

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6804997号
(P6804997)

(45) 発行日 令和2年12月23日 (2020. 12. 23)

(24) 登録日 令和2年12月7日 (2020.12.7)

(51) Int. Cl.	F I				
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J	5/24	CET		
CO8K 7/14 (2006.01)	CO8J	5/24	CEZ		
CO8L 71/08 (2006.01)	CO8K	7/14			
CO8L 81/06 (2006.01)	CO8L	71/08			
CO8L 53/02 (2006.01)	CO8L	81/06			

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-5053 (P2017-5053)
 (22) 出願日 平成29年1月16日 (2017. 1. 16)
 (65) 公開番号 特開2018-115225 (P2018-115225A)
 (43) 公開日 平成30年7月26日 (2018. 7. 26)
 審査請求日 令和1年8月19日 (2019. 8. 19)

(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
 (74) 代理人 110001092
 特許業務法人サクラ国際特許事務所
 (72) 発明者 後藤 卓真
 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 大村 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維材料、プリプレグ、金属張積層板、および回路基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラスクロスを含む繊維体と、
 前記繊維体の表面に設けられ、ポリエーテル系樹脂を含有する第1の粒子とスチレン系エラストマーを含有する第2の粒子とを含む有機組成物と、
 を具備し、

100質量部の前記繊維体に対する、前記第1の粒子における前記ポリエーテル系樹脂の質量部は、0.7質量部以上5.4質量部以下であり、

100質量部の前記繊維体に対する、前記第2の粒子における前記スチレン系エラストマーの質量部は、0.3質量部以上3質量部以下である、繊維材料。

10

【請求項2】

前記第2の粒子は、前記第1の粒子に接している、請求項1に記載の繊維材料。

【請求項3】

前記ポリエーテル系樹脂は、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、およびポリエーテルスルホン樹脂の少なくとも一つを含む、請求項1または請求項2に記載の繊維材料。

【請求項4】

前記スチレン系エラストマーは、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体

20

、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレンブロック共重合体、およびスチレン - エチレン - エチレン - プロピレン - スチレンブロック共重合体の少なくとも一つを含む、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載の繊維材料。

【請求項 5】

前記繊維体は、前記ガラスクロスの上に設けられ、シランカップリング剤を含有する被覆部を有し、

前記有機組成物は、前記被覆部の表面に設けられている、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載の繊維材料。

【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載の繊維材料と、

前記有機組成物の表面に設けられた熱硬化性樹脂組成物と、
を具備する、プリプレグ。

10

【請求項 7】

順に積層された複数のプリプレグを有し、前記複数のプリプレグのそれぞれが請求項 6 に記載のプリプレグからなる積層体と、

前記積層体の表面に設けられた金属箔と、
を具備する、金属張積層板。

【請求項 8】

順に積層された複数のプリプレグを有し、前記複数のプリプレグのそれぞれが請求項 6 に記載のプリプレグからなる積層体と、

前記積層体の表面に設けられた配線と、
を具備する、回路基板。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実施形態の発明は、繊維材料、プリプレグ、金属張積層板、および回路基板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピュータや通信機器等の電子機器の高機能化、高性能化に伴い、回路基板に実装される電子部品の小型化、高集積化が進んでいる。そのため、回路基板の基幹部品に用いる材料に対する要求も厳しくなっており、特に、信号領域の GHz 帯への高周波化につれて誘電損失が少ない電気特性を有する回路基板が求められている。

30

【0003】

誘電損失は、回路を形成する絶縁体の比誘電率の平方根、誘電正接及び使用される信号の周波数の積に比例する。このため、絶縁体として低誘電率、低誘電損失の基板材料を選択することにより誘電損失の増大を抑制することができる。

【0004】

低誘電率、低誘電正接の基板材料として、ガラスクロスを比誘電率が低い熱硬化性のポリフェニレンエーテル樹脂に含浸させ、乾燥させることにより形成されるプリプレグと、上記プリプレグと銅箔との積層体からなる低誘電銅張積層板が知られている。しかしながら、この銅張積層板に使用されているガラスクロスの誘電率、低誘電正接等の電気特性の低減と高信頼性には限界があり、今後求められる小型化に対応できないという問題があった。また、樹脂層の薄肉化に伴い、ガラスクロスが電気特性に与える影響が大きくなることから、低誘電率、低誘電正接樹脂との親和性に優れるガラスクロスが求められている。

40

【0005】

ガラスクロスの表面は通常カップリング剤で処理されており、低誘電率、低誘電正接の樹脂を用いたプリント配線板用基板においても各種のカップリング剤で表面処理されたガラスクロスが使用されている。しかしながら、低誘電率、低誘電正接である樹脂はエポキシ樹脂等の他の熱硬化性樹脂に比べて、ガラスクロスとの親和性が低く、カップリング剤で処理したガラスクロスを用いても十分な耐熱性を得ることができない。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平7-142830号公報

【特許文献2】特許第4325337号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明で解決しようとするべき課題は、優れた樹脂含浸性を有し、低誘電率、低誘電正接である樹脂との親和性に優れる繊維材料を提供することである。また、当該繊維材料を用いたプリプレグ、金属張積層板、および回路基板を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

実施形態の繊維材料は、ガラスクロスを含む繊維体と、繊維体の表面に設けられ、ポリエーテル系樹脂を含有する第1の粒子とスチレン系エラストマーを含有する第2の粒子とを含む有機組成物と、を具備する。100質量部の繊維体に対する、第1の粒子におけるポリエーテル系樹脂の質量部は、0.7質量部以上5.4質量部以下である。100質量部の繊維体に対する、第2の粒子におけるスチレン系エラストマーの質量部は、0.3質量部以上3質量部以下である。

【図面の簡単な説明】

20

【0009】

【図1】繊維材料の一部の構造例を示す断面模式図である。

【図2】プリプレグの一部の構造例を示す断面模式図である。

【図3】金属張積層板の構造例を示す断面模式図である。

【図4】回路基板の構造例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、実施形態について、図面を参照して説明する。なお、図面は模式的なものであり、例えば厚さと平面寸法との関係、各層の厚さの比率等は現実のものとは異なる場合がある。また、実施形態において、実質的に同一の構成要素には同一の符号を付し説明を省略する。

30

【0011】

(第1の実施形態)

図1は、繊維材料の一部の構造例を示す断面模式図である。図1に示す繊維材料1は、繊維体2と、繊維体2の表面に設けられた有機組成物3と、を具備する。

【0012】

繊維体2は、ガラスクロス21と、ガラスクロス21の表面に設けられた被覆部22を有する。ガラスクロス21は、例えば1以上のガラス繊維からなる織布または不織布である。ガラス繊維は、例えばEガラス、Dガラス、Sガラス、NEガラス、Lガラス、Tガラス、およびクォーツガラスの少なくとも一つのガラス材料を含有する。

40

【0013】

被覆部22は、例えばシランカップリング剤を含有する。なお、被覆部22は、ガラスクロス21の一部を被覆していてもよい。また、繊維体2は、必ずしも被覆部22を有していなくてもよい。繊維体2が被覆部22を有しない場合、有機組成物3は、ガラスクロス21の表面に設けられる。有機組成物3は、繊維体2を覆うことが好ましいが、繊維体2の表面の少なくとも一部に形成されてもよい。

【0014】

有機組成物3は、ポリエーテル系樹脂を含有する粒子31とスチレン系エラストマーを含有する粒子32とを含む。図1に示す有機組成物3は、複数の粒子31と、複数の粒子32と、を含む。

50

【 0 0 1 5 】

ポリエーテル系樹脂を含有する粒子 3 1 は、粒子 3 2 を挟んで繊維体 2 上に設けられてもよく、繊維体 2 の表面に接触または結合されていてもよい。ポリエーテル系樹脂としては、例えば芳香族ポリエーテル構造を有する、ポリフェニレンエーテル (P P E) 樹脂、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K) 樹脂、ポリエーテルケトン (P E K) 樹脂、ポリエーテルスルホン (P E S) 樹脂等が挙げられる。ポリフェニレンエーテル樹脂は、プリプレグを製造する際に用いられる熱硬化性樹脂組成物との親和性、電気特性等の観点から粒子 3 1 として好適である。

【 0 0 1 6 】

ポリフェニレンエーテル樹脂としては、例えばポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレン) エーテル、ポリ (2 , 6 - ジエチル - 1 , 4 - フェニレン) エーテル、ポリ (2 , 6 - ジプロピル - 1 , 4 - フェニレン) エーテル、ポリ (2 - メチル - 6 - エチル - 1 , 4 - フェニレン) エーテル、ポリ (2 - メチル - 6 - プロピル - 1 , 4 - フェニレン) エーテル等が挙げられる。これらの樹脂は 1 種を単独で使用してもよく、2 種類以上の樹脂を混合してもよい。

10

【 0 0 1 7 】

ポリフェニレンエーテル樹脂を含有する粒子の市販品としては、例えば S A B I C 社製の N o r y l S A 9 0 , N o r y l S A 9 0 0 0 、三菱ガス化学社製の O P E - 2 S t 、旭化成製のザイロン S 2 0 1 A 、ザイロン S 2 0 2 A 、ザイロン S 2 0 3 A 等が挙げられる。

20

【 0 0 1 8 】

1 0 0 質量部の繊維体 2 に対し、粒子 3 1 におけるポリエーテル系樹脂の質量部は、0 . 7 ~ 5 . 4 質量部であることが好ましく、1 ~ 3 質量部であることがより好ましい。有機組成物 3 が複数の粒子 3 1 を含む場合、上記質量部は全ての粒子 3 1 における合計である。0 . 7 質量部未満の場合、プリプレグを製造する際の熱硬化型樹脂組成物との親和性が低下し電気特性が低下する。5 . 4 質量部を超える場合、粒子 3 1 の凝集物により、プリプレグを製造する際に熱硬化型樹脂組成物への溶解性が低下し、耐熱性が低下する。

【 0 0 1 9 】

スチレン系エラストマーを含有する粒子 3 2 は、粒子 3 1 に接触または結合されていてもよく、繊維体 2 の表面に接触または結合されていてもよい。

30

【 0 0 2 0 】

スチレン系エラストマーは、繊維材料 1 に良好な密着性を付与するために配合される成分である。スチレン系エラストマーは、例えばスチレンと、オレフィンおよび/または共役ジエンとの重合体であって、変性のもの、すなわち、官能基 (水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基等) や、 - モノエチレン性不飽和基を有する単量体等で変性されているものを含む。

【 0 0 2 1 】

共重合体を構成するオレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘプテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、または 1 - ドデセン等が挙げられる。また、共役ジエンとしては、例えば、ブタジエンまたはイソプレン等が挙げられる。

40

【 0 0 2 2 】

スチレン系エラストマーとしては、例えばスチレン - イソプレン - スチレン (S I S) ブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレン (S B S) ブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - ブチレン - スチレン (S B B S) ブロック共重合体、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレン (S E B S) ブロック共重合体、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレン (S E P S) ブロック共重合体、スチレン - エチレン - エチレン - プロピレン - スチレン (S E E P S) ブロック共重合体等が挙げられる。S E B S ブロック共重合体、特に酸変性 S E B S ブロック共重合体は、ポリエーテル系樹脂との高い相溶性、溶媒への高い溶解性、および高い接着信頼性の観点からスチレン系エラストマーとして好適

50

である。

【0023】

スチレン系エラストマーを含有する粒子の市販品としては、クラレ製のセプトン1001、1020(SEP)、セプトン2002、20004、2005、2006、2063、2140(SEPS)、セプトン4033、4044、4055、4077、4099、V9461、V9475(SEEPS)、セプトンHG252(SEEPS水添)、セプトン8004、8006、8007、8076、V9827(SEBS)、旭化成ケミカルズ(株)製のタフテックH1041、H1051、H1517、H1043、N504、H1272(SEBS)、タフテックM1943、M1913、M1911(マレイン変性SEBS)、タフテックP1083、P1500、P5051、P2000(SBS)(以上、いずれも商品名)等が挙げられる。また、スチレン系エラストマーの水系エマルジョンとして、ユカレジンMP-015-Hが挙げられる。これらのエラストマーは1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0024】

100質量部の繊維体2に対し、粒子32におけるスチレン系エラストマーの質量部は0.3~3質量部、さらには1~2質量部であることが好ましい。有機組成物3が複数の粒子32を含む場合、上記質量部は全ての粒子32における合計である。0.3質量部未満である場合、繊維材料1におけるポリエーテル系樹脂の付着量が低下し、プリプレグを製造する際の熱硬化型樹脂組成物との親和性が低下し電気特性が低下する。3質量部を超えると、プリプレグを製造する際の熱硬化型樹脂組成物の含浸性が低下し耐熱性が低下する。

20

【0025】

ポリエーテル系樹脂およびスチレン系エラストマーをそれぞれ粒子31、32として繊維体2の表面に付着させることにより、繊維材料1の表面積を大きくすることができる。よって、プリプレグを作製する場合に繊維材料に対する樹脂の含浸性およびプリプレグの耐熱性等を高めることができる。

【0026】

粒子31および32のそれぞれの平均粒子径は0.1 μ m~3 μ mであることが好ましい。粒子31、32の平均粒径を制御することにより繊維材料を用いてプリプレグを作製する場合に繊維材料に対する樹脂の含浸性およびプリプレグの耐熱性をより高めることができる。平均粒子径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置により得られる値である。なお、粒子31、32として市販品を用いる場合には当該市販品の仕様書等に記載された平均粒子径の測定方法と同じ測定方法で得られた値を粒子31、32の平均粒子径とみなすことができる。

30

【0027】

全ての粒子31におけるポリエーテル系樹脂の質量Aと全ての粒子32におけるスチレン系エラストマーの質量Bとの比率(A:B)は、5:5~9:1、さらには6:4~8:2であることが好ましい。本比率の範囲外である場合、樹脂の含浸性が低下し、十分な耐熱性を得ることが困難である。全ての粒子31におけるポリエーテル系樹脂の質量と全ての粒子32におけるスチレン系エラストマーの質量との比率が5:5~9:1の場合、全ての粒子31におけるポリエーテル系樹脂の質量部Aと全ての粒子32におけるスチレン系エラストマーの質量部Bとの合計に対する全ての粒子32におけるスチレン系エラストマーの質量部Bの比(B/(A+B))は、0.5以上0.9以下である。

40

【0028】

粒子32は微粘着質で且つ微粒子であるため、粒子32を粒子31の表面に吸着した後繊維体2に処理することで粒子32を繊維体2の表面に固定することができる。また、粒子31との相溶性の高さから、プリプレグを製造する場合にワニス含浸後の硬化過程において、シランカップリング剤を含有する被覆部22と熱硬化型樹脂組成物との反応過程で、ガラスクロス21の表面に微細な海島構造を有する組成物が形成されるため、耐熱性に優れたプリプレグを得ることができる。

50

【 0 0 2 9 】

本発明の効果を阻害しない範囲であれば、有機組成物 3 は、上記のポリエーテル系樹脂以外の熱硬化性樹脂、例えば、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等を含む粒子を含んでいてもよい。これらの中ではエポキシ樹脂粒子が好ましい。エポキシ樹脂粒子の分子構造や分子量等は特に限定されず、電子部品の用途に一般に使用されている材料の中から 1 種類以上を任意に選択して使用することができる。

【 0 0 3 0 】

実施形態の繊維材料は、繊維体の表面に設けられ、ポリエーテル系樹脂を含む第 1 の粒子およびスチレン系エラストマーを含む第 2 の粒子を有する有機組成物を具備する。これにより、実施形態の繊維材料を用いてプリプレグを作製する場合に、熱硬化型樹脂組成物の含浸性や熱硬化型樹脂組成物との親和性を高めることができる。

10

【 0 0 3 1 】

実施形態の繊維材料は、以上の各成分の他、無機充填剤、上記以外の有機充填剤、低応力化剤（シリコーンゴム等）、粘度調整剤、カップリング剤等の接着助剤、界面活性剤、着色剤（顔料、染料）、難燃剤、チクソ性付与剤、濡れ向上剤（シリコーンオイル等）、その他の各種添加剤を用いて、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて処理されてもよい。これらの各添加剤はいずれも 1 種を単独で使用してもよく、2 種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 3 2 】

無機充填剤としては、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、破砕シリカ、合成シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、タルク等の酸化物粉末；炭酸カルシウム；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物；窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の窒化物粉末等が挙げられる。また、上記以外の有機充填剤としては、例えば、シリコーン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂、ベンゾグアナミンやメラミンとホルムアルデヒドとの架橋物等からなる微粒子が挙げられる。さらに、シリカとアクリル樹脂との複合材等、有機化合物と無機化合物を複合した充填剤等も使用される。これらの充填剤は、分散性等を高めるため、アルコキシシラン、アシロキシシラン、シラザン、オルガノアミノシラン等のシランカップリング剤等により表面処理が施されていてもよい。また、実施形態の繊維材料は、電気特性、プリプレグを作製する場合の熱硬化型樹脂組成物の含浸性に影響しない程度であれば、帯電防止剤を含んでいてもよい。

20

30

【 0 0 3 3 】

実施形態の繊維材料は、表面処理後、時間が経過しても表面の状態は変化せず、且つ、硬化が進行せず繊維同士が接着しすぎることがないため、量産性、保存安定性に優れる。さらに、プリプレグを作製する際の樹脂ワニスとの親和性に優れるため、当該プリプレグを用いた基板材料は優れた電気特性および耐熱性を有する。

【 0 0 3 4 】

次に、実施形態の繊維材料の製造方法例について説明する。実施形態の繊維材料の製造方法例は、ガラスクロス 2 1 を含む繊維体 2 の表面にポリエーテル系樹脂を含む粒子 3 1 とスチレン系エラストマーを含む粒子 3 2 とを含む有機組成物 3 を形成する工程を具備する。

40

【 0 0 3 5 】

有機組成物 3 を形成する工程は、粒子 3 1 および粒子 3 2 を含む分散液に繊維体 2 を浸漬させる工程と、分散液から繊維体 2 を取り出して繊維体 2 を乾燥させる工程と、を有する。

【 0 0 3 6 】

分散液は、水等の溶媒に粒子 3 1、次に粒子 3 2 を加えて攪拌し、スラリーまたはエマルジョン状に調整することにより形成される。粒子 3 2 は、粒子 3 1 よりも前に溶媒に加えてもよく、粒子 3 1 と同時に溶媒に加えてもよい。このとき、粒子 3 2 は、分散液中で

50

粒子 3 1 に吸着される。

【 0 0 3 7 】

粒子 3 1、3 2 を含有する分散液に他の樹脂粒子、熱硬化性樹脂、無機粒子等を加える場合、例えば振動攪拌機、ビーズミル、3 本ロールミル、ジェットミル、ディスパー等を用いて、混合してもよい。熱硬化性樹脂、無機粒子を混合しない場合に限り、ディスパーまたは振動攪拌機を用いて混合してもよい。ディスパーの場合、1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 r p m の回転数で混合することが好ましい。攪拌の時間経過により、発熱した場合、発熱を抑制するためにチラーを用いてもよい。

【 0 0 3 8 】

繊維体 2 を浸漬させる工程では、繊維体 2 の表面に均一に付着するように例えば 6 0 秒間浸漬処理し、分散液から引き揚げた後、水分を除去することにより、繊維体 2 の表面に設けられた有機組成物 3 を具備する繊維材料 1 を製造することができる。

【 0 0 3 9 】

(第 2 の実施形態)

図 2 は、プリプレグの一部の構造例を示す断面模式図である。図 2 に示すプリプレグ 1 0 は、繊維材料 1 と、繊維材料 1 に含浸された熱硬化型樹脂組成物 4 と、を具備する。

【 0 0 4 0 】

繊維材料 1 は、第 1 の実施形態における繊維材料 1 に相当し、プリプレグ 1 0 の基材として機能する。図 2 に示す繊維材料 1 は、複数の経糸 1 a の束および複数の緯糸 1 b の束により構成される。経糸 1 a および緯糸 1 b は、例えばプリプレグ 1 0 の厚さ方向に垂直な面に沿って互いに交差する。なお、プリプレグ 1 0 は、経糸 1 a と緯糸 1 b に囲まれた空隙を有していてもよい。空隙を設けることにより熱硬化型樹脂組成物 4 を含浸させやすくすることができる。なお、経糸 1 a および緯糸 1 b の断面は楕円状に限定されない。また、複数の経糸 1 a の束における経糸 1 a の数、および複数の緯糸 1 b の束における緯糸 1 b の数は、図 2 に示す数に限定されない。

【 0 0 4 1 】

熱硬化型樹脂組成物 4 は、繊維材料 1 に含浸されている。よって、熱硬化型樹脂組成物 4 は、例えば有機組成物 3 の表面に設けられる。熱硬化型樹脂組成物 4 は、例えばポリフェニレンエーテル樹脂と、スチレン系エラストマーとを含有し、さらに架橋剤、過酸化剤、難燃剤、無機粒子、シランカップリング剤、可塑剤、非結晶性樹脂、分散剤、および消泡剤の少なくとも一つを含有する。ポリフェニレンエーテル樹脂と、スチレン系エラストマーとして粒子 3 1、3 2 に適用可能な材料を用いてもよい。

【 0 0 4 2 】

架橋剤としては、例えば T A I C (日本化成製)、T A I C R O S (エボニック製) 等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

過酸化剤としては、例えばパーブチル (日油製) 等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

難燃剤としては、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等が挙げられる。これらの難燃剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、誘電特性、耐燃性、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が好ましい。

【 0 0 4 5 】

無機粒子としては、例えばシリカ等が挙げられる。シリカとしては、例えば粉碎シリカ、溶融シリカ等が挙げられ、これらは 1 種を単独用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。シリカとしては、市販品を用いることができる。このようなものとしては、メタクリルシラン処理溶融シリカ : S F P - 1 3 0 M H M (電気化学工業株式会社製)、

10

20

30

40

50

FUSELEX E - 2、Adma Fine SO - C5、PLV - 3（いずれも株式会社龍森製）等が挙げられる。

【0046】

シランカップリング剤としては、例えばKBM - 575、KBM - 9659、KBE - 9007、KBM - 5103、KBM - 503、KBM - 1403、KBM - 403、KBM - 1003等が挙げられる。

【0047】

可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、トリメット酸エステル、ポリエステル、リン酸エステル等が挙げられる。

【0048】

非結晶性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエーテルサルホン、ポリエーテル、ポリアリレート等が挙げられる。

【0049】

プリプレグ10は、例えば繊維材料1に、熱硬化型樹脂組成物4用の樹脂組成物を有機溶剤に溶解することにより形成された樹脂ワニスを含浸させ、熱硬化型樹脂組成物4の硬化ステージがBステージ（半硬化状態）で止まるように乾燥させることにより形成される。含浸方法としては、例えば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）等が挙げられる。

【0050】

有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体類、メタノール、エタノール、n - プロパノール、i - ブタノール等のアルコール類、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられる。これらの各添加剤はいずれも1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0051】

第1の実施形態の繊維材料を用いて製造されるプリプレグは、基材に対する樹脂組成物の高い含浸性を有する。よって、プリプレグを用いて例えば金属張積層板や回路基板を製作することにより、電気特性および信頼性を向上させることができる。

【0052】

（第3の実施形態）

図3は、金属張積層板の構造例を示す断面模式図である。図3に示す金属張積層板100は、順に積層された複数のプリプレグ10を有する積層体101と、積層体101の一つの表面101aに設けられた金属箔102aと、積層体101の他の一つの表面101bに設けられた金属箔102bと、を具備する。複数のプリプレグ10のそれぞれは、第2の実施形態におけるプリプレグ10に相当する。なお、複数のプリプレグ10の積層数は、図3に示す数に限定されない。

【0053】

金属箔102a、102bは、例えば配線パターンを形成するための導電層として機能する。金属箔102a、102bとしては、電解銅箔であっても、圧延銅箔であっても良く、銅箔に接着剤層が形成される銅箔でも良い。面の粗度も特に限定されず、したがって、粗化处理された銅箔であっても、粗化处理されていない無粗化銅箔であってもよい。

【0054】

金属張積層板は、例えば、複数のプリプレグ10と金属箔102a、102bとを重ね合わせて加熱加圧成形することにより得ることができる。加熱加圧成形では、例えば、熱プレス機を用いて成形と硬化とを同時に行う。加熱加圧成形は、例えば80～300、0.1～50MPaの加圧下、1分～10時間行われることが好ましく、150～250

10

20

30

40

50

、0.5～6 MPaの加圧下、60分～5時間行われることがより好ましい。なお、成形と硬化とは分けて行ってもよい。実施形態の金属張積層板は、プリント配線基板等の製造に好適に用いられる。

【0055】

(第4の実施形態)

図4は、回路基板の構造例を示す断面模式図である。図4に示す回路基板110は、順に積層された複数のプリプレグ10を有する積層体101と、積層体101を貫通する導体103と、を具備する。なお、複数のプリプレグ10の積層数および導体103の数は、図4に示す数に限定されない。

【0056】

導体103は、積層体101の表面101a上の第1の配線および表面101b上の第2の配線を含む。回路基板110は、例えば配線上に設けられた電子回路をさらに具備していてもよい。このとき、導体103の少なくとも一部は電子回路の端子としての機能を有してもよい。回路基板110は、例えば第3の実施形態の金属張積層板100を用いて形成されてもよい。

【0057】

実施形態の繊維材料を含む銅張積層板で製造された回路基板は、耐熱信頼性に優れ、且つ低誘電率、低誘電正接であるため、高周波、高密度実装用基板として好適に用いることができる。

【実施例1】

【0058】

(実施例1～14、比較例1～5)

表1、2に示す材料を用いて繊維材料、プリプレグ、金属張積層板、および回路基板を作製した。実施例で使用する材料は以下の通りである。なお、表1、2における空欄部は、対応する材料を使用していないことを表している。

【0059】

(ガラスクロス(GC))

Eガラスクロス(日東紡績製 品名WEA116E 厚み100μm)

【0060】

(I)第1の粒子(A)成分

(A1)ポリフェニレンエーテル粒子(SABIC製 品名:SA9000 粒子径1.5μm)

(A2)ポリエーテルサルホン粒子(住友化学製 品名:スミカエクスル 粒子径1.7μm)

(A3)ポリメタクリル酸メチル架橋物(日本触媒製 品名:MA-1002 粒子径2.0μm)

【0061】

(II)第2の粒子(B)成分

(B1)スチレン系エラストマー粒子(吉村油化学製 品名:ユカレジンMP-015-H 粒子径0.5μm)

(B2)スチレン系エラストマー粒子(旭化成製 品名:タフテックM1913 粒子径2.0μm) 構造:マレイン変性SEBS

(B3)熱可塑性ポリウレタンエラストマー粒子(アデカ製 品名:ボンダイダーHUX 粒子径0.5μm)

【0062】

例えば、実施例1の場合、固形分3質量%のスチレン系エラストマー水分散体100gに、ポリエーテル系粒子7質量%を添加し、ディスパーにて回転数2000rpmで1時間攪拌した。攪拌中にスチレン系エラストマー粒子がポリエーテル系粒子に吸着することで、ポリエーテル系樹脂粒子、スチレン系エラストマー粒子分散体を得た。

【0063】

10

20

30

40

50

上記で得られた分散体をシランカップリング処理（信越化学製 品名K B M - 5 7 5）された100質量部のガラスクロス（日東紡績製 W E A 1 1 6 E）に対し3質量部（ポリエーテル系樹脂粒子：2.1質量部、スチレン系エラストマー粒子：0.9質量部）に付着させ、水分を120、1分間、熱風乾燥することにより除去して厚さ125 μ mの繊維材料を作製した。実施例2～14、比較例1～5では各材料の一部の種類および質量割合を変えて実施例1と同様の方法により繊維材料を作製した。

【0064】

ガラスクロスへの水分散体中の固形分の付着量は、水分散体中の固形分濃度により変動する。水分散体中の固形分濃度が3～10質量%である場合、固形分の付着量は、ガラスクロスおよびガラスクロスに付着した水分散体中の固形分の合計100質量部に対して1～6質量部となる。

10

【0065】

プリプレグの作製では、各繊維材料を樹脂ワニス（5.0kgのポリフェニレンエーテル樹脂（三菱ガス化学製、品名O P E - 2 S t）、2.0kgの架橋剤（日本化成製、品名T A I C）、0.6kgの過酸化剤（日本油化学製、品名パーブチルD））を5.0kgのトルエンに混合し溶解することにより形成されたワニス）に浸漬して取り出した後に150で5分間加熱処理を行い半硬化状態のプリプレグを得た。

【0066】

金属張積層板の製造では、5枚の上記プリプレグを順に積層し積層体を形成し、積層体を2枚の銅箔（古河電気工業製 品名F 0 - W S 厚さ18 μ m）で挟み、小型真空プレス機（プレス条件：プレス圧2MPa、プレス温度180、プレス時間150分、北川精機製）にてプレスを行い、厚さ500～530 μ mの両面銅箔の金属張積層板を得た。

20

【0067】

（繊維材料の粒子付着量評価）

得られた繊維材料の表面の粒子の付着量を測定した。繊維材料表面の粒子の付着量測定は、J I S R 3 4 2 0に従い、強熱減量として以下のように測定した。粒子を含む処理剤が付着した繊維材料を110で1時間熱風乾燥し、繊維材料から水分（水系サイズ剤由来の水分）を除去した。水を除去した後の繊維材料の重量W1を測定した後、その繊維材料を電気炉を用いて625の環境下で30分間静置し、繊維材料からさらに処理剤（固形分）を除去した。処理剤（固形分）を除去した後の繊維材料の重量W2を測定した。

30

繊維材料に対する粒子の付着量 = [(水分除去後の繊維材料の重量W1) - (処理剤(固形分)除去後の繊維材料の重量W2)] / (水分除去後の繊維材料の重量W1) × 100

【0068】

（熱硬化型樹脂組成物の含浸性評価）

得られたプリプレグの中心から10cm²のサンプルを切り出し、重量を測定した後、焼成炉にて500、2時間の焼成を行った。焼成後、残存したサンプルを洗浄、乾燥し、焼成後の重量を測定した。焼成前後の樹脂量を用い、以下の式から樹脂分を算出し、含浸性の評価を行った。結果を表1および表2に示す。

40

樹脂分(%) = (焼成前のサンプルの重量W1 - 焼成後のサンプル重量W2) / 焼成前のサンプル重量W1 × 100

【0069】

（金属張積層板の電気特性試験（誘電率、誘電正接））

得られた金属張積層板をカットして50mm×50mmの電気特性試験用サンプルを形成した。このサンプルをインピーダンスアナライザ（アジレントテクノロジー社製）にて測定を行い、誘電率および誘電正接を得た。結果を表1および表2に示す。

【0070】

（耐熱性の評価）

50

5層の上記プリプレグを有する積層体を180 × 2時間で硬化し、その硬化シートを湿熱処理による熱履歴を与え、その後の硬化シートの状態を評価した。具体的には、得られた複合シートについて、プレッシャークッカーを用いて、水蒸気圧力1.05 kg/cm² Gおよび環境温度121 の条件で6時間の湿熱処理を実施した。湿熱処理した後、硬化シートを20 ~ 25 の水に15分間浸した。水に浸漬した後、硬化シートを引き上げ、表面の水滴をふき取り、硬化シートの引張り試験による破壊試験を実施し、湿熱処理前後の強度低下率を求めた。強度低下率が5%未満の場合「○」、10%未満の場合「△」、10%以上30%未満の場合「◇」、30%以上の場合「×」とした。結果を表1および表2に示す。

【0071】

回路基板の作製では、上記金属張積層板に0.2mm間隔のスルーホールを配する配線パターンを形成して10枚の回路基板を作製した。さらに、回路基板に温度120 湿度95%RHの雰囲気中で10Vの電圧をかけ、抵抗値の変化を測定した。試験開始後500時間以内に抵抗が1M 未満になった場合を絶縁不良とし、絶縁不良とならなかったサンプルの枚数を評価した。各サンプルN = 10で処理を行い、不良数が0/10(合格数が10/10)の場合「○」、不良数が1/10(合格数が9/10)の場合「△」、不良数が2~10/10(合格数が0~8/10)の場合「×」とした。結果を表1および表2に示す。

【0072】

表1および表2に示すように実施例1~14の繊維材料は、比較例1~5の繊維材料と比較してプリプレグ用ワニスを含浸性に優れていることがわかる。さらにプリプレグ、金属張積層板、または回路基板において、誘電率、誘電正接が低く、耐熱性、絶縁信頼性に優れていることがわかる。

【0073】

10

20

【 表 1 】

組成	GC	ガラスクロス	実施例											
			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9			
A	第1の粒子	GC(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		A1(質量部)	2.1	1.5	2.7	0.7	4.2	3						
		A2(質量部)												2.1
		B1(質量部)	0.9	1.5	0.3	0.3	1.8	3	0.6					
		B2(質量部)												0.9
B	第2の粒子	付着量(A+B)	3	3	3	1	6	6	6	6	6	6	6	3
		評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9			
		繊維材料	55	55	55	54	56	56	56	56	55	55	55	55
		誘電率	2.9	2.9	2.9	3	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
		誘電正接	0.003	0.003	0.003	0.0031	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
回路基板	絶縁信頼性	吸湿耐熱性	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎
		合格数	10/10	10/10	9/10	9/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10	10/10
			評価	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
組成	GC(ガラスクロス)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	A 第1の粒子	GC(質量部)	0.5	0.4	0.7	4		2.1	2.1		
		A1(質量部)					2.1				
		A3(質量部)									
	B 第2の粒子	0.21	0.4	0.08	4	0.7	0.9				
							0.9				
									3		
	0.71	0.8	0.78	8	6.7	3	3	2.1	3	0	
繊維材料	評価項目	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
	樹脂含浸性	53	53	53	55	55	55	55	55	55	
	誘電率	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	誘電正接	0.0031	0.0031	0.0031	0.0031	0.0031	0.0031	0.0031	0.0031	0.0031	
プリブレグ	吸湿耐熱性	△	△	△	△	△	x	x	△	△	
	絶縁信頼性	9/10	9/10	9/10	10/10	10/10	5/10	9/10	0/10	1/10	
回路基板	合格数	○	○	○	◎	◎	x	○	x	x	
	評価										

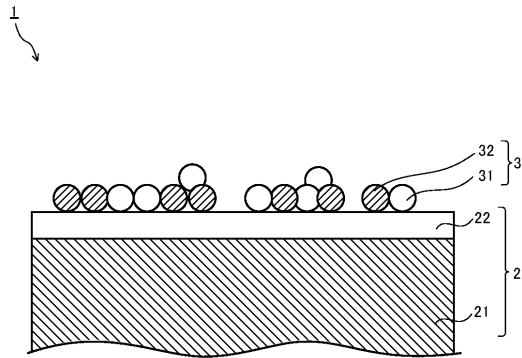
なお、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施し得るものであり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると共に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【符号の説明】

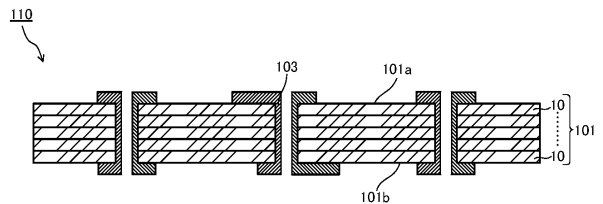
【0076】

1 ... 繊維材料、1 a ... 経糸、1 b ... 緯糸、2 ... 繊維体、3 ... 有機組成物、4 ... 熱硬化型樹脂組成物、10 ... プリプレグ、21 ... ガラスクロス、22 ... 被覆部、31 ... 粒子、32 ... 粒子、100 ... 金属張積層板、101 ... 積層体、101 a ... 表面、101 b ... 表面、102 a ... 金属箔、102 b ... 金属箔、103 ... 導体、110 ... 回路基板。

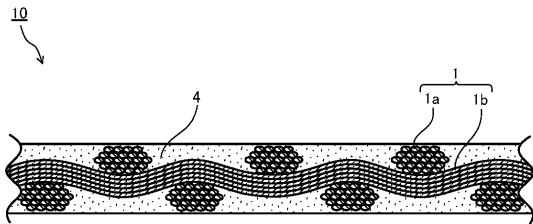
【図1】



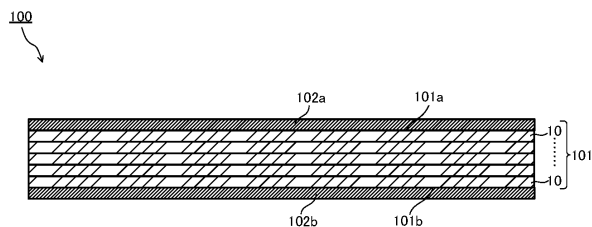
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 3 2 B	15/08	(2006.01)	C 0 8 L	53/02	
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	B 3 2 B	15/08	1 0 5 Z
			H 0 5 K	1/03	6 1 0 T

(56)参考文献 特開2011-001411(JP,A)
 特開平10-265592(JP,A)
 国際公開第2013/105650(WO,A1)
 国際公開第2010/147083(WO,A1)
 特開2014-162849(JP,A)
 特開2014-162822(JP,A)
 特開2017-197597(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 2 9 B	1 1 / 1 6 ; 1 5 / 0 8 - 1 5 / 1 4
C 0 8 J	5 / 0 4 - 5 / 1 0 ; 5 / 2 4
B 3 2 B	1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
H 0 5 K	1 / 0 3
C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4