



(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 202502894 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：113117870

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 05 月 15 日

(51)Int. Cl.：

*C08G63/60 (2006.01)**C08L63/00 (2006.01)**C09K19/38 (2006.01)**C08J5/18 (2006.01)**B32B15/09 (2006.01)**H05K1/03 (2006.01)*

(30)優先權：2023/05/15 日本

2023-080082

(71)申請人：日商可樂麗股份有限公司(日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：杉井浩晃 SUGII, HIROAKI (JP)；白神基 SHIRAGA, MOTOI (JP)；井手彩佳 IDE,

SAYAKA (JP)；小野寺稔 ONODERA, MINORU (JP)

(74)代理人：賴碧宏；蔡淑美

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱

樹脂組成物、薄膜、覆金屬積層板及電路基板

(57)摘要

提供一種樹脂組成物，其在高頻頻帶之介電損耗因數低，可進行減少了膜厚不均之薄膜的成形。前述樹脂組成物係包含熱塑性液晶聚合物之樹脂組成物，其在 5GHz 之介電損耗因數為 0.0015 以下，且使用旋轉式流變儀以頻率 1rad/s 測定 12 分鐘後，從切換至頻率 100rad/s 之時間點開始 7 分鐘後的複數黏度 η^* 的減少率為 20% 以下。

Provided is a resin composition having a low dielectric dissipation factor at a high frequency band, and capable of forming a film with reduced thickness unevenness. The resin composition includes a thermoplastic liquid crystal polymer, wherein the resin composition has a dielectric dissipation factor of 0.0015 or lower at 5 GHz and a reduction ratio of a complex viscosity η^* of 20% or lower, wherein the reduction ratio of the complex viscosity η^* is determined as a ratio of reduction of complex viscosity η^* measured by a rotational rheometer from a time directly after change of operation frequency of the rotational rheometer to a time 7 minutes after the change of operation frequency, when the operation frequency of the rotational rheometer is changed from 1 rad/s to 100 rad/s after the operation for 12 minutes at 1 rad/s.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

樹脂組成物、薄膜、覆金屬積層板及電路基板

【英文發明名稱】

RESIN COMPOSITION, FILM, METAL-CLAD LAMINATE AND
CIRCUIT BOARD

【中文】

提供一種樹脂組成物，其在高頻頻帶之介電損耗因數低，可進行減少了膜厚不均之薄膜的成形。前述樹脂組成物係包含熱塑性液晶聚合物之樹脂組成物，其在 5GHz 之介電損耗因數為 0.0015 以下，且使用旋轉式流變儀以頻率 1rad/s 測定 12 分鐘後，從切換至頻率 100rad/s 之時間點開始 7 分鐘後的複數黏度 η^* 的減少率為 20% 以下。

【 英文 】

Provided is a resin composition having a low dielectric dissipation factor at a high frequency band, and capable of forming a film with reduced thickness unevenness. The resin composition includes a thermoplastic liquid crystal polymer, wherein the resin composition has a dielectric dissipation factor of 0.0015 or lower at 5 GHz and a reduction ratio of a complex viscosity η^* of 20% or lower, wherein the reduction ratio of the complex viscosity η^* is determined as a ratio of reduction of complex viscosity η^* measured by a rotational rheometer from a time directly after change of operation frequency of the rotational rheometer to a time 7 minutes after the change of operation frequency, when the operation frequency of the rotational rheometer is changed from 1 rad/s to 100 rad/s after the operation for 12 minutes at 1 rad/s.

【 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】

樹脂組成物、薄膜、覆金屬積層板及電路基板

【英文發明名稱】

RESIN COMPOSITION, FILM, METAL-CLAD LAMINATE AND
CIRCUIT BOARD

【技術領域】

[相關申請]

【0001】本案係主張 2023 年 5 月 15 日申請的日本特願 2023-080082 的優先權者，並將其整體藉由參照而引用作為本申請的一部分。

【0002】本發明係關於包含可形成光學各向異性的熔融相之聚合物(以下，稱為熱塑性液晶聚合物)之樹脂組成物。又，關於包含該樹脂組成物之薄膜、在該薄膜的至少一側的表面接合金屬層而成之覆金屬積層板、及至少具備包含該樹脂組成物之絕緣層與導體層之電路基板。

【先前技術】

【0003】近年來，資訊處理領域、通訊設備領域等的發展驚人，隨著此等領域所使用之電路的傳輸訊號的高速化，訊號的高頻化也正隨之進行著。伴隨於此，對於電路基板所使用之基材要求在高頻區域的優異的介電特性。

【0004】作為在高頻區域的介電特性(高頻特性)優異的材料，熱塑性液晶聚合物受到注目。例如，專利文獻 1(日本特許第 4639756 號公報)中揭示一種芳香族液晶聚酯，其中源自 2-羥基-6-萘酸之重複單元為 40～74.8 莫耳%，源自氫醌或 4,4'-二羥基聯苯之重複單元為 12.5～30 莫耳%，源自 2,6-萘二甲酸之重複單元為 12.5～30 莫耳%及源自對苯二甲酸或 4,4'-聯苯二甲酸之重複單元為 0.2～15 莫耳%，來自源自對苯二甲酸或 4,4'-聯苯二甲酸之重複單元之重複單元的莫耳數為源自 2,6-萘二甲酸之重複單元的莫耳數以上，流動起始溫度為 300～400°C。又，記載該芳香族液晶聚酯係介電損失小，且對於薄膜形狀的加工性優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本特許第 4639756 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】然而，專利文獻 1 的實施例中記載的芳香族液晶聚酯雖然其薄膜顯示低介電損耗因數，但將這樣的芳香族液晶聚酯製膜而成之薄膜中有發生作為外觀缺陷的膜厚不均之問題。

【0007】從而，本發明之目的在於提供一種熱塑性液晶聚合物樹脂組成物，其在高頻頻帶之介電損耗因數低，可進行減少了為外觀缺陷之膜厚不均之薄膜的成形。

【0008】又，本發明之另一目的在於提供包含前述樹脂組成物之薄膜、在前述薄膜的至少一側的面接合金屬層而成之覆金屬積層板、及具備導體層與包含前述樹脂組成物之絕緣層之電路基板。

[用以解決課題之方法]

【0009】本發明的發明人等為了達成上述目的而仔細探討之結果，發現在包含熱塑性液晶聚合物之樹脂組成物中，在 5GHz 之介電損耗因數在特定的範圍，且複數黏度 η^* 的減少率在特定的範圍之樹脂組成物係在高頻頻帶之介電特性優異，同時可成形減少了膜厚不均之薄膜，而完成了本發明。

【0010】即，本發明可由以下的態樣構成。

[態樣 1]

一種樹脂組成物，其係包含熱塑性液晶聚合物之樹脂組成物，其中在 5GHz 之介電損耗因數為 0.0015 以下(較佳為 0.0014 以下，更佳為 0.0013 以下，進一步較佳為 0.0012 以下，進一步更佳為 0.0011 以下，特佳為 0.0010 以下)，且使用旋轉式流變儀藉由下述測定條件以頻率 1rad/s 測定 12 分鐘後，從切換至頻率 100rad/s 之時間點開始 7 分鐘後的複數黏度 η^* 的減少率為 20% 以下(較佳為 19% 以下，更佳為 18% 以下，進一步較佳為 15% 以下，進一步更佳為 10% 以下)。

(測定條件)

- 平行板測定
- 間隙間距離：0.9mm

- 板直徑：25mm
- 測定溫度：使用示差掃描熱量計測定之源自熱塑性液晶聚合物之吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$
- 應變：3.0%
- 以頻率 1rad/s 及 100rad/s 的各測定時的持溫時間 (Soak time)：0.0 秒
- 以頻率 100rad/s 的測定時的取樣間隔 (Sampling interval)：5.0 秒/pt
- 預加熱時間：5 分鐘

〔 態樣 2 〕

如態樣 1 記載之樹脂組成物，其使用毛細管流變儀，藉由毛細管直徑 1.0mm、毛細管長 20mm、前述吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件測定之熔融黏度為 $30\sim 120\text{Pa}\cdot\text{s}$ (較佳為 $35\sim 80\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 $40\sim 70\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，進一步較佳為 $42\sim 65\text{Pa}\cdot\text{s}$)。

〔 態樣 3 〕

如態樣 1 或 2 記載之樹脂組成物，其使用毛細管流變儀，藉由毛細管直徑 1.0mm、毛細管長 20mm、前述吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件，以毛細管出口至拉緊帶輪的中心位置的距離 200mm、拉取速度 30m/min 拉伸時的熔體張力為 0.002N 以上(較佳為 0.003N 以上，更佳為 0.004N 以上)。

〔 態樣 4 〕

如態樣 1 至 3 中任一態樣記載之樹脂組成物，其使用示差掃描熱量計藉由下述升降溫條件重複升溫與降溫的循環時的第 1 次升溫時的吸熱峰溫度 T_{m1} 與第 6 次升溫時的吸熱峰溫度 T_{m6} 的差 $T_{m1}-T_{m6}$ 為 12°C 以下(較佳為 10°C 以下，更佳為 9°C 以下，進一步較佳為 8°C 以下)。

(升降溫條件)

· 升溫條件：以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 25°C 升溫至 400°C ，達到 400°C 後保持 2 分鐘

· 降溫條件：以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 400°C 降溫至 25°C ，達到 25°C 後保持 2 分鐘

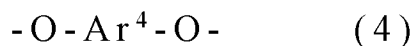
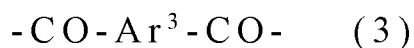
〔 態樣 5 〕

如態樣 1 至 4 中任一態樣記載之樹脂組成物，其將使用毛細管流變儀，藉由毛細管直徑 1.0mm 、毛細管長 20mm 、前述吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件測定之熔融黏度設為 $X(\text{Pa}\cdot\text{s})$ ，將之後在相同溫度在桶內靜置 30 分鐘後，藉由相同溫度、相同剪切速度的條件測定之熔融黏度設為 $Y(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 時，該等的比 Y/X 為 1.30 以下(較佳為 1.25 以下，更佳為 1.20 以下)。

〔 態樣 6 〕

如態樣 1 至 5 中任一態樣記載之樹脂組成物，其中在前述熱塑性液晶聚合物中，相對於全部重複單元的合計量而言，下述式(1)所示之重複單元為 $0\sim 25\text{mol}\%$ (較

佳為 0.1~25mol%，更佳為 1~20mol%）、下述式(2)所示之重複單元為 25~90mol%(較佳為 25~80 莫耳%，更佳為 30~75mol%)、下述式(3)所示之重複單元為 0.1~40mol%(較佳為 0.1~37.5mol%，更佳為 1~35mol%，進一步較佳為 5~30mol%)、及下述式(4)所示之重複單元為 0.1~40mol%(較佳為 0.1~37.5mol%，更佳為 1~35mol%，進一步較佳為 5~30mol%)。



(式中， Ar^1 為 1,4-伸苯基， Ar^2 為 2,6-伸萘基， Ar^3 為選自由 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基及 2,6-伸萘基組成之群組中之至少一種， Ar^4 為選自由 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基及 4,4'-伸聯苯基組成之群組中之至少一種， Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 的芳香環的氫原子亦可各自獨立地被選自由 C_{1-3} 烷基、鹵素原子及苯基組成之群組中之至少一種取代)

[態樣 7]

如態樣 6 記載之樹脂組成物，其中前述熱塑性液晶聚合物相對於全部重複單元的合計量而言包含 2,6-伸萘基之重複單元的合計量為 40mol%以上(較佳為 50mol%以上，更佳為 60mol%以上)。

[態樣 8]

如態樣 1 至 7 中任一態樣記載之樹脂組成物，其包含粒子狀物。

〔態樣 9〕

如態樣 1 至 8 中任一態樣記載之樹脂組成物，其包含添加材料，添加材料為選自由熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物及液晶性寡聚物組成之群組中之至少一種。

〔態樣 10〕

如態樣 9 記載之樹脂組成物，其包含選自由非晶性聚芳酯系樹脂、聚伸苯基醚系樹脂、聚苯硫醚系樹脂、聚醚醯亞胺系樹脂、聚醚砜系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醚醯酮系樹脂、及氟系樹脂組成之群組中之至少一種作為前述熱塑性樹脂。

〔態樣 11〕

如態樣 9 或 10 記載之樹脂組成物，其包含選自由二氧化矽及氧化鈦組成之群組中之至少一種作為前述無機化合物。

〔態樣 12〕

如態樣 9 至 11 中任一態樣記載之樹脂組成物，其包含中位直徑不同的二種以上的無機粒子。

〔態樣 13〕

如態樣 9 至 12 中任一態樣記載之樹脂組成物，其包含二種以上的前述添加材料。

〔態樣 14〕

如態樣 9 至 13 中任一態樣記載之樹脂組成物，其中前述熱塑性液晶聚合物與前述添加材料的重量比率(熱塑性液晶聚合物/添加材料)為 63.0/37.0~94.9/5.1(較佳為 66.0/34.0~94.5/5.5，更佳為 72.0/28.0~93.0/7.0)的範圍。

[態樣 15]

一種薄膜，其包含如態樣 1 至 14 中任一態樣記載之樹脂組成物。

[態樣 16]

如態樣 15 記載之薄膜，其厚度為 5~200 μm (較佳為 10~150 μm)。

[態樣 17]

如態樣 15 或 16 記載之薄膜，其藉由連續厚度計測定之薄膜寬度方向中之厚度的變動係數為 1.90%以下(較佳為 1.80%以下，更佳為 1.75%以下，進一步較佳為 1.70%以下，進一步更佳為 1.40%以下，特佳為 1.30%以下)。

[態樣 18]

一種覆金屬積層板，其在如態樣 15 至 17 中任一態樣記載之薄膜的至少一側的表面接合金屬層。

[態樣 19]

一種電路基板，其至少具備導體層、與包含如態樣 1 至 14 中任一態樣記載之樹脂組成物之絕緣層。

【0011】在本說明書中使用之情況下，單數形式、「一個(a)」、「一個(an)」及「該(the)」只要內容並未

明確地表示並非如此，則包括包含「至少一個 (at least one)」之複數形式。在本說明書中使用之情況下，用語「及/或」、「至少 1 個」、及「1 個以上」包含相關所列舉之項目的任意的及全部的組合。

【 0012 】 此外，申請專利範圍及/或說明書所揭示之至少 2 個構成要素的任意組合亦包含在本發明中。尤其，申請專利範圍所記載之請求項的 2 個以上的任意組合亦包含在本發明中。

[發明的效果]

【 0013 】 本發明的樹脂組成物係在高頻頻帶之介電損耗因數低，能夠成形減少了膜厚不均之薄膜。

【 0014 】 包含本發明的樹脂組成物之薄膜由於在高頻頻帶之介電損耗因數低，能夠適合作為電路基板材料等使用。

【 圖式簡單說明 】

無。

【 實施方式 】

[用以實施發明之形態]

【 0015 】

[熱塑性液晶聚合物]

樹脂組成物包含熱塑性液晶聚合物。熱塑性液晶聚合物係由能夠熔融成形之液晶性聚合物(或可形成光學各向異性的熔融相之聚合物)構成，只要為能夠熔融成形之液晶性聚合物則尤其是針對其化學構成並未特別限定，但能夠列舉例如：熱塑性液晶聚酯、或於其中導入了醯胺鍵而成之熱塑性液晶聚酯醯胺等。

【0016】又，熱塑性液晶聚合物亦可為在芳香族聚酯或芳香族聚酯醯胺中進一步導入了醯亞胺鍵、碳酸酯鍵、碳二亞胺鍵、三聚異氰酸酯鍵等源自異氰酸酯的鍵結等而成之聚合物。

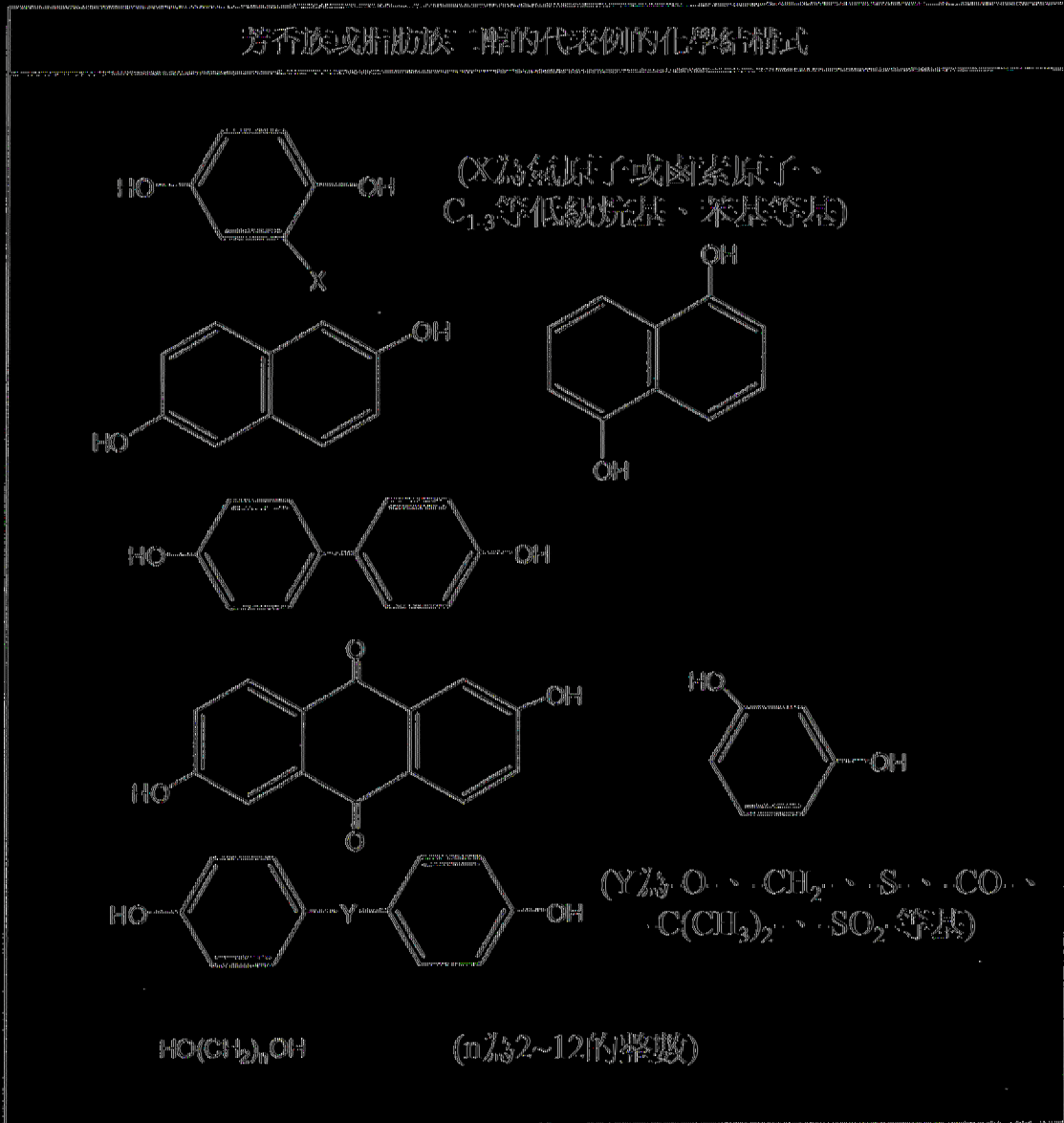
【0017】此外，本說明書中所謂可形成光學各向異性的熔融相，例如能夠藉由將試樣放置於熱載台上，在氮氣環境下進行升溫加熱，觀察試樣的穿透光來判定。

【0018】就熱塑性液晶聚合物的具體例而言，能夠列舉：由分類為以下例示之(1)至(4)之化合物及其衍生物所衍生之周知的熱塑性液晶聚酯及熱塑性液晶聚酯醯胺。但是，為了形成可形成光學各向異性的熔融相之聚合物，各種原料化合物的組合當然有適當的範圍。

(0019)

(1) 芳香族或脂肪族二醇 (代表例係參照表 1)

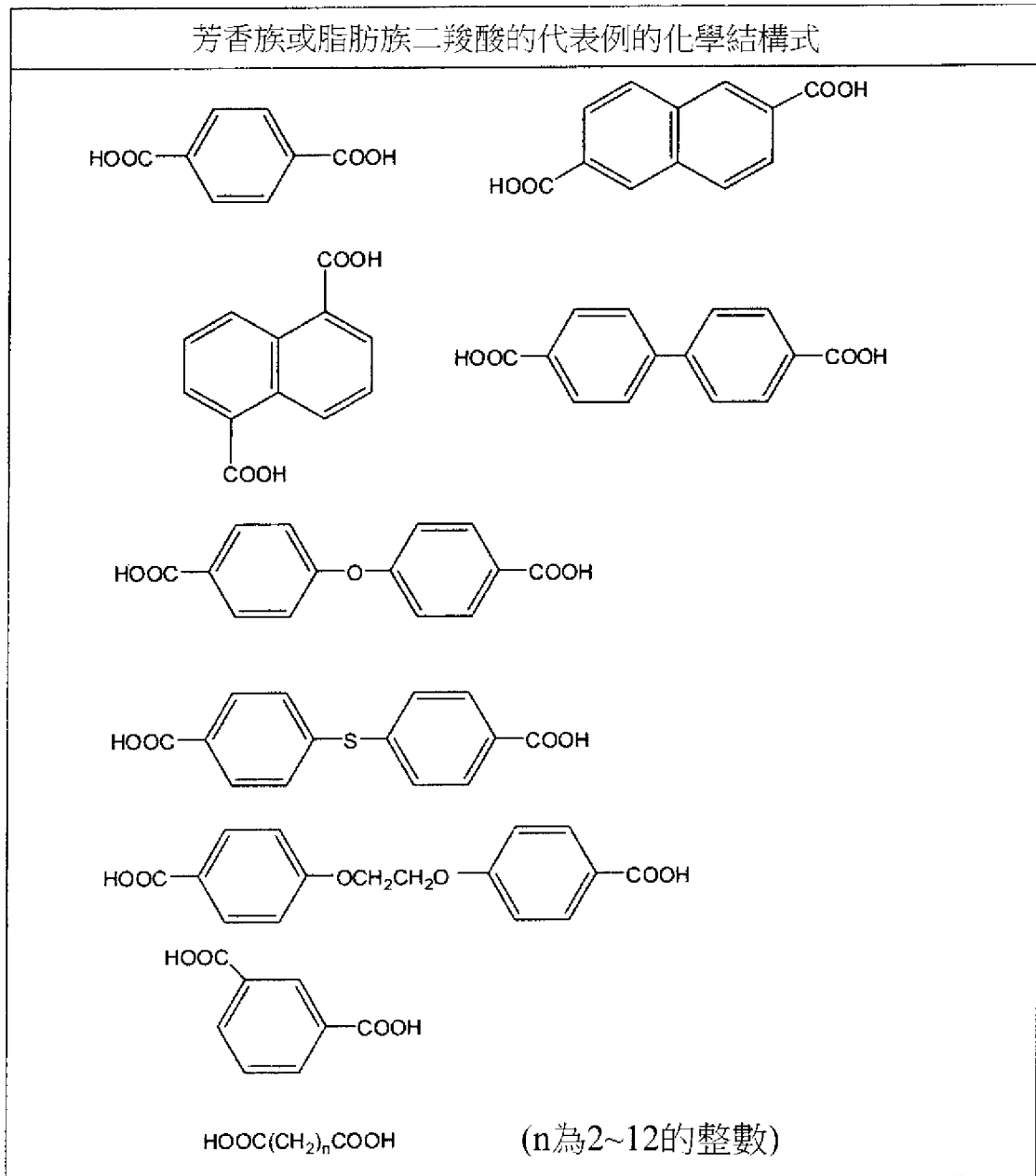
[表 1]



【 0020 】

(2) 芳香族或脂肪族二羧酸 (代表例係參照表 2)

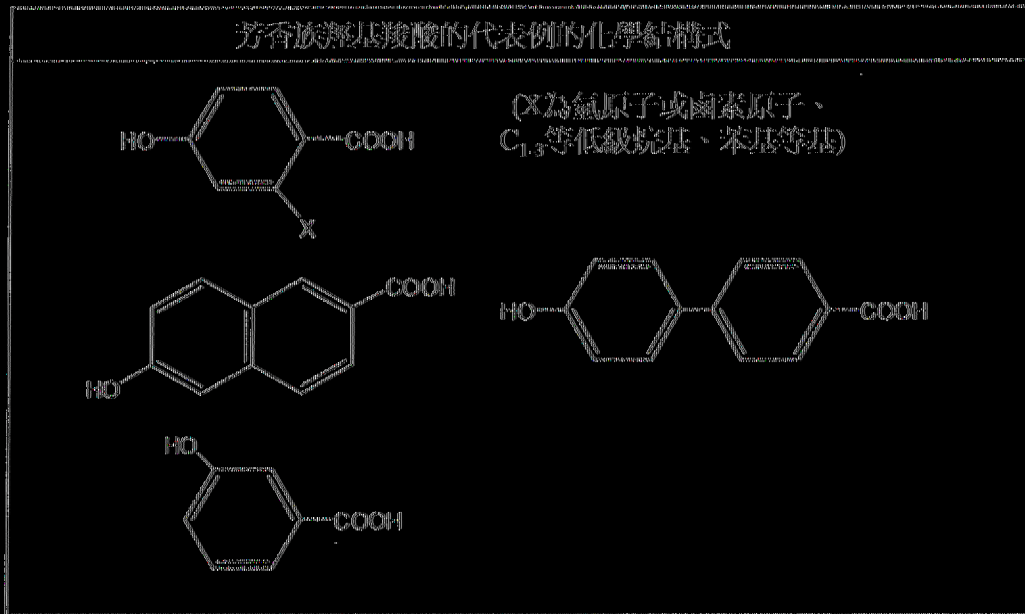
[表 2]



[(0021)]

(3) 芳香族羧基羧酸 (代表例係參照表 3)

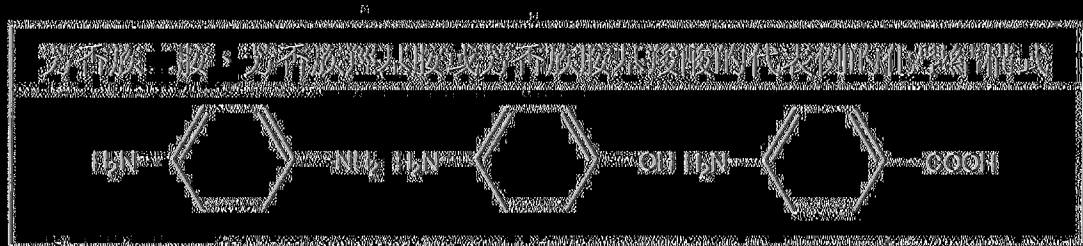
[表 3]



[(0022)]

(4) 芳香族二胺、芳香族羧基胺或芳香族胺基羧酸 (代表例係參照表 4)

[表 4]



[(0023)] 作為由此等原料化合物得到之熱塑性液晶聚合物的代表例，能夠列舉：具有表 5 及 6 所示之重複單元之共聚物。

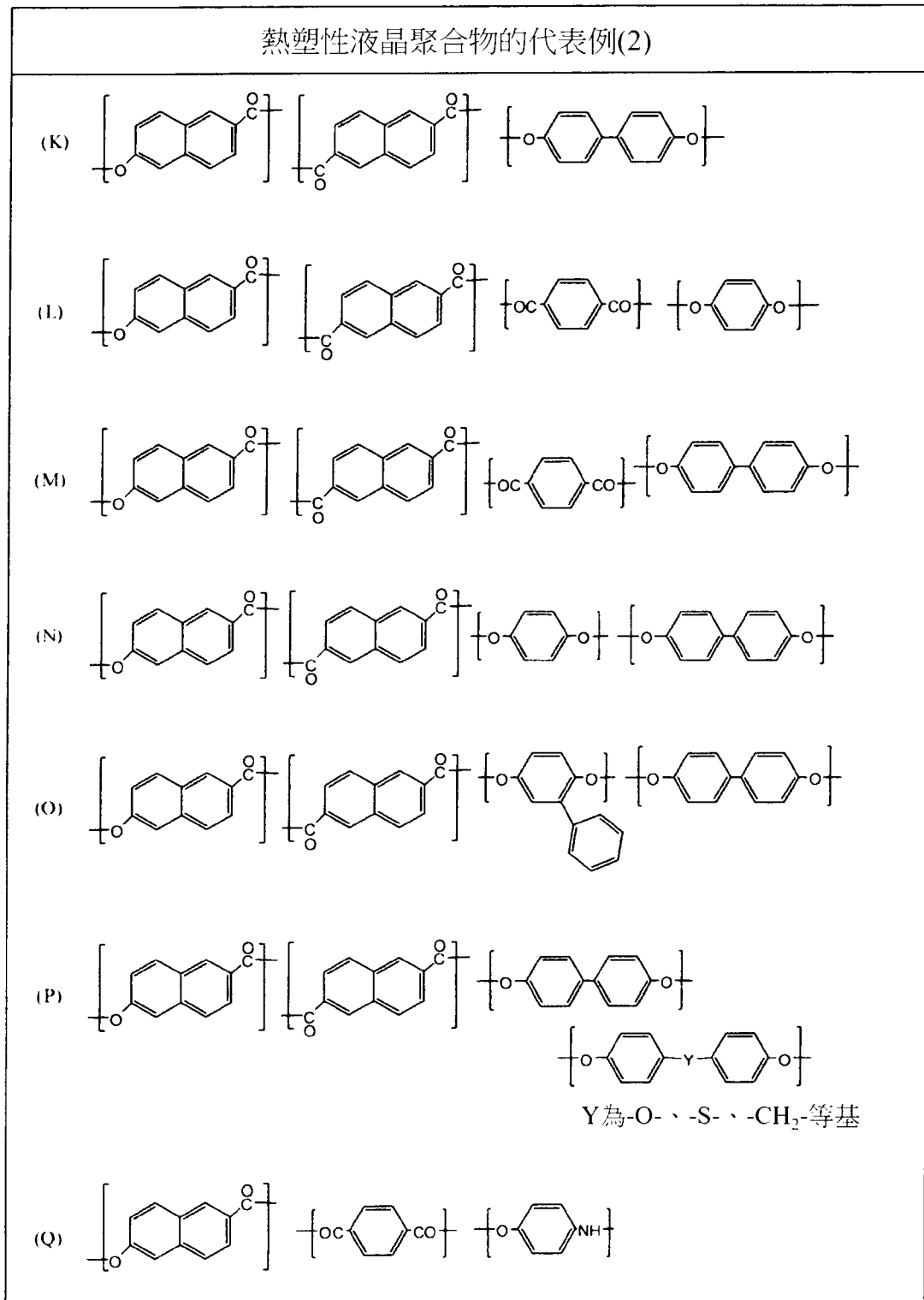
【 0024 】

[表 5]

| 熱塑性液晶聚合物的代表例(1) | | | | |
|-----------------------------|---|---|---|---|
| (A) | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]$ | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | |
| (B) | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ | |
| (C) | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ | |
| (D) | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ | |
| (E) | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ |
| (F) | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{Y} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ |
| Y為-O、-S、-CH ₂ 等基 | | | | |
| (G) | $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | | |
| (H) | $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ | |
| (I) | $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{OC} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ |
| (J) | $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{CO} \right]$ | $\left[\text{O} \begin{array}{c} \text{---} \\ \\ \text{---} \end{array} \text{O} \right]$ | |

【 0025 】

[表 6]

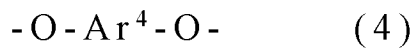
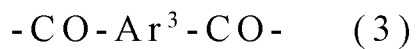


【0026】就構成熱塑性液晶聚合物之共聚物而言，可列舉例如：包含源自二種以上的芳香族羥基羧酸之重複單元之共聚物、包含源自至少一種的芳香族羥基羧酸

之重複單元、源自至少一種的芳香族二羧酸之重複單元、與源自至少一種的芳香族二醇及/或芳香族羥基胺之重複單元之共聚物等。例如，較佳為至少包含源自對羥基苯甲酸及/或 6-羥基-2-萘酸之重複單元作為源自芳香族羥基羧酸之重複單元之共聚物。樹脂組成物中，亦可含有包含二種以上的此等共聚物之中重複單元的組合、其含有率不同的共聚物之混合物。

【0027】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物較佳為包含源自至少一種的芳香族羥基羧酸之重複單元、源自至少一種的芳香族二羧酸之重複單元、與源自至少一種的芳香族二醇及/或芳香族羥基胺之重複單元。本說明書中，樹脂組成物中包含重複單元的組合、其含有率不同的二種以上的共聚物時，構成樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物之重複單元表示為該等全部的共聚物的全部重複單元。又，構成樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物之各重複單元的含有率表示為考慮二種以上的各共聚物的重複單元的組合、其含有率及分子量而算出之平均值。

【0028】例如，樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物相對於全部重複單元的合計量而言，下述式(1)所示之重複單元(以下，有時稱為重複單元(1))可為 0～25mol%、下述式(2)所示之重複單元(以下，有時稱為重複單元(2))可為 25～90mol%、下述式(3)所示之重複單元(以下，有時稱為重複單元(3))可為 0.1～40mol%、及下述式(4)所示之重複單元(以下，有時稱為重複單元(4))可為 0.1～40mol%。



(式中， Ar^1 為 1,4-伸苯基， Ar^2 為 2,6-伸萘基， Ar^3 為選自由 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基及 2,6-伸萘基組成之群組中之至少一種， Ar^4 為選自由 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基及 4,4'-伸聯苯基組成之群組中之至少一種， Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 的芳香環的氫原子亦可各自獨立地被選自由 C_{1-3} 烷基、鹵素原子及苯基組成之群組中之至少一種取代。)

【0029】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物包含重複單元(1)時，重複單元(1)的含有率相對於全部重複單元的合計量而言較佳可為 0.1~25mol%，更佳可為 1~20mol%。

【0030】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物中之重複單元(2)的含有率相對於全部重複單元的合計量而言較佳可為 25~80mol%，更佳可為 30~75mol%。

【0031】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物中之重複單元(3)的含有率相對於全部重複單元的合計量而言較佳可為 0.1~37.5mol%，更佳可為 1~35mol%，進一步較佳可為 5~30mol%。

【0032】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物中之重複單元(4)的含有率相對於全部重複單元的合計量而言較佳可為 0.1~37.5mol%，更佳可為 1~35mol%，進一步較佳可為 5~30mol%。

【0033】從容易使熱塑性液晶聚合物的分子量變高而使力學特性提升之觀點來看，樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物中，重複單元(3)與重複單元(4)的莫耳比以(3)/(4)計可為 95/100 ~ 100/95，較佳可為 98/100 ~ 100/98，更佳可為 99/100 ~ 100/99，進一步較佳可為 100/100。

【0034】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物從減少介電損耗因數之觀點來看，較佳為具有萘骨架作為重複單元。例如，樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物中之包含 2,6-伸萘基之重複單元的合計量相對於全部重複單元的合計量而言可為 40mol%以上，較佳可為 50mol%以上，更佳可為 60mol%以上。又，從調整熔點，使熔融成形性提升之觀點來看，可為 95mol%以下，較佳可為 90mol%以下，更佳可為 85mol%以下。就包含 2,6-伸萘基之重複單元而言，較佳為重複單元(2)(源自 6-羥基-2-萘酸之重複單元)及 Ar^3 為 2,6-伸萘基之重複單元(3)(源自 2,6-萘二甲酸之重複單元)。

【0035】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物中，各重複單元(1)~(4)亦可各自包含二種以上。各重複單元的上述含有率表示相當於各重複單元之全部的重複單元的含有率，例如樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物中包含 Ar^3 為 1,4-伸苯基之重複單元、及為 2,6-伸萘基之重複單元的二種作為重複單元(3)時，重複單元(3)的含有率表示該等的合計含有率。

【0036】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物亦可包含二種以上的重複單元(3)、及/或二種以上的重複單元(4)。

【0037】樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物亦可具有重複單元(1)~(4)以外的重複單元，但重複單元(1)~(4)的合計含有率相對於全部重複單元的合計量而言例如可為95mol%以上，較佳可為98mol%以上，更佳可為99mol%以上，進一步較佳可為100mol%。

【0038】熱塑性液晶聚合物能夠藉由周知的聚縮合法進行合成。作為供聚縮合之單體，可使用各種芳香族二醇、芳香族二羧酸、芳香族羧基羧酸、芳香族羧基胺等，亦可使用使此等單體末端活化而成之羧基的醯化物、羧基的酯化物、酸鹵化物、酸酐等羧酸衍生物。

【0039】聚縮合可在各種聚合觸媒的存在下進行，可列舉例如：有機錫系觸媒(二烷基錫氧化物等)、銻系觸媒(三氧化二銻等)、鈦系觸媒(二氧化鈦等)、羧酸的鹼金屬鹽類或鹼土金屬鹽類(乙酸鉀等)、路易斯酸鹽(BF_3 等)、有機化合物觸媒(N,N-二甲基胺基吡啶、1-甲基咪唑等)等。

【0040】藉由熔融聚合進行聚縮合後，亦可進行固相聚合。固相聚合能夠藉由提取藉由熔融聚合步驟得到之聚合物，將其粉碎並作成粉末狀或薄片狀、或利用擠出機進行造粒而作成丸粒狀後，在真空下或氮氣等惰性環境下在固相狀態下進行熱處理之方法等來進行。

【0041】

[樹脂組成物]

樹脂組成物在 5GHz 之介電損耗因數為 0.0015 以下，且複數黏度 η^* 的減少率為 20% 以下。這樣的樹脂組成物在高頻頻帶具有優異的介電特性，同時可成形減少了膜厚不均之薄膜。

【0042】本發明中，發明人等發現在以往的將在高頻頻帶之介電損耗因數低的熱塑性液晶聚合物進行薄膜成形之情況下，得到之薄膜容易發生膜厚不均之課題。就其原因而言，認為以往技術中之低介電損耗因數的熱塑性液晶聚合物有分子鏈方向的極化弱的傾向，為這樣的熱塑性液晶聚合物的分子鏈的配向、排列對齊之區域之液晶域在製膜時的剪切下穩定性變低，因此會發生作為成形之薄膜的外觀缺陷的膜厚不均。如此一來，發現在高頻頻帶顯示低介電損耗因數之熱塑性液晶聚合物的特性在薄膜製膜中不利作用之權衡的關係。本發明人等發現熱塑性液晶聚合物在剪切下之液晶域的穩定性與複數黏度 η^* 的減少率相關，發現藉由將包含熱塑性液晶聚合物之樹脂組成物中之複數黏度 η^* 的減少率控制在特定的範圍，在高頻頻帶顯示低介電損耗因數，同時即使在剪切下液晶域的穩定性仍高，可成形減少了膜厚不均之薄膜的樹脂組成物。

【0043】樹脂組成物在 5GHz 之介電損耗因數較佳可為 0.0014 以下，更佳可為 0.0013 以下，進一步較佳可為 0.0012 以下，進一步更佳可為 0.0011 以下，特佳可為 0.0010 以下，特更佳可為 0.0009 以下。又，在 5GHz

之介電損耗因數越低越好，其下限值並未特別限定，例如可為 0.0001 以上。本說明書中，樹脂組成物的介電損耗因數係以薄膜形狀(或薄片形狀)的試樣作為測定對象，針對面內的一個方向(X 方向)與相對於其之面內的正交方向(Y 方向)進行測定，以 X 方向及 Y 方向的平均值的形式算出之值，具體而言，係藉由後述之實施例中記載之方法進行測定之值。對象並非為薄膜形狀時，能夠藉由成形為薄膜形狀來製作試樣(例如：熱壓等)，測定樹脂組成物的介電損耗因數。

【0044】樹脂組成物係複數黏度 η^* 的減少率較佳可為 19% 以下，更佳可為 18% 以下，進一步較佳可為 15% 以下，進一步更佳可為 10% 以下。又，複數黏度 η^* 的減少率的下限值並未特別限定，例如可為 0.1% 以上，可為 0.2% 以上。本說明書中，複數黏度 η^* 的減少率係使用旋轉式流變儀，在板直徑 25mm、間隙間距離 0.9mm 的平行板測定中，在測定溫度：源自樹脂組成物所含之熱塑性液晶聚合物之吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、應變：3.0%、以頻率 1rad/s 及 100rad/s 的各測定時的持溫時間：0.0 秒、以頻率 100rad/s 的測定時的取樣間隔：5.0 秒/pt 的條件下，藉由以下的操作進行測定之值。即，首先，在裝置內溫度達到上述測定溫度後進行預加熱 5 分鐘，接著，以頻率 1rad/s 測定 12 分鐘後，測定切換至頻率 100rad/s 之時間點的複數黏度 η^*_x 、及切換後 7 分鐘後的複數黏度 η^*_y ，複數黏度 η^* 的減少率為以 $(\eta^*_x - \eta^*_y)/\eta^*_x \times 100$ 的形式算出之值。

【0045】又，吸熱峰溫度 T_{m1} 指在樹脂組成物的示差掃描熱量測定中，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 25°C 升溫至 400°C 時出現之源自樹脂組成物所含之熱塑性液晶聚合物之吸熱峰的溫度。此外，所謂「吸熱峰的溫度」，為吸熱峰的頂點的溫度。此外，在樣品中觀測到複數個源自熱塑性液晶聚合物的吸熱峰時，將源自該樣品中重量比率最大的熱塑性液晶聚合物之吸熱峰溫度設為 T_{m1} 。又，在樣品中觀測到複數個源自熱塑性液晶聚合物的吸熱峰，且歸屬於各個吸熱峰之複數個熱塑性液晶聚合物的重量比率各自包含相等的量時，將溫度最低的吸熱峰溫度設為 T_{m1} 。吸熱峰溫度 T_{m1} 例如可為 $260\sim 370^{\circ}\text{C}$ 的範圍，較佳可為 $280\sim 360^{\circ}\text{C}$ 的範圍，更佳可為 $290\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的範圍。

【0046】樹脂組成物從熔融成形性的觀點來看，使用毛細管流變儀，藉由毛細管直徑 1.0mm 、毛細管長 20mm 、吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件測定之熔融黏度可為 $30\sim 120\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。又，樹脂組成物的熔融黏度較佳可為 $35\sim 80\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更佳可為 $40\sim 70\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，進一步較佳可為 $42\sim 65\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。若該值過高則有在熔融成形步驟中發生熔融樹脂的滯留之情況，若過低則有在製膜時未展現充分的熔融張力之情況。熔融黏度係藉由後述之實施例中記載之方法進行測定之值。

【0047】樹脂組成物從熔融成形性的觀點來看，將使用毛細管流變儀，藉由毛細管直徑 1.0mm 、毛細管長

20mm、吸熱峰溫度 $T_{m_1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件測定之熔融黏度設為 $X(\text{Pa}\cdot\text{s})$ ，將之後在相同溫度在桶內靜置 30 分鐘後，藉由相同溫度、相同剪切速度的條件測定之熔融黏度設為 $Y(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 時，該等的比 Y/X 可為 1.30 以下。熔融黏度的比 Y/X 過大時，樹脂組成物因加熱而增黏，因此有熔融成形時樹脂組成物的熔融物滯留，熔融成形性差的傾向。樹脂組成物的熔融黏度的比 Y/X 較佳可為 1.25 以下，更佳可為 1.20 以下。又，樹脂組成物的熔融黏度的比 Y/X 的下限值並未特別限定，例如可為 1.00 以上。

【0048】樹脂組成物係使用毛細管流變儀，以毛細管直徑 1.0mm、毛細管長 20mm、毛細管出口至拉緊帶輪的中心位置的距離 200mm，藉由吸熱峰溫度 $T_{m_1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件，以拉取速度 30m/min 拉伸時的熔體張力可為 0.002N 以上。熔體張力(熔融張力)過低時，有使用了 T 字模具之薄膜成形時發生拉伸共振、或吹脹成形時氣泡變得不穩定等導致熔融成形中之製膜問題之可能性。樹脂組成物的熔體張力較佳可為 0.003N 以上，更佳可為 0.004N 以上。又，樹脂組成物的熔體張力的上限並未特別限定，例如可為 0.01N 以下。

【0049】樹脂組成物從耐熱性的觀點來看，使用示差掃描熱量計，第 1 次升溫時的吸熱峰溫度 T_{m_1} 與第 6 次升溫時的吸熱峰溫度 T_{m_6} 的差 $T_{m_1}-T_{m_6}$ 可為 12°C 以下。此等吸熱峰溫度係在樹脂組成物的示差掃描熱量測

定中，重複 6 次以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 25°C 升溫至 400°C ，達到 400°C 後保持 2 分鐘之升溫條件、及之後以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 400°C 降溫至 25°C ，達到 25°C 後保持 2 分鐘之降溫條件所得到之升溫與降溫的循環時，將第 1 次升溫時的吸熱峰的溫度設為 $T_{m_1}(^{\circ}\text{C})$ ，將第 6 次升溫時的吸熱峰的溫度設為 $T_{m_6}(^{\circ}\text{C})$ 。吸熱峰溫度的差 $T_{m_1}-T_{m_6}$ 為顯示升降溫循環所得到之熱履歷中意指熱塑性液晶聚合物的熔點之吸熱峰溫度降低多少程度之指標，其過大時，有預期因加熱而發生熱塑性液晶聚合物的酯交換，因熱履歷而耐熱性差的傾向。吸熱峰溫度的差 $T_{m_1}-T_{m_6}$ 較佳可為 10°C 以下，更佳可為 9°C 以下，進一步較佳可為 8°C 以下。

【0050】樹脂組成物只要介電損耗因數及複數黏度 η^* 的減少率在特定的範圍則並未限定，例如可包含粒子狀物。本說明書中，所謂粒子狀物，指相對於樹脂組成物中作為主要成分含有之具有規定的組成(重複單元的組合及其含有率)之熱塑性液晶聚合物的基質而言在室溫不會相容而分散存在之成分。粒子狀物的形狀並未特別限定，可以球狀、圓柱狀、蜂巢狀、纖維狀、不規則形狀等任意的粒子形狀存在。粒子狀物只要能夠確認分散於作為主要成分含有之熱塑性液晶聚合物的基質中即可，例如粒子狀物的平均粒徑可為 $50\mu\text{m}$ 以下，較佳可為 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳可為 $10\mu\text{m}$ 以下，又，下限值並未特別限定，例如可為 $0.01\mu\text{m}$ 以上。粒子狀物的平均粒徑係以利用電子顯微鏡(例如：SEM)的影像分析法所得

到之分散於基質中之粒子狀物的最大直徑的平均值的形式算出。粒子狀物不僅是後述的添加材料，亦可相當於與作為主要成分含有之熱塑性液晶聚合物組成不同的粒子狀的熱塑性液晶聚合物。此外，本說明書中，所謂「主要成分」，指樹脂組成物中以最多含量包含之成分。又，包含熱塑性液晶聚合物作為粒子狀物時，亦如上述，針對樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物的重複單元及其含有率，不以主要成分及粒子狀物區別，而是以樹脂組成物中所含之全部的熱塑性液晶聚合物的全部重複單元及其含有率的平均值表示。

【0051】樹脂組成物只要介電損耗因數及複數黏度 η^* 的減少率在特定的範圍則並未限定，例如可包含添加材料。添加材料為熱塑性液晶聚合物以外的成分，可為選自由熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物及液晶性寡聚物組成之群組中之至少一種。添加材料較佳為選自由熱塑性樹脂及無機化合物組成之群組中之至少一種。

【0052】就熱塑性樹脂而言，只要為上述的熱塑性液晶聚合物以外的熱塑性樹脂則並未特別限定，可列舉例如：非晶性聚芳酯系樹脂、聚伸苯基醚系樹脂、聚苯硫醚系樹脂、聚醚醯亞胺系樹脂、聚醚砜系樹脂、聚醚醚酮系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、氟系樹脂。此外，非晶性聚芳酯系樹脂係指二元酚與芳香族二羧酸的聚縮合所得到之非晶性的芳香族系聚酯，可列舉例如：雙酚 A 與對苯二甲酸及間苯二甲酸的共聚物等。又，氟系樹脂係

指分子鏈中具有氟原子之聚合物，可列舉例如：聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯與全氟烷氧基乙烯的共聚物(PFA)等。此等熱塑性樹脂之中，較佳為非晶性聚芳酯系樹脂、聚伸苯基醚系樹脂及氟系樹脂。

【0053】就熱硬化性樹脂而言，可列舉：環氧系樹脂、不飽和聚酯系樹脂、熱硬化性聚醯亞胺系樹脂、雙馬來醯亞胺系樹脂、酚系樹脂、三聚氰胺系樹脂、熱硬化性聚胺基甲酸酯系樹脂等。

【0054】就無機化合物而言，可列舉：二氧化矽(氧化矽)、礬土(氧化鋁)、氧化鈦、氧化鋯、碳化矽、氮化鋁、氮化硼、鈦酸鋇、玻璃、雲母、滑石等。此等無機化合物之中，較佳可為選自由二氧化矽及氧化鈦組成之群組中之至少一種，更佳可為二氧化矽。

【0055】又，無機化合物較佳為以無機粒子的形式包含。無機粒子的中位直徑可為 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ ，較佳可為 $0.03 \sim 5 \mu\text{m}$ ，更佳可為 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ 。本說明書中，無機粒子的中位直徑表示藉由雷射繞射/散射法進行測定之粒度分布中之成為累計值 50%之粒徑。

【0056】樹脂組成物亦可包含中位直徑不同的二種以上的無機粒子。中位直徑不同的無機粒子可為相同種類而中位直徑不同的無機粒子，亦可為不同種類且中位直徑不同的無機粒子。

【0057】液晶性寡聚物係指由選自以上述的熱塑性液晶聚合物所例示之各種重複單元之重複單元構成之 10

聚物以下的寡聚物，藉由上述的原料化合物(單體)的聚縮合等周知的聚合方法製作。所謂 10 聚物以下，意指 1 分子中的重複單元的數量合計為 10 以下。

【0058】樹脂組成物亦可包含二種以上的添加材料。添加材料能夠使用化學結構不同的二種以上，例如可從熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物或液晶性寡聚物的每一種使用二種以上(例如：二種以上的熱塑性樹脂、二種以上的無機化合物等)，亦可從由熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物及液晶性寡聚物組成之群組使用至少二種以上(例如：一種以上的熱塑性樹脂及一種以上的無機化合物、一種以上的熱塑性樹脂及一種以上的熱硬化性樹脂等)。

【0059】樹脂組成物能夠藉由使用之添加材料與其含量調整介電損耗因數及複數黏度 η^* 的減少率，例如熱塑性液晶聚合物與添加材料的重量比率(熱塑性液晶聚合物/添加材料)可為 63.0/37.0 ~ 94.9/5.1 的範圍，較佳可為 66.0/34.0 ~ 94.5/5.5，更佳可為 72.0/28.0 ~ 93.0/7.0。本說明書中，樹脂組成物包含二種以上的添加材料時，該重量比率係藉由全部的添加材料的合計量算出。

【0060】一實施態樣中，樹脂組成物亦可包含熱塑性液晶聚合物及無機化合物。無機化合物能夠使用上述的無機化合物，較佳為使用無機粒子，例如可為選自由二氧化矽粒子及氧化鈦粒子組成之群組中之至少一種。又，此等無機粒子可使用中位直徑不同的二種以上，例

如樹脂組成物可包含中位直徑不同的二氧化矽粒子及氧化鈦粒子，又，亦可包含中位直徑不同的二種以上的二氧化矽粒子。

【0061】其他實施態樣中，樹脂組成物可包含熱塑性液晶聚合物及熱塑性樹脂。熱塑性樹脂能夠使用上述的熱塑性樹脂，較佳為使用選自由非晶性聚芳酯系樹脂、聚伸苯基醚系樹脂及氟系樹脂組成之群組中之至少一種。

【0062】又，樹脂組成物可包含熱塑性樹脂作為熱塑性樹脂粒子，例如可包含氟系樹脂粒子。

【0063】又，其他實施態樣中，樹脂組成物可包含熱塑性液晶聚合物、熱塑性樹脂及無機化合物。例如樹脂組成物可包含選自由非晶性聚芳酯系樹脂及聚伸苯基醚系樹脂組成之群組中之至少一種作為熱塑性樹脂，可包含二氧化矽作為無機化合物。

【0064】樹脂組成物可包含組成不同的二種以上的熱塑性液晶聚合物。例如就作為主要成分的熱塑性液晶聚合物以外的成分而言，樹脂組成物可包含作為粒子狀物的熱塑性液晶聚合物。

【0065】樹脂組成物包含熱塑性液晶聚合物及無機化合物時，熱塑性液晶聚合物與無機化合物的重量比率(熱塑性液晶聚合物/無機化合物)可為 66.0/34.0 ~ 96.0/4.0 的範圍，較佳可為 80.0/20.0 ~ 94.9/5.1，更佳可為 90.0/10.0 ~ 94.0/6.0。

【0066】樹脂組成物中的無機化合物的含有率相對於樹脂組成物中的固體成分重量而言可為 0~30 重量%，較佳可為 1~15 重量%，更佳可為 4.5~9.5 重量%。

【0067】樹脂組成物包含熱塑性液晶聚合物及熱塑性樹脂時，熱塑性液晶聚合物與熱塑性樹脂的重量比率(熱塑性液晶聚合物/熱塑性樹脂)可為 60.0/40.0~96.0/4.0 的範圍，較佳可為 63.0/37.0~94.9/5.1，更佳可為 65.0/35.0~94.0/6.0。

【0068】樹脂組成物中的熱塑性樹脂的含有率相對於樹脂組成物中的固體成分重量而言可為 0~37 重量%，較佳可為 3~30 重量%，更佳可為 5~28 重量%。

【0069】樹脂組成物中的無機化合物及熱塑性樹脂的合計含有率相對於樹脂組成物中的固體成分重量而言可為 4~37 重量%，較佳可為 5~30 重量%，更佳可為 6~20 重量%。

【0070】

[樹脂組成物之製造方法]

樹脂組成物能夠藉由將上述的熱塑性液晶聚合物與添加材料利用周知的方法混合來製造。樹脂組成物亦可藉由將組成不同的二種以上的熱塑性液晶聚合物混合來製造。又，亦可在藉由熔融聚合得到此等熱塑性液晶聚合物後，混合藉由固相聚合調整了聚合度之熱塑性液晶聚合物。

【0071】樹脂組成物亦可藉由將上述的熱塑性液晶聚合物、添加材料等原料利用擠出機進行熔融混練來製

造。用於熔融混練之擠出機並無特別限制，可列舉例如：單軸擠出機、雙軸擠出機及多軸擠出機等。此等之中，從使副成分(例如：添加材料)均勻分散於樹脂組成物中之觀點來看較佳為雙軸擠出機。

【0072】擠出機的 L/D 從使原料成分均勻混合之觀點來看，較佳為 $10 \sim 100$ ，更佳為 $15 \sim 80$ ，進一步較佳為 $20 \sim 60$ 。 L/D 為 10 以上時，變得容易得到進一步良好的混練狀態。又，若 L/D 為 100 以下，則能夠減少混練時的剪切發熱，能夠抑制樹脂組成物中的各成分的熱分解。此外， L [單位： mm]係擠出機具有之圓筒的長度， D [單位： mm]係擠出機具有之圓筒的內徑。

【0073】擠出機較佳為具備 1 個以上的開放式通氣部。藉由使用這樣的擠出機，能夠從開放式通氣部抽吸分解物、揮發成分，能夠提升得到之樹脂組成物的品質。為了從開放式通氣部抽吸分解物等，例如較佳為使開放式通氣部成為減壓狀態。進行減壓時，其壓力較佳為 $0.1 \sim 90\text{kPa}$ ，更佳為 $0.3 \sim 80\text{kPa}$ ，進一步較佳為 $0.5 \sim 50\text{kPa}$ ，特佳為 $0.7 \sim 10\text{kPa}$ 。藉由開放式通氣部的壓力為 90kPa 以下，能夠減少分解物、揮發成分的殘留量。又，藉由開放式通氣部的壓力為 0.1kPa 以上，能夠使樹脂組成物的生產性提升。

【0074】擠出機中能夠因應期望的樹脂組成物的形狀連接周知的模具。例如可藉由連接股狀模具，將經擠出之樹脂組成物以期望的長度切斷而得到粒狀或柱狀的樹脂組成物。

【0075】樹脂組成物的原料於擠出機的供給方法並未特別限定，可將全部一起從重量進料器供給至原料供給料斗，亦可使用 2 台以上的重量進料器將各個或一部分的原料一起供給至原料供給料斗。將原料的一部分、或者全部混合以製造預混合品時，其製造方法並無特別限制，例如能夠使用周知的轉鼓混合機、亨舍爾混合機等混合機進行混合。

【0076】作為擠出機的螺桿構成的一例，可列舉：具有具備輸送樹脂組成物的原料、混練物之全螺紋螺桿段之輸送部、具備將樹脂組成物的原料混練之捏合盤(有順向輸送、中立、反向輸送等)、熔融樹脂的輸送方向相反的螺桿段(螺旋的捲繞方向相反的螺桿段，反向螺紋)之混練部者。從使副成分(例如：添加材料)均勻分散於樹脂組成物中之觀點來看，較佳為具有 1 個或 2 個以上的混練部。又，輸送部為了避免在雙軸擠出機頭部的樹脂壓力的上升，較佳為設置於將樹脂組成物的混練物輸送至模具部等之混練部的後方。

【0077】從防止樹脂組成物的劣化之觀點來看，亦可一邊在擠出機內流通惰性氣體一邊熔融混練。

【0078】為了將異物去除，亦可在擠出機的後方設置聚合物過濾器。就聚合物過濾器而言，可列舉例如：蠟燭型聚合物過濾器、葉盤型聚合物过滤器等。

【0079】

[薄膜]

上述的樹脂組成物能夠適合使用於薄膜的成形。薄膜能夠藉由將樹脂組成物擠出成形來製造。就擠出成形而言可使用任意的的方法，但周知的 T 字模具法、吹脹法等工業上是有利的。尤其在吹脹法中，不僅是薄膜的機械軸方向(以下，簡稱為 MD 方向)，在與其正交之方向(以下，簡稱為 TD 方向)亦施加應力，而能夠在 MD 方向、TD 方向均勻地拉伸，因此可得到控制了 MD 方向與 TD 方向中之分子配向性、介電特性等之薄膜。

【0080】又，對於薄膜，亦可在進行擠出成形後，因應需要進行拉伸。拉伸方法本身為周知，可採用雙軸拉伸、單軸拉伸的任一者，但從控制分子配向度更為容易來看，較佳為雙軸拉伸。又，拉伸能夠使用周知的單軸拉伸機、同時雙軸拉伸機、逐次雙軸拉伸機等。

【0081】擠出成形中，為了控制配向，亦可伴隨拉伸處理，例如在 T 字模具法所進行之擠出成形中，可將由 T 字模具擠出之熔融體薄片，不僅是熱塑性液晶聚合物薄膜的 MD 方向，而是對於其與 TD 方向兩者同時進行拉伸並製膜，或亦可將由 T 字模具擠出之熔融體薄片暫時在 MD 方向進行拉伸，接著在 TD 方向進行拉伸並製膜。

【0082】又，吹脹法所進行之擠出成形中，可對於由環形模具熔融擠出之圓筒狀薄片，以規定的拉伸比(相當於 MD 方向的拉伸倍率)及吹比(相當於 TD 方向的拉伸倍率)進行拉伸並製膜。

【0083】如此所得之薄膜係以上述的樹脂組成物構成。上述的樹脂組成物在特定的範圍複數黏度 η^* 的減少率低，因此在剪切下之液晶域的穩定性高，可成形減少了膜厚不均之薄膜。例如，薄膜係在薄膜寬度方向中連續厚度計中之厚度的變動係數可為 1.90% 以下，較佳可為 1.80% 以下，更佳可為 1.75% 以下，進一步較佳可為 1.70% 以下，進一步更佳可為 1.40% 以下，特佳可為 1.30% 以下。本說明書中，厚度的變動係數係藉由薄膜寬度方向中之厚度的測定值數據以厚度標準偏差/厚度平均值 $\times 100$ 算出，藉由後述的實施例中記載之方法進行測定。

【0084】薄膜的厚度能夠因應用途而適當設定，例如可選自 1~500 μm 的廣大範圍，但若考慮使用於電路基板的絕緣層的材料，則較佳可為 5~200 μm ，更佳可為 10~150 μm 。

【0085】薄膜係熔點 (T_m) 可為 260~370°C 的範圍，較佳可為 280~360°C 的範圍，更佳可為 285~350°C 的範圍。此外，薄膜的熔點係將源自使用示差掃描熱量計將薄膜樣品從 25°C 以 20°C/min 的速度進行升溫時出現之熱塑性液晶聚合物的吸熱峰的溫度設為薄膜的熔點 T_m 。

【0086】

[覆金屬積層板]

上述的薄膜能夠使用於在其至少一側的表面接合金屬層而成之覆金屬積層板。覆金屬積層板可為在薄膜的一側的面具有金屬層之單面覆金屬積層板，或可為在薄

膜的兩面具有金屬層之兩面覆金屬積層板。覆金屬積層板可隔著接著層(例如：接著劑)積層薄膜與金屬層，但從使作為電路基板製造材料的厚度變薄之觀點來看，較佳為薄膜與金屬層並未隔著接著層而直接積層而成之覆金屬積層板。

【0087】覆金屬積層板可對於上述的薄膜藉由熱壓接使金屬箔接著以形成金屬層，亦可藉由濺鍍、蒸鍍、無電電解等形成金屬層，亦可藉由在金屬箔上澆注樹脂組成物進行製造。

【0088】就形成金屬層之金屬而言，並無特別限制，例如可為：金、銀、銅、鐵、錫、鎳、鋁、鉻或此等的合金金屬等。此等金屬中亦可以 2000 質量 ppm 以下包含其他金屬種類，亦可存在無法避免的雜質。

【0089】使用金屬箔作為金屬層時，例如可為以上述金屬形成之金屬箔，從導電性、操作性、及成本等觀點來看，較佳為銅箔、不銹鋼箔。就銅箔而言，能夠使用藉由壓延法、電解法製造者。又，對於金屬箔，亦可在不損及本發明的覆金屬積層體的高頻特性之範圍進行一般實施之粗化處理等表面處理。

【0090】濺鍍法或蒸鍍法中，進行藉由濺鍍或蒸鍍金屬使金屬部分接觸，將兩者接著之步驟。濺鍍法或蒸鍍法在電路基板製造的領域中為周知的方法。就濺鍍用或蒸鍍用的金屬而言，可列舉例如：銅、鋁、金、錫、鉻等。

【0091】無電電解法中，進行藉由使金屬從含有金屬離子之溶液析出而將兩者接著之步驟。無電電解法在非導電性材料(塑膠、陶瓷等)上電鍍產品的製造領域中為周知的方法，就金屬而言，可列舉：銅、鎳、鈷、金、錫、鉻等。

【0092】覆金屬積層板能夠有效地用作電氣/電子領域、辦公設備/精密設備領域、功率半導體領域等中使用之零件，例如電路基板材料。

【0093】

[電路基板]

上述的樹脂組成物能夠使用於至少具備包含其之絕緣層與導體層之電路基板。例如能夠藉由對於上述的薄膜在表面上形成導體圖案來製造電路基板。又，能夠藉由對於上述的覆金屬積層板將金屬層進行配線電路加工來製造電路基板。就電路加工方法而言，能夠使用周知的方法，例如可藉由相減法蝕刻加工薄膜上的金屬層以形成電路。

【0094】導體層例如由至少具有導電性之金屬形成，於該導體層使用周知的電路加工方法形成電路。就形成導體層之導體而言，可為具有導電性之各種金屬，例如：金、銀、銅、鐵、錫、鎳、鋁、鉻或此等的合金金屬等。

【0095】電路基板可作為各種高頻電路基板使用。又，電路基板亦可為搭載半導體元件(例如：IC晶片)之電路基板(或半導體元件安裝基板)。又，電路基板係介

電損耗因數被抑制得低，因此可使用於各種傳輸線路，例如：同軸線路、帶狀線路、微帶線路、共面線路、平行線路等周知或慣用的傳輸線路，亦可使用於天線(例如：微波或毫米波用天線)。又，電路基板亦可使用於天線與傳輸線路經一體化而成之天線裝置。可使用於例如各種感測器，尤其是車載雷達。

【0096】就天線而言，可列舉：波導管槽天線、喇叭天線、透鏡天線、印刷天線、三板天線、微帶天線、貼片天線等利用毫米波、微波之天線。

[實施例]

【0097】以下，藉由實施例更詳細地說明本發明，但本發明不因本實施例而受到任何限定。此外，以下的實施例及比較例中，藉由下述的方法測定各種物性。

【0098】

[吸熱峰溫度]

使用示差掃描熱量計(日本 TA 儀器股份有限公司製「DSC Q2000」)，將 5.0mg 的樹脂組成物放入試樣容器，藉由下述升降溫條件重複 6 次升溫與降溫的循環。此時，將源自第 1 次升溫時的熱塑性液晶聚合物之吸熱峰的溫度設為 $T_{m1}(^{\circ}\text{C})$ ，將源自第 6 次升溫時的熱塑性液晶聚合物之吸熱峰設為 $T_{m6}(^{\circ}\text{C})$ 。由該等的值算出 $T_{m1}-T_{m6}(^{\circ}\text{C})$ 。

(升降溫條件)

· 升溫條件：以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 25°C 升溫至 400°C ，達到 400°C 後保持 2 分鐘

· 降溫條件：以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 400°C 降溫至 25°C ，達到 25°C 後保持 2 分鐘

【 0099 】

[薄膜熔點]

使用示差掃描熱量計(日本 TA 儀器股份有限公司製「DSC Q2000」)，從實施例及比較例中得到之薄膜取樣規定的大小並放入試樣容器，將以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 25°C 升溫至 400°C 進行升溫時出現之吸熱峰的溫度設為薄膜的熔點 T_m 。

【 0100 】

[介電損耗因數]

將實施例及比較例中得到之薄膜在 MD 方向切割，得到長度 8cm、寬度 2mm 的樣晶片。針對 TD 方向亦同樣地進行切割，得到長度 8cm、寬度 2mm 的樣晶片。介電損耗因數測定係在頻率 5GHz 藉由空腔共振器微擾法實施。將 5GHz 的空腔共振器(關東電子應用開發(股)製)連接至網路分析儀(安捷倫科技(Agilent Technology)公司製「E8362B」)，將上述的樣晶片插入空腔共振器，在 25°C 進行測定，測定 MD 方向及 TD 方向的介電損耗因數，算出該等的平均值作為介電損耗因數。

【 0101 】

[複數黏度 η^* 的減少率]

(樣品製作方法)

將實施例、比較例中得到之樹脂組成物藉由 $T_{m1}+15 \sim T_{m1}+30^{\circ}\text{C}$ (T_{m1} 表示藉由上述測定之源自第 1 次

升溫時的熱塑性液晶聚合物的吸熱峰溫度)的條件以壓力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 進行熱壓，得到厚度 0.9mm 、縱 10cm 、橫 10cm 的 10cm 見方薄片。接著，將得到之薄片衝壓成直徑 25mm 的圓板狀，得到測定用樣品。

【 0102 】

(測定方法)

使用旋轉式流變儀(日本 TA 儀器股份有限公司製「ARES-G2」)，將測定用樣品安裝於板直徑 25mm 的平行板，在間隙間距離： 0.9mm 、測定溫度：藉由上述得到之樹脂組成物的吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^\circ\text{C}$ 、應變： 3.0% 、以頻率 $1\text{rad}/\text{s}$ 及 $100\text{rad}/\text{s}$ 的各測定時的持溫時間： 0.0 秒、以頻率 $100\text{rad}/\text{s}$ 的測定時的取樣間隔： 5.0 秒/pt 的條件下，藉由以下的操作進行測定。首先，裝置溫度達到上述測定溫度後進行預加熱 5 分鐘。接著，以頻率 $1\text{rad}/\text{s}$ 測定 12 分鐘後，切換至頻率 $100\text{rad}/\text{s}$ 繼續測定。將切換至頻率 $100\text{rad}/\text{s}$ 之時間點的複數黏度設為 η^*_x ，將切換後 7 分鐘後的複數黏度設為 η^*_y 。由 $(\eta^*_x - \eta^*_y)/\eta^*_x \times 100$ 算出複數黏度 η^* 的減少率(%)。

【 0103 】

[熔融黏度]

將實施例、比較例中得到之樹脂組成物使用真空乾燥機以 140°C 、減壓度 1.4kPa 進行乾燥 16 小時。使用毛細管流變儀(東洋精機製作所股份有限公司製「Capillograph(註冊商標)F-2」；桶直徑 15mm)，將樹脂組成物投入桶內，在毛細管直徑： 1.0mm 、毛細管

長：20mm、測定溫度：藉由上述得到之樹脂組成物的吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 的條件下，藉由以下的操作進行測定。桶內溫度達到上述測定溫度後在桶內進行預加熱 5 分鐘後，以上述測定溫度、剪切速度 1000sec^{-1} 的條件測定熔融黏度，將該熔融黏度設為 $X(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 。

【0104】測定上述熔融黏度 X 後，使活塞停止，使熔融樹脂在桶內靜置 30 分鐘後，藉由相同溫度、相同剪切速度的條件測定熔融黏度，將該熔融黏度設為 $Y(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 。算出熔融黏度的比 Y/X 。

【0105】

[熔體張力]

將實施例、比較例中得到之樹脂組成物使用真空乾燥機以 140°C 、減壓度 1.4kPa 進行乾燥 16 小時。使用毛細管流變儀(東洋精機製作所股份有限公司製「Capillograph(註冊商標)F-2」；桶直徑 15mm)，將樹脂組成物投入桶內，在毛細管直徑：1.0mm、毛細管長：20mm、測定溫度：藉由上述得到之樹脂組成物的吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、毛細管出口至拉緊帶輪的中心位置的距離：200mm 的條件下，藉由以下的操作進行測定。桶內溫度達到上述測定溫度後在桶內進行預加熱 5 分鐘後，藉由上述測定溫度、活塞速度 $33.33\text{mm}/\text{min}$ (剪切速度 1000sec^{-1})的條件，一邊使拉取速度從 $25\text{m}/\text{min}$ 以拉取速度的加速度 $0.02778\text{m}/\text{s}^2$ 上升一邊測定到 $50\text{m}/\text{min}$ 為止拉取時的熔體張力，讀取以拉取速度 $30\text{m}/\text{min}$ 拉伸時的熔體張力(N)。

【 0106】

[薄膜厚度]

針對實施例及比較例中得到之薄膜，切出 5 片 TD 方向寬度 210mm、MD 方向寬度 30mm 的樣品片。使用桌上厚度計(明產股份有限公司製「RC-1W」)，以 60mm/sec 的輸送速度針對上述 5 片樣品片在 TD 方向進行輸送，同時以 0.5mm 間隔進行厚度測定。首先，針對各樣品片求出在輸送方向測定之厚度的平均值。然後，使用各個求出之 5 片樣品片的厚度的平均值作為厚度的數據，由該 5 點的厚度數據算出平均值作為厚度(μm)。又，由 5 點的厚度數據算出標準偏差作為厚度標準偏差(μm)，由以下的式子算出厚度的變動係數(%)。

厚度的變動係數 = 厚度標準偏差 / 厚度平均值 $\times 100$

【 0107】

(參考例 1)

在具備攪拌裝置、扭矩計、氮氣導入管、溫度計及回流冷卻器之反應器中，投入 1034.99g 的 6-羥基-2-萘酸(HNA；5.5mol)、83.07g 的對苯二甲酸(TPA；0.5mol)、378.33g 的 2,6-萘二甲酸(NDCA；1.75mol)、272.52g 的氫醌(HQ；2.475mol，過剩地使用 0.225mol)、1226.87 的乙酸酐(11.9mol)及 0.17g 的作為觸媒的 1-甲基咪唑。在氮氣環境下，在室溫攪拌 15 分鐘後，一邊攪拌一邊進行升溫，在 145°C 保持 1 小時。接著，一邊將餾出之副產物乙酸、及未反應的乙酸酐餾去，一邊花費 3 小時 30 分鐘從 145°C 升溫至 310°C。在

310°C保持 3 小時，之後冷卻至室溫，利用粉碎機進行粉碎，得到熱塑性液晶聚合物的粉末。

【0108】將得到之粉末在加熱環境下加熱。花費 1 小時從 25°C升溫至 250°C後，花費 5 小時從 250°C升溫至 315°C。接著在 315°C保持，進行固相聚合直到吸熱峰溫度為 320.5°C、在 340.5°C之剪切速度 1000s^{-1} 的熔融黏度成為 $54\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。之後，將經固相聚合之粉末冷卻，針對冷卻後的粉末使用雙軸混練擠出機在 340°C進行造粒，得到熱塑性液晶聚合物 A 的丸粒。

【0109】

(參考例 2)

在具備攪拌裝置、扭矩計、氮氣導入管、溫度計及回流冷卻器之反應器中，投入 20.19g 的 6-羥基-2-萘酸 (HNA；107.3mmol)、7.73g 的 2,6-萘二甲酸 (NDCA；35.8mmol)、1.97g 的氫醌 (HQ；17.9mmol)、3.33g 的 4,4'-二羥基聯苯 (BP；17.9mmol)、20.08g 的乙酸酐 (196.7mmol)、及 3.77mg 的作為觸媒的乙酸鉀。在氮氣環境下一邊攪拌一邊從室溫升溫，在 160°C保持約 2 小時。之後，進行升溫，在 280°C保持 0.5 小時，在 320°C保持 1 小時，在 360°C保持 1 小時。接著，進行減壓處理 (100Pa)直到確認起泡平息 (30~120 分鐘)，之後進行氮氣取代，冷卻至室溫，利用粉碎機進行粉碎，得到熱塑性液晶聚合物的粉末。冷卻後的粉末係吸熱峰溫度為 291.1°C、在 311.1°C之剪切速度 1000s^{-1} 的熔融黏度為 $55\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。針對冷卻後的粉末使用雙軸混練擠出機在 315°C進行造粒，得到熱塑性液晶聚合物 B 的丸粒。

【 0110 】

(參考例 3)

在具備攪拌裝置、扭矩計、氮氣導入管、溫度計及回流冷卻器之反應器中，投入 660.5g 的 6-羥基-2-萘酸 (HNA ; 3.51mol)、248.3g 的對苯二甲酸 (TPA ; 1.49mol)、14.3g 的氫醌 (HQ ; 0.13mol)、及 254.2g 的 4,4'-二羥基聯苯 (BP ; 1.37mol)，相對於全部單體的羥基量 (mol) 而言進一步投入 1.03 倍 mol 的乙酸酐。在氮氣環境下一邊攪拌一邊花費 1 小時從室溫升溫至 150°C，在 150°C 保持 1 小時。接著，一邊使副產生之乙酸酐出一邊花費 7 小時升溫至 350°C 後，花費 90 分鐘減壓至 1333 Pa。在顯示規定的扭矩之時間點結束聚合反應，冷卻至室溫，利用粉碎機進行粉碎，得到熱塑性液晶聚合物的粉末。

【 0111 】 將得到之粉末在加熱環境下加熱。花費 1 小時從 25°C 升溫至 250°C 後，花費 2 小時從 250°C 升溫至 325°C。接著在 325°C 保持，進行固相聚合直到吸熱峰溫度為 340.0°C、在 360.0°C 之剪切速度 1000s^{-1} 的熔融黏度成為 $55\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。針對冷卻後的粉末使用雙軸混練擠出機在 360°C 進行造粒，得到熱塑性液晶聚合物 C 的丸粒。

【 0112 】

(參考例 4)

將熱塑性液晶聚合物 (寶理塑膠 (股) 製「A920RX」; HBA/HNA=73/27(mol)) 花費 1 小時從 25°C 升溫至 240°C。接著在 240°C 保持，進行固相聚合直到吸

熱峰溫度為 295.0°C，在 315.0°C 之剪切速度 1000s^{-1} 的熔融黏度成為 $53\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。針對冷卻後的粉末使用雙軸混練擠出機在 315°C 進行造粒，得到熱塑性液晶聚合物 D 的丸粒。

【0113】使用以下作為添加材料。

- 二氧化矽粒子 A (Admatechs 股份有限公司製「表面處理 Admafine silica SC2500-SQ」，中位直徑 $0.5\mu\text{m}$)

- 二氧化矽粒子 B (Admatechs 股份有限公司製，中位直徑 $0.3\mu\text{m}$)

- 聚伸苯基醚 (PPE；旭化成股份有限公司製「Zylon S201A」)

- 非晶性聚芳酯 (PAR；Unitika 股份有限公司製「U-100」)

【0114】

(實施例 1)

將 90.9 重量%的參考例 1 中得到之熱塑性液晶聚合物 A、及 9.1 重量%的二氧化矽粒子 A 使用雙軸混練擠出機在圓筒設定溫度 330°C 進行熔融混練，製作樹脂組成物。將得到之樹脂組成物的分析結果示於表 7。

【0115】使用得到之樹脂組成物，從環狀吹脹模具 (模具直徑 46.0mm，模具狹縫間隔 $900\mu\text{m}$) 以拉伸比 2.0、吹比 4.2 進行熔融擠出以製作薄膜。將得到之薄膜的分析結果示於表 7。

【0116】

(實施例 2~9、比較例 1~5)

以表 7 所示之重量率使用各成分，除此以外，與實施例 1 同樣地製作樹脂組成物及薄膜。將得到之樹脂組成物及薄膜的分析結果示於表 7。

【0117】[表 7]

| | | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 實施例 4 | 實施例 5 | 實施例 6 | 實施例 7 | 實施例 8 | 實施例 9 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|-------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 樹脂組成物中的熱塑性液晶聚合物重量率(wt%) | | 90.9 | 90.9 | 92.6 | 75.0 | 90.9 | 94.4 | 88.1 | 90.9 | 90.2 | 100.0 | 100.0 | 97.0 | 60.0 | 95.0 |
| 熱塑性液晶聚合物重量率(wt%) | 熱塑性液晶聚合物 A | 90.9 | 90.9 | 92.6 | 75.0 | 77.3 | 80.2 | 73.8 | | 90.2 | 100.0 | | 97.0 | 60.0 | |
| | 熱塑性液晶聚合物 B | | | | | | | | 77.3 | | | 100.0 | | | |
| | 熱塑性液晶聚合物 C | | | | | | | | | | | | | | 95.0 |
| | 熱塑性液晶聚合物 D | | | | | 13.6 | 14.2 | 14.3 | 13.6 | | | | | | |
| 熱塑性液晶聚合物組成比(mol%) | HBA | | | | | 12.5 | 12.5 | 13.5 | 13.2 | | | | | | |
| | HNA | 55.0 | 55.0 | 55.0 | 55.0 | 50.3 | 50.3 | 49.8 | 54.0 | 55.0 | 55.0 | 60.0 | 55.0 | 55.0 | 54.0 |
| | TPA | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 4.1 | 4.1 | 4.1 | | 5.0 | 5.0 | | 5.0 | 5.0 | 23.0 |
| | NDCA | 17.5 | 17.5 | 17.5 | 17.5 | 14.5 | 14.5 | 14.3 | 16.4 | 17.5 | 17.5 | 20.0 | 17.5 | 17.5 | |
| | HQ | 22.5 | 22.5 | 22.5 | 22.5 | 18.6 | 18.6 | 18.3 | 8.2 | 22.5 | 22.5 | 10.0 | 22.5 | 22.5 | 2.0 |
| | BP | | | | | | | | 8.2 | | | 10.0 | | | 21.0 |
| 樹脂組成物中的添加劑重量率(wt%) | | 9.1 | 9.1 | 7.4 | 25.0 | 9.1 | 5.6 | 11.9 | 9.1 | 9.8 | 0.0 | 0.0 | 3.0 | 40.0 | 5.0 |
| 無機粒子重量率(wt%) | 二氧化矽粒子 A | 9.1 | | 4.6 | | 9.1 | 2.8 | 4.8 | 9.1 | 4.8 | | | 3.0 | 40.0 | |
| | 二氧化矽粒子 B | | 9.1 | 2.8 | | | 2.8 | | | | | | | | |
| 熱塑性樹脂重量率(wt%) | PAR | | | | | | | | | 5.0 | | | | | 5.0 |
| | PPE | | | | 25.0 | | | 7.1 | | | | | | | |
| 樹脂組成物 | 介電損耗因數 | 0.0008 | 0.0010 | 0.0010 | 0.0014 | 0.0011 | 0.0010 | 0.0012 | 0.0010 | 0.0015 | 0.0008 | 0.0007 | 0.0009 | 0.0021 | 0.0010 |
| | 複數黏度 η^* 減少率(%) | 7.9 | 6.4 | 16.3 | 18.9 | 2.3 | 19.0 | 12.0 | 0.7 | 19.5 | 45.2 | 33.6 | 31.0 | 0.1 | 31.2 |
| | 吸熱峰溫度 Tm_1 (°C) | 320.7 | 320.6 | 320.5 | 319.9 | 319.3 | 319.2 | 321.4 | 290.1 | 321.5 | 320.5 | 291.1 | 320.7 | 321.2 | 339.0 |
| | 吸熱峰溫度的差 Tm_1-Tm_0 (°C) | 5.0 | 4.4 | 5.2 | 7.2 | 6.6 | 6.1 | 9.0 | 6.3 | 4.1 | 3.4 | 3.1 | 4.3 | 5.8 | 5.3 |
| | 熔融黏度 X(Pa·s) | 42 | 50 | 44 | 57 | 44 | 50 | 51 | 43 | 47 | 54 | 55 | 50 | 52 | 57 |
| | 熔融黏度的比 Y/X | 1.21 | 1.19 | 1.20 | 1.06 | 1.09 | 1.12 | 1.08 | 1.10 | 1.28 | 1.27 | 1.24 | 1.22 | 1.05 | 1.26 |
| | 熔體張力(N) | 0.0030 | 0.0043 | 0.0033 | 0.0079 | 0.0049 | 0.0062 | 0.0055 | 0.0046 | 0.0048 | 0.0071 | 0.0066 | 0.0061 | 0.001 | 0.0071 |
| 薄膜 | 厚度平均值(μm) | 106.1 | 107.2 | 107.3 | 108.0 | 105.6 | 108.0 | 106.5 | 106.0 | 108.2 | 109.2 | 108.9 | 108.9 | 106.0 | 108.7 |
| | 厚度標準偏差(μm) | 0.97 | 0.75 | 1.42 | 1.45 | 0.69 | 1.55 | 1.16 | 0.62 | 1.85 | 2.75 | 2.20 | 2.10 | 0.58 | 2.15 |
| | 厚度的變動係數(%) | 0.91 | 0.70 | 1.32 | 1.34 | 0.66 | 1.44 | 1.09 | 0.58 | 1.71 | 2.52 | 2.02 | 1.93 | 0.55 | 1.98 |
| | 熔點 Tm (°C) | 317.0 | 317.2 | 316.8 | 316.0 | 316.3 | 316.4 | 315.7 | 287.3 | 317.2 | 316.0 | 287.5 | 316.1 | 316.5 | 335.1 |

【0118】如表 7 所示，實施例 1~9 的樹脂組成物係在 5GHz 之介電損耗因數及複數黏度 η^* 的減少率在特定的範圍，因此將這樣的樹脂組成物成形而得到之薄膜能夠使厚度的變動係數變小。

【0119】另一方面，比較例 1 及 2 中，雖然該熱塑性液晶聚合物在 5GHz 之介電損耗因數低，但複數黏度 η^* 的減少率高，因此將這樣的熱塑性液晶聚合物成形而得到之薄膜係厚度的變動係數大，會發生作為外觀缺陷的膜厚不均。

【0120】比較例 3 及 5 的樹脂組成物雖然在 5GHz 之介電損耗因數低，但複數黏度 η^* 的減少率高，因此將這樣的樹脂組成物成形而得到之薄膜係厚度的變動係數大，會發生作為外觀缺陷的膜厚不均。

【0121】比較例 4 的樹脂組成物係複數黏度 η^* 的減少率低，因此將其成形而得到之薄膜係厚度的變動係數小，但在 5GHz 之介電損耗因數高，因此各種電路基板所要求之在高頻區域的介電特性並不充分。

[產業上的可利用性]

【0122】本發明的樹脂組成物係在高頻頻帶之介電損耗因數低，能夠成形減少了膜厚不均之薄膜，因此將樹脂組成物進行成形而得到之薄膜能夠適合作為電氣/電子領域、辦公設備/精密設備領域、功率半導體領域等中之高頻用電路基板材料使用。

【0123】如以上，說明了本發明的適合的實施例，但只要為本發明所屬技術領域中具有通常知識者，則可閱讀本案說明書，在顯而易見的範圍內容易地想到各種變更及修改。

從而，這樣的變更及修改被解釋為由申請專利範圍決定之發明的範圍內者。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種樹脂組成物，其係包含熱塑性液晶聚合物之樹脂組成物，其中在 5GHz 之介電損耗因數為 0.0015 以下，且使用旋轉式流變儀藉由下述測定條件以頻率 1rad/s 測定 12 分鐘後，從切換至頻率 100rad/s 之時間點開始 7 分鐘後的複數黏度 η^* 的減少率為 20% 以下；

(測定條件)

- 平行板測定
- 間隙間距離：0.9mm
- 板直徑：25mm
- 測定溫度：使用示差掃描熱量計測定之源自熱塑性液晶聚合物之吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$
- 應變：3.0%
- 以頻率 1rad/s 及 100rad/s 的各測定時的持溫時間 (Soak time)：0.0 秒
- 以頻率 100rad/s 的測定時的取樣間隔 (Sampling interval)：5.0 秒/pt
- 預加熱時間：5 分鐘。

【請求項 2】如請求項 1 之樹脂組成物，其使用毛細管流變儀，藉由毛細管直徑 1.0mm、毛細管長 20mm、該吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件測定之熔融黏度為 $30\sim 120\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

【請求項 3】如請求項 1 之樹脂組成物，其使用毛細管流變儀，藉由毛細管直徑 1.0mm、毛細管長 20mm、該吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件，以毛細管出口至拉緊帶輪的中心位置的距離 200mm、拉取速度 30m/min 拉伸時的熔體張力為 0.002N 以上。

【請求項 4】如請求項 1 之樹脂組成物，其使用示差掃描熱量計藉由下述升降溫條件重複升溫與降溫的循環時的第 1 次升溫時的吸熱峰溫度 T_{m1} 與第 6 次升溫時的吸熱峰溫度 T_{m6} 的差 $T_{m1}-T_{m6}$ 為 12°C 以下；

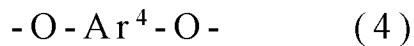
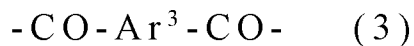
(升降溫條件)

- 升溫條件：以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 25°C 升溫至 400°C ，達到 400°C 後保持 2 分鐘
- 降溫條件：以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度從 400°C 降溫至 25°C ，達到 25°C 後保持 2 分鐘。

【請求項 5】如請求項 1 之樹脂組成物，其將使用毛細管流變儀，藉由毛細管直徑 1.0mm、毛細管長 20mm、該吸熱峰溫度 $T_{m1}+20^{\circ}\text{C}$ 、剪切速度 1000sec^{-1} 、預加熱時間 5 分鐘的條件測定之熔融黏度設為 $X(\text{Pa}\cdot\text{s})$ ，將之後在相同溫度在桶內靜置 30 分鐘後，藉由相同溫度、相同剪切速度的條件測定之熔融黏度設為 $Y(\text{Pa}\cdot\text{s})$ 時，該等的比 Y/X 為 1.30 以下。

【請求項 6】如請求項 1 之樹脂組成物，其中在該熱塑性液晶聚合物中，相對於全部重複單元的合計量而言，

下述式(1)所示之重複單元為 0~25mol%、下述式(2)所示之重複單元為 25~90mol%、下述式(3)所示之重複單元為 0.1~40mol%、及下述式(4)所示之重複單元為 0.1~40mol%；



(式中， Ar^1 為 1,4-伸苯基， Ar^2 為 2,6-伸萘基， Ar^3 為選自由 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基及 2,6-伸萘基組成之群組中之至少一種， Ar^4 為選自由 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基及 4,4'-伸聯苯基組成之群組中之至少一種， Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及 Ar^4 的芳香環的氫原子亦可各自獨立地被選自由 C_{1-3} 烷基、鹵素原子及苯基組成之群組中之至少一種取代)。

【請求項 7】如請求項 6 之樹脂組成物，其中該熱塑性液晶聚合物相對於全部重複單元的合計量而言包含 2,6-伸萘基之重複單元的合計量為 40mol%以上。

【請求項 8】如請求項 1 之樹脂組成物，其包含粒子狀物。

【請求項 9】如請求項 1 之樹脂組成物，其包含添加材料，添加材料為選自由熱塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機化合物及液晶性寡聚物組成之群組中之至少一種。

【請求項 10】如請求項 9 之樹脂組成物，其包含選自由非晶性聚芳酯系樹脂、聚伸苯基醚系樹脂、聚苯硫醚系樹脂、聚醚醯亞胺系樹脂、聚醚砜系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醚醚酮系樹脂、及氟系樹脂組成之群組中之至少一種作為該熱塑性樹脂。

【請求項 11】如請求項 9 之樹脂組成物，其包含選自由二氧化矽及氧化鈦組成之群組中之至少一種作為該無機化合物。

【請求項 12】如請求項 9 之樹脂組成物，其包含中位直徑不同的二種以上的無機粒子。

【請求項 13】如請求項 9 之樹脂組成物，其包含二種以上的該添加材料。

【請求項 14】如請求項 9 之樹脂組成物，其中該熱塑性液晶聚合物與該添加材料的重量比率(熱塑性液晶聚合物/添加材料)為 63.0/37.0~94.9/5.1 的範圍。

【請求項 15】一種薄膜，其包含如請求項 1 至 14 中任一項之樹脂組成物。

【請求項 16】如請求項 15 之薄膜，其厚度為 5~200 μm 。

【請求項 17】如請求項 15 之薄膜，其藉由連續厚度計測定之薄膜寬度方向中之厚度的變動係數為 1.90%以下。

【請求項 18】一種覆金屬積層板，其在如請求項 15 之薄膜的至少一側的表面接合金屬層。

【請求項 19】一種電路基板，其至少具備導體層、與包含如請求項 1 至 14 中任一項之樹脂組成物之絕緣層。