



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107108820 B

(45)授权公告日 2019.11.29

(21)申请号 201680004652.X

(22)申请日 2016.02.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107108820 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据
2015-030200 2015.02.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.06.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/053443 2016.02.05

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/132929 JA 2016.08.25

(73)专利权人 京瓷株式会社

地址 日本京都府

(72)发明人 内田一路 主税智慧

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 张玉玲

(51)Int.Cl.
C08F 290/06(2006.01)
B32B 15/08(2006.01)
C08J 5/24(2006.01)

(56)对比文件
JP 2003119371 A,2003.04.23,

审查员 吴伟

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

树脂组合物、预浸渍体、覆金属箔层压板和
布线基板

(57)摘要

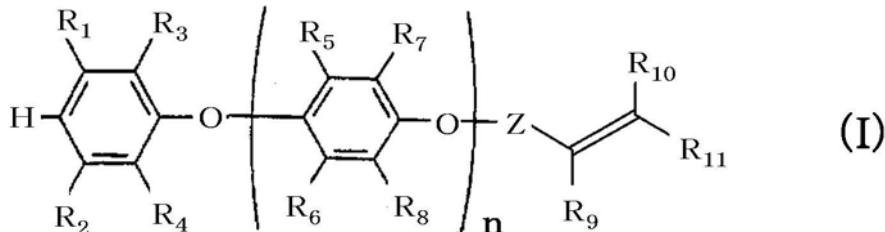
本发明的树脂组合物含有:存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性的聚苯醚(A)、选自异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯的至少一种(B)、和不含苯环的有机过氧化物(C),将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量((A)+(B)+(C))设为100质量%时,组分(C)的含有比例为0.1~7质量%。

1. 一种树脂组合物,其特征在于,含有:

存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性的聚苯醚(A)、选自异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯的至少一种(B)、和二-叔丁基过氧化物(C),

将所述组分(A)、所述组分(B)和所述组分(C)的总量((A)+(B)+(C))设为100质量%时,所述组分(C)的含有比例为0.1质量%~7质量%,

(A)为式(I)



式(I)中, $R_1 \sim R_{11}$ 彼此独立,为氢原子、具有或不具有取代基的碳数为1~8个的直链或支链烷基、具有或不具有取代基的碳数为2~8个的直链或支链烯基、具有或不具有取代基的碳数为2~8个的直链或支链炔基、或者具有或不具有取代基的碳数为6~10个的芳基;Z表示羰基($>C=O$)、硫代羰基($>C=S$)、亚甲基($-CH_2-$)、亚乙基(二亚甲基)($-CH_2-CH_2-$)、三亚甲基($-CH_2-CH_2-CH_2-$)或四亚甲基($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$);n为1~200的整数。

2. 如权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,将所述组分(A)、所述组分(B)和所述组分(C)的总量((A)+(B)+(C))设为100质量%时,

所述组分(A)的含有比例为29.9质量%~90质量%,所述组分(B)的含有比例为9.9质量%~70质量%。

3. 如权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,所述树脂组合物还含有聚丁二烯和聚苯乙烯的混合物或丁二烯-苯乙烯共聚物(D),将所述组分(A)、所述组分(B)、所述组分(C)和所述组分(D)的总量设为100质量%时,所述组分(D)的含有比例为0.5质量%~20质量%。

4. 如权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,所述树脂组合物还含有具有核壳结构的有机硅系聚合物(E),将所述组分(A)、所述组分(B)、所述组分(C)和所述组分(E)的总量设为100质量%时,所述组分(E)的含有比例为0.1质量%~5质量%。

5. 如权利要求1所述的树脂组合物,其特征在于,所述树脂组合物还含有二氧化硅。

6. 一种预浸渍体,其特征在于,包含权利要求1所述的树脂组合物和基材。

7. 如权利要求6所述的预浸渍体,其特征在于,甲苯含量为0.5质量%以下。

8. 一种覆金属箔层压板,其特征在于,在权利要求6所述的预浸渍体的表面具备金属箔。

9. 如权利要求8所述的覆金属箔层压板,其特征在于,所述预浸渍体中的树脂组合物含有所述组分(A)与所述组分(B)的交联物。

10. 一种布线基板,其特征在于,具备多个绝缘层、和配置于该绝缘层间的导体层,所述绝缘层由权利要求1所述的树脂组合物和基材构成。

树脂组合物、预浸渍体、覆金属箔层压板和布线基板

技术领域

[0001] 本发明涉及预浸渍体、覆金属箔层压板和布线基板。

背景技术

[0002] 近年来,LSI的高速化、高集成化、存储器的大容量化等不断发展,随之而来的是各种电子元件的小型化、轻量化、薄型化等快速发展。因此,在材料方面,需要更优异的耐热性、尺寸稳定性、电特性等。其中,聚苯醚受到瞩目,被尝试用于覆铜箔层压板(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2005-8829号公报

发明内容

[0006] 本发明的树脂组合物含有:存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性的聚苯醚(A)、选自异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯的至少一种(B)、和不含苯环的有机过氧化物(C)。将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量((A)+(B)+(C))设为100质量%时,组分(C)的含有比例为0.1~7质量%。

[0007] 本发明的预浸渍体包含上述树脂组合物和基材。

[0008] 本发明的覆金属箔层压板在上述预浸渍体的表面具备导电性金属箔。

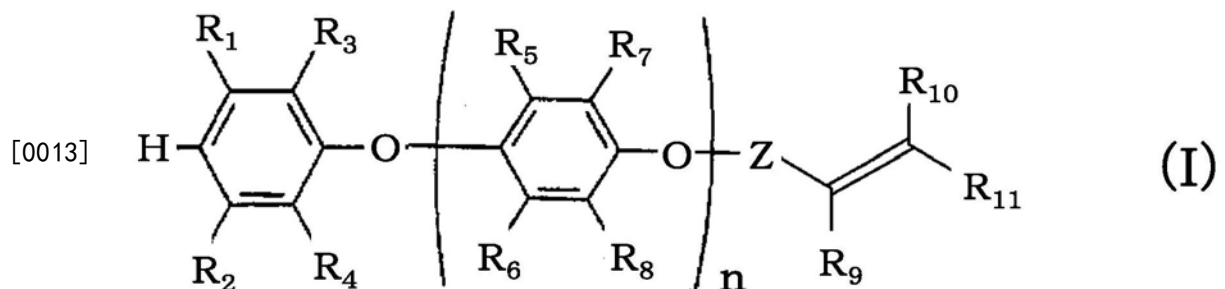
[0009] 本发明的布线基板具备多个绝缘层、和配置于该绝缘层间的导体层,绝缘层由上述树脂组合物和基材构成。

具体实施方式

[0010] 本发明的树脂组合物含有:存在于主链末端的羟基被烯属不饱和化合物改性的聚苯醚(组分(A))、异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯的至少一种(组分(B))、和不含苯环的有机过氧化物(组分(C)),将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量设为100质量%时,组分(C)的含有比例为0.1~7质量%。

[0011] 本发明的树脂组合物中使用的组分(A)没有特殊限制,例如,可举出下述的式(I)所示的化合物等。式(I)所示的化合物例如记载于日本专利第4913970号。

[0012] [化学式1]



[0014] 式(I)中, $R_1 \sim R_{11}$ 彼此独立,为氢原子、可以具有取代基的碳数为1~8个的直链或

支链烷基、可以具有取代基的碳数为2~8个的直链或支链烯基、可以具有取代基的碳数为2~8个的直链或支链炔基、或可以具有取代基的碳数为6~10个的芳基。作为取代基,例如,可举出羧基、醛基、羟基、氨基等。Z表示羰基($>C=O$)、硫代羰基($>C=S$)、亚甲基($-CH_2-$)、亚乙基(二亚甲基)($-CH_2-CH_2-$)、三亚甲基($-CH_2-CH_2-CH_2-$)或四亚甲基($-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$)。n为1~200的整数。

[0015] 作为本发明的树脂组合物中使用的组分(A),可举出:上述式(I)中 $R_1 \sim R_{11}$ 彼此独立且为氢原子、甲基、乙基、或可以具有取代基的苯基的化合物。

[0016] 对组分(A)的含量没有特殊限制,将组分(A)、后述的组分(B)和后述的组分(C)的总量设为100质量%时,组分(A)的含有比例可以为29.9~90质量%。通过含有上述比例的组分(A),能够进一步降低介电常数和介电损耗角正切。组分(A)的含有比例可以为40~75质量%。

[0017] 本发明的树脂组合物中使用的组分(B)作为交联剂起作用,可以使用异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的一种,也可以二者均使用。通过使用异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯的至少一种,从而发挥优异的介电特性和耐热性。

[0018] 对组分(B)的含量没有特殊限制,将组分(A)、组分(B)和后述的组分(C)的总量设为100质量%时,组分(B)的含有比例可以为9.9~70质量%。通过含有上述比例的组分(B),从而发挥更高的耐热性。组分(B)的含有比例可以为20~50质量%。

[0019] 本发明的树脂组合物中使用的组分(C)作为自由基引发剂起作用。即,组分(C)使组分(A)和组分(B)发生自由基反应,用于得到组分(A)与组分(B)的交联物。组分(C)是不含苯环的有机过氧化物,通过使用不含苯环的有机过氧化物,能够有效地降低介电损耗角正切。作为组分(C),例如,可举出二-叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3等,没有特殊限制。需要说明的是,这些化合物例如作为“PERBUTYL D”、“PERHEXA 25B”、“PERHEXYNE 25B”(均由日油(株)制)等市售。

[0020] 在本发明的树脂组合物中,将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量设为100质量%时,组分(C)的含有比例为0.1~7质量%。组分(C)的含量小于0.1质量%的情况下,无法发挥耐热性。另一方面,组分(C)的含量大于7质量%的情况下,耐热性恶化。

[0021] 组分(C)的含有比例可以为1~6质量%。通过含有上述比例的组分(C),组分(A)与组分(B)的交联反应高效地进行,能够进一步降低介电损耗角正切。组分(C)的含有比例可以为2~4质量%。

[0022] 如上所示,本发明的树脂组合物含有组分(A)、组分(B)和组分(C),将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量设为100质量%时,组分(C)的含有比例为0.1~7质量%。因此,根据本发明的树脂组合物,能够降低介电常数和介电损耗角正切。

[0023] 在本发明的树脂组合物中,在不损害本发明的一个实施方式的效果的范围内,根据需要,可以含有聚丁二烯和聚苯乙烯的混合物或丁二烯-苯乙烯共聚物(组分(D))、具有核壳结构的有机硅系聚合物(组分(E))、二氧化硅、阻燃剂、应力缓和剂等添加剂。使用这些添加剂的情况下,添加剂的含量根据添加剂的种类进行适当设定。也可以添加添加剂,以使树脂组合物中的组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量为至少25质量%。也可以添加添加剂,以使树脂组合物中的组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量为35~85质量%。

[0024] 组分(D)与组分(A)和组分(B)发生反应形成聚合物(交联物)。即,它们的混合物或

共聚物中存在的双键与组分(A)和组分(B)的分子中存在的双键发生反应。

[0025] 作为组分(D)使用聚丁二烯和聚苯乙烯的混合物的情况下,聚丁二烯与聚苯乙烯的质量比没有特殊限制。混合物中,可以5:95~95:5的质量比含有聚丁二烯和聚苯乙烯。通过以该质量比含有聚丁二烯和聚苯乙烯,能够提高与金属箔的密合性,进一步提高布线基板的耐热性。

[0026] 另一方面,作为组分(D)使用丁二烯-苯乙烯共聚物的情况下,构成共聚物的丁二烯与苯乙烯的比例没有特殊限制。例如,可以为使丁二烯与苯乙烯以5:95~95:5的质量比进行聚合得到的共聚物。通过使用以该重量比使丁二烯与苯乙烯进行聚合得到的共聚物,能够提高与金属箔的密合性,进一步提高布线基板的耐热性。此外,对共聚物的重均分子量和数均分子量没有特别限制,例如,在共聚物中还包含聚合度比较低(分子量小)的低聚物。也可以使用具有1,000~100,000左右的数均分子量的共聚物。

[0027] 使用组分(D)的情况下,将组分(A)、组分(B)、组分(C)和组分(D)的总量设为100质量%时,组分(D)的含有比例可以为0.5~20质量%。通过以该比例含有它们的混合物或共聚物,可以在将介电常数和介电损耗角正切保持为低值的状态下,进一步提高密合性。这些混合物或共聚物的含有比例也可以为3~15质量%。

[0028] 具有核壳结构的有机硅系聚合物(组分(E))是指具有核部和壳部的有机硅系聚合物。具体而言,是指:具有颗粒状的核部、与形成于该核部的外侧的壳部中的至少一者由有机硅系聚合物形成的聚合物。

[0029] 组分(E)的制造方法,只要是在具有颗粒状的核部的外侧形成构成壳部的聚合物的方法,则没有特别限制。例如,通过在由有机硅系聚合物形成的颗粒(核部)的存在下,使形成壳部的单体组分进行聚合,从而得到组分(E)。该单体组分没有特殊限制,通常使用与构成形成核部的有机硅系聚合物的单体组分不同的单体组分。

[0030] 作为形成壳部的单体组分,例如,可举出与形成核部的有机硅系聚合物具有反应性的单体组分。通过使用这类单体组分,从而单体组分在核部的外侧发生接枝化,得到由有机硅系聚合物形成的核部、和在核部的外侧由接枝聚合物形成的壳部所构成的核壳聚硅氧烷(日文:コアシェルシリコン)。

[0031] 使用组分(E)的情况下,可以使用具有0.1~5 μm 的平均粒径的核壳聚硅氧烷,也可以使用具有0.5~2.0 μm 的平均粒径的核壳聚硅氧烷。此外,核壳聚硅氧烷也可以使用市售品,例如KMP-600(Shin-Etsu Silicones Ltd.制)等市售可得。

[0032] 使用组分(E)的情况下,将组分(A)、组分(B)、组分(C)和组分(E)的总量设为100质量%时,组分(E)的含有比例可以为0.1~5质量%。通过以该比例含有组分(E),可以在将介电常数和介电损耗角正切保持为低值的状态下,进一步赋予弹性。组分(E)的含有比例也可以为1.0~3.0质量%。

[0033] 作为二氧化硅,例如,可举出粉碎二氧化硅、熔融二氧化硅等,可以单独使用或混合2种以上使用。具体而言,可举出甲基丙烯酸硅烷(日文:メタクリルシラン)处理熔融二氧化硅:SFP-130MC(电气化学工业(株)制)、FUSELEX E-2、Adma FineSO-C5、PLV-3(均为(株)龙森制)等。作为二氧化硅,可使用具有10 μm 以下的平均粒径的二氧化硅颗粒。通过使用具有所述平均粒径的二氧化硅颗粒,在树脂组合物用于例如覆金属箔层压板等的情况下,能够进一步提高与金属箔的密合性。将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量设为100质量份时,

二氧化硅的含有比例可以为5~40质量份。通过以该比例含有二氧化硅,从而进一步提高树脂组合物的熔融流动性。此外,在树脂组合物用于例如覆金属箔层压板等的情况下,能够进一步提高与金属箔的密合性,还能够进一步提高通孔连接可靠性。

[0034] 阻燃剂没有特别限制,例如,可举出:磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜白胺、多磷酸蜜勒胺、焦磷酸三聚氰胺、多磷酸铵、红磷、芳香族磷酸酯、磷酸酯、次磷酸酯、氧化磷、磷腈、三聚氰胺氰脲酸酯、十溴二苯乙烷、双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷等。这些阻燃剂可以单独使用,也可以并用2种以上。从介电特性以及耐燃性、耐热性、密合性、耐湿性、耐化学药品性、可靠性等的观点出发,可以使用焦磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜白胺或多磷酸铵。

[0035] 将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量设为100质量份时,阻燃剂的含有比例可以为15~45质量份。通过以该比例含有阻燃剂,从而能够进一步提高耐燃性、耐热性,而对介电特性、密合性和耐湿性几乎没有影响。

[0036] 应力缓和剂没有特殊限制,例如,可举出上述的核壳聚硅氧烷以外的有机硅树脂颗粒等。作为有机硅树脂颗粒,例如,作为有机硅橡胶粉末,可举出KMP-597(信越化学工业(株)制)、X-52-875(信越化学工业(株)制);作为有机硅树脂粉末,可举出KMP-590(信越化学工业(株)制)、X-52-1621(信越化学工业(株)制)等。这些应力缓和剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0037] 作为应力缓和剂,可以使用具有10 μ m以下的平均粒径的应力缓和剂。通过使用具有该平均粒径的应力缓和剂,在树脂组合物用于例如覆金属箔层压板等的情况下,能够进一步提高与金属箔的密合性。将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量设为100质量份时,应力缓和剂的含有比例可以为1~10质量份。通过以该比例含有应力缓和剂,在树脂组合物用于例如覆金属箔层压板等的情况下,能够进一步提高与金属箔的密合性和耐吸湿性,还能够进一步提高通孔连接可靠性。

[0038] 本发明的树脂组合物中,除上述的组分以外,根据其用途,还可以适当添加二氧化硅以外的填充剂、添加剂等。作为二氧化硅以外的填充剂,例如,可举出炭黑、氧化钛、钛酸钡、玻璃珠、玻璃中空球等。作为添加剂,例如,可举出抗氧化剂、热稳定剂、抗静电剂、增塑剂、颜料、染料、着色剂等。添加剂的具体实例,例如,可举出R-42(Sakai-Chem Ltd.制)、IRGANOX1010(BASF公司制)等。填充剂或添加剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0039] 此外,在本发明的树脂组合物中,还可以添加除上述的聚丁二烯与聚苯乙烯的混合物以及丁二烯-苯乙烯共聚物以外的热塑性树脂和热固性树脂中的至少一种。作为热塑性树脂,例如,可举出GPPS(通用聚苯乙烯)、HIPS(耐冲击性聚苯乙烯)等。作为热固性树脂,例如可举出环氧树脂等。这些树脂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0040] 本发明的树脂组合物例如通过混合上述的组分(A)~(C)和根据需要的其他组分而得到,混合方法没有特殊限制。作为混合方法,例如,可举出将所有组分均匀地溶解或分散于溶剂中的溶液混合法、使用挤出机等加热而进行的熔融混炼法等。

[0041] 作为在溶液混合法中使用的溶剂,例如可举出甲苯。固体组分(树脂)与溶剂的质量比没有特殊限制,可以为60:40~40:60。需要说明的是,除甲苯以外,可以使用苯、二甲苯等芳香族系溶剂、丙酮等酮系溶剂、四氢呋喃、氯仿等其他溶剂,也可以并用甲苯与其他溶剂。在后述的本发明的预浸渍体中,通常不会残留甲苯以外的溶剂。因此,在并用其他溶剂

的情况下,对于甲苯以外的溶剂,例如使用具有低于甲苯的沸点的溶剂。

[0042] 接下来,对本发明的预浸渍体进行说明。本发明的预浸渍体包含本发明的树脂组合物(树脂)、和用于含有该树脂组合物的基材。例如,通过常规方法将本发明的树脂组合物涂布或浸渗于基材后通过干燥而得到。作为基材,例如,可举出玻璃、聚酰亚胺等纤维的织布和无纺布、纸等。对于玻璃的材质,除通常的E玻璃之外,可举出D玻璃、S玻璃、石英玻璃等。

[0043] 基材在预浸渍体中所占的比例,可以为整个预浸渍体的20~80质量%左右。基材的比例为上述比例时,更易于发挥预浸渍体固化后的尺寸稳定性和强度。此外,还得到更优异的介电特性。本发明的预浸渍体中,根据需要,可以使用硅烷系偶联剂、钛酸酯系偶联剂等偶联剂。

[0044] 对于预浸渍体中的树脂是否为本发明的树脂组合物,可以通过用红外分光法(IR)和气相色谱法(GC)进行分析来确认组分,并进一步用核磁共振分光法(MNR)和质量分析气相色谱法(GC-MS)进行分析,从而确认组成。预浸渍体中的树脂为未固化或半固化状态。

[0045] 制造本发明的预浸渍体的方法没有特殊限制,例如,可举出:将本发明的树脂组合物根据需要均匀地溶解或分散于甲苯或其他溶剂中,涂布或浸渗于基材后进行干燥的方法。另外,也可以使树脂组合物熔融,浸渗于基材中。涂布方法和浸渗方法没有特别限制,例如,可举出:使用喷涂、刷涂、棒式涂布机等涂布树脂组合物的溶解液或分散液的方法;将树脂组合物的溶解液或分散液浸渍于基材的方法(浸渗)等。涂布或浸渗可以根据需要重复多次。或者,也可以使用树脂浓度不同的多个溶解液或分散液来重复涂布或浸渗。

[0046] 本发明的预浸渍体中,作为溶剂使用甲苯的情况下,将甲苯的残留量设为0.5质量%以下即可,也可以设为0.3质量%以下。甲苯的残留量例如使用气相色谱仪测定,但并不限于该测定方法。甲苯在预浸渍体中的含量使用下述的方法求出。例如,将预浸渍体中的树脂溶解于乙苯中,将该溶液导入气相色谱仪。测定该溶液中的甲苯量,计算整个预浸渍体中的甲苯的质量而得到。

[0047] 本发明的预浸渍体例如供与加热成型而加工为层压板。层压板例如通过根据期望的厚度重叠多张预浸渍体,层压金属箔等片材,进行加热(固化)加压成型,除去金属箔等片材而得到。此外,将得到的层压板与另外的预浸渍体组合,可以得到更厚的层压板。层压成型和固化通常是使用热压机同时进行,也可以将二者分开进行。即,可以最开始进行层压成型得到半固化的层压板,然后使用热处理机进行处理而完全固化。加热加压成型可以在80~300℃、0.1~50MPa的加压下进行1分钟~10小时左右,也可以在150~250℃、0.5~10MPa的加压下进行10分钟~5小时左右。

[0048] 接下来,对本发明的覆金属箔层压板进行说明。本发明的覆金属箔层压板在本发明的预浸渍体的表面具有金属箔。例如,本发明的覆金属箔层压板是将本发明的预浸渍体与金属箔重叠并加热(固化)加压成型而得到的。作为金属箔,没有特殊限制,例如,可举出电解铜箔、压延铜箔等铜箔、铝箔、将这些金属箔重叠而得的复合箔等。这些金属箔中,使用例如铜箔。金属箔的厚度没有特殊限制,例如为5~105 μm 左右。本发明的覆金属箔层压板是通过将本发明的预浸渍体与金属箔以各自期望的张数重叠并加热加压成型而得到的。本发明的覆金属箔层压板用于例如印刷基板等。

[0049] 接下来,对本发明的布线基板进行说明。本发明的布线基板具有多个绝缘层和配

置于该绝缘层间的导体层,绝缘层由本发明的树脂组合物和基材形成。本发明的布线基板例如通过以下方法得到:将在本发明的覆金属箔层压板上形成了电路和通孔的内层板、与预浸渍体重叠,在预浸渍体的表面层压金属箔后,进行加热(固化)加压成型。此外,也可以在表面的金属箔上形成电路和通孔,而制成多层印刷布线基板。

[0050] 如上所述,本发明的预浸渍体和覆金属箔层压板通过使用本发明的树脂组合物,能够降低介电常数和介电损耗角正切。此外,本发明的布线基板通过使用本发明的树脂组合物,而具有优异的高频特性。

[0051] 实施例

[0052] 以下,列举实施例对本发明的实施方式的具体说明,但是本发明的实施方式不限于这些实施例。

[0053] 实施例和比较例中使用的组分如下所示。

[0054] SA9000:甲基丙烯酸改性聚苯醚(Sapix Inc.制,数均分子量Mn:2,000~3,000)

[0055] SA6000:甲基丙烯酸改性聚苯醚(Sapix Inc.制,数均分子量Mn:3,000~5,000)

[0056] SA90:聚苯醚(Sapix Inc.制,数均分子量Mn:2,000~3,000)

[0057] TAIC:异氰脲酸三烯丙酯(日本化成(株)制)

[0058] TAC:氰脲酸三烯丙酯(日本化成(株)制)

[0059] PERBUTYLD:二-叔丁基过氧化物(日油(株)制)

[0060] PERHEXYNE 25B:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3(日油(株)制)

[0061] PERHEXA 25B:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(日油(株)制)

[0062] PERBUTYL C:过氧化叔丁基异丙基苯(日油(株)制)

[0063] PERBUTYL P: α,α' -二-(叔丁基过氧基)二异丙苯(日油(株)制)

[0064] PERBUTYL Z:过氧化苯甲酸叔丁酯(日油(株)制)

[0065] 聚丁二烯:B-1000(日本曹达(株)制)

[0066] 聚苯乙烯:PS685(JAPANPS Ltd.制)

[0067] 丁二烯-苯乙烯共聚物:RICON184(CRAY VALLEY Inc.制)

[0068] 核壳聚硅氧烷:KMP-600(Shin-Etsu Silicones Ltd.制)

[0069] 二氧化硅颗粒:SFP-130MC(电气化学工业(株)制)

[0070] (实施例1~8和比较例1~6)

[0071] 将表1所示的组分以表1所示的比例进行混合,进一步添加相对于组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量100质量份为30质量份的“SAYITEX8010”(アルベマール浅野(株)制)作为阻燃剂,在室温(25℃)下进行搅拌得到树脂组合物。将得到的树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(Tg)示于表1。将得到的树脂组合物溶解于甲苯中得到树脂清漆。树脂组合物与甲苯的质量比为50:50。

[0072] 将具有100 μm 厚度的玻璃织布浸渍于得到的树脂清漆中,使树脂清漆浸渗于玻璃织布。然后,使玻璃织布在130℃下干燥7分钟,得到具有100 μm 厚度的预浸渍体(树脂含量:50质量%)。

[0073] 接下来,将8张得到的预浸渍体重叠并层压,在其双面上层压具有18 μm 厚度的铜箔。在4MPa的加压下加热(195℃)90分钟,得到具有0.8mm厚度的覆铜箔层压板。

[0074] 剥离得到的覆铜箔层压板的铜箔,用空腔共振器测定10GHz时的介电常数和介电

损耗角正切。结果示于表1。此外,根据将覆铜箔层压板浸渍于焊料中(288℃)5分钟后覆铜箔层压板的铜箔是否发生膨胀,来判断耐热性。对3张覆铜箔层压板进行评价,将3张均未发生膨胀的情况记为“○”,有1张发生膨胀的情况记为“×”。结果示于表1。

[0075] [表1]

[0076]

	组分(A) (质量%)	组分(B) (质量%)	组分(C)		二氧化硅颗粒		介电常数 (10GHz)	介电损耗角正切 (10GHz)	Tg (°C)	耐热性
			质量%	有无苯环	质量份	平均粒径				
实 施 例	1 SA9000 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL D (5)	无	30	0.5µm	3.55	0.0025	220	○
	2 SA9000 (60)	TAIC (35)	PERHEXYNE 25B (5)	无	30	0.5µm	3.52	0.0035	275	○
	3 SA9000 (60)	TAIC (35)	PERHEXA 25B (5)	无	30	0.5µm	3.56	0.0038	255	○
	4 SA6000 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL D (5)	无	30	0.5µm	3.52	0.0023	210	○
	5 SA9000 (60)	TAC (35)	PERHEXYNE 25B (5)	无	30	0.5µm	3.58	0.0032	235	○
	6 SA9000 (67.1)	TAIC (29.6)	PERBUTYL D (3.3)	无	30	0.5µm	3.60	0.0030	215	○
	7 SA9000 (68.2)	TAIC (30.1)	PERBUTYL D (1.7)	无	30	0.5µm	3.60	0.0028	205	○
	8 SA9000 (62)	TAIC (37.5)	PERBUTYL D (0.5)	无	30	0.5µm	3.55	0.0025	190	○
比 较 例	1 SA9000 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL P (5)	有	30	0.5µm	3.63	0.0050	210	○
	2 SA9000 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL Z (5)	有	30	0.5µm	3.75	0.0085	130	×
	3 SA9000 (65)	TAIC (35)	—	—	30	0.5µm	3.53	0.0023	150	×
	4 SA90 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL D (5)	无	30	0.5µm	3.80	0.0090	180	○
	5 SA90 (60)	TAIC (35)	PERHEXYNE 25B (5)	无	30	0.5µm	3.78	0.0095	235	○
	6 SA9000 (58)	TAIC (32)	PERBUTYL D (10)	无	30	0.5µm	3.52	0.0025	225	×

二氧化硅颗粒的“质量份”是相对于组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量100质量份的含量。

[0077] 如表1所示,可知:含有0.1~7质量%范围内的不含苯环的有机过氧化物的实施例

1~8所示的树脂组合物,介电损耗角正切低,耐热性优异。

[0078] (实施例9~18)

[0079] 将表2所示的组分以表2所示的比例进行混合,进一步添加相对于组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量100质量份为30质量份的上述阻燃剂(SAYTEX8010),在室温(25℃)下进行搅拌得到树脂组合物。将得到的树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(T_g)示于表2。将得到的树脂组合物溶解于甲苯中得到树脂清漆。树脂组合物与甲苯的质量比为50:50。

[0080] 将具有100 μm 厚度的玻璃织布浸渍于得到的树脂清漆中,使树脂清漆浸渗于玻璃织布。然后,使玻璃织布在130℃下干燥7分钟,得到具有130 μm 厚度的预浸渍体(树脂含量:50质量%)。

[0081] 接下来,将8张得到的预浸渍体重叠并层压,在其双面上层压具有18 μm 厚度的铜箔。在4MPa的加压下加热(195℃)90分钟,使预浸渍体中的树脂固化,得到具有0.8mm厚度的覆铜箔层压板。

[0082] 剥离得到的覆铜箔层压板的铜箔,用空腔共振器测定10GHz时的介电常数和介电损耗角正切。结果示于表2。此外,根据将覆铜箔层压板于焊料中(288℃和300℃)分别浸渍5分钟后覆铜箔层压板的铜箔是否发生膨胀,来判断耐热性。对3张覆铜箔层压板进行评价,在288℃和300℃时3张均未发生膨胀的情况记为“○”。并且,对于铜剥离,通过进行90度剥离试验来测定。结果示于表2。

[0083] [表2]

[0084]

	配合										特性					
	组分(A) (质量%)		组分(B) (质量%)		组分(D) (质量%)				组分(C)	二氧化硅颗粒	介电常数 10GHz	介电损耗角正切 10GHz	Tg (°C)	铜剥离 (KN/m)	耐热性	
	SA 9000	SA 6000	TAIC	TAC	丁二烯-苯乙烯 共聚物		聚丁二烯	聚苯乙烯	PERBU TYL D (质量%)	0.5 μm (质量份)						
			20/80	50/50	80/20											
9	59	—	35	—	1	—	—	—	—	5	30	3.55	0.0024	220	0.75	○
10	55	—	35	—	5	—	—	—	—	5	30	3.54	0.0023	210	0.75	○
11	50	—	35	—	10	—	—	—	—	5	30	3.53	0.0022	205	0.77	○
12	45	—	35	—	15	—	—	—	—	5	30	3.52	0.0021	200	0.78	○
13	40	—	35	—	20	—	—	—	—	5	30	3.50	0.0019	195	0.81	○
14	50	—	35	—	—	—	—	2	8	5	30	3.58	0.0032	235	0.73	○
15	—	50	35	—	10	—	—	—	—	5	30	3.56	0.0024	200	0.79	○
16	50	—	—	35	10	—	—	—	—	5	30	3.55	0.0023	190	0.80	○
17	50	—	35	—	—	10	—	—	—	5	30	3.55	0.0025	200	0.73	○
18	50	—	35	—	—	—	10	—	—	5	30	3.56	0.0029	190	0.70	○

实施例

丁二烯-苯乙烯共聚物的“20/80”、“50/50”和“80/20”表示作为原料的丁二烯与苯乙烯的质量比。二氧化硅颗粒表示将组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量设为100质量份的情况的含量(质量份)。

[0085] 如表2所示,可知:使用含有0.5~20质量%比例的聚丁二烯与聚苯乙烯的混合物或丁二烯-苯乙烯共聚物(组分(D))的实施例9~18所示的树脂组合物而得到的覆铜箔层压

板,介电损耗角正切低,耐热性和密合性优异。

[0086] (实施例19~24)

[0087] 将表3所示的组分以表3所示的比例进行混合,进一步添加相对于组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量100质量份为30质量份的上述阻燃剂(SAYTEX8010),在室温(25℃)下进行搅拌得到树脂组合物。将得到的树脂组合物的固化物的玻璃化转变温度(T_g)示于表3。将得到的树脂组合物溶解于甲苯中得到树脂清漆。树脂组合物与甲苯的质量比为50:50。

[0088] 将具有100μm厚度的玻璃织布浸渍于得到的树脂清漆中,使树脂清漆浸渗于玻璃织布。然后,使玻璃织布在130℃下干燥7分钟,得到具有130μm厚度的预浸渍体(树脂含量:50质量%)。

[0089] 接下来,将8张得到的预浸渍体重叠并层压,在其双面上层压具有18μm厚度的铜箔。在4MPa的加压下加热(195℃)90分钟,使预浸渍体中的树脂固化,得到具有0.8mm厚度的覆铜箔层压板。

[0090] 剥离得到的覆铜箔层压板的铜箔,用空腔共振器测定10GHz时的介电常数和介电损耗角正切。结果示于表3。此外,根据将覆铜箔层压板分别于焊料中(288℃和300℃)分别浸渍5分钟后覆铜箔层压板的铜箔是否发生膨胀,来判断耐热性。对3张覆铜箔层压板进行评价,在288℃和300℃时3张均未发生膨胀的情况记为“○”。结果示于表3。

[0091] 接下来,在得到的覆铜箔层压板上形成通孔后,形成电路(布线层)和通孔导体而得到内层板。将该内层板与预浸渍体重叠,在4MPa的加压下加热(195℃)90分钟,得到布线基板。用扫描电子显微镜观察布线基板的截面来确认通孔导体与布线层的连接性。通孔导体与布线层没有问题地连接的情况下,将连接性记为“○”。结果示于表3。

[0092] [表3]

[0093]

	组分(A) (质量%)	组分(B) (质量%)	组分(E) (质量%)	组分(C)(质量%) (有无苯环)	二氧化硅 颗粒 (质量份)	介电常数 (10GHz)	介电损耗 角正切 (10GHz)	Tg (°C)	耐热 性	连接 性
实 施 例	19	SA9000 (59.9)	TAIC (35)	KMP-600 (0.1)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	3.55	0.0025	220	○	○
	20	SA9000 (59)	TAIC (35)	KMP-600 (1)	PERHEXYNE 25B (5) (无苯环)	3.55	0.0025	220	○	○
	21	SA9000 (57)	TAIC (35)	KMP-600 (3)	PERHEXA 25B (5) (无苯环)	3.56	0.0038	245	○	○
	22	SA6000 (55)	TAIC (35)	KMP-600 (5)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	3.52	0.0023	210	○	○
	23	SA9000 (62.4)	TAIC (29.6)	KMP-600 (3)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	3.60	0.0028	230	○	○
	24	SA9000 (66.6)	TAIC (25.4)	KMP-600 (3)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	3.60	0.0029	235	○	○

二氧化硅颗粒的“质量份”是相对于组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量100质量份的含量。

二氧化硅颗粒的平均粒径为0.5 μm 。

连接性是通孔导体与布线层的连接性。

[0094] 如表3所示,可知:含有0.1~5质量%比例的具有核壳结构的有机硅系聚合物(组分(E))的实施例19~24所示的树脂组合物,介电损耗角正切低,耐热性优异。此外,可知:使

用这种树脂组合物制造布线基板的情况下,得到通孔导体与布线层的连接可靠性高的布线基板。

[0095] (实施例25~30)

[0096] 将表4所示的组分以表4所示的比例进行混合,进一步添加相对于组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量100质量份为30质量份的上述阻燃剂(SAYTEX8010)。接下来,添加甲苯以使树脂组合物:甲苯的质量比为表4所示的比率,在室温(25℃)下进行搅拌得到树脂组合物(树脂清漆)。

[0097] 将具有100 μm 厚度的玻璃织布浸渍于得到的树脂清漆中,使树脂清漆浸渗于玻璃织布。然后,以表4所示的风量,使玻璃织布在130℃下干燥7分钟,得到具有100 μm 厚度的预浸渍体(树脂含量:50质量%,玻璃织布:50质量%)。此外,使用气相色谱仪测定预浸渍体中的甲苯的含量(残留量)。结果示于表4。

[0098] 接下来,将8张得到的预浸渍体重叠来制备层压体。在得到的层压体的双面上层压具有18 μm 厚度的铜箔。在4MPa的加压下加热(195℃)90分钟,使预浸渍体中的树脂固化,得到具有0.8mm厚度的覆铜箔层压板。将固化后的预浸渍体的玻璃化转变温度(Tg)示于表4。

[0099] 剥离得到的覆铜箔层压板的铜箔,用空腔共振器测定10GHz时的介电常数和介电损耗角正切。结果示于表4。此外,根据将覆铜箔层压板浸渍于焊料中(288℃)5分钟后覆铜箔层压板的铜箔是否发生膨胀,来判断耐热性。对3张覆铜箔层压板进行评价,3张均未发生膨胀的情况记为“○”。并且,对于铜剥离,通过进行90度剥离试验来测定。结果示于表4。

[0100] [表4]

[0101]

	树脂组合物					干燥 风量 (N/m)	预浸渍体 中的甲苯 (质量%)	介电常 数 (10GHz)	介电损耗 角正切 (10GHz)	Tg (°C)	耐热 性	铜箔剥 离 (KN/m)
	组分(A) (质量%)	组分(B) (质量%)	组分(C)(质量%) (有无苯环)	树脂:甲苯 (质量比)	二氧化硅 颗粒 (质量份)							
25	SA9000 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	50:50	30	80	0.1	3.55	0.0025	220	○	0.60
26	SA9000 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	50:50	30	70	0.2	3.52	0.0027	215	○	0.63
27	SA9000 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	50:50	30	60	0.3	3.56	0.0029	210	○	0.65
28	SA6000 (60)	TAIC (35)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	50:50	30	50	0.5	3.52	0.0031	200	○	0.67
29	SA9000 (65)	TAIC (30)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	50:50	30	60	0.3	3.56	0.0031	230	○	0.63
30	SA9000 (70)	TAIC (25)	PERBUTYL D (5) (无苯环)	50:50	30	60	0.3	3.60	0.0033	240	○	0.61

实施
例

二氧化硅颗粒的“质量份”是相对于组分(A)、组分(B)和组分(C)的总量100质量份的含量。
二氧化硅颗粒的平均粒径为0.5 μm 。

[0102] 如表4所示,可知:甲苯含量为0.5质量%以下的实施例25~30的预浸渍体,介电常数和介电损耗角正切低,并且得到高的玻璃化转变温度和耐热性。此外,从90度剥离试验的

结果可知：铜箔难以剥离。