



(10) 授权公告号 CN 111819227 B

(45) 授权公告日 2023.04.04

(21) 申请号 201880090153.6

(22) 申请日 2018.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111819227 A

(43) 申请公布日 2020.10.23

(30) 优先权数据
2018-032996 2018.02.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/046589 2018.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/167391 JA 2019.09.06

(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

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
专利代理师 吴克鹏

(51) Int.Cl.
C08J 5/24 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2011091066 A, 2011.05.06
JP 2011082200 A, 2011.04.21
CN 107108820 A, 2017.08.29

审查员 崔淑芹

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

预浸渍体和电路基板用层叠板

(57) 摘要

提供具有低介电常数和低介电损耗角正切、与玻璃布的粘接性得到改善的预浸渍体和电路基板用层叠板。一种预浸渍体,其为由作为基材的玻璃布、和浸渗于所述玻璃布的热固化性树脂组合物的半固化物构成的预浸渍体,所述玻璃布具有用选自甲基丙烯酸系硅烷偶联剂、丙烯酸系硅烷偶联剂和异氰酸酯系硅烷偶联剂中的至少一种硅烷偶联剂进行了处理的处理表面,所述热固化性树脂组合物含有主链的末端羟基经烯键式不饱和化合物改性的聚苯醚;一种电路基板用层叠板,层叠有该预浸渍体和导体层。

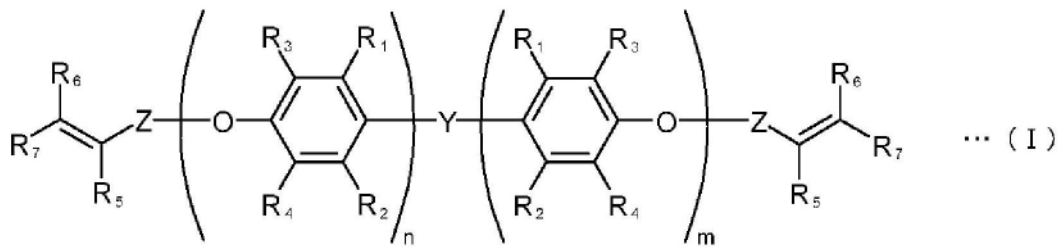
1. 一种预浸渍体,其特征在于,为由作为基材的玻璃布、和浸渗于所述玻璃布的热固化性树脂组合物的半固化物构成的预浸渍体,

所述玻璃布具有用选自丙烯酸系硅烷偶联剂和异氰酸酯系硅烷偶联剂中的至少一种硅烷偶联剂进行了处理的处理表面,

所述热固化性树脂组合物含有主链的末端羟基经烯键式不饱和化合物改性的聚苯醚。

2. 根据权利要求1所述的预浸渍体,其特征在于,所述热固化性树脂组合物含有(A)存在于主链的末端的羟基经烯键式不饱和化合物改性后的聚苯醚、(B)包含异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的至少一种的氰脲酸酯化合物和(C)有机过氧化物。

3. 根据权利要求2所述的预浸渍体,其特征在于,所述(A)聚苯醚含有20重量%以上的下述通式(I)所示的聚苯醚,



其中,通式(I)中, $R_1 \sim R_7$ 分别独立地为氢原子、碳数为1~8个的直链或支链烷基、碳数为2~8个的直链或支链烯基、碳数为2~8个的直链或支链炔基、或碳数为6~10个的芳基, Y 表示氧原子、亚甲基或二甲基亚甲基, Z 表示羰基、硫代羰基、亚甲基、亚乙基、三亚甲基或四亚甲基, n 为1~100的整数、 m 为1~100的整数、 $n+m$ 为2~200的整数。

4. 根据权利要求2所述的预浸渍体,其特征在于,所述(C)有机过氧化物为不含苯环的有机过氧化物,并且,在将所述(A)聚苯醚、所述(B)氰脲酸酯化合物和所述(C)有机过氧化物的配合量的合计设为100质量%时,含有0.1质量%~7质量%的所述(C)有机过氧化物。

5. 根据权利要求2所述的预浸渍体,其特征在于,所述热固化性树脂组合物还含有(D)丁二烯-苯乙烯共聚物。

6. 根据权利要求1、2或5所述的预浸渍体,其特征在于,所述玻璃布的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ 、通气度为 $20\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s} \sim 200\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$,并且在将所述玻璃布设为100质量%时,所述硅烷偶联剂的处理量为0.01质量%~1.50质量%。

7. 一种电路板用层叠板,其特征在于,层叠有权利要求1~6中任一项所述的预浸渍体和导体层。

预浸渍体和电路基板用层叠板

技术领域

[0001] 本发明涉及预浸渍体和电路基板用层叠板,特别涉及可以制作具有低介电常数和低介电损耗角正切的电路基板的预浸渍体、和使用其的电路基板用层叠板。

背景技术

[0002] 近年来,LSI的高速化和高集成化、存储器的大容量化等正在推进,与此相伴地,各种电子部件的小型化、轻质化、薄型化等正在飞速发展。因此,在材料方面,也要求更优异的耐热性、尺寸稳定性、电气特性等。

[0003] 一直以来,在印刷线路板用途中,使用酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂等热固化性树脂。这些树脂虽然均衡地具有各种性能,但是高频区的介电特性不充分。

[0004] 作为解决该问题的新材料,聚苯醚受到关注,尝试了将其用于覆铜层叠板(例如,参照专利文献1)。另外,近年来,还已知应对电路的微间距化而在玻璃布表面形成硅烷偶联剂吸附层的技术(例如,参照专利文献2、3)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005—8829号公报

[0008] 专利文献2:日本专利第4325337号公报

[0009] 专利文献3:日本特开平7—142830号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 近年来,要求进一步降低高频区的介电常数和介电损耗角正切。因此,对于聚苯醚,也要求这种高频区的介电常数和介电损耗角正切的进一步降低。但是,聚苯醚由于有助于粘接的极性高的官能团少,因此有玻璃布与树脂固化层的粘接特性降低的倾向,日益需要粘接力更高的低介电基板。

[0012] 本发明的目的在于,提供具有低介电常数和低介电损耗角正切、与玻璃布的粘接性得到改善的预浸渍体。另外,本发明的目的在于,提供使用这种预浸渍体的电路基板用层叠板。

[0013] 用于解决课题的方案

[0014] 本发明的预浸渍体的特征在于,为由作为基材的玻璃布、和浸渗于上述玻璃布的热固化性树脂组合物的半固化物构成的预浸渍体,上述玻璃布具有用选自甲基丙烯酸系硅烷偶联剂、丙烯酸系硅烷偶联剂和异氰酸酯系硅烷偶联剂中的至少一种硅烷偶联剂进行了处理的处理表面,上述热固化性树脂组合物含有主链的末端羟基经烯键式不饱和化合物改性的聚苯醚。

[0015] 本发明的电路基板用层叠板的特征在于,层叠有本发明的预浸渍体和导体层。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明的预浸渍体和电路板用层叠板,可得到具有低介电常数和低介电损耗角正切、玻璃布与树脂固化物的粘接性优异的材料,通过使用这些,可以容易地制造高频用布线基板。

具体实施方式

[0018] 以下参照一实施方式对本发明的预浸渍体和电路板用层叠板进行说明。

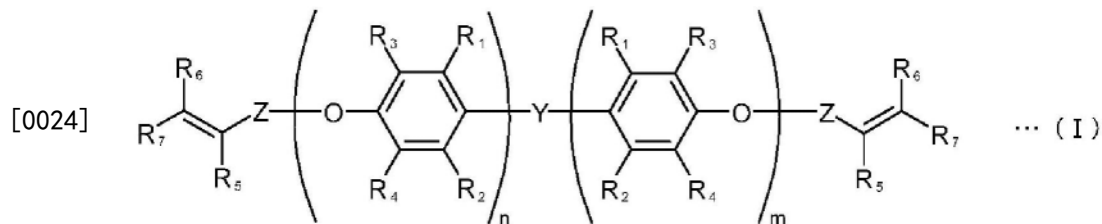
[0019] [预浸渍体]

[0020] 本实施方式的预浸渍体由作为基材的玻璃布和浸渗于玻璃布的热固化性树脂组合物的半固化物构成,这里使用的玻璃布具有用甲基丙烯酸系硅烷偶联剂、丙烯酸系硅烷偶联剂、异氰酸酯系硅烷偶联剂中的任意者进行了处理的处理表面,热固化性树脂组合物含有主链的末端羟基经烯键式不饱和化合物改性的聚苯醚。

[0021] 本实施方式中使用的热固化性树脂组合物含有主链的末端羟基经烯键式不饱和化合物改性的聚苯醚,也可以使用市售的低介电常数的树脂组合物。作为这种热固化性树脂组合物,优选使用例如含有(A)存在于主链的末端的羟基经烯键式不饱和化合物改性的改性聚苯醚、(B)包含异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的至少一种的氰脲酸酯化合物、和(C)有机过氧化物的树脂组合物。以下对(A)~(C)的各成分进行详细说明。

[0022] 作为(A)主链的末端羟基经烯键式不饱和化合物改性的聚苯醚,有例如下述通式(I)所示的聚苯醚。

[0023] [化1]



[0025] (其中,通式(I)中, $R_1 \sim R_7$ 分别独立地为氢原子、碳数为1~8个的直链或支链烷基、碳数为2~8个的直链或支链烯基、碳数为2~8个的直链或支链炔基、或碳数为6~10个的芳基,Y表示氧原子、亚甲基或二甲基亚甲基,Z表示羰基、硫代羰基、亚甲基、亚乙基、三亚甲基或四亚甲基, n 为1~100的整数、 m 为1~100的整数、 $n+m$ 为2~200的整数。)

[0026] $R_1 \sim R_7$ 分别独立地优选为氢原子、甲基、乙基或苯基。

[0027] 需要说明的是,上述通式(I)中的 $R_1 \sim R_7$ 的含有碳原子的有机基、例如烷基、烯基、炔基、芳基可以进一步具有取代基,作为该取代基,可列举例如羧基、醛基、羟基、氨基等。

[0028] 在将(A)改性聚苯醚、(B)氰脲酸酯化合物和(C)有机过氧化物的合计量设为100质量%时,(A)改性聚苯醚的含量优选为29.9~90质量%。通过设为该含量范围,可以进一步降低介电常数和介电损耗角正切。另外,(A)改性聚苯醚的含量更优选为40~75质量%。

[0029] 本实施方式中使用(B)氰脲酸酯化合物含有选自异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯中的一种而成,作为与(A)改性聚苯醚进行交联的交联剂起作用。(B)氰脲酸酯化合物可以分别单独地使用异氰脲酸三烯丙酯和氰脲酸三烯丙酯,也可以将他们组合使用。通过使用氰脲酸酯化合物,而可以得到具有优异的介电特性和耐热性的固化物。其中,优选使用异氰脲酸三烯丙酯。

[0030] 作为该 (B) 氰脲酸酯化合物,可以使用市售品。例如,作为异氰脲酸三烯丙酯的市售品,可列举TAICROS (EVONIK DEGUSSA公司制、商品名;异氰脲酸二烯丙酯含量:100~400ppm)等。另外,从抑制耐热性降低的观点出发,异氰脲酸三烯丙酯所含的作为杂质的异氰脲酸二烯丙酯优选为500ppm以下。关于这一点,氰脲酸三烯丙酯也同样。

[0031] 在将 (A) 改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物和 (C) 有机过氧化物的合计量设为100质量%时,(B) 氰脲酸酯化合物的含量优选为9.9~70质量%。通过设为该含量范围,可以得到高耐热性的固化物。另外,(B) 氰脲酸酯化合物的含量更优选为20~50质量%。

[0032] 本实施方式中使用的 (C) 有机过氧化物是作为自由基引发剂起作用的化合物。该 (C) 有机过氧化物是为了使 (A) 改性聚苯醚和 (B) 氰脲酸酯化合物通过自由基反应进行聚合以得到它们的聚合物(交联物)而在温和的条件下产生自由基、推进聚合反应的化合物。

[0033] 该 (C) 有机过氧化物只要是作为公知的自由基引发剂发挥功能的有机过氧化物即可,没有特别限定。作为这种有机过氧化物,可列举例如二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3、叔丁基枯基过氧化物、 α, α' -二(叔丁基过氧)二异丙基苯、过氧化苯甲酸叔丁酯等。

[0034] 作为该 (C) 有机过氧化物,可以使用市售品。作为这种市售品,可列举例如“PERBUTYL D”、“PERHEXA 25B”、“PERHEXYNE 25B”、“PERBUTYL C”、“PERBUTYL P”、“PERBUTYL Z”(均为日油株式会社制)等。

[0035] 需要说明的是,(C) 有机过氧化物优选为不具有苯环的结构。通过不具有苯环,而可以高效地良好地降低介电损耗角正切。

[0036] 在将 (A) 改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物和 (C) 有机过氧化物的合计量设为100质量%时,(C) 有机过氧化物的含量优选为0.1~7质量%。通过设为该含量范围,可以得到高耐热性的固化物。另外,(C) 有机过氧化物的含量更优选为0.5~5质量%。

[0037] 作为本实施方式的树脂组合物,优选配合有上述 (A)~(C) 的各成分,进一步优选含有以下所说明的 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0038] 本实施方式中使用的 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物为将丁二烯和苯乙烯聚合而得到的共聚物,是与 (A) 改性聚苯醚和 (B) 氰脲酸酯化合物反应而形成聚合物(交联物)的成分。具体而言,(D) 丁二烯-苯乙烯共聚物中存在的双键与 (A) 改性聚苯醚和 (B) 氰脲酸酯化合物中存在的双键进行反应而聚合。

[0039] 该 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物优选为使丁二烯与苯乙烯以50/50~90/10的质量比(丁二烯/苯乙烯)聚合而成的丁二烯-苯乙烯共聚物。当质量比为50/50~90/10时,可以提高与铜箔的密合性。需要说明的是,从介电损耗角正切等观点出发,该质量比更优选为50/50~80/20,进一步优选为50/50~70/30。

[0040] 该 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的质均分子量、数均分子量没有特别限定,也可以使用聚合度较低(分子量小)的低聚物。需要说明的是,作为该 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物,通常可以使用具有1,000~100,000程度的质均分子量的丁二烯-苯乙烯。

[0041] 在将 (A) 改性聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物、(C) 有机过氧化物和 (D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量%时,(D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的含量优选为0.5~20质量%。通过设为该含量范围,可以降低介电常数、介电损耗角正切,并且可以提高与金属箔的密合性。(D) 丁二烯-苯乙烯共聚物的含量更优选为3~15质量%。

[0042] 本实施方式中使用的树脂组合物可以根据需要且在不违背本发明的主旨的限度内还含有溶剂。在此,溶剂作为用于溶解或分散(A)~(D)的各成分的溶剂来使用,可列举例如甲苯等。

[0043] 在将(A)改性聚苯醚、(B)氰脲酸酯化合物、(C)有机过氧化物和(D)丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量份时,该溶剂优选为70~140质量份,更优选为80~130质量份。

[0044] 本实施方式中使用的树脂组合物还可以进一步根据需要且在不违背本发明的主旨的限度内含有填充材料、阻燃剂、应力缓和剂等。

[0045] 作为填充材料,可列举例如:粉碎二氧化硅、熔融二氧化硅等二氧化硅、炭黑、氧化钛、钛酸钡、玻璃珠、玻璃中空球等,这些可以单独使用一种,也可以将两种以上混合使用。作为填充材料,可以使用市售品,例如,作为二氧化硅,可列举: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-130MHM(电气化学工业株式会社制、商品名);FUSELEX E-2、Adma Fine SO-C5、PLV-3(均为株式会社龙森制、商品名)等。

[0046] 填充材料的平均粒径优选为10 μm 以下。在为10 μm 以下时,可以进一步提高与金属箔的密合性。

[0047] 在将(A)改性聚苯醚、(B)氰脲酸酯化合物、(C)有机过氧化物和(D)丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量份时,在配合填充材料时,其含有比例优选为5~40质量份。通过设为该含量范围,树脂组合物的熔融流动性变得良好,并且与金属箔的密合性提高,穿孔导体的连接可靠性也提高。填充材料更优选为10质量份以上,进一步优选为15质量份以上,特别优选为20质量份以上。另外,填充材料更优选为35质量份以下。

[0048] 作为阻燃剂,可列举磷酸三聚氰胺、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、膦酸酯、次膦酸酯、氧化膦、磷腈、三聚氰胺氰脲酸酯等。这些阻燃剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。这些中,从介电特性、耐燃性、耐热性、密合性、耐湿性、耐化学药品性、可靠性等观点出发,优选焦磷酸三聚氰胺、多磷酸三聚氰胺、多磷酸蜜白胺、多磷酸铵。

[0049] 在将(A)改性聚苯醚、(B)氰脲酸酯化合物、(C)有机过氧化物和(D)丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量份时,在配合阻燃剂的情况下,其含有比例优选为15~45质量份。通过设为该含量范围,可以在几乎不影响固化物的介电特性、密合性、耐湿性的情况下进一步提高耐燃性、耐热性。

[0050] 作为应力缓和剂,可列举不具有核壳结构的有机硅树脂粒子等。作为这种有机硅树脂粒子,可列举例如X-52-875、X-52-854(信越化学工业株式会社制、商品名)、MSP-1500(日兴RICA株式会社制、商品名)、MSP-3000(日兴RICA株式会社制、商品名)等。这些应力缓和剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0051] 应力缓和剂的平均粒径优选为10 μm 以下。在为10 μm 以下的情况下,可以进一步提高与金属箔的密合性。需要说明的是,本说明书中的平均粒径为利用激光衍射散射法测定体积基准的粒度分布、并由得到的粒度分布曲线求出的50%累积值(50%粒径)。

[0052] 在将(A)改性聚苯醚、(B)氰脲酸酯化合物、(C)有机过氧化物和(D)丁二烯-苯乙烯共聚物的合计量设为100质量份时,在配合应力缓和剂时,其含有比例优选为1~10质量份。通过设为该含量范围,可以进一步提高固化物与铜箔的密合性和耐吸湿性,可以进一步

提高通孔导体的连接可靠性。

[0053] 本实施方式中使用的树脂组合物可以还含有添加剂等。作为该添加剂,可列举例如抗氧化剂、热稳定剂、抗静电剂、增塑剂、颜料、染料、着色剂等。作为添加剂的具体例子,可列举例如R-42(堺化学株式会社制)、IRGANOX1010(BASF公司制)等。填充剂、添加剂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0054] 另外,本实施方式中使用的树脂组合物可以还含有其他的热塑性树脂和热固化性树脂中的至少一种。作为热塑性树脂,可列举例如GPPS(通用聚苯乙烯)、HIPS(耐冲击性聚苯乙烯)等。作为热固化性树脂,可列举例如环氧树脂等。这些树脂可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0055] 例如,将作为必需成分的(A)~(C)的各成分、根据需要而添加的(D)成分、其他成分混合而得到本实施方式中使用的树脂组合物。作为混合方法,可列举将全部成分均匀地溶解或分散在溶剂中的溶液混合法、利用挤出机等加热而进行的熔融混合法等。

[0056] [玻璃布]

[0057] 本实施方式中使用的玻璃布为用选自甲基丙烯酸系硅烷偶联剂、丙烯酸系硅烷偶联剂和异氰脲酸酯系硅烷偶联剂中的至少一种硅烷偶联剂对其表面进行了处理的玻璃布基材。

[0058] 这里使用的玻璃布的材质可以没有特别限制地使用公知的材质,除了通常的E玻璃以外还可列举D玻璃、S玻璃、石英玻璃等,其织造方法也没有特别限制,可以任意选择例如平纹纺织、斜纹纺织、平针纺织(日文:目拔平織)等公知的织造方法。其中,从容易得到表面平滑性的角度出发,优选平纹纺织的玻璃布。

[0059] 另外,玻璃布的厚度、玻璃布的厚度相对于层叠体整体的厚度的比例也不受特别限制,可以与公知的玻璃布相同。玻璃布的厚度例如优选为10~200 μm 。

[0060] 另外,玻璃布优选具有20~220 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 的范围的通气度。对于本实施方式的玻璃布而言,在通气度为220 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 以下时,在将该玻璃布制成预浸渍体时可以抑制针孔的产生。另外,根据常规技术,本实施方式的玻璃布的通气度为20 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 以上。

[0061] 本实施方式的玻璃布如上所述用特定的偶联剂进行了表面处理,使用偶联剂的玻璃布的表面处理可以通过公知的方法进行,没有特别限制。例如,可以例示施胶处理等方法,所述施胶处理是将溶解有上述偶联剂的有机溶剂溶液或悬浮液作为所谓的施胶剂涂布于玻璃布。

[0062] 在此,在将玻璃布设为100质量%时,硅烷偶联剂的处理量相对于其优选为0.01~1.50质量%的范围。通过设为这种范围,可以确保良好的层间剥离强度、吸湿耐热性、耐回流性、绝缘可靠性。

[0063] 在此,关于硅烷偶联剂的处理量的评价方法,将表面处理后的玻璃布在空气氛围下在630 $^{\circ}\text{C}$ 下焚烧30分钟,由将焚烧前后的质量差除以焚烧前的质量再乘以100的值来计算。

[0064] 需要说明的是,这里,基于JIS R 3420利用测微计测定玻璃布的厚度,基于JIS R 3420利用秤测定玻璃布的质量,基于JIS R 3420利用费雷泽型通气性试验机测定得到玻璃布的通气度。

[0065] 作为玻璃布的表面处理中使用的硅烷偶联剂,环氧系、氨基系的市售的硅烷偶联

剂对环氧系基材有效且已被长年使用,但是,在近年的对高频化的对应方面,不能满足层间剥离强度和耐热性等要求特性的情况越来越多。

[0066] 在本实施方式中,深入研究了能够提高使用以聚苯醚为主要成分的树脂组合物的特性的构成,结果发现,通过使用含有甲基丙烯酸系硅烷偶联剂、丙烯酸系硅烷偶联剂和异氰酸酯系硅烷偶联剂中的至少任意一种的硅烷偶联剂作为表面处理剂,从而使层间剥离强度和耐热性提高,得到了优异的预浸渍体。作为硅烷偶联剂,从吸湿耐热性提高的角度出发,更优选其中的丙烯酸系硅烷偶联剂或异氰酸酯系硅烷偶联剂。

[0067] 作为甲基丙烯酸系硅烷偶联剂,可列举例如3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(制品名:KBM-502、信越化学工业公司制)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(制品名:KBM-503、信越化学工业公司制)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(制品名:KBE-502、信越化学工业公司制)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷(制品名:KBE-503、信越化学工业公司制)等。

[0068] 作为丙烯酸系硅烷偶联剂,可列举例如3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(制品名:KBM-5102、信越化学工业公司制)、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(制品名:KBM-5103、信越化学工业公司制)等。

[0069] 作为异氰酸酯系硅烷偶联剂,可列举例如三(三甲氧基硅丙基)异氰尿酸酯(制品名:KBM-9659、信越化学工业公司制)、3-三异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷(制品名:A-1310、MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS公司制)、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷(制品名:Y-5187、MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS公司制)等。

[0070] 对于具有用上述规定的硅烷偶联剂进行了处理的表面的玻璃布,使树脂组合物按照常规方法涂布或浸渗于基材后,干燥而使该树脂组合物呈半固化状态,由此得到实施方式的预浸渍体。

[0071] 制造本实施方式的预浸渍体的方法没有特别限定,可以使用公知的方法,可列举例如:将本实施方式的树脂组合物在根据需要均匀地溶解或分散于溶剂(例如芳香族系溶剂、丙酮之类的酮系溶剂等),在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后浸渗于基材中。

[0072] 涂布方法和浸渗方法没有特别限定,可列举例如:将树脂组合物的溶解液或分散液用喷雾、刷毛、棒涂机等进行涂布的方法;将基材浸渍在树脂组合物的溶解液或分散液中的方法(浸渍)等。根据需要,可将涂布或浸渗重复进行多次。或者,也可使用树脂浓度不同的多种溶解液或分散液重复进行涂布或浸渗。

[0073] [电路板用层叠板]

[0074] 本实施方式的电路板用层叠板为在本实施方式的预浸渍体的表面贴金属箔而得到的覆金属箔层叠板。该覆金属箔层叠板可以通过在上述预浸渍体上重叠铜箔等金属箔、并且进行加热加压成形而制造。

[0075] 覆金属层叠板例如可通过根据期望的厚度将本实施方式的预浸渍体和金属箔重叠多片并且进行加热加压成形而得到。另外,也可以将得到的层叠板与其他预浸渍体组合而得到更厚的多层板。

[0076] 本实施方式的电路板用层叠板具有多个绝缘层、和配置在这些绝缘层间的导体层,绝缘层由上述预浸渍体形成。即,除了使用本实施方式的预浸渍体以外,与公知的电路

基板用层叠板相同。

[0077] 本实施方式的电路基板可以通过在上述预浸渍体上重叠铜箔、并且进行加热加压成形而制造。覆铜层叠板例如可通过根据期望的厚度而将本实施方式的预浸渍体和铜箔重叠多片、并且进行加热加压成形而得到。另外,也可以将得到的层叠板与其他的预浸渍体组合而得到更厚的多层板。

[0078] 在加热加压成形中,例如使用热压机而同时进行成形和固化。加热加压成形优选在80~300℃、在0.1~50MPa的加压下进行1分钟~10小时,更优选在150~250℃、在0.5~6MPa的加压下进行60分钟~5小时。需要说明的是,成形和固化可以分开进行。例如,可以在成形出半固化状态的层叠板后,利用热处理机进行处理而使其完全固化。

[0079] 本实施方式的电路基板具有多个绝缘层、和配置在这些绝缘层间的导体层,绝缘层由上述预浸渍体形成。即,除了使用本实施方式的预浸渍体以外,与公知的电路基板的构成相同。

[0080] 这种电路基板例如可以如下所述地制造。

[0081] 首先,在上述覆金属层叠板上形成电路和通孔导体而制造内层板。之后,在该内层板的表面依次层叠预浸渍体和导电性金属箔,进行加热加压成形。由此,可以得到在多个绝缘层之间配置有导体层的电路基板。进一步地,可以在设置于该电路基板的表面的导电性金属箔上形成电路和通孔而制成多层印刷布线基板。

[0082] 实施例

[0083] 以下,参照实施例具体说明本发明的实施方式。需要说明的是,本发明的实施方式不受这些实施例限定。

[0084] 以下示出制备实施例和比较例的树脂组合物时使用的成分。

[0085] <树脂组合物>

[0086] [(A) 聚苯醚]

[0087] (A1): 甲基丙烯酸改性(日文:メタクリル変性)聚苯醚SA9000(SABIC公司制;商品名;数均分子量Mn:2,000~3,000;通式(I)中,R₃、R₄、R₅表示甲基,R₁、R₂、R₆、R₇表示氢原子,Y表示双酚A残基,Z表示羰基;m为1~80;n为1~80)

[0088] (A2): 甲基丙烯酸改性聚苯醚SA6000(SABIC公司制;商品名;数均分子量Mn:3,000~5,000;通式(I)中,R₃、R₄、R₅表示甲基;R₁、R₂、R₆、R₇表示氢原子;Y表示双酚A残基;Z表示羰基,m为1~90;n为1~90)

[0089] (A3): 聚苯醚SA90(SABIC公司制;商品名;数均分子量Mn:2,000~3,000)

[0090] [(B) 氰脲酸酯化合物]

[0091] (B1): 异氰脲酸三烯丙酯TAICROS(EVONIK株式会社制;商品名;异氰脲酸二烯丙酯量300ppm)

[0092] [(C) 有机过氧化物]

[0093] (C1): α, α' -二(叔丁基过氧化)二异丙基苯PERBUTYL P(日油株式会社制;商品名)

[0094] [(D) 丁二烯-苯乙烯共聚物]

[0095] (D1): 丁二烯-苯乙烯共聚物RICON184(CRAY VALLEY制;商品名;质量比(丁二烯/苯乙烯)=72/28)

[0096] [其他]

[0097] (二氧化硅): SFP-130MC (电气化学工业株式会社制; 商品名; 平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)

[0098] (实施例1~7、比较例1~4)

[0099] 以表1和表2所示的比例将 (A) 聚苯醚、(B) 氰脲酸酯化合物、(C) 有机过氧化物、(D) 丁二烯-苯乙烯共聚物和二氧化硅混合, 将这些在室温 (25°C) 下搅拌, 得到热固化性树脂组合物。

[0100] 然后, 将下述的硅烷偶联剂分别溶解于水, 得到浓度为 2.0g/L 的水溶液。将该水溶液用浸渍方式均匀地涂布在 $100\mu\text{m}$ 的平纹纺织的玻璃布 (日东纺制2116型) 上。将这里使用的硅烷偶联剂示于以下。需要说明的是, 这里得到的玻璃布的硅烷偶联剂的处理量如下计算: 将表面处理后的玻璃布在空气气氛下在 630°C 下焚烧30分钟, 由将焚烧前后的质量差除以焚烧前的质量再乘以100而得的值来计算, 示于表1~2。

[0101] [硅烷偶联剂]

[0102] (甲基丙烯酸系1): 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷 (制品名: KBM-502; 信越化学工业公司制)

[0103] (甲基丙烯酸系2): 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (制品名: KBM-503; 信越化学工业公司制)

[0104] (甲基丙烯酸系3): 3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷 (制品名: KBE-502; 信越化学工业公司制)

[0105] (甲基丙烯酸系4): 3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷 (制品名: KBE-503; 信越化学工业公司制)

[0106] (丙烯酸系): 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (制品名: KBM-5103; 信越化学工业公司制)

[0107] (异氰脲酸酯系): 三(三甲氧基硅丙基) 异氰尿酸酯 (制品名: KBM-9659; 信越化学工业公司制)

[0108] (环氧系): 2-(3,4-环氧环己基) 乙基三甲氧基硅烷 (制品名: KBM-303; 信越化学工业公司制)

[0109] (胺系): N-苯基-3-氨基丙基) 异氰脲酸酯 (制品名: KBM-573; 信越化学工业公司制)

[0110] (乙烯基系): 乙烯基三甲氧基硅烷 (制品名: KBM-1003; 信越化学工业公司制)

[0111] 然后, 将上述得到的热固化性树脂组合物溶解于甲苯, 得到树脂清漆。将具有 $100\mu\text{m}$ 的厚度的玻璃织布浸渍在该树脂清漆中而使树脂清漆浸渗于玻璃织布。之后将该浸渗有树脂清漆的玻璃织布在 130°C 下干燥7分钟, 得到具有 $135\mu\text{m}$ 的厚度的预浸渍体。需要说明的是, 预浸渍体中的基材比例为60质量%。

[0112] 将6片该预浸渍体重叠而制造层叠体。再在该层叠体的两面层叠具有 $18\mu\text{m}$ 的厚度的铜箔。之后在 4MPa 的加压下在 195°C 下进行75分钟的加热而使预浸渍体中的树脂固化, 得到具有 0.8mm 的厚度的覆铜层叠板。

[0113] [试验例]

[0114] 然后, 对于实施例1~7和比较例1~4的覆铜层叠板以及使用其的布线板, 对以下的特性进行评价。将其结果一并示于表1、2。

[0115] (层间剥离强度)

[0116] 对于覆铜层叠板,用刀剥离最外层的已固化的预浸渍体,之后进行90度剥离试验,由此测定层间剥离强度(kN/m)。90度剥离试验如下进行:将把已固化的预浸渍体的一端从覆铜层叠板剥离约10mm而成的试样安装于支撑金属零件,夹住上述所剥离的预浸渍体的前端,沿着垂直于试样表面的方向以50mm/min的速度剥离25mm以上。

[0117] (吸湿焊料耐热性)

[0118] 将蚀刻铜箔而得到的层叠板用PCT(121℃、2atm)处理8小时后,将覆铜层叠板在300℃或320℃的焊料中浸渍3分钟,观察分层,由此评价耐热性。评价中,对4片层叠板进行观察,将在320℃下4片均未发生膨胀者设为“良”,将在300℃下4片均未发生膨胀者设为“可”,在300℃下只要有1片发生膨胀则设为“不可”。

[0119] (介电常数·介电损耗角正切)

[0120] 将蚀刻铜箔而得到的层叠板在110℃下干燥2小时后,使用圆盘型空腔共振器在10GHz下进行测定。

[0121] (耐回流性)

[0122] 在得到的覆铜层叠板上形成通孔后,形成电路(布线层)和通孔导体而得到内层板。将该内层板与各例中得到的预浸渍体重叠,在190℃、4MPa下进行加热加压,得到3.0mm布线板。在前处理:85℃/85%/168h、回流条件:无铅回流(260℃)下对耐回流性进行试验,用扫描型电子显微镜确认分层的发生。

[0123] 将回流为20次后未发生分层的情况设为“良”,将回流为10次后未发生分层的情况设为“可”,将存在发生部分分层的情况设为“不可”。将结果示于表。

[0124] (绝缘可靠性)

[0125] 在得到的覆铜层叠板上形成通孔后,形成电路(布线层)和通孔导体而得到内层板。将该内层板和预浸渍体重叠,在190℃、4Mpa下进行加热加压,得到3.0mm布线板。在前处理:无铅回流10个循环、条件:65℃/85%/50VDC下对通孔间的绝缘性进行试验,测定绝缘电阻维持在 $10^8 \Omega$ 以上的时间(h)。

[0126] (传输损失)

[0127] 在得到的覆铜层叠板上形成通孔后,形成电路(布线层)和通孔导体而得到内层板。将该内层板和预浸渍体重叠,在190℃、4MPa下加热加压,得到3.0mm布线板。之后用向量网络分析仪测定10GHz的传输损失(dB/m)。

[0128] [表1]

		实施例							
		1	2	3	4	5	6	7	
树脂组合物 (质量份)	(A)	(A1)	50	50	50	50	50	50	—
		(A2)	—	—	—	—	—	—	50
		(A3)	—	—	—	—	—	—	—
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10	10
	(二氧化硅)		30	30	30	30	30	30	30
玻璃布		平纹纺织的 E 玻璃布							
[0129]	表面处理剂	甲基丙烯酸系1	甲基丙烯酸系2	甲基丙烯酸系3	甲基丙烯酸系4	丙烯酸系	异氰酸酯系	异氰酸酯系	
	表面处理剂的处理量 (%)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
特性	层间剥离强度 (kN/m)	0.51	0.52	0.53	0.54	0.67	0.79	0.71	
	吸湿耐热性	可	可	可	可	良	良	良	
	耐回流性	良	良	良	良	良	良	良	
	绝缘可靠性 (h)	500以上	500以上	500以上	500以上	500以上	500以上	500以上	
	介电常数	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7	
	介电损耗角正切	0.0035	0.0034	0.0033	0.0032	0.0028	0.0025	0.0026	
	传输损失 (dB/m)	-17.5	-17.4	-17.3	-17.2	-16.9	-16.6	-16.7	

[0130] [表2]

			比较例			
			1	2	3	4
树脂 组合 物 (质 量 份)	(A)	(A1)	50	50	50	—
		(A2)	—	—	—	—
		(A3)	—	—	—	50
	(B)	(B1)	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10
		(二氧化硅)	30	30	30	30
玻璃布			平纹纺织的 E 玻璃布			
表面处理剂			环氧系	胺系	乙烯基系	甲基丙烯酸系 ³
表面处理剂的处理量 (%)			0.7	0.7	0.7	0.7
特 性	层间剥离强度 (kN/m)		0.23	0.18	0.43	0.50
	吸湿耐热性		不可	可	不可	可
	耐回流性		不可	可	不可	可
	绝缘可靠性(h)		100	50	200	500以上
	介电常数		3.7	3.6	3.6	3.6
	介电损耗角正切		0.0048	0.0053	0.0039	0.0089
	传输损失 (dB/m)		-18.9	-19.2	-18.0	-20.1

[0132] 由表1、表2可知,在使用含有特定的聚苯醚、氰脲酸酯化合物和有机过氧化物且玻璃布表面用甲基丙烯酸硅烷、丙烯酸类硅烷、异氰脲酸酯硅烷中的任一种进行了表面处理的预浸渍体的情况下,可以降低层叠板的介电常数、介电损耗角正切,且可以提高层间剥离强度、吸湿耐热性。进一步地,可以提高电路基板的耐回流性、绝缘可靠性、传输损失。