



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115135715 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 30

(21) 申请号 202180013407.6

(22) 申请日 2021.02.15

(30) 优先权数据

2020-025535 2020.02.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.08.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/005513 2021.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/166847 JA 2021.08.26

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 青木幸一 青木朋之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

专利代理师 李新红

(51) Int.Cl.

C08L 23/16 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

H05K 3/46 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08K 7/02 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

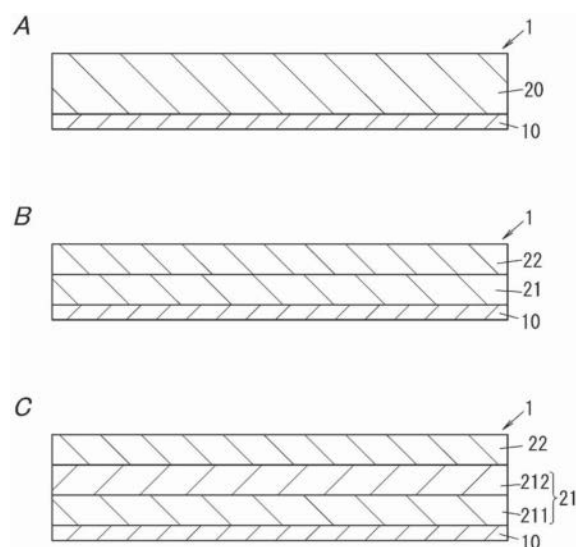
权利要求书2页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

热固性树脂组合物、树脂片、具有树脂的金属箔、覆金属层压体和印刷线路板

(57) 摘要

本公开提供了一种热固性树脂组合物,所述热固性树脂组合物使得不仅更容易降低绝缘层的介电常数和介电损耗角正切,而且更容易提高树脂片的柔性和强度。热固性树脂组合物含有乙烯-丙烯-二烯共聚物(A)、末端改性聚苯醚化合物(B)、无机填充剂(C)、苯乙烯系弹性体(D)和纤维状填充剂(E)。



1. 一种热固性树脂组合物,所述热固性树脂组合物含有:
乙烯-丙烯-二烯共聚物(A),
末端改性聚苯醚化合物(B),
无机填充剂(C),
苯乙烯系弹性体(D),和
纤维状填充剂(E)。
2. 权利要求1所述的热固性树脂组合物,其中
所述纤维状填充剂(E)具有等于或小于10 μ m的纤维直径Lc和等于或小于1mm的纤维长度L1,并且
所述纤维长度L1与所述纤维直径Lc的比率等于或大于10且等于或小于10000。
3. 权利要求1或2所述的热固性树脂组合物,其中
所述纤维状填充剂(E)包括具有有机聚合物的纤维状填充剂(E1)。
4. 权利要求3所述的热固性树脂组合物,其中
所述有机聚合物包含聚烯烃。
5. 权利要求1至4中任一项所述的热固性树脂组合物,其中
所述有机填充剂(C)包含用聚合性有机化合物进行过表面处理的二氧化硅。
6. 权利要求1至5中任一项所述的热固性树脂组合物,其中
所述苯乙烯系弹性体(D)包含苯乙烯-氢化二烯共聚物(D1)。
7. 权利要求6所述的热固性树脂组合物,其中
所述苯乙烯系弹性体(D)不含苯乙烯-非氢化二烯共聚物(D2)或者包含苯乙烯-非氢化二烯共聚物(D2),并且
所述苯乙烯-非氢化二烯共聚物(D2)相对于所述苯乙烯系弹性体(D)的含量为等于或小于5质量%。
8. 权利要求1至7中任一项所述的热固性树脂组合物,所述热固性树脂组合物还包含具有聚合性不饱和键的有机化合物(F)。
9. 权利要求1至8中任一项所述的热固性树脂组合物,所述热固性树脂组合物还包含过氧化物(G)。
10. 权利要求1至9中任一项所述的热固性树脂组合物,所述热固性树脂组合物还包含阻燃剂(H)。
11. 权利要求1至10中任一项所述的热固性树脂组合物,所述热固性树脂组合物还包含溶剂。
12. 一种树脂片,所述树脂片含有权利要求1至11中任一项所述的热固性树脂组合物的未固化产物或半固化产物。
13. 一种具有树脂的金属箔片材,所述具有树脂的金属箔片材包括金属箔片材和位于所述金属箔片材上方的树脂层,
所述树脂层含有权利要求1至11中任一项所述的热固性树脂组合物的未固化产物或半固化产物。
14. 一种具有树脂的金属箔片材,所述具有树脂的金属箔片材包括:金属箔片材;层叠在所述金属箔片材上的第一树脂层;和层叠在所述第一树脂层上的第二树脂层,

所述第一树脂层含有选自由以下各项组成的组中的至少一种组分：液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂，

所述第二树脂层含有权利要求1至11中任一项所述的热固性树脂组合物的未固化产物或半固化产物。

15. 一种覆金属层压体，所述覆金属层压体包括：绝缘层；和位于所述绝缘层上方的金属箔片材，

所述绝缘层含有权利要求1至11中任一项所述的热固性树脂组合物的固化产物。

16. 一种印刷线路板，所述印刷线路板包括绝缘层和导体线路，

所述绝缘层含有权利要求1至11中任一项所述的热固性树脂组合物的固化产物。

热固性树脂组合物、树脂片、具有树脂的金属箔、覆金属层压体和印刷线路板

技术领域

[0001] 本公开总体上涉及热固性树脂组合物、树脂片、具有树脂的金属箔片材、覆金属层压体和印刷线路板。更具体地，本公开涉及含有乙烯-丙烯-二烯共聚物和末端改性聚苯醚化合物的热固性树脂组合物，各自包含该热固性树脂组合物的未固化产物或半固化产物的树脂片和具有树脂的金属箔片材，以及各自包含该热固性树脂组合物的固化产物的覆金属层压体和印刷线路板。

背景技术

[0002] 一直在持续发展各种以甚至更高的速度传输信息的技术。为了得到具有处理这样的高速信号的能力的印刷线路板用于这样的用途，对于进一步降低印刷线路板的绝缘层的介电常数和介电损耗角正切一直存在增长的需求。

[0003] 例如，作为用于印刷线路板的绝缘层的材料，专利文献1公开了一种热固性粘合剂组合物。专利文献1的组合物含有预定比率的以下组分：具有聚苯醚骨架的乙烯基化合物；具有两个以上马来酰亚胺基团的马来酰亚胺树脂；和主要由聚亚苯基骨架组成并且作为聚烯烃嵌段和聚苯乙烯嵌段的共聚物的弹性体。专利文献1描述了由该热固性粘合剂组合物制成的绝缘层具有低介电常数和低介电损耗角正切，表现出高的对LCP膜和铜箔的粘合强度，并且具有高耐热性。

[0004] 引用清单

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:WO 2016/117554 A1

发明内容

[0007] 当形成用于印刷线路板的绝缘层时，将通过将热固性组合物的未固化产物或半固化产物成形为片形而得到的树脂片或任何其他材料固化。本发明人通过研究结果发现，如果诸如树脂片之类的材料具有低柔性和低强度，则诸如树脂片之类的材料的可处理性在形成绝缘层的工艺步骤中非常之差，以致于诸如树脂片之类的材料倾向于容易被撕裂和损坏。

[0008] 本公开所解决的问题是提供：一种热固性树脂组合物，所述热固性树脂组合物使得不仅更容易降低绝缘层的介电常数和介电损耗角正切，而且更容易提高树脂片的柔性和强度；各自包含该热固性树脂组合物的未固化产物或半固化产物的树脂片和具有树脂的金属箔片材；以及各自包含该热固性树脂组合物的固化产物的覆金属层压体和印刷线路板。

[0009] 根据本公开的一个方面的热固性树脂组合物含有乙烯-丙烯-二烯共聚物(A)、末端改性聚苯醚化合物(B)、无机填充剂(C)、苯乙烯系弹性体(D)和纤维状填充剂(E)。

[0010] 根据本公开的另一个方面的树脂片含有上述热固性树脂组合物的未固化产物或半固化产物。

[0011] 根据本公开的再一方面的具有树脂的金属箔片材包括金属箔片材和位于所述金属箔片材上方的树脂层。树脂层含有上述热固性树脂组合物的未固化产物或半固化产物。

[0012] 根据本公开的又一方面的具有树脂的金属箔片材包括：金属箔片材；层叠在所述金属箔片材上的第一树脂层；和层叠在所述第一树脂层上的第二树脂层。第一树脂层含有选自以下各项组成的组中的至少一种组分：液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。第二树脂层含有上述热固性树脂组合物的未固化产物或半固化产物。

[0013] 根据本公开的又一方面的覆金属层压体包括绝缘层和位于所述绝缘层上方的金属箔片材。绝缘层含有上述热固性树脂组合物的固化产物。

[0014] 根据本公开的又一方面的印刷线路板包括绝缘层和导体线路。绝缘层包含上述热固性树脂组合物的固化产物。

附图说明

[0015] 图1A是示出根据本公开示例实施方案的一种示例性的具有树脂的金属箔片材的示意图；

[0016] 图1B是示出根据本公开示例实施方案的另一种示例性的具有树脂的金属箔片材的示意图；

[0017] 图1C是示出根据本公开示例实施方案的再一种示例性的具有树脂的金属箔片材的示意图；

[0018] 图2A是示出根据本公开示例实施方案的一种示例性覆金属层压体的示意图；

[0019] 图2B是示出根据本公开示例实施方案的另一种示例性覆金属层压体的示意图；

[0020] 图2C是示出根据本公开示例实施方案的再一种示例性覆金属层压体的示意图；

[0021] 图2D是示出根据本公开示例实施方案的又一种示例性覆金属层压体的示意图；

[0022] 图3A是示出根据本公开示例实施方案的一种示例性印刷线路板的示意图；

[0023] 图3B是示出根据本公开示例实施方案的另一种示例性印刷线路板的示意图；

[0024] 图3C是示出根据本公开示例实施方案的再一种示例性印刷线路板的示意图；以及

[0025] 图3D是示出根据本公开示例实施方案的又一种示例性印刷线路板的示意图。

具体实施方式

[0026] 现在将描述本公开的示例实施方案。

[0027] 根据示例实施方案的热固性树脂组合物(在下文中被称为“组合物(X)”)含有乙烯-丙烯-二烯共聚物(A)、末端改性聚苯醚化合物(B)、无机填充剂(C)、苯乙烯系弹性体(D)和纤维状填充剂(E)。

[0028] 根据本实施方案,组合物(X)含有乙烯-丙烯-二烯共聚物(A)、末端改性聚苯醚化合物(B)和无机填充剂(C)。这使得更容易降低由组合物(X)制成的固化产物的介电常数和介电损耗角正切。乙烯-丙烯-二烯共聚物(A)、末端改性聚苯醚化合物(B)和无机填充剂(C)倾向于降低由组合物(X)制成的树脂片的可塑性和强度。这通常将造成树脂片的可处理性下降,由此通常对树脂片造成损坏(比如撕裂)。然而,根据本实施方案,组合物(X)还含有苯乙烯系弹性体(D)和纤维状填充剂(E)。这使得更容易提高树脂片的可塑性和强度。因此,这

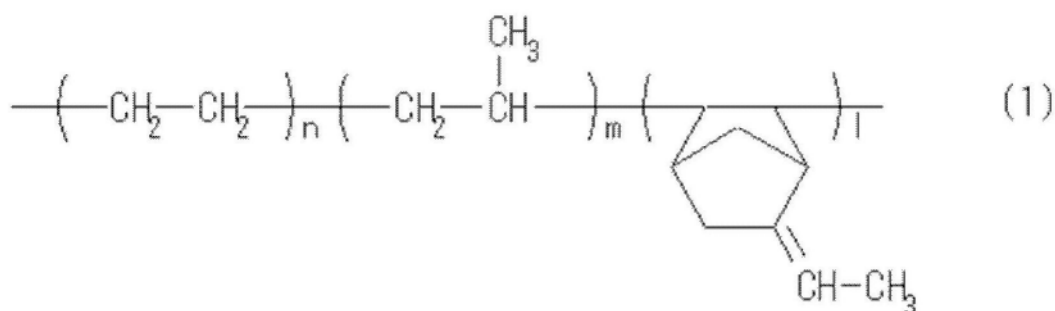
降低了造成树脂片的可处理性下降和对树脂片造成损坏(比如撕裂)的可能性。因此,本实施方案有助于提高树脂片的可处理性并且降低对树脂片造成损坏(比如撕裂)的可能性。

[0029] 下面将更详细地描述组合物(X)。

[0030] 如上所述,组合物(X)含有乙烯-丙烯-二烯共聚物(A)、末端改性聚苯醚化合物(B)、无机填充剂(C)、苯乙烯系弹性体(D)和纤维状填充剂(E)。

[0031] 乙烯-丙烯-二烯共聚物(A)(在下文中简称为“共聚物(A)”)通常也被称为“EPDM(乙烯-丙烯-二烯单体)橡胶”。共聚物(A)具有来源于乙烯的结构单元(在下文中称为“乙烯单元”)、来源于丙烯的结构单元(在下文中称为“丙烯单元”)和来源于二烯的结构单元(在下文中称为“二烯单元”)。二烯单元优选地包括来源于5-亚乙基-2-降冰片烯的结构单元(在下文中简称为“5-亚乙基-2-降冰片烯单元”)。也就是说,乙烯-丙烯-二烯共聚物(A)优选地包括由以下式(1)表示的组分,其中n、m和l是表明在式(1)中的结构单元数量的自然数。因此,式(1)是表明各结构单元的比例的组成式。也就是说,式(1)表明,共聚物(A)包含摩尔比为n:m:1的乙烯单元、丙烯单元和二烯单元。作为二烯单元的5-亚乙基-2-降冰片烯单元有助于提高组合物(X)的固化反应速率,由此缩短使组合物(X)固化所消耗的时间。注意,二烯单元中包括的结构单元不一定必须是5-亚乙基-2-降冰片烯单元。备选地,二烯单元也可以包括选自自由二环戊二烯单元和1,4-己二烯单元组成的组中的至少一种结构单元。

[0032] [式1]



[0033]

[0034] 二烯单元与整个共聚物(A)的质量百分比优选地等于或大于3%,这将会有助于改善固化产物的耐热性。二烯单元的质量百分比更优选地等于或大于3%且等于或小于15%。

[0035] 乙烯单元与整个共聚物(A)的质量百分比优选地等于或大于50%。这使得更容易将组合物(X)成形为片形。乙烯单元的质量百分比更优选地等于或大于50%且等于或小于75%。

[0036] 由JIS K6300-1:2013定义的共聚物(A)的门尼粘度(Mooney viscosity)ML(1+4) 100℃优选地等于或大于10。这还使得能够容易地将组合物(X)成形为片形,并且使得通过将组合物成形为片形得到的成型产物能够具有降低的粘性。由JIS K6300-1:2013定义的共聚物(A)的门尼粘度ML(1+4) 125℃更优选地等于或小于80。将门尼粘度设定为80以下可以防止共聚物(A)的熔体粘度变得过高,并且可以改善固化产物的成型性(moldability)。

[0037] 注意,共聚物(A)的门尼粘度随着共聚物(A)的分子量增大而提高。因此,可以通过以下方式来调整门尼粘度:调整共聚物(A)中含有的分子的分子量,将具有不同分子量的分子加入到共聚物(A)中,将分子混合到一起,并且调整其混合比,和/或将共聚物(A)中含有的分子调整为支链结构。

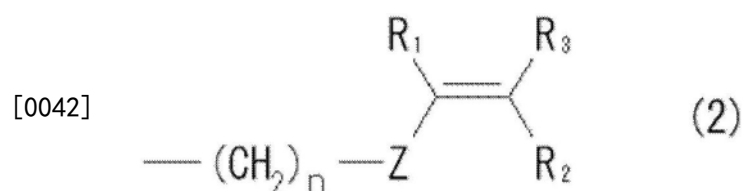
[0038] 相对于100质量份的末端改性聚苯醚化合物(B),组合物(X)中的共聚物(A)的含量

优选地等于或大于50质量份且等于或小于200质量份。将共聚物(A)的含量设定为50质量份以上使得更容易由组合物(X)形成膜并进一步降低组合物(X)的固化产物的介电常数。将共聚物(A)的含量设定为200质量份以下使得更容易降低组合物(X)的固化产物的热膨胀系数并由此改善固化产物的耐热性。

[0039] 末端改性聚苯醚化合物(B)(在下文中简称为“化合物(B)”)是用具有碳-碳不饱和双键的取代基进行末端改性的聚苯醚。也就是说,化合物(B)具有例如聚苯醚链和与聚苯醚链的末端结合的具有碳-碳不饱和双键的取代基。

[0040] 化合物(B)中的具有碳-碳不饱和双键的示例性取代基由以下式(2)表示。注意,这仅是一种示例性取代基,并且不应被解释为限制性的。

[0041] [式2]



[0043] 其中n是在0至10范围内的数,Z是亚芳基,并且R₁至R₃各自独立地表示氢原子或烷基。在式(2)中,如果n是零,则Z与聚苯醚链的末端直接结合。

[0044] 亚芳基可以是例如单环芳基比如亚苯基,或多环芳基比如亚萘基。与亚芳基的芳环结合的至少一个氢原子可以被诸如以下各项的官能团取代:烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。烷基不限于任何特定的烷基,但是优选为具有1至18个碳原子的烷基,并且更优选为具有1至10个碳原子的烷基。具体地,烷基可以是例如甲基、乙基、丙基、己基或癸基。

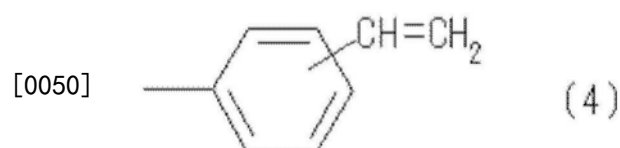
[0045] 更具体地,具有碳-碳不饱和双键的取代基可以具有例如:乙烯基苄基(vinylbenzyl group)(乙烯基苯甲基(ethenylbenzyl group)),比如对乙烯基苄基或间乙烯基苄基;乙烯基苯基;丙烯酸酯基;或甲基丙烯酸酯基。特别地,具有碳-碳不饱和双键的取代基优选地具有乙烯基苄基、乙烯基苯基或甲基丙烯酸酯基等。如果具有碳-碳不饱和双键的取代基具有烯丙基,则化合物(B)的反应性倾向于变低。另一方面,如果具有碳-碳不饱和双键的取代基具有丙烯酸酯基,则化合物(B)的反应性倾向于变得过高。

[0046] 具有碳-碳不饱和双键的取代基的优选具体实例可以是包括乙烯基苄基的官能团。具体地,由式(2)表示的取代基可以是例如由以下式(3)或以下式(4)表示的取代基:

[0047] [式3]

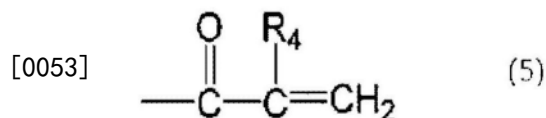


[0049] [式4]



[0051] 具有碳-碳不饱和双键的取代基还可以是(甲基)丙烯酸酯基。(甲基)丙烯酸酯基例如由以下式(5)表示:

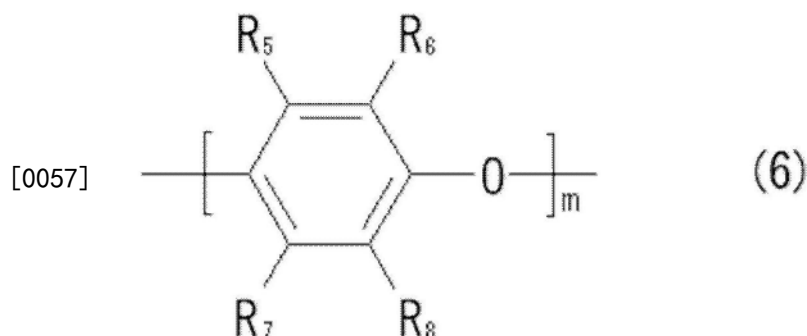
[0052] [式5]



[0054] 在式(5)中, R_4 是氢原子或烷基。烷基优选地具有1至18个碳原子,并且更优选地具有1至10个碳原子。然而,这仅是一个示例,并且不应被解释为限制性的。例如,烷基可以是甲基、乙基、丙基、己基或癸基。

[0055] 化合物(B)中的聚苯醚链可以具有例如由以下式(6)表示的骨架:

[0056] [式6]



[0058] 在式(6)中, m 是重复单元数,其可以但不一定是在1至50范围内的数。例如, R_5 至 R_8 各自独立地表示氢原子、烷基、烯基、炔基、甲酰基、烷基羰基、烯基羰基或炔基羰基。烷基优选地具有1至18个碳原子,并且更优选地具有1至10个碳原子。烷基可以是例如甲基、乙基、丙基、己基或癸基。烯基优选地具有2至18个碳原子,并且更优选地具有2至10个碳原子。烯基可以是例如乙烯基、烯丙基或3-丁烯基。炔基优选地具有2至18个碳原子,并且更优选地具有2至10个碳原子。炔基可以是例如乙炔基或丙-2-炔-1-基(炔丙基)。烷基羰基是被烷基取代的羰基。烷基羰基优选地具有2至18个碳原子,并且更优选地具有2至10个碳原子。烷基羰基可以是例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、新戊酰基、己酰基、辛酰基或环己基羰基。烯基羰基是被烯基取代的羰基。烯基羰基优选地具有3至18个碳原子,并且更优选地具有3至10个碳原子。烯基羰基可以是例如丙烯酰基、甲基丙烯酰基或巴豆酰基。炔基羰基是被炔基取代的羰基。炔基羰基优选地具有3至18个碳原子,并且更优选地具有3至10个碳原子。炔基羰基可以是例如丙炔酰基。 R_5 至 R_8 中的每一个都更优选为氢原子或烷基。

[0059] 化合物(B)的重均分子量(M_w)优选地等于或大于500且等于或小于5000,更优选地等于或大于500且等于或小于2000,并且甚至更优选地等于或大于1000且等于或小于2000。然而,这些值仅是示例,并且不应被解释为限制性的。重均分子量是通过将凝胶渗透色谱法(GPC)所获得的测量结果换算为等效苯乙烯重量得到的值。如果化合物(B)具有由式(6)表示的骨架,则式(6)中的重复单元数 m 优选为使化合物(B)的重均分子量落入上述优选范围内的任一个之内的值。具体地, m 优选地等于或大于1且等于或小于50。

[0060] 如果化合物(B)的重均分子量在这样的范围内,则化合物(B)可能通过聚苯醚链赋予组合物(X)的固化产物出色的介电性质,由此更容易地改善固化产物的耐热性以及更容

易地改善组合物(X)的成型性。推测理由如下。如果正构聚苯醚(normal polyphenylene ether)的重均分子量等于或大于约500且等于或小于约5000,则聚苯醚具有较低的分子量,因此倾向于降低固化产物的耐热性。另一方面,化合物(B)在末端具有不饱和双键,因此将会改善固化产物的耐热性。此外,如果化合物(B)的重均分子量等于或小于5000,则聚苯醚具有较低的分子量,因此将会更容易地改善组合物(X)的成型性。因此,化合物(B)将不仅改善固化产物的耐热性,而且改善组合物(X)的成型性。如果化合物(B)的重均分子量等于或大于500,则固化产物的玻璃化转变温度不可能降低,因此固化产物倾向于具有良好的耐热性。此外,这降低了缩短化合物(B)中的聚苯醚链的可能性,由此使得固化产物由于聚苯醚链的存在而能够保持出色的介电性质。此外,如果重均分子量等于或小于5000,则化合物(B)容易溶解在溶剂中,由此降低造成组合物(X)的保存稳定性下降的可能性。另外,化合物(B)不可能提高组合物(X)的粘度,由此容易实现组合物(X)的良好成型性。

[0061] 化合物(B)的每分子所具有碳-碳不饱和双键的取代基的平均数量(在下文中被称为“末端官能团的数量”)优选为1至5,更优选1至3,并且甚至更优选1.5至3。这使得更容易确保组合物(X)的固化产物的足够高的耐热性,并且降低化合物(B)的反应性和粘度变得过高的可能性。另外,这还降低了在组合物(X)已经固化后残留未反应不饱和双键的可能性。例如,当通过对聚苯醚进行改性来合成化合物(B)时,可以通过测量化合物(B)中的羟基数量并且由尚未改性的聚苯醚中的羟基数量计算化合物(B)中的羟基数量的减少量来获得末端官能团的数量。与尚未改性的聚苯醚中的羟基数量相比的减少量是末端官能团的数量。化合物(B)中剩余的羟基的数量可以通过测量将与羟基缔合的季铵盐(四乙基氢氧化铵)加入到化合物(B)的溶液中而得到的混合溶液的UV吸收来测定。

[0062] 化合物(B)的特性粘度不限于任何特定值。具体地,化合物(B)的特性粘度可以例如在0.03dl/g至0.12dl/g的范围内,优选地在0.04dl/g至0.11dl/g的范围内,并且更优选地在0.06dl/g至0.095dl/g的范围内。这使得更容易降低组合物(X)的固化产物的介电常数和介电损耗角正切。另外,固化产物的成型性可以通过赋予组合物(X)足够的流动性来改善。

[0063] 本文中的特性粘度是指在25℃在二氯甲烷中测量的特性粘度。更具体地,特性粘度是通过将化合物(B)以0.18g/45ml的浓度溶解在二氯甲烷中所制备的溶液在25℃的粘度。此粘度使用例如由Schott制造的粘度计AVS500 Visco System测量。

[0064] 用于合成化合物(B)的方法不限于任何具体的方法。例如,化合物(B)可以通过使聚苯醚与包括具有碳-碳不饱和双键的取代基和卤原子的化合物反应来合成。包括具有碳-碳不饱和双键的取代基和卤原子的化合物的实例包括对氯甲基苯乙烯和间氯甲基苯乙烯。

[0065] 作为用于合成化合物(B)的原料的聚苯醚不限于任何具体的聚苯醚。聚苯醚含有选自由以下各项组成的组中的至少一种:由双功能酚和三官能酚中的至少一种与2,6-二甲基苯酚构成的聚苯醚,以及诸如聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯基氧)之类的聚苯醚。如本文中使用的,双官能酚是每分子具有两个酚羟基的苯酚化合物,并且可以是例如四甲基双酚A。三官能酚是每分子具有三个酚羟基的酚化合物。

[0066] 具体地,化合物(B)可以通过将聚苯醚与包括具有碳-碳不饱和双键的取代基和卤原子的化合物溶解在溶剂中并且搅拌混合物来合成。这使得聚苯醚能够与包括具有碳-碳不饱和双键的取代基和卤原子的化合物反应,由此形成化合物(B)。

[0067] 无机填充剂(C)有助于降低固化产物的介电常数和介电损耗角正切。另外,无机填充剂(C)还有助于改善固化产物的耐热性、阻燃性和韧性以及降低其热膨胀系数。

[0068] 无机填充剂(C)的实例包括选自由以下各项组成的组中的至少一种材料:二氧化硅、氧化铝、滑石、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化钛、云母、硼酸铝、硫酸钡、氮化硼、镁橄榄石、氧化锌、氧化镁和碳酸钙。注意,这些仅是无机填充剂(C)中可以包括的示例性材料,并且不应被解释为限制性的。

[0069] 无机填充剂(C)优选地包括用具有聚合性不饱和键的表面处理剂进行了表面处理的无机填充剂(C1)。这使无机填充剂(C1)中的聚合性不饱和键与共聚物(A)和化合物(B)反应,由此使得固化产物能够具有提高的交联密度。即使将组合物(X)的固化产物置于高温环境中,这也降低了固化产物的介电损耗角正切增大的可能性。因此,在这样的高温环境中,由组合物(X)制成的绝缘层的介电损耗角正切不可能增大。

[0070] 聚合性不饱和键包括例如选自由以下各项组成的组中的至少一种基团:乙烯基、烯丙基、甲基丙烯酸基、苯乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基和马来酰亚胺基。表面处理剂的实例包括具有聚合性不饱和键的硅烷偶联剂。然而,这仅是一个示例,并且不应被解释为限制性的。

[0071] 相对于总计100质量份的共聚物(A)和化合物(B),组合物(X)中的无机填充剂(C)的含量优选地等于或大于30质量份且等于或小于500质量份。将无机填充剂(C)的含量设定为30质量份以上使得无机填充剂(C)能够特别显著地降低固化产物的线性膨胀系数,特别容易地改善固化产物的介电性质,并且特别显著地改善固化产物的耐热性和阻燃性。将无机填充剂(C)的含量设定为500质量份以下使得组合物(X)更容易在成型期间保持其流动性。

[0072] 苯乙烯系弹性体(D)是包括例如烯烃单元和苯乙烯单元的共聚物。苯乙烯系弹性体(D)可以提高组合物(X)中的共聚物(A)和化合物(B)之间的相容性。因此,苯乙烯系弹性体(D)可以改善固化产物的阻燃性。另外,苯乙烯系弹性体(D)不仅使得更容易将组合物(X)成形为膜或片材,而且改善该膜或片材的韧性。

[0073] 烯烃单元意指来源于烯烃单体的结构单元,并且苯乙烯单元意指来源于苯乙烯单体的结构单元。苯乙烯单体是选自由苯乙烯和具有取代基的苯乙烯组成的组中的至少一种。取代基是例如烷基,比如甲基。特别地,苯乙烯单体优选地含有苯乙烯和甲基苯乙烯中的至少一种。

[0074] 苯乙烯系弹性体(D)可以是无规共聚物或嵌段共聚物,无论哪种都是合适的。

[0075] 苯乙烯系弹性体(D)中的烯烃单元优选地包括选自由以下各项组成的组中的至少一种:乙烯单元、丙烯单元、丁烯单元、 α -烯烃单元、丁二烯单元、氢化丁二烯单元、异戊二烯单元和氢化异戊二烯单元。

[0076] 苯乙烯系弹性体(D)中的烯烃单元和苯乙烯单元的质量比优选地在30:70至90:10的范围内,并且更优选地在60:40至85:15的范围内。这使得更容易改善共聚物(A)和化合物(B)之间的相容性。

[0077] 如果苯乙烯系弹性体(D)是无规共聚物,则苯乙烯系弹性体(D)可以例如通过用乳液聚合法或溶液聚合法使烯烃单体和苯乙烯单体聚合来制备。

[0078] 如果苯乙烯系弹性体(D)是嵌段共聚物,则苯乙烯系弹性体(D)可以例如通过将烯

烃单体和苯乙烯单体在惰性溶剂中在锂催化剂的存在下嵌段聚合来制备。

[0079] 苯乙烯系弹性体 (D) 优选地含有：烯烃单元中包括氢化二烯的苯乙烯-氢化二烯共聚物 (D1)。苯乙烯-氢化二烯共聚物 (D1) 也被称为“氢化苯乙烯弹性体”。苯乙烯-氢化二烯共聚物 (D1) 是具有苯乙烯单元和氢化二烯单元的共聚物。氢化二烯单元是来源于二烯且被氢化的单元。氢化二烯单元包括例如氢化丁二烯单元或氢化异戊二烯单元中的至少一种。即使在将组合物 (X) 的固化产物置于高温环境中时，使苯乙烯系弹性体 (D) 中含有的苯乙烯-氢化二烯共聚物 (D1) 也降低了固化产物变得具有增大的介电损耗角正切的可能性。因此，在高温环境中，由组合物 (X) 制成的绝缘层的介电损耗角正切不可能增大。

[0080] 苯乙烯系弹性体 (D) 不含苯乙烯-非氢化二烯共聚物 (D2) 或者含有苯乙烯-非氢化二烯共聚物 (D2)，所述苯乙烯-非氢化二烯共聚物 (D2) 在烯烃单元中含有非氢化二烯而没有氢化二烯。在后一种情况下，优选的是苯乙烯-非氢化二烯共聚物 (D2) 相对于苯乙烯系弹性体 (D) 的含量等于或小于5质量%。非氢化二烯单元是来源于二烯且未被氢化的单元。非氢化二烯单元的具体实例包括丁二烯单元和异戊二烯单元。在该情况下，即使将组合物 (X) 的固化产物置于高温环境中，固化产物的介电损耗角正切也甚至不太可能增大。这进一步降低了由组合物 (X) 制成的绝缘层的介电损耗角正切在高温环境中增大的可能性。

[0081] 相对于总计100质量份的共聚物 (A) 和化合物 (B)，苯乙烯系弹性体 (D) 的含量优选地等于或大于5质量份且等于或小于100质量份。将苯乙烯系弹性体 (D) 的含量设定为5质量份以上使得更容易改善树脂膜的成膜能力。将苯乙烯系弹性体 (D) 的含量设定为100质量份以下使得更容易减少组合物 (X) 的固化产物的热膨胀系数增大并且改善固化产物的耐热性。苯乙烯系弹性体 (D) 的含量更优选地等于或大于10质量份且等于或小于80质量份，并且甚至更优选地等于或大于30质量份且等于或小于60质量份。

[0082] 如果苯乙烯系弹性体 (D) 含有苯乙烯-氢化二烯共聚物 (D1)，则相对于总计100质量份的共聚物 (A) 和化合物 (B)，苯乙烯-氢化二烯共聚物 (D1) 的含量优选地等于或大于5质量份且等于或小于100质量份，更优选地等于或大于10质量份且等于或小于80质量份或更低，并且甚至更优选地等于或大于30质量份且等于或小于60质量份。

[0083] 纤维状填充剂 (E) 可以提高由如上所述的组合物 (X) 制成的树脂片的可塑性和强度。

[0084] 纤维状填充剂 (E) 的纤维直径 L_c 优选地等于或小于 $10\mu\text{m}$ 。另外，纤维状填充剂 (E) 的纤维长度 L_1 优选地等于或小于1mm。纤维长度 L_1 与纤维直径 L_c 的比率优选地等于或大于10且等于或小于10000。

[0085] 将纤维状填充剂 (E) 的纤维直径 L_c 设定为 $10\mu\text{m}$ 以下使得纤维状填充剂 (E) 更容易有效地提高树脂膜的柔性和强度，因此可以降低组合物 (X) 中的纤维状填充剂 (E) 的含量过高的可能性。还优选的是纤维状填充剂 (E) 的纤维直径 L_c 等于或大于 $0.01\mu\text{m}$ 。这还使得纤维状填充剂 (E) 更容易有效地提高树脂膜的柔性和抗撕强度。纤维状填充剂 (E) 更优选地具有等于或小于 $8\mu\text{m}$ 的纤维直径 L_c ，并且甚至更优选地具有等于或小于 $5\mu\text{m}$ 的纤维直径 L_c 。另一方面，纤维状填充剂 (E) 更优选地具有等于或大于 $0.05\mu\text{m}$ 的纤维直径 L_c ，并且甚至更优选地具有等于或大于 $0.1\mu\text{m}$ 的纤维直径 L_c 。

[0086] 将纤维状填充剂 (E) 的纤维长度 L_1 设定为1mm以下，这降低了当因为组合物 (X) 含有溶剂而将组合物 (X) 制备为树脂清漆时组合物 (X) 变得具有过高粘度的可能性。因此，组

合物(X)倾向于具有足够的流动性,并且可以容易地成形为片形。另一方面,纤维状填充剂(E)的纤维长度L1优选地等于或大于0.001mm。这使得纤维状填充剂(E)更容易有效地提高树脂膜的柔性和抗撕强度。纤维状填充剂(E)更优选地具有等于或小于0.5mm的纤维长度L1,并且甚至更优选地具有等于或小于0.3mm的纤维长度L1。另一方面,纤维状填充剂(E)更优选地具有等于或大于0.001mm的纤维长度L1,并且甚至更优选地具有等于或大于0.02mm的纤维长度L1。

[0087] 另外,将纤维长度L1与纤维直径Lc的比率设定为等于或大于10且等于或小于10000的值使得纤维状填充剂(E)能够特别显著地提高树脂膜的柔性和抗撕强度。此值更优选地等于或大于20且等于或小于5000,甚至更优选地等于或大于40且等于或小于500,并且特别优选地等于或大于40且等于或小于100。

[0088] 纤维直径Lc和纤维长度L1可以通过以下方法测量。在通过用电子显微镜观察测量了50根纤维的纤维直径和纤维长度之后,分别计算它们的平均值作为纤维直径Lc和纤维长度L1。

[0089] 用于纤维状填充剂(E)的材料不限于任何具体的材料。纤维状填充剂(E)可以含有具有有机聚合物的纤维状填充剂(E1)或含有无机材料的纤维状填充剂(E2)中的至少一种。纤维状填充剂(E1)中包含的有机聚合物可以含有选自由例如聚酯和聚烯烃组成的组中的至少一种。含有聚酯的纤维状填充剂的具体实例包括由Teijin Limited制造的Nano Frontier。含有聚烯烃的纤维状填充剂的具体实例包括由UBE EXSYMO Co.,Ltd.制造的AIRYMO。含有无机材料的纤维状填充剂(E2)可以含有例如玻璃纤维。

[0090] 纤维状填充剂(E)优选地包括具有有机聚合物的纤维状填充剂(E1)。在该情况下,纤维状填充剂(E1)使得更容易提高固化产物的可塑性。另外,特别优选的是纤维状填充剂(E1)中包含的有机聚合物含有聚烯烃。这降低了纤维状填充剂(E1)提高固化产物的相对介电常数和介电损耗角正切的可能性,由此使得更容易降低固化产物的介电常数和介电损耗角正切。

[0091] 相对于总计100质量份的共聚物(A)、化合物(B)、无机填充剂(C)和苯乙烯系弹性体(D),组合物(X)中的纤维状填充剂(E)的比例优选地等于或大于0.1质量份且等于或小于30质量份或更低。将此比例设定为0.1质量份以上,这使得纤维状填充剂(E)能够特别显著地提高树脂膜的柔性和抗撕强度。将此比例设定为30质量份以下使得能够降低作为树脂清漆制备的组合物(X)的粘度。此比例更优选地等于或大于0.5质量份且等于或小于25质量份,并且甚至更优选地等于或大于1.0质量份且等于或小于20质量份。

[0092] 除了共聚物(A)和化合物(B)以外,组合物(X)优选地还含有具有聚合性不饱和键的有机化合物(F)(在下文中简称为“有机化合物(F)”)。

[0093] 有机化合物(F)中包含的聚合性不饱和基团包括选自由以下各项组成的组中的至少一种基团:乙烯基、烯丙基、甲基丙烯酸基、苯乙烯基、甲基(丙烯酸)基和马来酰亚胺基。如果组合物(X)含有有机化合物(F),则可通过选择有机化合物(F)中包含的合适组分来控制组合物(X)及其固化产物的物理性质。例如,如果有机化合物(F)含有具有单个聚合性不饱和键的单官能化合物,则此单官能化合物可以降低组合物(X)的熔体粘度以改善成型性。另一方面,如果有机化合物(F)含有具有多个聚合性不饱和键的多官能化合物,则此多官能化合物可以提高固化产物的交联密度。因此,多官能化合物有助于提高固化产物的韧性、玻

璃化转变温度和由此的耐热性,降低其线性膨胀系数,并且提高其粘附度。如果有机化合物(F)含有多官能化合物,则此多官能化合物优选地含有选自以下各项组成的组中的至少一种化合物:二乙烯基苯、三乙烯基环己烷、异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、二环戊二烯二甲醇二甲基丙烯酸酯和壬二醇二甲基丙烯酸酯。这可以改善组合物(X)的固化产物的阻燃性。还优选的是多官能化合物含有双马来酰亚胺。这可以特别显著地改善组合物(X)的固化产物的阻燃性。双马来酰亚胺包括选自以下各项组成的组中的至少一种化合物:4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、间苯双马来酰亚胺、双酚A二苯基醚双马来酰亚胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、4-甲基-1,3-亚苯基双马来酰亚胺和1,6-双马来酰亚胺-(2,2,4-三甲基)己烷。双马来酰亚胺的具体实例包括BMI-689和BMI-3000,它们是由DESIGNER MOLECULES制造的产品名称。

[0094] 如果组合物(X)含有有机化合物(F),则相对于总计100质量份的共聚物(A)和化合物(B),有机化合物(F)的含量优选地等于或大于5质量份且等于或小于50质量份。将有机化合物(F)的含量设定为5质量份以上,这有助于改善组合物(X)的固化产物的耐热性。将有机化合物(F)的含量设定为50质量份以下,这不仅使得能够降低组合物(X)的固化产物的介电常数和介电损耗角正切,而且降低了造成粘性的可能性。

[0095] 任选地,组合物(X)可以含有热自由基聚合引发剂。热自由基聚合引发剂可以促进在加热组合物(X)时的组合物(X)的固化反应。注意,如果组合物(X)含有在加热时容易产生活性物质的组分,则组合物(X)可以不含热自由基聚合引发剂。

[0096] 热自由基聚合引发剂优选地含有过氧化物(G)。也就是说,组合物(X)优选地含有过氧化物(G)。这可以特别显著地促进组合物(X)的固化反应,缩短使组合物(X)固化所消耗的时间,并且有助于通过例如减小线性膨胀系数、提高玻璃化转变温度和改善耐焊接热性来改善固化产物的物理性质。过氧化物(G)含有选自以下各项组成的组中的至少一种组分:例如, α,α' -双(叔丁基过氧-间-异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、过氧化苯甲酰、3,3',5,5'-四甲基-1,4-联苯醌、氯醌、2,4,6-三叔丁基苯氧基、叔丁基过氧异丙基-碳酸酯、过氧化新癸酸叔戊酯、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化正辛酸叔戊酯、过氧化乙酸叔戊酯、过氧化异壬酸叔戊酯、过氧化苯甲酸叔戊酯、叔戊基过氧基异丙基碳酸酯、过氧化二叔戊基、1,1-二(叔戊基过氧)环己烷和偶氮二异丁腈。

[0097] 例如,相对于100质量份的组合物(X)中的全体自由基聚合性组分,热自由基聚合引发剂的含量可以是但不一定必须等于或大于0.1质量份且等于或小于5质量份。如本文中使用的,“自由基聚合性组分”是指在将组合物(X)加热和固化时产生自由基聚合反应的组分。自由基聚合性组分包括共聚物(A)和化合物(B)。如果组合物(X)含有有机化合物(F),则自由基聚合性组分还包括有机化合物(F)。

[0098] 组合物(X)还可以含有阻燃剂(H)。阻燃剂(H)优选地包括含有溴或磷中的至少一种的阻燃剂(H1)。这可以在降低组合物(X)的固化产物的介电常数的同时改善阻燃性。阻燃剂(H1)可以包括含溴阻燃剂(H11)或含磷阻燃剂(H12)中的至少一种。

[0099] 阻燃剂(H11)优选地含有例如芳族溴化合物。阻燃剂(H11)优选地含有选自以下各项组成的组中的至少一种:十溴二苯基乙烷、4,4'-二溴联苯和亚乙基双四溴-邻苯二甲酰亚胺。

[0100] 如果组合物(X)含有阻燃剂(H11),则相对于组合物(X)的阻燃剂(H11)中的溴的含量优选地等于或大于8质量%且等于或小于20质量%。这改善了组合物(X)的固化产物的阻燃性,并且降低了在加热固化产物时溴从固化产物解离的可能性。

[0101] 阻燃剂(H12)优选地含有例如非相容性磷化合物或相容性磷化合物中的至少一种。

[0102] 例如,作为非相容性磷化合物,阻燃剂(H12)优选地含有每分子具有两个以上二苯基氧化膦基团的氧化膦化合物。此氧化膦化合物的熔点优选地等于或高于280℃。此氧化膦化合物优选地包括如下化合物:所述化合物是选自由亚苯基、亚二甲苯基、亚联苯基、亚萘基、亚甲基和亚乙基组成的组中的一种或多种连接基团,并且具有其中两个以上二苯基氧化膦被连接的结构。

[0103] 作为相容性磷化合物,阻燃剂(H12)优选地含有选自由以下各项组成的组中的至少一种:例如,磷酸酯化合物、磷腈化合物、亚磷酸酯化合物和膦化合物。

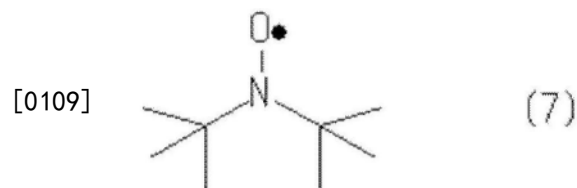
[0104] 如果组合物(X)含有阻燃剂(H12),则相对于组合物(X)的阻燃剂(H12)中的磷的含量优选地等于或大于1.8质量%且等于或小于5.2质量%。这改善了组合物(X)的固化产物的阻燃性,并且降低了在加热固化产物时磷从固化产物解离的可能性。

[0105] 组合物(X)可以含有有机自由基化合物(I)。有机自由基化合物(I)有利于改善组合物(X)的未固化产物和组合物(X)的半固化产物各自的储存稳定性,并且降低了造成在改善储存稳定性时通常涉及的固化产物的线性膨胀系数增大以及其玻璃化转变温度降低的可能性。

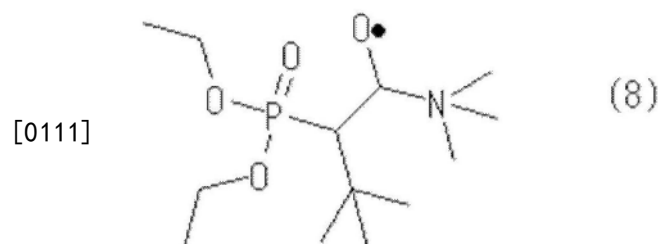
[0106] 有机自由基化合物(I)优选地包含有机氮氧自由基化合物(I1)。这使得有机自由基化合物(I)特别容易实现上述优点。

[0107] 有机氮氧自由基化合物(I1)含有例如选自由以下各项组成的组中的至少一种化合物:由以下式(7)表示的化合物、由以下式(8)表示的化合物、由以下式(9)表示的化合物、由以下式(10)表示的化合物和由以下式(11)表示的化合物。注意,有机氮氧自由基化合物(I1)中可以含有的化合物不限于这些。在式(10)中,n是1至18的数。在式(11)中,R是氢或羟基。

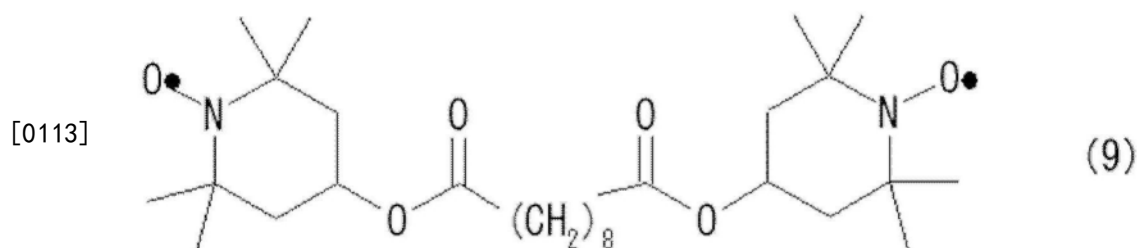
[0108] [式7]



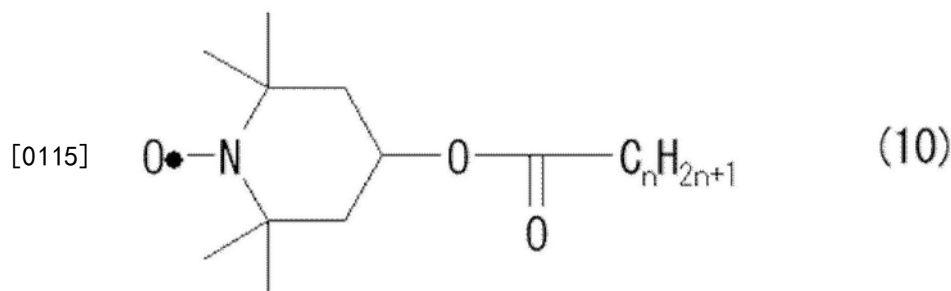
[0110] [式8]



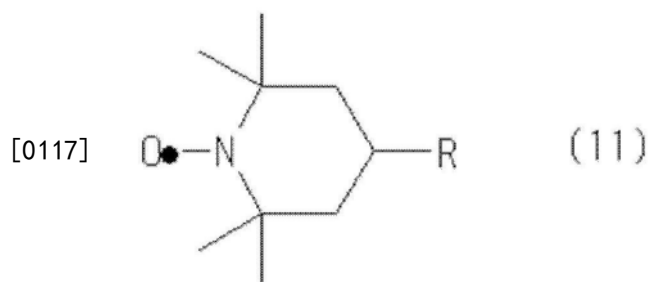
[0112] [式9]



[0114] [式10]



[0116] [式11]



[0118] 有机氮氧自由基化合物(I1)优选地含有选自2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基及其衍生物组成的组中的至少一种组分。例如,有机氮氧自由基化合物(I1)优选地含有选自以下各项组成的组中的至少一种组分:由式(9)表示的化合物、由式(10)表示的化合物和由式(11)表示的化合物。

[0119] 特别地,有机氮氧自由基化合物(I1)优选地含有由式(11)表示的化合物。特别优选的是式(11)中的R是氢。这使得特别容易改善固化产物的介电性质。

[0120] 相对于组合物(X)中的自由基聚合性组分的有机自由基化合物(I)的含量优选地等于或大于0.01质量%且等于或小于5.0质量%。将此含量设定为0.05质量%以上可以改善成型性。将此含量设定为5.0质量%以下可以减小固化产物的线性膨胀系数。有机自由基化合物(I)的含量更优选地等于或大于0.05质量%且等于或小于4.0质量%,并且甚至更优选地等于或大于0.05质量%且等于或小于3.0质量%。

[0121] 组合物(X)可以含有除了上述组分以外的额外组分。例如,组合物(X)可以含有选自以下各项组成的组中的至少一种组分:消泡剂比如有机硅消泡剂或丙烯酸酯消泡剂,热稳定剂,抗静电剂,紫外线吸收剂,染料,颜料,润滑剂,和分散剂比如润湿分散剂。

[0122] 组合物(X)可以含有溶剂。也就是说,组合物(X)可以含有溶剂,由此被制备为树脂清漆。这使得更容易将组合物(X)成形为片形。溶剂优选地含有选自以下各项组成的组中的至少一种组分:脂族烃溶剂、芳族烃溶解和酮溶剂。

[0123] 如果组合物(X)含有溶剂,则溶剂的含量优选地被调整为使得组合物(X)的固形分

浓度等于或大于20质量%且等于或小于90质量%。如本文中使用的,“固形分”是指组合物(X)中包含的形成固化产物的组分。也就是说,固形分是指组合物(X)的除了在组合物(X)固化而变为固化产物时挥发的组分以外的组分。将固形分浓度设定为90质量%以下,这使得组合物(X)可顺利地流动,由此使得更容易将组合物(X)成形为片形。另一方面,将固形分含量设定为20质量%以上,这使得更容易通过干燥并由此使溶剂从已经成形为片形的组合物(X)挥发而形成树脂片。固形分浓度更优选地等于或大于25质量%且等于或小于85质量%,并且甚至更优选地等于或大于30质量%且等于或小于80质量%。

[0124] 如果组合物(X)已经被制备为树脂清漆,则组合物(X)在30℃的粘度优选地等于或大于100mPa·s且等于或小于100000mPa·s。这使得更容易将组合物(X)成形为片形。粘度更优选地等于或大于300mPa·s且等于或小于50000mPa·s,并且甚至更优选地等于或大于1000mPa·s且等于或小于20000mPa·s。

[0125] 注意,将在以下“实施例”部分中更详细地描述用于测量组合物(X)在30℃的粘度的方法。

[0126] 组合物(X)的固化产物在10GHz测试频率下的相对介电常数优选地等于或小于4.0。这使得更容易降低由组合物(X)制成的绝缘层的介电常数。相对介电常数更优选地等于或大于2.0且等于或小于4.0,并且甚至更优选地等于或大于2.1且等于或小于3.5。组合物(X)的固化产物在10GHz测试频率下的介电损耗角正切优选地等于或小于0.005。这使得更容易降低由组合物(X)制成的绝缘层的介电损耗角正切。介电损耗角正切更优选地等于或小于0.004,并且甚至更优选地等于或小于0.003。通过根据本实施方案的组合物(X),使得固化产物能够容易地具有这样的低介电常数和低介电损耗角正切。注意,将在以下“实施例”部分中详细地描述用于测量相对介电常数和介电损耗角正切的方法。

[0127] 可以通过使用组合物(X)分别制造树脂片、具有树脂的金属箔片材、覆金属层压体和印刷电路板。

[0128] 树脂片包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物。可以将树脂片用作用于制作层压体和印刷线路板的材料。也就是说,可以将树脂片用于制作具有包含树脂片的固化产物的绝缘层(即,包含组合物(X)的固化产物的绝缘层)的层压体和具有包含树脂片的固化产物的绝缘层(即,包含组合物(X)的固化产物的绝缘层)的印刷电路板。

[0129] 树脂片优选地不包括如在预浸料情况下的纤维状基材。为了制作树脂片,可以通过例如涂布法将组合物(X)成形为片形,然后加热以进行干燥或半固化。以此方式,得到包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物的树脂片。加热温度仅需要高到足以干燥组合物(X)中所包含的溶剂,由此将树脂组分半固化,并且可以例如等于或高于100℃且等于或低于160℃,并且加热持续时间可以例如等于或大于5分钟且等于或小于10分钟。

[0130] 树脂片的抗撕强度优选地等于或大于0.2N。这特别显著地降低了对树脂片造成损坏(比如撕裂)的可能性。抗撕强度更优选地等于或大于0.25N,并且甚至更优选地等于或大于0.3N。另一方面,抗撕强度可以例如等于或小于1N。制作根据本实施方案的组合物(X)的树脂片提高了实现此水平的抗撕强度的可能性。注意,将在以下“实施例”部分中详细地描述一种用于测量抗撕强度的方法。

[0131] 将树脂片加热和固化使得能够形成包含组合物(X)的固化产物的绝缘层。加热温度可以例如等于或高于160℃且等于或低于200℃,并且优选地等于或高于180℃且等于或

低于200℃,并且加热持续时间可以例如等于或大于30分钟且等于或小于120分钟,并且优选地等于或大于60分钟且等于或小于120分钟。

[0132] 树脂片可以用作用于将多个层粘结到一起的粘结片。具体地,例如,可以将组合物(X)涂布到支撑膜上,并且成形为片形,然后干燥或半固化,由此制作树脂片。将此树脂片粘附到衬底上,然后将支撑膜从树脂片剥离。随后,将另一个衬底粘附到树脂片上。也就是说,树脂片安插在两个衬底之间。随后,将树脂片加热以进行固化,由此形成绝缘层。这使得这两个衬底能够经由此绝缘层粘结到一起。

[0133] 如图1A所示,具有树脂的金属箔片材1包括金属箔片材10和位于金属箔片材10上方的树脂层20。树脂层20包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物。也就是说,树脂层20由组合物(X)制成的树脂片形成。在此情况下,例如,通过涂布法将组合物(X)在金属箔片材10上成形为片形,然后加热以进行干燥或半固化。以此方式,可以形成树脂层20。在此情况下,用于加热组合物(X)的条件优选地包括等于或高于100℃且等于或低于160℃的加热温度和等于或大于5分钟且等于或小于10分钟的加热持续时间。

[0134] 如果基于具有树脂的金属箔片材1形成覆金属层压体或印刷线路板,则绝缘层由树脂层20形成。这使得更容易降低绝缘层的介电常数和介电损耗角正切。

[0135] 例如,金属箔片材10可以是铜箔片材。金属箔片材10例如可以具有等于或大于2μm且等于或小于105μm的厚度,并且优选地具有等于或大于5μm且等于或小于35μm的厚度。金属箔片材10可以是例如具有厚度为18μm的铜载体的2μm厚度的铜箔片材。

[0136] 尽管图1A所示的树脂层20是包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物的单层,但是树脂层20可以包括具有相互不同的组成的多个层。在该情况下,多个层可以包括包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物的层和不包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物的层。

[0137] 如图1B所示,具有树脂的金属箔片材1可以包括:金属箔片材10;层叠在金属箔片材10上的第一树脂层21;和层叠在第一树脂层21上的第二树脂层22。第一树脂层21含有选自以下各项组成的组中的至少一种组分:液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。第二树脂层21包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物。也就是说,第二树脂层由组合物(X)制成的树脂片形成。在此情况下,可以形成由第一树脂层21和第二树脂层22组成的绝缘层。此绝缘层包含第二树脂层22的固化产物,由此使得更容易降低绝缘层的介电常数和介电损耗角正切。另外,绝缘层包含第一树脂层21或其固化产物,由此使得更容易赋予绝缘层柔性。通过第一树脂层21或其固化产物赋予绝缘层的柔性不可能被第二树脂层22的固化产物抑制。这就是为什么具有树脂的金属箔片材1适合于制作柔性覆金属层压体或柔性印刷线路板的原因。

[0138] 例如,第一树脂层21可以具有等于或大于1μm且等于或小于50μm的厚度。例如,第二树脂层22可以具有等于或大于5μm且等于或小于200μm的厚度,并且优选地具有等于或大于10μm且等于或小于150μm的厚度。

[0139] 第一树脂层21优选地包含选自以下各项组成的组中的至少一种组分:例如,液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。也就是说,第一树脂层21优选地由例如包含选自以下各项组成的组中的至少一种组分的树脂溶液或片材料制成:例如,液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树

脂。任选地,用于制作第一树脂层21的片材料可以在其中包括基材比如玻璃布片,并且可以用基材强化。例如,片材料可以是预浸料。第一树脂层21可以例如通过以下方式形成:将树脂溶液涂布到金属箔片材10上并将树脂溶液干燥,或者将片材料叠置在金属箔片材10上方,然后热压片材料。

[0140] 液晶聚合物树脂可以含有选自由以下各项组成的组中的至少一种组分:对苯二甲酸乙二醇酯和对羟基苯甲酸的缩聚物;苯酚、邻苯二甲酸和对羟基苯甲酸的缩聚物;以及2,6-羟基萘甲酸和对羟基苯甲酸的缩聚物。如果第一树脂层21含有液晶聚合物树脂,则第一树脂层21可以通过例如将液晶聚合物树脂成形为片材料、然后将片材料叠置在金属箔片材上方来形成。

[0141] 例如,可以按以下方式制备聚酰亚胺树脂。首先,通过四羧酸二酐和二胺组分的缩聚制备聚酰胺酸。四羧酸二酐优选地包含3,3',4,4'-二苯砒四甲酸二酐。二胺组分优选地包括选自由2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、4,4'-二氨基二苯基醚和双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒组成的组中的组分。随后,将聚酰胺酸在溶剂中加热。这使聚酰胺酸通过环化反应变成酰亚胺,由此制备聚酰亚胺树脂。溶剂可以含有选自由以下各项组成的组中的至少一种组分:N-甲基-2-吡咯烷酮、甲乙酮、甲苯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和甲氧基丙醇。加热温度可以例如等于或高于60℃且等于或低于250℃,并且优选地等于或高于100℃且等于或低于200℃。加热持续时间可以例如等于或大于0.5小时且等于或小于50小时。如果第一树脂层21含有聚酰亚胺树脂,则例如,可以将含有聚酰亚胺树脂的树脂溶液涂布到金属箔片材10上,然后加热并干燥。以此方式,可以形成第一树脂层21。

[0142] 例如,可以按以下方式制备聚酰胺酰亚胺树脂。首先,将偏苯三甲酸酐、4,4'-二异氰酸酯基-3,3'-二甲基联苯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、二氮杂二环十一烯和N,N-二甲基乙酰胺混合到一起以制备混合物。然后将混合物加热,由此使其各组分相互反应以得到含有聚酰胺酰亚胺的混合物。随后,将混合物冷却。然后,将双马来酰亚胺加入到该混合物中。以此方式,得到含有聚酰胺酰亚胺的树脂溶液。如果第一树脂层21含有聚酰胺酰亚胺树脂,则例如,可以将含有聚酰胺酰亚胺树脂的树脂溶液涂布到金属箔片材10上,然后加热并干燥。以此方式,可以形成第一树脂层21。

[0143] 例如,氟碳树脂可以包括聚四氟乙烯。

[0144] 聚苯醚树脂优选地具有在末端具有碳-碳双键的取代基。如果第一树脂层21含有聚苯醚树脂,则第一树脂层21优选地还包含具有碳-碳双键的交联剂。交联剂可以含有选自由以下各项组成的组中的至少一种组分:二乙烯基苯、聚丁二烯、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸三环癸醇酯、苄(甲基)丙烯酸酯、异氰尿酸(甲基)丙烯酸酯(isocyanurate(meth)acrylate)和三羟甲基丙烷(甲基)丙烯酸酯。相对于聚苯醚树脂和交联剂总量的聚苯醚树脂的含量可以例如等于或大于65质量%且等于或小于95质量%。如果第一树脂层21含有聚苯醚树脂,则可以通过例如将含有聚苯醚树脂和交联剂的树脂溶液涂布到金属箔片材10上、然后将树脂溶液热固化来形成第一树脂层21。

[0145] 第一树脂层21可以是如图1B所示的单层。备选地,第一树脂层21可以由多个层构成。例如,如图1C所示,第一树脂层21可以包括具有相互不同组成的第一层211和第二层212。

[0146] 第一层211和第二层212可以各自含有选自由例如以下各项组成的组中的至少一

种组分：液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂，并且可以具有相互不同的组成。

[0147] 第一层211和第二层212可以例如通过以如上所述的相同方式将第一层211和第二层212依次形成到金属箔片材10上而得到。具体地，首先，将含有第一层211的组分的树脂溶液涂布到金属箔片材10上，然后干燥以形成第一层211。接下来，将含有第二层212的组分的树脂溶液涂布到第一层211上，然后干燥以形成第二层212。备选地，第一层211和第二层212也可以由片材料代替树脂溶液形成。

[0148] 第二树脂层22优选地包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物。因此，第二树脂层22可以通过例如将组合物(X)涂布到第一树脂层21上、然后将组合物(X)干燥或半固化来形成。例如，在此情况下，用于加热组合物(X)的条件优选地包括等于或高于100℃且等于或低于160℃的加热温度和等于或大于5分钟且等于或小于10分钟的加热时间。备选地，第二树脂层22也可以通过例如将包含组合物(X)的未固化或半固化产物的树脂片叠置到第一树脂层21上来形成。

[0149] 在图1C所示的具有树脂的金属箔片材1中，第一树脂层21包括两个层(即第一层211和第二层212)。任选地，第一树脂层21可以包括三个以上的层。例如，第一树脂层21可以包括第一层、第二层和第三层，它们可以依次彼此层叠。在该情况下，第一层和第二层具有相互不同的组成，并且第二层和第三层具有相互不同的组成。另一方面，第一层和第三层可以具有相互不同的组成或相同的组成，无论哪种都是合适的。

[0150] 接下来，将描述覆金属层压体2。如图2A至2D所示，覆金属层压体2包括绝缘层30和金属箔片材10。

[0151] 覆金属层压体2包括金属箔片材10作为其最外层。覆金属层压体2可以包括单个金属箔片材10或多个金属箔片材10，无论哪种都是合适的。如果覆金属层压体2包括多个金属箔片材10，则覆金属层压体2包括多个金属箔片材10中的一个作为其最外层。

[0152] 绝缘层30包含组合物(X)的固化产物。绝缘层30还可以含有选自由以下各项组成的组中的至少一种组分：液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。

[0153] 覆金属层压体2可以如图2A和2B所示仅包括一个绝缘层30，或者如图2C和2D所示包括两个以上绝缘层30，无论哪种都是合适的。

[0154] 如果覆金属层压体2仅包括一个绝缘层30，则绝缘层30例如仅由包含组合物(X)的固化产物的层组成，或包括包含组合物(X)的固化产物的层和其他层。例如，绝缘层30可以包括包含组合物(X)的固化产物的层和包含选自由以下各项组成的组中的至少一种组分的层：液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。在该情况下，绝缘层30可以包括第一层301和位于第一层301上方的第二层302。第一层301包含选自由以下各项组成的组中的至少一种组分：液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。第二层302包含组合物(X)的固化产物。例如，第一层301的厚度可以等于或大于1μm且等于或小于50μm。例如，第二层302的厚度可以等于或大于5μm且等于或小于50μm。

[0155] 如果覆金属层压体2包括两个以上绝缘层30，则两个以上绝缘层30可以包括包含组合物(X)的固化产物的绝缘层30，并且优选地包括包含选自由以下各项组成的组中的至

少一种组分的绝缘层30:液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。备选地,两个以上绝缘层30还优选地包括包含组合物(X)的固化产物和选自由以下各项组成的组中的至少一种组分的绝缘层30:液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。在该情况下,两个以上绝缘层30中的至少一个可以是包括第一层301和叠置在第一层301上方的第二层302的层。两个以上绝缘层30中的每一个都更优选地包含选自由以下各项组成的组中的至少一种组分:液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。

[0156] 金属箔片材10的材料和厚度可以与上述具有树脂的金属箔片材中所包括的金属箔片材10的材料和厚度相同。

[0157] 形成包括包含组合物(X)的固化产物的绝缘层30的覆金属层压体2使得能够降低绝缘层30的介电常数和介电损耗角正切。

[0158] 形成包括包含第一层301和第二层302的绝缘层30在内的覆金属层压体2使得能够进一步降低绝缘层30的介电常数和介电损耗角正切。

[0159] 下面将更详细地描述图2A至2D所示的覆金属层压体2。

[0160] 图2A所示的覆金属层压体2包括金属箔片材10、第一层301和第二层302,它们依次彼此层叠。图2A所示的覆金属层压体2可以例如通过以下方式形成:将金属箔片材10、含有第一层301的组分的片材料和包含组合物(X)的未固化产物或半固化产物的树脂片依次彼此层叠,然后对此层叠体进行热压。

[0161] 备选地,在图2A所示的覆金属层压体2中,金属箔片材10、第二层302和第一层301可以依次彼此层叠。也就是说,第一层301和第二层302可以以与图1A中示出的实例相反的顺序层叠。此外,第一层301可以包括两个以上的层。在该情况下,在第一层301中的直接彼此接触的两个层具有相互不同的组成。另一方面,在第一层301中的不直接彼此接触的两个层可以具有相同的组成或相互不同的组成,无论哪种都是合适的。

[0162] 图2B所示的覆金属层压体2包括金属箔片材10(第一金属箔片材11)、绝缘层30和另一个金属箔片材10(第二金属箔片材12),它们依次彼此层叠。也就是说,除了图2B所示的覆金属层压体2还包括第二金属箔片材12以外,图2B所示的覆金属层压体2具有与图2A所示的覆金属层压体2相同的构造。图2B所示的覆金属层压体2可以通过以下方式形成:提供第一金属箔片材11、含有第一层301的组分的片材料、含有第二层302的组分的片材料和第二金属箔片材12,并将它们依次彼此层叠,然后将这些构件热压到一起。

[0163] 图2C所示的覆金属层压体2包括金属箔片材10(作为第一金属箔片材11)、绝缘层30(作为第一绝缘层31)、导体层50和另一个绝缘层30(作为第二绝缘层32),它们依次彼此层叠。第一绝缘层31包括第一层301和第二层302。第一绝缘层31可以具有与图2A所示的覆金属层压体2的绝缘层30相同的结构。第二绝缘层32包含选自由以下各项组成的组中的至少一种组分:热固性树脂组合物、液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。导体层50作为例如金属箔片材或导体线路实施。图2C所示的覆金属层压体2可以例如通过以下方式制成:提供金属箔片材10(第一金属箔片材11)、含有第一层301的组分的片材料、含有第二层302的组分的片材料、导体层50和含有第二绝缘层32的组分的片材料,并且将它们依次彼此层叠,然后将这些构件热压到一起。

[0164] 图2D所示的覆金属层压体2包括金属箔片材10(第一金属箔片材11)、绝缘层30(第

一绝缘层31)、导体层50、绝缘层30(第二绝缘层32)和另一个金属箔片材10(第二金属箔片材12),它们依次彼此层叠。第一绝缘层31包括第一层301和第二层302。也就是说,除了图2D所示的覆金属层压体2还包括第二金属箔片材12以外,图2D所示的覆金属层压体2具有与图2C所示的覆金属层压体2相同的构造。图2D所示的覆金属层压体2可以例如通过以下方式制成:提供第一金属箔片材11、含有第一层301的组分的片材料、含有第二层302的组分的片材料、导体层50、含有第二绝缘层的组分的片材料和第二金属箔片材12,并且将它们依次彼此层叠,然后将这些构件热压到一起。导体层50是金属箔片材。

[0165] 注意,图2A至2D所示的具体实例仅是覆金属层压体2的示例性结构,并且不应被解释为限制性的。例如,覆金属层压体2可以包括一个或多个金属箔片材10,两个以上导体层50,和三个以上绝缘层30。导体层50安插在绝缘层30中的两个相邻绝缘层之间。金属箔片材10形成覆金属层压体2的最外层。三个以上绝缘层30中的至少一个包含组合物(X)的固化产物。三个以上绝缘层30中的至少一个优选地含有选自以下各项组成的组中的至少一种组分:液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。

[0166] 如图3A至3D所示,印刷线路板3包括绝缘层30和导体线路60。印刷线路板3包括作为其最外层的导体线路60。绝缘层30含有组合物(X)的固化产物。这使得能够降低绝缘层30的介电常数和介电损耗角正切。

[0167] 印刷线路板3可以如图3A和3B所示包括单个绝缘层30,或者可以如图3C和3D所示包括多个绝缘层30。如果印刷线路板3包括多个绝缘层30,则多个绝缘层30中的至少一个含有组合物(X)。另外,绝缘层30中的至少一个优选地含有与组合物(X)不同且选自以下各项组成的组中的至少一种组分:液晶聚合物树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、氟碳树脂和聚苯醚树脂。特别地,图3C和3D所示的印刷线路板3中的每一个都包括一层或多层导体线路60和两个以上绝缘层30,因此,其也是多层印刷线路板4。

[0168] 绝缘层30可以是单层或包括多个层,无论哪种都是合适的。图3A至3D所示的印刷线路板3各自包括由第一层301和叠置在第一层301上方的第二层302组成的绝缘层30。绝缘层30具有与上述覆金属层压体2的绝缘层30相同的构造。

[0169] 下面将更详细地描述图3A至3D所示的印刷线路板3。

[0170] 图3A所示的印刷线路板3包括导体线路60、第一层301和第二层302,它们依次彼此层叠。除了印刷线路板3包括导体线路60代替金属箔片材10以外,印刷线路板3具有与图2A所示的覆金属层压体2相同的构造。印刷线路板3可以例如通过以下方式制作:通过将图2A所示的覆金属层压体2的金属箔片材10的多余部分移除(例如,蚀刻)来形成导体线路60。

[0171] 图3B所示的印刷线路板3包括导体线路60、绝缘层30和导体层50,它们依次彼此层叠。除了印刷线路板3包括导体线路60代替第一金属箔片材11并且包括导体层50(第二导体层52)代替第二金属箔片材12以外,印刷线路板3具有与图2B所示的覆金属层压体2相同的构造。因此,印刷线路板3可以通过以下方式制作:通过例如将图2B所示的覆金属层压体2的金属箔片材11的多余部分移除(例如,蚀刻)来形成导体线路60,并且通过应用第二导体层52的金属箔片材代替第二金属箔片材12。

[0172] 图3C所示的印刷线路板3包括导体线路60、绝缘层30(第一绝缘层31)、导体层50和另一个绝缘层30(第二绝缘层32),它们依次彼此层叠。除了印刷线路板3包括导体线路60代替金属箔片材10以外,印刷线路板3具有与图2C所示的覆金属层压体2相同的构造。印刷线

路板3可以例如通过以下方式制作:通过将图2C所示的覆金属层压体2的金属箔片材10的多余部分移除(例如,蚀刻)来形成导体线路60。

[0173] 图3D所示的印刷线路板3包括导体线路60、绝缘层30(第一绝缘层31)、导体层50(第一导体层51)、绝缘层30(第二绝缘层32)和另一个导体层50(第二导体层52),它们依次彼此层叠。除了印刷线路板3包括导体线路60代替第一金属箔片材11并且包括导体层50(第二导体层52)代替第二金属箔片材12以外,印刷线路板3具有与图2D所示的覆金属层压体2相同的构造。印刷线路板2可以通过以下方式制作:通过例如将图2D所示的覆金属层压体2的第一金属箔片材11的多余部分移除(例如,蚀刻)来形成导体线路60,并且通过应用第二导体层52的金属箔片材代替第二金属箔片材12。

[0174] 图3C和3D所示的印刷线路板3各自包括两个绝缘层30。然而,这仅是一个示例,并且不应被解释为限制性的。备选地,例如,印刷线路板3可以包括三个以上绝缘层30。

[0175] 实施例

[0176] 接下来,将提供本实施方案的更具体的实例。注意,以下描述的实例仅是本实施方案的实施例,并且不应被解释为限制性的。

[0177] 1. 组合物的制备

[0178] 通过将表1和2的“组成”栏中所示的各组分混合来制备组合物。以下是表1和2的“组成”栏中所示的各组分的细节:

[0179] ●共聚物1:乙烯-丙烯-二烯共聚物,其门尼粘度(ML(1+4) 100°C)为15,乙烯含量为72%,并且二烯含量为3.6%;产品编号X-3012P,由Mitsui Chemicals, Inc.生产;

[0180] ●共聚物2:乙烯-丙烯-二烯共聚物,其门尼粘度(ML(1+4) 100°C)为20,乙烯含量为77%,并且二烯含量为10.4%;产品编号K-9720,由Mitsui Chemicals, Inc.生产;

[0181] ●Modified PPE1:末端改性的聚苯醚化合物;产品编号OPE-2St 1200,由Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.生产;

[0182] ●Modified PPE2:末端改性的聚苯醚化合物;产品编号OPE-2St 2400,由Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.生产;

[0183] ●具有聚合性不饱和基团的有机化合物1:异氰尿酸三烯丙酯;产品编号TAIC,由Mitsubishi Chemical Corporation生产;

[0184] ●具有聚合性不饱和基团的有机化合物2:三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯;产品编号DCP,由Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.生产;

[0185] ●弹性体1:苯乙烯-氢化二烯共聚物;产品名SEPTON™ V9827,由Kuraray Co., Ltd.生产;

[0186] ●弹性体2:苯乙烯-氢化二烯共聚物;产品名Tuftec™ N504,由Asahi Kasei Corporation生产;

[0187] ●弹性体3:苯乙烯-非氢化二烯共聚物;产品名HYBRAR™ 5125,由Kuraray Co., Ltd.生产;

[0188] ●阻燃剂:含磷阻燃剂;产品编号PQ-60,由DKS Co., Ltd.生产;

[0189] ●无机填充剂:用乙烯基硅烷表面处理过的球形二氧化硅;产品编号0.5μm SV-CT1(含25%甲苯的浆料),由Admatechs生产;

[0190] ●纤维状填充剂1:QCP(0.2dTex×0.2mm);产品编号QCP,由UBE EXSYMO Co., Ltd.

生产;含有烯烃作为有机聚合物的纤维状填充剂;其纤维直径 L_c 为 $5\mu\text{m}$ 并且纤维长度 L_1 为 0.2mm ;纤维长度 L_1 /纤维直径 L_c 的比率为40;

[0191] ●纤维状填充剂2:产品编号QCE,由UBE EXSYM0 Co.,Ltd.生产;含有烯烃作为有机聚合物的纤维状填充剂;其纤维直径 L_c 为 $5\mu\text{m}$ 并且纤维长度 L_1 为 0.2mm ;纤维长度 L_1 /纤维直径 L_c 的比率为40;

[0192] ●纤维状填充剂3:PF E301;产品编号PF E301,由Nitto Boseki Co.,Ltd.生产;含有玻璃作为无机材料的纤维状填充剂;其纤维直径 L_c 为 $10\mu\text{m}$ 并且纤维长度 L_1 为 0.3mm ;纤维长度 L_1 /纤维直径 L_c 的比率为30;

[0193] ●有机自由基化合物:2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基;以及

[0194] ●过氧化物:二叔戊基过氧化物。

[0195] 2. 评价

[0196] 对组合物进行以下评价测试。结果在表1中概述。

[0197] (1) 清漆粘度

[0198] 通过将作为溶剂的甲苯加入到组合物中来制备固形分浓度为45质量%的树脂清漆。用B型旋转粘度计在包括30rpm的转数的条件下测量此树脂清漆在 30°C 的粘度。

[0199] (2) 最低熔体粘度

[0200] 通过与上述“(1) 树脂清漆”部分中相同的方法来制备固形分浓度为45质量%的树脂清漆。通过使用逗号型涂布机(comma coater)和与其相连的干燥器,将此树脂清漆涂布到厚度为 $38\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,然后在 120°C 加热3分钟,由此在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上形成厚度为 $100\mu\text{m}$ 的树脂片。

[0201] 通过恒温法,使用高性能流动测试仪(型号CFT-500D,由Shimadzu Corporation制造),在包括 170°C 的温度和 20kgf ($=196\text{N}$)的负载的条件下测量此树脂片的最低熔体粘度。

[0202] (3) 抗撕强度

[0203] 通过与上述“(1) 树脂清漆”部分中相同的方法来制备固形分浓度为45质量%的树脂清漆。通过使用逗号型涂布机(comma coater)和与其相连的干燥器,将此树脂清漆涂布到厚度为 $38\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,然后在 120°C 加热3分钟,由此在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上形成厚度为 $100\mu\text{m}$ 的树脂片。

[0204] 通过由JIS K7128-3定义的角撕裂法来测量此树脂片的抗撕强度。

[0205] (2) 介电性质(相对介电常数和介电损耗角正切)

[0206] 通过与上述“(1) 树脂清漆”部分中相同的方法来制备固形分浓度为45质量%的树脂清漆。通过使用逗号型涂布机(comma coater)和与其相连的干燥器,将此树脂清漆涂布到厚度为 $38\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,然后在 120°C 加热3分钟,由此在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上形成厚度为 $100\mu\text{m}$ 的树脂片。

[0207] 将两个各自厚度为 $18\mu\text{m}$ 的铜箔片材布置为使得其光泽表面面向彼此,并且将树脂片插入到两个铜箔片材之间。通过将它们在包括 200°C 和 2MPa 的条件下热压2小时来形成样品。对此样品进行蚀刻过程以从两侧移除两个铜箔片材,由此得到由树脂片的固化产物制成的测试件。基于IPC TM-6502.5.5.5以 10GHz 的测试频率测量此测试件的相对介电常数和介电损耗角正切。

[0208] (5) 介电损耗角正切的热稳定性

[0209] 将如在“(4) 介电性质”部分中所述形成的样品在温度为150℃的气氛中放置200小时,然后冷却至室温。然后,测量此样品的介电损耗角正切。计算以此方式得到的测量值 Df_1 与在上述“(4) 介电性质”部分中得到的介电损耗角正切的测量值 Df_0 之间的差 $\Delta Df (=Df_1 - Df_0)$ 。

[0210] (6) 线性膨胀系数

[0211] 通过与上述“(1) 树脂清漆”部分中相同的方法来制备固形分浓度为45质量%的树脂清漆。通过使用逗号型涂布机 (comma coater) 和与其相连的干燥器,将此树脂清漆涂布到厚度为38 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上,然后在120℃加热3分钟,由此在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上形成厚度为100 μm 的树脂片。

[0212] 通过将树脂片在200℃在真空下加热120分钟得到的固化产物并且切割该固化产物,形成在平面图中的尺寸为5mm $\times$ 20mm的评价用样品。使用热机械分析仪 (“TMA/SS6100”, 由SII Nanotechnology Inc.制造),在包括15mm的夹具长度、10g的负载和以10℃/min的升温速率直到温度达到350℃的条件下,测量此样品的线性膨胀系数和玻璃化转变温度。注意,热膨胀系数 (α_1) 是在低于固化产物的玻璃化转变温度下的线性膨胀系数的值,并且热膨胀系数 (在30至250℃中的平均值) 是基于在30℃至250℃范围内的测量结果计算的热膨胀系数的平均值。如果热膨胀系数 (α_1) 等于或小于40ppm/℃,则可以做出以下评价:减少了线性膨胀系数的增大。如果热膨胀系数 (在30至250℃中的平均值) 等于或小于50ppm/℃,则可以做出以下评价:减少了线性膨胀系数的增大。

[0213]

[表 1]

实施例											比较例
1											2
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250
6											6
0.8											0.8
5.4											5.4
7.3											7.3
11.200											11.200
0.26											0.26
2.77											2.77
0.0012											0.0012
0.0014											0.0014
30											30
53											53
239											239
24											24
36											36
10											10
30											30
50											50
250											250

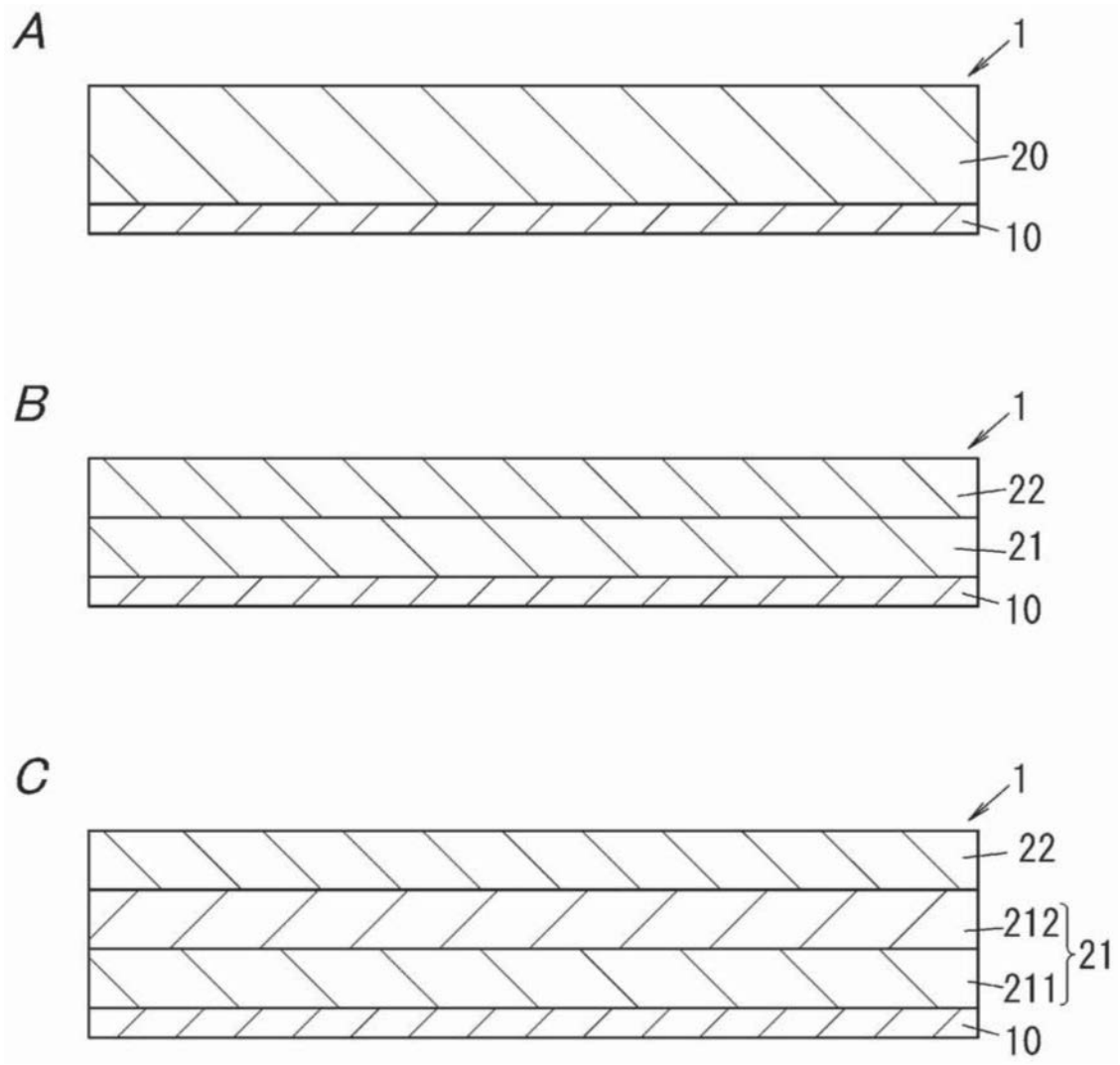


图1

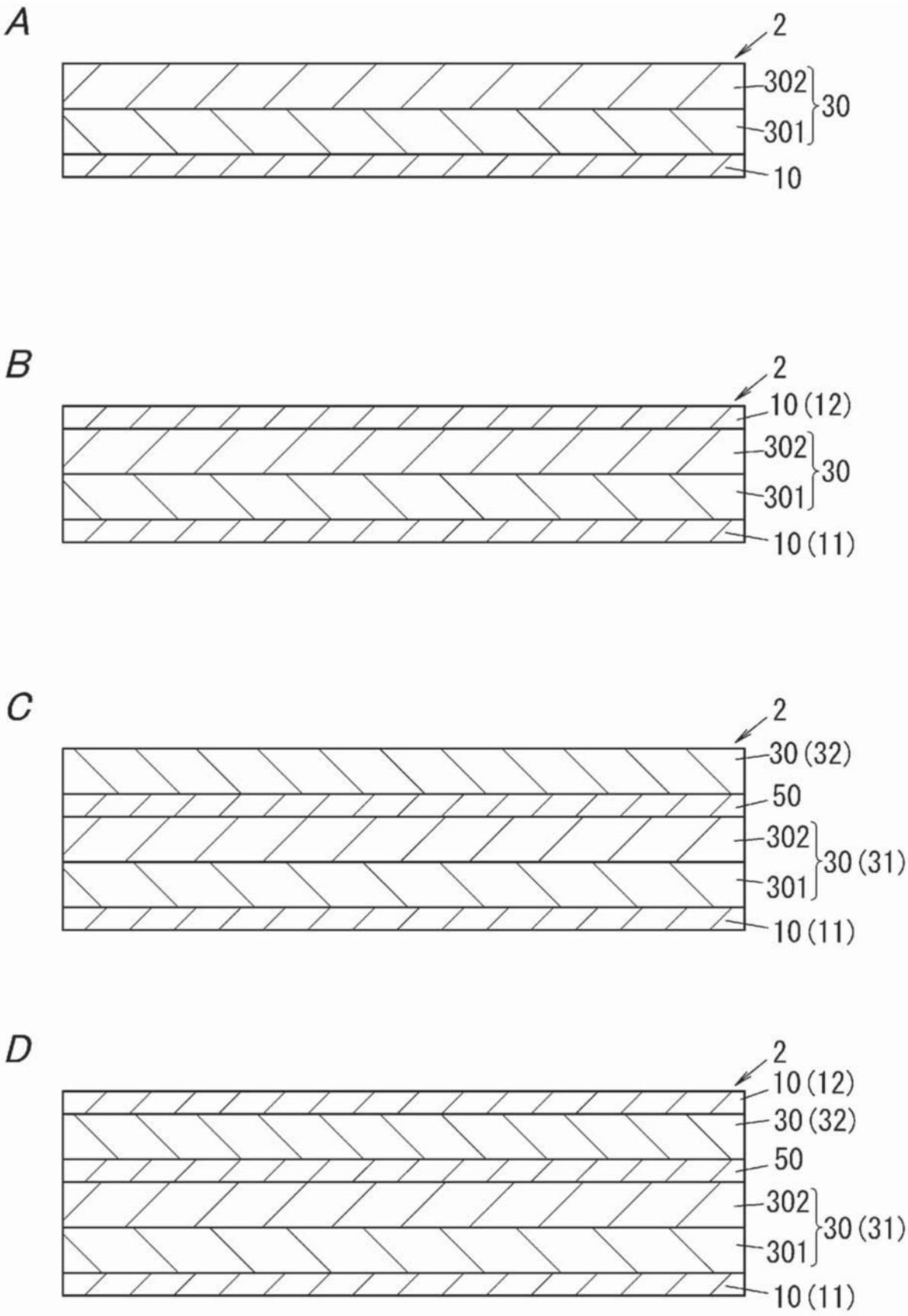


图2

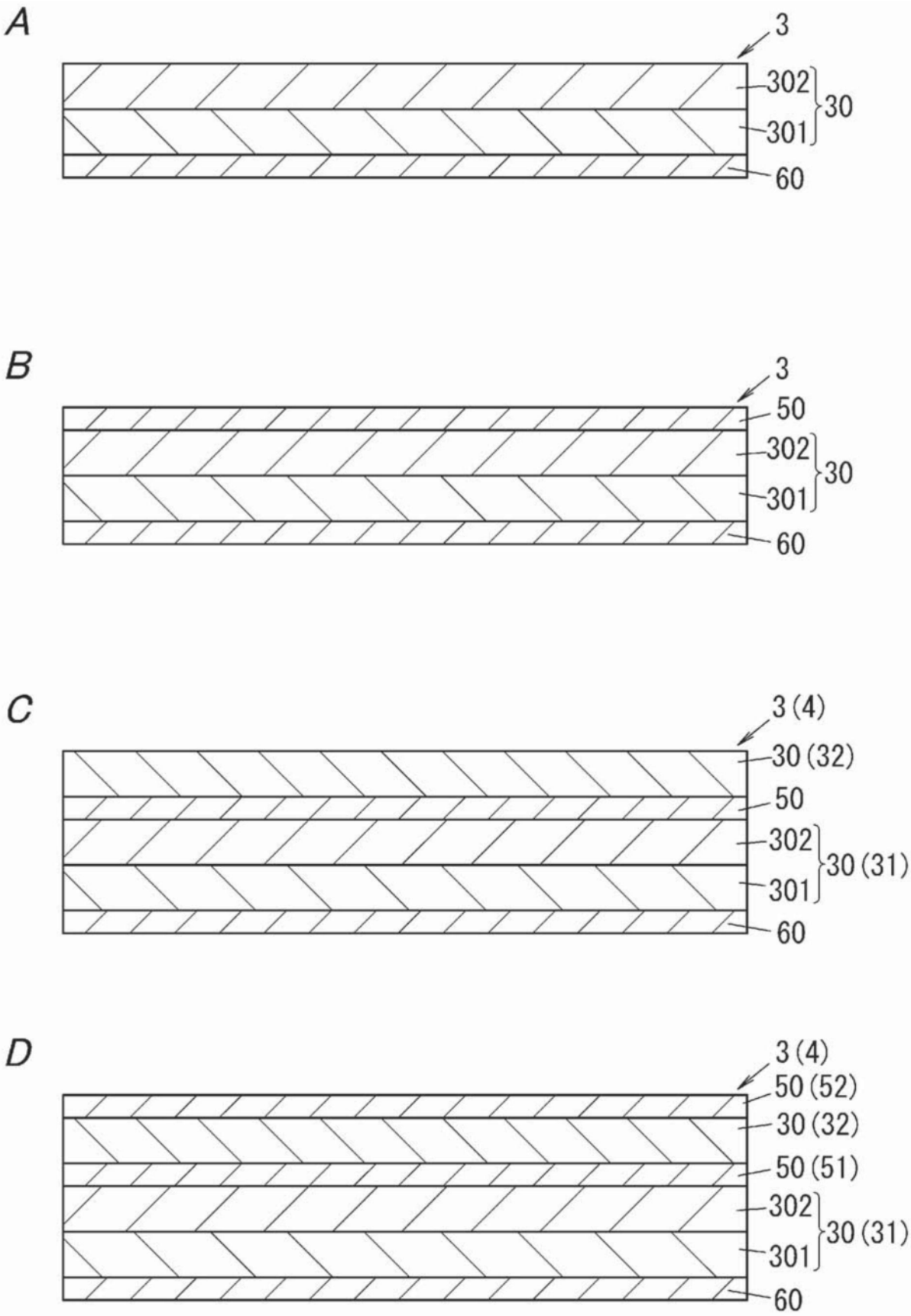


图3