

(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
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/017923 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/088 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/003333
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 14 日(14.07.2016)
- (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:
特願 2015-146955 2015 年 7 月 24 日(24.07.2015) JP
- (71) 出願人: タツタ電線株式会社(TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5788585 大阪府東大阪市岩田町 2 丁目 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 梅田 裕明(UMEDA, Hiroaki); 〒6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 宮本 真憲(MIYAMOTO, Masanori); 〒6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 松田 和大(MATSUDA, Kazuhiro); 〒6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 湯川 健(YUKAWA, Ken); 〒6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP). 山内 志朗(YAMAUCHI, Shirou); 〒

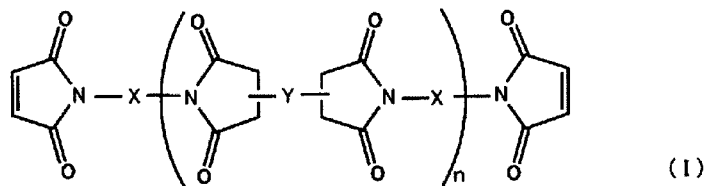
6190216 京都府木津川市州見台 6 丁目 5 番 1 号 タツタ電線株式会社内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 薦田 正人, 外(TSUTADA, Masato et al.); 〒5410051 大阪府大阪市中央区備後町 1 丁目 7 番 10 号 ニッセイ備後町ビル 9 階 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロシパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: RESIN-CLAD COPPER FOIL, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 樹脂付き銅箔、及びプリント配線板



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a resin-clad copper foil which can be produced without irradiation with ultraviolet radiation and by which transmission characteristics can be improved by using a bismaleimide resin having a low dielectric constant and a low dielectric loss tangent; and a printed wiring board that uses the resin-clad copper foil. Provided are a resin-clad copper foil obtained by laminating, on a copper foil, a resin composition which contains a bismaleimide resin represented by general formula (I), a curing agent and a filler, in which the blending quantity of the filler is 10-200 parts by mass relative to 100 parts by mass of resin component, and in which the complex viscosity of the resin composition at 80°C is 1×10^3 to 5×10^5 Pa·s; and a printed wiring board that uses the resin-clad copper foil. In general formula (I), X denotes an aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbon group having 10-30 carbon atoms in the main chain, Y denotes an aliphatic, alicyclic or aromatic hydrocarbon group, and n denotes a number in the range 1-20.

(57) 要約: 誘電率及び誘電正接の低いビスマレイミド樹脂を用いることで伝送特性を向上させることが可能であり、紫外線照射を行うことなく製造可能な樹脂付き銅箔、及びこれを用いたプリント配線板を提供する。下記一般式 (I) で表されるビスマレイミド樹脂、硬化剤、及びフィラーを含有し、フィラーの配合量が、樹脂成分 100 質量部に対して、10~200 質量部であり、80°C における複素粘度が 1×10^3 Pa·s ~ 5×10^5 Pa·s である樹脂組成物を銅箔に積層した樹脂付き銅箔、及びこれを用いたプリント配線板とする。但し、下記一般式 (I) 中、X は、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素基であって、主鎖の炭素数が 10~30 である炭化水素基を示し、Y は、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素基を示し、n は 1~20 の範囲の数を示す。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：樹脂付き銅箔、及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、主にプリント配線板の製造に用いられる樹脂付き銅箔、及びこれを用いたプリント配線板に関するものである。

背景技術

[0002] スマートフォンなどの情報端末の普及に伴い、高速処理が可能なプロセッサや通信モジュールが登場し、それらを実装する回路基板に流れる電気信号の伝送速度が高速化しているため、伝送特性を向上させた多層基板などの基板材料の要求が高まっている。

[0003] 多層基板は、コア基板の表面に、銅箔にBステージの熱硬化性樹脂を塗布した樹脂付き銅箔を重ね、加熱しながらプレスすることにより硬化させて多層化層を形成し、次いでレーザー加工によりビアホールを形成し、メッキして層間を接続後、銅箔をエッチングして回路を形成することにより製造することができる。

[0004] 基板の伝送特性を向上させるためには、基板に用いられる樹脂付き銅箔に誘電率及び誘電正接の低い樹脂を使用することが求められ、その例としてフッ素樹脂、液晶ポリマー等が実用化されている。しかし、フッ素樹脂は、密着性、フレキシブル性、及び加工性に劣り、液晶ポリマーは、密着性及び加工性に劣っている。そこで、これらの問題を解決し得るものとして、ビスマレイミド樹脂の使用が提案されているが、これを用いた場合、熔融粘度が低く、プレス成型時に樹脂のフローが生じるという問題がある。そのため特許文献1のように、プレス前に紫外線照射を行うことにより仮硬化を行い、Bステージ状にする技術が開示されている。しかし、樹脂層の厚みによって、紫外線照射に偏りが生じ、均一にビスマレイミド樹脂を硬化することができないという問題や、ビスマレイミド樹脂に添加した難燃剤、硬化剤、耐摩耗剤等のフィラーが紫外線を遮断し、ビスマレイミド樹脂の硬化を妨げるとい

う問題が生じている。

[0005] そのため、ビスマレイミド樹脂を用いた場合に、紫外線照射を行うことなく製造可能な樹脂付き銅箔が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-243836号公報

発明の概要

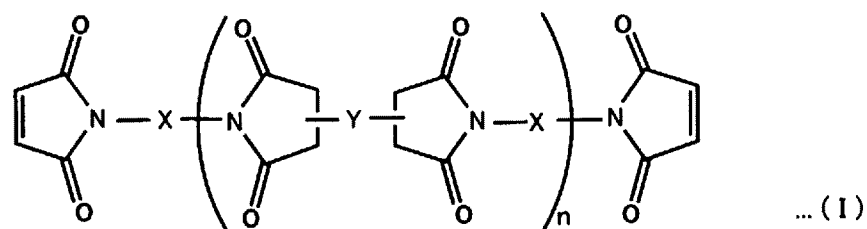
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、誘電率及び誘電正接の低いビスマレイミド樹脂を用いることで伝送特性を向上させることが可能であり、紫外線照射を行うことなく製造可能な樹脂付き銅箔、及びこれを用いたプリント配線板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の樹脂付き銅箔は、上記課題を解決するために、銅箔に積層する樹脂組成物を、下記一般式(1)で表されるビスマレイミド樹脂、硬化剤、及びフィラーを含有するものとし、フィラーの配合量を、樹脂成分100質量部に対して、10～200質量部とし、80℃における複素粘度を $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ とする。

[0009] [化1]



但し、式(1)中、Xは、脂肪族、脂環式又は芳香族の炭化水素基であって、主鎖の炭素数が10～30である炭化水素基を示し、これらの基は、ヘテロ原子、置換基又はシロキサン骨格を有していてもよく、Yは、脂肪族、

脂環式又は芳香族の炭化水素基を示し、これらの基は、ヘテロ原子、置換基、フェニルエーテル骨格、スルフォニル骨格又はシロキサン骨格を有していてもよく、 n は1～20の範囲の数を示す。

[0010] 上記一般式(1)で表されるビスマレイミド化合物は、一般式(1)中の X が炭素数10～30のアルキル基を主鎖となし、このアルキル基中の互いに隣接する炭素に結合した2本の側鎖が部分的に環状構造をなしているものとしてすることができる。

[0011] 上記フィラーは、シリカ及び／又はフッ素樹脂パウダーであってもよく、上記硬化剤は、ラジカル開始剤、イミダゾール系硬化剤、及びカチオン系硬化剤より選択された1種又は2種以上であってもよい。

[0012] これら樹脂付き銅箔を用いてプリント配線板を作製することができる。

発明の効果

[0013] 本発明に係る樹脂付き銅箔によれば、誘電率及び誘電正接の低いビスマレイミド樹脂を用いたことにより、伝送特性を向上させることが可能であり、プレス成型時の樹脂組成物のフローを軽減することができ、紫外線照射を行うことなく製造可能な樹脂付き銅箔を提供することができる。

発明を実施するための形態

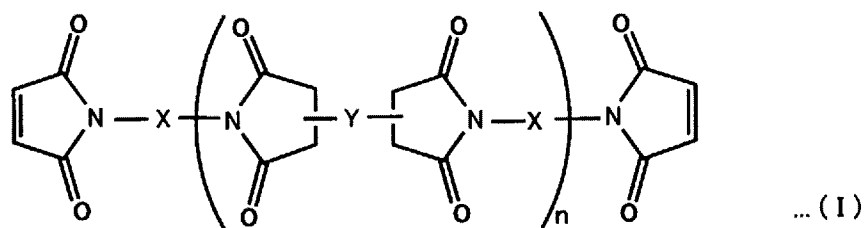
[0014] 以下、本発明の実施の形態を、より具体的に説明する。

[0015] 本実施形態に係る樹脂付き銅箔は、ビスマレイミド樹脂、硬化剤、及びフィラーを含有してなり、フィラーの配合量が、樹脂成分100質量部に対して、10～200質量部であり、80℃における複素粘度が $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ～ $5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である樹脂組成物を、銅箔の表面の一部又は全部に積層してなるものである。

[0016] ビスマレイミド樹脂としては、次の一般式(1)で表されるものを用いる。

[0017]

[化1]



[0018] 但し、式（I）中、Xは脂肪族、脂環式、又は芳香族の炭化水素基であって、主鎖の炭素数が10～30である炭化水素基を示し、これらの基は、ヘテロ原子、置換基、又はシロキサン骨格を有していてもよい。Xは、好ましくは、脂肪族又は脂環式炭化水素、若しくは脂環式炭化水素基により修飾された脂肪族炭化水素基であり、側鎖も含めた炭素数が10～55であることがより好ましく、10～40であることがさらに好ましい。特に好ましくは、Xが炭素数10～30のアルキル基を主鎖となし、このアルキル基中の互いに隣接する炭素に結合した2本の側鎖が部分的に環状構造をなしているものである。

[0019] Yは脂肪族、脂環式、又は芳香族の炭化水素基を示し、これらの基はヘテロ原子、置換基、フェニルエーテル骨格、スルフォニル骨格、又はシロキサン骨格を有していてもよい。Yは、好ましくは、芳香族炭化水素基である。

[0020] nは繰り返し単位数であり、1～20の範囲の数を示し、柔軟な樹脂が得られる点からは1～15の範囲が好ましく、1～10の範囲がより好ましい。nが20以下であると、強度に優れた樹脂付き銅箔が得られる。ビスマレイミド化合物は、nが1～20であるものを1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよいが、nが1～10のものの混合物であることがより好ましい。

[0021] 上記ビスマレイミド化合物の製造方法は特に限定されず、例えば酸無水物とジアミンとを縮合反応させた後、脱水して環化（イミド化）を行う公知の方法により製造することができる。

[0022] その製造に使用可能な酸無水物の例としては、ポリブタジエーングラフトー無水マレイン酸；ポリエチレンーグラフトー無水マレイン酸；ポリエチレンー無水マレイン酸交互共重合体；ポリ無水マレイン酸ー1ーオクタデセン交互共重合体；ポリプロピレンーグラフトー無水マレイン酸；ポリ（スチレンー無水マレイン酸）共重合体；無水ピロメリト酸；無水マレイン酸、無水コハク酸；1, 2, 3, 4ーシクロブタンテトラカルボン酸二無水物；1, 4, 5, 8ーナフタレンテトラカルボン酸二無水物；3, 4, 9, 10ーペリレンテトラカルボン酸二無水物；ビスクロ（2, 2, 2）オクトー7ーエソンー2, 3, 5, 6ーテトラカルボン酸二無水物；ジエチレントリアミンペンタ酢酸二無水物；エチレンジアミン四酢酸二無水物；3, 3', 4, 4'ーベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物；3, 3', 4, 4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物；4, 4'ーオキシジフタリックス無水物；3, 3', 4, 4'ージフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物；2, 2'ービス（3, 4ージカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物；4, 4'ービスフェノールA ジフタル酸無水物；5ー（2, 5ージオキシテトラヒドロ）ー3ーメチルー3ーシクロヘキセンー1, 2ージカルボン無水物；エチレングリコールビス（トリメリット酸無水物）；ヒドロキノンジフタル酸無水物；アリルナディック酸無水物（allylnadicanhydride）；2ーオクテンー1ーイルコハク酸無水物；無水フタル酸；1, 2, 3, 6ーテトラヒドロフタル酸無水物；3, 4, 5, 6ーテトラヒドロフタル酸無水物；1, 8ーナフタル酸無水物；グルタル酸無水物；ドデセニルコハク酸無水物；ヘキサデセニルコハク酸無水物；ヘキサヒドロフタル酸無水物；メチルヘキサヒドロフタル酸無水物；テトラデセニルコハク酸無水物等が挙げられる。

[0023] またジアミンの例としては、1, 10ージアミノデカン；1, 12ージアミノドデカン；ダイマージアミン；1, 2ージアミノー2ーメチルプロパン；1, 2ージアミノシクロヘキサン；1, 2ージアミノプロパン；1, 3ージアミノプロパン；1, 4ージアミノブタン；1, 5ージアミノペンタン；

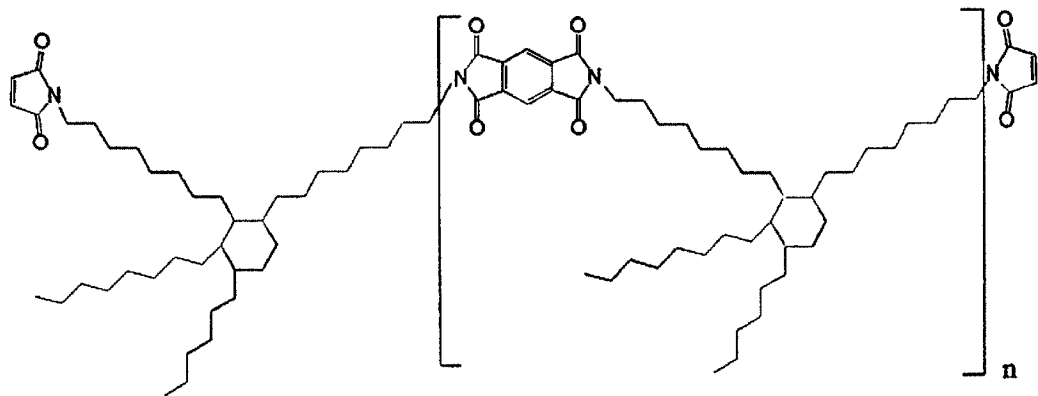
1, 7-ジアミノヘプタン; 1, 8-ジアミノメンタン; 1, 8-ジアミノ
オクタン; 1, 9-ジアミノノナン; 3, 3'-ジアミノ-N-メチルジ
プロピルアミン; ジアミノマレオニトリル; 1, 3-ジアミノペンタン; 9,
10-ジアミノフェナントレン; 4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェ
ニル; 3, 5-ジアミノ安息香酸; 3, 7-ジアミノ-2-メトキシフルオ
レン; 4, 4'-ジアミノベンゾフェノン; 3, 4-ジアミノベンゾフェノ
ン; 3, 4-ジアミノトルエン; 2, 6-ジアミノアントラキノン; 2, 6
-ジアミノトルエン; 2, 3-ジアミノトルエン; 1, 8-ジアミノナフタ
レン; 2, 4-ジアミノトルエン; 2, 5-ジアミノトルエン; 1, 4-ジ
アミノアントラキノン; 1, 5-ジアミノアントラキノン; 1, 5-ジアミ
ノナフタレン; 1, 2-ジアミノアントラキノン; 2, 4-クメンジアミン
; 1, 3-ビスアミノメチルベンゼン; 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘ
キサン; 2-クロロ-1, 4-ジアミノベンゼン; 1, 4-ジアミノ-2,
5-ジクロロベンゼン; 1, 4-ジアミノ-2, 5-ジメチルベンゼン; 4,
4'-ジアミノ-2, 2'-ビストリフルオロメチルビフェニル; ビス (ア
ミノ-3-クロロフェニル) エタン; ビス (4-アミノ-3, 5-ジメチ
ルフェニル) メタン; ビス (4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル) メタ
ン; ビス (4-アミノ-3-エチルジアミノフルオレン; ジアミノ安息香酸
; 2, 3-ジアミノナフタレン; 2, 3-ジアミノフェノール; -5-メチ
ルフェニル) メタン; ビス (4-アミノ-3-メチルフェニル) メタン; ビ
ス (4-アミノ-3-エチルフェニル) メタン; 4, 4'-ジアミノフェニ
ルスルホン; 3, 3'-ジアミノフェニルスルホン; 2, 2-ビス (4, (4
アミノフェノキシ) フェニル) スルホン; 2, 2-ビス (4- (3-アミ
ノフェノキシ) フェニル) スルホン; 4, 4'-オキシジアニリン; 4, 4'
'-ジアミノジフェニルスルフィド; 3, 4'-オキシジアニリン; 2, 2
-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) プロパン; 1, 3-ビス
(4-アミノフェノキシ) ベンゼン; 4, 4'-ビス (4-アミノフェノキ
シ) ビフェニル; 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル

; 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルビフェニル; 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメトキシビフェニル; Bis aniline M; Bis aniline P; 9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン; o-トリジンスルホン; メチレンビス(アントラニル酸); 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン; 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン; 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン; 1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン; 2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン; 3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン; 4, 4'-ジアミノベンザニリド; 2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン; ポリオキシアルキレンジアミン類(たとえば、HuntsmanのJeffamine D-230、D400、D-2000およびD-4000); 1, 3-シクロヘキサンのビス(メチルアミン); m-キシリレンジアミン; p-キシリレンジアミン; ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン; 1, 2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン; 3(4), 8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ(5. 2. 1. 02,6)デカン、1, 2-ビス(アミノオクチル)-3-オクチル-4-ヘキシル-シクロヘキサン等が挙げられる。これらの中でも、優れた誘電特性や強度を示す樹脂付き銅箔を得る観点から、アルキル鎖の主鎖の炭素数が10~30であるジアミンであることが好ましい。

[0024] 上記ビスマレイミド化合物は、市販の化合物を用いることもでき、好ましい例としては、DESIGNER MOLECULES Inc. 製のBMI-3000(ダイマージアミン、ピロメリット酸二無水物及びマレイン酸無水物より合成)、BMI-1500、BMI-2550、BMI-1400、BMI-2310、BMI-3005等を好適に用いることができる。

[0025] 上記の中でも本発明で特に好適に用いられるビスマレイミド化合物であるDESIGNER MOLECULES Inc. 製のBMI-3000は、下記の構造式で表される。式中、nは1~20の範囲の数である。

[化2]



[0026] 硬化剤としては、特に限定されないが、ラジカル開始剤、イミダゾール系硬化剤、及びカチオン系硬化剤より選択された1種を単独で用いることもでき、2種以上ブレンドして用いることもできる。

[0027] ラジカル系硬化剤（重合開始剤）の例としては、ジークミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、アゾ系化合物等が挙げられる。

[0028] イミダゾール系硬化剤の例としては、イミダゾール、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-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-*s*-トリアジン等が挙げられる。

[0029] カチオン系硬化剤の例としては、三フッ化ホウ素のアミン塩、*p*-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルイオドニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラ-*n*-ブチルホスホニウム-*o*, *o*-ジエチルホスホロジチオエート等に代表されるオニウム系化合物が挙げられる。

[0030] 硬化剤の配合量は、特に限定されないが、樹脂成分100質量部に対して、0.5～30質量部であることが好ましく、1～20質量部であることが

より好ましく、1～15質量部であることがさらに好ましい。0.5質量部以上であると、密着性を得るために十分な硬化が得られ、30質量部以下であると、作業性を損なわない範囲でポットライフを確保できる。

[0031] フィラーとしては、特に限定されないが、シリカ、フッ素樹脂パウダーが好適に用いられ、両者を併用することもできる。

[0032] シリカの例としては、合成シリカ、非晶質シリカ（湿式又は乾式）、コロイダルシリカ、中空シリカ、多孔質シリカ等が挙げられる。誘電率をさらに低下させることができる点からは、中空シリカが好ましい。

[0033] フッ素樹脂パウダーの例としては、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体が挙げられる。

[0034] フッ素樹脂パウダーの粒径は、特に限定されないが、平均粒径は、0.2 μm ～30 μm であることが好ましい。

[0035] フィラーの配合量は、樹脂成分100質量部に対して、10～200質量部であることが好ましく、20～200質量部であることがより好ましい。

[0036] フィラーがフッ素樹脂パウダーである場合の配合量は、樹脂成分100質量部に対して、40～200質量部であることが好ましく、60～180質量部であることがより好ましい。

[0037] 本発明の樹脂付き銅箔に積層する樹脂組成物は、上記した各成分を所定量配合して必要に応じて用いられる溶剤と共に十分混合することにより得られる。

[0038] 溶剤としては、特に限定されないが、有機溶剤が好適に用いられ、その具体例としては、メチルエチルケトン、トルエン、メタノール、テトラリン等が挙げられる。これら溶剤は、1種を単独で用いることもでき、2種以上をブレンドして用いることもできる。

[0039] 溶剤の配合量は、特に限定されないが、樹脂成分100質量部に対して、好ましくは20～200質量部であり、より好ましくは30～150質量部

であり、さらに好ましくは30～100質量部である。

[0040] なお、上記樹脂組成物には、従来から同種の樹脂組成物に添加されることのあった添加剤を、本発明の目的から外れない範囲内で添加することもできる。

[0041] 上記樹脂組成物の溶剤を含まない状態での80℃における複素粘度は、 $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $1 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることがさらに好ましい。

[0042] 80℃における複素粘度が $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上であると、紫外線によって仮硬化をしなくても、プレス成型時に樹脂組成物のフローが生じにくく、成型しやすい。また、80℃における複素粘度が $5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であると、樹脂組成物の流動性が適度であり、多層基板成型時に、パターン銅箔などの段差を埋めることができる。

[0043] なお、上記樹脂組成物には、密着性を向上させる為、誘電率又は誘電正接に悪影響を与えない範囲でエポキシ樹脂をブレンドすることができる。

[0044] エポキシ樹脂としては、分子内にエポキシ基を含有するものであればよく、具体例としては、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、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエーテル系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0045] エポキシ樹脂を用いる際、エポキシ樹脂の配合量は、特に限定されないが、樹脂成分100質量部中、1～25質量部であることが好ましく、2～20質量部であることがより好ましく、2～15質量部であることがさらに好ましい。

[0046] 上記樹脂組成物は、樹脂付き銅箔に用いることができる。ここで、樹脂付き銅箔とは、銅箔上に基材となる半硬化状の樹脂を塗布した複合材料をいう。

[0047] 本発明の樹脂付き銅箔の製造方法は、特に限定されないが、例えば、上記樹脂組成物を、離型処理したポリエチレンテレフタレート（PET）フィル

ムに厚さが均一になるように塗布し、溶剤を乾燥させてフィルムを作製し、そのフィルムを銅板に貼り付け、加熱しながらプレスし硬化させることにより樹脂付き銅箔を得ることができる。この際、プレスの条件は、特に限定されないが、加熱温度が80～130℃、面圧力5～20 kg/cm²の条件下で5～10分間加熱しながらプレスすることが好ましい。

[0048] 当該樹脂付き銅箔は、銅張積層板、フレキシブルプリント配線板等のプリント配線板に用いることができる。

[0049] 銅張積層板とは、プリント基板用の材料の一種で、上記組成物又は、ガラス布などの繊維基材に上記組成物を含浸させたものに銅箔を張り合わせたものをいう。

[0050] 銅張積層板の製造方法は、特に限定されないが、例えば従来の方法に従い、本発明に係る樹脂付き銅箔の樹脂面が繊維基材に接するように貼り付け、加熱しながらプレスして成型することにより銅張積層板を作製することができる。このときのプレス条件は、加熱温度が160～200℃で、面圧力が15～40 kg/cm²の条件下で30～120分間プレスすることが好ましく、加熱温度が160～180℃で、面圧力が20～30 kg/cm²の条件下で30～90分間プレスすることがより好ましい。なお、繊維基材の両面に樹脂付き銅箔を設けてもよい。

[0051] フレキシブルプリント配線板とは、柔軟性を持った絶縁体からなるフィルム（ポリイミド等）と銅箔等の導電性金属を貼り合わせた基材に電気回路を形成した基板をいう。

[0052] フレキシブルプリント配線板の製造方法は、特に限定されないが、例えば従来の方法に従い、銅張積層板にパターンエッチングをして回路を形成し、カバーレイを熱圧着することによりフレキシブルプリント配線板を得ることができる。このときの加熱温度が160～200℃で、面圧力が15～40 kg/cm²の条件下で30～120分間プレスすることが好ましく、加熱温度が160～180℃で、面圧力が20～30 kg/cm²の条件下で30～90分間プレスすることがより好ましい。

実施例

[0053] 以下に本発明の実施例を示すが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下において配合割合等は、特にことわらない限り質量基準とする。

[0054] 下記表 1 に示す配合に従い、ビスマレイミド樹脂、エポキシ樹脂、硬化剤、及びフィラーを混合し、銅箔に積層する樹脂組成物を得た。

[0055] 表 1 中の各成分の詳細は以下の通りである。

[0056] ・ビスマレイミド樹脂：DESIGNER MOLECULES INC.
製「BMI-3000CG」、50質量%トルエン溶液
・エポキシ樹脂：株式会社プリンテック製「VG3101L」、50質量%
メチルエチルケトン溶液
・ラジカル系硬化剤：クメンハイドロパーオキサイド
・イミダゾール系硬化剤：四国化成工業株式会社製「2E4MZ（2-エチル-4-メチルイミダゾール）」
・カチオン系硬化剤：テトラ-*n*-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート・シリカ：東洋化成株式会社製「WG1000」
・フッ素樹脂パウダー：株式会社喜多村製「KTL-500F」

[0057] 得られた上記樹脂組成物を、離型処理したPETフィルムに厚さが約100 μ mとなるように塗布し、50℃で30分間溶剤を乾燥させ、フィルムを作製した。

[0058] 得られた上記樹脂組成物及びフィルムについて、複素粘度、誘電率・誘電正接、せん断強度、樹脂組成物のフロー、及び段差埋め性を測定し、評価した。

[0059] ・複素粘度：得られたフィルムを6枚重ね合わせて、測定試料とした。下記装置及び測定条件において、複素粘度を測定した。

装置名：Anton Paar社製 MCR302 (Modular Compact Rheometer)

振り角：0.1%

周波数：1 H z

測定範囲：25～200℃

昇温スピード：5℃／min

[0060] ・誘電率・誘電正接：得られた上記樹脂組成物を、深さ0.7mm、縦120mm、横70mmの型に流し込み、金属ヘラで表面を平らにした後、常温で24時間放置し、溶剤を乾燥させた。その後、厚み0.5mm、縦110mm、横70mmのフッ素樹脂製の型に入れ、型の上下をフッ素樹脂シートで挟み込み、180℃で60分間、1MPaでプレスし、成型品を得た。プレス機は、高温真空プレス機（KVHC-11型）北川精機株式会社製を用いた。

[0061] 得られた成形品を縦方向に約2mm幅でカットし、サンプルを作製した。空洞共振器摂動法により、3つのサンプルについて、誘電率、誘電正接を測定し、平均値を求めた。ネットワークアナライザーは、Agilent Technologies社製E8361A、空洞共振器は、株式会社関東電子応用開発製CP531（10GHz）を用いた。

[0062] 誘電率の値は、2.5以下であると、伝送特性に優れたプリント配線板に好適に使用することができる。誘電正接の値は、0.005以下であると、伝送特性に優れたプリント配線板に好適に使用することができる。

[0063] ・せん断強度：得られた上記樹脂組成物を銅板に塗布して乾燥し、JIS K 6850に準拠して、ハンダディップ試験前後のせん断強度を測定した。なお、ハンダディップ試験は、試験片を260℃のハンダ槽に30秒間フロートした。

[0064] せん断強度の値は、3MPa以上であると、プリント配線板に好適に使用することができ、4MPa以上であることがより好ましい。

[0065] ・樹脂組成物のフロー：得られた上記フィルムを長方形（20cm×15cm）にカットし、同サイズの銅箔（厚さ18μm）のシャイニー面と重ね合わせ、高温真空プレス機（KVHC-11型 北川精機株式会社製）にて、130℃、1MPaの条件で、5分間プレスして樹脂付き銅箔を得た。次の

で、光学顕微鏡（８０倍）を用いて樹脂付き銅箔を観察し、樹脂組成物のフローの程度を評価した。樹脂組成物のフローが０．３ｍｍ以下であれば「○」、樹脂組成物のフローが０．３ｍｍより大きければ「×」とした。

[0066] ・段差埋め性：得られた樹脂付き銅箔を、銅箔厚み３５μｍ、ラインアンドスペース（ライン／スペース）１００μｍ／１００μｍのパターンを作製したフレキシブルプリント基板に１７０℃、面圧力２．５ＭＰａで６０分間プレスを行った。そのサンプルの断面を光学顕微鏡（８０倍）で観察し、段差が組成物で充填されているかを評価した。段差が組成物で充填されていれば「○」、段差に空隙が確認されれば「×」とした。

[0067]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
ビスマレイミド樹脂	100	95	100	100	95	100	100	100
エポキシ樹脂	-	5	-	-	5	-	-	-
ラジカル系硬化剤	2	2	2	2	2	2	2	2
イミダゾール系硬化剤	-	-	-	-	2	-	-	-
カチオン系硬化剤	-	2	-	-	-	-	-	-
シリカ	-	-	-	-	-	20	-	-
フッ素樹脂パウダー	60	60	20	200	60	60	5	250
80℃での複素粘度 (Pa・S)	1.31E+04	1.71E+05	1.14E+03	8.20E+04	1.53E+04	3.30E+04	5.14E+02	8.00E+05
誘電率 (10GHz)	2.39	2.48	2.32	2.1	2.5	2.45	2.4	2
誘電正接 (10GHz)	0.0037	0.0044	0.0033	0.0027	0.005	0.0038	0.0035	0.0023
せん断強度 (MPa)	4.91	5.85	5.12	4.58	8.34	5.15	5.22	2.7
	4.37	5.9	5.03	4.25	8.22	4.83	5.05	2
樹脂組成物のフロー	○	○	○	○	○	○	×	○
段差埋め性	○	○	○	○	○	○	○	×

- [0068] 結果は表1に示す通りであり、ビスマレイミド樹脂、硬化剤、フィラーを含有し、フィラーの配合量が、樹脂成分100質量部に対して、10～200質量部であり、80℃における複素粘度が $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である樹脂組成物を用いた実施例では、適度な流動性を有していることから、プレス時に、樹脂組成物のフローが生じることなく樹脂組成物を硬化させることができ、また樹脂組成物が段差を埋めることができた。
- [0069] 一方、フィラーの含有量が少なく、80℃における複素粘度が $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ より低い樹脂組成物を用いた比較例1では、樹脂組成物の複素粘度が低すぎることにより、プレス成型時に樹脂組成物のフローが生じた。比較例2では、樹脂組成物の複素粘度が高すぎることにより、段差を埋めることができなかった。また、せん断強度が3未満であり、十分な強度が得られなかった。

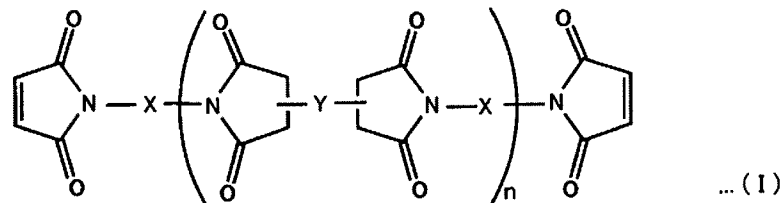
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるビスマレイミド樹脂、硬化剤、及びフィラーを含有し、

前記フィラーの配合量が、樹脂成分１００質量部に対して、１０～２００質量部であり、

８０℃における複素粘度が $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} \sim 5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である樹脂組成物を、銅箔の表面の一部又は全部に積層してなる、樹脂付き銅箔。

[化1]



但し、式（１）中、Xは、脂肪族、脂環式、又は芳香族の炭化水素基であって、主鎖の炭素数が１０～３０である炭化水素基を示し、これらの基は、ヘテロ原子、置換基、又はシロキサン骨格を有していてもよく、Yは、脂肪族、脂環式、又は芳香族の炭化水素基を示し、これらの基は、ヘテロ原子、置換基、フェニルエーテル骨格、スルフォニル骨格、又はシロキサン骨格を有していてもよく、nは１～２０の範囲の数を示す。

[請求項2] 前記一般式（１）で表されるビスマレイミド化合物が、一般式（１）中のXが炭素数１０～３０のアルキル基を主鎖となし、このアルキル基中の互いに隣接する炭素に結合した２本の側鎖が部分的に環状構造をなしている化合物であることを特徴とする、請求項１に記載の樹脂付き銅箔。

[請求項3] 前記フィラーが、シリカ及び／又はフッ素樹脂パウダーであることを特徴とする、請求項１又は２に記載の樹脂付き銅箔。

- [請求項4] 前記硬化剤が、ラジカル開始剤、イミダゾール系硬化剤、及びカチオン系硬化剤より選択された1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂付き銅箔。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂付き銅箔を用いてなる、プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/003333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/088(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, H05K3/00(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)

B32B1/00-43/00, C08G73/00-73/26, H05K1/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2012-236908 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims; paragraphs [0009], [0060] to [0069]; examples (Family: none)	1, 3-5 2
A	JP 62-184025 A (Hitachi, Ltd.), 12 August 1987 (12.08.1987), claims & GB 2194355 A & GB 8717614 A0 & DE 3628879 A & FR 2603390 A	1-5
A	JP 2015-32639 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 February 2015 (16.02.2015), examples (Family: none)	1-5

☒ 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

"T" 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
29 September 2016 (29.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

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/JP2016/003333

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 63-268637 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 November 1988 (07.11.1988), claims (Family: none)	1-5
A	WO 2010/019832 A2 (DESIGNER MOLECULES, INC.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims & US 2011/0152466 A1 & US 2013/0338313 A1	1-5
E,X	WO 2016/114286 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 July 2016 (21.07.2016), claims; paragraphs [0025], [0030] to [0062], [0092] to [0105]; examples & JP 2016-131243 A & JP 2016-131244 A	1-5
E,X	WO 2016/114287 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 July 2016 (21.07.2016), claims; paragraphs [0007], [0013] to [0080]; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B15/088(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, H05K3/00(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. B32B1/00-43/00, C08G73/00-73/26, H05K1/03

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2012-236908 A (日立化成工業株式会社) 2012.12.06, 特許請求の範囲、【0009】、【0060】-【0069】、実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5 2
A	JP 62-184025 A (株式会社日立製作所) 1987.08.12, 特許請求の範囲 & GB 2194355 A & GB 8717614 A0 & DE 3628879 A & FR 2603390 A	1-5

☑ 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

29.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

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)

長谷川 大輔

4S

6192

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 2015-32639 A (日立化成株式会社) 2015.02.16, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 63-268637 A (旭硝子株式会社) 1988.11.07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2010/019832 A2 (DESIGNER MOLECULES, INC.) 2010.02.18, CLAIMS & US 2011/0152466 A1 & US 2013/0338313 A1	1-5
E, X	WO 2016/114286 A1 (日立化成株式会社) 2016.07.21, 請求の範囲、 [0025]、[0030]-[0062]、[0092]-[0105]、実施例 & JP 2016-131243 A & JP 2016-131244 A	1-5
E, X	WO 2016/114287 A1 (日立化成株式会社) 2016.07.21, 請求の範囲、 [0007]、[0013]-[0080]、実施例 (ファミリーなし)	1-5