



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115667393 A

(43) 申请公布日 2023.01.31

(21) 申请号 202180035790.5

(22) 申请日 2021.09.09

(30) 优先权数据

2020-153333 2020.09.11 JP

2021-096917 2021.06.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.11.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/033212 2021.09.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/054885 JA 2022.03.17

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 荒井亨 八木梓 大贯俊

山本翔太

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

专利代理师 焦成美

(51) Int.Cl.

C08L 25/08 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08F 212/34 (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

B32B 15/082 (2006.01)

H01B 5/14 (2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

组合物及其固化体

(57) 摘要

组合物,其特征在于,包含含有烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的树脂成分、和进行了表面处理的二氧化硅,所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足下述(1)~(4)的条件中的全部:(1)共聚物的数均分子量为500以上10万以下;(2)芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上70质量%以下;(3)芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个;(4)烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元、上述芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%;上述树脂成分与上述二氧化硅的体积比在98~15:2~85的范围内,由谐振器法

求出的、上述组合物的固化体的介电损耗角正切在测定频率10GHz时的值及/或测定频率范围25GHz~40GHz时的值为 1.2×10^{-3} 以下,上述组合物的固化体于250℃时的储能弹性模量在10MPa以上10GPa以下的范围内。

1. 组合物,其特征在于,包含含有烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的树脂成分、和进行了表面处理的二氧化硅,所述烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足下述(1)~(4)的条件中的全部:

(1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下;

(2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上70质量%以下;

(3) 芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个;

(4) 烯炔为选自碳原子数2以上20以下的烯炔中的一种或多种,烯炔单体单元、所述芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%,

所述树脂成分与所述二氧化硅的体积比在98~15:2~85的范围内,

由谐振器法求出的、所述组合物的固化体的介电损耗角正切在测定频率10GHz时的值及/或测定频率范围25GHz~40GHz时的值为 1.2×10^{-3} 以下,

所述组合物的固化体于250°C时的储能弹性模量在10MPa以上10GPa以下的范围内。

2. 如权利要求1所述的组合物,其中,所述二氧化硅满足下述(a)~(b)的条件中的至少一者,

(a) 以30°C/min的条件从25°C升温至1000°C时,于500°C~1000°C脱离的水分子数为0.01mmol/g以下;

(b) 比表面积为1~30m²/g。

3. 如权利要求2所述的组合物,其特征在于,在将由漫反射FT-IR法测得的二氧化硅的波数3735cm⁻¹~3755cm⁻¹的峰强度设为A、波数3660cm⁻¹~3680cm⁻¹的峰强度设为B时,B/A为3.0以下。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的组合物,其中,所述二氧化硅所受到的表面处理包括将原料二氧化硅于500~1100°C的温度加热处理规定时间,所述规定时间是使加热温度(°C)×加热时间(h)为1000~26400(°C·h)的时间。

5. 如权利要求1~4中任一项所述的组合物,其还包含选自由芳香族乙烯基化合物单体、芳香族多烯单体、及极性单体组成的组中的一种以上的单体。

6. 如权利要求5所述的组合物,其包含相对于所述共聚物100质量份而言为300质量份以下的所述单体。

7. 如权利要求1~6中任一项所述的组合物,其还包含固化剂。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的组合物,其中,二氧化硅为球状二氧化硅粉末。

9. 如权利要求1~8中任一项所述的组合物,其为固化性。

10. 成型体,其是由权利要求1~9中任一项所述的组合物得到的。

11. 如权利要求10所述的成型体,其为片。

12. 固化体,其是将权利要求10或11所述的成型体固化而得到的。

13. 如权利要求10或11所述的成型体,其为电绝缘材料。

14. 层叠体,其包含:含有权利要求1~9中任一项所述的组合物的层;和金属箔。

15. 固化体,其是将权利要求14所述的层叠体固化而成的。

16. 单层CCL、多层CCL、单层FCCL、或多层FCCL基板,其包含权利要求12或15所述的固化体。

17. 热塑性组合物,其包含含有烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的树脂成分、和进行了表面处理的二氧化硅,所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足下述(1)~(4)的条件中的全部:

(1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下;

(2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上70质量%以下;

(3) 芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个;

(4) 烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元、所述芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

18. 成型体,其是将权利要求17所述的热塑性组合物进行成型而得到的。

19. 如权利要求18所述的成型体,其为颗粒形状。

组合物及其固化体

技术领域

[0001] 本发明涉及组合物及其固化体。

背景技术

[0002] 由于通信频率向千兆赫频带及千兆赫频带以上的高频带发展,对具有低介电特性的绝缘材料的需求增高。就聚乙烯等聚烯烃、聚苯乙烯等芳香族乙烯基化合物聚合物而言,由于分子结构中不具有极性基团,因此作为显示出优异的低介电常数、低介电损耗角正切的材料而为人所知。但是,这些聚合物的耐热性取决于晶体熔点、或玻璃化转变温度,因此在作为电绝缘体的耐热性方面存在课题,此外,由于为热塑性树脂,因此在制膜工艺方面存在课题(专利文献1)。

[0003] 全氟乙烯等氟系树脂具有优异的低介电常数、低介电损耗以及耐热性优异的特征,但难以进行成型加工、膜成型,器件适性低。另外,在布线与铜箔的粘接力方面也存在课题。另一方面,使用了环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂等后固化树脂的基板、绝缘材料因其耐热性、易操作性而被广泛使用,但介电常数、介电损耗较高,作为高频用的绝缘材料,期望得到改善(专利文献2)。

[0004] 提出了由包含烯烃系聚合物链段及苯乙烯系聚合物链段的接枝或嵌段共聚物形成的电绝缘材料(专利文献3)。该材料着眼于烯烃、苯乙烯系的烃系聚合物的本质上的低介电常数、低介电损耗性。其制造方法是使市售的聚乙烯、聚丙烯与苯乙烯单体、二乙烯基苯单体在自由基聚合引发剂的存在下进行常规的接枝聚合,这样的方法存在接枝效率(交联密度)无法提高、聚合物的均匀性不充分这样的课题。此外,得到的聚合物含有凝胶,存在加工性、填充性差这样的课题。该材料为热塑性树脂,耐热性不充分,需要加入4-甲基-1-戊烯系等耐热性树脂。因此,该材料难以应用于在涂布或填充于规定场所后进行固化的成型方法中。

[0005] 专利文献4中记载了由交联结构体形成的绝缘层,所述交联结构体包含具有多个芳香族乙烯基的烃化合物作为交联成分。实施例中具体记载的该交联成分的固化体呈刚性,认为难以填充大量的填充剂。

[0006] 专利文献5、6、7示出包含特定的组成、配合的乙烯-烯烃(芳香族乙烯基化合物)-多烯共聚物及非极性乙烯基化合物的固化体,所述乙烯-烯烃(芳香族乙烯基化合物)-多烯共聚物由特定的聚合催化剂得到,另外,还记载了与一般的二氧化硅等填料形成的组合物。

[0007] 另外,已知在将树脂片成型时添加填充剂(填料),也进行了使用专利文献8、9中记载这样的球状二氧化硅作为这样的填充剂的操作。但是,关于树脂的种类与填充剂的种类的组合会带来何种效果,未充分进行研究。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特公昭52-031272号公报

[0011] 专利文献2:日本特开平6-192392号公报

- [0012] 专利文献3:日本特开平11-060645号公报
[0013] 专利文献4:日本特开2004-087639号公报
[0014] 专利文献5:日本特开2010-280771号公报
[0015] 专利文献6:日本特开2009-161743号公报
[0016] 专利文献7:日本特开2010-280860号公报
[0017] 专利文献8:日本特开2003-165718号公报
[0018] 专利文献9:日本特表2013-528558号公报

发明内容

[0019] 发明所要解决的课题

[0020] 就上述的现有技术而言,即使为容易成型加工的热塑性的组合物,也无法获得具有高频信号传输用绝缘材料所要求的优异的低介电特性的固化体。特别是在实施与高温暴露相伴的焊料回流工序的电子基板用途的情况下,具有适应性的材料有限,因此期望提供这种材料。本发明提供固化体具有优异的低介电特性的组合物。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 即,本发明中,能够提供以下的方式。

[0023] 方式1.

[0024] 组合物,其特征在于,包含含有烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的树脂成分、和进行了表面处理的二氧化硅,所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足下述(1)~(4)的条件中的全部:

[0025] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0026] (2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上70质量%以下。

[0027] (3) 芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个。

[0028] (4) 烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元、上述芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0029] 上述树脂成分与上述二氧化硅的体积比在98~15:2~85的范围内,

[0030] 由谐振器法求出的、上述组合物的固化体的介电损耗角正切在测定频率10GHz时的值及/或测定频率范围25GHz~40GHz时的值为 1.2×10^{-3} 以下,

[0031] 上述组合物的固化体于250℃时的储能弹性模量在10MPa以上10GPa以下的范围内。

[0032] 方式2.

[0033] 如方式1所述的组合物,其中,上述二氧化硅满足下述(a)~(b)的条件中的至少一者。

[0034] (a) 以30℃/min的条件从25℃升温至1000℃时,于500℃~1000℃脱离的水分子数为0.01mmol/g以下。

[0035] (b) 比表面积为1~30m²/g。

[0036] 方式3.

[0037] 如方式2所述的组合物,其特征在于,在将由漫反射FT-IR法测得的二氧化硅的波数 3735cm^{-1} ~ 3755cm^{-1} 的峰强度设为A、波数 3660cm^{-1} ~ 3680cm^{-1} 的峰强度设为B时,B/A为3.0以下。

[0038] 方式4.

[0039] 如方式1~3中任一项所述的组合物,其中,上述二氧化硅所受到的表面处理包括将原料二氧化硅于 $500\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的温度加热处理规定时间,所述规定时间是使加热温度($^{\circ}\text{C}$) \times 加热时间(h)为 $1000\sim 26400$ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}$)的时间。

[0040] 方式5.

[0041] 如方式1~4中任一项所述的组合物,其还包含选自由芳香族乙烯基化合物单体、芳香族多烯单体、及极性单体组成的组中的一种以上的单体。

[0042] 方式6.

[0043] 如方式5所述的组合物,其包含相对于上述共聚物100质量份而言为300质量份以下的上述单体。

[0044] 方式7.

[0045] 如方式1~6中任一项所述的组合物,其还包含固化剂。

[0046] 方式8.

[0047] 如方式1~7中任一项所述的组合物,其中,二氧化硅为球状二氧化硅粉末。

[0048] 方式9.

[0049] 如权利要求1~8中任一项所述的组合物,其为固化性。

[0050] 方式10.

[0051] 成型体,其是由方式1~9中任一项所述的组合物得到的。

[0052] 方式11.

[0053] 如方式10所述的成型体,其为片。

[0054] 方式12.

[0055] 固化体,其是将方式10或11所述的成型体固化而得到的。

[0056] 方式13.

[0057] 如方式10或11所述的成型体,其为电绝缘材料。

[0058] 方式14.

[0059] 层叠体,其包含:含有方式1~9中任一项所述的组合物的层;和金属箔。

[0060] 方式15.

[0061] 固化体,其是将方式14所述的层叠体固化而成的。

[0062] 方式16.

[0063] 单层CCL、多层CCL、单层FCCL、或多层FCCL基板,其包含方式12或15所述的固化体。

[0064] 方式17.

[0065] 热塑性组合物,其包含含有烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的树脂成分、和进行了表面处理的二氧化硅,所述烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足下述(1)~(4)的条件中的全部:

[0066] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下。

[0067] (2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上70质量%以下。

[0068] (3) 芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个。

[0069] (4) 烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种,烯烃单体单元、上述芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0070] 方式18.

[0071] 成型体,其是将方式17所述的热塑性组合物成型而得到的。

[0072] 方式19.

[0073] 如方式18所述的成型体,其为颗粒形状。

[0074] 发明的效果

[0075] 本发明提供固化体具有优异的低介电特性的组合物。

具体实施方式

[0076] 以下,进一步详细地说明。本说明书中,有时将烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物简记为共聚物。只要没有特别说明,本说明书中的数值范围包括其上限值及下限值。本说明书中,片也包括膜的概念。另外,本说明书中,记载为膜时也表示与片相同的含义。本说明书中,(甲基)丙烯酸酯是指包括丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的概念。

[0077] <组合物>

[0078] 本说明书中,有时将组合物(固化性组合物)记载为树脂组合物或固化性树脂组合物。本发明的组合物包含含有烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的“树脂成分”,所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物具有后述的一定范围的组成、分子量范围。另外,本组合物还包含规定量的“进行了表面处理的二氧化硅”。此外,本组合物可以还包含后述的“单体”、“固化剂”。

[0079] <树脂成分>

[0080] 本说明书中的组合物所含的“树脂成分”包含具有后述的一定范围的组成、分子量范围的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。该树脂成分可以还包含一种以上的其他树脂化合物,或者可以仅由该共聚物构成。

[0081] <烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

[0082] 本烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物满足以下的(1)~(4)的条件中的全部。

[0083] (1) 共聚物的数均分子量为500以上10万以下,优选为5000以上10万以下,更优选为2万以上10万以下,进一步优选为3万以上10万以下。

[0084] (2) 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上70质量%以下。

[0085] (3) 芳香族多烯为选自在分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯中的一种以上,并且来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个,优选为1.5个以上且小于7个,更优选为2个以上且

小于5个。

[0086] (4) 烯烃为选自碳原子数2以上20以下的烯烃中的一种或多种, 烯烃单体单元、上述芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。

[0087] 本烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物(以下,有时简记为“共聚物”)通过将烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯的各单体进行共聚而得到。

[0088] 所谓烯烃单体,为选自碳原子数2以上20以下的 α 烯烃以及碳原子数5以上20以下的环状烯烃中的一种以上,是指实质上不包含氧、氮、卤素而由碳和氢构成的化合物。作为碳原子数2以上20以下的 α 烯烃,例如可示例乙烯、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。作为碳原子数5以上20以下的环状烯烃,可示例降冰片烯、环戊烯。作为烯烃,优选乙烯、与乙烯以外的 α 烯烃、环状烯烃的组合、或者单独的乙烯。在单独的乙烯、或者所含的乙烯以外的 α 烯烃/乙烯的质量比为1/7以下、更优选1/10以下的情况下,能够提高得到的固化体与铜箔、铜布线的剥离强度,是优选的。进一步优选地,共聚物中包含的乙烯以外的 α 烯烃单体单元的含量为6质量%以下,最优选为4质量%以下,或者烯烃为单独的乙烯。该情况下,能够进一步提高与铜箔、铜布线的剥离强度,是更优选的。另外,优选的、乙烯与乙烯以外的 α 烯烃的组合中,可以通过 α 烯烃的种类、含量来将最终得到的固化体的乙烯- α 烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯链的玻璃化转变温度在大致-60°C~-10°C的范围内自由地调整。

[0089] 芳香族乙烯基化合物单体为碳原子数8以上20以下的芳香族乙烯基化合物,例如可示例苯乙烯、对甲基苯乙烯、对异丁基苯乙烯、各种乙烯基萘、各种乙烯基蒽。

[0090] 作为芳香族多烯单体,是在其分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基(优选乙烯基)的碳原子数5以上20以下的多烯,优选为碳原子数8以上20以下的多烯。作为芳香族多烯单体,优选为在分子内具有多个乙烯基的碳原子数8以上20以下的多烯,进一步优选为邻位、间位、对位的各种二乙烯基苯或它们的混合物、二乙烯基萘、二乙烯基蒽、对2-丙烯基苯乙烯、对3-丁烯基苯乙烯等具有芳香族乙烯基结构且实质上不含氧、氮、卤素而由碳和氢构成的化合物。另外,也可以使用日本特开2004-087639号公报中记载的二官能性芳香族乙烯基化合物、例如1,2-双(乙烯基苯基)乙烷(简称:BVPE)。其中,优选使用邻位、间位、对位的各种二乙烯基苯、或它们的混合物,最优选使用间二乙烯基苯及对二乙烯基苯的混合物。本说明书中,将这些二乙烯基苯记载为二乙烯基苯类。使用二乙烯基苯类作为芳香族多烯的情况下,进行固化处理时固化效率高,容易固化,因此优选。

[0091] 作为以上的烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯各单体,也可包含其他含有极性基团例如氧原子、氮原子等的烯烃、含有氧原子、氮原子等的芳香族乙烯基化合物、或者含有氧原子、氮原子等的芳香族多烯,这些含有极性基团的单体的总质量优选为该组合物的总质量的10质量%以下,更优选为3质量%以下,最优选不包含含有极性基团的单体。通过使该单体为10质量%以下,能够提高将该组合物固化而得到的固化体的低介电特性(低介电常数/低介电损耗)。

[0092] 该共聚物的数均分子量为500以上10万以下,优选为5000以上10万以下,更优选为2万以上10万以下,进一步优选为3万以上10万以下。通过为这样的范围,从而可获得即使以未固化的状态添加后述的添加树脂也不易发粘、能够提高热塑性的效果,此外,能够容易地对最终得到的固化体赋予高的断点强度、高的断点伸长率等良好的物性。若数均分子量小

于500,则未固化阶段的组合物的力学物性低,另外粘合性高,因此存在该组合物难以作为热塑性树脂进行成型加工的情况。若数均分子量高于10万,则存在成型加工性下降的情况。该共聚物中包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为0质量%以上70质量%以下,优选为0质量%以上且小于70质量%,更优选为10质量%以上60质量%以下,进一步优选为10质量%以上55质量%以下。芳香族乙烯基化合物单体单元的含量大于70质量%的情况下,最终得到的组合物的固化体的玻璃化转变温度处于室温附近,存在低温时的韧性、伸长率下降的情况。若芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为10质量%以上,则该共聚物的芳香族性提高,与阻燃剂、填料的亲和性变得良好,能够在阻燃剂不渗出的情况下将填料填充。另外,若芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为10质量%以上,则可得到与铜箔、铜布线的剥离强度高的组合物的固化体。

[0093] 该共聚物中,来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量以数均分子量计为1.5个以上且小于20个,优选为1.5个以上且小于7个,更优选为2个以上且小于5个。以下,有时也将乙烯基及/或亚乙烯基的含量总称为“乙烯基含量”。乙烯基含量小于1.5个时,交联效率低,难以得到充分的交联密度的固化体。若乙烯基含量增加,容易提高最终得到的固化体在常温下及高温下的力学物性。就该共聚物中的以数均分子量计的来自芳香族多烯单元(二乙烯基苯单元)的乙烯基含量而言,可以通过将利用本领域技术人员已知的GPC(凝胶渗透色谱)法求出的按标准聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)、与利用¹H-NMR测定得到的来自芳香族多烯单元的乙烯基含量、亚乙烯基含量进行比较而得到。作为例子,在通过由¹H-NMR测定得到的各峰面积的强度比较,共聚物中的来自芳香族多烯单元(二乙烯基苯单元)的乙烯基含量为0.095质量%、基于GPC测定的按标准聚苯乙烯换算的数均分子量为68000的情况下,该数均分子量中的来自芳香族多烯单元的乙烯基的分子量为它们的乘积即64.8,将其除以乙烯基的式量27,成为2.4。即,该共聚物中的以数均分子量计的来自芳香族多烯单元的乙烯基含量为2.4个。共聚物的由¹H-NMR测定得到的峰的归属根据文献是已知的。另外,根据由¹H-NMR测定得到的峰面积的比较而求出共聚物的组成的方法也是已知的。也可以辅助地使用由已知的定量模式测得的¹³C-NMR波谱的峰面积、其比率。另外,本说明书中,根据来自二乙烯基苯单元的乙烯基的峰强度(基于¹H-NMR测定)求出共聚物中的二乙烯基苯单元的含量。即,根据来自二乙烯基苯单元的乙烯基含量,假设1个该乙烯基来自共聚物中的1个二乙烯基苯单元,求出二乙烯基苯单元的含量。

[0094] 该共聚物中,优选的烯烃单体单元含量为30质量%以上,尤其优选为45质量%以上。上述烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。若烯烃单体单元含量为30质量%以上,则最终得到的固化体的韧性(伸长率)提高,不会发生固化途中的断裂、固化体的耐冲击性的下降、固化体的热循环试验中的断裂。该共聚物中,优选的烯烃单体单元含量为90质量%以下。

[0095] 该共聚物中,作为不包含芳香族乙烯基化合物单体单元的、烯烃-芳香族多烯共聚物,具体而言,乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-丙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-丁烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-己烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-辛烯-二乙烯基苯共聚物可作为合适的共聚物而示例。

[0096] 该共聚物中,作为包含芳香族乙烯基化合物单体单元的、烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,可示例乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-丙烯-苯乙烯-二乙

烯基苯共聚物、乙烯-1-己烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯-1-辛烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物。本发明中使用的上述共聚物可利用例如国际公开第00/37517号、日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报记载的制造方法而制造。

[0097] <树脂成分所包含的共聚物以外的树脂>

[0098] 本组合物中的树脂成分中可以还包含上述共聚物以外的树脂化合物(以下,也称为“添加树脂”)。作为添加树脂,只要不损害本组合物所带来的效果,则可以使用任意的树脂,优选可以使用选自烃系弹性体、聚苯醚、芳香族多烯系树脂中的一种以上。其中,进一步优选为聚苯醚或烃系弹性体。烃系弹性体中,优选共轭二烯系聚合物。共轭二烯系聚合物中,优选1,2-聚丁二烯。通过使用选自烃系弹性体、聚苯醚、芳香族多烯系树脂中的一种以上,从而具有下述效果:即使减少单体的使用量、例如不使用单体,也可得到本发明的合适固化体。相对于共聚物100质量份而言,添加树脂的量可优选合计为1~500质量份,进一步优选合计为1~300质量份。

[0099] <烃系弹性体>

[0100] 相对于共聚物100质量份而言,烃系弹性体的量优选为1~500质量份,更优选为1~200质量份。本发明的组合物中可优选使用的烃系弹性体的数均分子量可以为2万以上,优选为3万以上。作为烃系弹性体的例子,可举出选自乙烯系或丙烯系的弹性体、共轭二烯系聚合物、芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段共聚物或无规共聚物、及它们的氢化物(加氢物)中的一种或多种弹性体。作为乙烯系弹性体,可举出乙烯-辛烯共聚物、乙烯-1-己烯共聚物等乙烯- α 烯烃共聚物、EPR、EPDM。作为丙烯系弹性体,可举出无规聚丙烯、低立体规则性的聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯- α 烯烃共聚物。

[0101] <共轭二烯系聚合物>

[0102] 作为共轭二烯系聚合物,可举出聚丁二烯、1,2-聚丁二烯。作为芳香族乙烯基化合物-共轭二烯系的嵌段共聚物或无规共聚物、及它们的氢化物(加氢物),可示例SBS、SIS、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBs等。可优选使用的1,2-聚丁二烯例如除了可作为JSR株式会社的制品获得以外,还可以从日本曹达株式会社以液态聚丁二烯:制品名B-1000、2000、3000的制品名获得。另外,作为可优选使用的包含1,2-聚丁二烯结构的共聚物,可示例TOTAL CRAY VALLEY株式会社的“Ricon100”。在选自这些烃系弹性体中的一种或多种树脂尤其于室温(25℃)为液态(约300000mPa·s以下)的情况下,从本发明的组合物的未固化状态下的操作性、成型加工性(作为热塑性树脂的操作性)的观点考虑,其使用量相对于共聚物100质量份而言优选为1~30质量份的范围,尤其优选为1~20质量份的范围。

[0103] <聚苯醚>

[0104] 作为聚苯醚,可以使用市售的已知的聚苯醚。聚苯醚的数均分子量为任意值,考虑到组合物的成型加工性时,数均分子量优选为1万以下,最优选为5000以下。另外,数均分子量可优选为500以上。另外,在以本发明的组合物的固化为目的而添加聚苯醚的情况下,优选分子末端被官能团改性,及/或优选在一分子内具有多个官能团。作为官能团,可举出烯丙基、乙烯基、环氧基等。作为官能团,优选自由基聚合性的官能团。作为自由基聚合性的官能团,优选乙烯基。作为乙烯基,优选为选自烯丙基、(甲基)丙烯酰基、及芳香族乙烯基中的一种以上,更优选为(甲基)丙烯酰基或芳香族乙烯基,最优选为芳香族乙烯基。即,本发明的组合物中,分子链的两末端被自由基聚合性的官能团改性的二官能性聚苯醚是尤其优选

的。作为这样的聚苯醚，可举出SABIC公司的Noryl (商标) SA9000 (在两末端具有甲基丙烯酸酯基的改性聚苯醚，数均分子量为2200)、三菱气体化学株式会社制二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St, 在两末端具有乙烯基苄基的改性聚苯醚，数均分子量为1200)等。这些之中，尤其可以优选使用三菱气体化学株式会社制二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)。相对于共聚物100质量份而言，本发明的组合物中使用的聚苯醚的量优选为1~500质量份，更优选为1~300质量份，进一步优选为1~200质量份。

[0105] 上述共聚物及其他聚合物的数均分子量的求法如下所述。就分子量而言，使用GPC(凝胶渗透色谱)，求出按标准聚苯乙烯换算的数均分子量(Mn)。按以下的条件进行测定。

[0106] (数均分子量为1000以上的情况)

[0107] 柱：将2根TSKgel MultiporeHXL-M ϕ 7.8 \times 300mm(东曹株式会社制)串联地连接而使用。

[0108] 柱温：40℃

[0109] 溶剂：THF

[0110] 送液流量：1.0ml/min.

[0111] 检测器：RI检测器

[0112] (数均分子量小于1000的情况)

[0113] 柱：将1根TSKgelG3000HXL ϕ 7.8 \times 300mm、1根TSKgelG2000HXL ϕ 7.8 \times 300mm、4根TSKgelG1000HXL ϕ 7.8 \times 300mm(东曹株式会社制)串联地连接而使用。

[0114] 柱温：40℃

[0115] 溶剂：THF

[0116] 送液流量：0.5ml/min.

[0117] 检测器：RI检测器

[0118] <芳香族多烯系树脂>

[0119] 芳香族多烯系树脂包含NIPPON STEEL Chemical&Material Co.Ltd.制二乙烯基苯系反应性多分枝共聚物。这样的二乙烯基苯系反应性多分支共聚物例如记载于文献“多官能芳香族乙烯基共聚物的合成和使用其的新型IPN型低介电损耗材料的开发”(川边正直, Journal of Japan Institute of Electronics Packaging, p125, Vol.12No.2 (2009))、美国专利第8404797号、国际公开第2018/181842号中。另外，作为芳香族多烯系树脂，也可举出以上所述的芳香族多烯单体作为主结构单元的芳香族多烯聚合物树脂。芳香族多烯系树脂的上述范围内的量的使用对于调节由组合物得到的固化物的力学物性是有效的，防止与其他部件的粘接性的下降、韧性的下降，故优选。超过该使用量的配合存在下述情况：呈现出脆性；或者使得与其他部件的粘接性下降。

[0120] <固化剂>

[0121] 作为本组合物可包含的固化剂，可使用以往芳香族多烯、芳香族乙烯基化合物的聚合或固化中可使用的已知固化剂。这样的固化剂可示例自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂，优选可使用自由基聚合引发剂。优选为有机过氧化物系(过氧化物)、偶氮系聚合引发剂等，可以根据用途、条件而自由选择。记载了有机过氧化物的目录

可以从日油株式会社主页下载,例如

[0122] <https://www.nof.co.jp/business/chemical/product01a.html>

[0123] <https://www.nof.co.jp/business/chemical/product01b.html>

[0124] <https://www.nof.co.jp/business/chemical/product01c.html>。

[0125] 另外,有机过氧化物也记载于富士胶片和光纯药株式会社、东京化成工业株式会社的目录等。本发明中使用的固化剂可以从这些公司获得。另外,也可以将已知的使用光、紫外线、放射线的光聚合引发剂作为固化剂使用。作为使用光聚合引发剂的固化剂,可举出光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂、或光阴离子聚合引发剂。这样的光聚合引发剂例如可以从东京化成工业株式会社获得。此外,也可以为基于放射线或电子束本身的固化。另外,也可以不含固化剂而通过所含的原料的热聚合来进行交联、固化。

[0126] 固化剂的使用量没有特别限制,通常,相对于组合物100质量份(优选不包括固化剂及溶剂)而言,优选为0.01~10质量份。使用过氧化物系(过氧化物)、偶氮系聚合引发剂等固化剂的情况下,考虑其半衰期,以适当的温度、时间进行固化处理。此时的条件根据固化剂而任选,通常,50℃至180℃左右的温度范围是合适的。

[0127] <单体>

[0128] 本发明的组合物可包含的单体的量为任意,优选相对于共聚物100质量份而言为300质量份以下。需要说明的是,本组合物可以实质上不包含单体。包含单体的情况下,优选为1质量份以上,更优选为5质量份以上。若单体为300质量份以下,则未固化的组合物不具有粘稠的性质,容易作为热塑性树脂进行成型加工。另外,若容易挥发的单体量的含量为一定值以下,则未固化阶段中气味不会成为问题。向组合物中添加溶剂而使制品形态为清漆状时,存在下述课题:使用时,单体随着溶剂的蒸发一同消失,单体的实质含量容易下降。另外,制品形态为未固化片的情况下,若包含一定量以下的单体,则保管时单体的含量不易发生变化。本发明的组合物中可优选使用的单体的分子量优选小于1000,更优选小于500。本发明的组合物中可优选使用的单体为芳香族乙烯基化合物单体、芳香族多烯单体、及/或极性单体。作为该单体,优选通过自由基聚合引发剂而能够聚合的单体,更优选为由芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯组成的组中的一种以上。另外,也可优选使用日本特开2003-212941号公报记载的BVPE(1,2-双(乙烯基苯基)乙烷)。

[0129] 关于单体的使用量,可示例如下。从提高固化体的高温时的力学强度(弹性模量)的观点考虑,相对于共聚物100质量份而言,芳香族乙烯基化合物优选为50质量份以上250质量份以下,更优选为80质量份以上200质量份以下。从提高固化体的高温时的力学强度(弹性模量)的观点考虑,相对于共聚物100质量份而言,芳香族多烯优选为1质量份以上30质量份以下。使用芳香族乙烯基化合物和芳香族多烯的情况下,就芳香族乙烯基化合物与芳香族多烯的质量比而言,在芳香族乙烯基化合物与芳香族多烯的合计100质量份中,优选为芳香族乙烯基化合物:芳香族多烯=70~99:1~30,更优选为85~95:5~15。

[0130] 出于赋予作为绝缘材料所需的与其他材料的粘接性、赋予或调整固化物的力学物性的目的,优选可使用较少量的极性单体。作为上述的极性单体,可举出各种马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类、马来酸酐、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、三烯丙基异氰脲酸酯、三(甲基)丙烯酸异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。本发明中可使用的马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类例如记载于国际公开第2016/114287号、日本特开2008-291227号公报中,

例如可以从大和化成工业株式会社、Designer molecules inc公司购入。从在有机溶剂中的溶解性、高频特性、与导体的高粘接性、预浸料坯的成型性等观点考虑,这些含有马来酰亚胺基的化合物也可以作为多氨基双马来酰亚胺化合物使用。多氨基双马来酰亚胺化合物例如通过下述方式得到:使末端具有2个马来酰亚胺基的化合物与分子中具有2个伯氨基的芳香族二胺化合物进行迈克尔加成反应。想要以少量的添加获得高的交联效率的情况下,优选使用具有二官能团以上的多官能团的极性单体,可示例双马来酰亚胺类、三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。相对于共聚物100质量份而言,组合物可包含的极性单体的量可以为0.1~30质量份、优选0.1~10质量份的范围。通过以30质量份以下的量使用,得到的固化体的介电常数、介电损耗角正切降低。例如介电常数可抑制在3.5以下、优选3.0以下,介电损耗角正切可抑制在 1.2×10^{-3} 以下、优选 1.1×10^{-3} 以下。

[0131] <溶剂>

[0132] 针对本发明的组合物,可根据需要添加适当的溶剂。溶剂用于调节组合物的粘度、流动性。作为溶剂,优选挥发性的溶剂,例如可使用环己烷、甲苯、乙基苯、丙酮、异丙醇等。另外,相对于本发明的共聚物100质量份而言,其使用量优选为10质量份以下,从固化前的组合物的作为热塑性树脂的成型加工性、操作的观点考虑,以及从固化期间、固化后的除去的方面考虑,更优选实质上不使用溶剂。所谓实质上不使用,优选为5质量份以下,更优选为1质量份以下,最优选为0质量份。尤其在作为清漆使用的情况下,优选对本发明的组合物添加适当的溶剂。溶剂用于调节组合物的作为清漆的粘度、流动性。作为溶剂,大气压下的沸点高时、即挥发性低时,经涂布的膜的厚度变得均匀,因此,优选具有一定程度以上的沸点的溶剂。优选的沸点在大气压下为 100°C 以上,更优选为 110°C 以上 300°C 以下。作为适于这样的清漆的溶剂,可使用环己烷、甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢化萘、丙酮、乙基苯、柠檬烯、混合烷烃、混合芳香族系溶剂、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚等。另外,相对于本发明的组合物100质量份而言,其使用量优选在10~2000质量份的范围内,更优选为5~500质量份,进一步优选为10~300质量份。

[0133] <进行了表面处理的二氧化硅>

[0134] 本组合物包含上述树脂成分、以及进行了表面处理的二氧化硅。作为二氧化硅,优选为进行了表面处理的球状二氧化硅粉末。以下,有时也将二氧化硅称为球状二氧化硅粉末。该树脂成分与球状二氧化硅粉末的体积比可以在98~15:2~85的范围内,优选在85~15:15~85的范围内,更优选在75~25:25~75的范围内,进一步优选在60~40:40~60的范围内。

[0135] 本组合物所包含的二氧化硅是指通过对原料二氧化硅进行表面处理而使介电损耗角正切降低了的二氧化硅。作为这样的表面处理,例如可举出加热处理、包含硅烷偶联剂的各种偶联剂处理。优选地,作为这样的表面处理,可以使用由本申请人提交的国际公开第2020/195205号及正在审理中的国际申请PCT/JP2021/016377号中记载的方法。优选的实施方式中,可以使用球状二氧化硅粉末作为二氧化硅,该球状二氧化硅粉末所受到的表面处理可以为将原料球状二氧化硅粉末于 $500 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的温度(优选 $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的温度)加热处理规定时间,所述规定时间是使加热温度($^{\circ}\text{C}$) \times 加热时间(h)为 $1000 \sim 26400 (^{\circ}\text{C} \cdot \text{h})$ 、优选 $1800 \sim 17600 (^{\circ}\text{C} \cdot \text{h})$ 的时间。该处理优选针对原料二氧化硅的粉末一边在非活性气氛(氮气、氩气等)下使粉体流动一边进行。该处理的温度、时间的设定优选以得到的二氧化硅

满足下述 (a) ~ (b) 的条件中的至少一者的方式进行选择,更优选满足两者。

[0136] (a) 以30°C/min的条件从25°C升温至1000°C时,于500°C~1000°C脱离的水分子数为0.01mmol/g以下。

[0137] (b) 比表面积为1~30m²/g,优选为3~10m²/g。

[0138] 满足上述条件时,与树脂成分的混合变得容易,并且可获得能够降低介电损耗角正切的效果。此外,在将由漫反射FT-IR法测得的二氧化硅的波数3735cm⁻¹~3755cm⁻¹的峰强度设为A、波数3660cm⁻¹~3680cm⁻¹的峰强度设为B时,B/A优选为3.0以下。

[0139] 使用球状二氧化硅粉末作为二氧化硅的情况下,该球状二氧化硅粉末的平均粒径(d50)优选为0.01~100μm,更优选为0.1~10μm,最优选为0.3~1μm。d50为累积体积50%的值。

[0140] 刚进行表面处理后的二氧化硅可以在炉内自然放置冷却,也可以冷却至200°C以下后在真空干燥器内干燥,然后,用防湿铝袋进行回收。

[0141] 作为原料二氧化硅的制造方法,可以使用任意的的方法,例如,可举出从熔点以上的温度的高温区域通过、使其球状化而得到球状二氧化硅粉末的粉末熔融法。

[0142] 二氧化硅的密度(真比重)优选为1.8~2.4g/cm³,为该范围时,可获得下述效果:二氧化硅粒子内的空隙成为适当的量,二氧化硅晶体结构变得合适,可适度抑制热膨胀率。作为熔融二氧化硅,可举出Denka株式会社制SFP-130MC等。

[0143] 使用球状二氧化硅粉末作为二氧化硅的情况下,该球状二氧化硅粉末的平均圆度优选为0.85以上,可进一步优选0.90以上。若平均圆度为0.85以上,则在与树脂成分混合时,粘度不会过度增加,流动性不易下降,因此加工性、填充性提高。另外,也可以将作为二氧化硅的球状二氧化硅粉末、与除此以外的二氧化硅(优选熔融二氧化硅)组合而使用。优选在上述组合中混合二氧化硅而制成未固化或半固化的成型体,由此也可获得能够减少向二氧化硅的水吸附这样的效果。

[0144] <其他填充剂>

[0145] 另外,可以根据需要进一步添加除了上述进行了表面处理的二氧化硅以外的已知的无机或有机填充剂。这些填充剂出于控制热膨胀率、控制导热性、降低价格的目的而添加,其添加量根据目的的不同而为任意的。本发明的组合物尤其可包含大量无机填充剂,其能够添加的量相对于共聚物100质量份而言最大可达到2000质量份。尤其是添加无机填充剂时,优选使用已知的表面改性剂、例如硅烷偶联剂等。尤其是在作为本发明的目的之一、即以低介电常数、低介电损耗性优异的组合物为目的时,作为无机填充剂,优选氮化硼(BN)。从低介电特性这样的观点考虑,若大量地进行添加配合,则介电常数变得尤其高,因此,相对于共聚物100质量份而言,优选使用少于500质量份的填充剂,进一步优选使用少于400质量份的填充剂。此外,为了改善、提高低介电特性(低介电常数、低介电损耗角正切),可以添加中空的填充剂、空隙多的形状的填充剂。

[0146] 另外,也可以代替无机填充剂而使用高分子量聚乙烯或超高分子量聚乙烯等有机填充剂。从耐热性的观点考虑,有机填充剂优选其自身交联,优选以微粒或粉末的状态配合。通过这些有机填充剂,也能够抑制介电常数、介电损耗角正切的上升。

[0147] 另一方面,通过在本发明的组合物中混合并分散1GHz时的介电常数优选为3~10000(更优选为5~10000)的高介电常数绝缘体填充剂,从而能够制作在抑制了介电损耗

角正切(介电损耗)的增大的同时、具有介电常数优选为2.5~20(进一步优选为2.8~10)的高介电常数绝缘层的绝缘固化体。通过提高由绝缘固化体形成的膜的介电常数,从而能够实现电路的小型化、电容的高容量化,能够有助于高频用电气部件的小型化等。高介电常数、低介电损耗角正切绝缘层适合于电容器、共振电路用电感器、滤波器、天线等用途。作为本发明中使用的高介电常数绝缘体填充剂,可举出无机填充剂或实施了绝缘处理的金属粒子。具体的例子为钛酸钡、钛酸锶等已知的高介电常数无机填充剂,其他例子具体记载于例如日本特开2004-087639号公报中。

[0148] <其他添加物>

[0149] 本组合物可以还包含选自阻燃剂、表面改性剂中的一种或多种。就本发明的组合物而言,为了能够成为固化体的基质、并且为了在固化时其他材料的填充性优异,含有选自这些填充剂、阻燃剂、表面改性剂中的一种或多种,即使在固化后,其固化体也容易显示出耐冲击性、韧性。此外,本组合物可以在满足本发明效果的范围内包含树脂中通常添加的已知的添加剂、例如热稳定剂、紫外线吸收剂、防老化剂、润滑剂、着色剂、颜料等。

[0150] <阻燃剂>

[0151] 本发明的组合物可以使用已知的阻燃剂。从保持低介电常数、低介电损耗角正切的观点考虑,优选的阻燃剂为磷酸酯或它们的缩合体等已知的有机磷系、已知的溴系阻燃剂、红磷。尤其是磷酸酯中,分子内具有多个二甲苯基的化合物从阻燃性和低介电损耗角正切性的观点考虑是优选的。

[0152] 进而,除了阻燃剂以外,也可以添加作为阻燃助剂的三氧化铋、四氧化铋、五氧化铋、铋酸钠等铋系化合物或三聚氰胺、三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,3,4-(1H,3H,5H)-三酮、2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪等含氮化合物。相对于组合物100质量份而言,这些阻燃剂、阻燃助剂的合计通常优选为1~100质量份。另外,也可以相对于阻燃剂100质量份使用30~200质量份的上述聚苯醚(PPE)系的低介电常数且阻燃性优异的树脂。

[0153] <表面改性剂>

[0154] 本发明的组合物可以出于提高与填充剂、铜板、布线的密合性的目的而含有各种表面改性剂。相对于表面改性剂以外的本发明的组合物100质量份而言,或者相对于填充材料100质量份而言,表面改性剂的使用量优选为0.01~10质量份,更优选为0.1~5质量份。作为表面改性剂,可举出各种硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂等。各种硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂可以使用一种或多种。

[0155] 本发明中,通过在上述范围内对组合物的共聚物、二氧化硅、单体、添加树脂、及根据需要加入的溶剂的配合比进行变更、或者进一步改变阻燃剂、填充剂、表面改性剂的配合比,从而能够根据其目的、成型方法调整本固化性树脂、或组合物的流动化温度。具体而言,本发明的组合物可以采取“热塑性的组合物”、“半固化状态(B阶段片等)”、“清漆”这样的制品形态。

[0156] 本发明的组合物可以如上文所述将共聚物及二氧化硅、固化剂、以及根据需要加入的选自单体、溶剂、添加树脂、填充剂、阻燃剂、表面改性剂中的一种或多种进行混合·溶解或熔融而得到。另外,本发明的组合物可以在不损害本发明效果、目的的范围内包含树脂中通常使用的添加剂、例如抗氧化剂、耐候剂、光稳定剂、润滑剂、增溶剂、防静电材料等。这些混合、溶解、熔融的方法可以采用任意已知的方法。

[0157] <热塑性的组合物、成型体>

[0158] 本发明的组合物在使用具有一定值以上的范围的分子量的共聚物、并且包含规定的上述添加树脂的情况下,能够显示出热塑性树脂的性状。因此,可以在不发生交联的条件下,利用作为热塑性树脂的已知成型加工方法,以实质上未固化的状态成型为片、管、长条、颗粒等形状。成型体可以之后交联(固化)。

[0159] 另外,本组合物的优选实施方式如下所述。在作为添加树脂包含一定比例以上的选自上述烃系弹性体、聚苯醚、烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物、或者芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂(不包括室温时为液态的树脂)的情况下,同样容易以未固化的状态进行作为热塑性树脂的成型加工。具体而言,优选可以以相对于共聚物100质量份而言为30~200质量份的范围添加上述烃系弹性体(不包括液态树脂)、及/或聚苯醚。另外,在添加树脂于室温为液态的情况下,可以相对于共聚物100质量份而言以优选1~30质量份、尤其优选1~20质量份的范围添加。该热塑性的组合物中使用的单体的量优选相对于共聚物100质量份而言可以为10质量份以下。所使用的共聚物的数均分子量为500以上10万以下,优选2万以上10万以下,更优选为3万以上10万以下。以上的热塑性的组合物可以于固化剂的作用温度以下、利用其热塑性而预先成型为片等各种形状,根据需要与半导体元件、布线、或基板层叠而组合后使其加热固化、粘接。

[0160] 优选实施方式中,通过将包含实施了表面处理的二氧化硅的本发明的热塑性的组合物预先制成成型体(可以为未固化或半固化的成型体中的任意),从而具有下述优点:容易抑制与二氧化硅的吸水(水的吸附)相伴的介电常数、介电损耗角正切的上升。作为这样的成型体,优选为片、颗粒形状。这样的成型体作为母料也有用,尤其为颗粒形状的情况下,当向其他材料添加该实施了表面处理的二氧化硅时,适合作为母料。

[0161] 本发明的组合物也可以以下述片的形式提供,所述片是利用已知的方法将于固化剂的作用温度或分解温度以下的温度加热熔融后的组合物进行成型而得到的。向片的成型可以为基于T模的挤出成型,也可利用双辊磨机,也可以挤出层压于基材膜上。该情况下,以于固化剂的作用温度或分解温度以下发生熔融、且于室温附近成为固体的方式,进行组合物的组成、共聚物/单体的质量比、或溶剂、添加树脂、阻燃剂的选择、调整。此时的片实质上为未固化状态。然后,经历各种加工、组装工序,最终以固化剂的作用温度、或分解温度以上的温度、时间进行处理,使其完全固化。这样的方法为太阳能电池(太阳光发电装置)的乙烯-乙酸乙烯酯树脂系的交联密封剂片所使用的通常技术。

[0162] <半固化状态(B阶段片等)的成型体>

[0163] 另外,本发明的组合物也可以制成部分交联的状态,例如使其中包含的固化剂的一部分反应而半固化的状态(所谓的B阶段状态)的成型体、例如片、管等。例如可以通过采用固化温度不同的多种固化剂及/或固化条件而使其半固化,控制熔融粘度、流动性,制成B阶段状态。即,也可以通过第一阶段的固化(部分固化)而将该固化性树脂、组合物成型为操作容易的B阶段片,将其层叠于电子设备、基板上,并使其压接,然后进行第二阶段的固化(完全固化),制成最终形状。该情况下,可以选择组合物的组成、即共聚物/单体的质量比,根据需要添加溶剂、添加树脂、阻燃剂,进而使包含过氧化物等固化剂的组合物部分固化,调整为片状(B阶段状态),将设备成型、组装后,在加压下进行加热,使其完全固化。作为使组合物部分固化的方法,可以采用已知的方法。例如有下述方法:并用分解温度不同的过氧

化物,于仅一方实质上发挥作用的温度处理规定时间,得到半固化体片,最终于所有固化剂发挥作用的温度以充分的时间进行处理,使其完全固化。

[0164] 此外,成型体可以为片。片可以未固化(半固化)至能够维持片状的程度、或者可以为完全固化后的片。组合物的固化的程度可利用已知的动态粘弹性测定法(DMA,Dynamic Mechanical Analysis)定量地测定。

[0165] <清漆状的组合物、及其成型体>

[0166] 本发明的组合物也可以通过其组成、配合比而制成粘稠液体状的清漆状。例如,可以通过使用充分量的溶剂、及/或通过使用适量的液态单体而制成清漆状。尤其在作为清漆使用的情况下,优选对本发明的组合物添加适当的溶剂。溶剂用于调节组合物的作为清漆的粘度、流动性。作为溶剂,大气压下的沸点高、即挥发性低时,涂布的膜的厚度变得均匀,因此,优选具有一定程度以上的沸点的溶剂。优选的沸点在大气压下大约为110℃以上300℃以下。作为适合于这样的清漆的溶剂,可使用甲苯、二甲苯、均三甲苯、乙基苯、柠檬烯、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙基醚乙酸酯、乙二醇单丁基醚等。另外,相对于本发明的组合物100质量份而言,其使用量优选为10~2000质量份的范围。

[0167] 该清漆例如可在基材上涂布或含浸,利用干燥等将溶剂等除去,制成未固化或半固化的成型体。通常,该成型体具有片、膜、带状的形态。得到的未固化或半固化的成型体在加热或加压等规定的条件下固化。

[0168] <固化>

[0169] 就组合物的固化而言,可以以所含的固化剂的固化条件(温度、时间、压力)为参考,利用已知的方法进行固化。所使用的固化剂为过氧化物时,可以参考各过氧化物所公开的半衰期温度等来确定固化条件。

[0170] <组合物的固化体>

[0171] 由本发明的组合物得到的固化体的介电常数及介电损耗角正切利用已知的谐振器法测定。本说明书中,在测定频率10GHz、或测定频率范围25GHz~40GHz、或者这两者下进行谐振器法。该固化体的介电常数优选可以为3.5以下2.0以上,尤其优选可以为3.0以下2.0以上。该固化体的介电损耗角正切为 1.2×10^{-3} 以下,优选可以为 0.3×10^{-3} 以上 1.2×10^{-3} 以下。另外,该固化体的体积电阻率优选为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。这些值为作为例如3GHz以上的高频用电绝缘材料优选的值。由于本发明的组合物中使用的共聚物较软质且富有拉伸伸长率,因此,由使用该共聚物的组合物得到的固化体能够具有下述特征:显示出充分的力学物性,同时耐冲击性较高,能够追随基材的热膨胀。即,本发明的固化体于室温(23℃)测得的拉伸弹性模量优选小于30GPa且为0.5GPa以上。另外,拉伸断点强度优选小于200MPa且为3MPa以上,并且拉伸断点伸长率优选为0.1%以上且小于300%,进一步优选为1%以上且小于50%。本领域技术人员可以参考本说明书及已知资料中记载的信息,确定具有上述物性参数的组合物的配合,制成固化体。对于由本发明的组合物得到的固化体而言,即使在将组合物中的单体、或作为单体的成分的芳香族多烯抑制在一定比例以下的条件下,也能够显示出实用上充分的耐热性、高温下的力学物性。如前文所述,将单体、或作为单体的成分的芳香族多烯抑制在一定比例以下,这对用于即使为未固化状态也保持作为热塑性树脂的成型加工性而言也是重要的。

[0172] 另外,该固化体的250℃时的储能弹性模量为10MPa以上10GPa以下,可优选为

30MPa以上1GPa以下的范围。通过具有这样的储能弹性模量,从而具有固化体成为适于基材·基板用途的硬度的效果。

[0173] <组合物的一般用途>

[0174] 本发明的组合物可以作为单层或多层的印刷基板、柔性印刷基板、所谓的单层或多层CCL(覆铜板)、单层或多层FCCL(柔性覆铜板)基板这样的基材·基板使用。另外,也可以作为布线用(优选为高频信号的布线用)的各种绝缘材料、例如覆盖层、阻焊剂、增层(buildup)材、层间绝缘剂、接合片、层间粘接剂、倒装芯片贴合机用的凸块片使用。

[0175] <组合物的作为未固化片或部分固化片的用途>

[0176] 本发明的组合物的未固化片或部分固化片可以合适地作为高频用电绝缘材料使用。例如可以合适地作为增层膜、接合片、覆盖层片、倒装芯片贴合机用的凸块片或基板用的绝缘层、粘接层使用。本发明的组合物也可以用作以往使用的环氧树脂、有机硅树脂片的替代品。本发明的组合物通过进行固化处理,可形成低介电常数、低介电损耗的固化绝缘层、固化基质相。片的厚度通常为1~300 μm 。该片可以含有玻璃布、陶瓷纤维等织布、无纺布。该片也可以进行含浸,也可以与它们形成多层。另外,作为移动电话等的天线电缆,可以代替以往的同轴电缆而使用一部分或全部经该片绝缘的柔软的可弯折的布线。例如,可以将LCP(液晶聚合物)、PPE片、氟系树脂、或聚酰亚胺树脂作为基材,利用本发明的片或B阶段片(覆盖层片)将布线被覆并使其固化,与基材粘接,作为绝缘材料使用。

[0177] 就使用本发明的组合物得到的固化体为绝缘层的多层布线基板而言,能够成为介电损耗少、高频特性优异的布线基板。该情况下,除了低介电损耗性以外,能够耐受焊料的耐热性、能够耐受由热循环或热膨胀差所致的应力的一定程度的软质性和伸长率、耐冲击性成为优势。例如,可以通过将由玻璃、石英形成的布、无纺布、膜材、陶瓷基板、玻璃基板、环氧树脂等通用树脂板、通用层叠板等的芯材与带有由该固化体形成的绝缘层的导体箔进行层压、加压,从而制作布线基板。另外,也可以将含有该组合物的浆料或溶液涂布于芯材,并进行干燥、固化而形成绝缘层。绝缘层的厚度通常为1~300 μm 。这样的多层布线基板也可以进行多层化、集成化后使用。

[0178] 对于将本发明的尤其是清漆状的组合物固化而得到的固化体而言,如前文所述,能够合适地用作电绝缘材料,尤其地,能够用作灌封材料、表面涂剂、覆盖层、阻焊剂、增层材料、底部填充材料、填充绝缘剂、层间绝缘剂、层间粘接剂,或者可以以固化体的形式用作印刷基板、柔性印刷基板、CCL(覆铜层叠板,覆铜板)基板、FCCL(柔性覆铜板)基板,或者可以以增层膜、接合片、覆盖层片、倒装芯片贴合机用的凸块片的固化体的形式用作电绝缘材料、尤其是高频用电绝缘材料。

[0179] 从另一观点考虑,本发明能够提供电绝缘材料,其包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,250 $^{\circ}\text{C}$ 时的储能弹性模量为10MPa以上10GPa以下,并且于23 $^{\circ}\text{C}$ 、10GHz或25GHz~40GHz的介电常数为3.5以下2.0以上,介电损耗角正切为 1.2×10^{-3} 以下。

[0180] 本发明的未固化或半固化的热塑性的组合物即使未进行尤其粘接剂涂布、粘接处理,也可通过利用加热加压处理与金属箔、尤其是布线用的铜箔粘接而得到层叠体。此处金属箔为包括金属的布线的概念。尤其在上述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中优选使用芳香族乙烯基化合物含量为10质量%以上的共聚物的情况下、及/或通过使烯烃为单独的乙烯、或乙烯以外的烯烃单体成分相对于烯烃所含的乙烯单体成分而言的质量

比为1/7以下,从而在遵照日本工业标准(JIS)C6481:1996的测定中,能够提供1N/mm以上的剥离强度。进而,更优选提供1.3N/mm以上的剥离强度。进一步优选地,若上述共聚物中,烯烃为单独的乙烯,或者乙烯以外的烯烃单体成分相对于烯烃所含的乙烯单体成分而言为1/10以下,最优选共聚物所含的乙烯以外的 α 烯烃单体单元的含量为4质量%以下,或者烯烃为单独的乙烯,则能够进一步提高该剥离强度。通常已知,进行粘接处理会导致覆铜层叠片等层叠体的介电特性变差,优选即使不进行这样的处理,也可在遵照日本工业标准(JIS)C6481:1996的测定中而赋予1N/mm以上的剥离强度。如此,就本发明的未固化或半固化的热塑性的组合物而言,即使不特别进行粘接剂涂布、粘接处理,也能够利用加热加压处理等固化处理与布线用的铜箔等金属箔粘接。但是,本发明中,关于赋予与金属箔、其他部件的粘接性,丝毫不妨碍实施包括进一步添加上述“表面改性剂”在内的其他赋予粘接性的对策(粘接剂涂布、粘接处理等)。当然也可以使上述层叠体固化而得到固化体。

[0181] 本发明的组合物、例如固化性组合物具有作为热塑性树脂的性质。另外,将该固化性组合物固化而得到的固化体具有优异的低介电特性,并且高温下的储能弹性模量也高,并且热膨胀系数(热膨胀系数、CTE)也小,因此特别适合于各种电子基板用途。

[0182] 实施例

[0183] 以下,通过实施例对本发明进行说明,但本发明不解释为限定于以下的实施例。

[0184] 合成例、比较合成例中得到的共聚物的分析利用以下的手段实施。

[0185] 共聚物中的来自乙烯、己烯、苯乙烯、二乙烯基苯的乙烯基单元的含量的确定是通过 $^1\text{H-NMR}$ 、根据归属于各自的峰面积强度进行的。试样溶解于氘代1,1,2,2-四氯乙烷中,测定于80~130°C进行。

[0186] 就分子量而言,使用GPC(凝胶渗透色谱)求出按标准聚苯乙烯换算的数均分子量(M_n)。测定按以下的条件进行。

[0187] (数均分子量为1000以上的情况)

[0188] 柱:将2根TSKgel MultiporeHXL-M ϕ 7.8 \times 300mm(东曹株式会社制)串联地连接而使用。

[0189] 柱温:40°C

[0190] 溶剂:THF

[0191] 送液流量:1.0ml/min.

[0192] 检测器:RI检测器

[0193] <储能弹性模量的测定>

[0194] 使用动态粘弹性测定装置(TA Instruments公司,旧Rheometrics公司RSA-G2),在频率1Hz、温度区域-60°C~+300°C的范围内进行测定。从厚度约0.1~0.3mm的范围的、具有测定上要求的厚度均匀性的膜切出测定用样品(3mm \times 40mm)并测定,求出储能弹性模量。与测定有关的主要测定参数如下所述。

[0195] 测定频率1Hz

[0196] 升温速度3°C/分钟

[0197] 样品测定长度10mm

[0198] 应变0.1%

[0199] <吸水率>

[0200] 按照ASTM D570-98进行测定。

[0201] <介电常数及介电损耗(介电损耗角正切)>

[0202] 就介电常数、介电损耗角正切而言,利用谐振腔微扰法(Agilent Technology株式会社制8722ES型网络分析仪,株式会社关东电子应用开发制空腔谐振器),使用从片中切出的 $1\text{mm} \times 1.5\text{mm} \times 80\text{mm}$ 的样品,测定 23°C 、 10GHz 时的值。另外,使用平衡型圆板谐振器(Keysight Technologie公司制),同样地实施介电特性的评价。利用平衡型圆板谐振器进行的介电特性评价方法是准备2张相同试样(直径 3cm 、厚度 $0.2\sim 0.6\text{mm}$),在它们之间夹入铜箔并放置于谐振器内,对 $25\sim 40\text{GHz}$ 中出现的峰的共振频率(f_0)、无负荷Q值(Q_u)进行测定。利用该谐振器附属的分析软件(Balanced type circular disk resonator(method) calculator,平衡型圆板谐振器法分析软件),根据 f_0 算出介电常数,根据 Q_u 算出介电损耗角正切($\tan\delta_c$)。测定温度为 23°C ,湿度为 $50\%RH$ 。

[0203] <CTE(线性膨胀率)>

[0204] CTE以JPCA标准“电子电路板标准第3版”第16项印刷布线板用材料标准为参考,使用热机械分析装置(TMA:Thermomechanical Analyzer,BRUKER AXS公司制,现在的NETZSCH Japan公司制),在宽度 $3\sim 5\text{mm}$ 、厚度 $0.5\sim 0.6\text{mm}$ 、卡盘间 $15\sim 20\text{mm}$ 、拉伸负荷 10g 、升温速度: $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下进行测定,求出 $25^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 之间的平均值。

[0205] <平均粒径(d_{50})>

[0206] 根据由激光衍射式粒度测定器(Coulter公司“Model LS-230”型)得到的体积粒度分布曲线求出。

[0207] <比表面积>

[0208] 将 1g 试样填充于测定用池中,利用Mountech公司制Macsorb HM model-1201全自动比表面积系测定装置(BET单点法)测定比表面积。测定前的脱气条件设为 $200^\circ\text{C}-10\text{分钟}$ 。吸附气体为氮气。

[0209] <烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

[0210] 以国际公开第00/37517号、日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报的制造方法为参考,将单体量、比、聚合压力、聚合温度适当进行变更,得到P-1至P-2的共聚物。另外,以日本特开平9-40709号公报、及日本特开平9-309925号公报记载的制造方法为参考,作为催化剂,使用二甲基亚甲基双环戊二烯基二氯化锆,作为助催化剂,使用甲基铝氧烷(Tosoh Finechem株式会社制,MMAO-3A甲苯溶液),作为原料使用苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯,进行聚合,得到P-3的共聚物。将烯烃单体单元、上述芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计设为 $100\text{质量}\%$ 。表1示出共聚物的组成、数均分子量。

[0211] 主要的原料如下所述。

[0212] 二乙烯基苯使用Nippon Steel Chemical&Material株式会社制二乙烯基苯(间位、对位混合品,二乙烯基苯纯度为 81%)。固化剂使用日油株式会社制Perbutyl 0(过氧化2-乙基己酸叔丁酯)或日油株式会社制Percumyl D(过氧化二异丙苯)。

[0213] 关于二氧化硅,比较例中使用Denka株式会社制SFP-130MC($d_{50}=0.6\mu\text{m}$ 、比表面积 $6.2\text{m}^2/\text{g}$ 、密度 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$),实施例中使用SFP-130MC介电损耗角正切减少处理品。SFP-130-MC介电损耗角正切减少处理品($d_{50}=0.6\mu\text{m}$ 、比表面积 $6.2\text{m}^2/\text{g}$ 、密度 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$)是利用由本申请人提交的国际公开第2020/195205号及正在审理中的国际申请PCT/JP2021/016377号中

记载的方法制造的、经表面处理的球状二氧化硅粉末。具体而言,使用将原料球状二氧化硅粉末(Denka株式会社制SFP-130MC)于500~1000℃的温度加热处理规定时间而得的制品,所述规定时间设为使加热温度(℃)×加热时间(h)为1800~17600(℃·h)的时间。该处理是针对原料二氧化硅的粉末一边在非活性气氛下使粉体流动一边进行。该二氧化硅同时满足以下的(a)及(b)的条件。

[0214] (a)以30℃/min的条件从25℃升温至1000℃时,于500℃~1000℃脱离的水分子数为0.01mmol/g以下。

[0215] (b)比表面积为1~30m²/g。

[0216] 另外,在将由漫反射FT-IR法测得的二氧化硅的波数3735cm⁻¹~3755cm⁻¹的峰强度设为A、波数3660cm⁻¹~3680cm⁻¹的峰强度设为B时,B/A为3.0以下。

[0217] [表1]

	乙烯含量	1-己烯含量	苯乙烯含量	二乙烯基苯 乙烯基	数均分子量
[0218] 共聚物	质量%	质量%	质量%	(个/数均分子量)	Mn
P-1	48	0	51	4.1	55000
P-2	46	4.6	48	3.5	37000
P-3	50	0	42	3.8	6400

[0219] [表2]

[0220]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
P-1 (质量份)	100	-	100	100	-	100	-	100	-	100
P-2 (质量份)	-	100	-	-	-	-	100	-	100	-
P-3 (质量份)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
苯乙烯 (质量份)	184	92	-	-	-	184	92	184	92	-
二乙烯基苯 (质量份)	16	8	-	-	-	16	8	16	8	-
二官能聚苯醚低聚物(OPE-2Si)	-	-	70	70	-	-	-	-	-	70
溶剂 (甲苯)	-	-	200	200	100	-	-	-	-	200
固化剂	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※	1 质量份 ※
树脂成分	50vol%	50vol%	50vol%	70vol%	70vol%	50vol%	50vol%	100vol%	100vol%	100vol%
二氧化硅填料 (SFP-130MC)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
二氧化硅填料 (SFP-130MC 介电损耗角正切减少 处理品)	50vol%	50vol%	50vol%	30vol%	30vol%	-	-	-	-	-
储能弹性模量 (250°C)/MPa	160	190	210	110	20	154	186	2.2	1.8	1.5
CTE (ppm/°C)	50	50	35	120	110	50	50	140	230	190
介电常数(10GHz)	2.9	2.9	2.9	2.8	2.6	2.8	2.9	2.4	2.4	2.4
介电损耗角正切(10GHz)	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	0.0009	0.0015	0.0015	0.0013	0.0013	0.0015
介电常数(25 - 40GHz)	2.98	2.94	2.83	2.74	2.64	2.93	2.93	2.47	2.44	2.41
介电损耗角正切(25 - 40GHz)	0.0009	0.0009	0.0011	0.0011	0.0009	0.0014	0.0015	0.0014	0.0013	0.0016
吸水率/质量%	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

※相对于固化剂、溶剂以外的原料的合计 100 质量份而言添加 1 质量份

[0221] 实施例1

[0222] 使用带有加热器、冷却套管、及搅拌叶片的容器，将合成例中得到的P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)和苯乙烯、及二乙烯基苯于约40°C搅拌，将共聚物溶解。表2中示出树脂成分(乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物与苯乙烯及二乙烯基苯的合计)的配合(质量份)。烯烃单体单元、芳香族乙烯基化合物单体单元与芳香族多烯单体单元的合计为100质量%。进而，添加相对于该树脂成分100质量份为1质量份的固化剂Perbutyl 0(日油株式会社制)并溶解，搅拌混合，得到清漆状的组合物。向其中添加二氧化硅填料(SFP-130MC介电损耗角正切减少处理品)并搅拌，制成浆料状的清漆。使用相对于树脂成分50vol% (体积%)而言为50vol%的二氧化硅填料。

[0223] 进而用Awatori Rentaro (Thinky公司制)对得到的组合物进行搅拌，然后，注入至设置于经预先加热的贴有玻璃纸的玻璃板上的硅橡胶制模具框(框的厚度0.5mm、或1.0mm)，进而在其上用玻璃板夹住，用夹具使其密合，在氮气气氛下，于80°C加热处理10小时，

然后于120℃加热处理30分钟。结束后,卸除玻璃板及模具框等,得到片状的固化体。

[0224] 实施例2

[0225] 使用合成例中得到的P-2(乙烯-己烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物),使用二氧化硅填料(SFP-130MC介电损耗角正切减少处理品),以表2的配合与实施例1同样地实施,得到片状的固化体。

[0226] 实施例3、4

[0227] 使用合成例中得到的P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)、和三菱气体化学株式会社制二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St),以表2的配合制作清漆。固化剂使用Percumyl D,溶剂使用甲苯。向其中以表2的配合添加二氧化硅填料(SFP-130MC介电损耗角正切减少处理品),并搅拌,制成浆料状的清漆。在添加二氧化硅填料时,相对于填料添加1质量%的硅烷偶联剂(KBM-503)。用Awatori Rentaro(Thinky公司制)对得到的浆料进行搅拌后,用涂敷器涂布于Teflon(注册商标)片上,然后使其风干一晚(约10小时),然后于60℃真空干燥1小时,制成未固化片。在金属制镜面板上铺放PET膜并设置框(间隔件,框的厚度0.5mm、或1.0mm),使未固化片载置于框内,在其上放置PET膜、金属制镜面板,利用压制成型机进行加热固化(约1MPa、120℃3h、然后150℃1h、然后180℃2h),由此得到固化片。

[0228] 实施例5

[0229] 使用合成例中得到的P-3(乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物),以表2的配合制成清漆,与实施例3、4同样地操作,得到固化片。

[0230] 比较例1~2

[0231] 分别与实施例1~2同样地操作,但是关于二氧化硅填料,使用SFP-130MC来代替SFP-130MC介电损耗角正切减少处理品,得到比较例1~2涉及的片状的固化体。

[0232] 比较例3~4

[0233] 分别与实施例1~2同样地操作,但是未使用二氧化硅填料,得到比较例3~4涉及的片状的固化体。

[0234] 比较例5

[0235] 以表2的配合与实施例3、4同样地操作,但是未使用二氧化硅填料,得到比较例5涉及的片状的固化体。

[0236] 就各实施例中得到的组合物片的固化体而言,在粘弹性谱图测定中,即使于300℃,也能够测定弹性模量而不发生熔融断裂,250℃(523K)时的储能弹性模量为10MPa以上。以上述两种测定频率测得的介电常数、介电损耗角正切均满足本发明的范围,尤其得到非常低的介电损耗角正切值。这些介电损耗角正切值低于比较例1、2的使用通常的二氧化硅填料的情况。另外,实施例中,CTE均为120ppm/℃以下,与未添加填料的比较例3~5相比,显示出低的CTE值。各实施例中得到的固化体膜的吸水率均小于0.1质量%。

[0237] 另一方面,就本发明的目的而言,比较例中得到的片的固化体的介电损耗角正切均过高,不优选。另外,比较例3~5中也存在下述问题:250℃的储能弹性模量对于CCL用途而言过低,另外CTE对于CCL用途而言也过高。

[0238] 由以上的结果可知,将本发明的填料组合物固化而得的固化体显示出优异的低介电特性和低CTE特性,是常温及高温区域中的强度(弹性模量)对于CCL用途而言足够实用的固化体。另外,与铜箔的剥离强度也为足够实用的强度。本发明涉及的固化体尤其能够合适

地作为高频用的电绝缘材料使用。该固化体可合适地作为薄膜的电绝缘材料、高频用的电绝缘材料使用。本发明的固化体作为印刷基板、柔性印刷基板、单层或多层的CCL(覆铜板)基板、单层或多层的FCCL(柔性覆铜板)基板是有用的。另外,也能够合适地作为它们的层间粘接层、层间绝缘层使用。