



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117242533 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 15

(21) 申请号 202280031704.8

(22) 申请日 2022.04.27

(30) 优先权数据

2021-075897 2021.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/019184 2022.04.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/230961 JA 2022.11.03

(71) 申请人 京瓷株式会社

地址 日本京都府

(72) 发明人 主税智惠 长泽忠 芦浦智士

藤川晃次 今里大志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴克鹏

(51) Int.Cl.

H01B 17/56 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

有机绝缘体、覆金属层叠板和布线基板

(57) 摘要

本公开的有机绝缘体以有机树脂为主成分，在该有机树脂中，至少包含含有氮原子的抗氧化剂(A)和酚系抗氧化剂(B)。覆金属层叠板具备上述有机绝缘体、和被层叠在该有机绝缘体的至少一面的金属箔。布线基板具备利用有机绝缘体形成的多个绝缘层、和被配置在该绝缘层之间的金属箔。

1. 一种有机绝缘体,其以有机树脂为主成分,在该有机树脂中,至少包含含有氮原子的抗氧化剂(A)和酚系抗氧化剂(B)。

2. 根据权利要求1所述的有机绝缘体,其中,所述含有氮原子的抗氧化剂(A)与所述酚系抗氧化剂(B)的比率A/B以质量比计为0.5以上且3.1以下。

3. 根据权利要求2所述的有机绝缘体,其中,所述含有氮原子的抗氧化剂(A)与所述酚系抗氧化剂(B)的比率A/B以质量比计为0.5以上且3.0以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的有机绝缘体,其中,相对于有机树脂100质量份,所述含有氮原子的抗氧化剂(A)与所述酚系抗氧化剂(B)的合计量为0.9质量份以上且4.5质量份以下。

5. 根据权利要求4所述的有机绝缘体,其中,相对于有机树脂100质量份,所述含有氮原子的抗氧化剂(A)与所述酚系抗氧化剂(B)的合计量为0.9质量份以上且2.1质量份以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的有机绝缘体,其中,与内部区域相比,所述含有氮原子的抗氧化剂(A)和所述酚系抗氧化剂(B)在表面区域的含有比例更高。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的有机绝缘体,其中,所述含有氮原子的抗氧化剂(A)为受阻胺系化合物,所述酚系抗氧化剂(B)为二叔丁基苯酚衍生物。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的有机绝缘体,其中,所述有机树脂包含热固性树脂。

9. 根据权利要求8所述的有机绝缘体,其中,所述热固性树脂的主成分为环状烯烃共聚物。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的有机绝缘体,其中,还含有球状的二氧化硅填料和溴系阻燃剂。

11. 一种覆金属层叠板,其具备权利要求1~10中任一项所述的有机绝缘体、和被层叠在该有机绝缘体的至少一面的金属箔。

12. 一种布线基板,其具备利用权利要求1~10中任一项所述的有机绝缘体形成的多个绝缘层、和被配置在该绝缘层之间的金属箔。

有机绝缘体、覆金属层叠板和布线基板

技术领域

[0001] 本公开涉及有机绝缘体、使用了其的覆金属层叠板和布线基板。

背景技术

[0002] 近年来,随着LSI的高速化、高集成化、存储器的大容量化等的进展,各种电子部件的小型化、轻量化、薄型化等快速发展。以往,在这样的电子部件的领域中使用的布线基板等中,使用了例如专利文献1中记载那样的环状烯烃共聚物作为绝缘材料。这样的绝缘材料例如已被用于在其表面贴合有铜箔的覆铜基板和高频用的布线基板。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2010-100843号公报

发明内容

[0006] 本公开的有机绝缘体以有机树脂相为主成分,在该有机树脂相中,至少包含含有氮原子的抗氧化剂(A)和酚系抗氧化剂(B)。

[0007] 本公开的覆金属层叠板具备上述的有机绝缘体、和被层叠在该有机绝缘体的至少一面的金属箔。

[0008] 本公开的布线基板具备利用上述的有机绝缘体形成的多个绝缘层、和被配置在该绝缘层之间的金属箔。

具体实施方式

[0009] 本公开的有机绝缘体包含有机树脂作为主成分。该有机树脂包含含有氮原子的抗氧化剂(A)和酚系抗氧化剂(B)。此处,所谓以有机树脂为主成分,是指有机绝缘体中包含的有机树脂的比例为60质量%以上的情况。

[0010] 作为含有氮原子的抗氧化剂(A)(以下,有时称为氮系抗氧化剂(A。)),例如,可举出受阻胺系化合物。另外,作为酚系抗氧化剂(B),可举出二叔丁基苯酚衍生物。此处,作为二叔丁基苯酚衍生物,优选为在结构中包含二叔丁基羟基苯基的化合物。

[0011] 对于氮系抗氧化剂(A)而言,在高温下,防止氧化的效果变弱,或发生丧失活性的反应。另一方面,对于包含二叔丁基苯酚的酚系抗氧化剂(B)而言,即使在高温下也能够进行反应,并且具有能够将失活的氮系抗氧化剂(A)再次活化的功能。因此,能够进一步防止有机绝缘体的氧化,可抑制相对介电常数和介电损耗角正切的上升。另一方面,仅使用酚系抗氧化剂(B)时,由于极性大,因此不易与有机树脂混合,防止氧化的效果弱。通过存在氮系抗氧化剂(A)和酚系抗氧化剂(B),从而将会容易与有机树脂混合,能够进一步发挥防止氧化的效果。

[0012] 即,在有机绝缘体例如长期放置在125℃这样的较高温度的情况下,能够抑制作为有机绝缘体的主成分的有机树脂发生氧化。由此,尤其是能够在较高温度的环境下,抑制介

电损耗角正切 (Df) 增加。另外,通过使有机绝缘体包含上述2种抗氧化剂 (A)、(B),能够抑制有机树脂的玻璃化转变温度 (Tg) 下降。

[0013] 氮系抗氧化剂 (A) 与酚系抗氧化剂 (B) 的比率 (A/B) 以质量比计优选为0.5以上且3.1以下。由此,能够使将有机绝缘体在125℃下放置2000小时后的介电损耗角正切 (Df) 为0.0045以下。优选的是,上述氮系抗氧化剂 (A) 与酚系抗氧化剂 (B) 的比率 (A/B) 以质量比计优选为0.5以上且3.0以下。由此,能够使将有机绝缘体在125℃下放置2000小时后的介电损耗角正切 (Df) 为0.0038以下。

[0014] 另外,相对于有机树脂100质量份,氮系抗氧化剂 (A) 与酚系抗氧化剂 (B) 的合计量优选为0.7质量份以上且4.5质量份以下。由此,能够将有机绝缘体在125℃下放置2000小时后的介电损耗角正切 (Df) 抑制在0.0045以下。

[0015] 优选的是,相对于有机树脂100质量份,氮系抗氧化剂 (A) 与酚系抗氧化剂 (B) 的合计量优选为0.9质量份以上且2.1质量份以下。由此,能够使将有机绝缘体放置2000小时后的125℃下的介电损耗角正切 (Df) 为0.0037以下。

[0016] 有机树脂中包含的氮系抗氧化剂 (A) 和酚系抗氧化剂 (B) 的含量例如可利用热解气相色谱质谱 (GC-MS) 来进行测定。即,由使有机树脂在氦气气流中、在600℃下燃烧而产生的气体来分析树脂中包含的成分。

[0017] 与有机绝缘体的内部区域相比,优选在表面区域包含较多的抗氧化剂 (A)、(B)。若在大气气氛下对有机树脂进行加热,则树脂与氧结合,极性变强。与此相对,若与内部相比而在有机树脂的表面区域存在较多的氮系抗氧化剂 (A),则能够抑制有机绝缘体的表面区域中的树脂与氧的结合。

[0018] 此处,所谓有机绝缘体的表面区域,是指包含有机绝缘体的表面在内、从该表面至20μm左右的深度的范围。另一方面,内部区域成为距表面的深度深于20μm的部分。若使用其他表达,则对于有机绝缘体的表面区域而言,将有机绝缘体的厚度设为1时,距主面的深度优选为0.05~0.3的比率。另一方面,对于有机绝缘体的内部区域而言,将有机绝缘体的厚度设为1时的厚度的比率优选为0.4~0.9的比率的范围。

[0019] 与内部区域相比、表面区域的抗氧化剂 (A)、(B) 的含有比例高是指,在将内部区域中包含的抗氧化剂 (A)、(B) 的合计含有比例设为1时,表面区域中的抗氧化剂 (A)、(B) 的合计的含有比例成为2以上的情况。这种情况下,表面区域中的抗氧化剂 (A)、(B) 的合计的含有比例优选为4以下。

[0020] 有机绝缘体中包含的抗氧化剂 (A)、(B) 的分布可按照以下方式求出。首先,非常薄地研磨有机绝缘体的表面。接下来,以露出的有机绝缘体的新的表面为对象,进行X射线光电子能谱分析 (XPS)。

[0021] 这种情况下,调查从有机树脂以外的区域检测到的特定的元素的分布。对于抗氧化剂 (A)、(B) 的含有比例而言,例如,在有机绝缘体的内部区域与表面区域之间对X射线光谱分析 (XPS) 装置示出的元素的计数进行比较。

[0022] 表面区域中的抗氧化剂 (A)、(B) 的含量由上述的表面区域的范围中的X射线光谱分析 (XPS) 装置示出的元素的计数的平均值求出。另一方面,内部区域中的抗氧化剂 (A)、(B) 的含量由在有机绝缘体的厚度方向的中央部、对3~5处进行X射线光谱分析 (XPS) 而得到的计数的平均值求出。包含较多抗氧化剂 (A)、(B) 的部分优选为有机绝缘体的整个表面,

但也可仅设置在维持特性所必需的部分。在探求抗氧化剂(A)、(B)的结构式时,优选使用傅里叶变换红外吸收光谱分析装置(FT-IR)和液相色谱(HPLC)。抗氧化剂(A)、(B)的含量通过X射线光谱分析(XPS)的计数进行比较。这种情况下,若X射线光谱分析(XPS)的计数高,则抗氧化剂(A)、(B)的含量高,若计数低,则抗氧化剂(A)、(B)的含量低。

[0023] 为了与有机绝缘体的内部区域相比、在表面区域包含较多的抗氧化剂(A)、(B),例如,在制作层叠体时,使用与内层侧相比而在表层侧包含较多抗氧化剂的片状成型体。

[0024] 该有机绝缘体中,优选抗氧化剂(A)、(B)的分布成为层状。若抗氧化剂(A)、(B)的含有比例高的部分在有机绝缘体的表面区域具有层状,则在有机绝缘体的表面区域中,能够在薄的厚度范围内设置抗氧化剂(A)、(B)的浓度高的区域。在这种情况下,由于抗氧化剂(A)、(B)集中在表面区域,因此,能够增大占据有机绝缘体的大部分的内部区域的体积比率。若抗氧化剂(A)、(B)的含有比例低的部分的体积比例变大,则能抑制有机树脂的玻璃化转变温度(Tg)的下降,能够提高耐热性。作为抗氧化剂(A)、(B)的含有比例高的部分具有层状的部分的厚度,虽然也取决于有机绝缘体的厚度,但在将有机绝缘体的厚度设为1时,优选为0.05~0.3的比率。这种情况下,也优选在有机绝缘体的表面区域和内部区域,抗氧化剂(A)、(B)分别均匀分散。虽然增多了抗氧化剂(A)、(B)的部分优选为有机绝缘体的整个表面,但根据情况,也可仅设置在维持特性所必需的部分。

[0025] 制作有机绝缘体时的包含氮系抗氧化剂(A)和酚系抗氧化剂(B)在内的各成分的混合方法没有特别限制。作为混合方法,例如,可举出:将全部成分均匀溶解或分散于溶剂中的溶液混合法、通过挤出机等加热而进行的熔融混合法等。作为溶液混合法中使用的合适的溶剂,例如可举出二甲苯。这种情况下,固态成分(树脂)与溶剂的质量比没有特别限制,例如为60:40~20:80的程度。除了二甲苯以外,还可使用甲苯、苯、乙苯等芳香族系溶剂、正己烷、环己烷、甲基环己烷等烃系溶剂、丙酮等酮系溶剂、四氢呋喃、氯仿等其他溶剂,也可将二甲苯与上述其他溶剂并用。

[0026] 作为有机树脂,例如,优选以环状烯烃共聚物为主成分、且包含过氧化物的树脂组合物。过氧化物优选具有苯环。作为环状烯烃共聚物,优选为热固性。若在有机树脂中应用以热固性的环状烯烃共聚物为主成分的材料,则能够得到高频区域中的相对介电常数和介电损耗角正切低的有机绝缘体。对于介电特性而言,例如,在125℃、79GHz下的相对介电常数成为2.7以下,介电损耗角正切成为0.0045以下。

[0027] 环状烯烃共聚物是具有环状结构的聚烯烃系共聚物。具体而言,环状烯烃共聚物是环状烯烃同可与该环状烯烃共聚的其他单体的共聚物。环状烯烃与其他单体的比例没有特别限制,例如,可包含10~80质量%左右的环状烯烃、20~90质量%左右的其他单体。作为环状烯烃,例如,可举出降冰片烯系单体、环状二烯系单体、乙烯基脂环式烃系单体等。具体而言,作为环状烯烃,可举出降冰片烯、乙烯基降冰片烯、苯基降冰片烯、双环戊二烯、四环十二碳烯、环丙烯、环丁烯、环戊烯、环己烯、环己二烯、环辛二烯等。这些环状烯烃可以单独使用,也可并用2种以上。

[0028] 作为热固性的环状烯烃共聚物,优选在分子内具有能够交联的官能团。作为这样的能够交联的官能团,可举出:通过源自具有苯环的过氧化物的自由基而能够进行交联反应的基团。作为其例子,可举出选自乙烯基、烯丙基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基的组中的至少1种。

[0029] 树脂组合物中,可以进一步包含在分子内具有至少2个烯属不饱和基团的单体。这样的单体作为环状烯烃共聚物间的交联剂发挥作用。该单体以分子量小的状态在树脂组合物中存在,因此,容易进入环状烯烃共聚物间。此外,由于是具有2个以上烯属不饱和基团的有机分子,因此具有容易与相邻的多个环状烯烃共聚物的能够交联的部位进行反应这样的性质。由此,将会能够提高玻璃化转变温度(Tg)。

[0030] 作为单体的例子,可举出三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯等。这些中,优选三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯。在树脂组合物中包含三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯时,玻璃化转变温度(Tg)成为150℃以上,能够减小高温放置后的介电损耗角正切的上升率。这种情况下,作为单体的含有比例,在将环状烯烃共聚物设为100质量份时,优选为1质量份以上且8质量份以下。

[0031] 若在树脂组合物中存在这样的单体,则该单体存在于环状烯烃共聚物间,通过2个以上的存在的烯属不饱和基团,能够形成将环状烯烃共聚物间牢固地交联的固化物。具体而言,可以得到固化后的玻璃化转变温度(Tg)成为133℃以上、优选136℃以上的固化物(有机绝缘体)。另外,对于电特性而言,室温(25℃)下、频率79GHz下的相对介电常数(Dk)成为2.7以下,相同条件下的介电损耗角正切成为0.002以下。此外,关于介电损耗角正切(Df),即使长期放置(例如,2000小时以上)在比室温(25℃)更高温度(例如,125℃)的环境下,也将能够得到介电损耗角正切小的固化物(有机绝缘体)。

[0032] 在有机树脂由环状烯烃共聚物形成的情况下,从耐热性方面考虑,优选以热固性的环状烯烃共聚物(热固化COC)为主成分。

[0033] 根据本公开的有机绝缘体,在大气气氛中,即使暴露在高温下,也能够抑制相对介电常数、介电损耗角正切升高。由此,即使在高温的环境下,介电特性也稳定,因此,对于使用了具备该有机绝缘体的覆金属基板和布线基板的机器而言,即使在高温环境下使用时,也能够抑制性能下降,能够提高可靠性。

[0034] 上述的有机绝缘体可包含填料(无机粒子)。此外,上述的有机绝缘体可包含阻燃剂。

[0035] 例如,有机绝缘体的介电特性(相对介电常数、介电损耗角正切)因测定频率和测定方向中的任意项而产生较大变化时,在绝缘层中使用了有机绝缘体的布线基板的传输特性将容易经时地发生变化。因此,优选为相对介电常数和介电损耗角正切低、且不易因测定频率和测定方向这两者而发生大幅变化的有机绝缘体。

[0036] 为了得到这样的有机绝缘体,优选的是,使用极性低、且具有各向异性少的交联部位的环状烯烃共聚物,使用形状为各向同性的填料和阻燃剂。这种情况下,作为两成分的形状,优选纵横比接近1的形状。作为这些填料和阻燃剂的形状,特别优选球状或接近球状的形状。此处,所谓接近球状的形状,是指在对填料、阻燃剂进行观察时,其形状的轮廓中具有弯曲的部分的形状。例如,弯曲的部分在轮廓中所占的比例为80%以上。

[0037] 作为填料的材料,优选二氧化硅。即,优选球状的二氧化硅。

[0038] 作为阻燃剂,优选包含溴成分。即,优选溴系的阻燃剂。

[0039] 此外,填料和阻燃剂优选为在有机绝缘体中介由有机树脂而分散成一个一个的状态。特别优选几乎所有的阻燃剂和填料均为将有机树脂夹于其间并以粒子状被观察到的状态。通过成为几乎所有的阻燃剂和填料将有机树脂夹于其间并以粒子状被观察到的状态,

从而有机绝缘体的介电特性的各向异性下降,能够提高各向同性。

[0040] 这样,能够得到相对介电常数/介电损耗角正切的频率依赖性小、面方向厚度方向上的特性差异小的有机材料。

[0041] 该有机绝缘体利用极性小、且包含刚直的降冰片烯环的固化树脂形成。对于包含降冰片烯环的固化树脂而言,由于形成三维结构,因而分子相互被固定,因此,可将分子运动抑制得较小。

[0042] 另外,使用溴系的阻燃剂和球状的二氧化硅也对提高该有机绝缘材料的特性有贡献。这种情况下,优选的是,作为阻燃剂,使用非极性的阻燃剂,关于二氧化硅,也使用不显示特性的各向异性的那样的各向同性的球状二氧化硅。进一步地,优选这些阻燃剂和二氧化硅是几乎全部介由有机树脂而分散了的状态。

[0043] 这样,在有机绝缘体内能够减小介电特性的各向异性。在该有机绝缘体的情况下,其形状为片状时,能够减小平面方向与厚度方向之间的介电特性的差异。

[0044] 另外,作为有机树脂,优选包含具有氮和二叔丁基苯酚的结构的固化的环状烯烃共聚物。包含具有氮和二叔丁基苯酚的结构的固化的环状烯烃共聚物的状态可以为同一分子内,也可以是2种分子的混合。包含具有氮和二叔丁基苯酚的结构的固化的环状烯烃共聚物的状态可通过热解GC-MS来检测。

[0045] 在这样的有机绝缘体(有机树脂)的情况下,容易成为亲核性的氮和亲电性的酚的部位相互作用、接近而存在的状态。这样,有机树脂内的分子将容易以立体结构而被固定。

[0046] 由此,即使施加的电力的频率发生变化,存在于有机树脂的内部的分子也不易移动,将显示出稳定的相对介电常数、介电损耗角正切。

[0047] 通过使用这样的有机绝缘体,而能够得到:即使在频率发生变化的情况下,或在布线基板的内部、表面形成的布线的方向发生变化的情况下,介电特性的变化也小的布线基板。这种情况下,所谓介电特性的变化小,是指即使在测定的频率不同的情况下,介电特性的变化也小。另外,所谓介电特性的变化小,是指有机绝缘体例如为片状的情况下,即使在平面方向(X-Y平面内)与厚度方向(Z方向)之间,介电特性的变化也小。

[0048] 本公开的覆金属层叠板具备层叠在有机绝缘体的至少一个表面的金属箔。由此,覆金属层叠板具有上述的有机绝缘体所显示出的介电特性。此外,覆金属层叠板具有有机绝缘体所具有的耐氧化性、与金属箔的粘接性、绝缘性这样的特性。

[0049] 作为金属箔,没有特别限制,例如,可举出电解铜箔、压延铜箔等铜箔、铝箔、将这些金属箔叠合而成的复合箔等。这些金属箔中,优选铜箔。金属箔的厚度没有特别限制,例如优选为5~105 μm 左右。这种情况下,作为金属箔的表面粗糙度Ra,例如,优选0.5 μm 以下,特别优选0.2 μm 以下。需要说明的是,从确保金属箔与有机绝缘体之间的粘接力这样的理由出发,表面粗糙度(Ra)优选为0.05 μm 以上。

[0050] 覆金属层叠板可通过将有机绝缘体和金属箔各自以所期望的张数叠合、并进行加热加压成型而得到。若覆金属层叠板100的介电损耗角正切例如为0.004以下,则会发挥相对介电常数等充分的电特性,因此,例如,可以用于高频用的布线基板等。

[0051] 本公开的布线基板具备多个绝缘层和被配置在该绝缘层之间的金属箔(导体层),绝缘层优选利用上述的有机绝缘体形成。关于布线基板,也将成为具有有机绝缘体所具有的介电特性、耐氧化性、与金属箔的粘接性、阻燃性和绝缘性这样的特性的布线基板。

[0052] 对于布线基板而言,除了绝缘层和金属箔交替多层化而成的多层布线基板之外,也同样适用于具有腔槽(日文:キャビティ)结构的布线基板。布线基板例如可通过以下方式得到:将对上述的覆金属层叠板形成了电路和通孔的内层板与预浸料叠合,将金属箔层叠于预浸料的表面,然后,进行加热(固化)加压成型。此外,也可在表面的金属箔形成电路和通孔,形成多层印刷布线基板。

[0053] 布线基板例如可经过如下工序而得到:制备成为上述的有机绝缘体的树脂组合物的工序;由树脂组合物成型成片状,形成半固化的绝缘片的工序;将成为导体层的金属箔被覆于该绝缘片的表面的工序;和将被覆了金属箔的绝缘片在规定的条件(温度、压力和气氛)下进行加热加压的工序。由于绝缘层通过例如上述的有机绝缘体而形成,因此,这样得到的布线基板适于作为长期可靠性优异的高频用的布线基板。

[0054] 以下,举出实施例,具体说明本公开的有机绝缘体。本公开不受这些实施例的限制。

[0055] 实施例1

[0056] 有机树脂中,使用了具有能够交联的官能团的热固性的环状烯烃共聚物(三井化学(株)制)。作为具有苯环的过氧化物,使用了PERBUTYL D(注册商标,二叔丁基过氧化物,日本油脂(株)制)。使有机树脂为相对于环状烯烃共聚物(COC)100质量份而添加了PERBUTYL D(过氧化物)1.8质量份的组成。

[0057] 作为氮系抗氧化剂(A),使用了Chimassorb 2020(受阻胺系高分子,BASF Japan公司制)。

[0058] 作为酚系抗氧化剂(B),使用了Irganox 1010(BASF Japan公司制的二叔丁基苯酚衍生物)。

[0059] 接下来,在向上述环状烯烃共聚物中添加了PERBUTYL D(过氧化物)的组成中,相对于有机树脂100质量份,以表1所示的比例配合氮系抗氧化剂(A)和酚系抗氧化剂(B),在室温(25℃)下进行搅拌,制备树脂组合物(试样No.1-13)。

[0060] 接下来,将得到的树脂组合物溶解于二甲苯中,得到树脂清漆。使树脂组合物与二甲苯的质量比为40:60。使用棒涂机,将得到的树脂清漆成型为片状,在150℃下进行4分钟干燥,得到具有15μm的厚度的片状成型体。

[0061] 将得到的片状成型体(以下,有时记载为片)切割成小片。将6片该小片叠合而进行层叠,在其两面层叠厚度18μm的铜箔,制作层叠体。

[0062] 接下来,在4MPa的加压下、在200℃下,对层叠体进行120分钟加热,得到具有约120μm的厚度的覆铜层叠板。

[0063] 从得到的覆铜层叠板剥离铜箔,将有机绝缘体取出,对于取出的有机绝缘体,利用平衡型圆盘谐振器法,测定79GHz下的相对介电常数Dk和介电损耗角正切Df。针对初始(25℃的室温)时和在125℃放置2000小时后的试样,分别测定相对介电常数Dk和介电损耗角正切Df。将结果示于表1、表2。

[0064] 另外,对于得到的有机绝缘体,进行动态粘弹性测定(DMA),测定损耗角正切的行为,求出损耗角正切的峰温度作为玻璃化转变温度(Tg)。将结果示于表1。

[0065] 使用制作的覆铜层叠板,测定铜箔的粘接强度。对于铜箔的剥离强度,使用autograph,以从有机绝缘体的表面沿垂直方向拉拽铜箔的方式进行测定。使试样数为5个,

求出平均值。将结果示于
[0066] 表1。

[0067]

表 1

试样	抗氧化剂 (质量%)		氮系/酚系比率	Dk [79GHz]	Df [79GHz]	Tg (°C)		剥离强度 (kN/m)
	氮系	酚系				Tg (<100°C)	Tg (>100°C)	
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

[0068]

表 2

试样	抗氧化剂 (%)		氮系/酚系比率	125℃放置后的 Dk [79GHz]		125℃放置后的 Df [79GHz]	
	氮系	酚系		初始	2000 小时后	初始	2000 小时后
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

[0069] 由表1的结果表明,对于试样No.1-9而言,初始时的79GHz下的相对介电常数Dk为2.72以下。所有试样均存在小于100℃和100℃以上的2个玻璃化转变温度(Tg),100℃以上

的高温侧的玻璃化转变温度(Tg)为130℃以上。剥离强度为0.5kN/m。

[0070] 由表2的结果表明,对于氮系抗氧化剂(A)与酚系抗氧化剂(B)的比率(A/B)以质量比计为0.5以上且3.1以下的试样No.1-9而言,在125℃下放置2000小时后的79GHz下的相对介电常数Dk为2.74以下,介电损耗角正切Df为0.0045以下。

[0071] 尤其是,两种抗氧化剂(A)、(B)的比率(A/B)为0.5~3.0时(试样No.1-7),2000小时后的125℃下的介电损耗角正切Df为0.0038以下。

[0072] 此外,两种抗氧化剂(A)、(B)的合计量为0.9~2.1%时(试样No.1~5、7),2000小时后的125℃下的介电损耗角正切Df为0.0037以下。

[0073] 实施例2

[0074] 有机树脂中,使用了具有能够交联的官能团的热固性的环状烯烃共聚物(三井化学(株)制)。作为具有苯环的过氧化物,使用了PERCUMYL D(注册商标,过氧化二枯基,日本油脂(株)制)。使有机树脂为相对于环状烯烃共聚物(COC)100质量份而添加了PERCUMYL D(过氧化物)1.4质量份的组成。

[0075] 作为氮系抗氧化剂(A),使用了Chimassorb 944(受阻胺系高分子,BASF Japan公司制)。

[0076] 作为酚系抗氧化剂(B),使用了Irganox 1010(BASF Japan公司制的二叔丁基苯酚衍生物)。

[0077] 接下来,在向上述环状烯烃共聚物中添加了PERCUMYL D(过氧化物)的组成中,相对于有机树脂100质量份,以分别为0.6质量份和0.3质量份的比例配合了氮系抗氧化剂(A)和酚系抗氧化剂(B)。

[0078] 另外,与抗氧化剂一起,配合填料和阻燃剂。填料使用二氧化硅填料(Denka制的SFP-30M),阻燃剂使用将十溴二苯乙烷和十溴二苯醚以质量比1:1混合而成的混合物。相对于环状烯烃共聚物100质量份,填料和阻燃剂的添加量均为50质量份。

[0079] 在室温(25℃)下,使用球磨机对它们进行搅拌,得到树脂清漆(试样No.14-26)。使用棒涂机将该树脂清漆成型为片状,在150℃下进行4分钟干燥,得到具有40μm的厚度的片。

[0080] 需要说明的是,试样No.19-21中使用的树脂如下所述。

[0081] 液晶聚合物:RF-705(Panasonic公司)

[0082] 氟树脂:聚四氟乙烯(PTFE)(Rogers公司的R03003)

[0083] 聚苯醚:R5410(Panasonic公司)

[0084] 将得到的片切割成小片。将10片该小片叠合而进行层叠,在4MPa的加压下、在200℃下,对层叠体进行120分钟加热,得到具有约120μm的厚度的固化树脂。

[0085] 对于得到的固化树脂,考察测定频率与相对介电常数、介电损耗角正切的关系。将其结果示于表3。表3中,相对介电常数和介电损耗角正切的测定利用同轴激励平衡形圆盘谐振器(日文:同軸励振平衡形円板共振器)法进行。使测定方向为Z方向。即,根据从圆盘中央部通过同轴激励线(日文:同軸励振線)进行了电场耦合(日文:電界結合)的平衡圆盘谐振器的内部所激励的谐振特性,算出相对介电常数和介电损耗角正切。试样使用5cm见方的2片。

[0086] 由测定结果求出15GHz、79GHz的相对介电常数和介电损耗角正切的变动率,将相对介电常数的变动率在0.5%以内、介电损耗角正切的变动率在10%以内作为良好。

[0087] 变动率由下式算出,用绝对值表示。

[0088] $\text{变动率} = [(79\text{GHz的值} - 15\text{GHz的值}) / 15\text{GHz}] \times 100$

[0089] 氮和酚的检测通过热解GC-MS进行。检测条件如下所述。

[0090] <检测条件>

[0091] 加热条件:600℃(氦气气流中)

[0092] 热解装置:FRONTIER LAB制的DOUBLESHOT PYROLIZER PY2020iD

[0093] GC-MS(气相色谱质谱仪):岛津制作所制的QP2010Plus

[0094] 通过显微镜观察填料的形状。

[0095] 填料的分散状态通过以下方式进行评价:通过扫描电子显微镜对试样的截面进行观察,对在试样中是否存在多个填料聚集而成的物质进行鉴定。

[0096] 具体而言,首先,由得到的照片求出在试样中存在的各填料(二氧化硅)的粒径。此时,存在聚集体的状态是指:形成多个填料集聚而相互接触的状态。

[0097] 对于抽取的聚集体而言,其直径为填料的平均粒径的10倍以上。存在聚集体是指:在观察的区域中包含1个以上聚集体的情况,所述聚集体形成多个填料集聚而相互接触的状态,且其直径为填料的平均粒径的10倍以上。填料的形状为球状是指在所观察的填料的轮廓中不存在直线的部位、整个外周弯曲的情况,是满足纵横比为1.3以下的条件的情况。

[0098] 纵横比是指:在填料中,显示最长的长度(直径)的方向的长度、与相对于显示该最长的长度(直径)的方向垂直的方向的长度之比。将相对于显示最长的长度(直径)的方向垂直的方向的长度称为最短径。纵横比是最长径L1/最短径L2的关系。多边形是指,在所观察的填料的轮廓中,观察到2处以上直线的部位。

[0099]

表 3

试样	基材树脂	填料 形状	分散 状态	氮/ 酚比 率	氮检测	酚检测	介电常数		变动 率%	介电损耗角正切		变动 率%
							15GHz	79GHz		15GHz	79GHz	
14	环状烯烃共聚物	球状	分散	2.0	○	○	2.71	2.72	0.3	0.0020	0.0021	5.0
15	环状烯烃共聚物	球状	分散	0.5	○	○	2.70	2.71	0.5	0.0018	0.0020	10.0
16	环状烯烃共聚物	球状	分散	1.0	○	○	2.71	2.72	0.4	0.0020	0.0022	7.5
17	环状烯烃共聚物	球状	分散	3.0	○	○	2.71	2.72	0.5	0.0021	0.0023	10.0
18	环状烯烃共聚物	球状	分散	0.7	○	○	2.70	2.72	0.4	0.0019	0.0021	7.9
19	氟树脂	多边形	分散	-	×	×	3.04	3.03	0.3	0.0007	0.0010	42.9
20	液晶聚合物	-	-	-	×	×	2.92	2.92	0.0	0.0019	0.0035	84.2
21	聚苯醚	球状	分散	-	×	×	3.09	3.10	0.3	0.0019	0.0030	57.9
22	环状烯烃共聚物	球状	分散	-	○	×	2.70	2.71	0.4	0.0016	0.0019	18.8
23	环状烯烃共聚物	球状	分散	-	×	○	2.67	2.69	0.7	0.0016	0.0017	11.6
24	环状烯烃共聚物	球状	分散	0.4	○	○	2.69	2.71	0.7	0.0018	0.0020	11.1
25	环状烯烃共聚物	球状	分散	3.1	○	○	2.71	2.74	1.1	0.0021	0.0024	11.9
26	环状烯烃共聚物	球状	聚集	2	○	○	2.71	2.72	0.4	0.0020	0.0021	5.0

[0100] 由表3可知,试样No.14~18与试样No.19~26相比,基于频率的介电损耗角正切的变动变小。

[0101] 另外,对于上述得到的固化树脂,考察测定方向与相对介电常数、介电损耗角正切的关系。将其结果示于表4。表4中,测定波长均为79GHz。XY方向利用空腔圆柱谐振器(日文:空洞円筒共振器)法进行测定,Z方向利用上述的同轴激励平衡形圆盘谐振器法进行测定。在空腔圆柱谐振器法中,以在中央分割的圆柱空腔谐振器之间夹持电介质基板(试样)的方式构成。通过谐振器的谐振特性,算出相对介电常数、介电损耗角正切。试样为5cm见方1片。

[0102] 将XY方向和Z方向的相对介电常数的变动率为1%以内、介电损耗角正切的变动率为10%以内作为良。变动率由上述式算出。

[0103] 其他与表3的测定方法相同。

[0104]

试样	基材树脂	填料 形状	分散 状态	氮检测	酚检测	介电常数		变 率	介电损耗角正切		变动
						XV 方向	Z 方向		XV 方向	Z 方向	
14	环状烯烃共聚物	球状	分散	○	○	2.70	2.72	0.7	0.0021	0.0020	4.8
15	环状烯烃共聚物	球状	分散	○	○	2.69	2.72	1.0	0.0021	0.0019	10.0
16	环状烯烃共聚物	球状	分散	○	○	2.69	2.72	0.9	0.0021	0.0019	9.5
17	环状烯烃共聚物	球状	分散	○	○	2.69	2.72	1.0	0.0022	0.0020	10.0
18	环状烯烃共聚物	球状	分散	○	○	2.68	2.71	0.9	0.0022	0.0020	9.1
19	液晶聚合物	多边形	分散	×	×	3.47	2.91	16.1	0.0029	0.0039	34.5
20	氟树脂	-	-	×	×	3.11	2.98	4.2	0.0009	0.0010	11.1
21	聚苯醚	球状	分散	×	×	3.15	3.13	0.6	0.0032	0.0035	9.4
22	环状烯烃共聚物	球状	分散	○	×	2.72	2.71	0.4	0.0018	0.0019	5.6
23	环状烯烃共聚物	球状	分散	×	○	2.70	2.665	1.3	0.0015	0.0017	13.3
24	环状烯烃共聚物	球状	分散	○	○	2.68	2.71	1.1	0.0023	0.0020	11.1
25	环状烯烃共聚物	球状	分散	○	○	2.68	2.72	1.7	0.0024	0.0021	12.5
26	环状烯烃共聚物	球状	聚集	○	○	2.65	2.72	2.6	0.0022	0.0020	9.1

[0105] 由表4可知,试样No.14~18与试样No.19~26相比,基于测定方向的介电损耗角正切的变动变小。