

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6811240号  
(P6811240)

(45) 発行日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8L</b> 45/00	<b>(2006.01)</b>	CO8L	45/00
<b>CO8K</b> 5/14	<b>(2006.01)</b>	CO8K	5/14
<b>B32B</b> 15/085	<b>(2006.01)</b>	B32B	15/085 Z
<b>HO5K</b> 1/03	<b>(2006.01)</b>	HO5K	1/03 610J

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2018-528832 (P2018-528832)	(73) 特許権者	000006633
(86) (22) 出願日	平成29年7月19日 (2017.7.19)		京セラ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/026109		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	W02018/016527	(74) 代理人	100104318
(87) 国際公開日	平成30年1月25日 (2018.1.25)		弁理士 深井 敏和
審査請求日	平成31年1月8日 (2019.1.8)	(72) 発明者	長澤 忠
(31) 優先権主張番号	特願2016-144463 (P2016-144463)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(32) 優先日	平成28年7月22日 (2016.7.22)		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	主税 智恵
(31) 優先権主張番号	特願2016-231464 (P2016-231464)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(32) 優先日	平成28年11月29日 (2016.11.29)	(72) 発明者	梶田 智
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		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

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】

ベンゼン環を有する過酸化物として、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{R})_2$  - ジ - ( t - ブチルパーオキシ ) ジイソプロピルベンゼン、 t - ブチルクミルパーオキサイドおよびジクミルパーオキサイドのうちのいずれかを含み、ビニル基を有する熱硬化性の環状オレフィンコポリマーと架橋可能な官能基を有さない熱可塑性の環状オレフィンコポリマーとの複合体を主成分とし、動的粘弾性測定において、前記熱硬化性の環状オレフィンコポリマーに由来する損失正接のピークが 120 以上 175 以下の温度領域に存在し、前記熱可塑性の環状オレフィンコポリマーに由来する損失正接のピークが 100 以下の温度領域に存在する、有機絶縁体。

【請求項2】

前記動的粘弾性測定によって求められる貯蔵弾性率が  $8 \times 10^6 \text{ Pa}$  以上である、請求項1に記載の有機絶縁体。

【請求項3】

請求項1または2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4】

前記有機絶縁体は、前記金属箔側の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析により分析した場合に、分子量 340 ~ 350 の有機物のピークが存在する、請求項3に記載の金属張積層板。

【請求項5】

前記ピークは、分子量 207 の有機物のピークのカウント数を 1 とした場合のカウント比が 1.5 ~ 6 である、請求項 4 に記載の金属張積層板。

【請求項 6】

前記金属箔の表面粗さ  $S_a$  が、0.5  $\mu\text{m}$  以下である、請求項 3 ~ 5 に記載の金属張積層板。

【請求項 7】

複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを具備し、前記絶縁層が請求項 1 または 2 に記載の有機絶縁体により構成されている、配線基板。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、有機絶縁体、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、その表面に銅箔を接合し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。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2010 - 100843 号公報

【発明の概要】

【0004】

本開示の有機絶縁体は、環状オレフィンコポリマーを主成分とし、ベンゼン環を有する過酸化物を含み、動的粘弾性測定において、損失正接のピークが 120 以上に存在する。

本開示の金属張積層板は、上記の有機絶縁体と、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。

30

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導体層とを具備し、前記絶縁層が上記の有機絶縁体により構成されている。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図 1】第 1 実施形態の有機絶縁体（実施例 1）について、動的粘弾性を測定したデータである。

【図 2】第 1 実施形態の有機絶縁体（実施例 5）について、動的粘弾性を測定したデータである。

【図 3】第 2 実施形態の有機絶縁体（実施例 4）について、動的粘弾性を測定したデータである。

40

【図 4】第 2 実施形態の有機絶縁体（実施例 7）について、動的粘弾性を測定したデータである。

【図 5】（a）は銅張積層板の一実施形態を示す断面図、（b）は配線基板の一実施形態を示す断面図である。

【図 6】飛行時間型二次イオン質量分析による分析結果を示し、（a）は、分子量 340 ~ 350 の有機物のピーク（カウントが 500 以上）が存在する場合であり、（b）は、分子量 340 ~ 350 の有機物のピーク（カウントが 500 以上）が存在しない場合である。

【発明を実施するための形態】

50

## 【0006】

特許文献1に開示されているような環状オレフィンコポリマーは、従来、FR-4等に用いられているエポキシ樹脂に比べると、誘電正接が低く、誘電特性の向上が図られたものとなっている。しかし、このような環状オレフィンコポリマーにおいても、誘電正接が十分に低いとはいえず、そのため誘電特性（電気特性）を補償することが困難になるという懸念がある。さらに、環状オレフィンコポリマーが熱可塑性樹脂である場合、ガラス転移点（ $T_g$ ）以上の温度で加熱すると、弾性率の急激な低下が生じる。そのため、プリプレグのような基板材料としての使用が制限される。例えば、このような環状オレフィンコポリマーに、架橋剤、難燃剤などを添加すると、 $T_g$ を高めることができるものの、誘電正接も高くなる。

10

## 【0007】

このような環状オレフィンコポリマーは、有機絶縁体の材料として使用される。このような有機絶縁体は、高周波用の配線基板に使用されることがある。高周波用の配線基板は、高周波特性を向上させるために、有機絶縁体に接合される銅箔の表面粗さを小さくすることが要求される。しかし、銅箔の表面粗さを小さくすると銅箔と有機絶縁体との接合強度が低下する。

## 【0008】

本開示の有機絶縁体は、環状オレフィンコポリマーを主成分とし、ベンゼン環を有する過酸化物を含む。本開示の有機絶縁体は、環状オレフィンコポリマーを主成分とし、ベンゼン環を有する過酸化物を含む樹脂組成物から形成される。以下、本開示の有機絶縁体（樹脂組成物）に含まれる各成分について、詳細に説明する。ここで、環状オレフィンコポリマーを主成分とするとは、有機絶縁体中に含まれる環状オレフィンコポリマーの割合が60質量%以上である場合をいう。

20

## 【0009】

図1は、第1実施形態の有機絶縁体について動的粘弾性を測定したデータである。図1に示した動的粘弾性の測定データは、後述する実施例1における測定データに相当する。図1において、損失正接（符号A1、A10）、貯蔵弾性率（符号B1、B10）、および損失弾性率（符号C1、C10）の各特性の温度依存性を示す。ここで、これらの符号を示すアルファベットの後ろに付している数字はそれぞれ各特性を測定した周波数を示しており、例えば、A1は1Hz、A10は10Hzを表している。

30

## 【0010】

本実施形態の有機絶縁体は、図1に示すように、動的粘弾性の測定から求められる損失正接のピークがいずれの周波数においても120以上である。つまり、この有機絶縁体は、熱硬化性の特性を備えた環状オレフィンコポリマーを主成分とする有機絶縁体である。このような構成によれば、温度依存性が小さく、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。第1実施形態の有機絶縁体の誘電特性は、125において、30GHzにおける比誘電率が2.7以下、誘電正接が0.002以下である。

## 【0011】

ここで、損失正接のピークとは、動的粘弾性を室温から約300の温度範囲にわたって測定した損失正接曲線の中で、特定の温度域における損失正接がその周囲の部分よりも高くなる変化を示す部分のことをいう。図1を例にすると、温度が50変化したときに損失正接が3倍以上変化する部分となる。

40

## 【0012】

これは有機絶縁体の主成分である環状オレフィンコポリマーが、ベンゼン環を有する過酸化物によって結合された状態にあるため、全体の分子構造が等方的で各原子が拘束され原子同士の相対位置が変わりにくい安定した構造を有していることに起因する。

## 【0013】

第1実施形態の有機絶縁体は、図1の動的粘弾性の測定データにおいて、貯蔵弾性率（B）が急激に低下している温度（変曲点D）および損失弾性率が最高となる温度（ピーク

50

温度E)がともに100以上である。これらの結果からわかるように、この有機絶縁体は100以上の耐熱性を有している。これらの特性から、本実施形態の有機絶縁体は、高周波領域において使用される配線基板の分野において、とりわけ高温負荷寿命に優れた配線基板として有用なものとなる。

#### 【0014】

図2も、第1実施形態の有機絶縁体について動的粘弾性を測定したデータである。図2に示した動的粘弾性の測定データは、後述する実施例5における測定データに相当する。図2に記載の符号は、上述の図1で説明した符号と同様であり、詳細な説明は省略する。図2についても、図1と同様の挙動を示していることがわかる。

#### 【0015】

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ない。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%程度含まれていればよい。

#### 【0016】

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、単独で用いてもよく、2種以上が併用されていてもよい。

#### 【0017】

環状オレフィンと共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、鎖状オレフィン、アクリル酸メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、不飽和ニトリル、脂肪族共役ジエンなどが挙げられる。具体的には、このようなモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、スチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどが挙げられる。これらの他のモノマーは、単独で用いてもよく、2種以上が併用されていてもよい。

#### 【0018】

第1実施形態の有機絶縁体に含まれる環状オレフィンコポリマーは、分子内に架橋可能な官能基を有していても良い。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によって架橋反応が進行するものが良い。例えば、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などが挙げられる。このような環状オレフィンコポリマーとしては、例えば、三井化学(株)製のLCOC-4などが挙げられる。

#### 【0019】

第1実施形態の有機絶縁体に含まれるベンゼン環を有する過酸化物は、ラジカル開始剤として作用するものである。すなわち、過酸化物はラジカル反応によって、分子内に架橋可能な官能基を有する環状オレフィンコポリマーの少なくとも一部を、架橋させるために用いられる。これにより分子内にベンゼン環を有さない過酸化物よりも、誘電正接が低くTgが高い有機絶縁体を得られる。その理由としては、分子内にベンゼン環を有する過酸化物由来のラジカル種が、環状オレフィンコポリマーの架橋部位と混和しやすく、さらに分子内にベンゼン環を有する過酸化物の活性基が環状オレフィンコポリマーの架橋部位と優先的に反応しやすいためと推察される。このような反応性の観点から、過酸化物として、分子内にベンゼン環を少なくとも2つ有する過酸化物を用いるのが良い。

#### 【0020】

分子内にベンゼン環を有する過酸化物としては、例えば、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシジイソプロピルベンゼン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキシドなどが挙げられる。これらの化合物は、例えば、「パーキュアーV S」、「パーブチルP」、「パーブチルC」、「パークミルD」（いずれも日油（株）製）などとして市販されている。

#### 【0021】

第1実施形態の有機絶縁体において、分子内にベンゼン環を有する過酸化物は、環状オレフィンコポリマーと過酸化物との合計量を100質量%としたときに、1～8質量%の割合で含まれているのが良い。分子内にベンゼン環を有する過酸化物がこのような割合で含まれることによって、環状オレフィンコポリマーの架橋反応が効率よく進行し、誘電正接をより低下させることができる。さらに、分子内にベンゼン環を有する過酸化物は、環状オレフィンコポリマーと過酸化物との合計量を100質量%としたときに、1～3質量%の割合で含まれていてもよい。

10

#### 【0022】

第1実施形態の有機絶縁体には、この有機絶縁体の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、難燃剤、応力緩和剤、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤などの添加剤が含まれていてもよい。

#### 【0023】

難燃剤は特に限定されず、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、臭素系難燃剤（例えば、エチレンビスペンタブロモベンゼン、エチレンビステトラブロモフタルイミドなど）などが挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。誘電正接、耐燃性、耐熱性、密着性、耐湿性、耐薬品性、信頼性などの観点から、臭素系難燃剤、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラムまたはポリリン酸アンモニウムが良い。

20

#### 【0024】

難燃剤は、環状オレフィンコポリマーと過酸化物との合計量を100質量部としたときに、15～45質量部の割合で含まれているのが良い。難燃剤がこのような割合で含まれることによって誘電正接、密着性および耐湿性にほとんど影響を与えることなく、耐燃性や耐熱性をより向上させることができる。

30

#### 【0025】

応力緩和剤は特に限定されず、例えば、シリコーン樹脂粒子などが挙げられる。シリコーン樹脂粒子としては、例えば、シリコンゴムパウダーとして、KMP-597（信越化学工業（株）製）、X-52-875（信越化学工業（株）製）、シリコンレジンパウダーとして、KMP-590（信越化学工業（株）製）、X-52-1621（信越化学工業（株）製）などが挙げられる。これらの応力緩和剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0026】

応力緩和剤としては、10 $\mu$ m以下の平均粒径を有するものを用いてもよい。このような平均粒径を有する応力緩和剤を用いることによって、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、金属箔との密着性をより向上させることができる。応力緩和剤は、環状オレフィンコポリマーと過酸化物との合計量を100質量部としたときに、1～10質量部の割合で含まれているのが良い。応力緩和剤がこのような割合で含まれることによって、有機絶縁体が、例えば、配線基板などに適用される場合に、導体層となる金属箔との密着性および耐吸湿性をより向上させることができる。また、スルーホール接続信頼性もより向上させることができる。

40

#### 【0027】

難燃剤および応力緩和剤以外の添加剤としては、例えば、顔料としてR-42（堺化学（株）製）、熱安定化剤としてIRGANOX 1010（BASF社製）、光安定化剤と

50

してCHIMASSORB 944 (Ciba社製)などが挙げられる。

【0028】

第1実施形態の有機絶縁体は、上述の環状オレフィンコポリマーおよびベンゼン環を有する過酸化物、必要に応じて他の成分を混合して得られる樹脂組成物から形成される。これら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。

【0029】

溶液混合法で用いられる好適な溶剤としては、例えばキシレンを挙げることができる。この場合、固形分(樹脂)と溶剤との質量比は特に限定されないが、例えば60:40~20:80であるとよい。なお、キシレンの他に、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、また、キシレンと上記の他の溶剤と併用してもよい。

10

【0030】

有機絶縁体を構成する環状オレフィンコポリマーは、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を主成分とするのが良く、有機絶縁体の主成分として、熱硬化性の環状オレフィンコポリマーを所定の割合以上含まれていれば熱可塑性の環状オレフィンコポリマーとの複合体であっても良い。

【0031】

20

図3は、熱硬化性の環状オレフィンコポリマーと熱可塑性の環状オレフィンコポリマーとの複合体を主成分として含む有機絶縁体(第2実施形態の有機絶縁体)の動的粘弾性を測定したデータである。図3に示した動的粘弾性の測定データは、後述する実施例4に対応する。図3に記載の符号は、上述の図1で説明した符号と同様であり、詳細な説明は省略する。

【0032】

この有機絶縁体は、環状オレフィンコポリマーが熱硬化性の環状オレフィンコポリマーと熱可塑性の環状オレフィンコポリマーとの複合体である。このため損失正接のピークが符号D1として示す120~150の温度領域と、符号D2として示している80~100の温度領域の2箇所が存在する。

30

【0033】

有機絶縁体の主成分である環状オレフィンコポリマーが熱硬化性の環状オレフィンコポリマーと熱可塑性の環状オレフィンコポリマーとの複合体である場合には、環状オレフィンコポリマーが熱硬化性の環状オレフィンコポリマーである場合に比較して、有機絶縁体の比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。この場合、有機絶縁体の誘電特性は30GHzにおける比誘電率が2.69以下、誘電正接が0.0019以下となる。

【0034】

環状オレフィンコポリマーが熱硬化性の環状オレフィンコポリマーと熱可塑性の環状オレフィンコポリマーとの複合体である場合、有機絶縁体の耐熱性を維持するという点から、複合体中に含まれる熱硬化性の環状オレフィンコポリマーは、図3に示す方法によって求められる割合で60%以上、特に80%以上95%以下であるのが良い。複合体中に含まれる熱硬化性の環状オレフィンコポリマーの含有量の割合Rwは、図3に示す損失正接のデータから求める。Rwは、具体的には、例えば、図3に示すように、熱硬化性の環状オレフィンコポリマーに起因する損失正接をW1、熱可塑性の熱可塑性の環状オレフィンコポリマーに起因する損失正接をW2としたときに、下記の式(I)により求められる。

40

$$Rw = (W1 / (W1 + W2)) \times 100 \quad (I)$$

【0035】

この場合、有機絶縁体は、200以下の温度領域において、動的粘弾性測定によって求められる貯蔵弾性率が $8 \times 10^7$  Pa以上であるのが良い。これにより200以下の

50

温度であれば、長期間加熱されても比誘電率および誘電損失を共に低く維持できる有機絶縁体を得ることができる。

【0036】

図4も、第2実施形態の有機絶縁体について動的粘弾性を測定したデータである。図4に示した動的粘弾性の測定データは、後述する実施例7における測定データに相当する。図4に記載の符号は、上述の図1で説明した符号と同様であり、詳細な説明は省略する。図4についても、図3と同様の挙動を示していることがわかる。

【0037】

有機絶縁体を得るための樹脂組成物には、シート成形を可能にする範囲で無機フィラーを添加するのが良い。無機フィラーとしては、例えば、シリカ、タルク、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、カーボンブラック、ガラスビーズ、ガラス中空球などが挙げられる。例えばシリカとしては、粉碎シリカ、熔融シリカなどが挙げられる。このような無機フィラーとしては、例えば、SFP-30M、SFP-130MC（いずれもデンカ（株）製）、FUSELEX E-2、Adma Fine SO-C5、PLV-3（いずれも（株）龍森製）などが市販されている。無機フィラーは、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0038】

例えば、樹脂組成物（有機絶縁体）を金属張積層板として使用する場合、有機絶縁体と金属箔との密着性をより向上させる点で、10 $\mu$ m以下の平均粒径を有する無機フィラーを用いてもよく、10nm~10 $\mu$ mの平均粒径を有する無機フィラーを用いるのがよい。無機フィラーの含有量としては、環状オレフィンコポリマーと過氧化物との合計量を100質量部としたときに、5~40質量部の割合とするのが良い。無機フィラーがこのような割合に含まれることによって樹脂組成物の熔融流動性がより向上する。さらに、樹脂組成物が、例えば金属張積層板などに用いられる場合に、有機絶縁体と金属箔との密着性をより向上させることができ、スルーホール接続信頼性もより向上させることができる。必要に応じて、導体層の表面にめっき処理等を行うのが良い。

【0039】

樹脂組成物をシート状に成形する際に、必要に応じて、補強材を使用してもよい。補強材としては、例えば、ガラス、ポリイミドなど繊維の織布および不織布、紙などが挙げられる。ガラスの材質は、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る。

【0040】

このようにして得られたシート状成形体は、160以上のガラス転移点を有していてもよい。ガラス転移点が160以上であれば、十分な耐熱性が発揮される。

【0041】

シート状成形体の製造方法は特に限定されない。例えば、樹脂組成物に無機フィラーを分散させてシート状に成形してもよく、樹脂組成物を補強材に塗布または含浸後、乾燥してシート状に成形してもよい。これらの場合、必要な割合だけ硬化させるとよい。補強材に塗布または含浸させる樹脂組成物にも、無機フィラーが分散されていてもよい。シート状成形体としては、例えば、樹脂組成物中に無機フィラーを含む複合体の他、プリプレグなどが挙げられる。

【0042】

無機フィラーを含む塗布方法およびプリプレグを形成するための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。

【0043】

シート状成形体において無機フィラーまたは補強材の含有割合は、シート状成形体の2

10

20

30

40

50

0～80質量%程度であればよい。無機フィラーまたは補強材がこのような割合であれば、シート状成形体の硬化後の寸法安定性および強度がより発揮されやすい。さらに、より優れた誘電特性も得られる。無機フィラーと補強材とを併用する場合、無機フィラーと補強材との総量が上記の含有割合であればよい。シート状成形体には、必要に応じてシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤などのカップリング剤が添加されていてもよい。

【0044】

シート状成形体の樹脂が、上記の樹脂組成物を基にしたものであるか否かは、赤外分光法（IR）およびガスクロマトグラフィー（GC）で分析することで成分を確認できる。さらに核磁気共鳴分光法（NMR）および質量分析ガスクロマトグラフィー（GC-MS）で分析することで、組成を確認できる。この場合、シート状成形体中の樹脂は半硬化状態である。

10

【0045】

シート状成形体は、例えば加熱成形に供されて積層板に加工されてもよい。積層板は、例えば、所望の厚さに応じてシート状成形体を複数枚重ね合わせ、加熱（硬化）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シート状成形体（例えばプリプレグ）とを組み合わせて、より厚い積層板を得ることもできる。積層成形および硬化は、通常熱プレス機を用いて同時に行われるが、両者を分けて行ってもよい。すなわち、最初に積層成形して半硬化の積層板を得、次に熱処理機で処理して完全に硬化させてもよい。加熱加圧成形は、例えば、80～300、0.1～50MPaの加圧下、1分～10時間程度行われ、150～250、0.5～10MPaの加圧下、10分～5時間程度行われてもよい。

20

【0046】

次に、上記した有機絶縁体を金属張積層板に適用した例について説明する。まず、本実施形態の金属張積層板は、有機絶縁体と、この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。例えば、本実施形態の金属張積層板は、有機絶縁体の元となる生の絶縁シートの両面に金属箔を重ね合わせて、加熱加圧成形（硬化）を行うことによって得られる。加熱加圧条件は特に限定されず、例えば180～220、2～5MPa程度の加熱加圧条件下で成形すればよい。

【0047】

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、例えば銅箔が用いられる。金属箔の厚みは特に限定されず、例えば5～105μm程度である。金属箔の表面粗さSaは、0.5μm以下であっても良く、0.3μm以下であるのが良い。本実施形態の金属張積層板は、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、加熱加圧成形しても得られる。本実施形態の金属張積層板は、0.0017以下の誘電正接を有していてもよい。このように金属張積層板の誘電正接が0.0017以下であれば、優れた比誘電率など十分な電気特性が発揮される。本実施形態の金属張積層板は、例えばプリント配線基板などに用いられる。

30

【0048】

金属箔側の有機絶縁体表面、すなわち、金属箔と接触している側の有機絶縁体の表面には、飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）により分析した場合に、分子量340～350の有機物のピークが存在していても良く、そのピークのカウント数が500以上であっても良い。さらに、上記ピークのカウント数が1000以上であるのが良い。例えば、分子量342～346の有機物についてのカウント数が700～2400であるのがよい。また、別の表現では、分子量342～346の有機物のカウント数（M1）と分子量207の有機物のカウント数（M2）との比（M1/M2）が1.5以上であってもよく、1.5～6であるのがよい。

40

【0049】

有機絶縁体と金属箔との間に、分子量340～350の有機物が存在するか否かは、例

50

えば、ペルオキシニ硫酸塩を用いて金属箔をエッチングし、露出した有機絶縁体の金属箔側の表面について、TOF-SIMSを用いて確認できる。分析装置は例えば、TRIF T I I I ( U L V A C - P H I 製 ) を使用し、条件として、1次イオンを $^{197}\text{Au}^+$ クラスターイオン、1次イオン電流量を900 pA (アパーチャ: 3)、測定領域を約100  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 、測定時間2 minとし、測定には帯電補正電子銃を使用できる。TOF-SIMSによる分析結果の一例を、図6に示す。

#### 【0050】

有機絶縁体と金属箔との間における分子量340~350の有機物については、どのような構造なのか、明確ではないが、このような分子量340~350の有機物が有機絶縁体と金属箔との間に介在することにより、金属箔表面の表面粗さが小さい場合であっても、有機絶縁体との接合強度を向上できる。

10

#### 【0051】

熱硬化性の環状オレフィンコポリマーおよび熱可塑性の環状オレフィンコポリマーを含む第2実施形態の有機絶縁体を使用することによって、熱硬化性の環状オレフィンコポリマーのみを含む第1実施形態の有機絶縁体の場合よりも、比誘電率および誘電正接を低くできる。有機絶縁体の前駆体に、表面処理(例えば、アクリル系シランカップリング処理)を施した金属箔を配置しても良い。このような金属箔を用いることによって、加熱加圧処理して硬化させる際に、熱硬化性の環状オレフィンコポリマーだけの場合よりも前駆体が軟化し易くなる。その結果、金属箔と有機絶縁体とがより密着し、有機絶縁体と金属箔との接合強度が向上する。さらに、有機絶縁体と金属箔との間に、有機絶縁体とカップリング剤との反応生成物が形成され、有機絶縁体と金属箔との接合強度がより向上する。

20

#### 【0052】

図5(a)に銅張積層板の一実施形態を示す。図5(a)に示す銅張積層板は、有機絶縁体1の厚み方向の上下両面に銅箔3が備えられている。銅箔3側の有機絶縁体1表面を、TOF-SIMSにより分析した場合に、分子量340~350の有機物のピークが存在するとともに、該ピークのカウント数が500以上である。銅箔3は、有機絶縁体1の少なくとも一方の面に配置されていれば良い。

#### 【0053】

次に、本実施形態の配線基板について説明する。本実施形態の配線基板は、複数の絶縁層と該絶縁層間に配置された導体層とを具備しており、絶縁層が上記の有機絶縁体により構成されている。本実施形態の配線基板は、絶縁層および導体層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。

30

#### 【0054】

本開示の配線基板は、例えば、本開示の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)加圧成形して得られる。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。本実施形態の配線基板を構成する絶縁層は、環状オレフィンポリマーを主材とし、赤外分光分析によりフェニル基が検出されるのがよい。

#### 【0055】

本実施形態の配線基板によれば、絶縁層に上記した有機絶縁体を適用したものであることから、高温放置後においても低い比誘電率および低い誘電正接を得ることができるとともに、優れた高周波特性が発揮される。

40

#### 【0056】

このような配線基板は、例えば、上記した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、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。

#### 【0057】

次に、本開示に係る配線基板の一実施形態について、図5(b)に基づいて説明する。

50

一実施形態の配線基板は、複数の絶縁層7（有機絶縁体1）と絶縁層7上に配置された配線層8（銅箔3）とを具備する。一実施形態の配線基板は、絶縁層7および配線層8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。

【0058】

一実施形態の配線基板によれば、絶縁層7に上記した有機絶縁体1を適用したものであることから、高温放置後においても低い比誘電率および低い誘電正接を得ることができ、優れた高周波特性が発揮される。銅箔3をエッチングして露出した有機絶縁体1の銅箔3側の表面を、TOF-SIMSにより分析した場合に、分子量340～350の有機物のピークが存在していても良く、そのピークのカウント数が500以上であっても良い。さらに、上記ピークのカウント数が1000以上であるのが良い。このようなTOF-SIMSによる分析は、例えば、配線基板の上面から銅箔3からなる配線層8が露出するまで研磨し、露出した配線層8をエッチングして有機絶縁体1からなる絶縁層7を露出させ、この絶縁層7の表面について分析すれば良い。

10

【0059】

このような配線基板は、例えば、上記した有機絶縁体1となる樹脂組成物を調製する工程、この樹脂組成物を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配線層となる銅箔3を被着させる工程、この銅箔3を所定のパターンにエッチングして配線層8とする工程、配線層8が形成され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。

20

【実施例】

【0060】

以下、実施例を挙げて本開示の実施形態を具体的に説明するが、本開示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。

【0077】

以下の実施例14～29および比較例2～13で使用した成分は、下記のとおりである。

（環状オレフィンコポリマー）

LCOC-4：架橋可能な官能基を有する環状オレフィンコポリマー（三井化学（株）製）

30

LCOC-3：架橋可能な官能基を有さない環状オレフィンコポリマー（三井化学（株）製）

（過酸化物）

パーキュア-VS：t-ブチルペルオキシベンゾエート（日油（株）製、ベンゼン環有り）

パーブチルP：t-ブチルパーオキシジイソプロピルベンゼン（日油（株）製、ベンゼン環有り）

パーブチルC：t-ブチルクミルパーオキサイド（日油（株）製、ベンゼン環有り）

パークミルD：ジクミルパーオキサイド（日油（株）製、ベンゼン環有り）

パーヘキシN25B：2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキサイド)ヘキシN-3（日油（株）製、ベンゼン環無し）

40

パーヘキサV：n-ブチル-4,4-ジ(t-ブチルパーオキシ)バレレート（日油（株）製、ベンゼン環無し）

パーブチルD：ジ-t-ブチルペルオキサイド（日油（株）製、ベンゼン環無し）

【0078】

（実施例14～21および比較例2～6）

表3に示す成分を表3に示す割合で混合し、さらに難燃剤として「SAYTEX8010（アルベマール社製）」を、環状オレフィンコポリマーと過酸化物との合計量100質量部に対して30質量部の割合で添加し、室温（25℃）で攪拌して樹脂組成物を得た。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

50

レンとの質量比は40：60であった。次に、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（有機絶縁体）を得た。得られたシート状成形体のガラス転移点（Tg）を表1に示す。Tgは動的粘弾性測定（DMA）によって求めた。

【0079】

次に、得られたシート状成形体を小片に切断して8枚重ね合わせて積層し、その両面に18μmの厚みを有する銅箔を積層した。4MPaの加圧下にて200℃で120分間加熱し、0.8mmの厚みを有する銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の銅箔を剥離して、10GHzにおける比誘電率および誘電正接を空洞共振器法にて測定した。結果を表3に示す。

【0080】

【表3】

		コポリマー (質量%)	過酸化化物		比誘電率 (10GHz)	誘電正接 (10GHz)	Tg (°C)
			質量%	ベンゼン 環の有無			
実 施 例	14	LCOC-4 (94)	パーキユア-VS (6)	有	2.4	0.0010	99
	15	LCOC-4 (94)	パーブチルP (6)	有	2.4	0.0020	170
	16	LCOC-4 (94)	パーブチルC (6)	有	2.4	0.0014	150
	17	LCOC-4 (94)	パークミルD (6)	有	2.4	0.0019	170
	18	LCOC-4 (97)	パークミルD (3)	有	2.4	0.0017	160
	19	LCOC-4 (99)	パークミルD (1)	有	2.4	0.0015	160
	20	LCOC-4 (92)	パークミルD (8)	有	2.4	0.0020	175
	21	LCOC-4 (90)	パークミルD (10)	有	2.4	0.0026	175
比 較 例	2	LCOC-4 (94)	パーヘキシン25B (6)	無	2.4	0.0045	180
	3	LCOC-4 (94)	パーヘキサV (6)	無	2.4	0.0027	146
	4	LCOC-4 (94)	パーブチルD (6)	無	2.4	0.0040	95
	5	LCOC-4 (100)	—	—	2.3	0.0006	85
	6	LCOC-3 (100)	—	—	2.3	0.0006	85

LCOC-4は、架橋可能な官能基を有する環状オレフィンコポリマーである。

LCOC-3は、架橋可能な官能基を有さない環状オレフィンコポリマーである。

【0081】

表3に示すように、実施例14～21に示す樹脂組成物は誘電正接が低く、優れた電気特性を有していることがわかる。さらに、実施例14～21に示す樹脂組成物は、高Tgであり、優れた耐熱性を有していることがわかる。

【0082】

(実施例22～29および比較例7～11)

表4に示す成分を表4に示す割合で混合し、さらに難燃剤として「SAYTEX8010」を添加した。実施例22～29および比較例7～11のいずれも、環状オレフィンコポリマーと過酸化化物との合計量100質量部に対して、難燃剤を30質量部の割合で添加

10

20

30

40

50

した。さらに実施例 22 ~ 29 および比較例 7 ~ 11 のいずれも、メタクリル処理された球状シリカ ( S F P - 30 M、平均粒径：0.5  $\mu$ m、デンカ (株) 製 ) を、環状オレフィンコポリマーと過酸化物との合計量 100 質量部に対して、21 質量部の割合で添加した。

【0083】

これらの実施例 22 ~ 29 および比較例 7 ~ 11 についても、上述の実施例 14 ~ 21 および比較例 2 ~ 6 と同様の方法で樹脂組成物を調製した。すなわち、まず、環状オレフィンコポリマー、過酸化物、難燃剤および球状シリカを、室温 ( 25 ) で攪拌して樹脂組成物を得た。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 である。

10

【0084】

得られた樹脂ワニスに 100  $\mu$ m の厚みを有するガラスクロス ( 旭化成イーマテリアルズ (株) 製 ) を浸漬して、樹脂ワニスをガラスクロスに含浸させた。その後、ガラスクロスを 145 で 7 分間乾燥させ、100  $\mu$ m の厚みを有するシート状成形体 ( 有機絶縁体 ( プリプレグ ) ) を得た。得られたプリプレグの樹脂含有量は 55 質量% であった。得られたシート状成形体のガラス転移点 ( T g ) を表 4 に示す。

【0085】

次に、得られたプリプレグを 6 枚重ね合わせて積層し、その両面に 18  $\mu$ m の厚みを有する銅箔を積層した。4 MP a の加圧下にて 200 で 120 分間加熱し、0.6 mm の厚みを有する銅張積層板を得た。得られた銅張積層板の銅箔を剥離して、10 GHz における比誘電率および誘電正接を空洞共振器法にて測定した。結果を表 4 に示す。

20

【0086】

【表 4】

		コポリマー (質量%)	過酸化合物		比誘電率 (10GHz)	誘電正接 (10GHz)	Tg (°C)
			質量%	ベンゼン 環の有無			
実 施 例	22	LCOC-4 (94)	パーキユアーVS (6)	有	3.4	0.0010	99
	23	LCOC-4 (94)	パーブチルP (6)	有	3.4	0.0020	170
	24	LCOC-4 (94)	パーブチルC (6)	有	3.4	0.0014	150
	25	LCOC-4 (94)	パークミルD (6)	有	3.4	0.0019	170
	26	LCOC-4 (97)	パークミルD (3)	有	3.4	0.0017	160
	27	LCOC-4 (99)	パークミルD (1)	有	3.4	0.0015	160
	28	LCOC-4 (92)	パークミルD (8)	有	3.4	0.0020	175
	29	LCOC-4 (90)	パークミルD (10)	有	3.4	0.0026	175
比 較 例	7	LCOC-4 (94)	パーヘキシン25B (6)	無	3.4	0.0045	180
	8	LCOC-4 (94)	パーヘキサV (6)	無	3.4	0.0027	146
	9	LCOC-4 (94)	パーブチルD (6)	無	3.4	0.0040	95
	10	LCOC-4 (100)	—	—	3.3	0.0006	85
	11	LCOC-3 (100)	—	—	3.3	0.0006	85

LCOC-4は、架橋可能な官能基を有する環状オレフィンコポリマーである。

LCOC-3は、架橋可能な官能基を有さない環状オレフィンコポリマーである。

## 【0087】

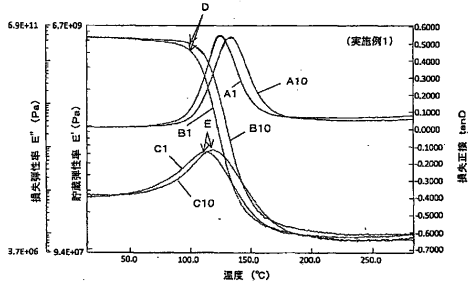
表4に示すように、実施例22～29に示す試料は誘電正接が低く、優れた電気特性を有していることがわかる。さらに、実施例22～29に示す試料は、高Tgであり、優れた耐熱性を有していることがわかる。これらの試料を構成するプリプレグは赤外分光分析により、環状オレフィンコポリマーを主材とし、フェニル基を有するものであることが認められた。

## 【符号の説明】

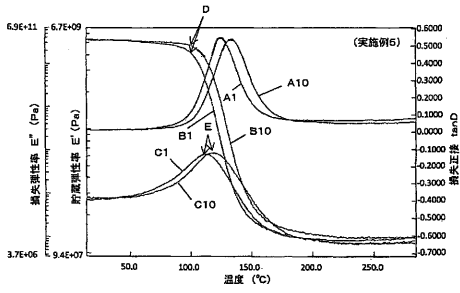
## 【0088】

- 1 有機絶縁体
- 3 銅箔
- 7 絶縁層
- 8 配線層
- A1、A10 損失正接
- B1、B10 貯蔵弾性率
- C1、C10 損失弾性率

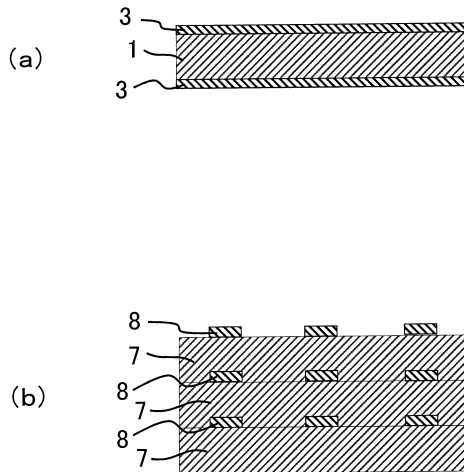
【 図 1 】



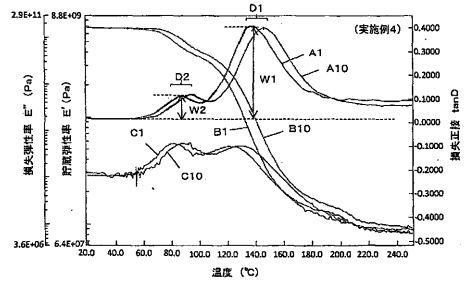
【 図 2 】



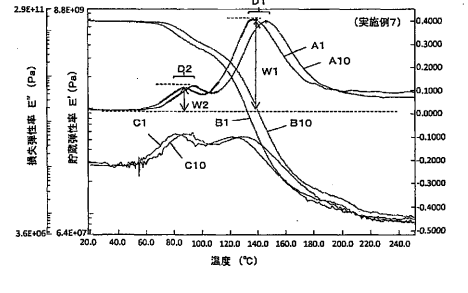
【 図 5 】



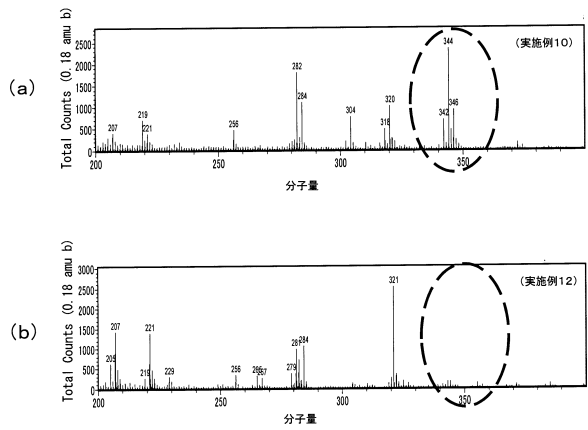
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2016-244954(P2016-244954)

(32)優先日 平成28年12月17日(2016.12.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

審査官 齋藤 光介

- (56)参考文献 特開平11-343310(JP,A)  
特開2014-156520(JP,A)  
特開2003-238761(JP,A)  
特開平02-167318(JP,A)  
特開平06-228377(JP,A)  
特開2010-100843(JP,A)  
特開2014-101503(JP,A)  
特開2018-039950(JP,A)  
国際公開第2019/142570(WO,A1)  
特開平11-080492(JP,A)  
特開2004-169049(JP,A)  
特開2010-189619(JP,A)  
特開2002-318301(JP,A)  
国際公開第2017/150218(WO,A1)  
再公表特許第14/141689(JP,A1)  
米国特許出願公開第2017/0260364(US,A1)  
日本油脂,有機過酸化化物,2004年,第10版,URL, [www.nof.co.jp/business/chemical/pdf/product01/Catalog-all.pdf](http://www.nof.co.jp/business/chemical/pdf/product01/Catalog-all.pdf)  
青木憲治,有機過酸化化物を用いた架橋およびグラフト反応,日本ゴム協会誌,2017年,第90巻,第10号,p490-493  
有機過酸化化物について,URL, <http://www.kayakuakzo.co.jp/peroxide/>  
TOPAS 環状オレフィン・コポリマー(COC),2013年7月,p1-8,URL, <https://www.polyplastics.com/jp/product/lines/medical/medical.pdf>  
小原禎二,光学プラスチック用シクロオレフィンポリマーの開発と実用動向,日本ゴム協会誌,2006年,第79巻,第4号,p244-249

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08L

C08K

CAplus/REGISTRY(STN)