

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7650962号
(P7650962)

(45)発行日 令和7年3月25日(2025.3.25)

(24)登録日 令和7年3月14日(2025.3.14)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 B	17/56 (2006.01)	H 0 1 B	17/56	Z
B 3 2 B	15/08 (2006.01)	B 3 2 B	15/08	J
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 3 0 H
請求項の数 13 (全16頁)				
(21)出願番号	特願2023-517609(P2023-517609)	(73)特許権者	000006633	
(86)(22)出願日	令和4年4月27日(2022.4.27)		京セラ株式会社	
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/019184		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	WO2022/230961	(74)代理人	110003029	
(87)国際公開日	令和4年11月3日(2022.11.3)		弁理士法人ブナ国際特許事務所	
審査請求日	令和5年10月23日(2023.10.23)	(72)発明者	主税 智恵	
(31)優先権主張番号	特願2021-75897(P2021-75897)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地	
(32)優先日	令和3年4月28日(2021.4.28)		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)	(72)発明者	長澤 忠	
			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	
		(72)発明者	芦浦 智士	
			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	
		(72)発明者	藤川 晃次	
			最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 有機絶縁体、金属張積層板および配線基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機樹脂を主成分とし、該有機樹脂に、少なくとも、窒素原子を含む酸化防止剤（A）とフェノール系酸化防止剤（B）とを含み、
前記窒素原子を含む酸化防止剤（A）と前記フェノール系酸化防止剤（B）とが、内部領域よりも表面領域において含有割合が高い、有機絶縁体。

【請求項2】

前記窒素原子を含む酸化防止剤（A）と前記フェノール系酸化防止剤（B）との比率（A／B）が質量比で0.5以上3.1以下である、請求項1に記載の有機絶縁体。

【請求項3】

前記窒素原子を含む酸化防止剤（A）と前記フェノール系酸化防止剤（B）との比率（A／B）が質量比で0.5以上3.0以下である、請求項2に記載の有機絶縁体。

【請求項4】

前記窒素原子を含む酸化防止剤（A）と前記フェノール系酸化防止剤（B）との合計量が、有機樹脂100質量部に対して0.9質量部以上4.5質量部以下である、請求項1に記載の有機絶縁体。

【請求項5】

前記窒素原子を含む酸化防止剤（A）と、前記フェノール系酸化防止剤（B）との合計量が、有機樹脂100質量部に対して0.9質量部以上2.1質量部以下である、請求項4に記載の有機絶縁体。

【請求項 6】

前記窒素原子を含む酸化防止剤（Ａ）がヒンダードアミン系化合物であり、前記フェノール系酸化防止剤（Ｂ）がジ-*t*-ブチルフェノール誘導体である、請求項 1 に記載の有機絶縁体。

【請求項 7】

前記有機樹脂が熱硬化性樹脂を含む、請求項 1 に記載の有機絶縁体。

【請求項 8】

前記熱硬化性樹脂の主成分が、環状オレフィンコポリマーである、請求項 7 に記載の有機絶縁体。

【請求項 9】

球状のシリカフィラーおよび臭素系難燃剤をさらに含有する、請求項 1 に記載の有機絶縁体。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の有機絶縁体と、

該有機絶縁体の少なくとも一方の面に積層された金属箔とを備えている、金属張積層板。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の有機絶縁体により構成されている複数の絶縁層と、該絶縁層間に配置された金属箔とを備えている、配線基板。

【請求項 12】

有機樹脂を主成分とし、該有機樹脂に、少なくとも、窒素原子を含む酸化防止剤（Ａ）とフェノール系酸化防止剤（Ｂ）とを含む有機絶縁体と、該有機絶縁体の少なくとも一方の面に積層された金属箔とを備えている、金属張積層板。

【請求項 13】

有機樹脂を主成分とし、該有機樹脂に、少なくとも、窒素原子を含む酸化防止剤（Ａ）とフェノール系酸化防止剤（Ｂ）とを含む有機絶縁体により構成されている複数の絶縁層と、該絶縁層間に配置された金属箔とを備えている、配線基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、有機絶縁体、これを用いた金属張積層板および配線基板に関する。

【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などが進み、それに伴って各種電子部品の小型化、軽量化、薄型化などが急速に進んでいる。従来、このような電子部品の分野で使用される配線基板などには、例えば特許文献 1 に記載のような環状オレフィンコポリマーが絶縁材料として使用されている。このような絶縁材料は、例えば、その表面に銅箔を貼り合せた銅張基板および高周波用の配線基板に使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2010-100843 号公報

【発明の概要】

【0004】

本開示の有機絶縁体は、有機樹脂相を主成分とし、該有機樹脂相に、少なくとも、窒素原子を含む酸化防止剤（Ａ）とフェノール系酸化防止剤（Ｂ）とを含む。

【0005】

本開示の金属張積層板は、上記の有機絶縁体と、該有機絶縁体の少なくとも一方の面に積層された金属箔とを備える。

【0006】

本開示の配線基板は、上記の有機絶縁体により構成されている複数の絶縁層と、該絶縁

10

20

30

40

50

層間に配置された金属箔とを備える。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本開示の有機絶縁体は、有機樹脂を主成分として含む。この有機樹脂は窒素原子を含む酸化防止剤（A）およびフェノール系酸化防止剤（B）を含む。ここで、有機樹脂を主成分とするとは、有機絶縁体中に含まれる有機樹脂の割合が60質量%以上である場合をいう。

【0008】

窒素原子を含む酸化防止剤（A）（以下、窒素系酸化防止剤（A）という場合がある。）としては、例えばヒンダードアミン系化合物を挙げることができる。また、フェノール系酸化防止剤（B）としては、ジ-*t*-ブチルフェノール誘導体を挙げることができる。ここで、ジ-*t*-ブチルフェノール誘導体としては、ジ-*t*-ブチルヒドロキシフェニル基を構造中に含む化合物であるのがよい。

【0009】

窒素系酸化防止剤（A）は、高温では酸化防止効果が弱くなるか、もしくは活性を失う反応が進行してしまう。一方、ジ-*t*-ブチルフェノールを含むフェノール系酸化防止剤（B）は、高温でも反応が可能であり、かつ失活した窒素系酸化防止剤（A）を再度活性化できる機能を有する。このため、有機絶縁体の酸化をより防止でき、比誘電率および誘電正接の上昇を抑えられる。一方、フェノール系酸化防止剤（B）のみでは極性が大きいため、有機樹脂と混和しにくく、酸化防止効果が弱い。窒素系酸化防止剤（A）とフェノール系酸化防止剤（B）とが存在することで、有機樹脂と混和しやすくなり、より酸化防止効果を発揮することができる。

【0010】

すなわち、有機絶縁体が、例えば、125℃の高い温度に長期間放置された場合に、有機絶縁体の主成分である有機樹脂が酸化していくのを抑制することができる。これにより、特に、高い温度の環境下において誘電正接（Df）が増加するのを抑えることができる。また、有機絶縁体が2種の上記酸化防止剤（A）、（B）を含むことによって、有機樹脂のガラス転移点（Tg）が低下するのを抑えることができる。

【0011】

窒素系酸化防止剤（A）とフェノール系酸化防止剤（B）との比率（A/B）は、質量比で0.5以上3.1以下であるのがよい。これにより有機絶縁体を125℃で2000時間放置した後の誘電正接（Df）を0.0045以下にできる。好ましくは、上記窒素系酸化防止剤（A）とフェノール系酸化防止剤（B）との比率（A/B）は、質量比で0.5以上3.0以下であるのがよい。これにより有機絶縁体を125℃で2000時間放置した後の誘電正接（Df）を0.0038以下にできる。

【0012】

また、窒素系酸化防止剤（A）と、フェノール系酸化防止剤（B）との合計量は、有機樹脂100質量部に対して、0.7質量部以上4.5質量部以下であるのがよい。これにより有機絶縁体を125℃で2000時間放置した後の誘電正接（Df）を0.0045以下に抑制できる。

【0013】

好ましくは、窒素系酸化防止剤（A）とフェノール系酸化防止剤（B）との合計量は、有機樹脂100質量部に対して0.9質量部以上2.1質量部以下であるのがよい。これにより有機絶縁体を2000時間放置した後の125℃での誘電正接（Df）を0.0037以下にできる。

【0014】

有機樹脂に含まれる窒素系酸化防止剤（A）およびフェノール系酸化防止剤（B）の含有量は、例えば、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）で測定することができる。すなわち、有機樹脂をヘリウム気流中600℃で燃やして発生したガスから樹脂に含まれる成分を分析する。

【0015】

酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）は、有機絶縁体の内部領域よりも表面領域に多く含まれているのがよい。大気雰囲気下で有機樹脂を加熱すると、樹脂と酸素とが結合し、極性が強くなる。これに対して、有機樹脂の表面領域に内部よりも窒素系酸化防止剤（Ａ）が多く存在していると、有機絶縁体の表面領域における樹脂と酸素との結合を抑制することができる。

【0016】

ここで、有機絶縁体の表面領域とは、有機絶縁体の表面を含んで、その表面から20 μ mほどの深さの範囲のことを言う。一方、内部領域は表面からの深さが20 μ mより深い部分となる。他の表現を用いると、有機絶縁体の表面領域は、主面からの深さが、有機絶縁体の厚みを1としたときに、0.05～0.3の比率であるのが良い。一方、有機絶縁体の内部領域は、有機絶縁体の厚みを1としたときの厚みの比率が0.4～0.9の比率の範囲であるのが良い。

10

【0017】

酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有割合が内部領域よりも表面領域の方が高いとは、内部領域に含まれる酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の合計の含有割合を1としたときに、表面領域における酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の合計の含有割合が2以上になる場合をいう。この場合、表面領域における酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の合計の含有割合は4以下であるのがよい。

【0018】

有機絶縁体に含まれる酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の分布は、以下のようにして求める。最初に有機絶縁体の表面をごく薄く研磨する。次に、露出した有機絶縁体の新たな表面を対象にしてX線光電子分光分析（XPS）を行う。

20

【0019】

この場合、有機樹脂以外の領域から検出される特定の元素の分布を調べる。酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有割合は、例えば、X線分光分析（XPS）装置が示す元素のカウントを有機絶縁体の内部領域と表面領域との間で比較する。

【0020】

表面領域における酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有量は、上述した表面領域の範囲におけるX線分光分析（XPS）装置が示す元素のカウントの平均値から求める。一方、内部領域における酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有量は、有機絶縁体の厚み方向の中央部においてX線分光分析（XPS）を3～5カ所行って得られたカウントの平均値から求める。酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）を多く含む部分は有機絶縁体の表面の全面であるのが良いが、特性の維持が必要な部分だけに設けても良い。酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の構造式を求める場合には、フーリエ変換赤外吸光分光分析装置（FT-IR）および液体クロマトグラフ（HPLC）を用いるのが良い。酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有量は、X線分光分析（XPS）のカウント数によって比較する。この場合、X線分光分析（XPS）のカウント数の高い方が酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有量が高く、カウント数の低い方が酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有量が低いものとする。

30

【0021】

酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）を、有機絶縁体の内部領域よりも表面領域に多く含まれるようにするためには、例えば、積層体を作製するときに、内層側よりも表層側に酸化防止剤を多く含むシート状成形体を用いる。

40

【0022】

この有機絶縁体では、酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の分布が層状を成しているのが良い。酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有割合の高い部分が有機絶縁体の表面領域において層状を有していると、有機絶縁体の表面領域において、薄い厚みの範囲に酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の濃度の高い領域を設けることが可能になる。このような場合には、酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）が表面領域に集中するため、有機絶縁体の大部分を占める内部領域の体積比率を大きくすることができる。酸化防止剤（Ａ）、（Ｂ）の含有割合の低い部分の体積割合

50

が大きくなると、有機樹脂のガラス転移点（ T_g ）の低下が抑えられ耐熱性を高くすることができる。酸化防止剤（A）、（B）の含有割合の高い部分が層状を有している部分の厚みとしては、有機絶縁体の厚みにもよるが、有機絶縁体の厚みを1としたときに、0.05～0.3の比率であるのが良い。この場合も、有機絶縁体の表面領域および内部領域では、酸化防止剤（A）、（B）はそれぞれ均一に分散しているのが良い。酸化防止剤（A）、（B）を多くした部分は有機絶縁体の表面の全面であるのが良いが、場合によっては、特性の維持が必要な部分だけに設けても良い。

【0023】

有機絶縁体を作製する際の窒素系酸化防止剤（A）およびフェノール系酸化防止剤（B）を含む各成分の混合方法は特に限定されない。混合方法としては、例えば、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、押出機などにより加熱して行う溶融ブレンド法などが挙げられる。溶液混合法で用いられる好適な溶剤としては、例えばキシレンが挙げられる。この場合、固形分（樹脂）と溶剤との質量比は特に限定されず、例えば60：40～20：80程度である。キシレン以外にも、トルエン、ベンゼン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶剤、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶剤、アセトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、クロロホルムなどの他の溶剤を用いてもよく、キシレンと上記の他の溶剤と併用してもよい。

【0024】

有機樹脂としては、例えば、環状オレフィンコポリマーを主成分とし、過酸化物を含む樹脂組成物が良い。過酸化物はベンゼン環を有するものが良い。環状オレフィンコポリマーとしては、熱硬化性であるのが良い。有機樹脂に熱硬化性の環状オレフィンコポリマーを主成分とする材料を適用すると、高周波領域における比誘電率および誘電正接の低い有機絶縁体を得ることができる。誘電特性は、例えば、125℃において、79GHzにおける比誘電率が2.7以下、誘電正接が0.0045以下となる。

【0025】

環状オレフィンコポリマーは、環状構造を有しているポリオレフィン系共重合体のことである。具体的には、環状オレフィンコポリマーは、環状オレフィンとこの環状オレフィンと共重合可能な他のモノマーとの共重合体である。環状オレフィンと他のモノマーとの割合は特に限定されず、例えば、環状オレフィンが10～80質量%程度、他のモノマーが20～90質量%程度含まれていてもよい。環状オレフィンとしては、例えば、ノルボルネン系モノマー、環状ジエン系モノマー、ビニル脂環式炭化水素系モノマーなどが挙げられる。具体的には、環状オレフィンとしては、ノルボルネン、ビニルノルボルネン、フェニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエンなどが挙げられる。これらの環状オレフィンは、単独で使用してもよく、2種以上が併用されていてもよい。

【0026】

熱硬化性の環状オレフィンコポリマーとしては、分子内に架橋可能な官能基を有しているのが良い。このような架橋可能な官能基としては、ベンゼン環を有する過酸化物由来のラジカルによって架橋反応が進行し得る基が挙げられる。この例としては、ビニル基、アシル基、アクリル基およびメタクリル基の群から選ばれる少なくとも1種を挙げることができる。

【0027】

樹脂組成物中には、分子内に少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有するモノマーが更に含まれていてもよい。このようなモノマーは、環状オレフィンコポリマー間の架橋剤として作用する。このモノマーは、分子量の小さい状態で樹脂組成物中に存在するため、環状オレフィンコポリマー間に入り込みやすい。さらに、エチレン性不飽和基を2つ以上有する有機分子であるため、隣接する複数の環状オレフィンコポリマーの架橋可能な部位と反応しやすいという性質を有している。これによりガラス転移点（ T_g ）を高めることが可能になる。

10

20

30

40

50

【0028】

モノマーの例としては、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、トリアリルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらの中で、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートが好適である。樹脂組成物中にトリシクロデカンジメタノールジアクリレートを含ませた場合には、ガラス転移点（ T_g ）が 150°C 以上となり、高温放置後の誘電正接の上昇率を小さくすることができる。この場合、モノマーの含有割合としては、環状オレフィンコポリマーを100質量部としたときに1質量部以上8質量部以下であるのが良い。

【0029】

樹脂組成物中にこのようなモノマーが存在すると、このモノマーは環状オレフィンコポリマー間に存在し、2つ以上存在するエチレン性不飽和基によって、環状オレフィンコポリマー間が強固に架橋された硬化物することが可能になる。具体的には、硬化後におけるガラス転移点（ T_g ）が 133°C 以上、好ましくは 136°C 以上になる硬化物（有機絶縁体）を得ることができる。また、電気特性は、室温（ 25°C ）下、周波数 79GHz における比誘電率（ D_k ）が2.7以下、同条件における誘電正接が0.002以下となる。さらに、誘電正接（ D_f ）については、室温（ 25°C ）よりも高い温度（例えば、 125°C ）の環境下に長期間（例えば、2000時間以上）放置しても誘電正接の小さい硬化物（有機絶縁体）を得ることが可能になる。

【0030】

有機樹脂が環状オレフィンコポリマーによって形成される場合には、耐熱性という点からは、熱硬化性の環状オレフィンコポリマー（熱硬化COC）を主成分とするのが良い。

【0031】

本開示の有機絶縁体によれば、大気雰囲気中、高温に曝されても比誘電率、誘電正接が高くなるのを抑制することができる。これにより、高温の環境下においても誘電特性が安定することから、当該有機絶縁体を備えた金属張基板および配線基板を使用した機器は、高温の環境下において使用する場合でも性能の低下を抑制することができ、信頼性を向上させることができる。

【0032】

上述の有機絶縁体はフィラー（無機粒子）を含んでいても良い。さらに、上述の有機絶縁体は難燃剤を含んでいても良い。

例えば、測定周波数および測定方向のいずれかで、有機絶縁体の誘電特性（比誘電率、誘電正接）の変化が大きい場合には、有機絶縁体を絶縁層に用いた配線基板は、伝送特性が経時的に変化しやすくなる。そのため、比誘電率および誘電正接が低く、測定周波数および測定方向の両方で大きく変化しにくい有機絶縁体が良い。

【0033】

このような有機絶縁体を得るには、極性が低く、かつ異方性の少ない架橋部位を持つ環状オレフィンコポリマーを使用し、形状が等方的なフィラーと難燃剤とを用いるのが良い。この場合、両成分の形状としてはアスペクト比が1に近い形状であるのがよい。これらのフィラーおよび難燃剤の形状としては、特に、球状またはこれに近い形状であるのがよい。ここで、球状に近い形状とは、フィラー、難燃剤を観察したときに、その形状の輪郭中に湾曲した部分を有するものをいう。例えば、輪郭中に占める湾曲した部分の割合は80%以上である。

【0034】

フィラーの材料としては、シリカがよい。つまり、球状のシリカがよい。

難燃剤としては、臭素成分を含むものがよい。つまり、臭素系の難燃剤がよい。

さらに、フィラーおよび難燃剤は有機絶縁体中において、有機樹脂を介して個々に分散している状態が良い。特に、難燃剤もフィラーもほぼすべてが有機樹脂を間に挟んで粒子状として観察される状態がよい。難燃剤およびフィラーのほぼすべてが有機樹脂を間に挟んで粒子状として観察される状態となることにより、有機絶縁体の誘電特性の異方性が低減し、等方性を高めることが可能になる。

10

20

30

40

50

こうして、比誘電率/誘電正接の周波数依存性が小さく、面方向厚み方向での特性差が小さい有機材料を得ることができる。

【0035】

この有機絶縁体は、極性が小さく、かつ剛直なノルボルネン環を含む硬化樹脂により形成される。ノルボルネン環を含む硬化樹脂は3次元構造を成していることから分子が互いに固定されていることから分子運動が小さく抑えられる。

また、臭素系の難燃剤と球状のシリカを使用していることも、この有機絶縁材料の特性の向上に寄与している。この場合、難燃剤として非極性のものを用い、シリカも特性の異方性を示さないような等方性の球状シリカを用いるのが良い。さらには、これらの難燃剤およびシリカは、ほぼすべてが有機樹脂を介して分散している状態であるのがよい。

こうして、有機絶縁体内において誘電特性の異方性を低減できる。この有機絶縁体の場合、その形状がシート状である場合、平面方向と厚み方向との間における誘電特性の差を小さくできる。

【0036】

また、有機樹脂としては、窒素およびジ-ブチルフェノールの構造を持つ硬化した環状オレフィンコポリマーを含むのがよい。窒素およびジ-ブチルフェノールの構造を持つ硬化した環状オレフィンコポリマーを含む状態は、同一分子内でも2種分子の混合でもよい。窒素およびジ-ブチルフェノールの構造を持つ硬化した環状オレフィンコポリマーを含む状態は、熱分解GC-MSで検出することができる。

このような有機絶縁体（有機樹脂）の場合、求核性の窒素と求電子性のフェノールの部位が相互作用し、近接して存在した状態になりやすい。こうして、有機樹脂内の分子が立体構造として固定されやすくなる。

このことで、有機樹脂の内部に存在する分子は、印加される電力の周波数が変化しても動きにくくなり、安定した比誘電率、誘電正接を示すようになる。

【0037】

このような有機絶縁体を使用することで、周波数が変化する場合や配線基板の内部や表面に形成された配線の方向が変化している場合でも誘電特性の変化の小さい配線基板を得ることができる。この場合、誘電特性の変化が小さいとは、測定する周波数が異なる場合においても誘電特性の変化が小さいということである。また、誘電特性の変化が小さいとは、有機絶縁体が例えばシート状である場合に、平面方向（X-Y平面内）と厚み方向（Z方向）との間においても誘電特性の変化が小さいということである。

【0038】

本開示の金属張積層板は、有機絶縁体の少なくとも一方の表面に積層された金属箔を備えている。これにより金属張積層板は、上述の有機絶縁体が示す誘電特性を有する。さらに、金属張積層板は、有機絶縁体が有する耐酸化性、金属箔との接着性、絶縁性のような特性を有する。

【0039】

金属箔としては特に限定されず、例えば、電解銅箔、圧延銅箔などの銅箔、アルミニウム箔、これらの金属箔を重ね合わせた複合箔などが挙げられる。これらの金属箔の中でも、銅箔が好適である。金属箔の厚みは特に限定されず、例えば5～105 μm程度であるのが良い。この場合、金属箔の表面粗さRaとしては、例えば、0.5 μm以下、特に0.2 μm以下であるのが良い。なお、金属箔の有機絶縁体との間の接着力を確保するという理由から、表面粗さ（Ra）は0.05 μm以上であるのが良い。

【0040】

金属張積層板は、有機絶縁体と金属箔とをそれぞれ所望の枚数重ね合わせ、加熱加圧成形して得られる。金属張積層板100の誘電正接が例えば0.004以下であれば、比誘電率など十分な電気特性が発揮されるため、例えば、高周波用の配線基板などに用いることができる。

【0041】

本開示の配線基板は、複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された金属箔（導体層）とを具

10

20

30

40

50

備しており、絶縁層は、上記の有機絶縁体により構成されているのが良い。配線基板についても、有機絶縁体が有する誘電特性、耐酸化性、金属箔との接着性、難燃性および絶縁性のような特性を有するものとなる。

【0042】

配線基板は、絶縁層および金属箔が交互に多層化された多層配線基板の他に、キャビティ構造を有する配線基板にも同様に適用することができる。配線基板は、例えば、上記した金属張積層板に回路およびスルーホールが形成された内層板とプリプレグとを重ね合わせ、プリプレグの表面に金属箔を積層させた後、加熱（硬化）加圧成形して得ることができる。さらに、表面の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

【0043】

配線基板は、例えば、上述の有機絶縁体となる樹脂組成物を調製する工程、樹脂組成物からシート状に成形して半硬化の絶縁シートを形成する工程、この絶縁シートの表面に導体層となる金属箔を被着させる工程、および、金属箔を被着させた絶縁シートを所定の条件（温度、圧力および雰囲気）にて加熱加圧を行う工程を経て得ることができる。こうして得られる配線基板は、絶縁層が例えば上述の有機絶縁体によって形成されているため、長期信頼性に優れた高周波用の配線基板として好適なものになる。

【0044】

以下、実施例を挙げて、本開示の有機絶縁体を具体的に説明する。本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

【実施例1】

【0045】

有機樹脂には、架橋可能な官能基を有する熱硬化性の環状オレフィンコポリマー（三井化学（株）製）を用いた。ベンゼン環を有する過酸化物としては、パーブチルD（登録商標、ジ-tert-ブチルペルオキシド、日本油脂（株）製）を用いた。有機樹脂は、環状オレフィンコポリマー（COC）100質量部に対し、パーブチルD（過酸化物）を1.8質量部添加した組成とした。

【0046】

窒素系酸化防止剤（A）としては、Chimassorb 2020（ヒンダードアミン系高分子、BASFジャパン社製）を用いた。

30

【0047】

フェノール系酸化防止剤（B）としては、Irganox 1010（BASFジャパン社製のジ-tert-ブチルフェノール誘導体）を用いた。

【0048】

次に、上記環状オレフィンコポリマーにパーブチルD（過酸化物）を添加した組成に、窒素系酸化防止剤（A）とフェノール系酸化防止剤（B）とを、有機樹脂100質量部に対して、表1に示す割合で配合し、室温（25℃）にて攪拌して、樹脂組成物を調製した（試料No. 1-13）。

【0049】

次に、得られた樹脂組成物をキシレンに溶解させて樹脂ワニスを得た。樹脂組成物とキシレンとの質量比は40：60とした。得られた樹脂ワニスを、バーコーターを用いてシート状に成形し、150℃にて4分間乾燥させて15μmの厚みを有するシート状成形体を得た。

40

【0050】

得られたシート状成形体（以下、シートと記載することがある）を小片に切断した。この小片6枚を重ね合わせて積層し、その両面に厚み18μmの銅箔を積層して積層体を作製した。

【0051】

次に、積層体を4MPaの加圧下、200℃で120分間加熱し、約120μmの厚みを有する銅張積層板を得た。

50

【0052】

得られた銅張積層板から銅箔を剥がして有機絶縁体を取り出し、取り出した有機絶縁体について、79GHzにおける比誘電率 D_k および誘電正接 D_f を平衡型円板共振器法にて測定した。比誘電率 D_k および誘電正接 D_f は、初期（25℃の室温）および125℃に2000時間放置後の試料についてそれぞれ測定した。結果を表1、表2に示す。

【0053】

また、得られた有機絶縁体について、動的粘弾性測定（DMA）を行って、損失正接の挙動を測定し、損失正接のピーク温度をガラス転移点（ T_g ）として求めた。結果を表1に示す。

【0054】

作製した銅張積層板を用いて、銅箔の接着強度を測定した。銅箔のピール強度は、オートグラフを用いて、銅箔を有機絶縁体の表面から垂直な方向に引っ張る方式で測定した。試料数は5個とし、平均値を求めた。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【表 1】

試料	酸化防止剤(質量%)		窒素系/フェノール比率	Dk [79GHz]	Df [79GHz]	Tg(℃)		ピール強度 (kN/m)
	窒素系	フェノール系				Tg(<100℃)	Tg(>100℃)	
1	0.3	0.6	0.5	2.708	0.0019	75	138	0.60
2	0.9	0.9	1.0	2.706	0.0019	74	137	0.60
3	0.8	0.5	1.6	2.702	0.0019	74	137	0.61
4	0.6	0.3	2.0	2.703	0.0019	75	137	0.62
5	3.0	1.5	2.0	2.708	0.0019	74	136	0.60
6	1.5	0.6	2.5	2.705	0.0019	75	139	0.60
7	0.9	0.3	3.0	2.710	0.0018	75	138	0.60
8	0.2	0.5	0.4	2.704	0.0019	74	137	0.61
9	3.1	1.0	3.1	2.720	0.0025	75	133	0.61
10	0.0	0.0	-	2.707	0.0016	74	141	0.61
11	0.3	0.0	-	2.700	0.0019	76	141	0.61
12	0.9	0.0	-	2.710	0.0019	75	139	0.50
13	0.0	0.9	-	2.696	0.0017	74	135	0.61

10

20

30

40

50

【表 2】

試料	酸化防止剤(%)		窒素系/フェノール系比率	125℃放置後のDk【79GHz】		125℃放置後のDf【79GHz】	
	窒素系	フェノール系		初期	2000時間後	初期	2000時間後
1	0.3	0.6	0.5	2.708	2.729	0.0019	0.0034
2	0.9	0.9	1.0	2.706	2.738	0.0019	0.0036
3	0.8	0.5	1.6	2.702	2.734	0.0019	0.0035
4	0.6	0.3	2.0	2.703	2.729	0.0019	0.0033
5	3.0	1.5	2.0	2.708	2.737	0.0019	0.0038
6	1.5	0.6	2.5	2.705	2.730	0.0019	0.0034
7	0.9	0.3	3.0	2.710	2.736	0.0018	0.0037
8	0.2	0.5	0.4	2.704	2.760	0.0019	0.0045
9	3.1	1.0	3.1	2.720	2.740	0.0025	0.0040
10	0.0	0.0	-	2.707	2.925	0.0016	0.0090
11	0.3	0.0	-	2.700	2.816	0.0019	0.0072
12	0.9	0.0	-	2.710	2.742	0.0019	0.0041
13	0.0	0.9	-	2.696	2.902	0.0017	0.0087

表 1 の結果から明らかなように、試料 No. 1 - 9 は、初期の 79GHz での比誘電率 Dk が 2.72 以下であった。いずれの試料ともガラス転移点 (Tg) は、100℃未満と 100℃以上の 2 つ存在し、100℃以上の高温側のガラス転移点 (Tg) が 130℃以上であった。ピール強度は 0.5kN/m であった。

【0055】

表 2 の結果から明らかなように、窒素系酸化防止剤 (A) とフェノール系酸化防止剤 (B) との比率 (A/B) が質量比で 0.5 以上 3.1 以下である試料 No. 1 - 9 は、125℃で 2000 時間放置後の 79GHz での比誘電率 Dk が 2.74 以下、誘電正接 Df が 0.0045 以下であった。

【0056】

特に、両酸化防止剤（A）、（B）の比率（A／B）が0.5～3.0である場合（試料No.1-7）、2000時間後の125℃での誘電正接Dfは0.0038以下であった。

【0057】

さらに、両酸化防止剤（A）、（B）の合計量が0.9～2.1%（試料No.1～5、7）であると、2000時間後の125℃での誘電正接Dfを0.0037以下であった。

【実施例2】

【0058】

有機樹脂には、架橋可能な官能基を有する熱硬化性の環状オレフィンコポリマー（三井化学（株）製）を用いた。ベンゼン環を有する過酸化物としては、パークミルD（登録商標、ジクミルパーオキシド、日本油脂（株）製）を用いた。有機樹脂は、環状オレフィンコポリマー（COC）100質量部に対し、パークミルD（過酸化物）を1.4質量部添加した組成とした。

【0059】

窒素系酸化防止剤（A）としては、Chimassorb 944（ヒンダードアミン系高分子、BASFジャパン社製）を用いた。

フェノール系酸化防止剤（B）としては、Irganox 1010（BASFジャパン社製のジ-t-ブチルフェノール誘導体）を用いた。

【0060】

次に、上記環状オレフィンコポリマーにパークミルD（過酸化物）を添加した組成に、窒素系酸化防止剤（A）とフェノール系酸化防止剤（B）とを、有機樹脂100質量部に対して、それぞれ0.6質量部および0.3質量部の割合で配合した。

【0061】

また、酸化防止剤と共に、フィラーおよび難燃剤を配合した。フィラーはシリカフィラー（Denka製のSFP-30M）を使用し、難燃剤はエチレンビスペンタブロモベンゼンおよびペンタブロモフェニルエーテルを質量比で1：1で混合した混合物を使用した。フィラーおよび難燃剤の添加量は、環状オレフィンコポリマー100質量部に対していずれも50質量部とした。

【0062】

これらを室温（25℃）にてボールミルを使用して攪拌し樹脂ワニスを得た（試料No.14-26）。この樹脂ワニスを、バーコーターを用いてシート状に成形し、150℃にて4分間乾燥させて40μmの厚みを有するシートを得た。

【0063】

なお、試料No.19-21で使用した樹脂は以下の通りである。

液晶ポリマー：RF-705（Panasonic社）

フッ素樹脂：ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（Rogers社のR03003）

ポリフェニレンエーテル：R5410（Panasonic社）

【0064】

得られたシートを小片に切断した。この小片10枚を重ね合わせて積層し、積層体を4MPaの加圧下、200℃で120分間加熱し、約120μmの厚みを有する硬化樹脂を得た。

【0065】

得られた硬化樹脂について、測定周波数と比誘電率・誘電正接との関係を調べた。その結果を表3に示す。表3において、比誘電率および誘電正接の測定は同軸励振平衡形円板共振器法で行った。測定方向はZ方向とした。すなわち、円板中央部から同軸励振線で電界結合した平衡円板共振器の内部に励振される共振特性から比誘電率および誘電正接を算出した。試料は5cm角2枚を使用した。

測定結果から15GHz、79GHzの比誘電率および誘電正接の変動率を求め、比誘電率の変動率が0.5%以内で、誘電正接の変動率が10%以内を良とした。

変動率は下記式から算出し、絶対値で表示した。

$$\text{変動率} = [(79\text{GHzの値} - 15\text{GHzの値}) / 15\text{GHz}] \times 100$$

【0066】

窒素およびフェノールの検出は、熱分解GC-MSで行った。検出条件は以下の通りである。

＜検出条件＞

加熱条件：600℃(ヘリウム気流中)

熱分解装置：FRONTIER LAB製のDOUBLESHOT PYROLIZER PY2020iD

GC-MS（ガスクロマトグラフ質量分析計）：島津製作所製のQP2010Plus

【0067】

フィラーの形状は、顕微鏡により観察した。

フィラーの分散状態は、試料の断面を走査電子顕微鏡により観察し、試料中に複数のフィラーが凝集したものが存在するか否かの同定を行うことにより評価した。

具体的には、まず、得られた写真から試料中に存在する各フィラー（シリカ）の粒径を求めた。このとき、凝集体が存在する状態というのは、複数のフィラーが集まって互いに接触した状態となっているものとした。

凝集体として抽出したものは、その径がフィラーの平均粒径の10倍以上であるものとした。凝集体ありというのは、複数のフィラーが集まって互いに接触した状態となり、その径がフィラーの平均粒径の10倍以上であるものが、観察した領域中に1個以上含まれる場合である。フィラーの形状が球状というのは、観察したフィラーの輪郭中に直線的な箇所無く、全周が湾曲している場合であり、アスペクト比が1.3以下の条件を満たす場合である。

【0068】

アスペクト比はフィラーの中で最長の長さ（径）を示す方向と、その最長の長さ（径）を示す方向に対して垂直な方向の長さの比のことである。最長の長さ（径）を示す方向に対して垂直な方向の長さのことを最短径という。アスペクト比は最長径 L_1 ／最短径 L_2 の関係である。多角形というのは、観察したフィラーの輪郭中に直線的な箇所が2カ所以上見られるものである。

10

20

30

40

50

【表 3】

試料	基材樹脂	フラー形状	分散状態	窒素/フェノール比率	窒素検出	フェノール検出	誘電率		変動率%	誘電正接		変動率%
							15GHz	79GHz		15GHz	79GHz	
14	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	2.0	○	○	2.71	2.72	0.3	0.0020	0.0021	5.0
15	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	0.5	○	○	2.70	2.71	0.5	0.0018	0.0020	10.0
16	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	1.0	○	○	2.71	2.72	0.4	0.0020	0.0022	7.5
17	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	3.0	○	○	2.71	2.72	0.5	0.0021	0.0023	10.0
18	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	0.7	○	○	2.70	2.72	0.4	0.0019	0.0021	7.9
19	フッ素樹脂	多角形	分散	-	×	×	3.04	3.03	0.3	0.0007	0.0010	42.9
20	液晶ポリマー	-	-	-	×	×	2.92	2.92	0.0	0.0019	0.0035	84.2
21	ポリエチレンエーテル	球状	分散	-	×	×	3.09	3.10	0.3	0.0019	0.0030	57.9
22	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	-	○	×	2.70	2.71	0.4	0.0016	0.0019	18.8
23	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	-	×	○	2.67	2.69	0.7	0.0016	0.0017	11.6
24	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	0.4	○	○	2.69	2.71	0.7	0.0018	0.0020	11.1
25	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	3.1	○	○	2.71	2.74	1.1	0.0021	0.0024	11.9
26	環状オレフィンコポリマー	球状	凝集	2	○	○	2.71	2.72	0.4	0.0020	0.0021	5.0

【0069】

表 3 から、試料 No. 14～18 は、試料 No. 19～26 に比べて、周波数による誘電正接の変動が小さくなっていることがわかる。

【0070】

また、前記で得られた硬化樹脂について、測定方向と比誘電率・誘電正接との関係を調べた。その結果を表 4 に示す。表 4 において、測定波長は全て 79GHz とした。XY 方向は空洞円筒共振器法、Z 方向は前記した同軸励振平衡形円板共振器法にて測定した。空洞円筒共振器法では、中央で分割した円筒空洞共振器の間に誘電体基板（試料）を挟んで構成される。共振器の共振特性より比誘電率、誘電正接を算出する。試料は 5cm 角 1 枚

である。

X Y 方向および Z 方向の比誘電率の変動率が 1 % 以内、誘電正接の変動率が 1 0 % 以内を良とした。変動率は前記した式から算出した。その他は、表 3 の測定方法と同じである。

【表 4】

試料	基材樹脂	フィラー形状	分散状態	窒素検出	フェノール検出	誘電率		変動率	誘電正接		変動
						XY 方向	Z 方向		XY 方向	Z 方向	
14	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	○	○	2.70	2.72	0.7	0.0021	0.0020	4.8
15	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	○	○	2.69	2.72	1.0	0.0021	0.0019	10.0
16	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	○	○	2.69	2.72	0.9	0.0021	0.0019	9.5
17	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	○	○	2.69	2.72	1.0	0.0022	0.0020	10.0
18	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	○	○	2.68	2.71	0.9	0.0022	0.0020	9.1
19	液晶ポリマー	多角形	分散	×	×	3.47	2.91	16.1	0.0029	0.0039	34.5
20	フッ素樹脂	-	-	×	×	3.11	2.98	4.2	0.0009	0.0010	11.1
21	ポリエーテル	球状	分散	×	×	3.15	3.13	0.6	0.0032	0.0035	9.4
22	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	○	×	2.72	2.71	0.4	0.0018	0.0019	5.6
23	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	×	○	2.70	2.665	1.3	0.0015	0.0017	13.3
24	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	○	○	2.68	2.71	1.1	0.0023	0.0020	11.1
25	環状オレフィンコポリマー	球状	分散	○	○	2.68	2.72	1.7	0.0024	0.0021	12.5
26	環状オレフィンコポリマー	球状	凝集	○	○	2.65	2.72	2.6	0.0022	0.0020	9.1

【0071】

表 4 より、試料 No. 14～18 は、試料 No. 19～26 に比べて、測定方向による誘電正接の変動が小さくなっていることがわかる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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
(72)発明者 今里 大志
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 中嶋 久雄
(56)参考文献 特開2020-015812(JP, A)
特表2020-532604(JP, A)
特開2016-074220(JP, A)
特開2013-071960(JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01B 17/56
B32B 15/08
H05K 1/03