



(21)申請案號：110133805

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 10 日

(51)Int. Cl. : **C08L25/00 (2006.01)** **C08L23/00 (2006.01)**
 C08K3/34 (2006.01) **C08K3/36 (2006.01)**
 C08F2/44 (2006.01) **C08F255/02 (2006.01)**
 C08F279/00 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/11 日本 2020-153333
 2021/06/09 日本 2021-096917

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

(72)發明人：荒井亨 ARAI, TORU (JP)；八木梓 YAGI, AZUSA (JP)；大貫俊 ONUKI, SUGURU
 (JP)；山本翔太 YAMAMOTO, SHOTA (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200724621A JP 2009-161743A
 JP 2010-280771A

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

組合物及其硬化體

(57)摘要

本發明係一種組合物，其特徵在於包含含有烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物之樹脂成分、及經表面處理之二氧化矽，且上述烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物滿足下述(1)~(4)之所有條件：

- (1)共聚物之數量平均分子量為 500 以上 10 萬以下；
- (2)芳香族乙烯基化合物單體為碳數 8 以上 20 以下之芳香族乙烯基化合物，芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為 0 質量%以上 70 質量%以下；
- (3)芳香族多烯為選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數 5 以上 20 以下之多烯中之一種以上，且源自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量按每數量平均分子量計算為 1.5 個以上且未達 20 個；
- (4)烯烴為選自碳數 2 以上 20 以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元、上述芳香族乙烯基化合物單體單元及芳香族多烯單體單元之合計為 100 質量%；

上述樹脂成分與上述二氧化矽之體積比為 98 ~ 15 : 2 ~ 85 之範圍，

藉由共振器法所求出之上述組合物之硬化體之介電損耗角正切於測定頻率 10 GHz 下之值及/或於測定頻率範圍 25 GHz ~ 40 GHz 下之值為 1.2×10^{-3} 以下，

250°C 下之上述組合物之硬化體之儲存模數為 10 MPa 以上 10 GPa 以下之範圍。



I864328

【發明摘要】

【中文發明名稱】

組合物及其硬化體

【中文】

本發明係一種組合物，其特徵在於包含含有烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物之樹脂成分、及經表面處理之二氧化矽，且上述烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物滿足下述(1)~(4)之所有條件：

(1) 共聚物之數量平均分子量為500以上10萬以下；

(2) 芳香族乙烯基化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯基化合物，芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為0質量%以上70質量%以下；

(3) 芳香族多烯為選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數5以上20以下之多烯中之一種以上，且源自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量按每數量平均分子量計算為1.5個以上且未達20個；

(4) 烯烴為選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元、上述芳香族乙烯基化合物單體單元及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%；

上述樹脂成分與上述二氧化矽之體積比為98~15：2~85之範圍，

藉由共振器法所求出之上述組合物之硬化體之介電損耗角正切於測定頻率10 GHz下之值及/或於測定頻率範圍25 GHz~40 GHz下之值為 1.2×10^{-3} 以下，

250°C下之上述組合物之硬化體之儲存模數為10 MPa以上10 GPa以

下之範圍。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

組合物及其硬化體

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種組合物及其硬化體。

【先前技術】

【0002】

由於通訊頻率進入千兆赫頻段及千兆赫頻段以上之高頻段，故而對具有低介電特性之絕緣材料之需求日益增高。聚乙烯等聚烯烴或聚苯乙烯等芳香族乙烯基化合物聚合物在分子結構中不具有極性基，因此作為表現出優異之低介電常數、低介電損耗角正切之材料而為人所知。但，由於其等之耐熱性取決於結晶熔點或玻璃轉移溫度，故而在作為電絕緣體之耐熱性方面存在問題，進而由於其為熱塑性樹脂，故而於製膜工藝方面存在問題(專利文獻1)。

【0003】

全氟乙烯等氟系樹脂具有優異之低介電常數、低介電損耗、及耐熱性優異之特徵，但成形加工、膜成形較為困難，器件適應性較低。又，在與配線之銅箔之接著力方面亦存在問題。另一方面，使用了環氧樹脂、不飽和聚酯樹脂、聚醯亞胺樹脂、酚系樹脂等後硬化樹脂之基板、絕緣材料因其耐熱性、易操作性而被廣泛使用，但介電常數、介電損耗相對較高，故作為高頻用絕緣材料，期望有所改善(專利文獻2)。

【0004】

業界提出了一種含有包含烯烴系及苯乙烯系聚合物鏈段之接枝或嵌段共聚物之電絕緣材料(專利文獻3)。該材料著眼於烯烴或苯乙烯系之烴系聚合物固有之低介電常數、低介電損耗性。其製造方法係使市售之聚乙烯、聚丙烯與苯乙烯單體、二乙烯苯單體在自由基聚合起始劑之存在下進行通常之接枝聚合，此種方法存在以下問題：接枝效率(交聯密度)未提高，聚合物之均勻性不夠充分。進而，所獲得之聚合物包含凝膠，而存在加工性、填充性較差之問題。該材料為熱塑性樹脂，故耐熱性不夠充分，需要加入4-甲基-1-戊烯系等耐熱性樹脂。因此，該材料難以應用於將其塗佈或填充至特定場所後使之硬化之成形方法。

【0005】

於專利文獻4中記載有一種包含下述交聯結構體之絕緣層，該交聯結構體包含具有複數個芳香族乙烯基之烴化合物作為交聯成分。實施例中具體記載之本交聯成分之硬化體較為剛直，故認為難以填充大量填充劑。

【0006】

於專利文獻5、6、7中示出一種硬化體，其由特定之聚合觸媒而獲得，且包含特定之組成、調配之乙烯-烯烴(芳香族乙烯基化合物)-多烯共聚物、及非極性乙烯基化合物，且亦記載有一種與通常之二氧化矽等填料之組合物。

【0007】

又，已知當成形出樹脂片材時添加填充劑(填料)，亦使用如專利文獻8、9所記載之球狀二氧化矽作為此種填充劑。但，對於樹脂種類與填充劑種類之組合會帶來何種效果，並未充分地進行研究。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本專利特公昭52-031272號公報

[專利文獻2]日本專利特開平6-192392號公報

[專利文獻3]日本專利特開平11-060645號公報

[專利文獻4]日本專利特開2004-087639號公報

[專利文獻5]日本專利特開2010-280771號公報

[專利文獻6]日本專利特開2009-161743號公報

[專利文獻7]日本專利特開2010-280860號公報

[專利文獻8]日本專利特開2003-165718號公報

[專利文獻9]日本專利特表2013-528558號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0009】

於上述先前技術中，即便為容易進行成形加工之熱塑性組合物，亦無法獲得具有對高頻信號傳輸用絕緣材料所要求之優異之低介電特性之硬化體。尤其於電子基板用途中實施伴隨有高溫曝露之焊料回焊步驟時，具有適應性之材料會受到限制，因此期望提供具有適應性之材料。本發明提供一種硬化體具有優異之低介電特性之組合物。

[解決問題之技術手段]

【0010】

即，於本發明中，可提供以下之態樣。

【0011】

態樣1.

一種組合物，其特徵在於包含含有烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物之樹脂成分及經表面處理之二氧化矽，且上述烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物滿足下述(1)~(4)之所有條件：

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上10萬以下；

(2)芳香族乙烯基化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯基化合物，芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為0質量%以上70質量%以下；

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

(4)烯烴為選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元、上述芳香族乙烯基化合物單體單元及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%；

上述樹脂成分與上述二氧化矽之體積比為98~15：2~85之範圍，

藉由共振器法所求出之上述組合物之硬化體之介電損耗角正切於測定頻率10 GHz下之值及/或於測定頻率範圍25 GHz~40 GHz下之值為 1.2×10^{-3} 以下，且

250℃下之上述組合物之硬化體之儲存模數為10 MPa以上10 GPa以下之範圍。

【0012】

態樣2.

如態樣1所記載之組合物，其中上述二氧化矽滿足下述(a)~(b)之條

件中之至少一種：

(a)當於30°C/min之條件下自25°C升溫至1000°C時，於500°C～1000°C下脫離之水分子數為0.01 mmol/g以下；

(b)比表面積為1～30 m²/g。

【0013】

態樣3.

如態樣2所記載之組合物，其中當將藉由漫反射FT-IR(Fourier Transform Infrared spectroscopy，傅立葉轉換紅外線光譜)法所測得之二氧化矽之波數3735 cm⁻¹～3755 cm⁻¹之峰強度設為A，將波數3660 cm⁻¹～3680 cm⁻¹之峰強度設為B時，B/A為3.0以下。

【0014】

態樣4.

如態樣1至3中任一項所記載之組合物，其中上述二氧化矽所接受之表面處理包括：將原料二氧化矽於500～1100°C之溫度下進行特定時間之加熱處理，該特定時間之加熱處理設為加熱溫度(°C)×加熱時間(h)為1000～26400(°C·h)。

【0015】

態樣5.

如態樣1至4中任一項所記載之組合物，其進而包含選自由芳香族乙烯基化合物單體、芳香族多烯單體、及極性單體所組成之群中之一種以上之單體。

【0016】

態樣6.

如態樣5所記載之組合物，其相對於上述共聚物100質量份，包含300質量份以下之上述單體。

【0017】

態樣7.

如態樣1至6中任一項所記載之組合物，其進而包含硬化劑。

【0018】

態樣8.

如態樣1至7中任一項所記載之組合物，其中二氧化矽為球狀二氧化矽粉末。

【0019】

態樣9.

如態樣1至8中任一項所記載之組合物，其為硬化性。

【0020】

態樣10.

一種成形體，其由如態樣1至9中任一項所記載之組合物獲得。

【0021】

態樣11.

如態樣10所記載之成形體，其為片材。

【0022】

態樣12.

一種硬化體，其係使如態樣10或11所記載之成形體硬化而獲得。

【0023】

態樣13.

如態樣10或11所記載之成形體，其為電絕緣材料。

【0024】

態樣14.

一種積層體，其包含含有如態樣1至9中任一項所記載之組合物之層、及金屬箔。

【0025】

態樣15.

一種硬化體，其係使如態樣14所記載之積層體硬化而成。

【0026】

態樣16.

一種單層CCL、多層CCL、單層FCCL、或多層FCCL基板，其包含如態樣12或15所記載之硬化體。

【0027】

態樣17.

一種熱塑性組合物，其包含含有烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物之樹脂成分、及經表面處理之二氧化矽，且

上述烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物滿足下述(1)~(4)之所有條件：

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上10萬以下；

(2)芳香族乙烯基化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯基化合物，芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為0質量%以上70質量%以下；

(3)芳香族多烯為選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數

5以上20以下之多烯中之一種以上，且源自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量按每數量平均分子量計算為1.5個以上且未達20個；

(4)烯烴為選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元、上述芳香族乙烯基化合物單體單元及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。

【0028】

態樣18.

一種成形體，其係使如態樣17所記載之熱塑性組合物成形而獲得。

【0029】

態樣19.

如態樣18所記載之成形體，其為顆粒形狀。

[發明之效果]

【0030】

本發明提供一種硬化體具有優異之低介電特性之組合物。

【實施方式】

【0031】

以下，進一步詳細地進行說明。於本說明書中，有時將烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物僅記載為共聚物。本說明書中之數值範圍只要沒有特別說明，則包含其上限值及下限值。於本說明書中，所謂片材亦將膜之概念包含在內。又，於本說明書中，即便記載為膜，亦表示與片材相同之含義。於本說明書中，所謂(甲基)丙烯酸酯係將丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯包含在內之概念。

【0032】

<組合物>

於本說明書中，有時將組合物(硬化性組合物)記載為樹脂組合物或硬化性樹脂組合物。本發明之組合物包含含有烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物之「樹脂成分」，上述烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物具有下述一定範圍之組成、分子量範圍。又，本組合物進而包含特定量之「經表面處理之二氧化矽」。進而，本組合物除此以外亦可包含下述「單體」、「硬化劑」。

【0033】

<樹脂成分>

所謂本說明書中之組合物所含之「樹脂成分」含有具有下述一定範圍之組成、分子量範圍之烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物。該樹脂成分亦可進而包含一種以上之其他樹脂化合物，或可僅包含該共聚物。

【0034】

<烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

本烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物滿足以下之(1)~(4)之所有條件：

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上10萬以下，較佳為5000以上10萬以下，更佳為2萬以上10萬以下，進而較佳為3萬以上10萬以下；

(2)芳香族乙烯基化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯基化合物，芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為0質量%以上70質量%以下；

(3)芳香族多烯為選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數

5以上20以下之多烯中之一種以上，且來自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量按每數量平均分子量計算為1.5個以上且未達20個，較佳為1.5個以上且未達7個，更佳為2個以上且未達5個；

(4)烯烴為選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元、上述芳香族乙烯基化合物單體單元與芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。

【0035】

本烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物(以下，有時僅記載為「共聚物」)可藉由使烯烴、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯之各單體共聚合而獲得。

【0036】

所謂烯烴單體係選自碳數2以上20以下之 α 烯烴及碳數5以上20以下之環狀烯烴之一種以上，實質上為包含碳及氫而不包含氧或氮、鹵素之化合物。作為碳數2以上20以下之 α 烯烴，例如可例示：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烷、1-十二烷、4-甲基-1-戊烯、3,5,5-三甲基-1-己烯。作為碳數5以上20以下之環狀烯烴，可例示：降萜烯、環戊烯。作為烯烴，較佳為乙烯與除乙烯以外之 α 烯烴或環狀烯烴之組合、或單獨乙烯。於為單獨乙烯、或所獲得之除乙烯以外之 α 烯烴/乙烯之質量比為1/7以下、更佳為1/10以下之情形時，可提高所獲得之硬化體與銅箔或銅配線之剝離強度，故而較佳。進而較佳為共聚物中所含之除乙烯以外之 α 烯烴單體單元之含量為6質量%以下，最佳為4質量%以下，或烯烴為單獨乙烯。於該情形時，可進一步提高與銅箔或銅配線之剝離強度，故而更佳。又，於較佳之乙烯與除乙烯以外之 α 烯烴之組合中，可根據 α 烯烴之種類、

含量，將最終獲得之硬化體之乙烯- α 烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯鏈之玻璃轉移溫度於大致-60°C ~ -10°C 之範圍內進行自由調整。

【0037】

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

【0038】

芳香族多烯單體為其分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基(較佳為乙烯基)之碳數5以上20以下之多烯，較佳為碳數8以上20以下之多烯。作為芳香族多烯單體，較佳為分子內具有複數個乙烯基之碳數8以上20以下之多烯，進而較佳為鄰二乙烯苯、間二乙烯苯、對二乙烯苯之各種二乙烯苯或其等之混合物、具有二乙烯基萘、二乙烯基蒽、對-2-丙烯基苯乙烯、對-3-丁烯基苯乙烯等芳香族乙烯基結構且實質上不包含氧或氮、鹵素而包含碳及氫之化合物。又，亦可使用日本專利特開2004-087639號公報中所記載之二官能性芳香族乙烯基化合物、例如1,2-雙(乙烯基苯基)乙烷(縮寫：BVPE)。其中，較佳使用鄰二乙烯苯、間二乙烯苯、對二乙烯苯之各種二乙烯苯、或其等之混合物，最佳使用間二乙烯苯及對二乙烯苯之混合物。於本說明書中，將該等二乙烯苯記載為二乙烯苯類。於使用二乙烯苯類作為芳香族多烯之情形時，當進行硬化處理時，硬化效率較高，硬化較為容易，故較佳。

【0039】

作為以上之烯烴、芳香族乙烯基化合物、芳香族多烯之各單體，亦可包含其他含有例如氧原子、氮原子等極性基之烯烴、含有例如氧原子或

氮原子等極性基之芳香族乙烯基化合物、或含有例如氧原子或氮原子等極性基之芳香族多烯，但包含該等極性基之單體之總質量較佳為本組合物之總質量之10質量%以下，更佳為3質量%以下，最佳為不包含含有極性基之單體。藉由將該單體設為10質量%以下，可提高使本組合物硬化所獲得之硬化體之低介電特性(低介電常數/低介電損耗)。

【0040】

本共聚物之數量平均分子量為500以上10萬以下，較佳為5000以上10萬以下，更佳為2萬以上10萬以下，進而較佳為3萬以上10萬以下。藉由設為此種範圍，可獲得如下效果，即，即便於未硬化之狀態下添加下述添加樹脂，亦不易變得黏膩，可提高熱塑性，進而可容易對最終所獲得之硬化體賦予較高之斷裂點強度、較高之斷裂伸長率等良好物性。若數量平均分子量未達500，則未硬化階段中，組合物之力學物性較低，又，黏著性較高，因此存在本組合物難以作為熱塑性樹脂進行成形加工之情形。若數量平均分子量高於10萬，則存在成形加工性下降之情形。本共聚物中所含之芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為0質量%以上70質量%以下，較佳為0質量%以上且未達70質量%，更佳為10質量%以上60質量%以下，進而較佳為10質量%以上55質量%以下。於芳香族乙烯基化合物單體單元之含量大於70質量%之情形時，存在最終所獲得之組合物之硬化體之玻璃轉移溫度成為室溫左右，低溫下之韌性或伸長率下降之情形。若芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為10質量%以上，則本共聚物之芳香族性提高，與阻燃劑或填料之親和變好，不會滲出阻燃劑，可填充填料。又，若芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為10質量%以上，則可獲得與銅箔或銅配線之剝離強度較高之組合物之硬化體。

【0041】

於本共聚物中，源自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量按每數量平均分子量計算為1.5個以上且未達20個，較佳為1.5個以上且未達7個，更佳為2個以上且未達5個。以下，有時亦將乙烯基及/或伸乙烯基之含量統稱為「乙烯基含量」。若乙烯基含量未達1.5個，則交聯效率較低，難以獲得充分交聯密度之硬化體。若乙烯基含量增加，則最終獲得之硬化體於常溫下及高溫下之力學物性容易得到提高。本共聚物中之按每數量平均分子量計算之源自芳香族多烯單元(二乙烯苯單元)之乙烯基含量可藉由如下方式而獲得，即，將藉由業者所公知之GPC(凝膠滲透層析法)所求出之標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)、與藉由¹H-NMR測定所獲得之源自芳香族多烯單元之乙烯基含量或伸乙烯基含量進行比較。作為例，藉由利用¹H-NMR測定所獲得之各峰面積之強度比較，共聚物中之源自芳香族多烯單元(二乙烯苯單元)之乙烯基含量為0.095質量%，於利用GPC測定所得之標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量為68000之情形時，本數量平均分子量中之源自芳香族多烯單元之乙烯基之分子量為其等之積即64.8，用64.8除以乙烯基之式量27得2.4。即，本共聚物中之按每數量平均分子量計算之源自芳香族多烯單元之乙烯基含量為2.4個。根據文獻，共聚物之藉由¹H-NMR測定所獲得之峰之歸屬為公知。又，根據藉由¹H-NMR測定所獲得之峰面積之比較而求出共聚物之組成之方法亦為公知。亦可輔助使用藉由公知之定量模式所測得之¹³C-NMR光譜之峰面積或其比率。又，於本說明書中，根據源自二乙烯苯單元之乙烯基之峰強度(利用¹H-NMR測定)求出共聚物中之二乙烯苯單元之含量。即，根據源自二乙烯苯單元之乙烯基含量，假設1個該乙烯基源自共聚物中之1個二乙烯

苯單元而求出二乙烯苯單元之含量。

【0042】

於本共聚物中，較佳之烯烴單體單元含量為30質量%以上，尤佳為45質量%以上。上述烯烴單體單元、芳香族乙烯基化合物單體單元與芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。若烯烴單體單元含量為30質量%以上，則最終所獲得之硬化體之韌性(伸長率)得到提高，於硬化中途，不會發生開裂或硬化體之耐衝擊性之下降，於硬化體之熱循環試驗中不會發生開裂。於本共聚物中，較佳之烯烴單體單元含量為90質量%以下。

【0043】

於本共聚物中，作為不包含芳香族乙烯基化合物單體單元之烯烴-芳香族多烯共聚物，具體而言，作為較佳者，可例示：乙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-丙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-丁烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-己烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-辛烯-二乙烯苯共聚物。

【0044】

於本共聚物中，作為包含芳香族乙烯基化合物單體單元之烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物，可例示：乙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-丙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-己烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物、乙烯-1-辛烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物。本發明中所使用之上述共聚物例如可藉由國際公開第00/37517號、日本專利特開2009-161743號公報、日本專利特開2010-280771號公報所記載之製造方法而製造。

【0045】

<除樹脂成分所包含之共聚物以外之樹脂>

於本組合物中之樹脂成分中亦可進而包含除上述共聚物以外之樹脂

化合物(以下，亦稱為「添加樹脂」)。作為添加樹脂，只要無損本組合物所帶來之效果，則可使用任意者，較佳可使用選自烴系彈性體、聚苯醚、芳香族多烯系樹脂之一種以上。其中，進而較佳為聚苯醚或烴系彈性體。於烴系彈性體之中，較佳為共軛二烯系聚合物。於共軛二烯系聚合物之中，較佳為1,2-聚丁二烯。藉由使用選自烴系彈性體、聚苯醚、芳香族多烯系樹脂之一種以上，具有如下效果，即，即便減少單體之使用量，例如，即便未使用單體，亦可獲得本發明之較佳之硬化體。添加樹脂之量可相對於共聚物100質量份，較佳為合計1~500質量份，進而較佳為合計1~300質量份。

【0046】

<烴系彈性體>

烴系彈性體之量相對於共聚物100質量份，較佳為1~500質量份，更佳為1~200質量份。可良好地用於本發明之組合物之烴系彈性體之數量平均分子量可為2萬以上，較佳為3萬以上。作為烴系彈性體之例，可例舉：乙烯系或丙烯系彈性體、選自共軛二烯系聚合物或芳香族乙烯基化合物-共軛二烯系嵌段共聚物或無規共聚物、及其等之氫化物(hydride)(氫化物(hydrogenated product))之一個或複數個彈性體。作為乙烯系彈性體，可例舉：乙烯-辛烯共聚物或乙烯-1-己烯共聚物等乙烯- α 烯烴共聚物、EPR、EPDM。作為丙烯系彈性體，可例舉：無規聚丙烯、低立體規則性聚丙烯、丙烯-1-丁烯共聚物等丙烯- α 烯烴共聚物。

【0047】

<共軛二烯系聚合物>

作為共軛二烯系聚合物，可例舉：聚丁二烯或1,2-聚丁二烯。作為芳

香族乙烯基化合物-共軛二烯系嵌段共聚物或無規共聚物、及其等之氫化物(hydride)(氫化物(hydrogenated product))，可例示：SBS、SIS、SEBS、SEPS、SEEPS、SEEBs等。可良好地使用之1,2-聚丁二烯例如可自JSR股份有限公司獲取製品，除此以外，可自日本曹達股份有限公司以製品名B-1000、2000、3000而獲取液狀聚丁二烯。又，作為包含可良好地使用之1,2-聚丁二烯結構之共聚物，可例示TOTAL CRAY VALLEY股份有限公司之「Ricon100」。關於選自該等烴系彈性體之一種或複數種樹脂，於尤其是於室溫(25°C)下為液狀(大致300000 mPa·s以下)之情形時，就本發明之組合物於未硬化狀態下之操作性或成形加工性(作為熱塑性樹脂之操作性)之觀點而言，其使用量相對於共聚物100質量份，較佳為1~30質量份，尤佳為1~20質量份之範圍。

【0048】

<聚苯醚>

作為聚苯醚，可使用市售之公知之聚苯醚。聚苯醚之數量平均分子量為任意量，若考慮組合物之成形加工性，則數量平均分子量較佳為1萬以下，最佳為5000以下。又，數量平均分子量可較佳為500以上。又，於為了使本發明之組合物硬化而添加聚苯醚之情形時，較佳為分子末端被官能基改性，及/或較佳為一分子內具有複數個官能基。作為官能基，可例舉：烯丙基、乙烯基、環氧基等。作為官能基，較佳為自由基聚合性官能基。作為自由基聚合性官能基，較佳為乙烯基。作為乙烯基，較佳為選自烯丙基、(甲基)丙烯醯基、及芳香族乙烯基之一種以上，更佳為(甲基)丙烯醯基或芳香族乙烯基，最佳為芳香族乙烯基。即，於本發明之組合物中，尤佳為分子鏈之兩末端被自由基聚合性官能基改性之二官能性聚苯

醚。作為此種聚苯醚，可例舉：SABIC公司之Noryl(商標)SA9000(兩末端具有甲基丙烯醯基之改性聚苯醚，數量平均分子量2200)或三菱瓦斯化學股份有限公司製造之二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St，兩末端具有乙烯基苄基之改性聚苯醚，數量平均分子量1200)等。該等之中，可尤佳使用三菱瓦斯化學股份有限公司製造之二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)。本發明之組合物中所使用之聚苯醚之量相對於共聚物100質量份，較佳為1~500質量份，更佳為1~300質量份，進而較佳為1~200質量份。

【0049】

上述共聚物及其他聚合物之數量平均分子量之求取方法係如下所示。分子量係使用GPC(凝膠滲透層析法)而求出標準聚苯乙烯換算之數量平均分子量(Mn)。可藉由以下之條件進行測定。

【0050】

(於數量平均分子量為1000以上之情形)

管柱：將2根TSKgel MultiporeHXL-M ϕ 7.8×300 mm(東曹股份有限公司製造)串聯連接使用。

管柱溫度：40℃

溶劑：THF

送液流量：1.0 ml/min.

檢測器：RI(Refractive Index，折射率)檢測器

【0051】

(於數量平均分子量未達1000之情形)

管 柱： 將1根TSKgelG3000HXL ϕ 7.8×300 mm、1根
TSKgelG2000HXL ϕ 7.8×300 mm、4根TSKgelG1000HXL ϕ 7.8×300

mm(東曹股份有限公司製造)串聯連接使用。

管柱溫度：40℃

溶劑：THF

送液流量：0.5 ml/min.

檢測器：RI檢測器

【0052】

<芳香族多烯系樹脂>

所謂芳香族多烯系樹脂包含Nippon Steel Chemical & Material股份有限公司製造之二乙烯苯系反應性多分支共聚物。此種二乙烯苯系反應性多分支共聚物例如於文獻「多官能芳香族乙烯基共聚物之合成與使用其之新型IPN型低介電損耗材料之開發」(川邊正直等人、Journal of Japan Institute of Electronics Packaging p125、Vol.12 No.2(2009))、美國專利第8404797號、國際公開第2018/181842號中有記載。又，作為芳香族多烯系樹脂，亦可例舉：以上述芳香族多烯單體作為主構成單元之芳香族多烯聚合物樹脂。使用該等範圍內之量之芳香族多烯系樹脂，可有效調整由組合物所獲得之硬化物之力學物性，防止與其他構件之接著性下降或韌性下降，故而較佳。若超過本使用量進行調配，則會存在表現出脆性，或與其他構件之接著性下降之情形。

【0053】

<硬化劑>

作為本組合物可包含之硬化劑，可使用先前芳香族多烯、芳香族乙烯基化合物之聚合、或硬化中所可使用之公知硬化劑。於此種硬化劑中，可使用聚合起始劑，可例示：自由基聚合起始劑、陽離子聚合起始劑、陰

離子聚合起始劑，較佳使用自由基聚合起始劑。較佳為有機過氧化物系(Peroxide)、偶氮系聚合起始劑等，可根據用途、條件而自由選擇。可自日油股份有限公司主頁下載記載有有機過氧化物之目錄，例如，

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

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

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

又，於富士膠片和光純藥股份有限公司或東京化成工業股份有限公司之目錄等中亦記載有有機過氧化物。本發明中所使用之硬化劑可自該等之公司而獲取。又，亦可使用利用公知之光、紫外線、放射之光聚合起始劑作為硬化劑。作為使用光聚合起始劑之硬化劑，可例舉：光自由基聚合起始劑、光陽離子聚合起始劑、或光陰離子聚合起始劑。例如可自東京化成工業股份有限公司而獲取此種光聚合起始劑。進而，亦可直接進行藉由放射或電子束所進行之硬化。又，亦可於不包含硬化劑之情況下，進行利用所包含之原料之熱聚合所引起之交聯、硬化。

【0054】

硬化劑之使用量無特別限制，通常相對於組合物100質量份(較佳為硬化劑及溶劑除外)較佳為0.01~10質量份。於使用過氧化物系(Peroxide)、偶氮系聚合起始劑等硬化劑之情形時，考慮其半衰期，於適當之溫度、時間下進行硬化處理。該情形時之條件根據硬化劑而為任意條件，通常適當為50°C至180°C左右之溫度範圍。

【0055】

< 單體 >

本發明之組合物可包含之單體之量為任意量，較佳為相對於共聚物

100質量份為300質量份以下。再者，本組合物亦可實質上不包含單體。於包含單體之情形時，較佳為1質量份以上，更佳為5質量份以上。若單體為300質量份以下，則未硬化之組合物不會帶有黏稠之性質，容易作為熱塑性樹脂進行成形加工。又，若容易揮發之單體量之含量為一定以下，則於未硬化階段，無臭氣問題。於在組合物中添加溶劑而將製品形態製成清漆狀之情形時，存在以下問題：使用時，單體隨著溶劑蒸發一同消失，導致單體之實質上之含量容易下降。又，於製品形態為未硬化片材之情形時，若包含一定量以下之單體，則保管時之單體之含量不易發生變化。可良好地用於本發明之組合物中之單體較佳為分子量未達1000，更佳為未達500。可良好地用於本發明之組合物中之單體為芳香族乙烯基化合物單體、芳香族多烯單體、及/或極性單體。作為該單體，較佳為可藉由自由基聚合起始劑而使其聚合之單體，更佳為由芳香族乙烯基化合物或芳香族多烯所組成之群中之一種以上。又，亦可良好地使用日本專利特開2003-212941號公報中所記載之BVPE(1,2-雙(乙烯基苯基)乙烷)。

【0056】

關於單體使用量，可例示如下。就提高硬化體於高溫下之力學強度(彈性模數)之觀點而言，相對於共聚物100質量份，芳香族乙烯基化合物較佳為50質量份以上250質量份以下，更佳為80質量份以上200質量份以下。就提高硬化體於高溫下之力學強度(彈性模數)之觀點而言，相對於共聚物100質量份，芳香族多烯較佳為1質量份以上30質量份以下。於使用芳香族乙烯基化合物及芳香族多烯之情形時，芳香族乙烯基化合物與芳香族多烯之質量比於芳香族乙烯基化合物與芳香族多烯之合計100質量份中，較佳為芳香族乙烯基化合物：芳香族多烯 = 70~99：1~30，更佳為

85~95：5~15。

【0057】

較佳為可使用相對少量之極性單體，用以賦予作為絕緣材料所需之與其他材料之接著性或賦予或調整硬化物之力學物性。作為上述極性單體，可例舉：各種馬來醯亞胺類、雙馬來醯亞胺類、馬來酸酐、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、異氰尿酸三烯丙酯、三(甲基)丙烯酸異氰尿酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等。本發明中所可使用之馬來醯亞胺類、雙馬來醯亞胺類記載於例如國際公開第2016/114287號或日本專利特開2008-291227號公報，例如可自大和化成工業股份有限公司或Designer molecules inc公司購入。就對有機溶劑之溶解性、高頻特性、與導體之高接著性、預浸體之成形性等觀點而言，該等含馬來醯亞胺基之化合物亦可以聚胺基雙馬來醯亞胺化合物之形式使用。聚胺基雙馬來醯亞胺化合物例如可藉由如下方式而獲得，即，使末端具有2個馬來醯亞胺基之化合物與分子中具有2個一級胺基之芳香族二胺化合物發生麥可加成反應。於想要藉由少量之添加而獲得較高之交聯效率之情形時，較佳使用具有二官能基以上之多官能基之極性單體，可例示：雙馬來醯亞胺類、異氰尿酸三烯丙酯(TAIC)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。組合物可包含之極性單體之量可相對於共聚物100質量份，為0.1~30質量份，較佳為0.1~10質量份之範圍。藉由使用30質量份以下，而使所獲得之硬化體之介電常數或介電損耗角正切變低。例如，介電常數可抑制於3.5以下、較佳為3.0以下，介電損耗角正切可抑制於 1.2×10^{-3} 以下、較佳為 1.1×10^{-3} 以下。

【0058】

<溶劑>

亦可於本發明之組合物中視需要添加適當之溶劑。溶劑用於調節組合物之黏度、流動性。作為溶劑，較佳為揮發性者，例如可使用：環己烷、甲苯、乙基苯、丙酮、異丙醇等。又，其使用量相對於本發明之共聚物100質量份，較佳為10質量份以下，就硬化前之組合物之作為熱塑性樹脂之成形加工性或操作性之觀點而言，又，就硬化中、硬化後之去除之方面而言，更佳為實質上不使用溶劑。所謂實質上不使用係指，較佳為5質量份以下，更佳為1質量份以下，最佳為0質量份。尤其是於用作清漆之情形時，較佳為於本發明之組合物中添加適當之溶劑。溶劑用於調節組合物之作為清漆之黏度、流動性。作為溶劑，若於大氣壓下之沸點較高，即，若揮發性較低，則由於所塗佈之膜之厚度變得均勻，故而較佳為具有某種程度以上之沸點之溶劑。較佳之沸點於大氣壓下為100°C以上，更佳為110°C以上300°C以下。作為適於此種清漆之溶劑，可使用：環己烷、甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯、四氫萘、丙酮、乙基苯、檸檬烯、混合烷烴、混合芳香族系溶劑、乙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚等。又，其使用量相對於本發明之組合物100質量份，較佳為10~2000質量份之範圍，更佳為5~500質量份，進而較佳為10~300質量份。

【0059】

<經表面處理之二氧化矽>

本組合物包含上述樹脂成分及經表面處理之二氧化矽。作為二氧化矽，較佳為經表面處理之球狀二氧化矽粉末。以下，亦有時將二氧化矽稱為球狀二氧化矽粉末。該樹脂成分與球狀二氧化矽粉末之體積比可為98~15：2~85之範圍，較佳為85~15：15~85之範圍，更佳為75~25：25

~75之範圍，進而較佳為60~40：40~60之範圍。

【0060】

所謂本組合物所含之二氧化矽係指藉由對原料二氧化矽實施表面處理而使介電損耗角正切減少所得者。作為此種表面處理，例如可例舉：加熱處理、包含矽烷偶合劑之各種偶合劑處理。可較佳使用本申請人之國際公開第2020/195205號及正在審理中之國際申請PCT/JP2021/016377號所記載之方法作為此種表面處理。於較佳之實施形態中，可使用球狀二氧化矽粉末作為二氧化矽，該球狀二氧化矽粉末所接受之表面處理可為，將原料球狀二氧化矽粉末於500~1100℃之溫度、較佳為500~1000℃之溫度下進行特定時間之加熱處理，該特定時間之加熱處理設為加熱溫度(℃)×加熱時間(h)為1000~26400(℃·h)，較佳為1800~17600(℃·h)。關於該處理，較佳為使原料二氧化矽之粉末於惰性氛圍(氮或氬等)下一面使粉體流動一面進行該處理。關於該處理之溫度、時間之設定，較佳為以所獲得之二氧化矽滿足下述(a)~(b)之條件之至少一者之方式進行選擇，更佳為以所獲得之二氧化矽滿足(a)~(b)兩個條件之方式進行選擇。

(a)當於30℃/min之條件下自25℃升溫至1000℃時，於500℃~1000℃下脫離之水分子數為0.01 mmol/g以下。

(b)比表面積為1~30 m²/g，較佳為3~10 m²/g。

若滿足上述條件，則容易與樹脂成分混合，且可獲得可減少介電損耗角正切之效果。進而，當將藉由漫反射FT-IR法所測得之二氧化矽於波數3735 cm⁻¹~3755 cm⁻¹之峰強度設為A，將於波數3660 cm⁻¹~3680 cm⁻¹之峰強度設為B時，B/A較佳為3.0以下。

【0061】

於使用球狀二氧化矽粉末作為二氧化矽之情形時，該球狀二氧化矽粉末之平均粒徑(d50)較佳為0.01~100 μm ，更佳為0.1~10 μm ，最佳為0.3~1 μm 。d50為累積體積50%之值。

【0062】

剛進行了表面處理後之二氧化矽可於爐內自然放冷，冷卻至200℃以下後，於真空乾燥器內乾燥，其後，可藉由防濕鋁袋回收。

【0063】

作為成為原料之二氧化矽之製造方法，可使用任意者，例如可例舉：粉末熔融法，使之通過熔點以上之溫度之高溫域而球狀化，從而獲得球狀二氧化矽粉末。

【0064】

二氧化矽之密度(真比重)較佳為1.8~2.4 g/cm^3 ，只要為該範圍，則可獲得如下效果：二氧化矽粒子內之空隙成為適當之量；二氧化矽結晶結構變得適當，可適度抑制熱膨脹率。作為熔融二氧化矽，可例舉：Denka股份有限公司製造之SFP-130MC等。

【0065】

於使用球狀二氧化矽粉末作為二氧化矽之情形時，該球狀二氧化矽粉末之平均圓形度可較佳為0.85以上，進而較佳為0.90以上。若平均圓形度為0.85以上，則當與樹脂成分混合時，由於黏度不會過於增加，流動性不易下降，故而加工性或填充性得以提高。又，亦可將球狀二氧化矽粉末、與除其以外之二氧化矽(較佳為熔融二氧化矽)組合使用作為二氧化矽。較佳為於上述組合物中混合二氧化矽，形成未硬化或半硬化之成形體，藉此亦可獲得可減少對二氧化矽之水吸附之效果。

【0066】**<其他填充劑>**

又，亦可視需要進一步添加除上述經表面處理之二氧化矽以外之公知之無機或有機填充劑。該等填充劑係為了控制熱膨脹率、控制導熱性、降低價格而添加，其添加量根據目的而為任意量。本發明之組合物尤其可包含大量無機填充劑，其可添加量為最大，相對於共聚物100質量份可達2000質量份。尤其是當添加無機填充劑時，較佳使用公知之表面改性劑例如矽烷偶合劑等。尤其是於為了獲得低介電常數、低介電損耗性優異之組合物作為本發明之目的之一之情形時，作為無機填充劑，較佳為氮化硼(BN)。就低介電特性之觀點而言，若大量添加調配，則介電常數變得尤其高，因此相對於共聚物100質量份，較佳使用未達500質量份之填充劑，進而較佳使用未達400質量份之填充劑。進而為了改善、提高低介電特性(低介電常數、低介電損耗角正切)，亦可添加中空之填充劑或空隙較多之形狀之填充劑。

【0067】

又，亦可使用高分子量聚乙烯或超高分子量聚乙烯等有機填充劑代替無機填充劑。就耐熱性之觀點而言，有機填充劑自身交聯，故而較佳，較佳為以微粒子或粉末之狀態進行調配。藉由該等有機填充劑，亦可抑制介電常數、介電損耗角正切之上升。

【0068】

另一方面，藉由於本發明之組合物中混合1 GHz下之介電常數較佳為3~10000、更佳為5~10000之高介電常數絕緣體填充劑並使之分散，可製作介電損耗角正切(介電損耗)之增大得到抑制、且具有介電常數較佳為

2.5~20、進而較佳為2.8~10之高介電常數絕緣層之絕緣硬化體。藉由提高包含絕緣硬化體之膜之介電常數，而能夠進行電路之小型化、電容器之高電容化，可有助於高頻用電氣零件之小型化等。高介電常數、低介電損耗角正切絕緣層適於電容器、諧振電路用電感器、濾波器、天線等用途。作為本發明中所使用之高介電常數絕緣體填充劑，可例舉：無機填充劑、或實施了絕緣處理之金屬粒子。具體之例為鈦酸鋇、鈦酸鋁等公知之高介電常數無機填充劑，其他例於例如日本專利特開2004-087639號公報中有具體記載。

【0069】

<其他添加物>

本組合物亦可進而包含選自阻燃劑、表面改性劑中之一種或複數種。本發明之組合物可成為硬化體之基質，並且硬化時其他材料之填充性優異，因此包含選自該等填充劑、阻燃劑、表面改性劑中之一種或複數種，從而即便於硬化後，該硬化體亦容易表現出耐衝擊性或韌性。進而，本組合物亦可於滿足本發明之效果之範圍內，包含通常樹脂中所添加之公知之添加劑例如熱穩定劑、紫外線吸收劑、抗老化劑、潤滑劑、著色劑、顏料等。

【0070】

<阻燃劑>

於本發明之組合物中可使用公知之阻燃劑。就保持低介電常數、低介電損耗角正切之觀點而言，較佳之阻燃劑為磷酸酯或其等之縮合體等公知之有機磷系或公知之溴系阻燃劑或紅磷。尤其是於磷酸酯之中，就阻燃性及低介電損耗角正切性之觀點而言，較佳為分子內具有複數個二甲苯基

之化合物。

【0071】

進而，除阻燃劑以外，亦可添加三氧化二銻、四氧化二銻、五氧化二銻、銻酸鈉等銻系化合物、或三聚氰胺、三烯丙基-1,3,5-三吡啶-2,3,4-(1H,3H,5H)-三酮、2,4,6-三烯丙氧基1,3,5-三吡啶等含氮化合物作為阻燃助劑。該等阻燃劑、阻燃助劑之合計相對於組合物100質量份，通常較佳為1~100質量份。又，亦可相對於阻燃劑100質量份，使用30~200質量份之上述聚苯醚(PPE)系之低介電常數且阻燃性優異之樹脂。

【0072】

<表面改性劑>

可於本發明之組合物中包含各種表面改性劑，用於提高與填充劑或銅板、配線之密接性。相對於除表面改性劑以外之本發明之組合物100質量份，或相對於填充材100質量份，表面改性劑之使用量較佳為0.01~10質量份，更佳為0.1~5質量份。作為表面改性劑，可例舉：各種矽烷偶合劑、鈦酸酯系偶合劑等。各種矽烷偶合劑或鈦酸酯系偶合劑可使用一個或複數個。

【0073】

於本發明中，藉由於上述範圍內對組合物之共聚物、二氧化矽、單體、添加樹脂、及視需要之溶劑之調配比進行變更，或藉由進而改變阻燃劑或填充劑、表面改性劑之調配比，而可根據其目的、成形方法而調整本硬化性樹脂、或組合物之流動化溫度。具體而言，本發明之組合物可選取「熱塑性組合物」、「半硬化狀態(B階段片材等)」、「清漆」之製品形態。

【0074】

本發明之組合物可如上所述，將共聚物及二氧化矽、硬化劑、及除其等以外之視需要之選自單體、溶劑、添加樹脂、填充劑、阻燃劑、表面改性劑之一個或複數個加以混合、溶解或熔融而獲得。又，本發明之組合物可於不妨礙本發明之效果、目的之範圍內包含通常樹脂所使用之添加劑例如抗氧化劑、耐候劑、光穩定劑、潤滑劑、相容劑、防靜電材等。其等之混合、溶解、熔融之方法可採用任意公知之方法。

【0075】

<熱塑性組合物、成形體>

於本發明之組合物使用具有一定以上之範圍之分子量之共聚物且包含特定之上述添加樹脂之情形時，可表現熱塑性樹脂之性狀。因此，可於不發生交聯之條件下，藉由作為熱塑性樹脂之公知之成形加工方法，於實質上未硬化之狀態下成形為片材、管體、短條、顆粒等形狀。成形體可於其後交聯(硬化)。

【0076】

又，本組合物之較佳之實施形態如下所示。於包含一定比率以上之選自上述烴系彈性體、聚苯醚、烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚低聚物、或芳香族多烯系樹脂之一個或複數個樹脂作為除室溫下為液狀之樹脂以外之添加樹脂之情形時，同樣地，於未硬化之狀態下，容易進行作為熱塑性樹脂之成形加工。具體而言，較佳為可相對於共聚物100質量份，以30~200質量份之範圍添加上述烴系彈性體(液狀樹脂除外)、及/或聚苯醚。又，於添加樹脂於室溫下為液狀之情形時，可相對於共聚物100質量份，較佳為以1~30質量份、尤佳為以1~20質量份之範圍添加。本熱塑性之組合物中所使用之單體之量較佳為相對於共聚物100質量份可

為10質量份以下。所使用之共聚物之數量平均分子量為500以上10萬以下，較佳為2萬以上10萬以下，更佳為3萬以上10萬以下。以上之熱塑性之組合物可於硬化劑之作用溫度以下利用其熱塑性，預先形成片材等各種形狀，視需要將半導體元件或配線、或基板與積層組合後進行加熱硬化，使之接著。

【0077】

於較佳之實施形態中，藉由使包含實施了表面處理之二氧化矽之本發明之熱塑性組合物預先形成為成形體(可為未硬化或半硬化之成形體之任一者)，而具有如下優點，即，容易抑制介電常數或介電損耗角正切隨著二氧化矽吸水(水之吸附)而上升。作為此種成形體，較佳為片材、顆粒形狀。此種成形體亦可用作母料，尤其是於為顆粒形狀之情形時，當於其他材料中添加實施了本表面處理之二氧化矽時，適合作為母料。

【0078】

關於本發明之組合物，亦可以於硬化劑之作用溫度或分解溫度以下之溫度下藉由公知之方法使加熱熔融之組合物成形所得之片材之形式來提供本發明之組合物。成形為片材可為：利用T型模頭所進行之擠出成形、利用二輥研磨機進行之成形、擠出層壓成基材膜狀。於該情形時，以於硬化劑之作用溫度、或分解溫度以下之溫度下熔融，於室溫左右成為固體之方式，進行組合物之組成、共聚物/單體之質量比、或溶劑、添加樹脂、阻燃劑之選擇、調整。該情形時之片材實質上為未硬化狀態。其後，經由各種加工、組裝步驟，最終於硬化劑之作用溫度、或分解溫度以上之溫度、時間下進行處理，使之完全硬化。此種方法為通常技術，用於太陽電池(太陽光發電裝置)之乙烯-乙酸乙烯酯樹脂系交聯密封劑片材。

【0079】

<半硬化狀態(B階段片材等)之成形體>

又，本發明之組合物亦可製成部分交聯之狀態、例如使其中所含之硬化劑之一部分反應而使之半硬化之狀態(所謂B階段狀態)之成形體，例如片材、管體等。例如，藉由採用硬化溫度不同之複數種硬化劑及/或硬化條件，可進行半硬化，控制熔融黏度或流動性，而成為B階段狀態。即，亦可如下進行：藉由第一階段之硬化(部分硬化)，而形成為容易操作本硬化性樹脂或組合物之B階段片材，將其積層於電子器件、基板並進行壓接後，進行第二階段之硬化(完全硬化)，從而形成最終形狀。於該情形時，可選擇組合物之組成、即共聚物/單體之質量比，若需要則添加溶劑、添加樹脂、阻燃劑，進而使包含過氧化物等硬化劑之組合物部分硬化，調整成片狀(B階段狀態)，使器件成形並進行組裝後，於加壓下進行加熱使之完全硬化。作為使組合物部分硬化之方法，可採用公知之方法。例如存在如下方法，即，併用分解溫度不同之過氧化物，於僅一者會實質上發揮作用之溫度下進行特定時間之處理而獲得半硬化體片材，最後於所有硬化劑會發揮作用之溫度下進行充分時間之處理而使之完全硬化。

【0080】

進而，成形體可為片材。片材可為能夠維持片狀之程度之未硬化(半硬化)者，或者亦可為完全硬化後之片材。組合物之硬化之程度可藉由公知之動態黏彈性測定法(DMA，Dynamic Mechanical Analysis)進行定量測定。

【0081】

<清漆狀之組合物、及其成形體>

本發明之組合物亦可根據其組成或調配比而製成黏稠液體狀之清漆狀。例如，藉由使用充分量之溶劑，及/或藉由使用適量之液狀單體，可形成清漆狀。尤其是於用作清漆之情形時，較佳為於本發明之組合物中添加適當之溶劑。溶劑用於調節組合物之作為清漆之黏度、流動性。作為溶劑，若於大氣壓下之沸點較高，即，若揮發性較低，則由於所塗佈之膜之厚度變得均勻，故而較佳為具有某種程度以上之沸點之溶劑。較佳之沸點於大氣壓下大致為110°C以上300°C以下。作為適於此種清漆之溶劑，可使用：甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲苯、乙基苯、檸檬烯、乙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚等。又，其使用量相對於本發明之組合物100質量份較佳為10~2000質量份之範圍。

【0082】

該清漆例如可塗佈於基材上或使基材含浸，藉由乾燥等而去除溶劑等，從而形成未硬化或半硬化之成形體。一般而言，本成形體具有片材、膜、帶狀形態。所獲得之未硬化或半硬化之成形體於加熱或加壓等特定條件下硬化。

【0083】

<硬化>

關於組合物之硬化，可將所含之硬化劑之硬化條件(溫度、時間、壓力)作為參考，藉由公知之方法進行硬化。於所使用之硬化劑為過氧化物之情形時，可將每種過氧化物所揭示之半衰期溫度等作為參考而決定硬化條件。

【0084】

<組合物之硬化體>

由本發明之組合物所獲得之硬化體之介電常數及介電損耗角正切可藉由公知之共振器法而測定。於本說明書中，於測定頻率10 GHz、或測定頻率範圍25 GHz~40 GHz、或該兩者情形下進行共振器法。本硬化體之介電常數可較佳為3.5以下2.0以上，尤佳為3.0以下2.0以上。本硬化體之介電損耗角正切為 1.2×10^{-3} 以下，可較佳為 0.3×10^{-3} 以上 1.2×10^{-3} 以下。又，本硬化體之體積抵抗率較佳為 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。該等值例如作為3 GHz以上之高頻用電絕緣材料為較佳之值。本發明之組合物中所使用之共聚物相對軟質，且拉伸伸長率較高，故而由使用其之組合物所獲得之硬化體可具有如下特徵，即，表現充分之力學物性，且相對耐衝擊性較高，可追隨基材之熱膨脹。即，本發明之硬化體於室溫(23°C)下所測得之拉伸彈性模數較佳為0.5 GPa以上且未達30 GPa。又，拉伸斷裂點強度較佳為3 MPa以上且未達200 MPa，且拉伸斷裂伸長率較佳為0.1%以上且未達300%，進而較佳為1%以上且未達50%。業者等人可將本說明書及公知資料所記載之資訊作為參考，而決定具有上述物性參數之組合物之調配，從而製作硬化體。由本發明之組合物所獲得之硬化體即便於將組合物中之單體、或作為單體成分之芳香族多烯抑制在一定比率以下之條件下，亦可表現充分實用之耐熱性或高溫下之力學物性。所謂將單體或作為單體成分之芳香族多烯抑制在一定比率以下，如上所述，即便於未硬化狀態下，對用於保持作為熱塑性樹脂之成形加工性亦較為重要。

【0085】

又，本硬化體於250°C下之儲存模數為10 MPa以上10 GPa以下，可較佳為30 MPa以上1 GPa以下之範圍。藉由具有此種儲存模數，而具有如下效果，即，硬化體成為適於基材、基板用途之硬度。

【0086】**<組合物之一般用途>**

本發明之組合物可用作單層或多層之印刷基板、軟性印刷基板、所謂單層或多層CCL(銅包覆層壓)、單層或多層FCCL(軟性銅包覆層壓)基板等基材、基板。又，可用作配線用、較佳為高頻信號之配線用之各種絕緣材料、例如，覆蓋層、阻焊劑、堆疊材、層間絕緣劑、接合片材、層間接著劑、倒裝晶片接合機用之凸塊片材。

【0087】**<組合物之作為未硬化片材或部分硬化片材之用途>**

本發明之組合物之未硬化片材或部分硬化片材可良好地用作高頻用電絕緣材料。例如，可良好地用作堆疊膜、接合片材、覆蓋層片材、倒裝晶片接合機用之凸塊片材或基板用之絕緣層或接著層。本發明之組合物可代替先前使用之環氧樹脂或矽酮樹脂之片材使用。本發明之組合物藉由進行硬化處理，可形成低介電常數、低介電損耗之硬化絕緣層或硬化基質相。片材之厚度通常為1~300 μm 。本片材亦可包含玻璃布或陶瓷纖維等織布或不織布。本片材亦可經含浸，亦可與其等成為多層。又，作為行動電話等天線電纜，可使用利用本片材而一部分或全部經絕緣之柔軟之可彎曲之配線代替先前之同軸電纜。例如，可將LCP(液晶聚合物)或PPE片材、氟系樹脂、或聚醯亞胺樹脂作為基材，藉由本發明之片材或B階段片材(覆蓋層片材)被覆配線使之硬化，與基材接著，用作絕緣材料。

【0088】

使用本發明之組合物所獲得之硬化體為絕緣層之多層配線基板可成為介電損耗較少之高頻特性優異之配線基板。於該情形時，除低介電損耗

性以外，可耐受焊料之耐熱性、及可耐受由熱循環或熱膨脹差所引起之應力、某種程度之軟質性及伸長率、耐衝擊性亦成為優點。例如，可將包含玻璃或石英之布、不織布、膜材、陶瓷基板、玻璃基板、環氧等泛用樹脂板、泛用積層板等芯材及包含本硬化體之附絕緣層之導體箔進行層壓、加壓，藉此製作配線基板。又，亦可對於芯材塗佈包含本組合物之漿料、或溶液，使之乾燥、硬化，形成絕緣層。絕緣層之厚度通常為1~300 μm 。此種多層配線基板亦可經多層化、積體化而使用。

【0089】

使本發明之尤其是清漆狀組合物硬化所獲得之硬化體如上所述，可良好地用作電絕緣材料，尤其可用作灌注材、表面塗佈劑、覆蓋層、阻焊劑、堆疊材、底部填充材、填充絕緣劑、層間絕緣劑、層間接著劑，或者可以硬化體之形式用作印刷基板、軟性印刷基板、CCL(銅箔積層板、銅包覆層壓)基板、FCCL(軟性銅包覆層壓)基板，或者可以堆疊膜、接合片材、覆蓋層片材、倒裝晶片接合機用之凸塊片材之硬化體之形式用作電絕緣材料、尤其是高頻用電絕緣材料。

【0090】

就其他觀點而言，本發明可提供一種電絕緣材料，其包含烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物，於250°C下之儲存模數為10 MPa以上10 GPa以下，且於23°C、10 GHz或25 GHz~40 GHz下之介電常數為3.5以下2.0以上，介電損耗角正切為 1.2×10^{-3} 以下。

【0091】

本發明之未硬化或半硬化之熱塑性組合物即便未進行尤其接著劑塗佈或接著處理，亦可藉由加熱加壓處理而與金屬箔、尤其是配線用之銅箔

接著，從而獲得積層體。此處，所謂金屬箔係包含金屬配線在內之概念。尤其是於上述烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物中，較佳為使用芳香族乙烯基化合物含量為10質量%以上之共聚物之情形，及/或烯烴為單獨乙烯，或除乙烯以外之烯烴單體成分相對於烯烴中所含之乙烯單體成分之質量比為1/7以下，藉此可藉由依據日本工業標準(JIS) C6481：1996之測定而賦予1 N/mm以上之剝離強度。進而，更佳為賦予1.3 N/mm以上之剝離強度。進而較佳為於上述共聚物中，烯烴為單獨乙烯，或除乙烯以外之烯烴單體成分相對於烯烴中所含之乙烯單體成分為1/10以下，最佳為若共聚物中所含之除乙烯以外之 α 烯烴單體單元之含量為4質量%以下，或若烯烴為單獨乙烯，則可進一步提高該剝離強度。一般而言，眾所周知，藉由進行接著處理，會使銅箔積層片材等積層體之介電特性變差，較佳為即便未進行此種處理，亦藉由依據日本工業標準(JIS) C6481：1996之測定而賦予1 N/mm以上之剝離強度。如此，本發明之未硬化或半硬化之熱塑性組合物即便未進行尤其接著劑塗佈或接著處理，亦可藉由加熱加壓處理等硬化處理而與配線用之銅箔等金屬箔接著。然而，於本發明中，關於與金屬箔或其他構件之接著性賦予，絲毫不妨礙實施包括進一步添加上述「表面改性劑」之其他接著性賦予對策(接著劑塗佈或接著處理等)。當然，亦可使上述積層體硬化而獲得硬化體。

本發明之組合物例如硬化性組合物具有作為熱塑性樹脂之性質。又，使該硬化性組合物硬化所獲得之硬化體具有優異之低介電特性，且高溫下之儲存模數亦較高，且熱膨脹係數(熱膨脹係數、CTE)亦較小，因此尤其適用於各種電子基板用途。

[實施例]

【0092】

以下，藉由實施例來說明本發明，但本發明並不限定於以下之實施例進行解釋。

【0093】

合成例、比較合成例中所獲得之共聚物之分析係藉由以下方法而實施。

【0094】

共聚物中之源自乙烯、己烯、苯乙烯、二乙烯苯之乙烯基單元之含量之決定係藉由¹H-NMR，根據歸屬於上述各者之峰面積強度而進行。將試樣溶解於氘化1,1,2,2-四氯乙烷中，測定係於80~130℃下進行。

【0095】

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

(數量平均分子量為1000以上之情形)

管柱：將2根TSKgel MultiporeHXL-M ϕ 7.8×300 mm(東曹股份有限公司製造)串聯連接而使用。

管柱溫度：40℃

溶劑：THF

送液流量：1.0 ml/min.

檢測器：RI檢測器

【0096】

<儲存模數之測定>

使用動態黏彈性測定裝置(TA Instruments公司，原Rheometrics公司

之RSA-G2)，於頻率1 Hz、溫度區域-60°C ~ +300°C之範圍下進行測定。自厚度約0.1~0.3 mm之範圍的具有在測定上所要求之厚度均勻性之膜切出測定用樣品(3 mm×40 mm)進行測定，求出儲存模數。與測定相關之主要測定參數如下所示。

測定頻率1 Hz

升溫速度3°C/分鐘

樣品測定長度10 mm

應變0.1%

【0097】

<吸水率>

依據ASTM D570-98進行測定。

【0098】

<介電常數及介電損耗(介電損耗角正切)>

介電常數、介電損耗角正切係藉由空腔共振器擾動法(安捷倫科技股份有限公司製造之8722ES型網路分析儀，關東電子應用開發股份有限公司製造之空腔共振器)，使用自片材切出之1 mm×1.5 mm×80 mm之樣品，測定於23°C、10 GHz下之值。又，使用平衡型圓板共振器(Keysight Technologie公司製造)，同樣地實施介電特性之評價。關於利用平衡型圓板共振器進行之介電特性評價方法，準備2片相同試樣(直徑3 cm、厚度0.2~0.6 mm)，其間夾著銅箔，設置於共振器內，測定在25~40 GHz處出現之峰之共振頻率(f_0)、無負荷Q值(Q_u)。利用該共振器所附帶之解析軟體(Balanced type circular disk resonator (method) calculator，平衡型圓板共振器法解析軟體)，自 f_0 算出介電常數，自 Q_u 算出介電損耗角正切

($\tan\delta_c$)。測定溫度為23℃，濕度為50%RH。

【0099】

<CTE(線膨脹率)>

CTE係將JPCA標準「電子電路基板標準 第3版」第16項印刷配線板用材料標準作為參考，使用熱機械分析裝置(TMA：Thermomechanical Analyzer，BRUKER AXS公司製造，現NETZSCH Japan公司製造)，於寬度3~5 mm、厚度0.5~0.6 mm、夾頭間15~20 mm、拉伸負荷10 g、升溫速度：10℃/分鐘之條件下進行測定，求出25℃~150℃之間之平均值。

【0100】

<平均粒徑(d50)>

根據由雷射繞射式粒度測定器(Coulter公司之「型號LS-230」型)所獲得之體積粒度分佈曲線而求出。

【0101】

<比表面積>

於測定用池中填充1 g試樣，藉由Mountech公司製造之Macisorb HM model-1201全自動比表面積系測定裝置(BET單點法)測定比表面積。測定前之脫氣條件設為200℃-10分。吸附氣體設為氮氣。

【0102】

<烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物>

將國際公開第00/37517號、日本專利特開2009-161743號公報、日本專利特開2010-280771號公報之製造方法作為參考，適當變更單體量、比、聚合壓力、聚合溫度，獲得P-1至P-2之共聚物。又，將日本專利特開平9-40709號公報、及日本專利特開平9-309925號公報所記載之製造方法

作為參考，使用二甲基亞甲基雙環戊二烯基二氯化鋯作為觸媒，使用甲基鋁氧烷(Tosoh Finechem股份有限公司製造之MMAO-3A甲苯溶液)作為輔觸媒，使用苯乙烯、二乙烯苯、乙烯作為原料進行聚合，獲得P-3之共聚物。將烯烴單體單元、上述芳香族乙烯基化合物單體單元與芳香族多烯單體單元之合計設為100質量%。表1表示共聚物之組成、數量平均分子量。

【0103】

主要原料如下所示。

二乙烯苯使用Nippon Steel Chemical & Material股份有限公司製造之二乙烯苯(間、對混合品，二乙烯苯純度81%)。硬化劑使用日油股份有限公司製造之Perbutyl O(過氧化2-乙基己酸第三丁酯)或日油股份有限公司製造之Percumyl D(過氧化二異丙苯)。

【0104】

關於二氧化矽，比較例中使用Denka股份有限公司製造之SFP-130MC($d_{50} = 0.6 \mu\text{m}$ ，比表面積 $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，密度 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$)，實施例中使用SFP-130MC介電損耗角正切減少處理品。SFP-130-MC介電損耗角正切減少處理品($d_{50} = 0.6 \mu\text{m}$ ，比表面積 $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，密度 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$)係本申請人藉由國際公開第2020/195205號及正在審理中之國際申請PCT/JP2021/016377號所記載之方法所製造的經表面處理之球狀二氧化矽粉末。具體而言，使用將原料球狀二氧化矽粉末(Denka股份有限公司製造SFP-130MC)於 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 之溫度下進行特定時間之加熱處理所得者，上述特定時間之加熱處理設為加熱溫度($^\circ\text{C}$) \times 加熱時間(h)為 $1800 \sim 17600(^\circ\text{C} \cdot \text{h})$ 。關於該處理，使原料二氧化矽之粉末於惰性氛圍下一面使粉體流動一面進行該處理。本二氧化矽同時滿足以下之(a)及(b)之條件。

(a)當於30°C/min之條件下自25°C升溫至1000°C時，於500°C～1000°C下脫離之水分子數為0.01 mmol/g以下；

(b)比表面積為1～30 m²/g。

又，當將藉由漫反射FT-IR法所測得之二氧化矽於波數3735 cm⁻¹～3755 cm⁻¹之峰強度設為A，將於波數3660 cm⁻¹～3680 cm⁻¹之峰強度設為B時，B/A為3.0以下。

【0105】

[表1]

	乙烯含量	1-己烯含量	苯乙烯含量	二乙烯苯乙炔基	數量平均分子量
共聚物	質量%	質量%	質量%	(個/數量平均分子量)	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

【0106】

[表2]

	實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	實施 例5	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	比較 例5
P-1(質量份)	100	-	100	100	-	100	-	100	-	100
P-2(質量份)	-	100	-	-	-	-	100	-	100	-
P-3(質量份)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
苯乙烯(質量 份)	184	92	-	-	-	184	92	184	92	-
二乙烯苯(質 量份)	16	8	-	-	-	16	8	16	8	-
二官能聚苯 醚低聚物 (OPE-2St)	-	-	70	70	-	-	-	-	-	70
溶劑(甲苯)	-	-	200	200	100	-	-	-	-	200
硬化劑	1質量 份※	1質量 份※	1質量 份※	1質量 份※	1質量 份※	1質量 份※	1質量 份※	1質量 份※	1質量 份※	1質量 份※
樹脂成分	50 vol%	50 vol%	50 vol%	70 vol%	70 vol%	50 vol%	50 vol%	100 vol%	100 vol%	100 vol%
二氧化矽填 料 (SFP- 130MC)	-	-	-	-	-	50 vol%	50 vol%	-	-	-
二氧化矽填 料 (SFP-130MC 介電損耗角 正切減少處 理品)	50 vol%	50 vol%	50 vol%	30 vol%	30 vol%	-	-	-	-	-
儲存模數 (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
介電常數(10 GHz)	2.9	2.9	2.9	2.8	2.6	2.8	2.9	2.4	2.4	2.4
介電損耗角 正切(10 GHz)	0.0011	0.0010	0.0011	0.0011	0.0009	0.0015	0.0015	0.0013	0.0013	0.0015
介電常數(25 ~40 GHz)	2.98	2.94	2.83	2.74	2.64	2.93	2.93	2.47	2.44	2.41
介電損耗角 正切(25~40 GHz)	0.0009	0.0009	0.0011	0.0011	0.0009	0.0014	0.0015	0.0014	0.0013	0.0016
吸水率/質量 %	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

※相對於除硬化劑、溶劑以外之原料之合計100質量份，添加1質量份

【0107】

實施例1

使用具備加熱器、冷卻套、及攪拌葉之容器，將合成例所獲得之P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物)與苯乙烯、及二乙烯苯於約40°C下進行攪拌，使共聚物溶解。表2表示樹脂成分(乙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物與苯乙烯及二乙烯苯之合計)之調配(質量份)。烯烴單體單元、芳香族乙烯基化合物單體單元與芳香族多烯單體單元之合計設為100質量%。進而，加入相對於本樹脂成分100質量份為1質量份之硬化劑Perbutyl O(日油股份有限公司製造)使之溶解，進行攪拌混合，獲得清漆狀組合物。於其中加入二氧化矽填料(SFP-130MC介電損耗角正切減少處理品)進行攪拌，製成漿料狀清漆。使用相對於樹脂成分50 vol%(體積%)為50 vol%之二氧化矽填料。

【0108】

進而藉由去泡攪拌太郎(Thinky公司製造)攪拌所獲得之組合物後，澆鑄至矽酮橡膠製模框(框之厚度0.5 mm或1.0 mm)，上述矽酮橡膠製模框設置於預先加熱之覆玻璃紙之玻璃板上，進而藉由玻璃板夾於其上，並藉由夾具使之密接，於氮氣氛圍下、80°C下加熱處理10小時，其後於120°C下加熱處理30分鐘。結束後，卸下玻璃板及模框等，獲得片狀硬化體。

【0109】

實施例2

使用合成例所獲得之P-2(乙烯-己烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物)，使用二氧化矽填料(SFP-130MC介電損耗角正切減少處理品)，藉由表2之調配以與實施例1相同之方式實施，獲得片狀硬化體。

【0110】

實施例3、4

使用合成例所獲得之P-1(乙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物)、及三菱瓦斯化學股份有限公司製造之二官能聚苯醚低聚物(OPE-2St)，藉由表2之調配製作清漆。硬化劑使用Percumyl D，溶劑使用甲苯。於其中藉由表2之調配加入二氧化矽填料(SFP-130MC介電損耗角正切減少處理品)進行攪拌，製成漿料狀清漆。當添加二氧化矽填料時，相對於填料添加1質量%之矽烷偶合劑(KBM-503)。藉由去泡攪拌太郎(Thinky公司製造)攪拌所獲得之漿料後，藉由敷料器塗佈於鐵氟龍(註冊商標)片材上，其後使之風乾一晚(約10小時)，其後於60°C下真空乾燥1小時，製作未硬化片材。於金屬製鏡面板鋪設PET膜，設置框(間隔件，框之厚度0.5 mm或1.0 mm)，於框內放入未硬化片材，於其上放置PET膜、金屬製鏡面板，藉由加壓成型機使之加熱硬化(約1 MPa、120°C 3 h、其後150°C 1 h、其後180°C 2 h)，藉此獲得硬化片材。

【0111】

實施例5

使用合成例所獲得之P-3(乙烯-苯乙烯-二乙烯苯共聚物)，藉由表2之調配製作清漆，以與實施例3、4相同之方式獲得硬化片材。

【0112】

比較例1~2

分別以與實施例1~2相同之方式進行，但關於二氧化矽填料，使用SFP-130MC代替SFP-130MC介電損耗角正切減少處理品，從而獲得比較例1~2之片狀硬化體。

【0113】

比較例3~4

分別以與實施例1~2相同之方式進行，但不使用二氧化矽填料，從而獲得比較例3~4之片狀硬化體。

【0114】

比較例5

按照表2之調配以與實施例3、4相同之方式進行，但不使用二氧化矽填料，從而獲得比較例5之片狀硬化體。

【0115】

關於各實施例中所獲得之組合物片材之硬化體，於黏彈性光譜測定中，即便於300°C下亦可於不會發生熔融斷裂之情況下測定彈性模數，於250°C (523 K)下之儲存模數為10 MPa以上。上述兩種測定頻率下所測得之介電常數、介電損耗角正切均滿足本發明之範圍，尤其可獲得非常低之介電損耗角正切值。該等介電損耗角正切值低於比較例1、2之使用通常之二氧化矽填料之情形時所得之介電損耗角正切值。又，於實施例中，CTE均為120 ppm/°C以下，與未添加填料之比較例3~5相比，顯示出較低之CTE值。各實施例中所獲得之硬化體膜之吸水率均未達0.1質量%。

【0116】

另一方面，就本發明之目的而言，比較例中所獲得之片材之硬化體之介電損耗角正切均過高，故而不佳。又，於比較例3~5中，亦存在如下問題，即，於CCL用途中，250°C下之儲存模數過低，又，CTE亦過高。

【0117】

根據以上結果，使本發明之填料組合物硬化所得之硬化體表現出優異之低介電特性及低CTE特性，其為常溫及高溫域下之強度(彈性模數)於

CCL用途中足夠實用之硬化體。又，與銅箔之剝離強度亦為足夠實用之強度。本發明之硬化體尤其可良好地用作高頻用電絕緣材料。本硬化體可良好地用作薄膜電絕緣材料、高頻用電絕緣材料。本發明之硬化體可用作印刷基板、軟性印刷基板、單層或多層CCL(銅包覆層壓)基板、單層或多層FCCL(軟性銅包覆層壓)基板。又，亦可良好地用作其等之層間接著層、層間絕緣層。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種組合物，其特徵在於包含含有烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物之樹脂成分、及二氧化矽，且上述烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物滿足下述(1)~(4)之所有條件：

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上10萬以下；

(2)芳香族乙烯基化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯基化合物，芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為0質量%以上70質量%以下；

(3)芳香族多烯為選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數5以上20以下之多烯中之一種以上，且源自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量按每數量平均分子量計算為1.5個以上且未達20個；

(4)烯烴為選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單體單元、上述芳香族乙烯基化合物單體單元及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%；

上述樹脂成分與上述二氧化矽之體積比為85~15：15~85之範圍，

藉由共振器法所求出之上述組合物之硬化體之介電損耗角正切於測定頻率10 GHz下之值及/或於測定頻率範圍25 GHz~40 GHz下之值為 1.2×10^{-3} 以下，

250°C下之上述組合物之硬化體之儲存模數為10 MPa以上10 GPa以下之範圍，且

上述二氧化矽同時滿足下述(a)~(b)之條件：

(a)當於30°C/min之條件下自25°C升溫至1000°C時，於500°C~1000°C下

脫離之水分子數為0.01 mmol/g以下；

(b)比表面積為1~30 m²/g。

【請求項2】

如請求項1之組合物，其中上述二氧化矽係：當將藉由漫反射FT-IR法所測得之二氧化矽之波數3735 cm⁻¹~3755 cm⁻¹之峰強度設為A，將波數3660 cm⁻¹~3680 cm⁻¹之峰強度設為B時，B/A為3.0以下。

【請求項3】

一種組合物之製造方法，其包含：

藉由將原料二氧化矽於500~1100℃之溫度下進行特定時間之加熱處理而獲得經表面處理之二氧化矽之步驟，該特定時間之加熱處理設為加熱溫度(℃)×加熱時間(h)為1000~26400(℃·h)；

將包含滿足下述(1)~(4)之所有條件之烯烴-芳香族乙烯基化合物-芳香族多烯共聚物之樹脂成分、及上述經表面處理之二氧化矽，以上述樹脂成分與上述經表面處理之二氧化矽之體積比成為85~15：15~85之範圍之方式進行混合，而獲得組合物之步驟，

(1)共聚物之數量平均分子量為500以上10萬以下；

(2)芳香族乙烯基化合物單體為碳數8以上20以下之芳香族乙烯基化合物，芳香族乙烯基化合物單體單元之含量為0質量%以上70質量%以下；

(3)芳香族多烯為選自分子內具有複數個乙烯基及/或伸乙烯基之碳數5以上20以下之多烯中之一種以上，且源自芳香族多烯單元之乙烯基及/或伸乙烯基之含量按每數量平均分子量計算為1.5個以上且未達20個；

(4)烯烴為選自碳數2以上20以下之烯烴中之一種或複數種，烯烴單

體單元、上述芳香族乙烯基化合物單體單元及芳香族多烯單體單元之合計為100質量%。

【請求項4】

一種硬化體之製造方法，其包含將藉由如請求項3之方法所獲得之組合物進行硬化之步驟。

【請求項5】

如請求項1或2之組合物，其進而包含選自由芳香族乙烯基化合物單體、芳香族多烯單體、及極性單體所組成之群中之一種以上之單體。

【請求項6】

如請求項5之組合物，其相對於上述共聚物100質量份，包含300質量份以下之上述單體。

【請求項7】

如請求項1或2之組合物，其進而包含硬化劑。

【請求項8】

如請求項1或2之組合物，其中二氧化矽為球狀二氧化矽粉末。

【請求項9】

如請求項1或2之組合物，其為硬化性。

【請求項10】

一種成形體，其由如請求項1、2、5、6、7、8或9中任一項之組合物獲得。

【請求項11】

如請求項10之成形體，其為片材。

【請求項12】

一種硬化體，其係使如請求項10或11之成形體硬化而獲得。

【請求項13】

如請求項10之成形體，其為電絕緣材料。

【請求項14】

一種積層體，其包含含有如請求項1、2、5、6、7、8或9中任一項之組合物之層、及金屬箔。

【請求項15】

一種硬化體，其係使如請求項14之積層體硬化而成。

【請求項16】

一種單層CCL、多層CCL、單層FCCL、或多層FCCL基板，其包含如請求項12或15之硬化體。