



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202428759 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：112138465 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl. : C08L27/18 (2006.01) C08K3/36 (2006.01)
C08K9/06 (2006.01) C08J5/18 (2006.01)
B32B15/082 (2006.01) B32B15/20 (2006.01)
B32B27/20 (2006.01) B32B27/30 (2006.01)
H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2022/10/07 日本 2022-162084
2023/03/08 日本 2023-035263
2023/08/28 日本 2023-137873

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：上田有希 UEDA, YUKI (JP)；奧野^晋吾 OKUNO, SHINGO (JP)；澤木恭平
SAWAKI, KYOHEI (JP)；細川萌 HOSOKAWA, MOE (JP)；田中義人 TANAKA,
YOSHITO (JP)；山內昭佳 YAMAUCHI, AKIYOSHI (JP)；岸川洋介 KISHIKAWA,
YOSUKE (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱
組成物、氟樹脂片及其製造方法

(57)摘要
提供一種組成物、氟樹脂片及其製造方法，上述組成物用於獲得就低介電常數、低損耗、低熱膨脹之觀點而言具有優異性能之氟樹脂片。
一種組成物，其包含氟樹脂、及填料，上述填料之（於 10 GHz 測得之填料之介電損耗正切）/（填料之表面積（m²/g））之比為 0.00001 ~ 0.00035。
無



【發明摘要】

【中文發明名稱】 組成物、氟樹脂片及其製造方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

提供一種組成物、氟樹脂片及其製造方法，上述組成物用於獲得就低介電常數、低損耗、低熱膨脹之觀點而言具有優異性能之氟樹脂片。

一種組成物，其包含氟樹脂、及填料，上述填料之（於10 GHz測得之填料之介電損耗正切）/（填料之表面積（ m^2/g ））之比為0.00001～0.00035。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 組成物、氟樹脂片及其製造方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種組成物、氟樹脂片及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 關於高頻用印刷配線板，被要求傳輸損耗較小之高頻用印刷配線板。「在此種高頻用印刷配線板中使用氟樹脂膜」此事項為公知（專利文獻1等）。又，專利文獻2、3中記載了關於使用摻合有填料之氟樹脂作為配線基板材料。

【0003】 進而，專利文獻4中揭示了將氟樹脂中摻合有真球狀二氧化矽粒子之氟樹脂組成物用於電路用基板。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：日本特開2015-8260

專利文獻2：日本特開昭63-259907號公報

專利文獻3：日本特表2022-510017

專利文獻4：國際公開2020/145133

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 本發明之目的在於提供：組成物、經薄膜化之氟樹脂片及其製造方法，上述組成物用於獲得就低介電常數、低損耗、低熱膨脹這樣的觀點而言具

有優異性能之氟樹脂片。

[解決課題之技術手段]

【0006】 本發明係一種組成物，其特徵在於：包含氟樹脂、及填料，
上述填料之(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積(m^2/g))
之比為0.00001~0.00035。

上述氟樹脂較佳為聚四氟乙烯樹脂。

上述氟樹脂較佳為無法熔融成形。

【0007】 上述聚四氟乙烯樹脂之SSG較佳為2.0~2.3。

上述聚四氟乙烯樹脂之折射率較佳為1.2~1.6。

上述氟樹脂之一次粒徑較佳為0.05~10 μm 。

上述氟樹脂之體積基準累積50%粒徑較佳為0.05~40 μm 。

【0008】 上述填料較佳為二氧化矽粒子。

上述填料之相對於組成物總量之含量較佳為50 wt%以上。

上述填料之平均粒徑較佳為0.5~250 μm 。

上述填料較佳為表面經矽烷偶合劑塗佈者。

上述組成物於10 GHz之介電損耗正切之值較佳為0.0015以下。

【0009】 本發明亦係一種氟樹脂片，其特徵在於：由包含氟樹脂、及填料
之組成物所構成，且上述填料之(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填
料之表面積(m^2/g))之比為0.00001~0.00035。

上述氟樹脂片之厚度較佳為5~250 μm 。

【0010】 本發明亦係一種上述氟樹脂片之製造方法，其特徵在於：具有將
氟樹脂粒子與填料加以混合並進行成膜之步驟。

上述製造方法較佳為僅將氟樹脂粒子與無機填料加以混合，並在不添加其
他成分之情況下進行成膜。

【0011】 本發明亦係一種覆銅積層體，其將銅箔及上述氟樹脂膜作為必需之層。

本發明亦係一種電路用基板，其特徵在於：具有上述覆銅積層體。

[發明之效果]

【0012】 藉由本發明之組成物所獲得之氟樹脂片就低介電常數、低損耗、低熱膨脹而言具有優異性能。又，可實現片材之薄膜化。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明詳細地進行說明。

對於氟樹脂中摻合有填料之組成物，進行了多種研究。另一方面，近年來，於高頻用印刷配線板之領域，越來越被要求高水準之低介電常數、低損耗、低膨脹這樣的性能。但針對獲得此類高水準之低介電常數、低損耗、低膨脹的研究卻未必充分。

【0014】 本發明之目的在於提供一種組成物，其用於獲得具有前所未有之高水準之低介電常數、低損耗、低膨脹之氟樹脂片。

【0015】 (填料)

本發明之組成物之特徵在於：包含氟樹脂、及填料，且(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積(m^2/g))之比為0.00035~0.00001。即，本發明之組成物之特徵在於：使用滿足上述特定之參數之填料。

【0016】 填料之介電損耗正切會大幅地受表面之極性官能基影響。例如，於二氧化矽之情形時，表面之Si-OH基量對介電損耗正切產生影響。更加具體而

言，表面之Si-OH基之量越多，則填料之介電損耗正切變得越大。因此，於本發明中，較佳為使表面之Si-OH之量變少。

【0017】 基於此種觀點而言，(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積 (m^2/g)) 之比成為表示填料之每單位表面積之表面極性官能基之量的指標。本發明人等發現，於使此種表面極性官能基之量減少，並使該比為上述特定範圍內之情形時，能夠獲得具有尤其優異之低介電常數、低損耗、低膨脹之氟樹脂片，從而完成本發明。

【0018】 為了製得(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積 (m^2/g)) 之比為上述範圍內之填料，除了所使用之填料之選擇以外，還需要進行表面處理。即，藉由表面處理而使存在於填料表面之極性官能基進行反應，減少極性官能基之量，從而可使該比為上述範圍內。關於此類表面處理，以下進行詳細說明。

【0019】 上述(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積 (m^2/g)) 之上限更佳為0.00030，進而較佳為0.00025。

【0020】 於本發明中，於10 GHz測得之填料之介電損耗正切係如下述進行測定，即，使用圓筒形空腔共振器及網路分析儀，將填料粉體試樣填充至石英管中，並裝載至共振器內來進行測定。獲取共振器於插入試樣前後之特性(共振頻率及Q值)，根據其結果算出介電損耗正切。本測定法係以日本工業標準JIS2565微波用鐵氧體磁芯試驗方法作為依據，於室溫25℃、濕度40%之環境下進行測定。

【0021】 於本發明中，於10 GHz測得之填料之介電損耗正切並無特別限定，較佳為0.0015以下。藉由設為這樣的值，從而使氟樹脂片變得低損耗，就該觀點而言較佳。上述上限更佳為0.0025，進而較佳為0.002。

【0022】 於本發明中，填料之表面積 (m^2/g) 並無特別限定，較佳為1～

10。藉由設為上述範圍內，從而使氟樹脂片之低損耗與低線膨脹之平衡變得良好，就這樣的觀點而言較佳。上述下限更佳為1.2，進而較佳為1.5。上述上限更佳為9，進而較佳為7。

【0023】 於本發明中，填料之表面積（ m^2/g ）即比表面積係基於BET法所得之值，作為比表面積測定機可使用「Macsorb HM model-1208」（MACSORB公司製造）來進行測定。再者，於本發明之氟樹脂片包含2種以上之填料之情形時，使「對所摻合之填料整體進行測定而得之表面積」為上述範圍內。

【0024】 於本發明中，填料之平均粒徑較佳為 $0.5 \sim 250 \mu\text{m}$ 。再者，此處之平均粒徑係利用雷射解析式粒度分佈計所測得之D50值。

若平均粒徑未達 $0.5 \mu\text{m}$ ，則填料發生凝聚，導致無法獲得充分之效果，就該觀點而言欠佳。

【0025】 作為本發明中可使用之填料，並無特別限定，可例舉：選自芳香族聚醯胺纖維、聚苯酯、聚苯硫醚、聚醯亞胺、聚醚醚酮、聚苯、聚醯胺、全芳香族聚酯樹脂中之一種以上之有機填充材；選自陶瓷、滑石、雲母、氧化鋁、氧化鋅、氧化錫、氧化鈦、氧化矽、碳酸鈣、氧化鈣、氧化鎂、鈦酸鉀、玻璃纖維、玻璃片、玻璃珠、碳化矽、氟化鈣、氮化硼、硫酸鋇、二硫化鋁及碳酸鉀晶鬚中之一種以上之無機填充材等。亦可併用該等之兩種以上。

【0026】 關於上述填料，其形狀並無特別限定，特佳為球狀。若為球狀，則進行開孔加工時，容易均勻地進行加工，比表面積較少，傳輸損耗較低，就這樣的觀點而言較佳。

【0027】 該等之中，特佳為使用二氧化矽，最佳為使用球狀二氧化矽粒子。

【0028】 上述球狀二氧化矽粒子意指其粒子形狀接近真球之二氧化矽粒子，具體而言，球形度較佳為0.80以上，更佳為0.85以上，進而較佳為0.90以上，最佳為0.95以上。球形度係設為下述值而算出，即，利用SEM拍攝照片，根據所

觀察之粒子之面積及周長，由（球形度）＝ $\{4\pi \times (\text{面積}) \div (\text{周長})^2\}$ 所算出之值。該值越接近1，則越接近真球。具體而言，使用圖像處理裝置（Spectris股份有限公司：FPIA-3000）對100個粒子進行測定，採用測得之平均值。

【0029】 關於本發明中所使用之球狀二氧化矽粒子，由粒徑較小側起累計體積時，D90/D10較佳為2以上（較理想為2.3以上、2.5以上），D50較佳為10 μm 以下。進而，D90/D50較佳為1.5以上（進而較理想為1.6以上）。D50/D10較佳為1.5以上（進而較理想為1.6以上）。進而，D50更佳為5 μm 以下。由於粒徑較小之球狀二氧化矽粒子能夠進入至粒徑較大之球狀二氧化矽粒子之間隙，因此填充性優異，且可使流動性變高。尤其是就粒度分佈而言，較佳為與高斯曲線相比，粒徑較小側之頻度更大。粒徑可利用雷射繞射散射式粒度分佈測定裝置進行測定。又，由於粗粒會使片材之薄膜化變得困難，因此較佳為利用過濾器去除具有特定以上之粒徑之粗粒。

【0030】 上述球狀二氧化矽粒子之吸水性較佳為1.0%以下，進而較佳為0.5%以下。吸水性係以乾燥時之二氧化矽粒子之質量作為基準。吸水性之測定係將處於乾燥狀態之試樣於40°C、80%RH之條件下放置1小時，利用卡耳-費雪水分測定裝置測定由200°C加熱所產生之水分來算出。

【0031】 又，關於上述球狀二氧化矽粒子，亦可藉由使氟樹脂片於600°C、大氣環境下加熱30分鐘而使氟樹脂燒盡，並取出球狀二氧化矽粒子後，使用上述方法測定上述各參數。

【0032】 上述二氧化矽粒子被施以了表面處理。藉由預先實施表面處理，可抑制二氧化矽粒子之凝聚，可使二氧化矽粒子良好地分散於樹脂組成物中。又，可使上述（於10 GHz測得之填料之介電損耗正切）/（填料之表面積（ m^2/g ））之比設為特定之範圍內，就該觀點而言亦較佳。

【0033】 關於上述表面處理，可適當地選擇表面處理劑之種類或處理量來

進行，以便可使(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積(m^2/g))之比設為特定之範圍內。

【0034】 作為上述表面處理，並無特別限定，可使用公知之任意表面處理。具體而言，例如可例舉：利用具有反應性官能基之環氧矽烷、胺基矽烷、異氰酸酯矽烷、乙烯基矽烷、丙烯酸矽烷、疏水性烷基矽烷、苯基矽烷、氟化烷基矽烷等矽烷偶合劑所進行之處理；電漿處理；氟化處理等。

【0035】 作為上述矽烷偶合劑，可例示： γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷；胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷；3-異氰酸基丙基三甲氧基矽烷等異氰酸酯矽烷；乙烯基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷；丙烯醯氧基三甲氧基矽烷等丙烯酸矽烷等。

【0036】 上述球狀二氧化矽粒子亦可使用滿足上述性質之市售之二氧化矽粒子。作為市售之二氧化矽粒子，例如可例舉：DENKA熔融二氧化矽 FB等級(DENKA股份有限公司製造)、DENKA熔融二氧化矽 SFP等級(DENKA股份有限公司製造)、EXCELICA(Tokuyama股份有限公司製造)、高純度合成球狀二氧化矽粒子 Admafine(Admatechs股份有限公司製造)、ADMANANO(Admatechs股份有限公司製造)、ADMAFUSE(Admatechs股份有限公司製造)等。

【0037】 (於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積(m^2/g))之值可藉由填料之形狀、填料之大小、表面處理之有無等進行調整。更加具體而言，作為上述球狀二氧化矽粒子，較佳為使用特定之大小者，進而設為經實施表面處理者。於實施表面處理之情形時之表面處理劑之種類亦對上述參數產生影響。更加具體而言，特佳為利用胺基丙基三乙氧基矽烷、胺基矽烷、乙烯基矽烷、疏水性烷基矽烷、苯基矽烷、3-巰基丙基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基

矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基矽烷、對苯乙烯基矽烷、矽烷基丙基琥珀酸酐、3-異氰酸基丙基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基矽烷等實施表面處理。藉由使用該等矽烷偶合劑來實施表面處理，從而使存在於填料表面之極性官能基進行反應，減少極性官能基之量，因此電特性優異。

【0038】 上述填料之含有比率相對於片材重量，較佳為50重量%以上。藉由設為這樣的摻合量，從而維持低介電常數、低損耗，同時熱膨脹變低，就這樣的觀點而言較佳。上述摻合量更佳為53重量%以上，進而較佳為56重量%以上。填料之摻合量之上限並無特別限定，較佳為68重量%以下，進而較佳為65重量%以下。

【0039】 （氟樹脂）

本發明之組成物包含氟樹脂。由於氟樹脂具有低介電性，因此可適宜用於本發明之目的。

【0040】 本發明中可使用之氟樹脂並無特別限定，例如可例舉：聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯[TFE]/六氟丙烯[HFP]共聚物[FEP]、TFE/烷基乙烯醚共聚物[PFA]、TFE/HFP/烷基乙烯醚共聚物[EPA]、TFE/三氟氯乙烯[CTFE]共聚物、TFE/乙烯共聚物[ETFE]、聚偏二氟乙烯[PVdF]、分子量30萬以下之四氟乙烯[LMW-PTFE]等。該等氟樹脂可使用一種，亦可混合兩種以上。基於低介電性之觀點而言，特佳為聚四氟乙烯樹脂（PTFE）。PTFE較佳為具有原纖性。具有原纖性之PTFE意指可使未經燒成之聚合物粉末進行糊料擠出之PTFE。

【0041】 PTFE可為改質聚四氟乙烯（以下，稱作改質PTFE），亦可為均聚四氟乙烯（以下，稱作均PTFE），還可為改質PTFE與均PTFE之混合物。再者，基於使聚四氟乙烯之成形性良好地維持之觀點而言，高分子PTFE中之改質PTFE之含有比率較佳為10重量%以上98重量%以下，更佳為50重量%以上95重量%以下。均PTFE並無特別限定，可適宜使用日本特開昭53-60979號公報、日本特開昭

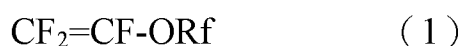
57-135號公報、日本特開昭61-16907號公報、日本特開昭62-104816號公報、日本特開昭62-190206號公報、日本特開昭63-137906號公報、日本特開2000-143727號公報、日本特開2002-201217號公報、國際公開第2007/046345號手冊、國際公開第2007/119829號手冊、國際公開第2009/001894號手冊、國際公開第2010/113950號手冊、國際公開第2013/027850號手冊等中所揭示之均PTFE。其中，較佳為日本特開昭57-135號公報、日本特開昭63-137906號公報、日本特開2000-143727號公報、日本特開2002-201217號公報、國際公開第2007/046345號手冊、國際公開第2007/119829號手冊、國際公開第2010/113950號手冊等中所揭示之具有較高之延伸特性之均PTFE。

【0042】 改質PTFE由TFE、及除TFE以外之單體（以下，稱作改質單體）所構成。作為改質PTFE，可例舉：經改質單體均勻地進行改質者、於聚合反應之初期進行改質者、於聚合反應之終期進行改質者等，但並不特別限定於該等。改質PTFE較佳為下述TFE共聚物，即，在不會大幅損害TFE均聚物之性質之範圍內，藉由使TFE與微量之除TFE以外之單體同時聚合而獲得之TFE共聚物。作為改質PTFE，例如可適宜使用日本特開昭60-42446號公報、日本特開昭61-16907號公報、日本特開昭62-104816號公報、日本特開昭62-190206號公報、日本特開昭64-1711號公報、日本特開平2-261810號公報、日本特開平11-240917、日本特開平11-240918、國際公開第2003/033555號手冊、國際公開第2005/061567號手冊、國際公開第2007/005361號手冊、國際公開第2011/055824號手冊、國際公開第2013/027850號手冊等中所揭示之改質PTFE。其中，較佳為日本特開昭61-16907號公報、日本特開昭62-104816號公報、日本特開昭64-1711號公報、日本特開平11-240917、國際公開第2003/033555號手冊、國際公開第2005/061567號手冊、國際公開第2007/005361號手冊、國際公開第2011/055824號手冊等中所揭示之具有較高之延伸特性之改質PTFE。

【0043】 改質PTFE包含基於TFE之TFE單元、及基於改質單體之改質單體單元。改質單體單元係改質PTFE之分子結構之一部分，且係來自改質單體之部分。改質PTFE較佳為含有全部單體單元之0.001～0.500重量%之改質單體單元，且較佳為含有0.01～0.30重量%。全部單體單元係來自改質PTFE之分子結構中之所有單體之部分。

【0044】 改質單體並無特別限定，只要能夠與TFE進行共聚合即可，例如可例舉：六氟丙烯（HFP）等全氟烯烴；三氟氯乙烯（CTFE）等氟氯烯烴；三氟乙烯、偏二氟乙烯（VDF）等含氫之氟烯烴；全氟乙烯醚；全氟烷基乙烯（PFAE）、乙烯等。所使用之改質單體可為一種，亦可為複數種。

【0045】 全氟乙烯醚並無特別限定，例如可例舉：下述通式（1）所表示之全氟不飽和化合物等。



【0046】 式中，Rf表示全氟有機基。

【0047】 於本說明書中，全氟有機基係鍵結於碳原子之氫原子均被氟原子所取代而成之有機基。上述全氟有機基亦可具有醚氧。

【0048】 作為全氟乙烯醚，例如可例舉上述通式（1）中，Rf為碳數1～10之全氟烷基之全氟(烷基乙烯基醚)（PAVE）。全氟烷基之碳數較佳為1～5。作為PAVE中之全氟烷基，例如可例舉：全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、全氟戊基、全氟己基等。作為PAVE，較佳為全氟丙基乙烯基醚（PPVE）、全氟甲基乙烯基醚（PMVE）。

【0049】 上述全氟烷基乙烯（PFAE）並無特別限定，例如可例舉：全氟丁基乙烯（PFBE）、全氟己基乙烯（PFHE）等。

【0050】 作為改質PTFE中之改質單體，較佳為選自由HFP、CTFE、VDF、PAVE、PFAE及乙烯所組成之群中之至少一種。

【0051】 上述氟樹脂較佳為無法熔融成形。無法熔融成形意指該樹脂即便加熱至熔點以上，亦不具有充分之流動性，且無法利用通常用於樹脂之熔融成形方法來進行成型。PTFE符合無法熔融成形。

【0052】 於本發明中，較佳為使用此種無法熔融成形之氟樹脂，利用原纖維化之成形方法將其製成氟樹脂片。關於該成型方法，將於下文中進行說明。

【0053】 上述PTFE之SSG較佳為2.0~2.3。若使用此類PTFE，則容易獲得具有高強度（凝聚力及每單位厚度之穿孔強度）之PTFE膜。由於具有大分子量之PTFE具有較長之分子鏈，因此不易形成分子鏈規律地排列之結構。於該情形時，非晶質部之長度增加，分子彼此之纏繞程度增大。於分子彼此之纏繞程度較高之情形時，認為PTFE膜不易因為被施加負載而發生變形，顯示出優異之機械強度。又，若使用具有大分子量之PTFE，則容易獲得具有較小之平均孔徑之PTFE膜。

【0054】 上述SSG之下限更佳為2.05，進而較佳為2.1。上述SSG之上限更佳為2.25，進而較佳為2.2。

【0055】 標準比重[SSG]係如下述進行測定，即，依據ASTM D-4895-89來製作試樣，利用水置換法測定所獲得之試樣之比重。

【0056】 於本實施方式中，構成PTFE粉末之PTFE之分子量（數量平均分子量）例如處於200~1200萬之範圍內。PTFE分子量之下限值可為300萬，亦可為400萬。PTFE分子量之上限值可為1000萬。

【0057】 作為PTFE之數量平均分子量之測定方法，具有如下方法：根據標準比重（Standard Specific Gravity）來求出之方法，及根據熔融時之動態黏彈性進行測定之方法。根據標準比重來求出之方法可藉由下述方法實施，即，使用依據ASTM D-4895 98而成形之樣品，依據ASTM D-792之水置換法。關於根據動態黏彈性進行測定之方法，例如由S.Wu於Polymer Engineering & Science, 1988,

Vol.28, 538、及同一文獻1989, Vol.29, 273中進行了說明。

【0058】 上述PTFE之折射率較佳為1.2～1.6之範圍內。藉由具有這樣的折射率，從而變得低介電，就這樣的觀點而言較佳。為了使折射率為上述範圍內，可利用調整極化率或主鏈之柔軟性之方法等來進行。上述折射率之下限更佳為1.25，且更佳為1.30，最佳為1.32。上述折射率之上限更佳為1.55，且更佳為1.50，最佳為1.45。

【0059】 上述折射率係使用折射計（Abbemat 300）所測得之值。

【0060】 又，上述PTFE之最大吸熱峰溫度（結晶熔點）較佳為 $340\pm 7^{\circ}\text{C}$ 。

【0061】 PTFE可為利用示差掃描熱量計所測得之結晶熔解曲線上之吸熱曲線之最大峰溫度為 338°C 以下之低熔點PTFE，及利用示差掃描熱量計所測得之結晶熔解曲線上之吸熱曲線之最大峰溫度為 342°C 以上之高熔點PTFE。

【0062】 低熔點PTFE係利用乳化聚合法進行聚合而製得之粉末，且具有上述最大吸熱峰溫度（結晶熔點），介電常數（ ϵ ）為2.08～2.2，介電損耗正切（ $\tan\delta$ ）為 $1.9\times 10^{-4}\sim 4.0\times 10^{-4}$ 。作為市售品，例如可例舉：大金工業（股）製造之POLYFLON Fine Powder F201、同F203、同F205、同F301、同F302；旭硝子工業（股）製造之CD090、CD076；杜邦公司製造之TF6C、TF62、TF40等。

【0063】 高熔點PTFE粉末亦係利用乳化聚合法進行聚合而製得之粉末，具有上述最大吸熱峰溫度（結晶熔點），介電常數（ ϵ ）為2.0～2.1，介電損耗正切（ $\tan\delta$ ）為 $1.6\times 10^{-4}\sim 2.2\times 10^{-4}$ 而整體偏低。作為市售品，例如可例舉：大金工業（股）製造之POLYFLON Fine Powder F104、F106；旭硝子工業（股）製造之CD1、CD141、CD123；杜邦公司製造之TF6、TF65等。

【0064】 再者，使兩種PTFE聚合粒子二次凝聚而獲得之粉末之平均粒徑通常較佳為250～2000 μm 。尤其是使用溶劑進行造粒而獲得之造粒粉末，其在預成形時填充於模具時之流動性提高，就該觀點而言較佳。

【0065】 滿足上述各參數之粉末形狀之PTFE可利用過去之製造方法而獲得。例如，只要仿照國際公開第2015-080291號或國際公開第2012-086710號等中所記載之製造方法進行製造即可。

【0066】 （組成物）

本發明之組成物包含上述填料及氟樹脂。本發明之組成物可視需要包含除填料、氟樹脂以外之成分，亦可僅由填料及氟樹脂所構成。除填料及氟樹脂以外之成分之含量較佳為10重量%以下。

【0067】 本發明之組成物中，填料之含量相對於組成物之總量，較佳為70重量%以下。藉由以這樣的範圍含有填料，從而可使線膨脹係數變低，容易成形，基於這樣的觀點而言較佳。上述填料之摻含量之下限並無特別限定，基於可使線膨脹係數變低這樣的觀點而言，較佳為40重量%。上述上限更佳為68重量%，進而較佳為65重量%。上述下限更佳為40重量%，進而較佳為45重量%。

【0068】 關於本發明之組成物，組成物於10 GHz之介電損耗正切較佳為0.0001~0.0015。藉由將10 GHz之介電損耗正切設為這樣的範圍內，從而使損耗變低，基於這樣的觀點而言較佳。

【0069】 進而，關於本發明之組成物中，組成物於80 GHz之介電損耗正切可為0.0001~0.0018。較佳為於這樣的寬廣頻率區域內具有低介電損耗正切，而使損耗變低。又，當80 GHz之介電損耗正切較低時，毫米波天線之增益提高，故較佳。

【0070】 （氟樹脂片）

本發明之氟樹脂片包含氟樹脂、及填料，上述填料之（於10 GHz測得之填料之介電損耗正切）/（填料之表面積（ m^2/g ））之比為0.00001~0.00035。

上述氟樹脂片較佳為未達300 μm 。本發明之氟樹脂片即便較薄，亦可充分地達成本發明之目的。基於此種觀點而言，更佳為未達200 μm ，進而較佳為未達

150 μm 。又，若視需要能夠加工成100 μm 以下之厚度，則能夠廣泛地應用於各種厚度之基板，故較佳。

【0071】 本發明之氟樹脂片之線膨脹係數較佳為10~100 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)。藉由線膨脹係數為上述範圍內，從而使氟樹脂片成為低收縮且尺寸穩定性優異者，就該觀點而言較佳。上述上限更佳為90，進而較佳為80。上述下限更佳為12，進而較佳為15。關於本說明書中之線膨脹係數，以拉伸模式進行使用TMA-7100 (Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造)之TMA測定，使用切成長度20 mm、寬度5 mm、厚度150 μm 之片材作為樣片，將夾頭間距設定為10 mm，根據「施加49 mN之負載並同時以升溫速度2 $^{\circ}\text{C}$ /分鐘於-10~160 $^{\circ}\text{C}$ 內之樣品的位移量」，求出線膨脹率。

【0072】 本發明之氟樹脂片於-50~150 $^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內之相對介電常數之變化率較佳為0.025以下，更佳為0.023以下，進而較佳為0.021以下。若設為這樣的範圍內，則因溫度所產生之電學特性之變化較少，當將其用於高頻印刷基板時能夠獲得穩定之性能，基於該觀點而言較佳。

【0073】 (氟樹脂片之製造方法)

本發明之氟樹脂片可藉由將上述氟樹脂粒子與填料加以混合，並進行成膜而獲得。其製造方法並無限定，可藉由糊料擠出成形、粉體壓延成形等進行製造。

【0074】 如上所述，作為本發明之氟樹脂片所使用之氟樹脂，較佳為使用無法熔融成形之氟樹脂。於使用此種氟樹脂之情形時，當使其成形為片狀時，較佳為藉由對作為原料之粉末狀PTFE進行原纖化而成形。

【0075】 上述粉末狀PTFE較佳為使用一次粒徑為0.05~10 μm 者。藉由使用此種粉末狀PTFE，從而具備成形性、分散性優異這樣的優點。再者，此處之一次粒徑係根據ASTM D 4895進行測定而得之值。

【0076】 上述粉末狀PTFE較佳為包含50質量%以上之二次粒徑為500 μm

以上之聚四氟乙烯樹脂，更佳為包含80質量%以上。藉由二次粒徑為500 μm 以上之PTFE為該範圍內，可製作強度高之合劑片，就這樣的觀點而言有優勢。藉由使用二次粒徑為500 μm 以上之PTFE，可獲得電阻更低且富含韌性之合劑片。

【0077】 上述二次粒徑之下限更佳為300 μm ，進而較佳為350 μm 。上述二次粒徑之上限更佳為700 μm 以下，進而較佳為600 μm 以下。關於二次粒徑，例如可利用篩分法等求出。

【0078】 出於獲得強度更高且均質性優異之氟樹脂片之方面考慮，上述粉末狀PTFE之平均一次粒徑較佳為50 nm以上。更佳為100 nm以上，進而較佳為150 nm以上，特佳為200 nm以上。PTFE之平均一次粒徑越大，則使用該粉末進行糊料擠出成形時，越抑制糊料擠出壓力的上升，成形性亦優異。上限並無特別限定，可為500 nm。基於聚合步驟之生產性之觀點而言，上限較佳為350 nm。

【0079】 上述平均一次粒徑可如下述進行確定，即，使用藉由聚合而獲得之PTFE之水性分散液，製作「550 nm之投射光對於將聚合物濃度調整為0.22質量%之水性分散液之單位長度之穿透率、及測定穿透式電子顯微鏡照片中之定方向徑而確定之平均一次粒徑」之校準曲線，針對作為測定對象之水性分散液，測定上述穿透率，並根據上述校準曲線來確定平均一次粒徑。

【0080】 本發明中所使用之PTFE亦可具有核殼結構。作為具有核殼結構之PTFE，例如可例舉粒子中包含高分子量之聚四氟乙烯之核、與分子量較低之聚四氟乙烯或改質聚四氟乙烯之殼之改質聚四氟乙烯。作為此種改質聚四氟乙烯，例如可例舉日本特表2005-527652號公報中所記載之聚四氟乙烯。

【0081】 糊料擠出成形、粉體壓延成形之具體方法並無特別限定，以下，記載了常用方法。

【0082】 （糊料擠出成形）

上述片材之製造方法可包括如下步驟：步驟（1a），將使用烴系界面活性劑

所獲得之PTFE粉末與擠出助劑加以混合；步驟（1b），對所獲得之混合物進行糊料擠出成形；步驟（1c），對藉由擠出成形而獲得之擠出物進行壓延；步驟（1d），使壓延後之片材乾燥；及步驟（1e），對乾燥後之片材進行燒成，獲得成形體。關於上述糊料擠出成形，亦可於上述PTFE粉末中添加顏料或填充劑等以往公知之添加劑來進行。

【0083】 作為上述擠出助劑，並無特別限定，可使用通常公知之擠出助劑。例如可例舉烴油等。

【0084】 （粉體壓延成形）

上述片材亦可藉由粉體壓延成形而成形。粉體壓延成形係藉由向樹脂粉體賦予剪力而使其原纖化，藉此成形為片狀之方法。其後可包括進行燒成而獲得成形體之步驟。更具體而言，可利用具有如下步驟之製造方法而獲得片材：

步驟（1），將包含氟樹脂及填料之原料組成物進行混合，並同時賦予剪力；

步驟（2），使上述步驟（1）中所獲得之混合物成形為塊狀；及

步驟（3），將上述步驟（2）中所獲得之塊狀混合物壓延成片狀。再者，於藉由此種粉體壓延成形而製作片材之情形時，較佳為僅將氟樹脂粒子與無機填料加以混合，進行成形。

【0085】 （積層體）

本發明之片狀樹脂組成物能夠作為印刷配線基板用片材並與其他基材進行積層來使用。

【0086】 本發明亦係一種覆銅積層體，其特徵在於：於上述氟樹脂膜之單面或兩面接著有銅箔。如上所述，由於本發明之包含氟樹脂之膜可尤其適宜用於印刷配線基板用途，因此可適宜用作此種覆銅積層體。

【0087】 上述銅箔之Rz較佳為1.6 μm 以下。即，本發明之氟樹脂組成物係與Rz為1.6 μm 以下之平滑性高之銅箔之接著性優異者。

進而，銅箔只要至少與上述氟樹脂膜接著之面為 $1.6\ \mu\text{m}$ 以下即可，另一面之Rz值並無特別限定。上述Rz係最高部分（最大波峰高度：Rp）與最深部分（最大波谷深度：Rv）之和的值。上述表面粗糙度係JIS-B0601中所特定之十點平均粗糙度。於本說明書中，上述Rz係將測定長度設為4 mm並使用表面粗糙度計（商品名：Surfcom 470A、東京精機公司製造）所測得之值。

【0088】 上述銅箔之厚度並無特別限定，較佳為 $1\sim 100\ \mu\text{m}$ 之範圍，更佳為 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ 之範圍內，進而較佳為 $9\sim 35\ \mu\text{m}$ 。

【0089】 上述銅箔並無特別限定，具體而言，例如可例舉：壓延銅箔、電解銅箔等。

【0090】 Rz為 $1.6\ \mu\text{m}$ 以下之銅箔並無特別限定，可使用市售者。作為市售之Rz為 $1.6\ \mu\text{m}$ 以下之銅箔，例如可例舉電解銅箔CF-T9DA-SV-18（厚度 $18\ \mu\text{m}$ /Rz $0.85\ \mu\text{m}$ ）（福田金屬箔粉工業股份有限公司製造）等。

【0091】 關於上述銅箔，為了提高其與本發明之氟樹脂膜之接著強度，亦可對其實施表面處理。

【0092】 上述表面處理並無特別限定，包括：矽烷偶合處理、電漿處理、電暈處理、UV處理、電子束處理等，作為矽烷偶合劑之反應性官能基，並無特別限定，基於對樹脂基材之接著性之觀點而言，較佳為末端具有選自胺基、(甲基)丙烯酸基、巰基、及環氧基中之至少一種。又，作為水解性基，並無特別限定，可例舉：甲氧基、乙氧基等烷氧基等。本發明中所使用之銅箔亦可形成有防銹層（鉻酸鹽等之氧化物皮膜等）、耐熱層等。

【0093】 於銅箔表面上具有經上述矽烷化合物處理之表面處理層之表面處理銅箔可藉由下述方法進行製造，即，製備包含矽烷化合物之溶液後，使用該溶液對銅箔進行表面處理。

【0094】 關於上述銅箔，基於提高其與樹脂基材之接著性等觀點而言，亦

可於銅箔之表面具有粗化處理層。

再者，若擔憂粗化處理降低本發明所要求之性能時，亦可視需要減少電沈積於銅箔表面之粗化粒子，或設為不進行粗化處理之形態。

【0095】 基於提升各種特性之觀點而言，亦可於銅箔與表面處理層之間設置選自由耐熱處理層、防銹處理層及鉻酸鹽處理層所組成之群中之一種以上之層。該等層可為單層，亦可為複數層。

【0096】 本發明之覆銅積層板亦可進而具有除銅箔及氟樹脂膜以外之層。

該除銅箔及氟樹脂膜以外之層較佳為選自由聚醯亞胺、改良聚醯亞胺、液晶聚合物、聚苯硫醚、環烯烴聚合物、聚苯乙烯、環氧樹脂、雙馬來醯亞胺、聚氧二甲苯、改質聚苯醚、聚苯醚、及聚丁二烯所組成之群中之至少一種。

【0097】 該等除銅箔及氟樹脂膜以外之層只要是由上述樹脂所構成則無特別限定。又，該除銅箔及氟樹脂膜以外之層之厚度較佳為12.5～260 μm 之範圍內。

【0098】 本發明之覆銅積層板中，可於捲筒膜之單面或兩面形成銅層。作為形成銅層之方法，可例舉如下方法：使銅箔積層（黏著）於捲筒膜表面之方法、蒸鍍法、鍍覆法等。作為使銅箔積層之方法，可例舉藉由熱壓之方法。作為熱壓溫度，可例舉介電膜之熔點－150℃～介電膜之熔點＋40℃。熱壓時間例如為1～30分鐘。熱壓之壓力為0.1～10 MPa，可利用這樣的方法進行製造。

【0099】 關於本發明之覆銅積層板，其用途並無特別限定，其用作電路用基板。印刷基板意指一種板狀零件，其為了使半導體或電容器晶片等電子零件電性連接之同時，將其配置並固定於有限之空間內。由本覆銅積層體所形成之印刷基板之構成並無特別限制。印刷基板可為剛性基板、可撓性基板、剛性-可撓性基板之任一種。印刷基板亦可為單面基板、兩面基板、多層基板（增層基板（buildup board）等）之任一種。可尤其適宜用於可撓性基板、剛性基板用途。

可尤其適宜用作10 GHz以上之高頻用印刷基板。

【0100】 電路用基板並無特別限定，可使用上述覆銅積層板，利用一般的方法進行製造。

【0101】 電路基板用積層體亦為一種以具有銅箔層、及上述氟樹脂膜、及基材層為特徵之積層體。基材層並無特別限定，較佳為具有由玻璃纖維所構成之布帛層、樹脂膜層。

【0102】 上述由玻璃纖維所構成之布帛層係由玻璃布、玻璃不織布等所構成之層。

玻璃布可使用市售者，為了提高與氟樹脂之親和性，較佳為經矽烷偶合劑處理者。作為玻璃布之材質，可例舉：E玻璃、C玻璃、A玻璃、S玻璃、D玻璃、NE玻璃、低介電常數玻璃等，但基於容易獲取之觀點而言，較佳為E玻璃、S玻璃、NE玻璃。作為纖維之編織方式，可為平織，亦可為斜織。玻璃布之厚度通常為5~90 μm ，較佳為10~75 μm ，且較佳為使用較所使用之氟樹脂膜更薄之玻璃布。

【0103】 上述積層體中，亦可使用玻璃不織布作為由玻璃纖維所構成之布帛層。玻璃不織布意指利用少量之黏合劑化合物（樹脂或無機物）將玻璃之短纖維固著而成者；或不使用黏合劑化合物，而是使玻璃短纖維纏繞藉此維持其形狀者；可使用市售之玻璃不織布。玻璃短纖維之直徑較佳為0.5~30 μm ，纖維長度較佳為5~30 mm。

作為黏合劑化合物之具體例，可例舉：環氧樹脂、丙烯酸樹脂、纖維素、聚乙烯醇、氟樹脂等樹脂；或二氧化矽化合物等無機物。黏合劑化合物之使用量相對於玻璃短纖維，通常為3~15質量%。作為玻璃短纖維之材質，可例舉：E玻璃、C玻璃、A玻璃、S玻璃、D玻璃、NE玻璃、低介電常數玻璃等。玻璃不織布之厚度通常為50 μm ~1000 μm ，較佳為100~900 μm 。再者，本申請案中之玻璃不織

布之厚度意指以JIS P8118：1998為依據，使用小野測器（股）製造之數位量規DG-925（負載110 g、面徑10 mm）所測得之值。為了提高與氟樹脂之親和性，亦可對玻璃不織布實施矽烷偶合劑處理。

【0104】 玻璃不織布之空隙率大多非常高，為80%以上，因此使用厚度較由氟樹脂所構成之片材更厚者，且較佳為藉由壓力進行壓縮後使用。

【0105】 上述由玻璃纖維所構成之布帛層亦可為使玻璃布與玻璃不織布積層而成之層。藉此，將彼此之性質加以組合，可獲得良好之性質。

上述由玻璃纖維所構成之布帛層亦可為含浸有樹脂之預浸體狀態。

【0106】 上述積層體中，由玻璃纖維所構成之布帛層與氟樹脂膜可於界面處接著，亦可使氟樹脂膜之部分或全部含浸於由玻璃纖維所構成之布帛層中。

進而，亦可使氟樹脂組成物含浸於由玻璃纖維所構成之布帛中而製得預浸體。對如此所獲得之預浸體還可進而積層本發明之氟樹脂膜。於該情形時，製作預浸體時所使用之氟樹脂組成物並無特別限定，亦可使用本發明之氟樹脂膜。

【0107】 作為用作上述基材層之樹脂膜，較佳為耐熱性樹脂膜、熱硬化性樹脂膜。作為耐熱性樹脂膜，可例舉：聚醯亞胺、改良聚醯亞胺、液晶聚合物、聚苯硫醚等。作為熱硬化性樹脂，可例舉包含環氧樹脂、雙馬來醯亞胺、聚氧二甲苯、改質聚苯醚、聚苯醚、聚丁二烯等者。

耐熱性樹脂膜及熱硬化性樹脂膜亦可包含強化纖維。強化纖維並無特別限定，例如較佳為玻璃布、尤其是低介電型者。

耐熱性樹脂膜及熱硬化性樹脂膜之介電特性、線膨脹係數、吸水率等特性並無特別限定，例如，於20 GHz之介電常數較佳為3.8以下，更佳為3.4以下，進而較佳為3.0以下。於20 GHz之介電損耗正切較佳為0.0030以下，更佳為0.0025以下，進而較佳為0.0020以下。線膨脹係數較佳為100 ppm/°C 以下，更佳為70 ppm/°C 以下，進而較佳為40 ppm/°C 以下。吸水率較佳為1.0%以下，更佳為0.5%以下，進

而較佳為0.1%以下。

[實施例]

【0108】 以下，基於實施例對本發明具體地進行說明。以下之實施例中，於無特別說明之情形時，「份」「%」分別表示「質量份」「質量%」。

【0109】 以下之實施例及比較例中使用以下之二氧化矽。

[表1]

二氧化矽之種類	矽烷偶合劑表面處理	表面處理量	Df	D50 (μm)	比表面積 (m^2/g)	Df/比表面積
SC6500-SQ (Admatechs 公司製造)	矽烷偶合劑處理之球狀二氧化矽		0.0005	2.1	1.7	0.00029
SC4500-SQ (Admatechs 公司製造)	矽烷偶合劑處理之球狀二氧化矽		0.0009	0.9	4.3	0.00021
5SV-C23 (Admatechs 公司製造)	乙烯基矽烷		0.0009	0.5	6.1	0.00015
5GF-C2 (Admatechs 公司製造)	己基矽烷		0.0009	0.5	6.1	0.00015
5SP-C3 (Admatechs 公司製造)	苯基矽烷		0.0008	0.5	6.1	0.00013
5SX-C23 (Admatechs 公司製造)	苯基胺基矽烷		0.0009	0.5	6.1	0.00014
SC2500-SQ (Admatechs 公司製造) + 胺基丙基	胺基丙基矽烷	1 wt%	0.0007	0.5	6.1	0.00012
SC6500-SQ (Admatechs 公司製造) + 胺基丙基	胺基丙基矽烷	1 wt%	0.0004	2.1	1.7	0.00023
SFP-20M (DENKA 公司製造)	無	0 wt%	0.0057	0.22	11.1	0.00051
SC2500-SQ (Admatechs 公司製造)	矽烷偶合劑處理之球狀二氧化矽		0.0026	0.5	6.1	0.00043
5SE-C1 (Admatechs 公司製造)	環氧矽烷		0.0032	0.5	6.1	0.00052
ZA-30 (龍森公司製造)	無	0 wt%	0.0015	5.6	5.5	0.00153
ZA-30 (龍森公司製造)	苯基 + 胺基乙基胺基丙基	1 wt%	0.0004	5.6	5.5	0.00040

表中，ZA-30之苯基+胺基係使苯基三甲氧基矽烷與胺基乙基胺基丙基三甲氧基矽烷以9：1加以混合而成者。

【0110】 上述表1中之各樣品之評價係基於以下之方法進行。

[填料之Df（介電損耗正切）]

於10 GHz測得之填料之介電損耗正切係如下述進行測定，即，使用圓筒形空腔共振器及網路分析儀，將填料粉體試樣填充至石英管中，並裝載至共振器內來進行測定。獲取共振器於插入試樣前後之特性（共振頻率及Q值），根據其結果算出介電損耗正切。

本測定法係以日本工業標準JIS2565微波用鐵氧體磁芯試驗方法作為依據。

【0111】 [D50]

D50係利用雷射解析式粒度分佈計進行測定。

【0112】 [填料之比表面積]

填料之比表面積係基於BET法所得之值，使用「Macsorb HM model-1208」（MACSORB公司製造）作為比表面積測定機進行測定。

【0113】 （實施例1）

片材製作方法1（糊料擠出成形）

以表1所示之比率，稱取特定量之PTFE粉末（平均粒徑：500 μm 、表觀密度：460 g/L、標準比重：2.17）及二氧化矽，於乾冰之存在下，利用攪拌器加以混合。混合過程中之溫度為-10℃以下。

於所獲得之混合粉末中添加18～23 wt%之油（IP SOLVENT 2028），並進行混合，然後熟化5小時左右。

使經熟化之組成物於壓力3 MPa之條件預成形，使預成形之成形體於40℃、50 mm/min之條件擠出，獲得擠出樣品。利用雙輥研磨機對擠出樣品進行壓延，獲得膜厚125 μm 之樣品，藉由使該樣品於200℃乾燥2小時，並於360℃進行15分

鐘燒成，從而獲得片材。進而調節雙輥研磨機之壓力，製作膜厚30 μm 之樣品，觀察其有無出現開孔或裂紋。

【0114】 針對所獲得之各樣品，根據以下之基準進行評價。

[片材Df]

使用分離圓筒儀式介電常數/介電損耗正切測定裝置（EMlab公司製造），於25°C測定於10 GHz、及80 GHz之Df。

【0115】 [線膨脹係數]

以拉伸模式進行使用TMA-7100（Hitachi High-Tech Science股份有限公司製造）之TMA測定，使用切成長度20 mm、寬度5 mm、厚度150 μm 之片材作為樣片，將夾頭間距設定為10 mm，根據「施加49 mN之負載並同時以升溫速度2°C/分鐘於0~150°C內之樣品的位移量」，求出線膨脹率。

【0116】 [30 μm 薄膜化]

以下述表2所示之組成，且於PTFE/二氧化矽=40/60之組成，將成功以30 μm 之厚度且無開孔或裂紋地成膜者記為○，將未能成膜者記為×

將結果示於表2中。

【0117】 [表2]

	二氧化矽之種類	PTFE/二氧化矽＝ 50/50（質量比）		PTFE/二氧化矽＝ 40/60（質量比）		30 μm 薄膜化
		片材 Df	線膨脹係數 (ppm/°C)	片材 Df	線膨脹係數 (ppm/°C)	
實施例 1	SC6500-SQ	0.0004	66	0.0004	54	○
實施例 2	SC4500-SQ	0.0006	60			○
實施例 3	5SV-C23	0.0015	82			○
實施例 4	5GF-C2	0.0015	61			○
實施例 5	5SP-C3	0.0007	80			○
實施例 6	5SX-C23	0.0012	62			○
實施例 7	SC2500-SQ + 胺基丙基	0.0006	63	0.0010	25	○
實施例 8	SC6500-SQ + 胺基丙基	0.0008	63	0.0006	31	○
比較例 1	SFP-20M	0.0025	72			○
比較例 2	SC2500-SQ	0.0019	63	0.0022	31	○
比較例 3	5SE-C1	0.0020	60			○
比較例 4	ZA-30	0.0063	43	0.0078	35	×
比較例 5	ZA-30 + 苯基 + 胺基乙 基胺基丙基	0.0019	46	0.0025	34	×

【0118】 根據上述結果，本發明之氟樹脂片就低介電常數、低損耗、低熱膨脹這樣的觀點而言具有優異性能。又，實施例8之PTFE/二氧化矽＝40/60（質量比）於80 GHz之Df為0.0008，其於80 GHz亦具有優異性能。

【0119】 上述實施例1、8中，對於PTFE/二氧化矽＝40/60之片材，基於以下之方法，測得-50～150℃溫度範圍內之相對介電常數之變化率。將結果示於表3中。

【0120】 （-50～150℃溫度範圍內之相對介電常數之變化率之測定方法）
使用分離圓筒儀式介電常數/介電損耗正切測定裝置（EMlab公司製造），在-50℃～150℃內每隔10℃測定於10 GHz之Dk。

根據所測得之Dk值之最大值與最小值之差，算出-50℃～150℃內之變化率。

【0121】 [表3]

	-50～150℃溫度範圍內之相對介電常數之變化率
實施例 1	0.023
實施例 8	0.021

【0122】 根據表3之結果，可明白本發明之氟樹脂片於-50～150℃溫度範圍內之相對介電常數之變化率較小。

[產業上之可利用性]

【0123】 本發明之氟樹脂片可尤其適宜用於高頻印刷基板。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種組成物，其特徵在於：包含氟樹脂、及填料，

上述填料之(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積(m^2/g))之比為0.00001~0.00035。

【請求項2】如請求項1之組成物，其中，氟樹脂係聚四氟乙烯樹脂。

【請求項3】如請求項1或2之組成物，其中，氟樹脂無法熔融成形。

【請求項4】如請求項2之組成物，其中，聚四氟乙烯樹脂之SSG為2.0~2.3。

【請求項5】如請求項2或4之組成物，其中，聚四氟乙烯樹脂之折射率為1.2~1.6。

【請求項6】如請求項1至5中任一項之組成物，其中，氟樹脂之一次粒徑為0.05~10 μm 。

【請求項7】如請求項1至6中任一項之組成物，其中，氟樹脂之體積基準累積50%粒徑為0.05~40 μm 。

【請求項8】如請求項1至7中任一項之組成物，其中，填料係二氧化矽粒子。

【請求項9】如請求項1至8中任一項之組成物，其中，填料相對於組成物總量之含量為50 wt%以上。

【請求項10】如請求項1至9中任一項之組成物，其中，填料之平均粒徑為0.5~250 μm 。

【請求項11】如請求項1至10中任一項之組成物，其中，填料係表面經矽烷偶合劑塗佈者。

【請求項12】如請求項1至11中任一項之組成物，其於10 GHz之介電損耗正切之值為0.0015以下。

【請求項13】一種氟樹脂片，其特徵在於：由包含氟樹脂、及填料之組成物所構成，且

上述填料之(於10 GHz測得之填料之介電損耗正切)/(填料之表面積(m^2/g))
之比為0.00001~0.00035。

【請求項14】如請求項13之氟樹脂片，其厚度為5~250 μm 。

【請求項15】一種請求項13或14之氟樹脂片之製造方法，其特徵在於：具有將氟樹脂粒子與填料加以混合並進行成膜之步驟。

【請求項16】一種請求項15之片狀組成物之製造方法，其特徵在於：僅將氟樹脂粒子與無機填料加以混合，並在不添加其他成分之情況下進行成膜。

【請求項17】一種覆銅積層體，其將銅箔及請求項13或14之氟樹脂片作為必需之層。

【請求項18】一種電路用基板，其特徵在於：具有請求項17之覆銅積層體。