、元素分析、荧光X射线分析适宜地组合而计算出。

[0119] (球状的填料)

[0120] 本公开的电介质优选含有填料。通过混配填料,在能够降低线膨胀系数方面特别优选。

[0121] 作为本公开中能够使用的填料,没有特别限定,可以举出选自芳族聚酰胺纤维、聚苯酯、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚苯撑、聚酰胺、全芳香族聚酯树脂中的一种以上的有机填充材料;选自陶瓷、滑石、云母、氧化铝、氧化锌、氧化锡、氧化钛、氧化硅、碳酸钙、氧化钙、氧化镁、钛酸钾、玻璃纤维、玻璃片、玻璃珠、碳化硅、氟化钙、氮化硼、硫酸钡、二硫化

钼、镁橄榄石和碳酸钾晶须中的一种以上的无机填充材料；等。也可以合用它们中的2种以上。

[0122] 其中,从低损耗的方面出发,特别优选为选自由二氧化硅、氧化钛、氧化铝和镁橄榄石组成的组中的至少1种。进而,最优选为二氧化硅。

[0123] 上述球状的填料特别优选仅由球状二氧化硅构成。如上所述,混配填料的目的在于降低线膨胀系数,但若混配各向异性高的填料,则难以满足上述电介质的各性质。上述球状二氧化硅在相对介电常数的各向异性和频率依赖性小的方面是优选的。

[0124] 上述球状二氧化硅粒子是指其粒子形状接近正球的粒子,具体而言,球形度优选为0.80以上、更优选为0.85以上、进一步优选为0.90以上、最优选为0.95以上。关于球形度,利用SEM拍摄照片,根据观察到的粒子的面积和周长,作为由(球形度) = $\{4\pi \times (\text{面积}) \div (\text{周长})^2\}$ 算出的值而算出。越接近1则越接近正球。具体而言,采用利用图像处理装置(Spectris株式会社:FPIA-3000)对100个粒子测定的平均值。

[0125] 对于本公开中使用的球状二氧化硅粒子,从粒径小的一侧对体积进行积分时,优选D90/D10为2以上(优选为2.3以上、2.5以上)、D50为10 μm 以下。进而,D90/D50优选为1.5以上(进一步优选为1.6以上)。D50/D10优选为1.5以上(进一步优选为1.6以上)。由于粒径小的球状二氧化硅粒子可能会进入粒径大的球状二氧化硅粒子的间隙中,因此填充性优异,并且能够提高流动性。特别是,作为粒度分布,优选与高斯曲线相比粒径小的一侧的频率大。粒径可以利用激光衍射散射方式粒度分布测定装置进行测定。另外,优选利用过滤器等除去具有规定粒径以上的粗粒。

[0126] 上述球状二氧化硅粒子的吸水性优选为1.0%以下、进一步优选为0.5%以下。吸水性以干燥时的二氧化硅粒子的质量为准。在吸水性的测定中,将处于干燥状态的试样在40°C80%RH放置1小时,利用卡尔费休水分测定装置测定通过200°C加热而生成的水分,由此算出。

[0127] 另外,对于上述球状二氧化硅粒子,也可以将电介质在600°C下在大气气氛下加热30分钟而烧去氟树脂,取出球状二氧化硅粒子后,利用上述方法测定上述各参数。

[0128] 本公开中使用的二氧化硅粒子可以实施了表面处理。通过预先实施表面处理,能够抑制二氧化硅粒子的凝聚,能够使二氧化硅粒子良好地分散于树脂组合物中。另外,在能够降低介质损耗角正切方面也是优选的。

[0129] 作为上述表面处理没有特别限定,可以使用任意公知的表面处理。具体而言,例如可以举出利用具有反应性官能团的环氧硅烷、氨基硅烷、异氰酸酯硅烷、乙烯基硅烷、丙烯酸硅烷、疏水性的烷基硅烷、苯基硅烷、氟化烷基硅烷等硅烷偶联剂的处理、等离子体处理、氟化处理等。

[0130] 作为上述硅烷偶联剂,可例示出 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等环氧硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷、3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷等异氰酸酯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷、丙烯酰氧基三甲氧基硅烷等丙烯酰硅烷等。

[0131] 上述球状二氧化硅粒子可以使用满足上述性质的市售的二氧化硅粒子。作为市售的二氧化硅粒子,可以举出例如Denka熔融二氧化硅FB级(Denka株式会社制造)、Denka熔融二氧化硅SFP级(Denka株式会社制造)、EXCELICA(株式会社Tokuyama制造)、高纯度合成球

状二氧化硅ADMAFINE (株式会社Admatechs制造)、ADMANANO (株式会社Admatechs制造)、ADMAFUSE (株式会社Admatechs制造) 等。

[0132] 更具体而言,特别优选利用氨基丙基硅烷、氨基硅烷、乙烯基硅烷、疏水性的烷基硅烷、苯基硅烷、3-巯基丙基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基硅烷、对苯乙烯基硅烷、甲硅烷基丙基琥珀酸酐、3-异氰酸酯丙基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基硅烷等实施了表面处理。

[0133] 通过使用这些硅烷偶联剂实施表面处理,存在于填料表面的极性官能团发生反应,极性官能团的量减少,因此电特性优异。

[0134] (组合物)

[0135] 本公开的电介质含有上述的填料和氟树脂。根据需要,可以含有填料、氟树脂以外的成分,也可以仅由填料和氟树脂构成。填料和氟树脂以外的成分的含量优选为10重量%以下。

[0136] 本公开的电介质中,相对于组合物的总量,填料的含量优选为70重量%以下。通过以这样的范围含有填料,能够降低线膨胀系数,在容易成型的方面是优选的。

[0137] 上述填料的混配量的下限没有特别限定,从能够降低线膨胀系数的方面出发,优选为40重量%。

[0138] 上述上限更优选为68重量%、进一步优选为65重量%。上述下限更优选为40重量%、进一步优选为45重量%。

[0139] 本公开的电介质的线膨胀系数优选为10~100(ppm/°C)。通过为上述范围内,从成为低收缩且尺寸稳定性优异的电介质的方面出发是优选的。上述上限更优选为90、进一步优选为80。上述下限更优选为12、进一步优选为15。关于本说明书中的线膨胀系数,以拉伸模式进行使用了TMA-7100(Hitachi High-Tech Science Corporation公司制)的TMA测定,作为样品片,使用切成长度20mm、宽度5mm、厚度0.1mm~0.5mm的片,将卡盘间设定为10mm,一边施加49mN的载荷一边以升温速度2°C/分钟由-10°C~160°C下的样品的位移量求出线膨胀率。

[0140] (氟树脂片的制造方法)

[0141] 在氟树脂为聚四氟乙烯的情况下,本公开的氟树脂片可以通过将氟树脂粒子与填料混合并成膜而得到。其制造方法没有限定,可以通过糊料挤出成型、粉体压延成型等来进行。能够熔融成型的氟树脂的情况下的制造方法没有限定,可以通过注射成型、吹塑成型、吹胀成型、真空/压缩空气成型、挤出成型等来进行,熔融混炼中使用的装置没有特别限定,可以使用双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、多螺杆挤出机、串联挤出机等。

[0142] 如上所述,作为本公开的氟树脂片中使用的氟树脂,优选使用不能熔融成型的氟树脂。在使用这样的氟树脂的情况下,在将其成型为片状的情况下,优选通过将作为原料的粉末状的PTFE原纤化而成型。

[0143] 上述粉末状的PTFE优选使用一次粒径为0.05 μ m~10 μ m的PTFE。通过使用这样的PTFE,具有分散性优异的优点。需要说明的是,此处的一次粒径是依据ASTM D4895测定的值。

[0144] 上述粉末状的PTFE优选包含50质量%以上的二次粒径为500 μ m以上的聚四氟乙烯树脂,更优选包含80质量%以上。通过使二次粒径为500 μ m以上的PTFE在该范围内,能够制

作强度高的合剂片,从这方面出发具有优点。

[0145] 通过使用二次粒径为 $500\mu\text{m}$ 以上的PTFE,能够得到电阻更低、富有韧性的合剂片。

[0146] 上述二次粒径的下限更优选为 $300\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $350\mu\text{m}$ 。上述二次粒径的上限更优选为 $700\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $600\mu\text{m}$ 以下。二次粒径例如可以通过筛分法等求出。

[0147] 从得到更高强度且均质性优异的氟树脂片的方面出发,上述粉末状的PTFE的平均一次粒径优选为 50nm 以上。更优选为 100nm 以上、进一步优选为 150nm 以上、特别优选为 200nm 以上。PTFE的平均一次粒径越大,在使用该粉末进行糊料挤出成型时,越能够抑制糊料挤出压力的上升,成型性也越优异。上限没有特别限定,可以为 500nm 。从聚合工序中的生产率方面出发,优选为 350nm 。

[0148] 关于上述平均一次粒径,使用通过聚合得到的PTFE的水性分散液,制作相对于将聚合物浓度调整为 0.22% 的水性分散液的单位长度的 550nm 投射光的透射率、与测定透射型电子显微镜照片中的定向直径而确定的平均一次粒径的校正曲线,对作为测定对象的水性分散液测定上述透射率,可以基于上述校正曲线确定。

[0149] 本公开中使用的PTFE可以具有核壳结构。作为具有核壳结构的PTFE,例如,可以举出在粒子中包含高分子量的聚四氟乙烯的核和更低分子量的聚四氟乙烯或改性聚四氟乙烯的壳的改性聚四氟乙烯。作为这样的改性聚四氟乙烯,可以举出例如日本特表2005-527652号公报中记载的聚四氟乙烯。

[0150] 糊料挤出成型、粉体压延成型的具体方法没有特别限定,以下记载一般的方法。

[0151] (糊料挤出成型)

[0152] 上述片的制造方法可以包括:工序(1a),将使用烃系表面活性剂得到的PTFE粉末和挤出助剂进行混合;工序(1b),将所得到的混合物进行糊料挤出成型;工序(1c),将通过挤出成型得到的挤出物进行压延;工序(1d),将压延后的片进行干燥;工序(1e),将干燥后的片进行烧制而得到成型体。上述糊料挤出成型也可以在上述PTFE粉末中加入颜料、填充剂等现有公知的添加剂来进行。

[0153] 作为上述挤出助剂没有特别限定,可以使用通常公知的挤出助剂。例如,可以举出烃油等。

[0154] (粉体压延成型)

[0155] 上述片也可以通过粉体压延成型来成型。粉体压延成型是通过对树脂粉体赋予剪切力而使其原纤化,由此成型为片状的方法。之后,可以包括进行烧制而得到成型体的工序。

[0156] 更具体而言,可以通过下述制造方法得到,该制造方法具有:

[0157] 工序(1),一边混合包含氟树脂和填料的原料组合物,一边赋予剪切力;

[0158] 工序(2),将通过上述工序(1)得到的混合物成型为块状;和

[0159] 工序(3),将通过上述工序(2)得到的块状的混合物压延成片状。

[0160] 需要说明的是,在通过这样的粉体压延成型而制成片的情况下,优选仅混合氟树脂粒子和无机填料来进行成型。

[0161] (层积体)

[0162] 本公开的电介质可以作为印刷布线基板用的片与其他基材层积而使用。

[0163] 通过上述电介质的单面或双面粘接铜箔,也可以制成覆铜层积体。如上所述,包

含本公开的氟树脂的膜能够特别适合用于印刷布线基板用途,因此能够适合作为这样的覆铜层积体使用。

[0164] 上述铜箔的Rz优选为 $1.6\mu\text{m}$ 以下。即,本公开的氟树脂组合物对Rz为 $1.6\mu\text{m}$ 以下的平滑性高的铜箔的粘接性也优异。

[0165] 进而,铜箔只要至少与上述氟树脂膜粘接的面为 $1.6\mu\text{m}$ 以下即可,另一面的Rz值没有特别限定。

[0166] 上述铜箔的厚度没有特别限定,优选为 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的范围、更优选为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的范围内、进一步优选为 $9\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ 。

[0167] 上述铜箔没有特别限定,具体而言,可以举出例如压延铜箔、电解铜箔等。

[0168] 作为Rz $1.6\mu\text{m}$ 以下的铜箔,没有特别限定,可以使用市售品。作为市售的Rz $1.6\mu\text{m}$ 以下的铜箔,可以举出例如电解铜箔CF-T9DA-SV-18(厚度 $18\mu\text{m}$ /Rz $0.85\mu\text{m}$)(福田金属箔粉工业株式会社制)等。

[0169] 为了提高与本公开的氟树脂膜的粘接强度,上述铜箔可以实施表面处理。

[0170] 上述表面处理没有特别限定,为硅烷偶联处理、等离子体处理、电晕处理、UV处理、电子射线处理等,作为硅烷偶联剂的反应性官能团没有特别限定,从对树脂基材的粘接性的方面出发,优选在末端具有选自氨基、(甲基)丙烯酰基、巯基和环氧基中的至少1种。另外,作为水解性基团没有特别限定,可以举出甲氧基、乙氧基等烷氧基等。本公开中使用的铜箔可以形成有防锈层(铬酸盐等氧化物被膜等)、耐热层等。

[0171] 在铜箔表面上具有由上述硅烷化合物形成的表面处理层的表面处理铜箔可以如下制造:制备包含硅烷化合物的溶液后,利用该溶液对铜箔进行表面处理,由此制造。

[0172] 从提高与树脂基材的粘接性等方面出发,上述铜箔可以在表面具有粗糙化处理层。

[0173] 需要说明的是,粗糙化处理有可能降低本公开所要求的性能的情况下,根据需要可以减少电沉积在铜箔表面的粗糙化粒子,或采取不进行粗糙化处理的方式。

[0174] 从提高各种特性的方面出发,在铜箔与表面处理层之间可以设置选自耐热处理层、防锈处理层和铬酸盐处理层组成的组中的1种以上的层。这些层可以为单层,也可以为多层。

[0175] 上述覆铜层积板可以进一步具有铜箔和电介质以外的层。该铜箔和氟树脂膜以外的层优选为选自聚酰亚胺、改性聚酰亚胺、液晶聚合物、聚苯硫醚、环烯烃聚合物、聚苯乙烯、环氧树脂、双马来酰亚胺、聚亚苯基氧化物、聚苯撑醚、改性聚苯撑醚和聚丁二烯组成的组中的至少1种。

[0176] 这些铜箔和电介质以外的层只要由上述树脂构成就没有特别限定。另外,该铜箔和氟树脂膜以外的层的厚度优选为 $12.5\mu\text{m} \sim 260\mu\text{m}$ 的范围内。

[0177] 上述覆铜层积板中,形成铜层的可以为卷膜的单面,也可以为双面。作为形成铜层的方法,可以举出在卷膜的表面层积(粘合)铜箔的方法、蒸镀法、镀敷法等。作为层积铜箔的方法,可以举出利用热压的方法。热压温度可以举出电介质膜的熔点 $-150^{\circ}\text{C} \sim$ 电介质膜的熔点 $+40^{\circ}\text{C}$ 。热压的时间例如为1分钟 $\sim$ 30分钟。可以通过热压的压力为 $0.1\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$ 的方法制造。

[0178] 上述覆铜层积板的用途没有特别限定,作为电路用基板使用。印刷基板是指用于

在将半导体、电容器芯片等电子部件电连接的同时配置并固定在有限的空间内的板状部件。由本覆铜层积体形成的印刷基板的构成没有特别限制。印刷基板可以为刚性基板、柔性基板、刚性柔性基板中的任一种。印刷基板可以为单面基板、双面基板、多层基板(增层式基板等)中的任一种。特别可以适合于柔性基板、刚性基板用。特别可以适合用作110GHz以上的高频用印刷基板。

[0179] 作为电路用基板没有特别限定,可以使用上述的覆铜层积板,通过一般的方法来制造。

[0180] 电路基板用的层积体也可以为下述层积体,其特征在于,具有铜箔层和上述的氟树脂膜及基材层。作为基材层没有特别限定,优选具有由玻璃纤维构成的布帛层、树脂膜层。

[0181] 上述由玻璃纤维构成的布帛层是由玻璃布、玻璃无纺布等构成的层。

[0182] 作为玻璃布,可以使用市售的玻璃布,为了提高与氟树脂的亲合性,优选实施硅烷偶联剂处理。作为玻璃布的材质,可以举出E玻璃、C玻璃、A玻璃、S玻璃、D玻璃、NE玻璃、低介电常数玻璃等,从获得容易的方面出发,优选E玻璃、S玻璃、NE玻璃。作为纤维的织法,可以为平纹、也可以为斜纹。玻璃布的厚度通常为 $5\mu\text{m} \sim 90\mu\text{m}$ 、优选为 $10\mu\text{m} \sim 75\mu\text{m}$,优选使用比所使用的氟树脂膜更薄的玻璃布。

[0183] 上述层积体可以使用玻璃无纺布作为由玻璃纤维构成的布帛层。玻璃无纺布是利用少量的粘结剂化合物(树脂或无机物)将玻璃的短纤维粘合而成的物质、或者不使用粘结剂化合物而通过使玻璃短纤维缠绕而维持了其形状的物质,可以使用市售品。玻璃短纤维的直径优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,纤维长度优选为 $5\text{mm} \sim 30\text{mm}$ 。作为粘结剂化合物的具体例,可以举出环氧树脂、丙烯酸类树脂、纤维素、聚乙烯醇、氟树脂等树脂、或二氧化硅化合物等无机物。粘结剂化合物的用量相对于玻璃短纤维通常为3质量%~15质量%。作为玻璃短纤维的材质,可以举出E玻璃、C玻璃、A玻璃、S玻璃、D玻璃、NE玻璃、低介电常数玻璃等。玻璃无纺布的厚度通常为 $50\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ 、优选为 $100\mu\text{m} \sim 900\mu\text{m}$ 。需要说明的是,本申请中的玻璃无纺布的厚度是指依据JIS P8118:1998,使用(株)小野测器制的数字量规DG-925(载荷110克、面径10mm)测定的值。为了提高与氟树脂的亲合性,可以对玻璃无纺布实施硅烷偶联剂处理。

[0184] 大多玻璃无纺布的空隙率为80%以上,非常高,因此优选使用比由氟树脂构成的片更厚的玻璃无纺布,并利用压力进行压缩使用。

[0185] 上述由玻璃纤维构成的布帛层可以是将玻璃布和玻璃无纺布层积而成的层。由此,相互的性质得到组合,能够得到合适的性质。

[0186] 上述由玻璃纤维构成的布帛层可以是浸渗有树脂的预浸料的状态。

[0187] 上述层积体中,由玻璃纤维构成的布帛层和氟树脂膜可以在界面处粘接,氟树脂膜也可以部分或全部浸渗到由玻璃纤维构成的布帛层。

[0188] 此外,也可以使氟树脂组合物浸渗到由玻璃纤维构成的布帛中制成预浸料。对于如此所得到的预浸料,可以进一步层积本公开的氟树脂膜。这种情况下,作为制作预浸料时使用的氟树脂组合物,没有特别限定,也可以使用本公开的氟树脂膜。

[0189] 作为用作上述基材层的树脂膜,优选耐热性树脂膜、热固性树脂膜。作为耐热性树脂膜,可以举出聚酰亚胺、改性聚酰亚胺、液晶聚合物、聚苯硫醚等。作为热固性树脂,可以举出包含环氧树脂、双马来酰亚胺、聚亚苯基氧化物、聚苯撑醚、改性聚苯撑醚、聚丁二烯等

的热固性树脂。

[0190] 耐热性树脂膜和热固性树脂膜可以包含增强纤维。作为增强纤维没有特别限定,优选例如玻璃布、特别是低介电常数型的增强纤维。

[0191] 耐热性树脂膜和热固性树脂膜的介电特性、线膨胀系数、吸水率等特性没有特别限定,例如,20GHz下的介电常数优选为3.8以下、更优选为3.4以下、进一步优选为3.0以下。20GHz下的介质损耗角正切优选为0.0030以下、更优选为0.0025以下、进一步优选为0.0020以下。线膨胀系数优选为100ppm/°C以下、更优选为70ppm/°C以下、进一步优选为40ppm/°C以下。吸水率优选为1.0%以下、更优选为0.5%以下、进一步优选为0.1%以下。

[0192] 实施例

[0193] 以下基于实施例具体说明本公开。在以下的实施例中,在没有特别提及的情况下,“份”、“%”分别表示“质量份”、“质量%”。

[0194] 片制作方法1(糊料挤出成型)

[0195] 以表3所示的比例计量规定量的氟树脂粉末(PTFE)和球状二氧化硅,在干冰存在下用混合机混合。混合中的温度为-10°C以下。

[0196] 在所得到的混合粉末中添加18wt%~23wt%的油(IP溶剂2028),进行混合,熟化5小时左右。

[0197] 将熟化的组合物在压力3MPa条件下进行预成型,将预成型的成型体在40°C、50mm/min的条件下挤出,得到挤出样品。将挤出样品用双辊压延(辊间隙:设定为500μm~80μm),得到膜厚125μm的样品,在200°C干燥2小时,在360°C烧制15分钟,由此得到片。

[0198] 片制作方法2(粉体压延成型)

[0199] 以表3所示的比例计量规定量的氟树脂粉末(PTFE)和二氧化硅,使用Wonder Crusher在室温中以存储器6搅拌30秒×2次。将所得到的粉末用双辊压延(辊间隙:设定为100μm),得到膜厚130μm的样品,在360°C烧制15分钟,由此得到片。

[0200] 需要说明的是,各实施例中使用的球状二氧化硅使用Admatechs公司制SC6500-SQ(平均粒径2.1μm)作为原料,在一部分实施例中实施了表2所示的表面处理。实施例9的球状二氧化硅使用Admatechs公司制FE920D-SQ(平均粒径5.8μm),实施例10的球状二氧化硅使用Admatechs公司制20GA-C2(平均粒径2.0μm)。

[0201] 需要说明的是,所使用的氟树脂粉末(PTFE)具有以下性质。

[0202] 平均粒径:500μm

[0203] 表观密度:460g/L

[0204] 标准比重:2.17

[0205] 测定方法依据ASTM D 4895。

[0206] [表2]

	处理内容	处理量
实施例 1	未处理	
实施例 2	氨基丙基处理	1 重量%
实施例 3	未处理	
实施例 4	氨基丙基处理	1 重量%
[0207] 实施例 5	未处理	
实施例 6	氨基丙基处理	1 重量%
实施例 7	未处理	
实施例 8	氨基丙基处理	1 重量%
实施例 9	未处理	
实施例 10	未处理	

[0208] [表3]

	二氧化硅混配量	氟树脂的混配量	片制作方法
实施例1	60重量%	40重量%	片制作方法1
实施例2	60重量%	40重量%	片制作方法1
实施例3	60重量%	40重量%	片制作方法2
实施例4	60重量%	40重量%	片制作方法2
实施例5	50重量%	50重量%	片制作方法1
实施例6	50重量%	50重量%	片制作方法1
实施例7	50重量%	50重量%	片制作方法2
实施例8	50重量%	50重量%	片制作方法2
实施例9	50重量%	50重量%	片制作方法2
实施例10	50重量%	50重量%	片制作方法2

[0210] (蚀刻)

[0211] 用氯化铁水溶液对带树脂层的铜箔 (R03003G2、NF-30) 的铜箔进行蚀刻,用流动的清水清洗2分钟~5分钟,再用蒸馏水清洗,在温度 $80\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽中干燥约60分钟,回收单体的树脂层。

[0212] (比较例1)

[0213] 对作为市售的覆铜层积板的R03003G2 (Rogers公司制) 进行蚀刻,得到树脂层。

[0214] (比较例2)

[0215] 对作为市售的覆铜层积板的NF-30 (Taconic公司制) 进行蚀刻,得到树脂层。

[0216] (评价方法)

[0217] (介电常数、介质损耗角正切的测定方法)

[0218] 在室温 25°C 、湿度50%的条件下,使用网络分析仪 (N5290A、Keysight Technologies公司制) 和法布里-珀罗谐振器J波段 (220GHz~330GHz)、D波段 (110GHz~170GHz) (FP-J、FP-D、EM labs公司制),测定各频率的相对介电常数 (Dk)、介质损耗角正切 (Df)。

[0219] 结果示于表4。

[0220]

[表 4]

	220GHz 至 330GHz 的 介电常数(Dk)斜率	170GHz 的介电常数(Dk)的 平面方向的 90°各向异性	220GHz 的 介质损耗角正切(Df)	330GHz 的 介质损耗角正切(Df)	线膨胀系数 (ppm/°C)
实施例 1	0.000075	0.015	0.00149	0.00161	44
实施例 2	0.000125	0.014	0.00150	0.00162	35
实施例 3	0.000077	0.015	0.00148	0.00160	46
实施例 4	0.000121	0.014	0.00147	0.00159	36
实施例 5	0.000061	0.011	0.00128	0.00152	66
实施例 6	0.000109	0.010	0.00127	0.00154	57
实施例 7	0.000059	0.012	0.00129	0.00153	64
实施例 8	0.000107	0.009	0.00128	0.00151	55
实施例 9	0.000105	0.010	0.00127	0.00150	56
实施例 10	0.000089	0.008	0.00116	0.00142	69
比较例 1	0.000600	0.0452	0.00156	0.00168	30
比较例 2	0.000950	0.0248	0.00205	0.00209	28

[0221] 根据表4,实施例1 ~ 实施例10的电介质的基于频率220GHz ~ 330GHz的相对介电常

数之差小,这种电介质在制成覆铜层积体时无需按每个频率变更铜布线的布线宽度。另外,能够得到170GHz的相对介电常数的各向异性小的电介质,能够自由地设计直线以外的铜布线。

[0222] 进而,优选相对于220GHz至330GHz这样的各个频率的介质损耗角正切(Df)低。通过使用介质损耗角正切低的电介质,220GHz~330GHz的传输损耗变小,因此优选。

[0223] 工业实用性

[0224] 本公开的电介质特别能够适合用于110GHz以上的高频印刷基板。