

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6749055号
(P6749055)

(45) 発行日 令和2年9月2日(2020.9.2)

(24) 登録日 令和2年8月13日(2020.8.13)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8F 290/06 (2006.01)	CO8F 290/06	
CO8L 71/12 (2006.01)	CO8L 71/12	
CO8K 5/14 (2006.01)	CO8K 5/14	
CO8G 65/48 (2006.01)	CO8G 65/48	
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24	CEZ
請求項の数 7 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-176687 (P2016-176687)
 (22) 出願日 平成28年9月9日(2016.9.9)
 (65) 公開番号 特開2018-39950 (P2018-39950A)
 (43) 公開日 平成30年3月15日(2018.3.15)
 審査請求日 平成31年2月21日(2019.2.21)

(73) 特許権者 000006633
 京セラ株式会社
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 (72) 発明者 主税 智恵
 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 京セラ株式会社内
 審査官 中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板および配線基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

成分(A)として、両端のヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物によって変性されたポリフェニレンエーテルと、
 成分(B)として、側鎖部分に架橋性の2重結合を複数有する環状オレフィンコポリマーと、
 成分(C)として、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートのうちの少なくとも1種と、
 成分(D)として、有機過酸化物と、
 を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

前記成分(A)が42~66質量%、
 前記成分(B)が4~28質量%、
 前記成分(C)が20~28質量%、
 前記成分(D)が2~10質量%、
 の割合で含まれることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記成分(A)が42~56質量%、
 前記成分(B)が14~28質量%、
 前記成分(C)が22~26質量%、

前記成分(D)が4～8質量%、
の割合で含まれることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物と、基材とで構成されていることを特徴とするプリプレグ。

【請求項5】

請求項4に記載のプリプレグの表面に金属箔を備えていることを特徴とする金属張積層板。

【請求項6】

前記プリプレグ中の樹脂組成物は、前記成分(A)、前記成分(B)、前記成分(C)および前記成分(D)の群から選ばれる少なくとも2種以上の組合せから得られる高分子体を含有することを特徴とする請求項5に記載の金属張積層板。

10

【請求項7】

複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを具備し、前記絶縁層が請求項1乃至3のうちいずれかに記載の樹脂組成物から得られる高分子体を含む硬化体と基材とを有するものであることを特徴とする配線基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、この樹脂組成物を用いたプリプレグ、金属張積層板および配線基板に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高速化や高集積化、メモリーの大容量化などが進み、それに伴って各種電子部品の小型化、軽量化、薄型化などが急速に進んでいる。そのため、材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性などが要求されている。

【0003】

近年、プリント配線板用の樹脂組成物として、従来より用いられているエポキシ樹脂に代わり、ポリフェニレンエーテル系樹脂や環状オレフィン系樹脂などを用いることにより、各種の性能をバランスよく発揮させるための改良が行われている(例えば、特許文献1、2を参照)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2004-523615号公報

【特許文献2】特開2010-100843号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1、2に開示された樹脂組成物においても、未だ、硬化体にしたときには、誘電正接が大きいか、あるいはガラス転移点(T_g)が低いという問題がある。

40

【0006】

本発明は、誘電正接が小さく、かつガラス転移点(T_g)の高い樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板および配線基板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の樹脂組成物は、成分(A)として、両端のヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物によって変性されたポリフェニレンエーテルと、成分(B)として、側鎖部分に架橋性の2重結合を複数有する環状オレフィンコポリマーと、成分(C)として、トリアリ

50

ルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートのうちの少なくとも1種と、成分(D)として、有機過酸化物を含有する。

【0008】

本発明のプリプレグは、上記の樹脂組成物と、基材とで構成されている。

【0009】

本発明の金属張積層板は、上記のプリプレグの表面に金属箔を備えている。

【0010】

本発明の配線基板は、複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを具備し、前記絶縁層が上記の樹脂組成物から得られる高分子体を含む硬化体と基材とを有するものである。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、誘電正接が小さく、かつガラス転移点(Tg)の高い樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板および配線基板を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、樹脂組成物の一実施形態を基に本発明を説明する。本開示の樹脂組成物は、成分(A)として、両端のヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物によって変性されたポリフェニレンエーテルと、成分(B)として、側鎖部分に架橋性の炭素間2重結合を複数有する環状オレフィンコポリマーと、成分(C)として、トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートのうちの少なくとも1種と、成分(D)として、有機過酸化物と、を含有する。

20

【0013】

樹脂組成物が、上記のように、成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)を含んだものであると、誘電正接(周波数:10GHz)が0.0030以下、ガラス転移点(Tg)が190以上となる硬化体を得ることができる。この場合、同周波数における誘電率も3.0以下を有するものとなる。

【0014】

ここで、硬化体とは、上記した4成分を含む樹脂組成物が加熱あるいは加熱加圧された後に形成される状態のものを言う。

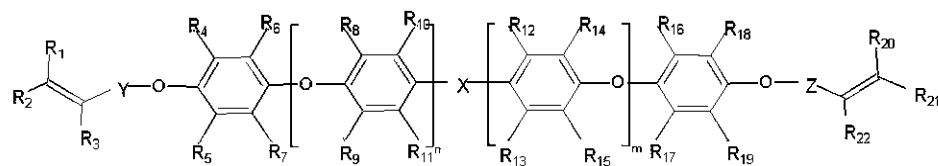
30

【0015】

ここで、成分(A)、成分(B)、成分(C)、および成分(D)の各成分について説明すると、成分(A)としては、例えば、下記の構造式(I)で示される化合物を挙げるることができる。

【0016】

【化1】



40

.....(I)

【0017】

ここで、構造式(I)として示した有機化合物は、ポリフェニレンエーテルの主鎖の両端にヒドロキシル基を基にした官能基が備わっている。このポリフェニレンエーテルでは、ヒドロキシル基を基にした官能基の水素原子の部分にエチレン性不飽和化合物が結合したものとなっている。なお、構造式(I)中、R₁~R₂₂は、それぞれ独立して水素原子または以下に示す官能基(置換基)が該当するものとなる。官能基を例示すると、炭素数が1~8個の直鎖または分岐アルキル基、炭素数が2~8個の直鎖または分岐アル

50

ケニル基、炭素数が2～8個の直鎖または分岐アルキニル基、および炭素数が6～10個のアリール基のうちのいずれかが好適なものとなる。具体的な置換基としては、例えば、カルボキシル基、アルデヒド基、ヒドロキシル基、アミノ基などが挙げられる。X、Y、Zは、それぞれ独立しており、カルボニル基($>C=O$)、チオカルボニル基($>C=S$)、メチレン基($-CH_2-$)、エチレン基(ジメチレン基)($-CH_2-CH_2-$)、イソプロペニル基($-C(CH_3)_2-$)、トリメチレン基($-CH_2-CH_2-CH_2-$)またはテトラメチレン基($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$)を示す。nは1～100の整数である。

【0018】

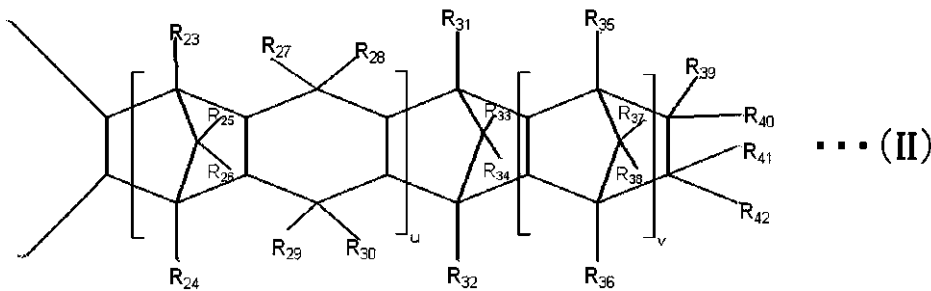
この場合、成分(A)の分子量は、成分(B)である環状オレフィンポリマーとの混和性を高められるという点から1000～5000、特に、1000～3000の範囲にあるものが良い。

【0019】

次に、成分(B)としては、下記の構造式(II)を分子内に複数有する環状オレフィン共重合体を挙げるができる。

【0020】

【化2】



【0021】

構造式(II)中、R23～R42は、それぞれ独立した水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基であり、このうちR39～R42に1つ以上の架橋性の2重結合を有する置換基を有する。置換基としては、ビニル基、アルケニル基、アクリル基、メタクリル基を挙げるができる。これらの官能基は、過酸化由来のラジカルによって、環状オレフィンコポリマーの架橋性の2重結合間、もしくは同様の構造を有するその他の分子との間で架橋反応が進行し得るものとなる。具体的には、例えば、三井化学製のLCO C-4を挙げるができる。

【0022】

次に、成分(C)として挙げているトリアリルイソシアヌレート(TAIC)およびトリアリルシアヌレート(TAC)のうちの少なくとも1種は、主に、成分(A)および成分(B)に対して架橋剤として作用するものとなる。

【0023】

次に、成分(D)である有機過酸化物(以下、過酸化物と表記する場合がある。)はラジカル開始剤として作用する。つまり、成分(D)は、成分(A)と成分(B)と成分(C)とをラジカル反応させて、成分(A)と成分(B)と成分(C)との架橋物を得るために用いられる。成分(D)としては、例えばジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシド)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシド)ヘキシン-3などが挙げられ、特に限定されない。なお、これらの化合物は、例えば「パーブチルD」、「パーヘキサ25B」、「パーヘキシン25B」(いずれも日油(株)製)などとして市販されている。成分(D)としては、ベンゼン環を含まない有機過酸化物を用いるのが良い。

【0024】

ここで、4成分の構成に至った経緯を説明すると、近年、高周波基板やアンテナ基板用

10

20

30

40

50

の絶縁材料において、高速伝送化のため、絶縁層部分に使用される樹脂の低誘電率化および低誘電正接化が望まれている。本分野においては従来使用されてきたエポキシ系樹脂やポリフェニレンエーテル系樹脂よりもさらに低い誘電率と誘電正接が求められている。そこで本出願人は、その候補材料として、環状オレフィン系樹脂に着目した。

【0025】

ところが、これらポリフェニレンエーテル系樹脂と環状オレフィン系樹脂とを組み合わせようにも、従来のポリフェニレンエーテル系樹脂と環状オレフィン系樹脂とは、元来、混和性（相溶性）がほとんど無いことから、ポリフェニレンエーテル系樹脂および環状オレフィン系樹脂成分の利点を同時に発揮できる樹脂組成物を得ることができていなかった。

10

【0026】

そこで、本出願人は、ポリフェニレンエーテル系樹脂として、両端のヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物によって変性されたポリフェニレンエーテル（成分（A））を用い、また、環状オレフィン系樹脂として、側鎖部分に架橋性の2重結合を複数有する環状オレフィンコポリマー（成分（B））を組み合わせるようにした。これに架橋剤（成分（C））と硬化触媒となる過酸化物（成分（D））とを組み合わせるよう配合するようにした。こうして、本開示の樹脂組成物およびこれにより得られる硬化体を得ることができた。

【0027】

この場合、成分（A）として、分子量が1000～5000の範囲のものを用いた。また、成分（B）と成分（C）との混合物を先に調製しておき、これに成分（A）および成分（D）を混ぜ合わせる方法を採用した。これにより、成分（A）と成分（B）との混和性（相溶性）が高まり、これら成分（A）および成分（B）の利点を有する樹脂組成物（硬化体）を得るに至った。

20

【0028】

なお、上記した4つの成分の組成を限定すると、種々の特性を向上させることが可能となる。例えば、成分（A）を42～66質量%、成分（B）を4～28質量%、成分（C）を20～28質量%および成分（D）を2～10質量%の範囲に限定したときには、誘電率が2.9以下、誘電正接が0.0029以下であり、さらには、ガラス転移点（Tg）が191以上となる硬化体を得ることができる。

【0029】

また、この組成範囲の樹脂組成物は、平滑でアンカー効果が小さい銅箔との接着性も向上させることができる。例えば、銅箔の表面粗さ（Ra）が、MD（Machine Direction）方向およびTD（Transverse direction）方向ともに0.2μm以下、特に、0.15～0.19μmであるような銅箔においても、硬化体に対する銅箔の剥離強度を0.52kN/m以上にできる。

30

【0030】

さらに、この樹脂組成物の場合、成分（A）を42～56質量%、成分（B）を14～28質量%、成分（C）を22～26質量%および成分（D）を4～8質量%にそれぞれ限定した場合には、誘電率が2.8以下、誘電正接が0.0026以下となり、また、ガラス転移点（Tg）が192以上、銅箔との剥離強度が0.62kN/m以上となる硬化体を得ることができる。

40

【0031】

本開示の樹脂組成物には、当該樹脂組成物の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、シリカ、難燃剤、応力緩和剤などが含まれていてもよい。シリカとしては、例えば、粉砕シリカ、溶融シリカなどが挙げられ、単独または2種以上を混合して用いてもよい。具体的には、メタクリルシラン処理溶融シリカ：SFP-130MC（電気化学工業（株）製）、FUSELEX E-2、Adma Fine SO-C5、PLV-3（いずれも（株）龍森製）などが挙げられる。

【0032】

シリカとしては、好ましくは5μm以下の平均粒径を有するシリカ粒子が用いられる。

50

このような平均粒径を有するシリカ粒子を用いることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性を向上させることができる。この場合、シリカは、成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(D)との合計量を100質量部としたときに、5～40質量部の割合で含ませることができる。シリカがこのような割合で含まれることによって樹脂組成物の熔融流動性が向上する。さらに、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性を向上させることができ、スルーホールの接続信頼性も向上させることができる。

【0033】

難燃剤は特に限定されず、例えば、リン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸アンモニウム、赤燐、芳香族リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスフィン酸エステル、ホスフィンオキサイド、ホスファゼン、メラミンシアノレート、エチレンビスペンタブロモベンゼン、エチレンビステトラブロモフタルイミドなどが挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。この場合、誘電特性並びに難燃性、耐熱性、密着性、耐湿性、耐薬品性、信頼性等の観点から、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸アンモニウム、エチレンビスペンタブロモベンゼンが好適なものとして用いられる。

10

【0034】

難燃剤は、成分(A)と成分(B)と成分(C)と成分(D)との合計量を100質量部としたときに、15～45質量部の割合で含ませることができる。難燃剤がこのような割合で含まれることによって誘電特性、密着性および耐湿性にほとんど影響を与えず、耐燃性を向上させることができる。

20

【0035】

応力緩和剤は特に限定されず、例えば、シリコン樹脂粒子などが挙げられる。シリコン樹脂粒子としては、例えば、シリコンゴムパウダーとして、KMP-597(信越化学工業(株)製)、X-52-875(信越化学工業(株)製)、シリコンレジンパウダーとして、KMP-590(信越化学工業(株)製)、X-52-1621(信越化学工業(株)製)などが挙げられる。これらの応力緩和剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

応力緩和剤としては、10 μ m以下の平均粒径を有するものを用いることができる。このような平均粒径を有する応力緩和剤を用いることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性を向上させることができる。応力緩和剤がこのような割合で含まれることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性および耐吸湿性を向上させることができ、スルーホール接続信頼性も向上させることができる。

30

【0037】

本開示の樹脂組成物には、上述の成分以外にも、その用途に応じて充填剤、添加剤などが適宜添加されていてもよい。充填剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、チタン酸バリウム、ガラスビーズ、ガラス中空球などが挙げられる。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などが挙げられる。添加剤の具体的なものは、例えば、R-42(堺化学(株)製)、IRGANOX 1010(BASF社製)などが挙げられる。充填剤や添加剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0038】

さらに、本開示の樹脂組成物には、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の少なくとも1種が添加されていてもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、GPPS(汎用ポリスチレン)、HIPS(耐衝撃性ポリスチレン)、ポリブタジエン、スチレンブタジエンブロックコポリマーなどが挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】

50

本開示の樹脂組成物は、例えば、上述の成分(A)~(D)を上述のように混合し、これに必要に応じて他の成分を混合して得られるが、混合方法としては、例えば、各成分を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、押出機などにより加熱して行う溶融ブレンド法などが挙げられる。溶液混合法で用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、テトラヒドロフランおよびシクロヘキサンなどが挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】

次に、本開示のプリプレグについて説明する。本開示のプリプレグは、本開示の樹脂組成物と基材とを含む。例えば、本開示の樹脂組成物を常法に従って基材に塗布または含浸後、乾燥して得られる。基材としては、例えば、ガラス、ポリイミドなど繊維の織布または不織布、紙などが挙げられる。ガラスの材質は、通常のEガラスの他、Dガラス、Sガラス、クォーツガラスなどが挙げられる。

10

【0041】

プリプレグの中で基材の占める割合としては、プリプレグ全体中、20~80質量%とすることができる。本開示のプリプレグには、必要に応じてシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などのカップリング剤を基材に塗布して使用することができる。

【0042】

プリプレグ中の樹脂組成(成分)および含有量はガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)および核磁気共鳴分析($^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$)、フーリエ変換型赤外吸収スペクトル分析(FT-IR)、熱分解ガスクロマトグラフィーによる熱分解物の定量分析にて分析することで確認できる。

20

【0043】

本開示のプリプレグを製造する方法は特に限定されず、例えば、本開示の樹脂組成物を、必要に応じて溶媒(例えば、上述の芳香族系溶媒、メチルエチルケトンのようなケトン系溶媒など)に均一に溶解または分散させて、基材に塗布または含浸後、乾燥する方法が挙げられる。

【0044】

また、樹脂組成物を溶融させて、基材中に含浸させてもよい。塗布方法および含浸方法は特に限定されず、例えば、樹脂組成物の溶解液または分散液をスプレー、刷毛、パーコーターなどを用いて塗布する方法、樹脂組成物の溶解液または分散液に基材を浸漬する方法(ディッピング)などが挙げられる。塗布または含浸は、必要に応じて複数回繰り返すことも可能である。あるいは、樹脂濃度の異なる複数の溶解液または分散液を用いて、塗布または含浸を繰り返すことも可能である。

30

【0045】

本開示のプリプレグは、例えば加熱成形に供されて積層板に加工される。積層板は、例えば、所望の厚さに応じてプリプレグを複数枚重ね合わせ、加熱加圧成形することによって得られる。さらに、得られた積層板と別のプリプレグとを組み合わせて、より厚い積層板を得ることもできる。積層成形および硬化は、通常熱プレス機を用いて同時に行われるが、両者を分けて行ってもよい。

40

【0046】

すなわち、最初に積層成形して半硬化の積層板を得、次に熱処理機で処理して完全に硬化させてもよい。加熱加圧成形は、80~300、0.1~50MPaの加圧下、1分~10時間程度行うことができる。また、150~250、0.5~10MPaの加圧下、30分~5時間程度行うこともできる。

【0047】

次に、本開示の金属張積層板について説明する。本開示の金属張積層板は、本開示のプリプレグの表面に金属箔を備えている。例えば、本開示の金属張積層板は、本開示のプリプレグと金属箔とを重ね合わせ加熱加圧を伴う成形によって得られる。金属箔としては特に限定されず、例えば、電解銅箔、圧延銅箔などの銅箔、アルミニウム箔、これらの金属

50

箔を重ね合わせた複合箔などが挙げられる。これらの金属箔の中でも、銅箔が好ましい。金属箔の厚みは特に限定されず、5 ~ 105 μm 程度のもを使用できる。本開示の金属張積層板は、本開示のプリプレグと金属箔とをそれぞれ所望の枚数重ね合わせ、加熱加圧成形しても得ることができる。この場合、金属張積層板は、プリプレグ中の樹脂組成物が、上記した成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)の群から選ばれる少なくとも2種以上の組合せから得られる高分子体を含むものとなる。この場合、高分子体としては、ビニル基、プロペニル基およびメタクリル基の群から選ばれる少なくとも1種の架橋性の官能基を有するものが良く、特に、これらの官能基をシクロアルキル基とエーテル基との間に有するものが良い。こうして本開示の金属張積層板は、上述した硬化体を有するものとなり、誘電率および誘電正接が低く、高い耐熱性を有し、かつ銅箔との接着性に優れたプリント基板などに用いることが可能になる。

10

【0048】

次に、本開示の配線基板について説明する。本開示の配線基板は、複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを具備しており、絶縁層が本開示の樹脂組成物から得られる高分子体を含む硬化体と基材とで形成されている。

【0049】

本開示の配線基板は、例えば、本開示の金属張積層板に回路およびスルーホールが形成された内層板とプリプレグとを重ね合わせ、プリプレグの表面に導電性金属箔を積層させた後、加熱加圧成形して得られる。さらに、表面の導電性金属箔に回路およびスルーホールを形成して、多層プリント配線基板としてもよい。

20

【0050】

本開示の樹脂組成物によれば、誘電率および誘電正接の低い硬化体を得ることができる。また、このような樹脂組成物を用いることによって、誘電率および誘電正接の低いプリプレグおよび金属張積層板、ならびに優れた高周波特性を有する配線基板を得ることができる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例を挙げて本開示の樹脂組成物を具体的に説明するが、本開示の樹脂組成物はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】

試料で使用した成分は、下記のとおりである。

30

【0053】

S A 9 0 0 0 : メタクリル変性ポリフェニレンエーテル(分子量: 2300)(サビックス社製)

L C O C - 4 : 側鎖部分に架橋性の2重結合を複数有する環状オレフィンコポリマー(三井化学製)

L C O C - 3 : 側鎖部分に架橋性の2重結合を有さない環状オレフィンコポリマー(三井化学製)

T A I C : トリアリルイソシアヌレート(日本化成(株)製)

パーブチルD : ジ-t-ブチルパーオキサイド(ベンゼン環無し)(日油(株)製)

シリカ粒子 : S F P - 1 3 0 M C (平均粒径5 μm)(電気化学工業(株)製)

銅箔 : E X P - W S (厚み = 18 μm 、R a = 0.18 μm)

(試料No. 1 ~ 11)

40

表1に示す成分を表1に示す割合で混合し、さらに難燃剤として「S A Y T E X 8 0 1 0」(アルベマール浅野(株)製)を、成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)の合計量100質量部に対して30質量部添加し、室温(25)にて攪拌して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物をトルエンに溶解させて樹脂ワニスを得た。樹脂組成物とトルエンとの質量比は50 : 50とした。

【0054】

得られた樹脂ワニスをパーコーターを用いてPETフィルム(キャリアフィルム)上に

50

成形し、この後に170 で4分間乾燥し、樹脂フィルムを得た。

【0055】

得られた樹脂フィルムをラミネーターによる積層およびキャリアフィルムの剥離を繰り返して樹脂板を作製した。

【0056】

次に、得られた樹脂板の両面を厚み18 μ mの銅箔で挟み、圧力4MPa、温度200にて120分間加熱加圧を行い、厚みが約1mmの銅張積層板を作製した。

【0057】

次に、得られた銅張積層板を所望のサイズに加工して試料を作製し、特性評価を行った。

【0058】

誘電率および誘電正接は、インピーダンスアナライザを用いて円板共振器法により測定した。測定周波数は10GHzとした。試料には、銅張積層板から銅箔を剥離した後の樹脂板を用いた。測定用試料のサイズは50mm角、厚み0.95mmとした。インピーダンスアナライザは、キーサイト社製のスカラネットワークアナライザーを用いた。

【0059】

次に、樹脂板のガラス転移点(Tg)を動的粘弾性(DMA)分析により求めた。この測定には、長さ30mm、幅5mm、厚み0.95mmに切り出した試料を大気雰囲気下、室温から260まで昇温速度5/min、加速周波数1Hzの条件で加熱し、力学特性を曲げモードで測定した。動的粘弾性測定装置には、SIIDMS110、日立ハイテクサイエンス社製)を用いた。

【0060】

銅箔の剥離強度は、作製した銅張積層板を、長さ150mm、幅5mm、厚み1mmに切り出した試料を用いて、室温にて、90°剥離試験により測定した。結果を表1に示した。

【0061】

【表1】

試料No.	成分(A)	成分(B)	成分(C)	成分(D)	シリカ粒子 質量部	誘電率 [10GHz]	誘電正接 [10GHz]	Tg(°C)	銅箔剥離 強度 (kN/m)
	PPE (質量%)	COC (質量%)	架橋剤 (質量%)	過酸化 物 (質量%)					
1	SA9000 (66)	LCOC-4 (4)	TAIC (24)	パーブチルD (6)	25	2.9	0.0028	199	0.57
2	SA9000 (56)	LCOC-4 (14)	TAIC (22)	パーブチルD (8)	25	2.8	0.0026	196	0.69
3	SA9000 (56)	LCOC-4 (14)	TAIC (24)	パーブチルD (6)	25	2.8	0.0026	197	0.70
4	SA9000 (42)	LCOC-4 (28)	TAIC (24)	パーブチルD (6)	25	2.8	0.0022	192	0.63
5	SA9000 (42)	LCOC-4 (28)	TAIC (26)	パーブチルD (4)	25	2.8	0.0022	192	0.62
6	SA9000 (59)	LCOC-4 (15)	TAIC (20)	パーブチルD (6)	25	2.9	0.0029	195	0.55
7	SA9000 (53)	LCOC-4 (13)	TAIC (28)	パーブチルD (6)	25	2.9	0.0027	191	0.67
8	SA9000 (58)	LCOC-4 (15)	TAIC (25)	パーブチルD (2)	25	2.8	0.0027	191	0.61
9	SA9000 (54)	LCOC-4 (13)	TAIC (27)	パーブチルD (10)	25	2.8	0.0029	200	0.52
10	SA9000 (70)	-	TAIC (24)	パーブチルD (6)	25	3.1	0.0032	190	0.25
11	-	LCOC-4 (93)	TAIC (1)	パーブチルD (6)	25	2.7	0.0028	157	0.80

※SA9000: 両端にエチレン性不飽和基を有する分子量1000~3000程度のポリフェニレンエーテル

※LCOC-4: 分子内に複数の架橋部位を有する環状オレフィンコポリマー

※LCOC-3: 分子内に架橋部位がない環状オレフィンコポリマー

※銅箔はEXP-WS(Ra=0.18 μ mを使用)

【0062】

10

20

30

40

50

表1から、成分(B)を含まない試料No. 10は、ガラス転移点が190であったものの、誘電率が3.1、誘電正接が0.0032であった。一方、成分(A)を含まない試料No. 11は、誘電率が2.7、誘電正接が0.0028であったが、ガラス転移点が157であった。

【0063】

これに対し、成分(A)を42~66質量%、成分(B)を4~28質量%、成分(C)を20~28質量%および成分(D)を2~10質量%の範囲とした試料No. 1~9は、誘電率が2.9以下、誘電正接が0.0029以下であり、さらには、ガラス転移点(Tg)が191以上、かつ銅箔の剥離強度が0.52kN/m以上であった。

【0064】

さらに、成分(A)を42~56質量%、成分(B)を14~28質量%、成分(C)を22~26質量%および成分(D)を4~8質量%とした試料No. 2~5は、誘電率が2.8、誘電正接が0.0026以下となり、また、ガラス転移点(Tg)が192以上、銅箔との剥離強度が0.62kN/m以上であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 3 2 B	15/04	(2006.01)	B 3 2 B	15/04	A
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	A
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 3 0 H
			H 0 5 K	1/03	6 1 0 H

(56)参考文献 国際公開第2016/132929(WO, A1)
特開2018-037525(JP, A)
特開2018-034419(JP, A)
特開2018-034422(JP, A)
国際公開第2016/147984(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 9 0 / 0 6
C 0 8 G 6 5 / 4 8