202446598

(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 202446598 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：113128008 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl.： *B32B15/08 (2006.01)* *B32B15/082 (2006.01)*
B32B27/18 (2006.01) *B32B27/28 (2006.01)*
B32B27/30 (2006.01) *C08F210/02 (2006.01)*
C08F212/08 (2006.01) *C08F212/36 (2006.01)*
H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/14 日本 2021-169042

(71)申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：荒井亨 ARAI, TORU (JP) ；菅藤諒介 KANTO, RYOSUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 48 頁

(54)名稱

包含絕緣層之多層構造體

(57)摘要

本發明係一種多層構造體，其特徵在於：其係包含一層以上之絕緣層、
一層以上之樹脂層、及
一片以上之具有平滑面及粗化面之銅箔者，且
上述絕緣層含有烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物、及表面改性劑，
上述樹脂層含有選自由聚醯亞胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯系樹脂(ODV)、環氧樹脂、及與上述絕緣層相同之組成所構成之群中之一種以上，
上述各絕緣層所具有之至少一面與上述銅箔之平滑面接著，
上述各樹脂層中，上述樹脂層所具有之至少一面與上述銅箔之粗化面接著且上述樹脂層不與上述銅箔之平滑面接著，或者上述樹脂層所具有之兩個面均不與上述銅箔接著。

202440508X
專利案號：113128008
原申請案號：111139074

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含絕緣層之多層構造體

【中文】

本發明係一種多層構造體，其特徵在於：其係包含一層以上之絕緣層、

一層以上之樹脂層、及

一片以上之具有平滑面及粗化面之銅箔者，且

上述絕緣層含有烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物、及表面改性劑，

上述樹脂層含有選自由聚醯亞胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯系樹脂(ODV)、環氧樹脂、及與上述絕緣層相同之組成所構成之群中之一種以上，

上述各絕緣層所具有之至少一面與上述銅箔之平滑面接著，

上述各樹脂層中，上述樹脂層所具有之至少一面與上述銅箔之粗化面接著且上述樹脂層不與上述銅箔之平滑面接著，或者上述樹脂層所具有之兩個面均不與上述銅箔接著。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含絕緣層之多層構造體

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種具有絕緣層之多層構造體，該絕緣層包含與銅箔平滑面具有高接著性之組合物。

【先前技術】

【0002】

隨著通信頻率向千兆赫頻段及其以上之高頻段轉移，對於由含有低介電特性之絕緣材料之CCL(Copper Clad Laminate，銅箔基板)或FCCL(Flexible Copper Clad Laminate，可撓性銅箔基板)所構成之多層基板之需求高漲。全氟乙烯等氟系樹脂雖具有優異之低介電常數、低介電損耗性、及耐熱性優異之特徵，但成形加工性、膜成形性較差，又，配線與銅箔之接著性亦存在課題，因此較難應用於多層基板。另一方面，使用環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、酚系樹脂等後硬化樹脂之基板、絕緣材料雖因其耐熱性、易操作性而開始被廣泛地使用，但介電常數、介電損耗相對較高，作為高頻用絕緣材料期待有所改善(專利文獻1)。

【0003】

因此，本質上具有低介電特性之烴系樹脂受到關注。原本要想將作為熱塑性樹脂之烴系樹脂製成硬化性樹脂，需要導入官能基，但一般而言，進行自由基反應、或熱反應之官能基具有極性，因此會導致低介電特

性變差。若欲導入僅由烴所構成之官能基、例如芳香族乙烯基，則大多利用價格高烴系單體間之分子間反應(專利文獻2)，多數情況下並不經濟。專利文獻3中示出一種由特定之配位聚合觸媒所獲得，且包含具有特定組成及成分之乙烯-烯烴(芳香族乙烯系化合物)-芳香族多烯共聚物、及非極性乙烯系化合物共聚物之硬化體。於本技術之情形時，由於芳香族多烯(二乙烯苯)之2個乙烯基中，僅一個被選擇性地共聚合而另一個乙烯基被保留，因此可容易地獲得具有芳香族乙烯基之官能基之烴系共聚物巨單體。由同樣之烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物、及輔料等之組合物所獲得之硬化體具有低介電常數、低介電損耗因數之特徵，藉由選擇組成或合適之輔料，能夠賦予軟質～硬質之廣泛之物性(專利文獻4、5)。又，如實施例所示，該等材料與銅箔粗化面顯示出較高之接著性(接著強度)。因此，認為適用於高頻信號用之各種基板材料、絕緣材料。

【0004】

但是，尤其是於用作微帶線等高頻傳輸線、天線、多層基板用之層間絕緣材或覆蓋層之情形等時，絕緣材料與銅箔之平滑面相接，要求與銅箔平滑面具有較高之接著強度(剝離強度)。尤其是片狀、膜狀之層間絕緣材，其至少一部分、或至少一面與銅箔之平滑面相接，要求與銅箔之平滑面具有較高之接著強度。但是，所公開之專利文獻中並未揭示對於絕緣材賦予與銅箔平滑面之高接著性(接著強度)之技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開平6-192392號公報

[專利文獻2]日本專利特開2004-087639號公報

[專利文獻3]日本專利特開2007-217706號公報

[專利文獻4]國際公開第2021/112087號

[專利文獻5]國際公開第2021/112088號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

針對上述先前技術，期待提供一種作為具有與銅箔平滑面顯示出高接著強度之絕緣層I(本說明書中亦記載為「層間絕緣材」)之多層基板有用之多層構造體。

[解決問題之技術手段]

【0007】

即，本申請案可提供下述之解決上述課題之態樣。

【0008】

態樣1.

一種多層構造體，其特徵在於：其係包含一層以上之絕緣層、

一層以上之樹脂層、及

一片以上之具有平滑面及粗化面之銅箔之多層構造體，且

上述絕緣層含有烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物、及表面改性劑，

上述樹脂層含有選自由聚醯亞胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯系樹脂(ODV)、環氧樹脂、及與上述絕緣層相同之組成所構成之群中之一種以上，

上述各絕緣層所具有之至少一面與上述銅箔之平滑面接著，

上述各樹脂層中，上述樹脂層所具有之至少一面與上述銅箔之粗化面接著且上述樹脂層不與上述銅箔之平滑面接著，或者上述樹脂層所具有之兩個面均不與上述銅箔接著。

【0009】

態樣2.

如態樣1所記載之多層構造體，其中上述絕緣層之至少一面具有向積層方向凹陷之部位，藉由以使上述銅箔容納於該凹陷部位之方式進行接著，從而具有該面之一部分與上述銅箔之平滑面接著，且該面之另一部分與上述樹脂層接著之構成。

【0010】

態樣3.

如態樣1或2所記載之多層構造體，其中上述表面改性劑為矽烷偶合劑。

【0011】

態樣4.

如態樣1至3中任一項所記載之多層構造體，其中上述烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物滿足下述(1)～(4)之所有條件。

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上且未達10萬。

(2)芳香族乙烯系化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯系化合物，芳香族乙烯系化合物單體單元之含量為0～70質量%以下或0～98質量%以下。

(3)芳香族多烯係選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數

5以上20以下之多烯中之一種以上，且來自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量相對於每數量平均分子量為1.5個以上且未達20個。

(4)烯烴係選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元之含量為10質量%以上，上述烯烴單體單元、芳香族乙烯系化合物單體單元、及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。

【0012】

態樣5.

如態樣1至4中任一項所記載之多層構造體，其中上述絕緣層進而含有選自以下(a)～(c)中之一種或複數種。

(a)硬化劑

(b)選自烴系彈性體、聚苯醚系樹脂、芳香族多烯系樹脂中之一種或複數種之樹脂

(c)極性單體

【0013】

態樣6.

如態樣1至5中任一項所記載之多層構造體，其中上述絕緣層中之上述表面改性劑之含量相對於上述烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物100質量份，為0.001～10質量份。

【0014】

態樣7.

一種硬化多層構造體，其係使如態樣1至6中任一項所記載之多層構造體硬化而成。

【0015】

態樣8.

一種高頻傳輸線、多層CCL基板、多層FCCL基板、天線、或覆蓋層，其包含如態樣7所記載之硬化多層構造體。

[發明之效果]

【0016】

於本發明中，藉由使顯示出低介電常數、介電損耗因數、及低吸水率、高絕緣性之絕緣層以高接著強度(剝離強度)與銅箔平滑面接著，從而可提供一種作為高頻多層基板有用之多層構造體。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖1係表示本發明之多層構造體可一部分或全部包含之基本單元之構造。

圖2係表示本發明之多層構造體可一部分或全部包含之構造之具體例。

圖3係表示本發明之多層構造體可一部分或全部包含之構造之具體例。

圖4係表示上述基本單元之變化例。

【實施方式】

【0018】

本多層構造體係以包含銅箔、與該銅箔之粗化面接著之樹脂層、及與該銅箔之平滑面接著之絕緣層之構造(如圖1所示)作為基本單元。本多層構造體可包含一個以上之該基本單元，亦可包含基本單元與其他層之組合。

【0019】

本多層構造體所包含之(一層以上之)絕緣層係包含層間絕緣材或覆蓋層之概念。又，所謂層間絕緣材，係涵蓋層間接著材、接合片材之概念在內之概念。片材亦涵蓋膜之概念。又，於本說明書，即便記載為膜，亦涵蓋片材之概念。以下，對本發明之組合物進一步詳細地進行說明。於本說明書中，組合物係涵蓋清漆之概念。即，組合物之中，尤其將液狀者記載為清漆。

【0020】

＜銅箔及粗化面＞

本多層構造體所包含之(一片以上之)銅箔只要是可用於配線或基板之銅箔，則可為任意種類。厚度並無特別限定，一般而言為1～500 μm，較佳為5～50 μm之範圍。較佳為應對高頻之銅箔，亦可為壓延銅箔或電解銅箔。本銅箔具有粗化面(別稱：無光澤面，有時記載為M面)、及平滑面(光澤面或磨光面，有時記載為S面)。例如，銅箔可為銅箔之粗化面之JIS B0601：2001所規定之表面粗糙度(最大高度)Rz較佳為5 μm以下、特佳為3 μm以下者。例如，銅箔可為銅箔之粗化面之JIS B0601：2001所規定之表面粗糙度(最大高度)Rz較佳為超過0.5 μm者。此類銅箔可自FURUKAWA ELECTRIC股份有限公司或JX金屬股份有限公司、Mitsui Mining & Smelting股份有限公司等獲取。

【0021】

＜銅箔平滑面＞

銅箔之平滑面係指用於配線或基板之銅箔所具有之非粗化面之面，且係相較於粗化面而言相對平滑之面。關於本平滑面，一般而言JIS

B0601：2001所規定之表面粗糙度(最大高度)Rz為0.5 μm以下，但只要是如上述般相較於粗化面而言相對平滑之面、或具有相對高光澤之面，則並無特別限定。業者可容易地認識並區分出銅箔之平滑面與粗化面。由於銅箔之粗化面用於與基材膜或基板接著，因此要求多層基板之層間絕緣材與另外之平滑面具有較高之接著性。

【0022】

＜樹脂層＞

本多層構造體所包含之(一層以上之)樹脂層係指選自聚醯亞胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯系樹脂(ODV)、環氧樹脂、或與上述絕緣層相同之樹脂(組成)中之樹脂層，一般而言係構成多層構造體之一部分的基板之構成要素，與銅箔之粗化面接著，且因該樹脂層不與銅箔之平滑面接著，或完全不與銅箔接著，故與上述絕緣層區分開。此處，本樹脂層係與上述絕緣層組成相同之情形表示本樹脂層與絕緣層同樣地「含有烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物、及表面改性劑」。本樹脂層之厚度任意，較佳為10 μm～1 mm。又，基於提高構造體之強度，降低線膨脹率(CTE)之觀點而言，樹脂層較佳為含有填料或玻璃布等補強材。樹脂層之一個面亦可預先與銅箔之粗化面接著。又，上述聚醯亞胺(PI)係涵蓋介電常數或介電損耗因數、吸水率更低之改良型聚醯亞胺(MPI)在內之概念。又，作為上述聚苯醚，較佳為具有官能基之硬化性PPE。

【0023】

＜較佳之構造＞

於較佳之實施方式中，本多層構造體之一部分或全部具有圖1所示之

基本單元、或其重複構造，亦可進而具有上述絕緣層、樹脂層、或銅箔。作為具體例，可包含圖2或圖3所示之構造(1)～(5)中之一種或其等之組合。

【0024】

於一實施方式中，上述基本單元之一部分或全部亦可更換為圖4所示之基本單元之變化例。又，於一實施方式中，上述構造(1)～(5)之一部分或全部亦可更換為圖4所示之基本單元之變化例。即，絕緣層之至少一面具有向積層方向凹陷之部位，藉由以使上述銅箔容納於該凹陷部位之方式進行接著，從而亦可具有該面之一部分與上述銅箔之平滑面接著，且該面之另一部分與上述樹脂層接著之構成。換言之，如此亦可採用樹脂層與絕緣層局部直接接著之構成。此種更換例如可以下述方式等進行，即，藉由蝕刻去除該銅箔之一部分後，將該被去除之部分更換為絕緣層。換言之，本多層構造體所包含之各層之面積亦可不固定，例如亦可分割為島狀，或設置凹部。又，本多層構造體所具有之層中之一層以上亦可具有通孔或導孔(穿孔、內部通孔、盲孔、埋孔等)，但於本說明書中，就本多層構造體之層構成之定義方面而言，該等孔並不在考慮範圍內(上述圖式之描述中省略了孔之存在)。

【0025】

＜絕緣層＞

本多層構造體所包含之絕緣層之厚度任意，一般而言為1 μm～500 μm，較佳為5 μm～100 μm。構成本多層構造體所包含之絕緣層之組合物中，含有烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物作為其主要成分，進而相對於該烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物100質量份，

較佳為含有0.01～5質量份之表面改性劑、較佳為矽烷偶合劑。該絕緣層至少其一部分與銅箔平滑面相接。於該絕緣層存在複數層之情形時，該等所有絕緣層所具有之至少一面與銅箔平滑面相接(換言之，於存在複數層之絕緣層之情形時，其等分別與銅箔平滑面相接)。於一實施方式中，絕緣層所具有之任一面較佳為均不與銅箔之粗化面接著。相對於組合物整體而言，烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物可含有30質量%以上，較佳為含有50質量%以上，更佳為含有70質量%以上。本烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物可藉由使烯烴、芳香族乙烯系化合物、及芳香族多烯之各單體共聚合而獲得。

【0026】

烯烴單體係選自碳數2以上20以下之α烯烴及碳數5以上20以下之環狀烯烴中之一種以上，且係實質上不含氧或氮、鹵素，而由碳與氫所構成之化合物。作為碳數2以上20以下之α烯烴，例如可例示：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烷、1-十二烷、4-甲基-1-戊烯、3,5,5-三甲基-1-己烯。作為碳數5以上20以下之環狀烯烴，可例示：降萓烯、環戊烯。可較佳地用作烯烴者為乙烯與乙烯以外之α烯烴或環狀烯烴之組合、或乙烯單一成分。於乙烯單一成分、或所含有之乙烯以外之α烯烴成分/乙烯成分之質量比較佳為1/7以下、進而較佳為1/10以下之情形時，可提高所獲得之硬化體之與銅箔或銅配線之接著強度，故較佳。更佳為共聚物中所含有之乙烯以外之α烯烴單體成分之含量為6質量%以下，進而最佳為4質量%以下，或者烯烴為乙烯單一成分。又，乙烯與乙烯以外之α烯烴之較佳之組合中，最終所獲得之硬化體之乙烯-α烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物之玻璃轉移溫度可根據α烯烴之種類、含量，在約-60℃～-

10℃之範圍內隨意調整。

【0027】

芳香族乙烯系化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯系化合物，例如可例示：苯乙烯、對甲基苯乙烯、對異丁基苯乙烯、各種乙烯基萘、各種乙烯基蒽。

【0028】

芳香族多烯單體係其分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數5以上20以下之多烯，較佳為鄰二乙烯苯、間二乙烯苯、對二乙烯苯之各種二乙烯苯或其等之混合物、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、對2-丙烯基苯乙烯、對3-丁烯基苯乙烯等具有芳香族乙烯基結構，且實質上不含氧或氮、鹵素，而由碳與氫所構成之化合物。又，亦可使用日本專利特開2004-087639號公報中所記載之二官能性芳香族乙烯系化合物，例如1,2-雙(乙烯基苯基)乙烷(簡稱：BVPE)。其中，較佳為使用鄰二乙烯苯、間二乙烯苯、對二乙烯苯之各種二乙烯苯、或其等之混合物，最佳為使用間二乙烯苯及對二乙烯苯之混合物。於本說明書中，將該等二乙烯苯記載為二乙烯苯類。於使用二乙烯苯類作為芳香族多烯之情形時，進行硬化處理時硬化效率較高，容易硬化，故較佳。

【0029】

作為以上之烯烴、芳香族乙烯系化合物、芳香族多烯之各單體，除上述以外，亦可含有具有極性基、例如氧原子、氮原子等之烯烴、具有氧原子或氮原子等之芳香族乙烯系化合物、或具有氧原子或氮原子等之芳香族多烯，該等具有極性基之單體之總質量較佳為本組合物之總質量之10質量%以下，更佳為3質量%以下，最佳為不含具有極性基之單體。藉由使

該等具有極性基之單體為10質量%以下，可提高使本組合物硬化而獲得之硬化體之介電特性(低介電常數/低介電損耗)。

【0030】

本烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物較佳為滿足下述(1)～(4)之任一種以上之條件，更佳為滿足所有條件。

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上且未達10萬。

(2)芳香族乙烯系化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯系化合物，芳香族乙烯系化合物單體單元之含量為0～98質量%以下，較佳為0～70質量%以下。

(3)芳香族多烯係選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數5以上20以下之多烯中之一種以上，且來自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量相對於每數量平均分子量為1.5個以上且未達20個。

(4)烯烴係選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元之含量為10質量%以上，上述烯烴單體單元、芳香族乙烯系化合物單體單元、及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。

【0031】

共聚物之數量平均分子量(Mn)可為500以上且未達10萬。於本發明中，數量平均分子量為500以上且未達10萬係指利用GPC(Gel-permeation chromatography，凝膠滲透層析)法所獲得之標準聚苯乙烯換算之分子量處於該範圍內之值。

【0032】

本共聚物中所含有之芳香族乙烯系化合物單體單元之含量可為0質量%以上98質量%以下，進而較佳為0質量%以上70質量%以下，最佳為10質

量%以上60質量%以下。於芳香族乙烯系化合物單體單元之含量為70質量%以下之情形時，最終獲得之組合物之硬化體之玻璃轉移溫度低於室溫附近，可改善於低溫下之韌性或伸展性，故較佳。若芳香族乙烯系化合物單體單元之含量為10質量%以上，則獲得如下效果：提高本共聚物之芳香族性，使得與阻燃劑或填料之親和性變得良好，可避免阻燃劑之滲出，可提高填料之填充性。又，若芳香族乙烯系化合物單體單元之含量為10質量%以上，則亦可獲得與銅箔或銅配線之接著強度較高之組合物之硬化體。

【0033】

本共聚物中，來自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量(較佳為乙烯基之含量)相對於每數量平均分子量可為1.5個以上且未達20個，較佳為2個以上且未達20個，最佳為3個以上且未達20個。若該乙烯基及/或伸乙烯基之含量為1.5個以上，則交聯效率變高，可獲得交聯密度充足之硬化體。共聚物中相對於數量平均分子量之來自芳香族多烯單元(二乙烯苯單元)之乙烯基含量可以下述方式獲得，即，對利用業者公知之GPC(凝膠滲透層析)法所求出之標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)、與根據^{1}H-NMR測得之來自芳香族多烯單元之乙烯基含量進行比較。作為一例，基於^{1}H-NMR測得之各峰面積之強度比較，得出共聚物中之來自芳香族多烯單元(二乙烯苯單元)之乙烯基含量為0.45質量%，且GPC測得之標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量為36000，此時，本數量平均分子量中之來自芳香族多烯單元之乙烯基之分子量係在求出其等之乘積162之基礎上，用該乘積除以乙烯基之式量27而得出6.0。即，求出本共聚物中之相對於每數量平均分子量之來自芳香族多烯單元之乙烯基含量為6.0個。共聚物之^{1}H-NMR測得之峰之歸屬係文獻中所公知者。又，基於

^{1}H-NMR測得之峰面積比較而求出共聚物之組成之方法亦為公知者。進而，本^{1}H-NMR測定方法中追加於公知之定量模式下測得之^{13}C-NMR譜之峰面積或其比率之資料，從而亦能夠提高組成之精度。又，於本說明書中，共聚物中之二乙烯苯單元之含量係由來自二乙烯苯單元之乙烯基之峰強度(根據^{1}H-NMR測定)所求出。即，根據來自二乙烯苯單元之乙烯基含量，將1個該乙烯基設為來自共聚物中之1個二乙烯苯單元者，從而求出二乙烯苯單元之含量。

【0034】

本共聚物中，烯烴單體單元之較佳之含量為10質量%以上，更佳為20質量%以上，最佳為30質量%以上。上述烯烴單體單元、芳香族乙烯系化合物單體單元、及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。若烯烴單體單元之含量為10質量%以上，則提高最終獲得之硬化體之韌性(伸展性)或耐衝擊性，硬化過程中不易產生裂紋，或硬化體於熱循環試驗中不易產生裂紋。本共聚物中，烯烴單體單元之較佳之含量為90質量%以下。

【0035】

為了獲得較佳之物性，本共聚物亦可為複數種共聚物之混合物。本共聚物中，作為不含芳香族乙烯系化合物單體單元之烯烴-芳香族多烯共聚物，具體而言可例示乙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-丙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-丁烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-己烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-辛烯-二乙烯苯共聚物作為適宜者。

【0036】

本共聚物中，作為含有芳香族乙烯系化合物單體單元之烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物，可例示：乙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚

物、乙烯-丙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-己烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-辛烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物。

【0037】

＜表面改性劑＞

為了提高與配線用銅箔之接著性，本發明之組合物含有表面改性劑。尤以提高與銅箔之平滑面之接著強度(剝離強度)為目的。表面改性劑之使用量(含量)相對於烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物100質量份，較佳為0.001～10質量份，更佳為0.01～5質量份之範圍，最佳為0.01～1質量份之範圍。若表面改性劑之使用量為10質量份以下，則由組合物所獲得之硬化體之介電常數或介電損耗因數變低，滿足本發明之目的。

【0038】

於本發明中，可使用公知之表面改性劑。作為此類表面改性劑，可例舉：矽烷系表面改性劑(別稱：矽烷偶合劑)、鈦酸酯系表面改性劑、異氰酸酯系表面改性劑，較佳為使用矽烷系表面改性劑。該等表面改性劑可使用一種或複數種。此類矽烷系表面改性劑可自信越化學工業股份有限公司或道康寧公司、Evonik公司獲取。矽烷系表面改性劑係分子內具有官能基、及水解縮合性基之矽烷化合物。作為官能基，可例示：乙烯基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基、苯乙烯基等乙烯基、胺基、環氧基、巰基、硫基、異氰酸基、鹵素等。作為官能基，考慮到與玻璃之高接著性，較佳為選自乙烯基、胺基、環氧基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基中之一種以上，最佳為選自胺基、甲基丙烯醯氧基、環氧基中之一種以上。該等官能基於分子內可具有一種或複數種。該等表面改性劑可使用一種或兩種以

上。關於具有乙烯基作為官能基之矽烷系表面改性劑，例如可例示：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷。關於具有苯乙烯基作為官能基之矽烷偶合劑，可例示對苯乙烯基三甲氧基矽烷。關於具有丙烯醯氧基作為官能基之矽烷偶合劑，可例示3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷。關於具有甲基丙烯醯氧基作為官能基之矽烷偶合劑，可例示：3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷。關於具有環氧基作為官能基之矽烷偶合劑，可例示：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷。關於具有胺基作為官能基之矽烷偶合劑，可例示：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基乙基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)胺、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)胺、N-(正丁基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷。以上係具有甲氧基、乙氧基作為水解縮合性基之例，亦可使用三異丙氧基或乙醯氧基。特佳為使用具有選自甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基、苯乙烯基等乙烯基、胺基、環氧基、及巰基中之一種或複數種作為官能基之矽烷系表面改性劑。

【0039】

上述含有共聚物、及表面改性劑之組合物(以下，亦簡記為「組合物」)之製備可如下述進行。於共聚物成分為樹脂狀之情形時，該等表面

改性劑可利用公知之混練法、例如藉由雙軸混練機或各種輥、各種捏合機等加以混合。於共聚物成分為清漆狀之情形時，該等表面改性劑可藉由添加於清漆中進行攪拌而加以混合、溶解。

【0040】

本發明之組合物除了含有上述本共聚物、及表面改性劑以外，還可進而含有選自(a)硬化劑、(b)選自烴系彈性體、聚苯醚系樹脂、芳香族多烯系樹脂中之一種或複數種之樹脂、(c)極性單體中之一種或複數種。

【0041】

＜(a)硬化劑＞

作為可用於本發明之組合物之硬化劑，可使用先前可用於芳香族多烯、芳香族乙烯系化合物之聚合、或硬化之公知之自由基產生劑或硬化劑。作為此類硬化劑，可例示自由基聚合起始劑、陽離子聚合起始劑、陰離子聚合起始劑，較佳為使用自由基聚合起始劑。較佳為有機過氧化物系(peroxide)、偶氮系聚合起始劑等，可根據用途、條件隨意選擇。刊登有機過氧化物之目錄可自日油公司之主頁、例如https://www.nof.co.jp/business/chemical/chemical-product01下載。又，有機過氧化物亦記載於富士膠片和光純藥公司或東京化成工業公司之目錄等中。用於本發明之硬化劑可自該等公司獲取。又，還可使用公知之利用光、紫外線、放射線之光聚合起始劑作為硬化劑。作為使用光聚合起始劑之硬化劑，可例舉：光自由基聚合起始劑、光陽離子聚合起始劑、或光陰離子聚合起始劑。此類光聚合起始劑例如可自東京化成工業公司獲取。進而，亦可藉由放射線或電子束本身進行硬化。又，不含硬化劑之原料亦可藉由熱來進行交聯、硬化。

【0042】

硬化劑之使用量並無特別限制，一般而言，相對於組合物100質量份，較佳為0.01～10質量份。組合物較佳為不含硬化劑或溶劑。於使用過氧化物(peroxide)、偶氮系聚合起始劑等硬化劑之情形時，考慮到其半衰期，於合適之溫度、時間之條件下進行硬化處理。此時之條件任意根據硬化劑來決定，一般而言適宜為50℃～200℃左右之溫度範圍。

【0043】

本發明之清漆中，相對於共聚物100質量份，(b)成分之「選自烴系彈性體、聚苯醚系樹脂、芳香族多烯系樹脂中之一種或複數種之樹脂」之合計含量可較佳為1～200質量份之範圍。藉由添加該等(b)成分，能夠獲得提高由本清漆所獲得之硬化體之力學物性之效果。

【0044】

＜烴系彈性體＞

本發明之組合物中使用之烴系彈性體之使用量相對於共聚物100質量份，較佳為1～200質量份，更佳為1～100質量份，最佳為1～50質量份。可適宜用於本發明之組合物之烴系彈性體之數量平均分子量較佳為100以上100000以下，更佳為1000以上4500以下。作為可適宜用於本發明之組合物之烴系彈性體，較佳為選自乙烯系或丙烯系彈性體、共軛二烯系聚合物或芳香族乙烯系化合物-共軛二烯系之嵌段共聚物或無規共聚物、及其等之加氫化物(氫化物)中之一種或複數種之彈性體。作為乙烯系彈性體，可例舉：乙烯-辛烯共聚物或乙烯-1-己烯共聚物等乙烯-α烯烴共聚物、EPR(Ethylene Propylene Rubber，乙烯丙烯橡膠)、EPDM(Ethylene propylene diene monomer，乙烯丙烯二烯橡膠)；作為丙烯系彈性體，可

例舉：無規聚丙烯、低立體規則性聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯-α烯烴共聚物。該等烴系彈性體亦可被改性，即藉由與馬來酸酐等化合物進行反應而導入官能基等。

【0045】

作為共軛二烯系聚合物，可例舉：聚丁二烯、或1,2-聚丁二烯等。作為芳香族乙烯系化合物-共軛二烯系之嵌段共聚物或無規共聚物、及其等之加氫化物(氫化物)，可例示：SBS(Styrene- Butadiene-Styrene，苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)、SIS(Styrene-Isoprene-Styrene，苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物)、SEBS(Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene，苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)、SEPS(Styrene-Ethylene-Propylene-Styrene，苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物)、SEEPS(Styrene-Ethylene-Ethylene-Propylene-Styrene，苯乙烯-乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物)、SEEBS(Styrene-Ethylene-Ethylene-Butylene-Styrene，苯乙烯-乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物)等。可適宜使用之1,2-聚丁二烯例如可自日本曹達股份有限公司，以液狀聚丁二烯：製品名B-1000、2000、3000之製品名獲取。又，作為可適宜使用之包含1,2-聚丁二烯結構之共聚物，可例示：TOTAL CRAY VALLEY公司之「Ricon100」。該等共軛二烯系聚合物或其氫化物亦可被改性，即藉由馬來酸酐等化合物來導入官能基等。於選自該等烴系彈性體中之一種或複數種之樹脂尤其於室溫(25℃)下為液狀(約300000 mPa・s以下)之情形時，基於未硬化狀態下之操作性或成形加工性(作為熱塑性樹脂之操作性)之觀點而言，其使用量相對於共聚物100質量份，較佳為150質量份以下，更佳為1～30質量份，最佳為1～20質量份之範圍。

【0046】

＜聚苯醚＞

聚苯醚(亦稱為「聚苯醚系樹脂」)可使用市售之公知之聚苯醚。聚苯醚之數量平均分子量任意，考慮到組合物之成形加工性，數量平均分子量較佳為1萬以下，最佳為5000以下。數量平均分子量較佳為500以上。

【0047】

又，於以本發明之組合物之硬化為目的添加聚苯醚之情形時，較佳為分子末端被官能基改性。又，於以本發明之組合物之硬化為目的添加聚苯醚之情形時，較佳為一分子內具有複數個官能基。例如，較佳為改性聚苯醚。作為官能基，可例舉：自由基聚合性官能基、環氧基等官能基，較佳為自由基聚合性官能基。作為自由基聚合性官能基，較佳為乙烯基。作為乙烯基，較佳為由烯丙基、(甲基)丙烯醯基、芳香族乙烯基所組成之群中之一種以上，更佳為由(甲基)丙烯醯基、芳香族乙烯基所組成之群中之一種以上，最佳為芳香族乙烯基。即，本發明之組合物中，特佳為分子鏈之兩末端被自由基聚合性官能基改性之二官能性聚苯醚。作為此類聚苯醚，可例舉：SABIC公司之Noryl(商標)SA9000(兩末端具有甲基丙烯醯基之改性聚苯醚、數量平均分子量2200)、或三菱瓦斯化學公司製造之二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St、兩末端具有乙烯基苄基之改性聚苯醚、數量平均分子量1200)等。又，亦可使用旭化成公司之烯丙基化PPE。該等之中，可較佳地使用三菱瓦斯化學公司製造之二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)。用於本發明之組合物之聚苯醚之使用量相對於共聚物100質量份，較佳為1～200質量份，更佳為1～100質量份。

【0048】

＜芳香族多烯系樹脂＞

芳香族多烯系樹脂包含日鐵化學材料公司製造之二乙烯苯系反應性多分支共聚物(PDV、ODV)。此類多分支共聚物例如記載於文獻「多官能芳香族乙烯系共聚物之合成與使用其之新穎IPN型低介電損耗材料之開發」(川邊正直等人，電子設備安裝學會志 p125～129、Vol. 12 No. 2(2009))、美國專利第8404797號說明書、國際公開第2018/181842號中。又，作為芳香族多烯系樹脂，亦可例舉以上述芳香族多烯單體作為主構成單元之芳香族多烯聚合物樹脂。用於本發明之組合物之芳香族多烯系樹脂之使用量相對於共聚物100質量份，較佳為1～200質量份，更佳為1～100質量份，最佳為1～50質量份。以該等範圍內之量之使用芳香族多烯系樹脂時，有效用於由組合物所獲得之硬化體之力學物性之調整，且防止與其他構件之接著性之下降或韌性之下降，故較佳。若為200質量份以下，則不會表現出脆性，提高與其他構件之接著性。

【0049】

＜(c)極性單體＞

可用於本發明之組合物之極性單體相對於共聚物100質量份，較佳為100質量份以下。再者，本組合物亦可實質上不含單體。極性單體係指分子內具有選自氧、氮、磷、硫中之一種或複數種原子之單體，可適宜使用之極性單體之分子量較佳為未達5000，更佳為未達1000，進而較佳為未達500。可適宜用於本發明之組合物之極性單體較佳為能夠藉由自由基聚合起始劑進行聚合之極性單體。作為極性單體，可例舉：各種馬來醯亞胺類、雙馬來醯亞胺類、馬來酸酐、異氰尿酸三烯丙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、異氰尿酸三(甲基)丙烯醯基酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯

等。可用於本發明之馬來醯亞胺類、雙馬來醯亞胺類例如記載於國際公開第2016/114287號、或日本專利特開2008-291227號公報中，例如可自大和化成工業股份有限公司、日本化藥股份有限公司、Designer molecules inc公司購入。又，亦可使用信越化學工業公司製造之雙馬來醯亞胺系樹脂「SLK」。該等含馬來醯亞胺基之化合物中，基於在有機溶劑中之溶解性、高頻特性、與導體之高接著性、預浸體之成形性等觀點而言，較佳為雙馬來醯亞胺類。該等含馬來醯亞胺基之化合物基於在有機溶劑中之溶解性、高頻特性、與導體之高接著性、預浸體之成形性等觀點而言，亦可用作聚胺基雙馬來醯亞胺化合物。聚胺基雙馬來醯亞胺化合物例如藉由使末端具有2個馬來醯亞胺基之化合物、與分子中具有2個一級胺基之芳香族二胺化合物進行麥可加成反應而獲得。於欲少量添加便獲得較高之交聯效率之情形時，較佳為使用具有二官能基以上之多官能基之極性單體，可例示：雙馬來醯亞胺類、異氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。用於本發明之組合物之極性單體之量相對於共聚物100質量份，較佳為0.1～20質量份，更佳為0.1～10質量份。藉由以該範圍之量使用極性單體，能夠獲得所獲得之硬化體之介電常數或介電損耗因數不會變得過高之效果，例如，介電常數可被控制在4.0以下、較佳為3.0以下，介電損耗因數可被控制在0.005以下、較佳為0.002以下。

【0050】

又，本發明之組合物亦可視需要，適當添加上述苯乙烯等之「芳香族乙烯系化合物」、或者上述二乙烯苯等之「芳香族多烯」或「芳香族伸乙烯基系化合物」。其等之添加量任意，相對於共聚物100質量份，較佳為100質量份以下。再者，芳香族伸乙烯基系化合物係指碳數9～30之一

並具有單個芳香族環或複數個芳香族環經縮合之芳香族環、及伸乙烯基之化合物。作為此類芳香族伸乙烯基系化合物，可例舉：茚類、β取代苯乙烯類、苊類等。作為茚類，可例舉：茚、各種烷基取代茚、或苯基取代茚類等。作為β取代苯乙烯類，可例舉：β甲基苯乙烯等β烷基取代苯乙烯、或苯基取代苯乙烯等。作為苊類，可例舉：苊、各種烷基取代苊、各種苯基取代苊類等。作為芳香族伸乙烯基系化合物，可單獨地使用上述例示之化合物，亦可組合兩種以上來使用。上述芳香族伸乙烯基系化合物較佳為於常壓下具有175℃以上之沸點。基於工業上之獲取性或自由基聚合性之觀點而言，芳香族伸乙烯基系化合物最佳為苊。

【0051】

本發明之組合物可進而含有選自(d)填充劑、(e)阻燃劑中之一種或複數種。

【0052】

＜填充劑＞

視需要可添加公知之無機填充劑、或有機填充劑。添加該等填充劑之目的在於控制熱膨脹率、控制導熱性、實現低價格化，其使用量可根據目的來任意決定。尤其是，當添加無機填充劑時，較佳為使用公知之表面改性劑、例如矽烷偶合劑等。尤其是於欲實現本發明之目標之一、即製成低介電常數、低介電損耗性優異之組合物時，作為無機填充劑，較佳為由氮化硼(BN)或二氧化矽所組成之群中之一種以上，更佳為二氧化矽。作為二氧化矽，較佳為熔融二氧化矽。若大量添加、調配填充劑，則尤其介電常數會變高，因此，基於低介電特性之觀點而言，填充劑之使用量相對於共聚物100質量份，較佳為未達500質量份，進而較佳為未達400質量

份。為了進一步改善、提高低介電特性(低介電常數、低介電損耗正接)，亦可添加中空之填充劑或空隙較多之形狀之填充劑。

填充劑之平均粒徑(d50)較佳為0.01～100 μm，更佳為0.1～10 μm，最佳為0.3～1 μm。d50為累積體積50%之值。平均粒徑(d50)係根據由雷射繞射式粒度測定器(Beckman Coulter公司之「型號LS-230」型)獲得之體積粒度分佈曲線求出。

比表面積較佳為1～30 m^2/g，更佳為3～10 m^2/g。

比表面積係利用以下之方法進行測定。將1 g試樣填充於測定用槽中，藉由Mountech公司製造之Macsorb HM model-1201全自動比表面積系測定裝置(BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)單點法)，測定比表面積。測定前之脫氣條件係200℃、10分鐘。吸附氣體為氮氣。

該樹脂成分與填充劑之體積比為98～15：2～85之範圍，較佳為85～15：15～85之範圍，更佳為85～30：15～70之範圍，進而較佳為80～60：20～40之範圍。

【0053】

又，亦可使用高分子量聚乙烯或超高分子量聚乙烯等有機填充劑來代替無機填充劑。有機填充劑其自身進行交聯，其就耐熱性之觀點而言較佳，且較佳為以微粒子或粉末之狀態進行調配。該等有機填充劑可抑制介電常數、介電損耗因數之上升。

【0054】

另一方面，藉由使於1 GHz下之介電常數較佳為4～10000、更佳為5～10000之高介電常數之絕緣體填充劑混合並分散於本發明之組合物中，從而可製作具有抑制介電損耗因數(介電損耗)之增大，並且介電常數較佳

為4～20之高介電常數絕緣層之絕緣硬化體。藉由提高包含絕緣硬化體之膜之介電常數，能夠實現電路之小型化、電容器之高容量化，可有助於高頻用電氣零件之小型化等。高介電常數、低介電損耗因數之絕緣層適用於電容器、諧振電路用電感器、濾波器、天線等用途。作為用於本發明之高介電常數絕緣體填充劑，可例舉：無機填充劑、或被施以了絕緣處理之金屬粒子。具體例為鈦酸鋇、鈦酸鍶等公知之高介電常數之無機填充劑，除此以外之例詳細地記載於例如日本專利特開2004-087639號公報中。

【0055】

＜阻燃劑＞

本發明之組合物中可使用阻燃劑。基於保持低介電常數、低介電損耗因數之觀點而言，較佳之阻燃劑係選自磷酸酯或其等之縮合體等有機磷系、溴系阻燃劑、紅磷中之一種以上。尤其是，磷酸酯之中，基於阻燃性與低介電損耗因數性之觀點而言，較佳為分子內具有複數個二甲苯基之化合物。

【0056】

進而，除了添加阻燃劑以外，亦可添加作為阻燃助劑之三氧化二銻、四氧化二銻、五氧化二銻、銻酸鈉等銻系化合物、或三聚氰胺、三烯丙基-1,3,5-三吩-2,3,4-(1H,3H,5H)-三酮、2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三吩等含氮化合物。該等阻燃劑、阻燃助劑之合計相對於組合物100質量份，通常較佳為1～100質量份。又，相對於阻燃劑100質量份，亦可使用30～200質量份之上述聚苯醚(PPE)系之低介電常數且阻燃性優異之樹脂。

【0057】

本發明之組合物可進而含有(f)溶劑。又，本發明之組合物之中，將

含有溶劑而尤為液狀者稱作清漆。

【0058】

＜溶劑＞

本發明之組合物中，亦可視需要添加合適之溶劑。又，溶劑之使用量並無特別限定。溶劑係用於調節組合物之黏度、流動性。尤其是，於本發明之組合物為清漆狀之情形時，較佳為使用溶劑。作為溶劑，若於大氣壓下之沸點過低，即揮發性過高，則有塗佈後形成之膜之厚度變得不均勻之顧慮，因此較佳為一定程度以上之沸點之溶劑。作為較佳之沸點，於大氣壓下約100℃以上，進而較佳為110℃以上300℃以下。作為溶劑，例如可使用：環己烷、甲苯(沸點110℃)、乙基苯、二甲苯、均三甲苯、萘滿、丙酮、檸檬烯、混合烷烴、混合芳香族系溶劑等。本發明之組合物中使用之溶劑之使用量任意，相對於共聚物100質量份，較佳為5～500質量份，更佳為10～300質量份，最佳為50～150質量份。

【0059】

於不損害本發明之效果、目的之範圍內，本發明之組合物或清漆可含有通常用於樹脂之添加劑、例如：抗氧化劑、耐候劑、光穩定劑、潤滑劑、相容劑、抗靜電劑等。本發明之組合物或清漆可將上述各種添加物進行混合、溶解或熔融而獲得，混合、溶解、熔融之方法可採用任意公知之方法。

【0060】

＜清漆＞

關於本發明之清漆，藉由調整所使用之共聚物之組成或分子量、添加一定量以上之於本發明之範圍內之液狀單體或溶劑、或添加液狀之阻燃

劑，從而能夠在室溫、或100℃以下之加溫後呈現黏稠之液狀，例如，本發明之清漆於室溫下具有數十萬mPa・s以下、適宜為2000 mPa・s以下、更適宜為1000 mPa・s以下、最適宜為500 mPa・s以下之黏度。此處，黏度例如藉由旋轉式黏度計來進行測定。具體而言，利用合適之方法將清漆塗佈、含浸、填充、或滴至其他素材後，去除溶劑，從而可製得成形體。進而，藉由熱或光使成形體硬化而可獲得目標之硬化體。此種性狀可藉由各種轉移成形(壓入成形)、塗佈於基板或半導體元件材料之上或之間、擠出層壓、或者利用旋轉塗佈成形為片材、膜後使其硬化，從而形成包含絕緣層I之多層構造。

【0061】

＜包含絕緣層之多層構造體＞

由本發明之組合物所獲得之絕緣層之成形體為片狀。其厚度任意，較佳為10 μm～1 mm之範圍。該等組合物可顯示出熱塑性樹脂之性狀。因此，於不會引起交聯之條件下，可利用熱塑性樹脂之公知之成形加工方法、例如擠出成形、射出成形、加壓成形、吹脹成形等，以實質上未硬化之狀態成形為片材等形狀後，使其與其他層積層並進行交聯(硬化)。又，例如於組合物為清漆之情形時，可將其塗佈於其他基材、例如銅箔平滑面上後，藉由加熱、減壓、風乾等去除溶劑，而製得片狀或膜狀成形體，其後使其積層並進行交聯(硬化)。亦可將本發明之清漆含浸於多孔性基材或織布、不織布中，去除溶劑後，獲得複合體片材，將其作為上述多層構造體。該等片材可為能維持片狀之程度之未硬化(半硬化)狀態，亦可為完全硬化後之狀態。組合物之硬化程度能夠利用公知之動態黏彈性測定法(DMA，Dynamic Mechanical Analysis)，定量地進行測定。

【0062】

＜硬化＞

上述多層構造體之硬化可借鑒所含有之原料或硬化劑之硬化條件(溫度、時間、壓力、光)，利用公知之方法來進行。於所使用之硬化劑為過氧化物之情形時，一般而言，可借鑒針對每種過氧化物所揭示之半衰期溫度等來確定加熱條件等硬化條件。

【0063】

＜多層構造體之硬化體＞

本發明之多層構造體之硬化體可充分地硬化，其絕緣層之硬化體之依據ASTM所測得之凝膠分可為90質量%以上。又，本絕緣層之硬化體於10～50 GHz之測定範圍內、特佳為10 GHz下，介電常數較佳為3.0以下2.0以上，更佳為2.8以下2.0以上，最佳為2.5以下2.0以上。介電損耗因數較佳為0.003以下0.0005以上，更佳為0.002以下0.0008以上。又，所獲得之本絕緣層之硬化體之體積電阻率較佳為1×10^{15} Ω・cm以上，且吸水率為0.1質量%以下，如此，其較佳地作為電絕緣材。該等值例如於作為3 GHz以上之高頻用電絕緣材料時為尤佳之值。

【0064】

本多層構造體中所包含之絕緣層之硬化體亦與配線用銅箔之平滑面具有高度之接著性。其接著強度較佳為0.8 N/mm以上，進而較佳為1.0 N/mm以上。因此，特佳作為層間絕緣材或覆蓋層。用於多層之CCL或FCCL之層間絕緣材需要其至少一部分、或至少一面與銅箔之平滑面接著。由於上述組合物之硬化體顯示出與銅箔平滑面之高接著性，因此較佳作為上述用途。又，覆蓋層其下表面需要與基板上之銅箔平滑面接著，因

此，本組合物之硬化體由於也是顯示出與銅箔平滑面之高接著性，故仍可謂較佳。

【0065】

作為具有本發明之多層構造體之高頻傳輸線、天線、多層基板(CCL、FCCL)之製造方法，例如包括以下方法。可例舉如下之方法：於與銅箔粗化面接著而具有上表面開放之銅箔平滑面之基板(樹脂層)上，塗佈清漆形態之組合物並去除溶劑，而形成絕緣層，其後進而重疊其他樹脂層之面而形成多層構造後，於合適之溫度、加壓條件下對該多層構造進行處理使其硬化、接著，從而製得多層基板。或者，亦可例示如下之方法：於與銅箔粗化面接著而具有上表面開放之銅箔平滑面之基板(樹脂層)上，設置預先製成之未硬化片材作為絕緣層，進而重疊其他樹脂層之面而形成多層構造後，於合適之溫度、加壓條件下對該多層構造進行處理使其硬化、接著，從而製得多層基板。

【0066】

作為具有覆蓋層之基板之製造方法，例如包括以下製程。可例舉如下之方法：於與銅箔粗化面接著而具有上表面開放之銅箔平滑面之基板上，塗佈清漆形態之組合物並去除溶劑後，於規定之條件下進行加壓、加熱而使絕緣層硬化，從而形成覆蓋層。或者，亦可例示如下之方法：於與銅箔粗化面接著而具有上表面開放之銅箔平滑面之基板上，重疊預先製成之組合物之未硬化片材，並進行加壓、加熱，從而使絕緣層硬化、接著。

【0067】

基於其他觀點而言，本發明可提供一種層間絕緣材、及包含本層間絕緣材之微帶線等高頻傳輸線、天線、多層CCL基板或多層FCCL基板，

其中層間絕緣材含有包含烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物作為主要成分，且相對於烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物含有0.001～10質量份之矽烷偶合劑之組合物之硬化體。本層間絕緣材層係其至少一部分或一個面與銅箔平滑面相接之層間絕緣材。包含本層間絕緣材之層之特徵在於：具有良好之低介電性能與耐熱性，並且與基板之銅箔平滑面之接著性較高。

【0068】

基於其他觀點而言，本發明係一種覆蓋層、及包含本覆蓋層之基板，其中覆蓋層含有包含烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物作為主要成分，且相對於烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物含有0.001～10質量份之矽烷偶合劑之組合物之硬化體。本覆蓋層至少下表面與基板之銅箔平滑面相接。本覆蓋層之特徵在於：具有上述良好之低介電性能與耐熱性，並且與基板之銅箔平滑面之接著性較高。

【0069】

又，本發明之絕緣層、與用於CCL或FCCL之作為其他樹脂系材料之樹脂層之接著可使用公知之方法。例如可例示：預先對樹脂層進行電暈處理或電漿處理，使表面活化之方法；於表面形成凹凸而使其粗化之方法。進而，包含本發明之組合物之絕緣層相較於未添加表面改性劑之情形而言，例如對於聚醯亞胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯系樹脂(ODV)、環氧樹脂、或與絕緣層I相同之組合物之各樹脂或其片材，亦能夠顯示出較高之接著強度。尤其是，如上所述，於該等樹脂片材之表面被施以電暈處理或電漿處理等表面處理之情形時，可期待更高之接著性。

[實施例]

【0070】

以下，根據實施例，對本發明進行說明，但本發明並不由以下之實施例作限定性地解釋。合成例、比較合成例中所獲得之共聚物之分析係根據以下之程序來實施。

【0071】

共聚物中之來自乙烯、己烯、苯乙烯、及二乙烯苯之乙烯基單元之含量之確定係根據^{1}H-NMR中各自所歸屬之峰面積強度來進行。使樣品溶解於氘代1,1,2,2-四氯乙烷中，且測定係於50～130℃下進行。

【0072】

分子量係使用GPC(凝膠滲透層析法)，求出標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)。測定係於以下之條件下進行。

【0073】

管柱：使2根TSK-GEL Multipore HXL-M ϕ7.8×300 mm(東曹公司製造)串聯連接來使用。

管柱溫度：40℃

溶劑：THF(Tetrahydrofuran，四氫呋喃)

送液流量：1.0 ml/min.

檢測器：RI(Refractive Index，折射率)檢測器

【0074】

＜凝膠分＞

依據ASTM D2765-84，求出作為沸騰甲苯不溶分之凝膠分。

【0075】

＜吸水率＞

依據ASTM D570-98，測定於純水中在23℃下浸漬24小時後之吸水率。

【0076】

＜介電常數及介電損耗(介電損耗因數)＞

介電常數、介電損耗因數係使用共振腔微擾法(安捷倫科技公司製造之8722ES型網路分析儀、Kanto Electronics Application & Development公司製造之空腔共振器)，對自片材切出之1 mm×1.5 mm×80 mm之樣品，測定於23℃、10 GHz之條件下之值。

【0077】

＜體積電阻率＞

使用厚度約0.5 mm之膜，依照JIS K6911：2006，於室溫下進行測定。

【0078】

＜絕緣層與銅箔平滑面之接著強度(剝離強度)＞

銅箔係使用Mitsui Mining & Smelting公司製造之VSP系列(TQ-M7-VSP、厚度12 μm、粗化面之表面粗糙度Rz 1.1 μm)。

於鐵氟龍(註冊商標)片材上，設置銅箔平滑面朝上，使數片作為絕緣層I之未硬化片材重疊於該平滑面上，並於未硬化片材上設置SUS製之模框(厚度0.2 mm)，進而重疊鐵氟龍片材，其後藉由加壓機施加5 MPa之負載後，以120℃下30分鐘、150℃下30分鐘、其後200℃下120分鐘來進行加熱處理而使其硬化。此處，絕緣層I係後述之實施例或比較例之未硬化片材。硬化後，卸除鐵氟龍片材及模框，獲得使片材與銅箔接著硬化而成

之多層構造體。與銅箔之接著強度之測定係依據日本工業標準(JIS)C6471：1995，且剝離係以180°剝離來進行評價。作為參考，利用上述方法，於鐵氟龍片材上，設置銅箔粗化面朝上，使數片未硬化片材重疊於該粗化面上，從而獲得與銅箔粗化面接著硬化而成之積層體，對其同樣地進行接著強度測定。

【0079】

＜共聚物之製造＞

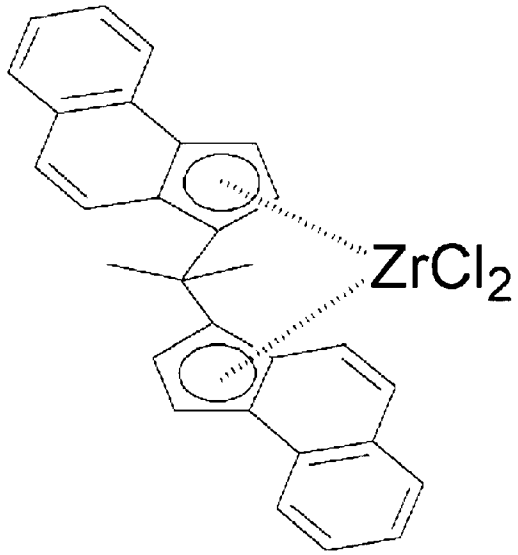
合成例P-1、P-2

參考日本專利特開2009-161743號公報、日本專利特開2010-280771號公報中所記載之製造方法，使用Rac-二甲基亞甲基雙(4,5-苯并-1-茚基)二氯化鋯(結構參考下述式(1))作為觸媒，使用改良型甲基鋁氧烷(Tosoh Finechem公司製造、MMAO-3A甲苯溶液)作為輔觸媒，使用環己烷作為溶劑，並使用苯乙烯、二乙烯苯、乙烯、及視需要之1-己烯作為原料，利用附有攪拌機及加熱冷卻用套管之容量10 L之高壓釜來進行聚合。於所獲得之聚合液中投入1-異丙醇，其後投入大量之甲醇來回收共聚物。使該共聚物風乾，進而於30℃下使其真空乾燥一晝夜，從而獲得共聚物P-1、P-2。表1中示出了共聚物之組成、數量平均分子量。

【0080】

式(1)

[化1]



【0081】

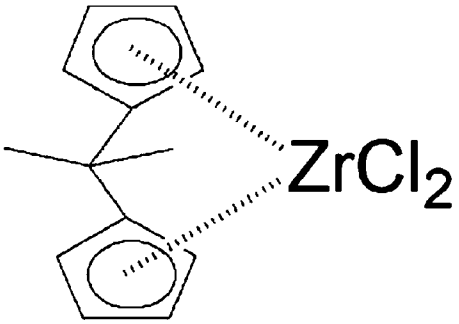
合成例P-3

參考日本專利特開平9-40709號公報、日本專利特開平9-309925號公報、日本專利特開2009-161743號公報、及日本專利特開2010-280771號公報中所記載之製造方法，使用二甲基亞甲基雙環戊二烯基二氯化鋯(結構參考下述式(2))作為觸媒，使用修飾甲基鋁氧烷(Tosoh Finechem公司製造、MMAO-3A甲苯溶液)作為輔觸媒，使用環己烷作為溶劑，並使用苯乙烯、二乙烯苯、乙烯作為原料，利用附有攪拌機及加熱冷卻用套管之容量10 L之高壓釜來進行聚合。於所獲得之聚合液中投入1-異丙醇，其後投入大量之甲醇來回收共聚物。使該共聚物薄薄地鋪展於較大之容器中，於30℃下真空乾燥兩晝夜。表1中示出了共聚物P-3之組成、數量平均分子量。

【0082】

式(2)

[化2]



【0083】

又，其他原料如下所述。

二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St、數量平均分子量1200)係使用如下之粉末狀之聚苯醚低聚物，其係藉由將三菱瓦斯化學公司製造之甲苯溶液製品進一步利用甲苯進行稀釋後，進而加入大量之甲醇來進行甲醇析出，風乾後進行減壓乾燥而獲得。1,2-聚丁二烯係使用日本曹達公司製造之「B-3000」(數量平均分子量3200、黏度210 Poise(21000 mPa・s、45℃))。BMI(Bismaleimide Resin，雙馬來醯亞胺樹脂)係使用大和化成工業公司製造之BMI-5100(3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺)。矽烷偶合劑係使用SHIN-ETSU SILICONE公司製造之KBM-503(3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷)、KBM-403(3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷)、KBM-1403(對苯乙烯基三甲氧基矽烷)。硬化劑係使用日油公司製造之Perhexyne 25B(有機過氧化物、2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧基)己炔-3)。

【0084】

[表1]

	乙烯含量	1-己烯含量	苯乙烯含量	二乙烯苯乙烯基	數量平均分子量
共聚合低聚物、或聚合物	質量%	質量%	質量%	(個/數量平均分子量)	Mn
P-1	39	0	59	6.0	36000
P-2	47	3	46	5.6	18000
P-3	51	0	40	3.8	5800

【0085】

[表2]

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6
P-1	100	100	100	100	100	-
P-2	-	-	-	-	-	100
P-3	-	-	-	-	-	-
二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)	-	-	-	-	50	50
1,2-聚丁二烯	-	-	-	-	-	-
雙馬來醯亞胺(BMI-5100)	-	-	-	-	-	-
KBM-503	5	1	-	-	1	1
KBM-403	-	-	5	-	-	-
KBM-1403	-	-	-	5	-	-
二氧化矽填料(SFP-130MC)	-	-	-	-	-	-
溶劑(甲苯)	200	200	200	200	200	200
硬化劑※	1	1	1	1	1	1
凝膠分(/%)	＞90	＞90	＞90	＞90	＞90	＞90
介電常數(10 GHz)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4
介電損耗因數(10 GHz)	0.0011	0.0010	0.0011	0.0015	0.0014	0.0013
吸水率(質量%)	＜0.1	＜0.1	＜0.1	＜0.1	＜0.1	＜0.1
體積電阻率(Ω/cm)	＞10^{15}	＞10^{15}	＞10^{15}	＞10^{15}	＞10^{15}	＞10^{15}
與銅箔平滑面之接著強度(N/mm)	＞1 N(材料破裂)	＞1 N(材料破裂)	＞1 N(材料破裂)	＞1 N(材料破裂)	＞1 N(材料破裂)	＞1 N(材料破裂)

※相對於除硬化劑、溶劑、矽烷偶合劑、填料以外之樹脂原料之合計100質量份，添加了1質量份

【0086】

[表3]

	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	比較例1	比較例2
P-1	-	50	100	100	100	100
P-2	-	-	-	-	-	-
P-3	100	50	-	-	-	-
二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)	-	-	-	-	-	50
1,2-聚丁二烯	30	-	-	-	-	-
雙馬來醯亞胺(BMI-5100)	-	-	10	-	-	-
KBM-503	-	1	1	3	-	-
KBM-403	1	-	-	-	-	-
KBM-1403	-	-	-	-	-	-
二氧化矽填料(SFP-130MC)	-	-	-	相對於樹脂成分70 vol%，二氧化矽填料為30 vol%	-	-
溶劑(甲苯)	200	200	200	300	200	200
硬化劑※	1	1	1	1	1	1
凝膠分(/%)	＞90	＞90	＞90	＞90	＞90	＞90

介電常數(10 GHz)	2.3	2.3	2.3	2.7	2.3	2.3
介電損耗因數(10 GHz)	0.0012	0.0012	0.0013	0.0015	0.0006	0.0013
吸水率(質量%)	＜0.1	＜0.1	＜0.1	＜0.1	＜0.1	＜0.1
體積電阻率(Ω/cm)	＞10^{15}	＞10^{15}	＞10^{15}	＞10^{15}	＞10^{15}	＞10^{15}
與銅箔平滑面之接著強度(N/mm)	＞1 N(材料破裂)	＞1 N(材料破裂)	＞1 N(材料破裂)	＞1 N(材料破裂)	0.4	0.3

※相對於除硬化劑、溶劑、矽烷偶合劑、填料以外之樹脂原料之合計100質量份，添加了1質量份

【0087】

實施例1

使用附有加熱冷卻套管、攪拌葉之容器，使合成例中所獲得之P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物)、溶劑(甲苯)、及矽烷偶合劑KBM-503以表2之比率加熱至約40℃後進行攪拌而使共聚物溶解。進而，相對於除硬化劑、溶劑、矽烷偶合劑以外之樹脂成分100質量份，加入1質量份之硬化劑(過氧化二異丙苯)使其溶解，並攪拌混合而獲得清漆狀之組合物。使所獲得之組合物流入至設置於玻璃板上之鐵氟龍片材上之矽製模框(框部分長度7 cm，寬度7 cm，厚度0.5 mm、1.0 mm、或2.0 mm)中，風乾後，進而於真空乾燥機中在60℃下乾燥3小時以上，從而獲得未硬化之片材。進而，對所獲得之未硬化片材，藉由加壓機於5 MPa之負載下設置鐵氟龍片材與SUS製模框，以120℃下30分鐘、150℃下30分鐘、其後200℃下120分鐘來進行加熱處理，然後卸除鐵氟龍片材與SUS製模框，從而獲得硬化片材。

【0088】

實施例2～9、比較例1、2

根據與實施例1相同之順序，以表2或表3之調配成分(表中之單位為質量份)製備硬化性組合物，並根據同樣之順序獲得實施例、比較例之組合物之未硬化片材及硬化片材。

【0089】

將硬化片材之凝膠分、介電常數、介電損耗因數、吸水率、體積電阻率示於表2及表3中。

又，對利用上述方法所求出之銅箔平滑面與包含絕緣層I之多層構造體之硬化體之界面接著強度進行測定，將其結果示於表2及表3中。此處，絕緣層I係實施例或比較例之未硬化片材。於實施例之情形時，測定銅箔平滑面與絕緣層I之界面接著強度，結果接著強度過高，示出1 N/mm以上之值，結果引起樹脂部分之斷裂(材料破裂)或伸長、或者銅箔之斷裂(材料破裂)。即，於該等情形時，接著強度為1 N/mm以上。與之相對，比較例1、2中，接著強度分別顯示為0.4 N/mm、0.3 N/mm之值。作為參考，亦對銅箔之粗化面與絕緣層I之界面接著強度同樣地進行了測定，所有實施例、比較例之樣品之接著強度均與上述同樣地顯示為1 N/mm以上。即，本實施例之組合物可帶來對於銅箔平滑面與粗化面兩個面均顯示出高接著強度之硬化體。

【0090】

實施例10

使用與實施例1相同之裝置，加入P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物)、甲苯、矽烷偶合劑KBM-503、及相對於本樹脂成分100質量份為1質量份之硬化劑(過氧化二異丙苯)，使其等溶解，並攪拌混合而獲得清漆狀之組合物。於其中加入二氧化矽填料(DENKA公司製造之SFP-130MC、d50＝0.6 μm、比表面積6.2 m^2/g、密度2.2 g/cm^3)進行攪拌，從而製得漿料狀之清漆。二氧化矽填料之使用量係相對於樹脂成分70 vol%(體積%)為30 vol%。硬化劑之添加量係相對於除硬化劑、溶劑、矽烷偶合劑、填

料以外之樹脂原料之合計100質量份為1質量份。

【0091】

實施例11

製作圖2所示之構造(2)。此處，樹脂層A包含聚醯亞胺，絕緣層I及樹脂層B含有包含本發明之共聚物之組合物。

準備銅箔之粗化面接著於聚醯亞胺(PI)片材上之多層片材(市售品、Upisel N、聚醯亞胺膜25 μm、電解銅箔18 μm、單面銅箔型)。進而，準備與實施例10同樣地獲得之厚度500 μm之未硬化片材。銅箔係使用Mitsui Mining & Smelting股份有限公司製造之VSP系列(TQ-M7-VSP)。於銅箔之粗化面接著於聚醯亞胺(PI)片材上之多層片材所具有之開放銅箔平滑面上，放置與實施例5同樣地獲得之厚度100 μm之未硬化片材(絕緣層I)，進而於該未硬化片材上放置上述實施例10中所獲得之厚度100 μm之未硬化片材(樹脂層B)，進而於該未硬化片材上，以銅箔之粗化面與樹脂層B相接之方式放置銅箔。將較薄之鐵氟龍片材之一部分插入至上述銅箔平滑面與實施例5之未硬化片材(絕緣層I)之間，與實施例1同樣地，藉由加壓機進行加壓，並於相同條件下使其硬化，從而獲得自下起依序積層接著有樹脂層A(聚醯亞胺)/銅箔/絕緣層I/樹脂層B(實施例10)/銅箔之多層構造片材。硬化後，抽出所插入之鐵氟龍片材而製作拉伸試驗之樣本，求出銅箔平滑面與絕緣層I之間之接著強度。同樣地，將較薄之鐵氟龍片材之一部分插入至絕緣層I與樹脂層B之間，同樣地使其硬化，求出所獲得之多層構造片材之絕緣層I與樹脂層B間之接著強度。任一樣品之接著強度均顯示為1 N/mm以上，結果引起樹脂部分之斷裂(材料破裂)或伸長、或者銅箔之斷裂(材料破裂)。即，於該等情形時，銅箔平滑面與絕緣層I之間之接著

強度、及絕緣層I與樹脂層B間之接著強度均為1 N/mm以上。又，另外測得之市售品之聚醯亞胺(PI)與銅箔粗化面間之接著強度亦為1 N/mm以上。由此可知本發明之多層構造體於各界面間具有牢固之接著強度。

【0092】

實施例12

製作圖3所示之構造(4)。此處，絕緣層I含有包含本發明之共聚物之組合物，樹脂層A、B均含有聚醯亞胺(PI)。於銅箔之粗化面接著於聚醯亞胺(PI)片材上之多層片材(市售品、與實施例11相同)之開放銅箔平滑面上，放置與實施例6同樣地獲得之厚度100 μm之未硬化片材(絕緣層I)，進而於該未硬化片材上，以與開放銅箔平滑面相接之方式放置銅箔之粗化面接著於聚醯亞胺(PI)片材上之多層片材(市售品)，與實施例1同樣地，藉由加壓機進行加壓，並於相同條件下進行硬化，從而獲得自下起依序積層接著有樹脂層A(聚醯亞胺)/銅箔/絕緣層I/銅箔/樹脂層B(聚醯亞胺)之多層構造片材。與實施例11同樣地，在硬化前預先將較薄之鐵氟龍片材之一部分插入至上述銅箔平滑面與實施例6之未硬化片材(絕緣層I)之間，抽出較薄之鐵氟龍片材而製作拉伸試驗之樣本，求出銅箔平滑面與絕緣層I之間之接著強度。其結果為，接著強度顯示為1 N/mm以上，結果引起樹脂部分之斷裂(材料破裂)。即，本銅箔平滑面與絕緣層I之間之接著強度為1 N/mm以上。

【0093】

實施例13

製作圖1所示之基本單元構造。此處，絕緣層I包含本發明之共聚物之組合物，樹脂層A係聚醯亞胺。於銅箔之粗化面接著於聚醯亞胺(PI)片

材上之多層片材(市售品、與實施例11相同)之開放銅箔平滑面上，放置與實施例2同樣地獲得之厚度500 μm之未硬化片材(絕緣層I)，將較薄之鐵氟龍片材之一部分插入至銅箔平滑面與未硬化片材(絕緣層I)之間，與實施例1同樣地，藉由加壓機進行加壓，並於相同條件下進行硬化接著，從而獲得由樹脂層A(聚醯亞胺)/銅箔/絕緣層I所構成之多層構造之硬化片材。抽出所插入之鐵氟龍片材而製作拉伸試驗之樣本，求出銅箔平滑面與絕緣層I之間之接著強度。其結果為，接著強度顯示為1 N/mm以上，結果引起樹脂部分之斷裂(材料破裂)或伸長、或者銅箔之斷裂(材料破裂)。即，平滑面與絕緣層I之間之接著強度為1 N/mm以上。

【0094】

實施例14

製作圖1所示之基本單元構造。銅箔係使用Mitsui Mining & Smelting股份有限公司製造之VSP系列(TQ-M7-VSP)。此處，絕緣層I與樹脂層A均包含本發明之共聚物之組合物。於與實施例10同樣地地獲得之厚度500 μm之未硬化片材(樹脂層A)上，以與粗化面相接之方式放置銅箔，並於其平滑面上進而放置與實施例2同樣地獲得之厚度500 μm之未硬化片材(絕緣層I)，將較薄之鐵氟龍片材之一部分插入至銅箔平滑面與未硬化片材(絕緣層I)之間，與實施例1同樣地，藉由加壓機進行加壓，並於相同條件下進行硬化接著，從而獲得由樹脂層A(實施例10)/銅箔/絕緣層I所構成之多層構造之硬化片材。抽出所插入之鐵氟龍片材而製作拉伸試驗之樣本，求出銅箔平滑面與絕緣層I之間之接著強度。其結果為，接著強度顯示為1 N/mm以上，結果引起樹脂部分之斷裂(材料破裂)或伸長、或者銅箔之斷裂(材料破裂)。即，平滑面與絕緣層I之間之接著強度為1

N/mm以上。

【0095】

包含本發明之組合物之絕緣層之硬化體顯示出較高之凝膠分，充分地得到硬化，且顯示出低介電常數、低介電損耗因數、低吸水率、及高電阻率。本發明之多層構造之硬化體能夠做到不僅對於銅箔粗化面顯示出較高之接著強度，而且對於銅箔平滑面亦顯示出較高之接著強度。因此，各層之間能夠具有較高之接著性，本多層構造之硬化體作為高頻傳輸線、多層CCL、多層FCCL、天線之層間絕緣層(層間絕緣材)或覆蓋層有用。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種多層構造體，其特徵在於：其係包含

一層以上之絕緣層、

一層以上之樹脂層、及

一片以上之具有平滑面及粗化面之銅箔者，且

上述絕緣層含有烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物、及表面改性劑，

上述樹脂層含有選自由聚醯亞胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯系樹脂(ODV)、環氧樹脂、及與上述絕緣層相同之組成所構成之群中之一種以上，

上述各絕緣層所具有之至少一面與上述銅箔之平滑面接著，

上述各樹脂層中，上述樹脂層所具有之至少一面與上述銅箔之粗化面接著且上述樹脂層不與上述銅箔之平滑面接著，或者上述樹脂層所具有之兩個面均不與上述銅箔接著。

【請求項2】

如請求項1之多層構造體，其中上述絕緣層之至少一面具有向積層方向凹陷之部位，藉由以使上述銅箔容納於該凹陷部位之方式進行接著，從而具有該面之一部分與上述銅箔之平滑面接著，且該面之另一部分與上述樹脂層接著之構成。

【請求項3】

如請求項1或2之多層構造體，其中上述表面改性劑為矽烷偶合劑。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之多層構造體，其中上述烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物滿足下述(1)～(4)之所有條件；

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上且未達10萬；

(2)芳香族乙烯系化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯系化合物，芳香族乙烯系化合物單體單元之含量為0～98質量%以下；

(3)芳香族多烯係選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數5以上20以下之多烯中之一種以上，且來自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量相對於每數量平均分子量為1.5個以上且未達20個；

(4)烯烴係選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元之含量為10質量%以上，上述烯烴單體單元、芳香族乙烯系化合物單體單元、及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之多層構造體，其中上述絕緣層進而含有選自以下(a)～(c)中之一種或複數種；

(a)硬化劑；

(b)選自烴系彈性體、聚苯醚系樹脂、芳香族多烯系樹脂中之一種或複數種之樹脂；

(c)極性單體。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之多層構造體，其中上述絕緣層中之上述表面改性劑之含量相對於上述烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物100質量份，為0.001～10質量份。

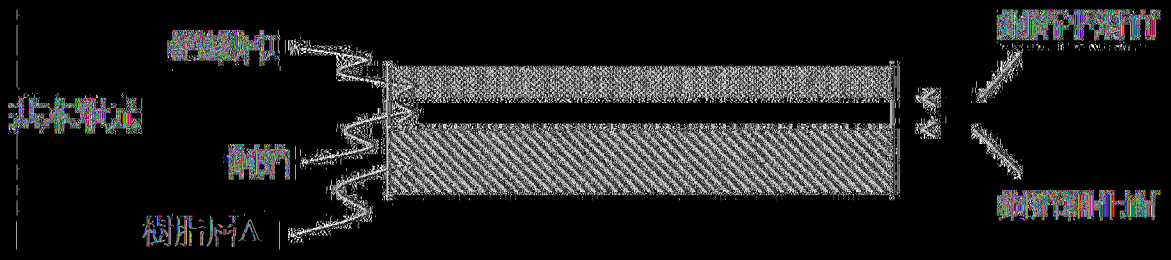
【請求項7】

一種硬化多層構造體，其係使如請求項1至6中任一項之多層構造體硬化而成。

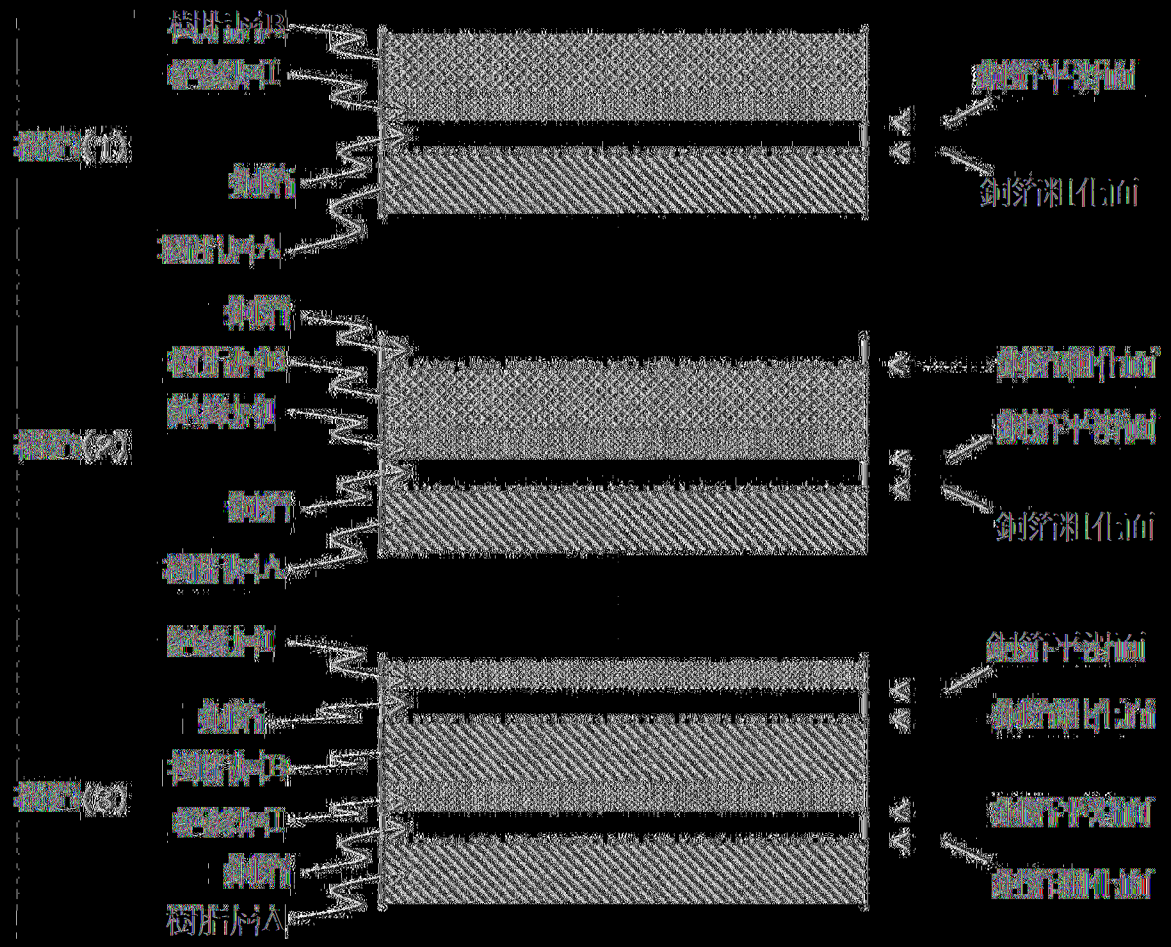
【請求項8】

一種高頻傳輸線、多層CCL基板、多層FCCL基板、天線、或覆蓋層，其包含如請求項7之硬化多層構造體。

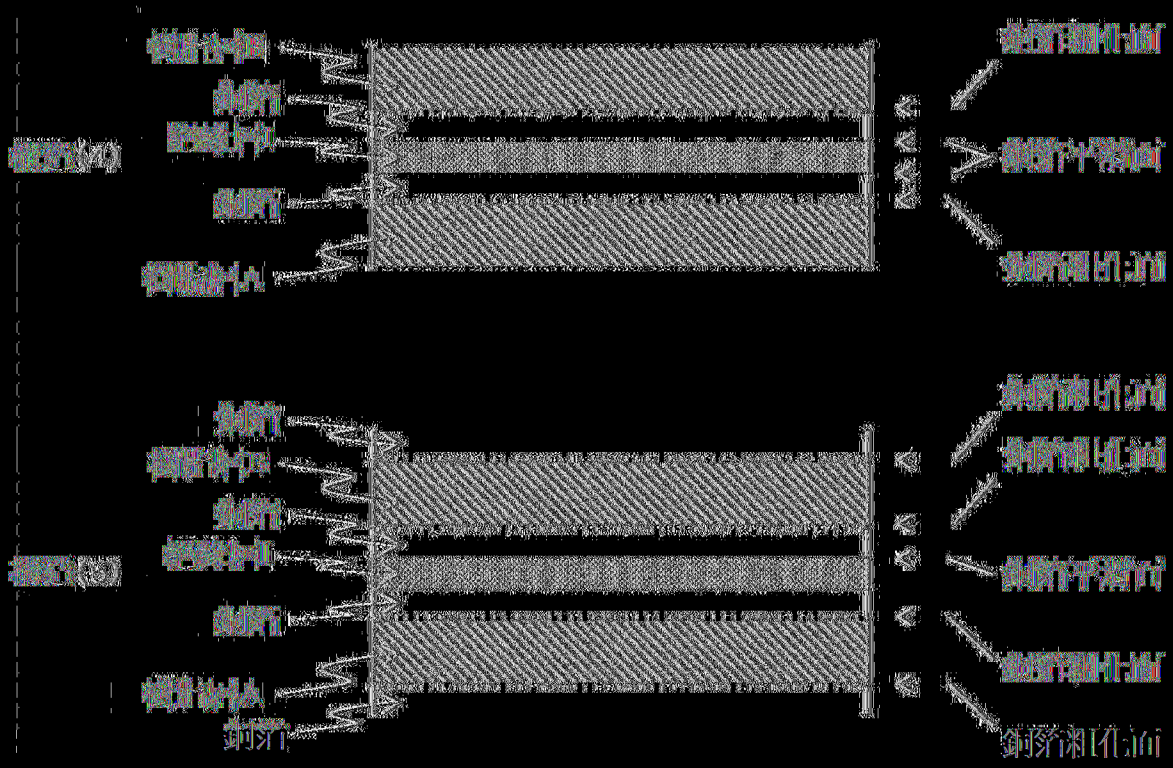
【發明圖式】



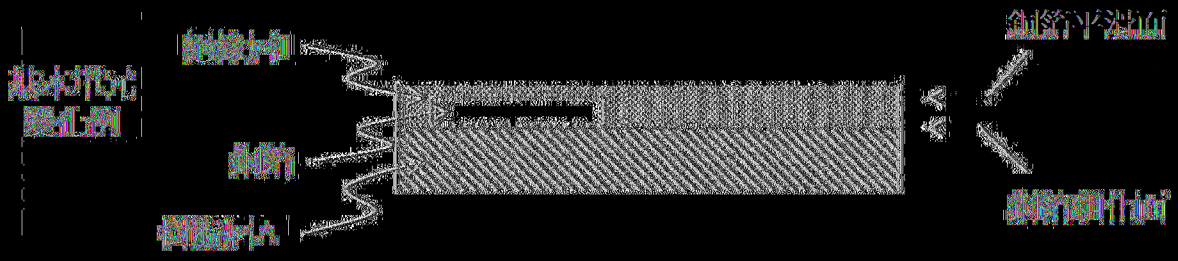
【圖1】



【圖2】



|(圖3)|



|(圖4)|

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種製造方法，其係多層構造體之製造方法，該多層構造體包含

一層以上之絕緣層、

一層以上之樹脂層、及

一片以上之具有平滑面及粗化面之銅箔，且

上述絕緣層含有烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物及/或烯烴-芳香族多烯共聚物、以及表面改性劑，

上述樹脂層係含有選自由聚醯亞胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯系樹脂(ODV)、環氧樹脂、及與上述絕緣層相同之組成所構成之群中之一種以上者，

上述製造方法包含以下步驟：

於第一樹脂層之至少一面接著第一銅箔之粗化面，使上述第一銅箔之平滑面及上述第一樹脂層之上述面之一部分呈開放之狀態；

於開放之上述第一銅箔之上述平滑面及上述第一樹脂層之上述面之一部分，應用至少包含上述烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物及/或烯烴-芳香族多烯共聚物之清漆；

自應用之上述清漆去除溶劑，於上述第一銅箔之上述平滑面及上述第一樹脂層之上述面之一部分之上形成第一絕緣層。

【請求項2】

一種製造方法，其係多層構造體之製造方法，該多層構造體包含

一層以上之絕緣層、

一層以上之樹脂層、及

一片以上之具有平滑面及粗化面之銅箔，且

上述絕緣層含有烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物及/或烯烴-芳香族多烯共聚物、以及表面改性劑，

上述樹脂層係含有選自由聚醯亞胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯系樹脂(ODV)、環氧樹脂、及與上述絕緣層相同之組成所構成之群中之一種以上者，

上述製造方法包含以下步驟：

於第一樹脂層之至少一面接著第一銅箔之粗化面，使上述第一銅箔之平滑面及上述第一樹脂層之上述面之一部分呈開放之狀態；

製作至少包含上述烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物及/或烯烴-芳香族多烯共聚物之未硬化片材；

相對於開放之上述第一銅箔之上述平滑面及上述第一樹脂層之上述面之一部分，設置上述未硬化片材，形成第一絕緣層。

【請求項3】

如請求項1或2之製造方法，其進而包含形成不與任一銅箔接著之第二樹脂層之步驟。

【請求項4】

如請求項1或2之製造方法，其進而包含藉由利用蝕刻去除上述第一銅箔之一部分，使上述第一銅箔之平滑面及上述第一樹脂層之上述面之一部分呈開放之狀態之步驟。

【請求項5】

如請求項1或2之製造方法，其中上述表面改性劑為矽烷偶合劑。

【請求項6】

如請求項1或2之製造方法，其中上述烯烴-芳香族乙烯系化合物-芳香族多烯共聚物及/或烯烴-芳香族多烯共聚物滿足下述(1)～(4)之所有條件；

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上且未達10萬；

(2)芳香族乙烯系化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯系化合物，芳香族乙烯系化合物單體單元之含量為0～98質量%以下；

(3)芳香族多烯係選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數5以上20以下之多烯中之一種以上，且來自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量相對於每數量平均分子量為1.5個以上且未達20個；

(4)烯烴係選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元之含量為10質量%以上，上述烯烴單體單元、芳香族乙烯系化合物單體單元、及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。

【請求項7】

一種硬化多層構造體之製造方法，其包含使藉由如請求項1或2之製造方法所獲得之多層構造體硬化之步驟。

【請求項8】

如請求項7之製造方法，其中上述硬化包含加熱及/或加壓之步驟。