



(10) 授权公告号 CN 117858798 B

(45) 授权公告日 2024.12.17

(21) 申请号 202280057657.4

(22) 申请日 2022.10.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 117858798 A

(43) 申请公布日 2024.04.09

(30) 优先权数据
2021-169042 2021.10.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/038065 2022.10.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/063357 JA 2023.04.20

(73) 专利权人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 荒井亨 菅藤谅介

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

专利代理师 杨宏军 焦成美

(51) Int.Cl.
B32B 15/08 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108463341 A, 2018.08.28
CN 109385018 A, 2019.02.26

审查员 王东辰

权利要求书1页 说明书21页 附图2页

(54) 发明名称

包含绝缘层的多层结构体

(57) 摘要

多层结构体,其特征在於,包含一层以上的绝缘层、一层以上的树脂层、和具有平滑面及粗糙化面的一张以上的铜箔,所述多层结构体中,前述绝缘层包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和表面改性剂,前述树脂层包含选自聚酰亚胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯基树脂(ODV)、环氧树脂、及与前述绝缘层相同的组成中的一种以上,前述绝缘层各自所具有的至少一个面与前述铜箔的平滑面粘接,关于各个前述树脂层,前述树脂层所具有的至少一个面与前述铜箔的粗糙化面粘接并且前述树脂层不与前述铜箔的平滑面粘接,或者前述树脂层所具有的两个面均不与前述铜箔粘接。

1. 多层结构体,其特征在于,包含:
一层以上的绝缘层、
一层以上的树脂层、和
具有平滑面及粗糙化面的一张以上的铜箔,
所述多层结构体中,
所述绝缘层包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和表面改性剂,
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以上且小于10万;

(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大于0质量%且为98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/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为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,烯烃单体单元的含量为10质量%以上,所述烯烃单体单元、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%,

所述树脂层包含选自聚酰亚胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯基树脂(ODV)、环氧树脂、及与所述绝缘层相同的组成中的一种以上,

所述绝缘层各自所具有的至少一个面与所述铜箔的平滑面粘接,

关于各个所述树脂层,所述树脂层所具有的至少一个面与所述铜箔的粗糙化面粘接并且所述树脂层不与所述铜箔的平滑面粘接,或者所述树脂层所具有的两个面均不与所述铜箔粘接,

所述绝缘层的至少一个面具有向层叠方向凹陷的部位,通过以使所述铜箔收纳于该凹陷的部位的方式粘接,从而具有该面的一部分与所述铜箔的平滑面粘接、并且该面的另一部分与所述树脂层粘接的构成。

2. 如权利要求1所述的多层结构体,其中,所述表面改性剂为硅烷偶联剂。

3. 如权利要求1或2所述的多层结构体,其中,所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中,烯烃单体单元的含量为20质量%以上。

4. 如权利要求1或2所述的多层结构体,其中,所述绝缘层还包含选自以下的(a)~(c)中的一种或多种,

(a) 固化剂;

(b) 选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂;

(c) 极性单体。

5. 如权利要求1或2所述的多层结构体,其中,所述绝缘层中的所述表面改性剂的含量相对于所述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物100质量份而言为0.001~10质量份。

包含绝缘层的多层结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及具备由与铜箔平滑面具有高粘接性的组合物形成的绝缘层的多层结构体。

背景技术

[0002] 随着通信频率向千兆赫频带及千兆赫频带以上的高频带发展,对于由包含具有低介电特性的绝缘材料的CCL、FCCL形成的多层基板的需求增高。全氟乙烯等氟系树脂具有优异的低介电常数、低介电损耗性和耐热性优异的特征,但在成型加工性、膜成型性方面是困难的,另外,在与布线的铜箔的粘接性方面也存在课题,因此难以应用于多层基板。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1)。

[0003] 因此,本质上具有低介电特性的烃系树脂备受瞩目。原来,为了将作为热塑性树脂的烃系树脂制成固化性树脂,需要导入官能团,但一般而言,与自由基进行反应或进行热反应的官能团具有极性,因此低介电特性会恶化。想要导入仅由烃构成的官能团、例如芳香族乙烯基时,利用昂贵的烃系单体间的分子间反应的情况较多(专利文献2),在很多情况下并不经济。专利文献3中示出一种固化体,其是由特定的配位聚合催化剂得到的,并且包含具有特定的组成和配合的乙烯-烯炔(芳香族乙烯基化合物)-芳香族多烯共聚物、非极性乙烯基化合物共聚物。在该技术的情况下,芳香族多烯(二乙烯基苯)的2个乙烯基之中仅一个被选择性地共聚而剩余的乙烯基被保存,因此能够容易地得到具有芳香族乙烯基的官能团的烃系共聚物大分子单体。由同样的烯炔-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物及其与副原料等的组合物得到的固化体具有低介电常数、低介质损耗角正切这样的特征,通过对组成、适当的副原料的选择,能赋予软质~硬质的广泛的物性(专利文献4、5)。另外,这些材料如实施例中所示的那样,能够与铜箔粗糙化面显示出高粘接性(粘接强度)。因此,认为适合于高频信号用的各种基板材料、绝缘材料。

[0004] 但是,尤其是在作为微带线等高频传输线、天线、多层基板用的层间绝缘材料、覆盖层(coverlay)的用途的情况等时,绝缘材料与铜箔的平滑面相接,要求与铜箔平滑面的高粘接强度(剥离强度)。尤其是对于片材形状、膜形状(layer)的层间绝缘材料而言,至少其一部分、或至少一面与铜箔的平滑面相接,要求与铜箔的平滑面的高粘接强度。但是,在所公开的专利文献中,并没有公开向绝缘材料赋予针对铜箔平滑面的高粘接性(粘接强度)的技术。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平6-192392号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2004-087639号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2007-217706号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2021/112087号

[0011] 专利文献5:国际公开第2021/112088号

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 针对上述的现有技术,期望提供作为具有与铜箔平滑面显示出高粘接强度的绝缘层I(本说明书中也记载为“层间绝缘材料”)的多层基板有用的多层结构体。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 即,本申请中,能够提供解决上述课题的下述方式。

[0016] 方式1.

[0017] 多层结构体,其特征在于,包含:

[0018] 一层以上的绝缘层、

[0019] 一层以上的树脂层、和

[0020] 具有平滑面及粗糙化面的一张以上的铜箔,

[0021] 所述多层结构体中,

[0022] 前述绝缘层包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和表面改性剂,

[0023] 前述树脂层包含选自聚酰亚胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯基树脂(ODV)、环氧树脂、及与前述绝缘层相同的组成中的一种以上,

[0024] 前述绝缘层各自所具有的至少一个面与前述铜箔的平滑面粘接,

[0025] 关于各个前述树脂层,前述树脂层所具有的至少一个面与前述铜箔的粗糙化面粘接并且前述树脂层不与前述铜箔的平滑面粘接,或者前述树脂层所具有的两个面均不与前述铜箔粘接。

[0026] 方式2.

[0027] 如方式1所述的多层结构体,其中,前述绝缘层的至少一个面具有向层叠方向凹陷的部位,通过以使前述铜箔收纳于该凹陷的部位的方式粘接,从而具有该面的一部分与前述铜箔的平滑面粘接、并且该面的另一部分与前述树脂层粘接的构成。

[0028] 方式3.

[0029] 如方式1或2所述的多层结构体,其中,前述表面改性剂为硅烷偶联剂。

[0030] 方式4.

[0031] 如方式1~3中任一项所述的多层结构体,其中,前述烯烃-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。

[0032] (1) 共聚物的数均分子量为500以上且小于10万。

[0033] (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0~70质量%以下或0~98质量%以下。

[0034] (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/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为1.5个以上且小于20个。

[0035] (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,烯烃单体单元的含量为10质量%以上,前述烯烃单体单元、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%。

[0036] 方式5.

[0037] 如方式1~4中任一项所述的多层结构体,其中,前述绝缘层还包含选自以下的(a)~(c)中的一种或多种。

[0038] (a) 固化剂

[0039] (b) 选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂

[0040] (c) 极性单体

[0041] 方式6.

[0042] 如方式1~5中任一项所述的多层结构体,其中,前述绝缘层中的前述表面改性剂的含量相对于前述烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物100质量份而言为0.001~10质量份。

[0043] 方式7.

[0044] 固化多层结构体,其是将方式1~6中任一项所述的多层结构体固化而形成的。

[0045] 方式8.

[0046] 高频传输线、多层CCL基板、多层FCCL基板、天线或覆盖层,其包含方式7所述的固化多层结构体。

[0047] 发明效果

[0048] 本发明中,通过将显示出低介电常数、低介质损耗角正切和低吸水率、高绝缘性的绝缘层以高粘接强度(剥离强度)与铜箔平滑面粘接,从而能够提供作为高频多层基板有用的多层结构体。

附图说明

[0049] [图1]示出本发明涉及的多层结构体的一部分或全部可包含的基本单元的结构。

[0050] [图2]示出本发明涉及的多层结构体的一部分或全部可包含的结构的具体例。

[0051] [图3]示出本发明涉及的多层结构体的一部分或全部可包含的结构的具体例。

[0052] [图4]示出上述基本单元的变形例。

具体实施方式

[0053] 本多层结构体将包含铜箔、与该铜箔的粗糙化面粘接的树脂层、和与该铜箔的平滑面粘接的绝缘层的结构(如图1所示)作为基本单元。本多层结构体可以包含一个以上的该基本单元,也可以包含基本单元与其他层的组合。

[0054] 本多层结构体所包含的(一层以上的)绝缘层是包括层间绝缘材料、覆盖层的概念。另外,所谓层间绝缘材料,其概念包括层间粘接材料、接合片材的概念。所谓片材,也包括膜的概念。另外,本说明书中,即使记载为膜,也包括片材的概念。以下对本发明涉及的组合物进行更详细的说明。本说明书中,所谓组合物,是包括清漆的概念。即,将组合物中的尤其是呈液态的组合物记载为清漆。

[0055] <铜箔及粗糙化面>

[0056] 本多层结构体所包含的(一张以上的)铜箔只要是能够用于布线、基板中的铜箔即可,可以为任何铜箔。厚度没有特别限定,一般而言为1~500 μm 、优选为5~50 μm 的范围。优

选为应对高频的铜箔,可以为轧制铜箔,也可以为电解铜箔。本铜箔具有粗糙化面(别名为无光泽面,有时表述为M面)和平滑面(光泽面或磨光面,有时表述为S面)。例如可以是铜箔的粗糙化面的JIS B0601:2001中所规定的表面粗糙度(最大高度)Rz优选为 $5\mu\text{m}$ 以下、特别优选为 $3\mu\text{m}$ 以下的铜箔。例如可以是铜箔的粗糙化面的JIS B0601:2001中所规定的表面粗糙度(最大高度)Rz优选大于 $0.5\mu\text{m}$ 的铜箔。这样的铜箔可以从古河电气工业株式会社、JX金属株式会社、三井金属矿业株式会社等获得。

[0057] <铜箔平滑面>

[0058] 所谓铜箔的平滑面,是用于布线、基板中的铜箔所具有的并非粗糙化面的面,是与粗糙化面相比相对平滑的面。一般而言,本平滑面的JIS B0601:2001中所规定的表面粗糙度(最大高度)Rz为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,如前述的那样为与粗糙化面相比相对平滑的面、或者具有相对高的光泽的面,因此没有特别限定。本领域技术人员能够容易地识别并区分出铜箔的平滑面和粗糙化面。铜箔的粗糙化面用于与基材膜、基板粘接,因此要求多层基板的层间绝缘材料对于剩余的平滑面具有高粘接性。

[0059] <树脂层>

[0060] 本多层结构体所包含的(一层以上的)树脂层是选自聚酰亚胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯基树脂(ODV)、环氧树脂、或与上述绝缘层相同的树脂(组成)中的树脂层,一般而言是构成多层结构体的一部分的基板的构成要素,与铜箔的粗糙化面粘接,并且不与铜箔的平滑面粘接,或者完全不与铜箔粘接,由此与上述绝缘层区分开。此处,本树脂层为与上述绝缘层相同的组成的情况表示:本树脂层与绝缘层同样地“包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物和表面改性剂”。本树脂层的厚度是任意的,优选为 $10\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 。另外,从提高结构体的强度、降低线膨胀系数(CTE)的观点考虑,树脂层优选包含填料、玻璃布等增强材料。树脂层的一个面可以预先与铜箔的粗糙化面粘接。另外,前述聚酰亚胺(PI)是包括进一步降低了介电常数、介质损耗角正切、吸水率的改性聚酰亚胺(MPI)的概念。另外,作为上述的聚苯醚,优选为具有官能团的固化性PPE。

[0061] <优选的结构>

[0062] 在优选的实施方式中,本多层结构体的一部分或全部具有图1所示的基本单元、或其重复结构,也可以进一步具有前述绝缘层、树脂层、或铜箔。作为具体例,可以由图2、图3所示的结构(1)~(5)中的一种或其组合形成。

[0063] 在某个实施方式中,上述基本单元的一部分或全部可以替换为图4所示的基本单元的变形例。另外,在某个实施方式中,上述结构(1)~(5)的一部分或全部可以替换为图4所示的基本单元的变形例。即,是指绝缘层的至少一个面可以具有向层叠方向凹陷的部位,通过以使前述铜箔收纳于该凹陷的部位的方式粘接,从而具有该面的一部分与前述铜箔的平滑面粘接、并且该面的另一部分与前述树脂层粘接的构成。即,如上所述,可以采用树脂层与绝缘层局部直接粘接的构成。这样的替换例如可通过利用蚀刻将该铜箔的一部分除去、并将该部分替换为绝缘层等方式进行。换言之,本多层结构体所包含的各层的面积可以不恒定,例如是指可以分割成岛状、或者设置凹部。另外,本多层结构体所具有的层中的1个以上可以具有通孔(through hole)或导孔(via hole)(穿孔、内部通孔、盲孔、埋孔等),但在本说明书中,这些孔基于本多层结构体的层构成的定义而言不在考虑范围内(上述附图中以省略孔的存在的方式描绘)。

[0064] <绝缘层>

[0065] 本多层结构体所包含的绝缘层的厚度是任意的,一般而言为 $1\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$,优选为 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 。构成本多层结构体所包含的绝缘层的组合物包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物作为其主要成分,进一步优选包含相对于该烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物100质量份而言为0.01~5质量份的表面改性剂(优选为硅烷偶联剂)。对于该绝缘层而言,至少其一部分与铜箔平滑面相接。在该绝缘层存在多层的情况下,其中的全部绝缘层的、其所具有的至少一个面与铜箔平滑面相接(换言之,是指在具有多个绝缘层的情况下,各自与铜箔平滑面相接)。在某个实施方式中,优选绝缘层所具有的任意面均不与铜箔的粗糙化面粘接。相对于组合物整体而言,可以包含30质量%以上的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物,也可以包含优选为50质量%以上、更优选为70质量%以上的烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。本烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物可以通过使烯烃、芳香族乙烯基化合物、及芳香族多烯中的各单体共聚而得到。

[0066] 所谓烯烃单体,是选自碳原子数2以上20以下的 α 烯烃及碳原子数5以上20以下的环状烯烃中的一种以上,是实质上不包含氧、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,例如可以例示乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、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,可以例示降冰片烯、环戊烯。可优选用作烯烃的是乙烯与除乙烯以外的 α 烯烃、环状烯烃的组合、或单独的乙烯。在单独的乙烯、或者所含的除乙烯以外的 α 烯烃成分/乙烯成分的质量比优选为1/7以下、进一步优选为1/10以下的情况下,能够提高所得到的固化体与铜箔、铜布线的粘接强度,是优选的。更优选地,共聚物中包含的除乙烯以外的 α 烯烃单体成分的含量为6质量%以下、进而最优选为4质量%以下,或者烯烃为单独的乙烯。另外,优选的、乙烯与除乙烯以外的 α 烯烃的组合中,最终得到的固化体的乙烯- α 烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物的玻璃化转变温度可以通过 α 烯烃的种类、含量而在约 $-60^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 的范围内自由地调整。

[0067] 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,例如可以例示苯乙烯、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。

[0068] 作为芳香族多烯单体,是在其分子内具有多个乙烯基及/或亚乙烯基的碳原子数5以上20以下的多烯,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并且实质上不包含氧、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,在进行固化处理时固化效率高,容易固化,因此是优选的。

[0069] 作为以上的烯烃、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯中的各单体,也可以含有其他包含极性基团、例如氧原子、氮原子等的烯烃、包含氧原子、氮原子等的芳香族乙烯基化合物、或者包含氧原子、氮原子等的芳香族多烯,这些包含极性基团的单体的总质量优选为本组合物的总质量的10质量%以下,更优选为3质量%以下,最优选不含有包含极性基团的单

体。通过设定为10质量%以下,能够提高将本组合物固化而得到的固化体的介电特性(低介电常数/低介电损耗)。

[0070] 本烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物优选满足下述(1)~(4)的条件中的任意一种以上,更优选满足全部。

[0071] (1) 共聚物的数均分子量为500以上且小于10万。

[0072] (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0~98质量%以下,优选为0~70质量%以下。

[0073] (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/或亚乙烯基的含量按单位数均分子量计为1.5个以上且小于20个。

[0074] (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,烯烃单体单元的含量为10质量%以上,前述烯烃单体单元、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%。

[0075] 共聚物的数均分子量(M_n)可以为500以上且小于10万。本发明中,所谓数均分子量为500以上且小于10万,是指通过GPC(凝胶渗透色谱;凝胶渗透层析)法得到的按标准聚苯乙烯换算的分子量为落入该范围内的值。

[0076] 本共聚物中包含的芳香族乙烯基化合物单体单元的含量可以为0质量%以上98质量%以下,进一步优选为0质量%以上70质量%以下,最优选为10质量%以上60质量%以下。芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为70质量%以下的情况下,最终得到的组合物的固化体的玻璃化转变温度变得低于室温附近的温度,能够改善低温时的韧性、伸长率,因此是优选的。若芳香族乙烯基化合物单体单元的含量为10质量%以上,则可获得如下效果:本共聚物的芳香性提高,与阻燃剂、填料的亲和性变得良好,能够避免阻燃剂的渗出,能够提高填料的填充性。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,则还能够得到与铜箔、铜布线的粘接强度高的组合物的固化体。

[0077] 本共聚物中,来自芳香族多烯单元的乙烯基及/或亚乙烯基的含量(优选为乙烯基的含量)按单位数均分子量计可以为1.5个以上且小于20个,优选为2个以上且小于20个,最优选为3个以上且小于20个。若该乙烯基及/或亚乙烯基的含量为1.5个以上,则交联效率变高,能够得到充分的交联密度的固化体。共聚物中的按单位数均分子量计的来自芳香族多烯单元(二乙烯基苯单元)的乙烯基含量可以通过对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(M_n)、和利用 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的来自芳香族多烯单元的乙烯基含量进行比较而得到。作为例子,通过利用 $^1\text{H-NMR}$ 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0.45质量%、基于GPC测定的按标准聚苯乙烯换算的数均分子量为36000的情况下,本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162,将其除以乙烯基的式量27,由此成为6.0。即,可求出本共聚物中的按单位数均分子量计的来自芳香族多烯单元的乙烯基含量为6.0个。共聚物的利用 $^1\text{H-NMR}$ 测定得到的峰的归属根据文献是已知的。另外,根据利用 $^1\text{H-NMR}$ 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。也可以进一步在该基于 $^1\text{H-NMR}$ 测定的方法中加入由已知的定量模式测得的 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱的峰面积、其比率的数据,从而提高组成的精度。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。

[0078] 本共聚物中,优选的烯烃单体单元的含量为10质量%以上,更优选为20质量%以上,最优选为30质量%以上。前述烯烃单体单元、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%。若烯烃单体单元的含量为10质量%以上,则最终得到的固化体的韧性(伸长率)、耐冲击性提高,不易发生固化中途的破裂、固化体在热循环试验中的破裂。本共聚物中,优选的烯烃单体单元的含量为90质量%以下。

[0079] 出于获得理想的物性的目的,本共聚物可以为多种共聚物的混合物。本共聚物中,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,可以例示乙烯-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-二乙烯基苯共聚物作为优选例。

[0080] 本共聚物中,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,可以例示乙烯-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。

[0081] <表面改性剂>

[0082] 本发明的组合物以提高与布线用铜箔的粘接性为目的而包含表面改性剂。目的尤其是提高与铜箔的平滑面的粘接强度(剥离强度)。相对于烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物100质量份而言,表面改性剂的使用量(含量)优选为0.001~10质量份,更优选为0.01~5质量份的范围,最优选为0.01~1质量份的范围。若表面改性剂的使用量为10质量份以下,则由组合物得到的固化体的介电常数、介质损耗角正切变低,满足本发明的目的。

[0083] 本发明中,可以使用已知的表面改性剂。作为这样的表面改性剂,可举出硅烷系表面改性剂(别名为硅烷偶联剂)、钛酸酯系表面改性剂、异氰酸酯系表面改性剂,优选使用硅烷系表面改性剂。这些表面改性剂可以使用一种或多种。这样的硅烷系表面改性剂可以从信越化学工业株式会社、Dow Corning公司、Evonik公司获得。硅烷系表面改性剂是在分子内具有官能团和水解缩合性基团的硅烷化合物。作为官能团,可以例示乙烯基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、苯乙烯基等乙烯基、氨基、环氧基、巯基、硫醚基、异氰酸酯基、卤素等。考虑到与玻璃的高粘接性时,作为官能团,优选为选自乙烯基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基中的一种以上,最优选为选自氨基、甲基丙烯酰氧基、环氧基中的一种以上。这些官能团可以在分子内具有一种或多种。这些表面改性剂可以使用一种或两种以上。作为具有乙烯基作为官能团的硅烷系表面改性剂,例如可以例示乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。作为具有苯乙烯基作为官能团的硅烷偶联剂,可以例示对苯乙烯基三甲氧基硅烷。作为具有丙烯酰氧基作为官能团的硅烷偶联剂,可以例示3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。作为具有甲基丙烯酰氧基作为官能团的硅烷偶联剂,可以例示3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷。作为具有环氧基作为官能团的硅烷偶联剂,可以例示3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅

烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。作为具有氨基作为官能团的硅烷偶联剂,可以例示3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基乙基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、N-(正丁基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。以上是具有甲氧基、乙氧基作为水解缩合性基团的例子,但也可以使用三异丙氧基、乙酰氧基。特别优选使用具有选自甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、苯乙烯基等乙烯基、氨基、环氧基、及巯基中的一种或多种作为官能团的硅烷系表面改性剂。

[0084] 包含上述共聚物和表面改性剂的组合物(以下,也简记为“组合物”)的制备可如下所述地进行。共聚物成分为树脂状的情况下,这些表面改性剂可以利用已知的混炼法、例如双螺杆混炼机、各种辊、各种捏合机等进行混合。共聚物成分为清漆状的情况下,可以通过向清漆中添加并搅拌来进行混合、溶解。

[0085] 本发明的组合物中,除了前述本共聚物及表面改性剂之外,可以还包含选自以下的(a)~(c)中的一种或多种:(a)固化剂;(b)选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂;(c)极性单体。

[0086] <(a)固化剂>

[0087] 作为本发明的组合物中可使用的固化剂,可以使用以往在芳香族多烯、芳香族乙烯基化合物的聚合或固化中可使用的已知的自由基产生剂、固化剂。作为这样的固化剂,可以例示自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂,可以优选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、条件而自由地选择。刊登有机过氧化物的商品目录可从日油公司主页、例如<https://www.nof.co.jp/business/chemical/chemical-product01>下载。另外,有机过氧化物也被记载于FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation、东京化成工业公司的商品目录等中。本发明中使用的固化剂可以从这些公司获得。另外,也可以将已知的利用光、紫外线、放射线的光聚合引发剂用作固化剂。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可以从例如东京化成工业公司获得。此外,也可以利用放射线或电子束本身进行固化。另外,也可以不包含固化剂,而利用所包含的原料的热进行交联、固化。

[0088] 固化剂的使用量没有特别限制,通常,相对于组合物100质量份而言,优选为0.01~10质量份。组合物优选将固化剂、溶剂除外。使用过氧化物(Peroxide)、偶氮系聚合引发剂等固化剂的情况下,考虑到其半衰期,以适当的温度、时间进行固化处理。该情况下的条件依据固化剂,是任意的,一般而言,50°C至200°C左右的温度范围是适当的。

[0089] 本发明的清漆可以在优选相对于共聚物100质量份而言为1~200质量份的范围内包含(b)成分即“选自烃系弹性体、聚苯醚系树脂、芳香族多烯系树脂中的一种或多种树脂”的合计。通过这些(b)成分的添加,可获得由本清漆得到的固化体的力学物性提高的效果。

[0090] <烃系弹性体>

[0091] 本发明的组合物中使用的烃系弹性体的使用量相对于共聚物100质量份而言优选

为1~200质量份,更优选为1~100质量份,最优选为1~50质量份。本发明的组合中可优选使用的烃系弹性体的数均分子量优选为100以上100000以下,更优选为1000以上4500以下。作为本发明的组合中可优选使用的烃系弹性体,优选为选自乙烯系、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,可举出无规立构聚丙烯、低立规性的聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯- α 烯烃共聚物。这些烃系弹性体可以实施通过与马来酸酐等化合物反应来导入官能团等的改性。

[0092] 作为共轭二烯系聚合物,可举出聚丁二烯、1,2-聚丁二烯等。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),可以例示SBS、SIS、SEBS、SEPS、SEEPS、SEBS等。可优选使用的1,2-聚丁二烯例如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,作为包含可优选使用的1,2-聚丁二烯结构的共聚物,可以例示TOTAL CRAY VALLEY公司的“Ricon100”。这些共轭二烯系聚合物、其氢化物可以实施利用马来酸酐等化合物导入官能团等的改性。对于选自这些烃系弹性体中的一种或多种树脂而言,尤其是在室温(25°C)呈液态(约300000mPa·s以下)的情况下,从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,相对于共聚物100质量份而言,其使用量优选为150质量份以下的范围,更优选为1~30质量份的范围,最优选为1~20质量份的范围。

[0093] <聚苯醚>

[0094] 作为聚苯醚(也称为“聚苯醚系树脂”),可以使用市售的已知的聚苯醚。聚苯醚的数均分子量是任意的,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。数均分子量优选为500以上。

[0095] 另外,在以本发明的组合物的固化为目的的添加的情况下,优选分子末端被官能团改性。另外,在以本发明的组合物的固化为目的的添加的情况下,优选在一分子内具有多个官能团。例如,优选为改性聚苯醚。作为官能团,可举出自由基聚合性的官能团、环氧基等官能团,优选为自由基聚合性的官能团。作为自由基聚合性的官能团,优选为乙烯基。作为乙烯基,优选为由烯丙基、(甲基)丙烯酰基、芳香族乙烯基组成的组的一种以上,更优选为由(甲基)丙烯酰基、芳香族乙烯基组成的组的一种以上,最优选为芳香族乙烯基。即,本发明的组合中,特别优选为分子链的两末端利用自由基聚合性的官能团进行了改性的二官能性聚苯醚。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酰基的改性聚苯醚,数均分子量为2200)、Mitsubishi Gas Chemical Company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。另外,也可以使用旭化成公司的烯丙基化PPE。它们之中,可以优选使用Mitsubishi Gas Chemical Company制二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)。本发明的组合中使用的聚苯醚的使用量相对于共聚物100质量份而言优选为1~200质量份,更优选为1~100质量份。

[0096] <芳香族多烯系树脂>

[0097] 所谓芳香族多烯系树脂,包含NIPPON STEEL Chemical&Material Co.,Ltd.制的二乙烯基苯系反应性多分枝共聚物(PDV、ODV)。这样的多分枝共聚物例如被记载于文献“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

等,Journal of Japan Institute of Electronics Packaging p125-129,Vol.12No.2 (2009)、美国专利第8404797号说明书、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。本发明的组合物中使用的芳香族多烯系树脂的使用量相对于共聚物100质量份而言优选为1~200质量份,更优选为1~100质量份,最优选为1~50质量份。芳香族多烯系树脂的这些范围内的量的使用对于调整由组合物得到的固化体的力学物性而言是有效的,防止与其他构件的粘接性的降低、韧性的降低,因此是优选的。若为200质量份以下,则不呈现脆性,提高与其他构件的粘接性。

[0098] <(c) 极性单体>

[0099] 本发明的组合物中可使用的极性单体优选相对于共聚物100质量份而言为100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。所谓极性单体,是在分子内具有选自氧、氮、磷、硫中的一种或多种原子的单体,可优选使用的极性单体的分子量优选小于5000,更优选小于1000,进一步优选小于500。本发明的组合物中可优选使用的极性单体优选为能利用自由基聚合引发剂进行聚合的极性单体。作为极性单体,可举出各种马来酰亚胺类、双马来酰亚胺类、马来酸酐、异氰脲酸三烯丙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、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被记载于国际公开第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、日本化药株式会社、Designer molecules inc 公司购入。另外,也可以使用信越化学工业公司制双马来酰亚胺系树脂“SLK”。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的观点考虑,这些含有马来酰亚胺基的化合物优选为双马来酰亚胺类。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的观点考虑,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可通过下述方式得到:使在末端具有2个马来酰亚胺基的化合物与在分子中具有2个伯氨基的芳香族二胺化合物进行迈克尔加成反应。在想要通过少量的添加获得高交联效率的情况下,优选使用具有二官能团以上的多官能团的极性单体,可以例示双马来酰亚胺类、异氰脲酸三烯丙酯(TAIC)、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。本发明的组合物中使用的极性单体的量相对于共聚物100质量份而言优选为0.1~20质量份,更优选为0.1~10质量份。通过该范围的量的使用,可获得所得到的固化体的介电常数、介质损耗角正切不会过度变高的效果,例如介电常数可抑制为4.0以下、优选为3.0以下,介质损耗角正切可抑制为0.005以下、优选为0.002以下。

[0100] 另外,本发明的组合物中,根据需要,也可以适宜地添加前述苯乙烯等“芳香族乙烯基化合物”、前述二乙烯基苯等“芳香族多烯”、“芳香族亚乙烯基化合物”。它们的添加量是任意的,但优选相对于共聚物100质量份而言为100质量份以下。需要说明的是,芳香族亚乙烯基化合物是指同时具有碳原子数9~30的单个芳香族环或多个稠合了的芳香族环、和亚乙烯基的化合物。作为这样的芳香族亚乙烯基化合物,可举出茚类、 β 取代苯乙烯类、萘烯类等。作为茚类,可举出茚、各种烷基取代茚、苯基取代茚类等。作为 β 取代苯乙烯类,可举出 β 甲基苯乙烯等 β 烷基取代苯乙烯、或苯基取代苯乙烯等。作为萘烯类,可举出萘烯、各种烷基取代萘烯、各种苯基取代萘烯类等。作为芳香族亚乙烯基化合物,可以单独使用前文例示

的化合物,也可以组合使用两种以上。前述芳香族亚乙烯基化合物优选为在常压具有175°C以上的沸点的化合物。从工业上的获得性、自由基聚合性的观点考虑,作为芳香族亚乙烯基化合物,最优选为茚烯。

[0101] 本发明的组合物可以还包含选自(d)填充剂、(e)阻燃剂中的一种或多种。

[0102] <填充剂>

[0103] 根据需要,可以添加已知的无机或有机填充剂。这些填充剂以热膨胀系数的控制、导热性的控制、低价格化为目的而添加,其使用量根据目的的不同而为任意的。尤其是在添加无机填充剂时,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的情况下,作为无机填充剂,优选为由氮化硼(BN)或二氧化硅组成的一种以上,更优选为二氧化硅。作为二氧化硅,优选为熔融二氧化硅。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,优选使用小于500质量份的填充剂,进一步优选使用小于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。

[0104] 填充剂的平均粒径(d50)优选为0.01~100 μm ,更优选为0.1~10 μm ,最优选为0.3~1 μm 。d50是累积体积为50%的值。平均粒径(d50)可根据由激光衍射式粒度测定器(Beckman Coulter公司“型号LS-230”型)得到的体积粒度分布曲线求出。

[0105] 比表面积优选为1~30 m^2/g ,更优选为3~10 m^2/g 。

[0106] 比表面积可利用以下的方法测定。在测定用槽中填充1g试样,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。测定前的脱气条件为200°C-10分钟。吸附气体为氮。

[0107] 该树脂成分与填充剂的体积比为98~15:2~85的范围,优选为85~15:15~85的范围,更优选为85~30:15~70的范围,可以进一步优选为80~60:20~40的范围。

[0108] 另外,也可以使用高分子量聚乙烯或超高分子量聚乙烯等有机填充剂来代替无机填充剂。对于有机填充剂而言,从耐热性的观点考虑,优选其自身进行了交联,优选以微粒或粉末的状态配合。这些有机填充剂能够抑制介电常数、介质损耗角正切的上升。

[0109] 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4~10000、更优选为5~10000的高介电常数绝缘体填充剂,能够制作抑制介质损耗角正切(介电损耗)的增大、并且具有介电常数优选为4~20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,能实现电路的小型化、电容器的高容量化,能够有助于高频用电气部件的小型化等。高介电常数、低介质损耗角正切的绝缘层适合于电容器、共振电路用感器、滤波器、天线等的用途。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。

[0110] <阻燃剂>

[0111] 在本发明的组合物中,可以使用阻燃剂。从保持低介电常数、低介质损耗角正切的观点考虑,优选的阻燃剂为选自磷酸酯或它们的缩合体等有机磷系、溴系阻燃剂、红磷中的一种以上。尤其是磷酸酯中,在分子内具有多个二甲苯基的化合物从阻燃性和低介质损耗角正切性的观点考虑是优选的。

[0112] 进而,除了阻燃剂以外,作为阻燃助剂,也可以添加三氧化铋、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、2,4,6-三烯丙基氧基-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,相对于阻燃剂100质量份而言,可以使用30~200质量份的前述聚苯醚(PPE)系的低介电常数且阻燃性优异的树脂。

[0113] 本发明的组合物可以还包含(f)溶剂。另外,本发明的组合物之中,将通过包含溶剂而呈尤其是液态的组合物称为清漆。

[0114] <溶剂>

[0115] 针对本发明的组合物,可以根据需要添加适当的溶剂。另外,其使用量没有特别限定。溶剂用于调节组合物的粘度、流动性。尤其是在本发明的组合物为清漆状的情况下,优选使用溶剂。作为溶剂,大气压下的沸点过低时,即挥发性过高时,有所涂布的膜的厚度变得不均匀的担忧,因此,一定程度以上的沸点的溶剂是优选的。优选的沸点在大气压下为约100°C以上,进一步优选为110°C以上300°C以下。作为溶剂,例如,可使用环己烷、甲苯(沸点为110°C)、乙基苯、二甲苯、均三甲苯、四氢化萘、丙酮、苧烯、混合烷烃、混合芳香族系溶剂等。本发明的组合物中使用的溶剂的使用量是任意的,相对于共聚物100质量份而言,优选为5~500质量份,更优选为10~300质量份,最优选为50~150质量份。

[0116] 本发明的组合物、清漆可以在不阻碍本发明的效果、目的的范围内容包含通常用于树脂的添加剂、例如抗氧化剂、耐气候剂、光稳定剂、润滑剂、相容剂、抗静电剂等。本发明的组合物、清漆可通过将前述的各种添加物混合·溶解或熔融而得到,混合、溶解、熔融的方法可以采用任意的已知方法。

[0117] <清漆>

[0118] 对于本发明的清漆而言,通过调整使用的共聚物的组成、分子量、添加一定量以上的本发明的范围内的液态单体、溶剂、或者添加液态的阻燃剂,从而能在室温或100°C以下的加热的条件下显示为粘稠的液态,例如于室温具有数十万mPa·s以下、优选为2000mPa·s以下、更优选为1000mPa·s以下、最优选为500mPa·s以下的粘度。此处,粘度例如可利用旋转式粘度计测定。具体而言,可以利用适当的方法涂布、含浸、填充或者滴加至其他原材料,除去溶剂,由此制成成型体。进而,利用热、光使其固化,从而能够得到目标固化体。对于这样的性状而言,可以进行各种传递成型(压入成型),涂布至基板、半导体器件材料之上或之间,或者通过挤出层压或旋涂而成型为片材、膜,然后进行固化,由此形成包含绝缘层I的多层结构。

[0119] <包含绝缘层的多层结构体>

[0120] 由本发明的组合物得到的绝缘层的成型体为片材形状。其厚度是任意的,但优选为10 μ m~1mm的范围。这些组合物能够显示出热塑性树脂的性状。因此,可以在不引起交联的条件下,通过作为热塑性树脂的已知的成型加工方法、例如挤出成型、注射成型、加压成型、吹胀成型等,以实质上未固化的状态成型为片材等形状,然后可以与其他层层叠并使其交联(固化)。另外,例如在组合物为清漆的情况下,可以在涂布至其他基材的例如铜箔平滑面上之后,通过加热、减压、风干等将溶剂除去,制成片材、膜形状的成型体,然后进行层叠并使其交联(固化)。也可以多孔性的基材、织物、无纺布中含浸本发明的清漆,将溶剂除去,得到复合体片材,将其作为前述多层结构体。这些片材可以以能够维持片材形状的程度

未固化(半固化),或者也可以是完全固化后的片材。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)来定量性地测定。

[0121] <固化>

[0122] 上述的多层结构体的固化可以以所包含的原料、固化剂的固化条件(温度、时间、压力、光)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的情况下,通常可以参考针对各个过氧化物公开的半衰期温度等来确定加热条件等固化条件。

[0123] <多层结构体的固化体>

[0124] 本发明的多层结构体的固化体能够充分地固化,其绝缘层的固化体的依照ASTM测得的凝胶分数可以为90质量%以上。另外,对于本绝缘层的固化体而言,在10~50GHz的测定范围内,特别优选在10GHz时,介电常数优选为3.0以下2.0以上,更优选为2.8以下2.0以上,最优选为2.5以下2.0以上。介质损耗角正切优选为0.003以下0.0005以上,更优选为0.002以下0.0008以上。另外,所得到的本绝缘层的固化体的体积电阻率优选为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、并且吸水率为0.1质量%以下时,作为电绝缘材料是优选的。这些值例如是作为3GHz以上的高频用电绝缘材料特别优选的值。

[0125] 本多层结构体中包含的绝缘层的固化体对于布线用铜箔的平滑面也具有高粘接性。其粘接强度优选为0.8N/mm以上,进一步优选为1.0N/mm以上。因此,特别优选作为层间绝缘材料、覆盖层。对于多层的CCL、FCCL中使用的层间绝缘材料而言,需要至少其一部分、或至少一面与铜箔的平滑面粘接。上述组合物的固化体与铜箔平滑面显示出高粘接性,因此优选作为该用途。另外,对于覆盖层而言,需要其下表面与基板上的铜箔平滑面粘接,因此,仍然可以说本组合物的固化体由于与铜箔平滑面显示出高粘接性而优选。

[0126] 作为具有本发明的多层结构体的高频传输线、天线、多层基板(CCL、FCCL)的制造方法,例如有以下这样的方法。可举出下述方法:在通过与铜箔粗糙化面粘接而具有上表面开放的铜箔平滑面的基板(树脂层)上,涂布作为清漆的组合物,将溶剂除去,形成绝缘层后,进一步重叠其他的树脂层的面而形成多层结构,在适当的温度、加压条件下对其进行处理,使其固化、粘接,从而制作多层基板。或者,也可以例示下述方法:在通过与铜箔粗糙化面粘接而具有上表面开放的铜箔平滑面的基板(树脂层)上,设置预先制成的未固化片材作为绝缘层,进一步重叠其他的树脂层的面而形成多层结构,在适当的温度、加压条件下对其进行处理,使其固化、粘接,从而制作多层基板。

[0127] 作为具有覆盖层的基板的制造方法,例如有以下这样的工艺。可举出下述方法:在通过与铜箔粗糙化面粘接而具有上表面开放的铜箔平滑面的基板上,涂布作为清漆的组合物,将溶剂除去后,在规定的条件下进行加压、加热而将绝缘层固化,形成覆盖层。或者,也可以例示下述方法:在通过与铜箔粗糙化面粘接而具有上表面开放的铜箔平滑面的基板上,重叠预先制成的组合物的未固化片材,进行加压、加热,由此将绝缘层固化、粘接。

[0128] 从其他观点考虑,本发明为包含下述组合物的固化体的层间绝缘材料,所述组合物包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物作为主要成分,并且包含相对于烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物而言为0.001~10质量份的硅烷偶联剂,另外,本发明可以提供包含本层间绝缘材料的微带线等高频传输线、天线、多层CCL基板或多层FCCL基板。本层间绝缘材料层是至少其一部分或其一个面与铜箔平滑面相接的层间绝缘材料。由本层间绝缘材料形成的层的特征在于良好的低介电性能和耐热性、以及与基板的铜

箔平滑面的高粘接性。

[0129] 从其他观点考虑,本发明为包含下述组合物的固化体的覆盖层,所述组合物包含烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物作为主要成分,并且包含相对于烯烃-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物而言为0.001~10质量份的硅烷偶联剂,另外,本发明为包含本覆盖层的基板。本覆盖层的至少其下表面与基板的铜箔平滑面相接。本覆盖层的特征在于前述良好的低介电性能和耐热性、以及与基板的铜箔平滑面的高粘接性。

[0130] 另外,本发明的绝缘层与作为在CCL、FCCL中使用的其他树脂系材料的树脂层的粘接可以采用已知的方法。例如,可以例示预先对树脂层进行电晕处理、等离子体处理而将表面活化的方法、在表面形成凹凸而使其粗糙化的方法。此外,由本发明的组合物形成的绝缘层与不添加表面改性剂的情况相比,即使针对例如聚酰亚胺(PI)、液晶聚合物(LCP)、聚苯醚(PPE)、多官能芳香族乙烯基树脂(ODV)、环氧树脂、或与绝缘层I相同的组合物的各树脂、其片材,也能显示出高粘接强度。尤其是在如前述的那样通过电晕处理、等离子体处理等表面处理对这些树脂片材的表面进行了处理的情况下,能够期待更高的粘接性。

[0131] 实施例

[0132] 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。合成例、比较合成例中得到的共聚物的分析通过以下的手段实施。

[0133] 共聚物中的来自乙烯、己烯、苯乙烯及二乙烯基苯的乙烯基单元的含量的确定是通过¹H-NMR、根据归属于各自的峰面积强度进行的。样品溶解于氘代1,1,2,2-四氯乙烷中,测定于50~130°C进行。

[0134] 对于分子量而言,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)。测定按以下的条件进行。

[0135] 柱:将2根TSK-GEL MultiporeHXL-M φ7.8×300mm(TOSOH公司制)串联地连接而使用。

[0136] 柱温:40°C

[0137] 溶剂:THF

[0138] 送液流量:1.0ml/min.

[0139] 检测器:RI检测器

[0140] <凝胶分数>

[0141] 按照ASTM D2765-84,求出作为沸腾甲苯不溶成分的凝胶分数。

[0142] <吸水率>

[0143] 依照ASTM D570-98,测定了在纯水中于23°C浸渍24小时后的吸水率。

[0144] <介电常数及介电损耗(介质损耗角正切)>

[0145] 对于介电常数、介质损耗角正切而言,使用谐振腔微扰法(Agilent Technologies Inc.制8722ES型网络分析仪,关东电子应用开发公司制空腔谐振器),使用从片材切出的1mm×1.5mm×80mm的样品,测定23°C、10GHz条件下的值。

[0146] <体积电阻率>

[0147] 使用厚度为约0.5mm的膜,按照JIS K6911:2006,于室温进行测定。

[0148] <绝缘层与铜箔的平滑面的粘接强度(剥离强度)>

[0149] 使用了三井金属矿业公司制(VSP系列,TQ-M7-VSP,厚度为12μm,粗糙化面表面粗

糙度Rz为1.1 μm)的铜箔。

[0150] 在Teflon(注册商标)片材上,设置铜箔平滑面朝上,将数张作为绝缘层I的未固化片材重叠于该平滑面上,在其上设置SUS制模框(厚度为0.2mm),进一步重叠Teflon片材,利用加压机施加5MPa的负荷,以120 $^{\circ}\text{C}$ 下30分钟、150 $^{\circ}\text{C}$ 下30分钟、其后200 $^{\circ}\text{C}$ 下120分钟的条件进行加热处理,使其固化。此处,绝缘层I为后述的实施例、比较例的未固化片材。固化后,卸除Teflon片材及模框,得到使片材与铜箔粘接固化而成的多层结构体。与铜箔的粘接强度的测定依照日本工业标准(JIS)C6471:1995,剥离通过180 $^{\circ}$ 剥离来评价。作为参考,利用上述方法,在Teflon片材上,设置铜箔粗糙化面朝上,将数张未固化片材重叠于该粗糙化面上,由此使其与铜箔粗糙化面粘接固化而得到层叠体,同样地进行粘接强度测定。

[0151] <共聚物的制造>

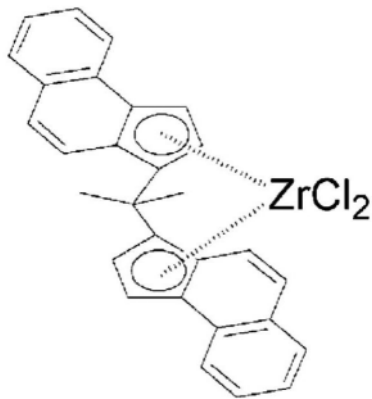
[0152] 合成例P-1、P-2

[0153] 参考日本特开2009-161743号公报、日本特开2010-280771号公报记载的制造方法,使用作为催化剂的外消旋-二甲基亚甲基双(4,5-苯并-1-茛基)二氯化锆(结构参见下述式(1))、作为助催化剂的改性甲基铝氧烷(Tosoh Finechem公司制, MMAO-3A甲苯溶液)、作为溶剂的环己烷、作为原料的苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯、根据需要的1-己烯,使用容量为10L、带有搅拌机及加热冷却用套管的高压釜进行聚合。向所得到的聚合液中投入1-异丙醇,然后投入大量的甲醇,回收共聚物。将该共聚物风干,进一步于30 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥一昼夜,得到共聚物P-1、P-2。表1中示出共聚物的组成、数均分子量。

[0154] 式(1)

[0155] [化学式1]

[0156]

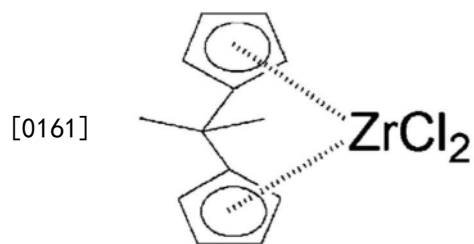


[0157] 合成例P-3

[0158] 参考日本特开平9-40709号公报、日本特开平9-309925号公报、日本特开2009-161743号公报、及日本特开2010-280771号公报记载的制造方法,使用作为催化剂的二甲基亚甲基双环戊二烯基二氯化锆(结构参见下述式(2))、作为助催化剂的修饰甲基铝氧烷(Tosoh Finechem公司制, MMAO-3A甲苯溶液)、作为溶剂的环己烷、作为原料的苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯,使用容量为10L、带有搅拌机及加热冷却用套管的高压釜进行聚合。向所得到的聚合液中投入1-异丙醇,然后投入大量的甲醇,回收共聚物。将该共聚物薄薄地铺展于大容器中,于30 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥两昼夜。表1中示出共聚物P-3的组成、数均分子量。

[0159] 式(2)

[0160] [化学式2]



[0162] 另外,其他原料如下所述。

[0163] 关于二官能聚苯醚低聚物 (OPE-2St, 数均分子量为1200), 将Mitsubishi Gas Chemical Company制的甲苯溶液制品进一步用甲苯稀释, 进一步添加大量的甲醇, 进行甲醇析出, 风干后, 进行减压干燥, 由此得到粉末状的聚苯醚低聚物并使用。作为1,2-聚丁二烯, 使用日本曹达公司制“B-3000”, 数均分子量为3200, 粘度为210Poise (21000mPa · s, 45 °C)。BMI使用大和化成工业公司制BMI-5100 (3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺)。硅烷偶联剂使用Shin-Etsu Silicone Co., Ltd. 制KBM-503 (3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)、KBM-403 (3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、KBM-1403 (对苯乙烯基三甲氧基硅烷)。固化剂使用日油公司制Perhexyne 25B (有机过氧化物, 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)-3-己炔)。

[0164] [表1]

[0165]

	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
共聚低聚物、或聚合物	质量%	质量%	质量%	(个/数均分子量)	Mn
P-1	39	0	59	6.0	36000
P-2	47	3	46	5.6	18000
P-3	51	0	40	3.8	5800

[0166] [表2]

[0167]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
P-1	100	100	100	100	100	-
P-2	-	-	-	-	-	100
P-3	-	-	-	-	-	-
二官能聚苯醚 低聚物 (OPE-2St)	-	-	-	-	50	50
1,2-聚丁二烯	-	-	-	-	-	-
双马来酰亚胺 (BMI-5100)	-	-	-	-	-	-
KBM-503	5	1	-	-	1	1
KBM-403	-	-	5	-	-	-
KBM-1403	-	-	-	5	-	-
二氧化硅填料 (SFP-130MC)	-	-	-	-	-	-
溶剂(甲苯)	200	200	200	200	200	200
固化剂※	1	1	1	1	1	1
凝胶分数(%)	>90	>90	>90	>90	>90	>90
介电常数 (10GHz)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.5	2.4
介质损耗角正 切(10GHz)	0.0011	0.0010	0.0011	0.0015	0.0014	0.0013
吸水率(质量 %)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
体积电阻率(Ω /cm)	> 10^{15}	> 10^{15}	> 10^{15}	> 10^{15}	> 10^{15}	> 10^{15}
与铜箔平滑面 的粘接强度 (N/mm)	>1N (材料破裂)	>1N (材料破裂)	>1N (材料破裂)	>1N (材料破裂)	>1N (材料破裂)	>1N (材料破裂)

[0168] ※相对于除固化剂、溶剂、硅烷偶联剂、填料以外的树脂原料的合计100质量份而言,添加了1质量份

[0169] [表3]

[0170]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 1	比较例 2
P-1	-	50	100	100	100	100
P-2	-	-	-	-	-	-
P-3	100	50	-	-	-	-
二官能聚苯醚低聚物 (OPE-2St)	-	-	-	-	-	50
1,2-聚丁二烯	30	-	-	-	-	-
双马来酰亚胺 (BMI-5100)	-	-	10	-	-	-
KBM-503	-	1	1	3	-	-
KBM-403	1	-	-	-	-	-
KBM-1403	-	-	-	-	-	-
二氧化硅填料 (SFP-130MC)	-	-	-	相对于树脂成分 70vol%, 二氧化硅填料为 30vol%	-	-
溶剂 (甲苯)	200	200	200	300	200	200
固化剂※	1	1	1	1	1	1
凝胶分数 (%)	>90	>90	>90	>90	>90	>90
介电常数 (10GHz)	2.3	2.3	2.3	2.7	2.3	2.3
介质损耗角正切 (10GHz)	0.0012	0.0012	0.0013	0.0015	0.0006	0.0013
吸水率 (质量%)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
体积电阻率 (Ω/cm)	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵	>10 ¹⁵
与铜箔平滑面的粘接强度 (N/mm)	>1N (材料破裂)	>1N (材料破裂)	>1N (材料破裂)	>1N (材料破裂)	0.4	0.3

[0171] ※相对于除固化剂、溶剂、硅烷偶联剂、填料以外的树脂原料的合计100质量份而言,添加了1质量份

[0172] 实施例1

[0173] 使用带有加热、冷却套管、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)和溶剂(甲苯)、硅烷偶联剂KBM-503以表2的比例加热至约40°C,进行搅拌而将共聚物溶解。进一步添加相对于除固化剂、溶剂、硅烷偶联剂以外的树脂成分100质量份而言为1质量份的固化剂(过氧化二异丙苯),进行溶解,并进行搅拌混合,得到清漆状的组合物。使所得到的组合物流入设置于玻璃板上的Teflon片材上的硅制模框(框部分长度为7cm,宽度为7cm,厚度为0.5mm、1.0mm或2.0mm)中,风干后,进一步在真空干燥机中,于60°C干燥3小时以上,得到未固化的片材。进一步,针对所得到的未固化片材,利用加压机在

5MPa的负荷下设置Teflon片材和SUS制模框,以120°C下30分钟、150°C下30分钟、其后200°C下120分钟的条件进行加热处理,将Teflon片材和SUS制模框除去,得到固化片材。

[0174] 实施例2~9、比较例1、2

[0175] 通过与实施例1同样的步骤,按表2或表3的配合(表中的单位为质量份)制备固化性组合物,通过同样的步骤得到实施例、比较例的组合物的未固化片材及固化片材。

[0176] 将固化片材的凝胶分数、介电常数、介质损耗角正切、吸水率、体积电阻率示于表2及表3。

[0177] 另外,测定由前述方法求出的、铜箔平滑面与包含绝缘层I的多层结构体的固化体的界面的粘接强度,将其结果示于表2及表3。此处,绝缘层I为实施例、比较例的未固化片材。在实施例的情况下,测定铜箔平滑面与绝缘层I的界面的粘接强度时,粘接强度过高,显示出1N/mm以上的值,结果引起树脂部分的断裂(材料破裂)、伸长、或铜箔的断裂(材料破裂)。即,在这些情况下,粘接强度为1N/mm以上。与此相对,比较例1、2分别显示出0.4N/mm、0.3N/mm的值。作为参考,也同样地测定了铜箔的粗糙化面与绝缘层I的界面的粘接强度,在实施例、比较例的全部样品中,与前述同样地,粘接强度显示为1N/mm以上。即,本实施例涉及的组合物能够提供针对铜箔平滑面和粗糙化面这两面均显示出高粘接强度的固化体。

[0178] 实施例10

[0179] 使用与实施例1同样的装置,添加P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯基苯共聚物)和甲苯、硅烷偶联剂KBM-503、相对于本树脂成分100质量份而言为1质量份的固化剂(过氧化二异丙苯),进行溶解,并进行搅拌混合,得到清漆状的组合物。向其中添加二氧化硅填料(电化公司制SFP-130MC, $d_{50}=0.6\mu\text{m}$,比表面积为 $6.2\text{m}^2/\text{g}$,密度为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$),进行搅拌,制成浆状的清漆。相对于树脂成分70vol% (体积%),使用30vol%的二氧化硅填料。相对于除固化剂、溶剂、硅烷偶联剂、填料以外的树脂原料的合计100质量份而言,添加了1质量份的固化剂。

[0180] 实施例11

[0181] 制成图2所示的结构(2)。此处,使树脂层A由聚酰亚胺形成,绝缘层I及树脂层B由包含本发明的共聚物的组合物形成。

[0182] 准备铜箔的粗糙化面粘接于聚酰亚胺(PI)片材上的多层片材(市售品,Upisel N,聚酰亚胺膜为 $25\mu\text{m}$,电解铜箔为 $18\mu\text{m}$,单面覆铜型)。进一步,准备与实施例10同样地得到的厚度为 $500\mu\text{m}$ 的未固化片材。使用了三井金属矿业株式会社制(VSP系列,TQ-M7-VSP)的铜箔。在铜箔的粗糙化面粘接于聚酰亚胺(PI)片材上的多层片材所具有的开放铜箔平滑面上,载置与实施例5同样地得到的厚度为 $100\mu\text{m}$ 的未固化片材(绝缘层I),进一步在该未固化片材上载置前述实施例10中得到的厚度为 $100\mu\text{m}$ 的未固化片材(树脂层B),进一步在其上以铜箔的粗糙化面与树脂层B相接的方式载置铜箔。将薄的Teflon片材的一部分插入上述铜箔平滑面与实施例5的未固化片材(绝缘层I)之间,与实施例1同样地在利用加压机进行加压的条件下采用相同条件使其固化,得到从下方起按树脂层A(聚酰亚胺)/铜箔/绝缘层I/树脂层B(实施例10)/铜箔的顺序层叠并粘接而成的多层结构片材。固化后,将所插入的Teflon片材抽出,由此制作拉伸试验的起点,求出铜箔平滑面与绝缘层I之间的粘接强度。同样地将薄的Teflon片材的一部分插入绝缘层I与树脂层B之间,同样地使其固化并求出所得到的多层结构片材的绝缘层I与树脂层B之间的粘接强度。任意样品均显示出1N/mm以上的粘接强度,结果引起树脂部分的断裂(材料破裂)、伸长、或铜箔的断裂(材料破裂)。即,在

这些情况下,铜箔平滑面与绝缘层I之间、绝缘层I与树脂层B之间的粘接强度均为1N/mm以上。另外,另行测定的市售品的聚酰亚胺(PI)与铜箔粗糙化面之间的粘接强度也为1N/mm以上。由以上结果可知,本发明的多层结构体在各界面间具有牢固的粘接强度。

[0183] 实施例12

[0184] 制成图3所示的结构(4)。此处,使绝缘层I由包含本发明的共聚物的组合物形成,树脂层A、B均由聚酰亚胺(PI)形成。在铜箔的粗糙化面粘接于聚酰亚胺(PI)片材上的多层片材(市售品,与实施例11相同)的开放铜箔平滑面上,载置与实施例6同样地操作而得到的厚度为100 μm 的未固化片材(绝缘层I),进一步在其上以与开放铜箔平滑面相接的方式载置铜箔的粗糙化面粘接于聚酰亚胺(PI)片材上的多层片材(市售品),与实施例1同样地在利用加压机进行加压的条件下采用相同条件使其固化,得到从下方起按树脂层A(聚酰亚胺)/铜箔/绝缘层I/铜箔/树脂层B(聚酰亚胺)的顺序层叠并粘接而成的多层结构片材。与实施例11同样地,预先在固化前将薄的Teflon片材的一部分插入上述铜箔平滑面与实施例6的未固化片材(绝缘层I)之间,将薄的Teflon片材抽出,由此制作拉伸试验的起点,求出铜箔平滑面与绝缘层I之间的粘接强度。其结果是,显示出1N/mm以上的粘接强度,结果引起树脂部分的断裂(材料破裂)。即,本铜箔平滑面与绝缘层I之间的粘接强度为1N/mm以上。

[0185] 实施例13

[0186] 制成图1所示的基本单元结构。此处,使绝缘层I由本发明的共聚物的组合物形成,树脂层A为聚酰亚胺。在铜箔的粗糙化面粘接于聚酰亚胺(PI)片材上的多层片材(市售品,与实施例11相同)的开放铜箔平滑面上,载置与实施例2同样地得到的厚度为500 μm 的未固化片材(绝缘层I),将薄的Teflon片材的一部分插入铜箔平滑面与未固化片材(绝缘层I)之间,与实施例1同样地在利用加压机进行加压的条件下采用相同条件进行固化粘接,得到由树脂层A(聚酰亚胺)/铜箔/绝缘层I形成的多层结构的固化片材。将所插入的Teflon片材抽出,由此制作拉伸试验的起点,求出铜箔平滑面与绝缘层I之间的粘接强度。其结果是,显示出1N/mm以上的粘接强度,结果引起树脂部分的断裂(材料破裂)、伸长、或铜箔的断裂(材料破裂)。即,平滑面与绝缘层I之间的粘接强度为1N/mm以上。

[0187] 实施例14

[0188] 制成图1所示的基本单元结构。使用了三井金属矿业株式会社制(VSP系列,TQ-M7-VSP)的铜箔。此处,使绝缘层I和树脂层A均由本发明的共聚物的组合物形成。在与实施例10同样地得到的厚度为500 μm 的未固化片材(树脂层A)上,以粗糙化面相接的方式载置铜箔,在该平滑面上进一步载置与实施例2同样地得到的厚度为500 μm 的未固化片材(绝缘层I),将薄的Teflon片材的一部分插入铜箔平滑面与未固化片材(绝缘层I)之间,与实施例1同样地在利用加压机进行加压的条件下采用相同条件进行固化粘接,得到由树脂层A(实施例10)/铜箔/绝缘层I形成的多层结构的固化片材。将所插入的Teflon片材抽出,由此制作拉伸试验的起点,求出铜箔平滑面与绝缘层I之间的粘接强度。其结果是,显示出1N/mm以上的粘接强度,结果引起树脂部分的断裂(材料破裂)、伸长、或铜箔的断裂(材料破裂)。即,平滑面与绝缘层I之间的粘接强度为1N/mm以上。

[0189] 由本发明的组合物形成的绝缘层的固化体显示出高凝胶分数,充分地固化,并且能够显示出低介电常数、低介质损耗角正切、低吸水性、高电阻率。本发明的多层结构的固化体不仅对铜箔粗糙化面显示出高粘接强度,而且还能够对铜箔平滑面显示出高粘接强

度。因此,各层间能够具有高粘接性,本多层结构的固化体作为高频传输线、多层CCL、多层FCCL、或天线的层间绝缘层(层间绝缘材料)、覆盖层是有用的。

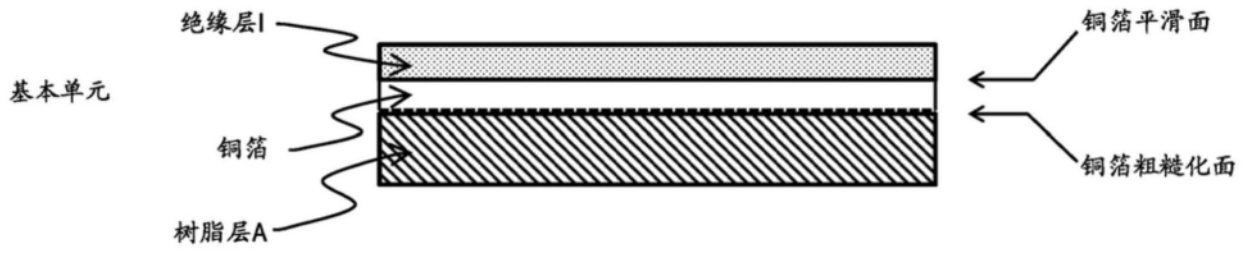


图1

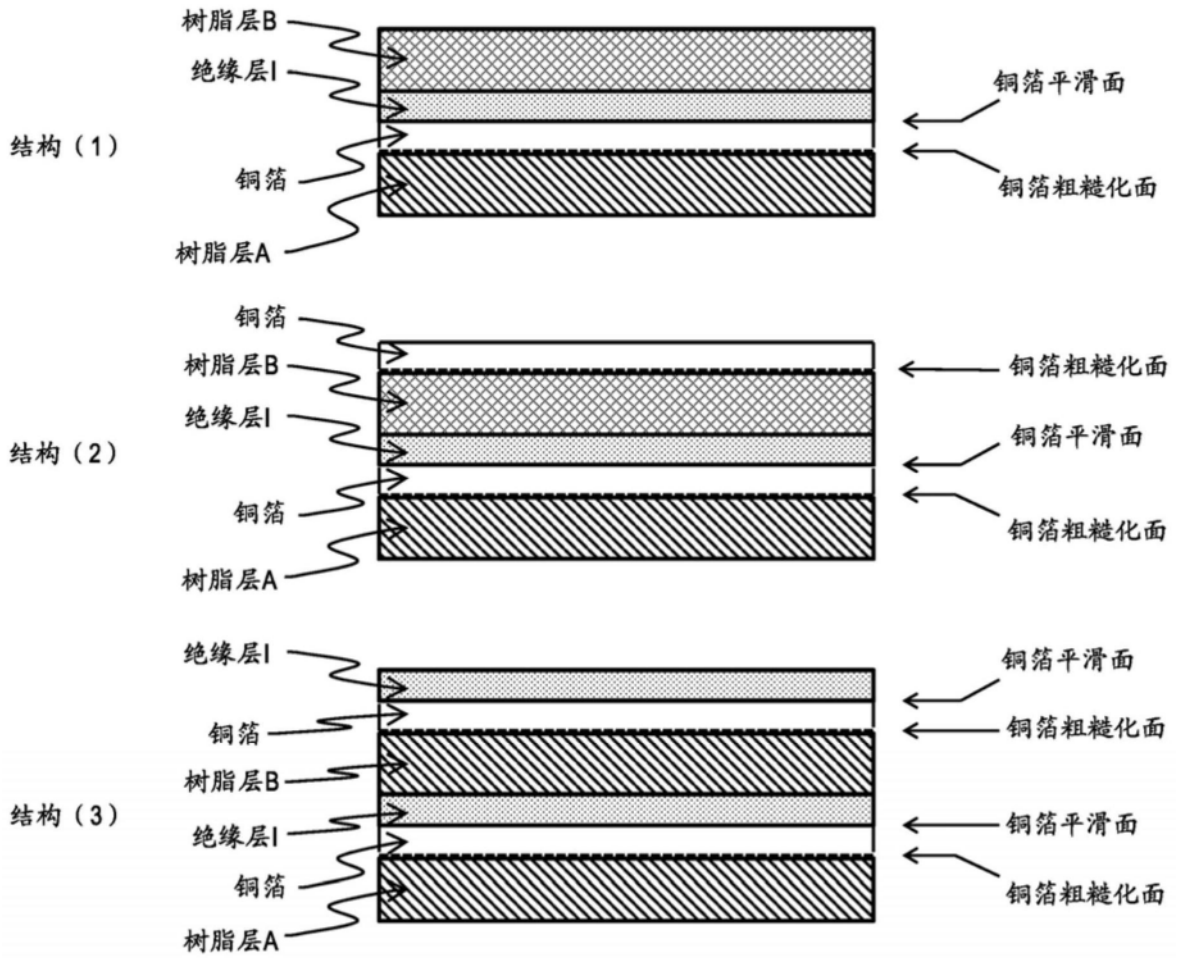


图2

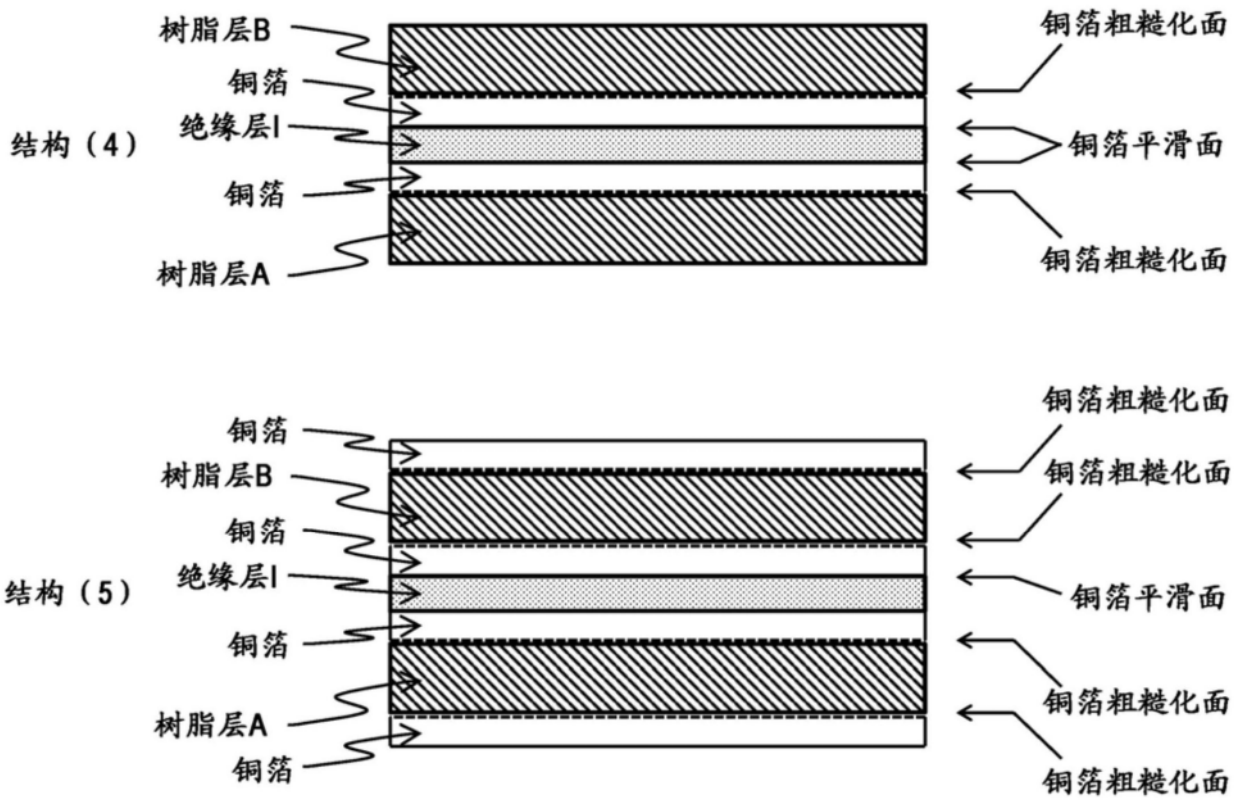


图3

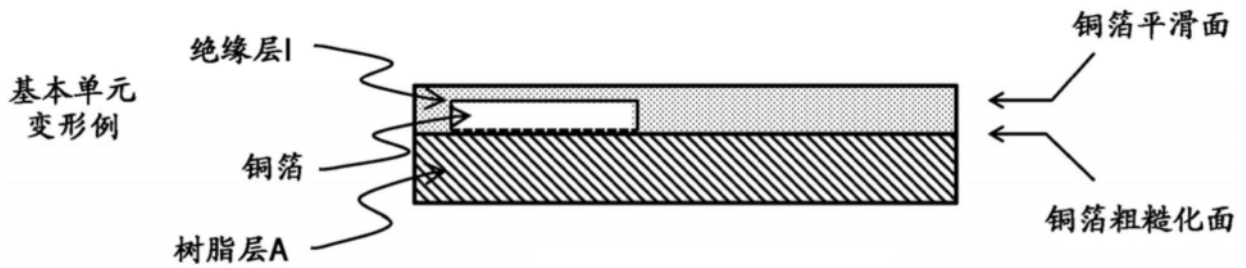


图4