

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/168718 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 63/00 (2006.01) **C08K 3/22** (2006.01)
B32B 15/088 (2006.01) **C08L 67/00** (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01) **C08L 77/00** (2006.01)
B32B 15/092 (2006.01) **H05K 1/03** (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) **H05K 1/16** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/009327

(22) 国際出願日: 2018年3月9日(09.03.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
PCT/JP2017/010221 2017年3月14日(14.03.2017) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 米田 祥浩(YONEDA Yoshihiro);
〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 松島 敏文(MATSUSHIMA Toshifumi); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 細井 俊宏(HOSOI Toshihiro); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 福田 堅志郎(FUKUDA Kenshiro); 〒3620017 埼玉県上尾市二ツ宮656-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4

番1号 ユニティフォーラム11 6階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, COPPER FOIL WITH RESIN, DIELECTRIC LAYER, COPPER CLAD LAMINATE SHEET, CAPACITOR ELEMENT AND PRINTED WIRING BOARD WITH BUILT-IN CAPACITOR

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、樹脂付銅箔、誘電体層、銅張積層板、キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板

(57) Abstract: Provided is a resin composition. When used as a dielectric layer of a capacitor element or a printed wiring board with built-in capacitor, the resin composition is capable of improving the capacity stability and insulation properties of the capacitor element in a high temperature and high humidity environment while ensuring good adhesion to circuit. This resin composition comprises resin components and a dielectric filler and the resin components contain an epoxy resin, an active ester resin and an aromatic polyamide resin.

(57) 要約: キャパシタ素子ないしキャパシタ内蔵プリント配線板の誘電体層として用いられた場合に、優れた回路密着性を確保しながら、高温高湿下におけるキャパシタ素子の容量安定性及び絶縁性を改善することが可能な樹脂組成物が提供される。この樹脂組成物は、樹脂成分と、誘電体フィラーとを含み、樹脂成分が、エポキシ樹脂と、活性エステル樹脂と、芳香族ポリアミド樹脂とを含む。



WO 2018/168718 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、樹脂付銅箔、誘電体層、銅張積層板、キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂付銅箔、誘電体層、銅張積層板、キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板に関するものである。

背景技術

[0002] 銅張積層板やプリント配線板の製造に用いられる樹脂組成物として、キャパシタ内蔵プリント配線板用樹脂組成物が知られている。かかる樹脂組成物は硬化されることでキャパシタにおける誘電体層として機能するものである。例えば、特許文献1（特許第4148501号公報）には、（樹脂成分100重量部として）エポキシ樹脂を20～80重量部及び芳香族ポリアミド樹脂を20～80重量部を含み、（樹脂組成物100wt%として）誘電体フィラー75～85wt%を含む、キャパシタ内蔵プリント配線板用樹脂組成物が記載されている。また、特許文献2（国際公開第2009/008471号）には、（樹脂成分100重量部として）エポキシ樹脂を25～60重量部、活性エステル樹脂を28～60重量部、ポリビニルアセタール樹脂を1～20重量部を含み、（樹脂組成物100wt%として）誘電体フィラーを65～85wt%含む、キャパシタ内蔵プリント配線板製造用樹脂組成物が記載されている。

[0003] 一方、樹脂組成物の硬化物の低誘電正接化を達成でき、かつ、硬化物を穴あけ加工して粗化处理した後のビアホール内のスミアを抑制することができる樹脂組成物が知られている。例えば、特許文献3（特開2016-156019号公報）には、（A）エポキシ樹脂、（B）活性エステル化合物、（C）スミア抑制成分及び（D）無機充填材を含有する樹脂組成物であり、該樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合に、（B）活性エステル

化合物の含有量が5質量%以上であり、該樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合に、(C)スミア抑制成分が0.001~10質量%であり、該樹脂組成物の不揮発成分を100質量%とした場合に、(D)無機充填材が70質量%以上であり、(C)スミア抑制成分がゴム粒子である樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4148501号公報

特許文献2：国際公開第2009/008471号

特許文献3：特開2016-156019号公報

特許文献4：特開2004-277460号公報

発明の概要

[0005] ところで、プリント配線板は携帯用電子機器等の電子通信機器に広く用いられている。特に、近年の携帯用電子通信機器等の軽薄短小化及び高機能化に伴い、プリント配線板におけるノイズの低減等が課題となっている。ノイズ低減を可能にするにはキャパシタが重要となるが、高性能化を実現するために、このようなキャパシタにはプリント配線板の内層に組み込まれる程の小型化及び薄型化が望まれる。それに伴い、より過酷な環境である高温高湿下でも所望のキャパシタンスを保持できる容量安定性が望まれる。

[0006] したがって、携帯用電子機器等の電子通信機器の高性能化にあたり、プリント配線板内蔵キャパシタの高温高湿下におけるキャパシタンス低下ないし誘電率低下を抑制することが望まれる。そのためには、キャパシタの誘電体層を構成する樹脂層の更なる改善が求められる。一方で、樹脂層と回路の高い密着性（すなわち回路密着性）も望まれる。

[0007] 本発明者らは、今般、エポキシ樹脂、活性エステル樹脂及び芳香族ポリアミド樹脂を誘電体フィラーと共に含む樹脂組成物を、キャパシタの誘電体層として用いることで、優れた回路密着性を確保しながら、高温高湿下におけるキャパシタンス低下ないし誘電率低下を抑制できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、キャパシタの誘電体層として用いられた場合に、優れた回路密着性を確保しながら、高温高湿下におけるキャパシタンス低下ないし誘電率低下を抑制することが可能な樹脂組成物を提供することにある。

[0009] 本発明の一態様によれば、樹脂成分と、誘電体フィラーとを含む樹脂組成物であって、

前記樹脂成分が、エポキシ樹脂と、活性エステル樹脂と、芳香族ポリアミド樹脂とを含む、樹脂組成物が提供される。

[0010] 本発明の他の一態様によれば、銅箔と、前記銅箔の少なくとも一方の面に設けられた請求項 1～5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物とを含む、樹脂付銅箔が提供される。

[0011] 本発明の他の一態様によれば、前記樹脂組成物が硬化された層である、誘電体層が提供される。

[0012] 本発明の他の一態様によれば、第一銅箔と、前記誘電体層と、第二銅箔とを順に備えた、銅張積層板が提供される。

[0013] 本発明の他の一態様によれば、前記誘電体層を有する、キャパシタ素子が提供される。

[0014] 本発明の他の一態様によれば、前記誘電体層を有する、キャパシタ内蔵プリント配線板が提供される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]例 1～8における、樹脂付銅箔、銅張積層板及び評価用回路の作製工程を示す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の実施形態を以下に説明する。なお、本明細書において「X～Y」なる形式で表される数値範囲は「X以上Y以下」を意味するものとする。

[0017] 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、樹脂成分と、誘電体フィラーとを含む。そして、この樹脂成分は、エポキシ樹脂と、活性エステル樹脂と、芳香族ポリアミド

樹脂とを含む。このように、エポキシ樹脂、活性エステル樹脂及び芳香族ポリアミド樹脂を誘電体フィラーと共に含む樹脂組成物を、キャパシタの誘電体層として用いることで、優れた回路密着性を確保しながら、高温高湿下におけるキャパシタンス低下ないし誘電率低下を抑制することができる。すなわち、本発明の樹脂組成物を含む誘電体層は本来的に静電容量が高く、高温高湿下においてもその高い静電容量が低下しにくい。また、本発明の樹脂組成物を含む誘電体層は、高温高湿下においても回路構成成分（典型的にはCu等の金属）のマイグレーションが起こりにくく、それ故、層間絶縁性を長期にわたって保持することができる。したがって、誘電体層は、高温高湿下で誘電率が低下しにくく、それ故、高温高湿下におけるキャパシタンスが低下しにくくなる。そうでありながら、本発明の樹脂組成物を含む誘電体層は回路密着性にも優れており、キャパシタにおける回路剥がれが起こりにくい。

[0018] 本発明の樹脂組成物は、樹脂成分100重量部に対して、芳香族ポリアミド樹脂9～85重量部及び活性エステル樹脂5～50重量部を含むのが好ましく、芳香族ポリアミド樹脂10～80重量部及び活性エステル樹脂10～40重量部を含むのが好ましく、より好ましくは芳香族ポリアミド樹脂15～70重量部及び活性エステル樹脂12～38重量部、さらに好ましくは芳香族ポリアミド樹脂25～60重量部及び活性エステル樹脂15～35重量部、特に好ましくは芳香族ポリアミド樹脂30～50重量部及び活性エステル樹脂20～30重量部である。このような含有量である上述した本発明の効果をより効果的に発揮させることができる。

[0019] エポキシ樹脂は、分子内に2個以上のエポキシ基を有し、電気及び電子材料用途に使用可能なものであれば特に限定されない。エポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン

型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。硬化物の耐熱性を保持する点から芳香族エポキシ樹脂又は多官能エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂又はビフェニルノボラック型エポキシ樹脂である。これらのエポキシ樹脂硬化物の耐熱性を保持するのに効果的である。

[0020] 活性エステル樹脂は、エポキシ樹脂と反応して硬化するエポキシ樹脂硬化剤として作用する。活性エステル樹脂は特に限定されず公知のものが使用可能である。例えば、特許文献4（特開2004-277460号公報）に開示されている活性エステル化合物を用いてもよい。また、市販の活性エステル化合物を用いることもできる。市販の活性エステル化合物の例としては、ジシクロペンタジエニル構造を含む活性エステル系硬化剤、ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル系硬化剤、及びフェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル系硬化剤が挙げられ、好ましくはナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤、及びジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤が挙げられる。ジシクロペンタジエニルジフェノール構造を含む活性エステル系硬化剤の例としては、EXB9451、EXB9460、EXB9460S、HPC-8000-65T（DIC（株）製）が挙げられる。ナフタレン構造を含む活性エステル系硬化剤の例としては、EXB9416-70BK（DIC（株）製）が挙げられる。フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル系硬化剤の例としては、DC808（三菱化学（株）製）が挙げられる。フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル系硬化剤の例としては、YLH1026（三菱化学（株）製）が挙げられる。上記のような活性エステル樹脂を用いると、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性を確保しつつ、吸水率を低くすることができる。

[0021] 樹脂組成物が樹脂成分100重量部に対して芳香族ポリアミド樹脂25～

60重量部及び活性エステル樹脂15～35重量部を含む場合、活性エステル樹脂含有量は、エポキシ樹脂の1当量のエポキシ基に対して、ヒドロキシ基換算で0.75～1.25当量となる量であることが好ましい。エポキシ樹脂に対する活性エステル樹脂の含有量が0.75当量以上であると、エポキシ樹脂が自己重合しにくく、少ない分子のエポキシ樹脂で硬化反応が終結することを防止できるため、活性エステル樹脂のヒドロキシ基が残留せず誘電正接の大きな誘電層を得ることができる。また、エポキシ樹脂に対する活性エステル樹脂の配合量が1.25当量以下であると、硬化後の誘電層中に活性エステル樹脂が未反応で残留しにくくなり、誘電層の耐熱特性が劣化を防止することができる。

[0022] 芳香族ポリアミド樹脂は樹脂層の耐熱性の向上に寄与する。芳香族ポリアミド樹脂とは、芳香族ジアミンとジカルボン酸との縮重合により合成されるものである。上記縮重合に用いる芳香族ジアミンの例としては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-キシレンジアミン、3,3'-オキシジアニリン等、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。また、上記縮重合に用いるジカルボン酸の例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。芳香族ポリアミド樹脂に耐熱性を付与するためには、ジカルボン酸は芳香族ジカルボン酸であるのが好ましく、芳香族ジカルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。特に、分子内にフェノール性水酸基を含有する芳香族ポリアミド樹脂が好ましい。また、この芳香族ポリアミド樹脂は、耐熱性を損なわない範囲で、柔軟鎖として芳香族ポリアミド樹脂に可とう性を付与する化学結合を分子内に適宜有していてもよく、ポリアミド樹脂との架橋性ポリマーアロイとして一部が凝集状態で存在するものであってもよい。柔軟鎖として芳香族

ポリアミド樹脂に可とう性を付与する化学結合をもたらす化合物の例としては、例えばブタジエン、エチレンープロピレン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、カルボン酸ブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリウレタン、ポリクロロプレン、シロキサン等が挙げられる。上述したような芳香族ポリアミドを用いることで、エポキシ樹脂硬化物の柔軟性を確保して剥離強度信頼性を高めることができるとともに、耐熱性をも向上することができる。

[0023] 樹脂の反応を促進させるため、樹脂成分に硬化促進剤を添加することが好ましい。硬化促進剤の好ましい例として、イミダゾール系及びアミン系硬化促進剤が挙げられる。硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物の保存安定性や硬化の効率化の観点から、樹脂組成物中の不揮発成分100質量%に対し、0.01～3質量%が好ましく、より好ましくは0.1～2質量%である。

[0024] イミダゾール系硬化促進剤は、エポキシ樹脂との硬化反応後にイオンとして遊離することなくエポキシ樹脂の一部として分子構造に取り込まれるため、樹脂層の誘電特性や絶縁信頼性を優れたものとすることができる。イミダゾール系硬化促進剤の含有量は、樹脂層の組成等の諸条件を勘案しながら望ましい硬化をもたらす量を適宜決定すればよく、特に限定されない。イミダゾール硬化促進剤の例としては、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾールトリメリ

テイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1, 2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。イミダゾール系硬化促進剤の好ましい例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが挙げられ、この中でも、樹脂層の半硬化（Bステージ）状態での化学的安定性の点からフェニル基を有するイミダゾール系硬化促進剤である2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールがより好ましい例として挙げられる。この中で特に好ましくは2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが挙げられる。

[0025] アミン系硬化促進剤の例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。

[0026] 誘電体フィラーは、誘電体層としての樹脂組成物に所望の高い静電容量をもたらす成分であり、公知のものが使用可能である。好ましい誘電体フィラーは、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 PbLaTiO_3 、 PbLaZrO 及び $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ からなる群から選択される少なく

とも1種を含む。誘電体層が形成するキャパシタの静電容量を高いものとする点で、特に好ましい誘電体フィラーはBaTiO₃である。樹脂組成物における誘電体フィラーの好ましい含有量は、樹脂組成物の固形分100重量部に対して、60～95重量部であり、より好ましくは70～90重量部、さらに好ましくは70～80重量部である。

[0027] 所望により、樹脂組成物はフィラー分散剤をさらに含んでいてもよい。フィラー分散剤をさらに含むことで、樹脂ワニスと誘電体フィラーを混練する際、誘電体フィラーの分散性を向上させることができる。フィラー分散剤は、使用可能な公知のものが適宜使用可能であり、特に限定されない。好ましいフィラー分散剤の例としては、イオン系分散剤である、ホスホン酸型、カチオン型、カルボン酸型、アニオン型分散剤の他、ノニオン系分散剤である、エーテル型、エステル型、ソルビタンエスエル型、ジエステル型、モノグリセライド型、エチレンオキシド付加型、エチレンジアミンベース型、フェノール型分散剤等が挙げられる。その他、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等のカップリング剤が挙げられる。

[0028] 樹脂付銅箔

本発明の樹脂組成物は樹脂付銅箔の樹脂として用いられるのが好ましい。樹脂付銅箔における樹脂組成物は、2枚の樹脂付銅箔を樹脂組成物が互いに向かい合うように積層して誘電体層を形成させる観点から、半硬化されているのが好ましい。予め樹脂付銅箔の形態とすることで、樹脂層ないし誘電体層を別途形成することなく、キャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板の製造を効率良く行うことができる。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、銅箔と、銅箔の少なくとも一方の面に設けられた樹脂組成物とを含む、樹脂付銅箔が提供される。典型的には、樹脂組成物は樹脂層の形態であって、樹脂組成物を、銅箔に乾燥後の樹脂層の厚さが所定のものとなるようにグラビアコート方式で塗工し乾燥させ、樹脂付銅箔を得る。この塗工の方式については任意であるが、グラビアコート方式の他、ダイコート方式、ナ

イフコート方式等を採用することができる。その他、ドクターブレードやバーコータ等を使用して塗工することも可能である。

[0029] 樹脂層の厚さは、誘電体層としてキャパシタに組み込まれた場合に所望の静電容量を確保できる限り特に限定されないが、好ましくは $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ である。これらの範囲内の厚さであると、高い静電容量を実現しやすい、樹脂組成物の塗布により樹脂層の形成がしやすい、銅箔との間で十分な密着性を確保しやすいといった利点がある。

[0030] 銅箔は、電解製箔又は圧延製箔されたままの金属箔（いわゆる生箔）であってもよいし、少なくともいずれか一方の面に表面処理が施された表面処理箔の形態であってもよい。表面処理は、金属箔の表面において何らかの性質（例えば防錆性、耐湿性、耐薬品性、耐酸性、耐熱性、及び基板との密着性）を向上ないし付与するために行われる各種の表面処理でありうる。表面処理は金属箔の少なくとも片面に行われてもよいし、金属箔の両面に行われてもよい。銅箔に対して行われる表面処理の例としては、防錆処理、シラン処理、粗化処理、バリア形成処理等が挙げられる。

[0031] 銅箔の樹脂層側の表面における、JIS B0601-2001に準拠して測定される十点平均粗さ Rz_{jis} が $2.0 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $1.5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下である。このような範囲内であると、樹脂層の厚さをより薄くすることができる。銅箔の樹脂層側の表面における十点平均粗さ Rz_{jis} の下限値は特に限定されないが、樹脂層との密着性向上の観点から Rz_{jis} は $0.005 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上である。

[0032] 銅箔の厚さは特に限定されないが、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 70 \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $2 \sim 70 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10 \sim 70 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 35 \mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲内の厚さであると、プリント配線板の

配線形成の一般的なパターン形成方法である、MSAP（モディファイド・セミアディティブ）法、SAP（セミアディティブ）法、サブトラクティブ法等の工法が採用可能である。もっとも、銅箔の厚さが例えば $10\mu\text{m}$ 以下となる場合などは、本発明の樹脂付銅箔は、ハンドリング性向上のために剥離層及びキャリアを備えたキャリア付銅箔の銅箔表面に樹脂層を形成したものであってもよい。

[0033] 誘電体層

本発明の樹脂組成物は硬化されて誘電体層とされるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、本発明の樹脂組成物が硬化された層である、誘電体層が提供される。樹脂組成物の硬化は公知の手法に基づき行えばよいが、熱間真空プレスにより行うのが好ましい。誘電体層の厚さは、所望の静電容量を確保できる限り特に限定されないが、好ましくは $0.2\sim 30\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim 8\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $2\sim 6\mu\text{m}$ である。これらの範囲内の厚さであると、高い静電容量を実現しやすい、樹脂組成物の塗布により樹脂層の形成がしやすい、銅箔との間で十分な密着性を確保しやすいといった利点がある。

[0034] 銅張積層板

本発明の樹脂組成物ないしそれを含む誘電体層は銅張積層板に適用されるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、第一銅箔と、上述した誘電体層と、第二銅箔とを順に備えた、銅張積層板が提供される。銅張積層板の形態とすることで、本発明の樹脂組成物を誘電体層として含むキャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板を望ましく作製することができる。銅張積層板の作製方法は特に限定されないが、例えば、2枚の上述した樹脂付銅箔を樹脂層が互いに向かい合うように積層して高温で真空プレスすることにより銅張積層板を製造することができる。

[0035] キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板

本発明の樹脂組成物ないしそれを含む誘電体層はキャパシタ素子に組み込まれるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、上述した

誘電体層を有する、キャパシタ素子が提供される。キャパシタ素子の構成は特に限定されず、公知の構成が採用可能である。特に好ましい形態は、キャパシタないしその誘電体層がプリント配線板の内層部分として組み込まれた、キャパシタ内蔵プリント配線板である。すなわち、本発明の特に好ましい態様によれば、上述した誘電体層を有する、キャパシタ内蔵プリント配線板が提供される。特に、本発明の樹脂付銅箔を用いることで、キャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板を公知の手法に基づき効率良く製造することができる。

実施例

[0036] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0037] 例 1 ～ 7

(1) 樹脂ワニスの調製

まず、樹脂ワニス用原料成分として、以下に示される樹脂成分、イミダゾール系硬化促進剤及び誘電体フィラーを用意した。

- エポキシ樹脂：ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製、NC-3000
- 活性エステル樹脂：DIC株式会社製、HPC-8000-65T
- 芳香族ポリアミド樹脂：日本化薬株式会社製、BPAM-155
- イミダゾール硬化促進剤：四国化成工業株式会社製、2P4MHZ、添加量 1.0 wt % (樹脂成分 100 wt % に対して)
- 誘電体フィラー：BaTiO₃、日本化学工業株式会社製、AKBT-M
- フィラー分散剤：チタネート系カップリング剤、味の素ファインテクノ株式会社製、KR-44

[0038] 表 1 に示される配合比（重量比）で上記樹脂ワニス用原料成分を秤量した。さらに溶剤としてシクロペンタノンを追加し、60℃で攪拌した。樹脂ワニスの透明性を確認した後、樹脂ワニスを回収した。

[0039] (2) フィラーとの混練

シクロペンタノン、誘電体フィラー及びフィラー分散剤をそれぞれ秤量し

た。秤量した溶剤、誘電体フィラー及びフィラー分散剤を分散機でスラリー化した。スラリー化を確認した後、樹脂ワニス进行秤量し、分散機で誘電体フィラー含有スラリーとともに混練して、樹脂組成物4を得た。

[0040] (3) 樹脂塗工

図1に示されるように、得られた樹脂組成物4を、銅箔2（三井金属鉱業株式会社製、厚さ $35\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_z = 0.5\mu\text{m}$ ）に厚さが $1.5\mu\text{m}$ となるようにバーコーターを用いて塗工し、その後 130°C に加熱したオーブンにて3分間乾燥させ、樹脂を半硬化状態とした。こうして樹脂付銅箔6を得た。

[0041] (4) プレス

図1に示されるように、2枚の樹脂付銅箔6を樹脂組成物4が互いに向かい合うように積層し、圧力 $40\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、 200°C で90分間の真空プレスを行い、樹脂組成物4を硬化状態とした。こうして硬化された樹脂組成物4を誘電体層として含む銅張積層板8を得た。

[0042] (5) 回路形成及び評価

得られた銅張積層板8の片面又は両面にエッチングを施して各種評価用の回路10を形成し、以下の各種評価を行った。

[0043] <評価1：剥離強度>

銅張積層板の片面にエッチングを施して 10mm 幅の直線状の回路を作製した後、オートグラフにて引き剥がし速度 $50\text{mm}/\text{分}$ で回路を引き剥がし、その剥離強度を測定した。この測定はIPC-TM-650 2.4.8に準拠して行った。測定された剥離強度を以下の基準に従い評価した。結果は表1に示されるとおりであった。

- 評価A： $0.8\text{kgf}/\text{cm}$ 以上（良）
- 評価B： $0.4\text{kgf}/\text{cm}$ 以上でかつ $0.8\text{kgf}/\text{cm}$ 未満（可）
- 評価C： $0.4\text{kgf}/\text{cm}$ 未満（不可）

[0044] <評価2：熱処理後の静電容量の低下率>

まず、銅張積層板の片面にエッチングを施して直径 0.5インチ （ 12.7mm ）の円形回路を形成し、 125°C で1時間熱処理を行った。その後、 25°C で静電容量を測定した。

6 mm) の円形の回路を作製した後、LCRメーター（日置電気株式会社製、LCRハイテスタ3532-50）にて周波数1 kHzにおける静電容量を測定した。この測定はIPC-TM-650 2.5.2に準拠して行った。結果は表1に示されるとおりであった。

[0045] 次に、上記測定が終了したサンプルを230℃のオーブンに110分間投入した後、静電容量を再度測定し、熱処理前後での静電容量の低下率を算出した。算出された静電容量低下率を以下の基準に従い評価した。結果は表1に示されるとおりであった。

- 評価AA：2%未満（最良）
- 評価A：2%以上でかつ3%未満（良）
- 評価B：3%以上でかつ6%未満（可）
- 評価C：6%以上（不可）

[0046] <評価3：層間絶縁性保持時間>

銅張積層板の両面にエッチングを施して直径0.5インチ（12.6 mm）の円形の回路を作製した後、上部電極及び下部電極に配線をはんだ付けし、配線をマイグレーション測定用テスターに接続した。評価回路を85℃及び85%RHの恒温恒湿槽に投入し、印加電圧3Vの負荷をかけ、 $1 \times 10^5 \Omega$ 以上の絶縁抵抗を保持する時間を計測した。計測された層間絶縁性保持時間を以下の基準に従い評価した。結果は表1に示されるとおりであった。

- 評価AA：1000時間以上（最良）
- 評価A：500時間以上でかつ1000時間未満（良）
- 評価B：200時間以上でかつ500時間未満（可）
- 評価C：200時間未満（不可）

[0047] <総合評価>

評価1～3の評価結果を以下の基準に当てはめることにより、総合評価を決定した。結果は表1に示されるとおりであった。

- 評価AA：全ての評価においてA以上の判定となるもの（最良）
- 評価A：C判定となるものがなく、かつ、B判定となるものが1つあるも

の（良）

- 評価B：C判定となるものがなく、かつ、B判定となるものが2つあるもの（可）

の（可）

- 評価C：C判定が少なくとも1つあるもの（不可）

[0048] 例8（比較）

活性エステル樹脂の代わりにフェノール樹脂（明和化成株式会社製、MEH-7500）20.0重量部を用い、エポキシ樹脂の配合比を40.0重量部に増やしたこと以外は例3と同様にして、樹脂ワニスの調製及び各種評価を行った。結果は表1に示されるとおりであった。

[0049] 例9（比較）

芳香族ポリアミド樹脂の代わりにブチラール樹脂（積水化学工業製、KS-5Z）を用いたこと以外は例2と同様にして、樹脂ワニスの調製及び各種評価を行った。結果は表1に示されるとおりであった。

[0050] 例10（比較）

芳香族ポリアミド樹脂を用いず、エポキシ樹脂の配合比を56.0重量部、活性エステル樹脂の配合比を44.0重量部に増やしたこと以外は例1と同様にして、樹脂ワニスの調製及び各種評価を行った。結果は表1に示されるとおりであった。

[0051]

[表1]

表 1

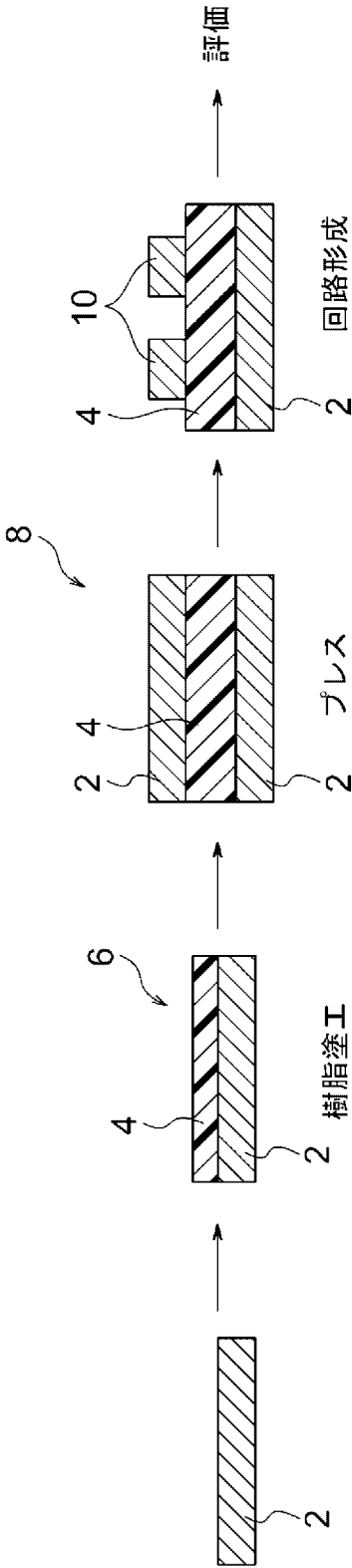
樹脂組成物	樹脂成分 配合比 (合計 100重量部 に対して)	例 1 例 2 例 3 例 4 例 5 例 6 例 7 例 8* 例 9* 例 10*									
		エポキシ樹脂	NC-3000								
評価 結果	活性エステル樹脂										
	フェノール樹脂										
	芳香族ポリアミド樹脂										
	BPAM-155										
	アチラル樹脂										
誘電体フィラー含有量 (樹脂組成物の固形分 100重量部に対する重量部)	KS-5Z										
		80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	剥離強度(kgf/cm)及びその評価	0.6 B	0.7 B	0.8 A	0.9 A	1.0 A	1.1 A	1.2 A	0.9 A	0.7 B	0.2 C
	静電容量(nF/in ²)	39	40	41	42	43	44	45	44	34	30
	静電容量低下率(%)及びその評価	2.0 A	2.0 A	2.2 A	2.5 A	2.8 A	3.0 B	3.0 B	10.0 C	2.5 A	2.0 A
層間絶縁性保持時間(hr)及びその評価		300 B	600 A	>1000 AA	>1000 AA	800 A	700 A	400 B	150 C	100 C	50 C
	総合評価	B	A	AA	AA	AA	A	B	C	C	C

*は比較例を示す。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂成分と、誘電体フィラーとを含む樹脂組成物であって、
前記樹脂成分が、エポキシ樹脂と、活性エステル樹脂と、芳香族ポリアミド樹脂とを含む、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記樹脂成分 100 重量部に対して、前記芳香族ポリアミド樹脂 9～85 重量部及び前記活性エステル樹脂 15～35 重量部を含む、請求項 1 に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記誘電体フィラーが、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 PbLaTiO_3 、 PbLaZrO 及び $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1又は 2 に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記誘電体フィラーが、 BaTiO_3 である、請求項 1～3 のいずれかに一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記樹脂組成物の固形分 100 重量部に対して、前記誘電体フィラー 60～95 重量部を含む、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 銅箔と、前記銅箔の少なくとも一方の面に設けられた請求項 1～5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物とを含む、樹脂付銅箔。
- [請求項7] 請求項 1～5 のいずれか一項に記載の樹脂組成物が硬化された層である、誘電体層。
- [請求項8] 前記誘電体層の厚さが、 $0.2\sim 30\mu\text{m}$ である、請求項 7 に記載の誘電体層。
- [請求項9] 第一銅箔と、請求項 7 又は 8 に記載の誘電体層と、第二銅箔とを順に備えた、銅張積層板。
- [請求項10] 請求項 7 又は 8 に記載の誘電体層を有する、キャパシタ素子。
- [請求項11] 請求項 7 又は 8 に記載の誘電体層を有する、キャパシタ内蔵プリント配線板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009327

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L63/00 (2006.01) i, B32B15/088 (2006.01) i,
B32B15/09 (2006.01) i, B32B15/092 (2006.01) i,
B32B27/18 (2006.01) i, C08K3/22 (2006.01) i,
C08L67/00 (2006.01) i, C08L77/00 (2006.01) i,
H05K1/03 (2006.01) i, H05K1/16 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L63/00, B32B15/088, B32B15/09, B32B15/092, B32B27/18,
C08K3/22, C08L67/00, C08L77/00, H05K1/03, H05K1/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-034580 A (AJINOMOTO CO., INC.) 24 February 2014, claims, paragraphs [0039], [0069], [0076], examples (Family: none)	1-9 10, 11
X A	WO 2016/114030 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 21 July 2016, claims, paragraphs [0048], [0061]-[0092], [0102], examples & JP 2016-135859 A & CN 107109055 A & KR 10-2017-0104470 A & TW 201639921 A	1-4, 6-9 5, 10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May 2018 (11.05.2018)

Date of mailing of the international search report
05 June 2018 (05.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/009327

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-292733 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 15 October 2003, claims, examples & US 2004/0147658 A1, claims, examples & WO 2003/082977 A1 & CN 1543486 A & TW 200403297 A & KR 10-0918339 B1	1-11
A	WO 2005/087489 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 22 September 2005, claims, examples & JP 2005-262506 A & US 2007/0207337 A1, claims, examples & CN 1925982 A & KR 10-2006-0123635 A & KR 10-2008-0094970 A	1-11
A	WO 2009/008471 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 05 January 2009, claims, examples & TW 200915932 A	1-11
A	JP 2010-285594 A (AJINOMOTO CO., INC.) 24 December 2010, claims, examples & KR 10-2010-0095378 A & TW 201041969 A	1-11
A	WO 2010/087526 A1 (AJINOMOTO CO., INC.) 05 August 2010, claims, examples & JP 2015-145498 A & CN 102300901 A & KR 10-2011-0124198 A & TW 201031707 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, B32B15/088(2006.01)i, B32B15/09(2006.01)i, B32B15/092(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K1/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L63/00, B32B15/088, B32B15/09, B32B15/092, B32B27/18, C08K3/22, C08L67/00, C08L77/00, H05K1/03, H05K1/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-034580 A (味の素株式会社) 2014.02.24, 特許請求の範囲、 [0039]、[0069]、[0076]、実施例 (ファミリーなし)	1-9 10, 11
X A	WO 2016/114030 A1 (日立化成株式会社) 2016.07.21, 特許請求の範囲、 [0048]、[0061] - [0092]、[0102]、実施例 & JP 2016-135859 A & CN 107109055 A & KR 10-2017-0104470 A & TW 201639921 A	1-4, 6-9 5, 10, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.05.2018

国際調査報告の発送日

05.06.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大▲わき▼ 弘子

4 J

3346

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-292733 A (三井金属鉱業株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0147658 A1 ; claims, examples & WO 2003/082977 A1 & CN 1543486 A & TW 200403297 A & KR 10-0918339 B1	1-11
A	WO 2005/087489 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2005. 09. 22, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2005-262506 A & US 2007/0207337 A1 ; claims, examples & CN 1925982 A & KR 10-2006-0123635 A & KR 10-2008-0094970 A	1-11
A	WO 2009/008471 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2009. 01. 05, 特許請求の範囲、実施例 & TW 200915932 A	1-11
A	JP 2010-285594 A (味の素株式会社) 2010. 12. 24, 特許請求の範囲、実施例 & KR 10-2010-0095378 A & TW 201041969 A	1-11
A	WO 2010/087526 A1 (味の素株式会社) 2010. 08. 05, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2015-145498 A & CN 102300901 A & KR 10-2011-0124198 A & TW 201031707 A	1-11