

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6998448号  
(P6998448)

(45) 発行日 令和4年1月18日(2022.1.18)

(24) 登録日 令和3年12月22日(2021.12.22)

(51) Int. Cl.	F I				
C 0 8 J	5/24	(2006.01)	C 0 8 J	5/24	C E Z
C 0 8 J	5/08	(2006.01)	C 0 8 J	5/08	
D 0 6 M	13/513	(2006.01)	D 0 6 M	13/513	
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 1 0 H
			H 0 5 K	1/03	6 1 0 T

請求項の数 7

(21) 出願番号	特願2020-502821(P2020-502821)	(73) 特許権者	000006633
(86)(22) 出願日	平成30年12月18日(2018.12.18)		京セラ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/046589		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(87) 国際公開番号	W02019/167391	(74) 代理人	110001092
(87) 国際公開日	令和1年9月6日(2019.9.6)		特許業務法人サクラ国際特許事務所
審査請求日	令和2年11月2日(2020.11.2)	(72) 発明者	内田 一路
(31) 優先権主張番号	特願2018-32996(P2018-32996)		日本国京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(32) 優先日	平成30年2月27日(2018.2.27)		京セラ株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	千葉 直紀
		(56) 参考文献	
			特開2011-091066(JP,A)
			特開2017-082200(JP,A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグおよび回路基板用積層板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材であるガラスクロスと、前記ガラスクロスに含浸した熱硬化性樹脂組成物の半硬化物と、から構成されるプリプレグであって、  
前記ガラスクロスは、アクリル系シランカップリング剤およびイソシアネート系シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1種のシランカップリング剤で処理された処理表面を有し、  
前記熱硬化性樹脂組成物は、主鎖の末端ヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを含有する、ことを特徴とするプリプレグ。

【請求項2】

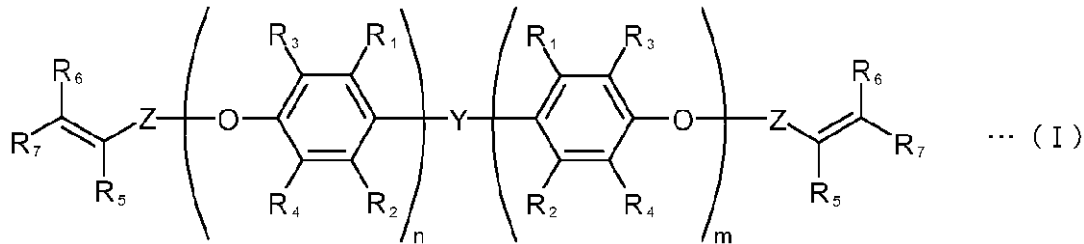
前記熱硬化性樹脂組成物が、(A)主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテルと、(B)トリアリルイソシアヌレートおよびトリアリルシアヌレートの少なくとも1種からなるシアヌレート化合物と、(C)有機過酸化物と、を含有することを特徴する請求項1に記載のプリプレグ。

【請求項3】

前記(A)ポリフェニレンエーテルが、下記一般式(1)で表わされるポリフェニレンエーテル

【化1】

【化1】



(ただし、一般式 (I) 中、R1～R7は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数が1～8個の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数が2～8個の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数が2～8個の直鎖または分岐鎖アルキニル基、または炭素数が6～10個のアリール基であり、Yは、酸素原子、メチレン基またはジメチルメチレン基を示し、Zは、カルボニル基、チオカルボニル基、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基を示し、nは1～100の整数、mは1～100の整数、n+mが2～200の整数である。)を20重量%以上含むことを特徴とする請求項1または2に記載のプリプレグ。

10

【請求項4】

前記 (C) 有機過酸化物が、ベンゼン環を含まない有機過酸化物であり、かつ、前記 (A) ポリフェニレンエーテル、前記 (B) シアヌレート化合物及び前記 (C) 有機過酸化物の配合量の合計を100質量%としたとき、0.1～7質量%含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のプリプレグ。

20

【請求項5】

前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに (D) ブタジエーン-スチレン共重合体を含むことを特徴とする請求項2～4のいずれか1項に記載のプリプレグ。

【請求項6】

前記ガラスクロスは、厚さが10～200 $\mu$ m、通気度が20～200 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ 、かつ、前記シランカップリング剤の処理量が、前記ガラスクロスを100質量%としたとき、0.01～1.50質量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のプリプレグ。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載のプリプレグと、導体層と、を積層してなることを特徴とする回路基板用積層板。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリプレグおよび回路基板用積層板に係り、特に、低誘電率および低誘電正接を有する回路基板を作成することができるプリプレグおよびそれを用いた回路基板用積層板に関する。

【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等が進み、これに伴って各種電子部品の小型化、軽量化、薄型化等が急速に進んでいる。このため、材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性等が要求されている。

40

【0003】

従来、プリント配線板用には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が用いられている。これらの樹脂は、各種の性能をバランスよく有しているものの、高周波領域での誘電特性が不十分である。

【0004】

この問題を解決する新しい材料として、ポリフェニレンエーテルが注目を浴び、銅張積層板への応用が試みられている(例えば、特許文献1参照)。また近年、回路のファイン

50

ピッチ化に対応してガラスクロス表面にシランカップリング剤吸着層を形成したのも知られている（例えば、特許文献2、3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2005-8829号公報

【文献】特許第4325337号公報

【文献】特開平7-142830号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

近年、さらなる高周波領域での誘電率および誘電正接の低下が要求されている。このため、ポリフェニレンエーテルについても、このような高周波領域での誘電率および誘電正接のさらなる低下が要求されている。しかしながらポリフェニレンエーテルは接着に寄与する極性の高い官能基が少ないため、ガラスクロスと樹脂硬化層との接着特性が低下する傾向があり、より接着力の高い低誘電基板の要求が高まっている。

【0007】

本発明は、低誘電率および低誘電正接を有し、ガラスクロスとの接着性が改善されたプリプレグの提供を目的としている。また、本発明は、このようなプリプレグを用いた、回路基板用積層板の提供を目的としている。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のプリプレグは、基材であるガラスクロスと、前記ガラスクロスに含浸した熱硬化性樹脂組成物の半硬化物と、から構成されるプリプレグであって、前記ガラスクロスは、アクリル系シランカップリング剤およびイソシアネート系シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1種のシランカップリング剤で処理された処理表面を有し、前記熱硬化性樹脂組成物は、主鎖の末端ヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを含有する、ことを特徴とする。

【0009】

本発明の回路基板用積層板は、本発明のプリプレグと、導体層と、を積層してなることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明のプリプレグおよび回路基板用積層板によれば、低誘電率および低誘電正接を有し、ガラスクロスと樹脂硬化物の接着性に優れた材料が得られ、これらを用いることで、高周波用配線基板を容易に製造できる。

【発明の実施するための形態】

【0011】

以下、本発明のプリプレグおよび回路基板用積層板について、一実施形態を参照しながら説明する。

40

【プリプレグ】

本実施形態のプリプレグは、基材であるガラスクロスと、ガラスクロスに含浸した熱硬化性樹脂組成物の半硬化物と、から構成され、ここで用いるガラスクロスは、メタクリル系シランカップリング剤、アクリル系シランカップリング剤、イソシアネート系シランカップリング剤のいずれかで処理された処理表面を有し、熱硬化性樹脂組成物は、主鎖の末端ヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを含有する、ものである。

【0012】

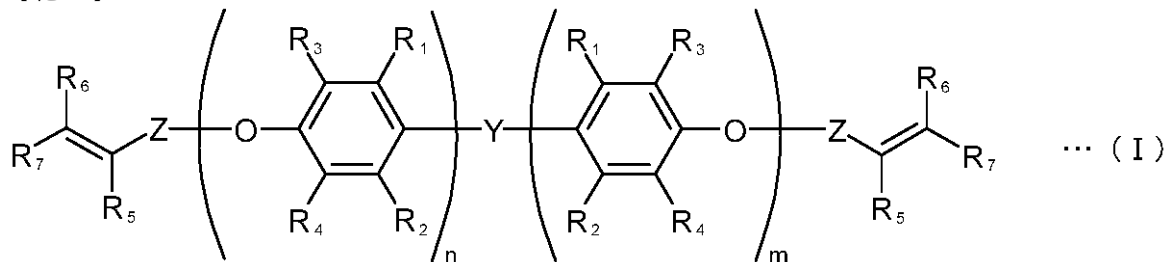
本実施形態で用いる熱硬化性樹脂組成物は、主鎖の末端ヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテルを含有するものであり、市販の低誘電率

50

の樹脂組成物も使用できる。このような熱硬化性樹脂組成物としては、例えば、(A) 主鎖の末端に存在するヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性された変性ポリフェニレンエーテルと、(B) 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少なくとも1種からなるシアヌレート化合物と、(C) 有機過酸化物と、を含有する樹脂組成物が好ましく用いられる。以下、(A) ~ (C) の各成分について、詳細に説明する。

【0013】

(A) 主鎖の末端ヒドロキシル基がエチレン性不飽和化合物で変性されたポリフェニレンエーテルとしては、例えば、下記一般式 (I) で表されるポリフェニレンエーテル【化1】



(ただし、一般式 (I) 中、 $R_1 \sim R_7$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数が1~8個の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数が2~8個の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数が2~8個の直鎖または分岐鎖アルキニル基、または炭素数が6~10個のアリール基であり、 $Y$  は、酸素原子、メチレン基またはジメチルメチレン基を示し、 $Z$  は、カルボニル基、チオカルボニル基、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基またはテトラメチレン基を示し、 $n$  は1~100の整数、 $m$  は1~100の整数、 $n+m$  が2~200の整数である。)

【0014】

$R_1 \sim R_7$  は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基であることが好ましい。

なお、上記一般式 (I) 中における  $R_1 \sim R_7$  の炭素原子を含有する有機基、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基はさらに置換基を有していてもよく、この置換基としては、例えば、カルボキシル基、アルデヒド基、ヒドロキシル基、アミノ基等が挙げられる。

【0015】

(A) 変性ポリフェニレンエーテルの含有量は、(A) 変性ポリフェニレンエーテル、(B) シアヌレート化合物、および (C) 有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、29.9~90質量%であることが好ましい。この含有範囲とすることで、誘電率および誘電正接をさらに低下させることができる。また、(A) 変性ポリフェニレンエーテルの含有量は、40~75質量%であることがより好ましい。

【0016】

本実施形態で用いられる (B) シアヌレート化合物は、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から選ばれる1種を含んでなるものであり、(A) 変性ポリフェニレンエーテルと架橋する架橋剤として作用するものである。(B) シアヌレート化合物は、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をそれぞれ単独で用いてもよいし、これらを併用してもよい。シアヌレート化合物を用いることにより、優れた誘電特性および耐熱性を有する硬化物を得ることができる。なかでも、トリアリルイソシアヌレートを用いることが好ましい。

【0017】

この (B) シアヌレート化合物としては、市販品を用いることができる。例えば、トリアリルイソシアヌレートの市販品としては、TAICROS (エポニックデグサ社製、商品名; ジアリルイソシアヌレート含有量: 100~400 ppm) 等が挙げられる。また、耐熱性の低下を抑制する観点から、トリアリルイソシアヌレートに含まれる不純物と

10

20

30

40

50

してのジアリルイソシアヌレートは500ppm以下であることが好ましい。これは、トリアリルシアヌレートでも同様である。

【0018】

(B) シアヌレート化合物の含有量は、(A) 変性ポリフェニレンエーテル、(B) シアヌレート化合物、および(C) 有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、9.9~70質量%であることが好ましい。この含有範囲とすることで、高い耐熱性の硬化物を得ることができる。また、(B) シアヌレート化合物の含有量は、20~50質量%であることがより好ましい。

【0019】

本実施形態で用いられる(C) 有機過酸化物は、ラジカル開始剤として作用する化合物である。この(C) 有機過酸化物は、(A) 変性ポリフェニレンエーテルと(B) シアヌレート化合物とを、ラジカル反応により重合させてこれらの重合体(架橋物)を得るために、穏和な条件でラジカルを発生させ、重合反応を進める化合物である。

10

【0020】

この(C) 有機過酸化物は、公知のラジカル開始剤として機能する有機過酸化物であればよく、特に限定されるものではない。このような有機過酸化物としては、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、*t*-ブチルクミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。

20

【0021】

この(C) 有機過酸化物としては、市販品を使用することができる。このようなものとしては、例えば「パーブチルD」、「パーヘキサ25B」、「パーヘキシン25B」、「パーブチルC」、「パーブチルP」、「パーブチルZ」(いずれも日油株式会社製)等が挙げられる。

【0022】

なお、(C) 有機過酸化物は、ベンゼン環を有しない構造が好ましい。ベンゼン環を有しないことで、誘電正接をより効率よく低下させることができる。

【0023】

(C) 有機過酸化物の含有量は、(A) 変性ポリフェニレンエーテル、(B) シアヌレート化合物、および(C) 有機過酸化物の合計量を100質量%としたとき、0.1~7質量%であることが好ましい。この含有範囲とすることで、高い耐熱性の硬化物を得ることができる。また、(C) 有機過酸化物の含有量は、0.5~5質量%であることがより好ましい。

30

【0024】

本実施形態の樹脂組成物としては、上記(A)~(C)の各成分が配合されていることが好ましいが、次に説明する(D) ブタジエン・スチレン共重合体を含有させることがさらに好ましい。

【0025】

本実施形態で用いられる(D) ブタジエン・スチレン共重合体は、ブタジエンとスチレンを重合して得られる共重合体であり、(A) 変性ポリフェニレンエーテルおよび(B) シアヌレート化合物と反応して重合体(架橋物)を形成する成分である。具体的には、(D) ブタジエン・スチレン共重合体中に存在する二重結合と、(A) 変性ポリフェニレンエーテルおよび(B) シアヌレート化合物中に存在する二重結合と、が反応して重合する。

40

【0026】

この(D) ブタジエン・スチレン共重合体は、ブタジエンとスチレンとを50/50~90/10の質量比(ブタジエン/スチレン)で重合させたものが好ましい。質量比が50/50~90/10である場合、銅箔との密着性を高めることができる。なお、この質量比は、誘電正接等の観点から、50/50~80/20がより好ましく、50/50~

50

70/30がさらに好ましい。

【0027】

この(D)ブタジエン・スチレン共重合体の質量平均分子量や数平均分子量は特に限定されず、重合度の比較的低い(分子量の小さい)オリゴマーを用いることもできる。なお、この(D)ブタジエン・スチレン共重合体としては、通常、1,000~100,000程度の質量平均分子量を有するものを用いることができる。

【0028】

(D)ブタジエン・スチレン共重合体の含有量は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量%としたとき、0.5~20質量%が好ましい。この含有範囲とすることで、誘電率、誘電正接を低下させるとともに、金属箔との密着性を高めることができる。(D)ブタジエン・スチレン共重合体の含有量は、3~15質量%であることがより好ましい。

10

【0029】

本実施形態に用いられる樹脂組成物は、必要に応じて、かつ、本発明の趣旨に反しない限度において、さらに溶剤を含んでもよい。ここで、溶剤は(A)~(D)の各成分を溶解または分散させるための溶剤として用いられ、例えば、トルエン等が挙げられる。

【0030】

この溶剤は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量部としたとき、70~140質量部であることが好ましく、80~130質量部であることがより好ましい。

20

【0031】

本実施形態に用いられる樹脂組成物は、さらに、必要に応じて、かつ本発明の趣旨に反しない限度において、充填材、難燃剤、応力緩和剤等を含むこともできる。

【0032】

充填材としては、例えば、粉砕シリカ、溶融シリカ等のシリカ、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。充填材としては、市販品を用いることができ、例えば、シリカとしては、メタクリルシラン処理溶融シリカ：SF P-130MHM(電気化学工業株式会社製、商品名)、FUSELEX E-2、Adma Fine SO-C5、PLV-3(いずれも株式会社龍森製、商品名)等が挙げられる。

30

【0033】

充填材の平均粒径は、10 $\mu$ m以下であることが好ましい。10 $\mu$ m以下の場合、金属箔との密着性をより高めることができる。

【0034】

充填材を配合する場合、その含有割合は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量部としたとき、5~40質量部であることが好ましい。この含有範囲とすることで、樹脂組成物の溶融流動性が良好になるとともに、金属箔との密着性が高くなり、スルーホール導体の接続信頼性も高くなる。充填材は、10質量部以上がより好ましく、15質量部以上がさらに好ましく、20質量部以上が特に好ましい。また、充填材は、35質量部以下がより好ましい。

40

【0035】

難燃剤としては、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、メラミンシアヌ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

50

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。

【0036】

難燃剤を配合する場合、その含有割合は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量部としたとき、15～45質量部であることが好ましい。この含有範囲とすることで、硬化物の誘電特性、密着性、耐湿性にほとんど影響を与えることなく、耐燃性、耐熱性をより向上させることができる。

【0037】

応力緩和剤としては、コアシェル構造を有しないシリコーン樹脂粒子等が挙げられる。このようなシリコーン樹脂粒子としては、例えば、X-52-875、X-52-854(信越化学工業株式会社製、商品名)、MSP-1500(日興リカ株式会社製、商品名)、MSP-3000(日興リカ株式会社製、商品名)等が挙げられる。これらの応力緩和剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0038】

応力緩和剤の平均粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $10\mu\text{m}$ 以下である場合、金属箔との密着性をより高めることができる。なお、本明細書における平均粒径は、レーザ回折・散乱法を用いて体積基準の粒度分布を測定し、得られた粒度分布曲線から求められる50%積算値(50%粒子径)である。

【0039】

応力緩和剤を配合する場合、その含有割合は、(A)変性ポリフェニレンエーテル、(B)シアヌレート化合物、(C)有機過酸化物、および(D)ブタジエン・スチレン共重合体の合計量を100質量部としたとき、1～10質量部であることが好ましい。この含有範囲とすることで、硬化物の銅箔との密着性および耐吸湿性をより高めることができ、スルーホール導体の接続信頼性もより高めることができる。

20

【0040】

本実施形態で用いられる樹脂組成物は、さらに、添加剤等を含むことができる。この添加剤としては、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等が挙げられる。添加剤の具体的なものは、例えば、R-42(堺化学株式会社製)、IRGANOX1010(BASF社製)等が挙げられる。充填剤や添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0041】

また、本実施形態で用いられる樹脂組成物は、さらに他の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の少なくとも1種を含むことができる。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)等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

本実施形態で用いられる樹脂組成物は、例えば、必須成分である(A)～(C)の各成分、必要に応じて添加される(D)成分やその他の成分を混合して得られる。混合方法としては、全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、押出機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が挙げられる。

40

【0043】

[ガラスクロス]

本実施形態で用いるガラスクロスは、その表面をメタクリル系シランカップリング剤、アクリル系シランカップリング剤およびイソシアヌレート系シランカップリング剤から選ばれる少なくとも1種のシランカップリング剤で処理されたガラスクロス基材である。

【0044】

ここで用いるガラスクロスの材質は、公知のものであれば特に制限されずに使用でき、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、その織り方

50

も特に制限を受けず、例えば、平織、綾織、目抜平織など公知のものを任意に選択できる。なかでも、表面平滑性が得られやすい点で平織のガラスクロスが好ましい。

【0045】

また、ガラスクロスの厚さや積層体全体の厚さに対するガラスクロスの厚さの割合も、特に制限を受けず、公知のガラスクロスと同様とできる。ガラスクロスの厚さは、例えば、10～200 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0046】

また、ガラスクロスは、20～220 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ の範囲の通気度を備えることが好ましい。本実施形態のガラスクロスにおいて、通気度が220 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 以下であるときには、該ガラスクロスをプリプレグとしたときにピンホールの発生を抑制できる。また、本実施形態のガラスクロスにおいて、通常の技術によれば、通気度は20 $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{秒}$ 以上となる。

10

【0047】

本実施形態のガラスクロスは、上記ように特定のカップリング剤を用いて表面処理されたものであるが、カップリング剤を用いたガラスクロスの表面処理は、公知の方法で行うことができ、特に制限されない。例えば、上記したカップリング剤を溶解した有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤としてガラスクロスに塗布するサイジング処理などの方法を例示することができる。

ここで、シランカップリング剤の処理量は、ガラスクロスを100質量%としたとき、それに対して0.01～1.50質量%の範囲が好ましい。このような範囲とすることで、

20

良好な層間剥離強度、吸湿耐熱性、耐リフロー性、絶縁信頼性を確保できる。ここで、シランカップリング剤の処理量の評価方法は、表面処理後のガラスクロスを空気雰囲気下630 $^{\circ}\text{C}$ で30分焼却し、焼却前後の質量の差を焼却前の質量で割って100を掛けた値から算出した。

【0048】

なお、ここでガラスクロスの厚さは、JIS R 3420に準拠し、マイクロメータにより測定され、ガラスクロスの質量は、JIS R 3420に準拠した秤により測定され、ガラスクロスの通気度は、JIS R 3420に準拠し、フラジール形通気性試験機により測定されて得られるものである。

【0049】

30

ガラスクロスの表面処理に用いられるシランカップリング剤としては、エポキシ系やアミノ系の市販のシランカップリング剤がエポキシ系基材に効果が有り、長年使用されてきているが、近年の高周波化への対応には、層間剥離強度および耐熱性等の要求特性を満足することができない場合が増えてきている。

【0050】

本実施形態では、ポリフェニレンエーテルを主成分とする樹脂組成物を用いた際における特性向上を可能とする構成を鋭意検討した結果、表面処理剤として、メタクリル系シランカップリング剤、アクリル系シランカップリング剤およびイソシアヌレート系シランカップリング剤の少なくともいずれか1種を含むシランカップリング剤を用いることで、層間剥離強度および耐熱性を向上させ、優れたプリプレグが得られることを見出した。シランカップリング剤としては、このうちアクリル系シランカップリング剤またはイソシアヌレート系シランカップリング剤が吸湿耐熱性向上の点からより好ましい。

40

【0051】

メタクリル系シランカップリング剤としては、例えば、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン（製品名：KBM-502、信越化学工業社製）、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（製品名：KBM-503、信越化学工業社製）、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン（製品名：KBE-502、信越化学工業社製）、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン（製品名：KBE-503、信越化学工業社製）等が挙げられる。

【0052】

50



アクリル系シランカップリング剤としては、例えば、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン（製品名：KBM-5102、信越化学工業社製）、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（製品名：KBM-5103、信越化学工業社製）等が挙げられる。

【0053】

イソシアネート系シランカップリング剤としては、例えば、トリスー（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート（製品名：KBM-9659、信越化学工業社製）、3-トリリスシアネートプロピルトリエトキシシラン（製品名：A-1310、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（製品名：Y-5187、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）等が

10

【0054】

実施形態のプリプレグは、上記した所定のシランカップリング剤で処理された表面を有するガラスクロスに、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、該樹脂組成物を半硬化状態にして得られる。

【0055】

本実施形態に係るプリプレグを製造する方法は、特に限定されずに公知の方法を用いることができ、例えば、本実施形態に係る樹脂組成物を、必要に応じて溶媒（例えば、芳香族系溶媒、アセ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。また、樹脂組成物を溶融して、基材中に含浸させてもよい。

20

【0056】

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、バ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。

【0057】

〔回路基板用積層板〕

本実施形態の回路基板用積層板は、本実施形態のプリプレグの表面に金属箔を貼り合わせて得られる金属箔張積層板である。この金属箔張積層板は、上記プリプレグに銅箔等の金属箔を重ね合わせ、加熱加圧成形して製造することができる。金属張積層板は、例えば、所望の厚さに応じて本実施形態のプリプレグと金属箔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、より厚い多層板を得ることができる。

30

【0058】

本実施形態の回路基板用積層板は、複数の絶縁層と、これらの絶縁層間に配置された導体層とを有し、絶縁層が上記プリプレグで形成されている。すなわち、本実施形態のプリプレグを用いた以外は、公知の回路基板用積層板と同一である。

本実施形態の回路基板は、前記プリプレグに銅箔を重ね合わせ、加熱加圧成形して製造することができる。銅張積層板は、例えば、所望の厚さに応じて本実施形態のプリプレグと銅箔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、より厚い多層板を得ることができる。

40

【0059】

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、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℃、0.5～6MPa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。例えば、半硬化状態の積層板を成形した後、熱処理機により処理して完全に硬化させてもよい。

【0060】

50

本実施形態の回路基板は、複数の絶縁層と、これらの絶縁層間に配置された導体層とを有し、絶縁層が上記プリプレグで形成されている。すなわち、本実施形態のプリプレグを用いた以外は、公知の回路基板と同一の構成である。

#### 【0061】

このような回路基板は、例えば、以下のようにして製造することができる。まず、上記金属張積層板に回路およびスルーホール導体を形成して内層板を製造する。その後、この内層板の表面にプリプレグおよび導電性金属箔をこの順に積層して加熱加圧成形する。これにより、複数の絶縁層の間に導体層が配置された回路基板を得ることができる。さらに、この回路基板の表面に設けられた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。

10

#### 【実施例】

#### 【0062】

以下、実施例を参照して本発明の実施形態を具体的に説明する。なお、本発明の実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0063】

以下に、実施例および比較例の樹脂組成物の調製に使用した成分を示す。

#### <樹脂組成物>

#### 〔(A) ポリフェニレンエーテル〕

(A1) : メタクリル変性ポリフェニレンエーテル SA9000 (サビックス社製、商品名、数平均分子量Mn : 2,000~3,000、一般式(I)においてR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>がメチル基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>が水素原子、YがビスフェノールA残基、Zがカルボニル基で表され、mが1~80、nが1~80であるもの)

20

(A2) : メタクリル変性ポリフェニレンエーテル SA6000 (サビックス社製、商品名、数平均分子量Mn : 3,000~5,000、一般式(I)においてR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>がメチル基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>が水素原子、YがビスフェノールA残基、Zがカルボニル基で表され、mが1~90、nが1~90であるもの)

(A3) : ポリフェニレンエーテル SA90 (サビックス社製、商品名、数平均分子量Mn : 2,000~3,000)

#### 【0064】

#### 〔(B) シアヌレート化合物〕

30

(B1) : トリアリルイソシアヌレート TAICROS (エポニック株式会社製、商品名、ジアリルイソシアヌレート量300ppm)

#### 〔(C) 有機過酸化物〕

(C1) :  $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジ-*t*-ブチルパーオキシ) ジオソプロピルベンゼン パーブチルP (日油株式会社製、商品名)

#### 〔(D) ブタジエンスチレン共重合体〕

(D1) : ブタジエンスチレン共重合体 RICON184 (CRAY VALLEY製、商品名、質量比(ブタジエン/スチレン) = 72/28)

#### 〔その他〕

(シリカ) : SFP-130MC (電気化学工業株式会社製、商品名、平均粒径0.5 $\mu$ m)

40

#### 【0065】

(実施例1~7、比較例1~4)

表1および表2に示す割合となるように、(A) ポリフェニレンエーテル、(B) シアヌレート化合物、(C) 有機過酸化物、(D) ブタジエンスチレン共重合体、およびシリカを混合し、これらを室温(25℃)で攪拌して熱硬化性樹脂組成物を得た。

#### 【0066】

次に、下記のシランカップリング剤をそれぞれ水に溶解させて濃度2.0g/Lの水溶液を得た。この水溶液を100 $\mu$ mの平織のガラスクロス(日東紡製2116タイプ)にディッピング方式で均一になるように塗工した。ここで使用したシランカップリング材

50

を、以下に示す。なお、ここで得られたガラスクロスのリランカップリング剤の処理量は、表面処理済みのガラスクロスに空気雰囲気下630℃で30分焼却し、焼却前後の質量の差を焼却前の質量で割って100を掛けた値から算出し、表1～2に示した。

【0067】

[シランカップリング剤]

(メタクリル系1)：3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(製品名：KBM-502、信越化学工業社製)

(メタクリル系2)：3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(製品名：KBM-503、信越化学工業社製)

(メタクリル系3)：3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン(製品名：KBE-502、信越化学工業社製)

(メタクリル系4)：3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン(製品名：KBE-503、信越化学工業社製)

(アクリル系)：3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(製品名：KBM-5103、信越化学工業社製)

(イソシアヌレート系)：トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート(製品名：KBM-9659、信越化学工業社製)

(エポキシ系)：2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン(製品名：KBM-303、信越化学工業社製)

(アミン系)：N-フェニル-3-アミノプロピル)イソシアヌレート(製品名：KBM-573、信越化学工業社製)

(ビニル系)：ビニルトリメトキシシラン(製品名：KBM-1003、信越化学工業社製)

【0068】

次に、上記得られた熱硬化性樹脂組成物をトルエンに溶解させて樹脂ワニスを得た。この樹脂ワニスに100μmの厚みを有するガラス織布を浸漬して、ガラス織布に樹脂ワニスを含浸させた。その後、この樹脂ワニスを含浸されたガラス織布を130℃で7分間乾燥させ、135μmの厚みを有するプリプレグを得た。なお、プリプレグにおける基材の割合は60質量%である。

【0069】

このプリプレグを6枚重ね合わせて積層体を製造した。さらに、この積層体の両面に18μmの厚みを有する銅箔を積層した。その後、4MPaの加圧下、195℃、75分間の加熱を行って、プリプレグ中の樹脂を硬化させ、0.8mmの厚みを有する銅張積層板を得た。

【0070】

[試験例]

次に、実施例1～7および比較例1～4の銅張積層板およびこれを用いた配線板について以下の特性について評価を行った。その結果を表1、2に併せて示す。

【0071】

(層間剥離強度)

銅張積層板について、カッターで最外層の硬化したプリプレグを剥がし、その後90度剥離試験を行うことにより層間剥離強度(kN/m)を測定した。90度剥離試験は、硬化したプリプレグの一端を約10mm銅張積層板から剥がした試料を、支持金具に取り付け、上記で剥がしたプリプレグの先端をつかみ、試料の表面に垂直な方向に50mm/minの速さで25mm以上剥がして行った。

【0072】

(吸湿はんだ耐熱性)

銅箔をエッチングした積層板をPCT(121℃、2atm)で8時間処理した後に、300℃、または320℃のハンダ中に銅張積層板を3分間浸漬し、デラミネーションを観察することにより耐熱性を評価した。評価は、4枚の積層板について観察を行い、320

10

20

30

40

50

℃で4枚とも膨れが発生しなかったものを「良」、300℃で4枚とも膨れが発生しなかったものを「可」、300℃で1枚でも膨れが生じたものを「不可」とした。

【0073】

(誘電率・誘電正接)

銅箔をエッチングした積層板を110℃で2時間乾燥後、円盤型空洞共振機を用い10GHzで測定を行った。

【0074】

(耐リフロー性)

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路(配線層)およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板と各例で得られたプリプレグを重ね合わせて、190℃、4MPaで加熱加圧して3.0mm配線板を得た。耐リフロー性を、前処理:85℃/85%/168h、リフロー条件:Pbフリーリフロー(260℃)で試験し、デラミネーションの発生を走査型電子顕微鏡で確認した。

10

リフロー20回後にデラミネーションの発生がない場合を「良」、リフロー10回後にデラミネーションの発生がない場合を「可」、一部のデラミネーションの発生があった場合を「不可」とした。結果を表に示す。

【0075】

(絶縁信頼性)

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路(配線層)およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグを重ね合わせて、190℃、4MPaで加熱加圧して3.0mm配線板を得た。スルーホール間の絶縁性を、前処理:Pbフリーリフロー10サイクル、条件:65℃/85%/50VDCで試験し、絶縁抵抗が $10^8 \Omega$ 以上を維持されていた時間(h)を測定した。

20

【0076】

(伝送損失)

得られた銅張積層板にスルーホールを形成した後、回路(配線層)およびスルーホール導体を形成して内層板を得た。この内層板とプリプレグを重ね合わせて、190℃、4MPaで加熱加圧して3.0mm配線板を得た。その後ベクトルネットワークアナライザを用い10GHzの伝送損失(dB/m)を測定した。

【0077】

30

40

50

【表 1】

			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
(樹脂組成物)	(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
		(シリカ)	30	30	30	30	30	30	30
ガラスクロス			平織のEガラスクロス						
表面処理剤			メタクリル系1	メタクリル系2	メタクリル系3	メタクリル系4	アクリル系	イソシアネート系	イソシアネート系
表面処理剤の処理量 (%)			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
特性	層間剥離強度 (kN/m)		0.51	0.52	0.53	0.54	0.67	0.79	0.71
	吸湿耐熱性		可	可	可	可	良	良	良
	耐リフロー性		良	良	良	良	良	良	良
	絶縁信頼性(h)		500以上	500以上	500以上	500以上	500以上	500以上	500以上
	誘電率		3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.7
	誘電正接		0.0035	0.0034	0.0033	0.0032	0.0028	0.0025	0.0026
	伝送損失 (dB/m)		-17.5	-17.4	-17.3	-17.2	-16.9	-16.6	-16.7

【0078】

【表 2】

			比較例			
			1	2	3	4
(樹脂組成物)	(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
		(シリカ)	30	30	30	30
ガラスクロス			平織のEガラスクロス			
表面処理剤			エポキシ系	アミン系	ビニル系	メタクリル系3
表面処理剤の処理量 (%)			0.7	0.7	0.7	0.7
特性	層間剥離強度 (kN/m)		0.23	0.18	0.43	0.50
	吸湿耐熱性		不可	可	不可	可
	耐リフロー性		不可	可	不可	可
	絶縁信頼性(h)		100	50	200	500以上
	誘電率		3.7	3.6	3.6	3.6
	誘電正接		0.0048	0.0053	0.0039	0.0089
	伝送損失 (dB/m)		-18.9	-19.2	-18.0	-20.1

【0079】

表 1、表 2 から明らかなように、特定のポリフェニレンエーテル、シアヌレート化合物、および有機過酸化物を含有し、さらにガラスクロス表面はメタクリルシラン、アクリル

10

20

30

40

50

ルシラン、イソシアヌレートシランのいずれかで表面処理されたプリプレグを使用する場合、積層板の誘電率、誘電正接を低くし、かつ層間剥離強度、吸湿耐熱性を高くすることができる。さらに回路基板の耐リフロー性、絶縁信頼性、伝送損失を向上することができる。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B29B11/16 ; 15/08-15/14

C08J5/04-5/10 ; 5/24

H05K1/03