

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-248103
(P2005-248103A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	CO8L 101/00	4J002
CO8K 5/17	CO8K 5/17	
CO8K 5/3477	CO8K 5/3477	
CO8L 71/12	CO8L 71/12	
CO8L 79/08	CO8L 79/08	B
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-63631 (P2004-63631)	(71) 出願人	000187068 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
(22) 出願日	平成16年3月8日(2004.3.8)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(72) 発明者	吉田 晴雄 東京都千代田区神田錦町3-20 昭和 高分子株式会社内
		(72) 発明者	西口 将司 東京都千代田区神田錦町3-20 昭和 高分子株式会社内
		(72) 発明者	小船 浩孝 東京都千代田区神田錦町3-20 昭和 高分子株式会社内
		Fターム(参考)	4J002 BC121 CH071 CM041 ED057 EN036 EU186 GQ00

(54) 【発明の名称】 成形物用樹脂又は樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 初期の誘電特性が良好で、しかも高温で放置した場合の1MHz以上、特に1GHz以上の高周波帯域での誘電特性、特に誘電正接の変化が少ない成形物が得られる樹脂又は樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 高分子材料にトリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミンを配合した樹脂又は樹脂組成物とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子材料にトリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミンを配合してなる、1 MHz 以上の周波数帯での誘電正接が 0.01 以下の成形物を与える樹脂又は樹脂組成物。

【請求項 2】

トリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミンの配合量が高分子材料 100 重量部に対して 0.1 ~ 30 重量部である請求項 1 記載の樹脂又は樹脂組成物。

【請求項 3】

高分子材料が、ポリアーレンエーテル又はポリイミドからなる熱可塑性樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の樹脂又は樹脂組成物。 10

【請求項 4】

高分子材料が、重合性不飽和基を持つ化合物からなる熱硬化性樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の樹脂又は樹脂組成物。

【請求項 5】

重合性不飽和基を持つ化合物が、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基及びシアネート基のいずれかの基を持つ化合物である請求項 4 に記載の樹脂又は樹脂組成物。

【請求項 6】

ビニル基を有する化合物が、一般式(1)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物である請求項 5 に記載の樹脂又は樹脂組成物。 20

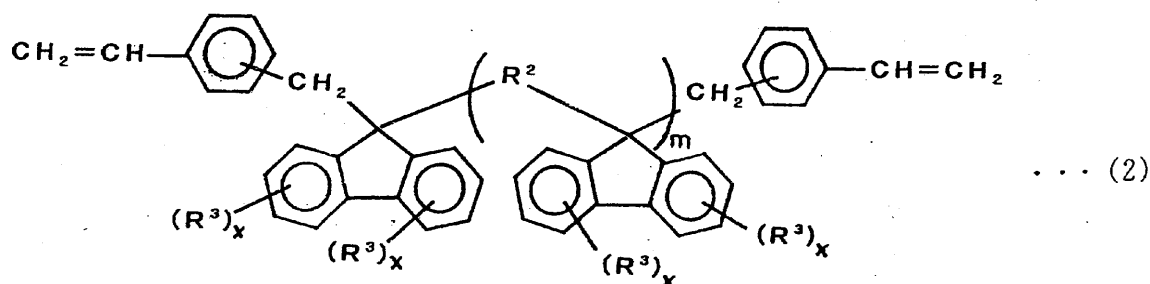


(式中、 R^1 は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を含んでも良く、又酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を介してビニルベンジル基と結合していてもよい、炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を示し、Ph は、フェニレン基を示す。)

【請求項 7】

一般式(1)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物が、一般式(2)で表される化合物である請求項 6 に記載の樹脂又は樹脂組成物。

【化 1】



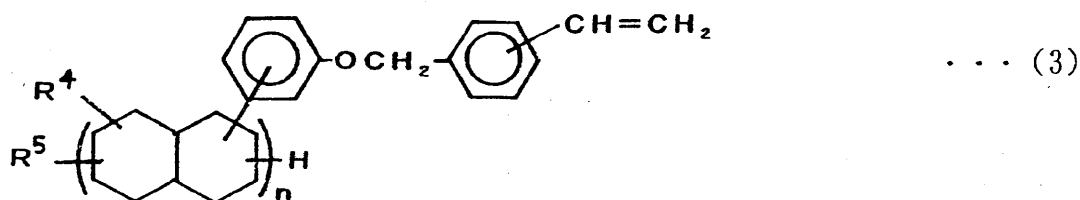
30

(式中、 R^2 は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基を示し、 R^3 は、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基若しくはアリール基を示し、 x は 0 ~ 4 の整数を示し、 m は 0 ~ 20 の整数を示す。) 40

【請求項 8】

一般式(1)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物が、一般式(3)で表される化合物である請求項 6 に記載の樹脂又は樹脂組成物。

【化 2】



10

(式中、 R^4 はメチル基又はエチル基を示し、 R^5 は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、 n は 2 ~ 6 の整数を示す。)

【請求項 9】

一般式 (2) で表されるビニルベンジル基を持つ化合物の製造時に、さらに重合禁止剤を添加してなる請求項 7 に記載の樹脂又は樹脂組成物。

【請求項 10】

一般式 (3) で表されるビニルベンジル基を持つ化合物の製造時又は製造後に、さらに重合禁止剤 (但し、フェノチアジンを除く) を添加してなる請求項 8 に記載の樹脂又は樹脂組成物。

20

【請求項 11】

高分子材料が、一般式 (2) で表されるビニルベンジル基を持つ化合物及び一般式 (3) で表されるビニルベンジル基を持つ化合物以外の材料であって、該材料の製造時又は製造後に、さらに重合禁止剤を添加してなる請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂又は樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温で放置した場合の 1 MHz 以上、特に 1 GHz 以上の高周波帯域での誘電特性、特に誘電正接の劣化が少ない成形物が得られる樹脂又は樹脂組成物に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年の高度情報化社会の進展とともに、情報処理、情報通信の分野で高速化、高機能化が求められてきている。これに伴い、コンピュータや移動通信機器等に用いられる部品の材料には、より高い性能が要求されるようになってきており、このような背景から情報処理、情報通信の分野で、低誘電率、低誘電正接に優れた 1 MHz 以上、特に 1 GHz 以上の高周波対応の材料および電子部品、回路基板用の電子部材が強く求められている。

【0003】

こうした高周波対応の材料としては、例えば、ポリベンゾシクロブテン (非特許文献 1 参照)、フッ素化ポリビフェニレンエーテル (特許文献 1 参照)、複素環式側鎖を有するポリフェニレン化合物 (特許文献 2 参照)、ポリマル酸エステル (特許文献 3 参照)、ポリノルボルネン (特許文献 4 参照)、ポリキノキサリン (特許文献 5 参照)、フッ素化ポリキノリン (特許文献 6 参照)、側鎖アリル基置換ポリフェニレンエーテル (特許文献 7、特許文献 8 及び特許文献 9 参照)、アリル基またはプロパルギル基で末端封止したポリフェニレンエーテル (特許文献 10 参照) 等が挙げられ、電子部品用や基板用の絶縁材料として使用が提案されている。また、本発明者らが開示したビニルベンジルエーテル化合物 (特許文献 11 参照) は、広い温度、周波数領域で低誘電率、低誘電正接、および低吸水性を示す化合物であり、電子部品用や基板用の絶縁材料として有用である。

40

【0004】

50

しかし、近年 T S や E T C 関連で車に搭載される電子機器がますます増加しており、これらの機器も高周波帯での通信に対応するため、低誘電率、低誘電正接の材料を用いた部品を使用する必要があり、また車等に搭載される機器は高温に曝される機会が多いため、材料には低誘電率、低誘電正接であることはもちろん、高温に長時間曝された場合においても低誘電率、低誘電正接の特性を保持することが求められるようになってきている。

【 0 0 0 5 】

有機高分子材料は構造による差はあるが、高温環境で酸化により特性が変化することはよく知られており、誘電特性についても酸化により影響を受け、特に誘電正接が高くなりやすく、しかも特に近年需要が伸びてきた 0 . 0 1 以下の低い誘電正接を持つ化合物ほどその影響は大きくなる。上記の高分子材料およびそれらを用いた成形物においても高温環境で長時間放置した場合に特性が変化するが、誘電特性の変化およびその対策については触れられていない。

10

有機高分子材料の酸化に対する対策として、酸化防止剤を添加する方法が一般に用いられ、酸化防止剤としてフェノール系、リン系、ヒンダードアミン系など多種の化合物が市販されている。関連する特許出願も多数されているが、主に強度の保持や色の変化の防止、耐候性の改善を目的としたものであり、誘電特性に着目したものはなく、またフェノール系、リン系、ヒンダードアミン系など一般的な酸化防止剤では、電子材料における誘電特性の劣化を効果的に防止することはできないばかりか、添加により初期の誘電特性を低下させてしまうものが多い。

20

【 0 0 0 6 】

また、トリエチレンジアミン又はヘキサメチレンテトラミンをヒンダードアミン系酸化防止剤と併用することによりポリマーの耐候性を向上させることが開示（特許文献 1 2 参照）されている。しかし、ここでは、両者を併用することによりヒンダードアミン系酸化防止剤のみを使用する場合に較べポリマーの耐候性を向上させ得ることは開示されているが、トリエチレンジアミン又はヘキサメチレンテトラミンを単独で使用することも、または、初期の誘電特性の維持と高温で長時間放置した場合の誘電特性の劣化防止の点については、何ら言及されていない。本発明においては、ヒンダードアミン系酸化防止剤を併用することによる効果の向上はなく、逆に初期の誘電特性が低下したり、熱硬化性樹脂においては硬化不良の原因となってしまう。

30

【 0 0 0 7 】

【非特許文献 1】R.A.Kirchhoff et al., Macromol.Symp.54/55,531(1992))

【特許文献 1】特開平 1 0 - 7 4 7 5 1 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 2 7 8 8 7 9 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 2 0 8 6 9 7 号公報

【特許文献 4】特開平 5 - 2 1 4 0 7 9 号公報

【特許文献 5】特許第 2 7 0 5 7 9 9 号公報

【特許文献 6】特表平 6 - 5 0 0 5 9 1 号公報

【特許文献 7】特開昭 6 4 - 6 9 6 2 8 号公報

【特許文献 8】特開平 4 - 1 8 3 7 0 7 号公報

40

【特許文献 9】特開平 6 - 2 0 7 0 9 6 号公報

【特許文献 1 0】特公平 7 - 5 1 6 2 5 号公報

【特許文献 1 1】特開平 9 - 3 1 0 0 6 号公報

【特許文献 1 2】特表 2 0 0 1 - 5 1 1 8 3 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

従って本発明は初期の誘電特性が良好で、しかも高温で放置した場合の 1 M H z 以上、特に 1 G H z 以上の高周波帯域での誘電特性、特に誘電正接の変化が少ない成形物が得られる樹脂又は樹脂組成物を提供するものである。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究の結果、高分子材料にトリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミンを配合することによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基いてなされたものである。

即ち本発明は、

(1) 高分子材料にトリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミンを配合してなる、1 MHz以上の周波数帯での誘電正接が0.01以下の成形物を与える樹脂又は樹脂組成物、

(2) トリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミンの配合量が高分子材料100重量部に対して0.1~30重量部である上記(1)の樹脂又は樹脂組成物、

(3) 高分子材料が、ポリアーレンエーテル又はポリイミドからなる熱可塑性樹脂である上記(1)又は(2)の樹脂又は樹脂組成物、

(4) 高分子材料が、重合性不飽和基を持つ化合物からなる熱硬化性樹脂である上記(1)又は(2)の樹脂又は樹脂組成物、

(5) 重合性不飽和基を持つ化合物が、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基及びシアネート基のいずれかの基を持つ化合物である上記(4)の樹脂又は樹脂組成物、

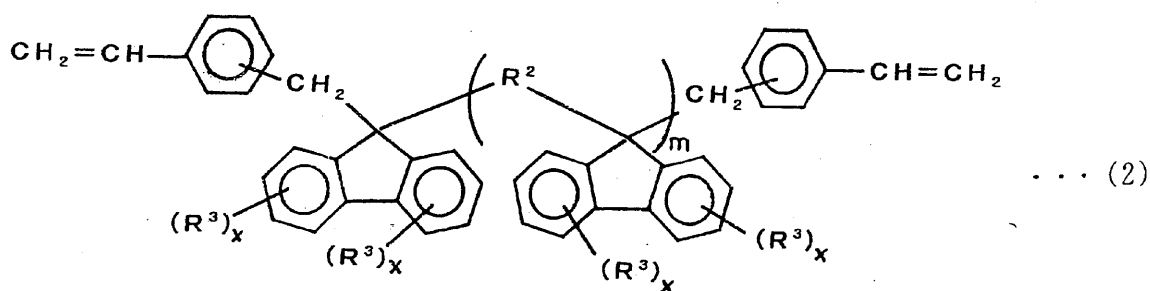
(6) ビニル基を有する化合物が、一般式(1)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物である上記(5)の樹脂又は樹脂組成物、



(式中、 R^1 は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を含んでいても良く、又酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を介してビニルベンジル基と結合していてもよい、炭素数1~25の炭化水素基を示し、Phは、フェニレン基を示す。)

(7) 一般式(1)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物が、一般式(2)で表される化合物である上記(6)の樹脂又は樹脂組成物、

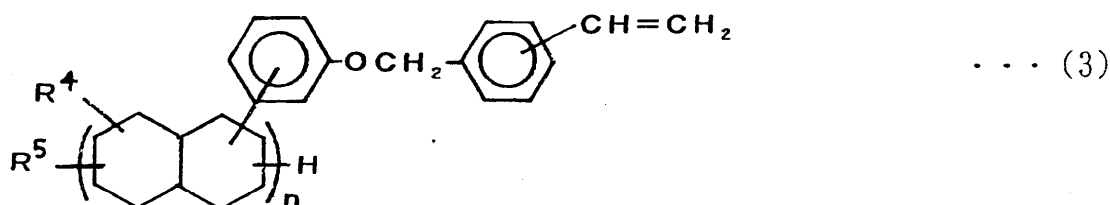
【化3】



(式中、 R^2 は炭素数2~20の2価の有機基を示し、 R^3 は、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子又は炭素数1~5のアルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基若しくはアリール基を示し、 x は0~4の整数を示し、 m は0~20の整数を示す。)

(8) 一般式(1)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物が、一般式(3)で表される化合物である上記(6)の樹脂又は樹脂組成物、

【化4】



10

20

30

40

50

(式中、 R^4 はメチル基又はエチル基を示し、 R^5 は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、 n は 2 ~ 6 の整数を示す。)

(9) 一般式(2)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物の製造時に、さらに重合禁止剤を添加してなる上記(7)の樹脂又は樹脂組成物、

(10) 一般式(3)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物の製造時又は製造後に、さらに重合禁止剤(但し、フェノチアジンを除く)を添加してなる上記(8)の樹脂又は樹脂組成物、

(11) 高分子材料が、一般式(2)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物及び一般式(3)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物以外の材料であって、該材料の製造時又は製造後に、さらに重合禁止剤を添加してなる上記(1)~(6)のいずれかの樹脂又は樹脂組成物、
である。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、初期の誘電特性が良好で、しかも高温で放置した場合の 1 MHz 以上、特に 1 GHz 以上の高周波帯域での誘電特性、特に誘電正接の変化が少ない成形物が得られる樹脂又は樹脂組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の樹脂又は樹脂組成物は、高分子材料にトリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミンを配合してなり、1 MHz 以上の周波数帯での誘電正接が 0.01 以下の特性を有する成形物を与える樹脂又は樹脂組成物である。

20

【0012】

本発明の樹脂又は樹脂組成物における高分子材料としては、1 MHz 以上の周波数帯での誘電正接が 0.01 以下の特性を有するものであれば特に制限はなく、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を問わず、有機絶縁材料、レジスト材料、有機誘電体材料として電子部品や基板等の電子部材の製造に使用されるの何れもが使用できる。

【0013】

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテルなどのポリアリーレンエーテル系化合物、ポリスチレン、ポリイミドなどが挙げられ、これらは単独でも 2 種以上を混合して用いてもよい。

30

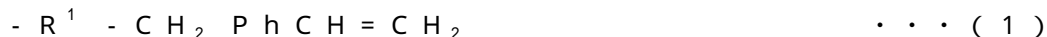
硬化性樹脂としては、重合性不飽和基を持つ化合物、例えば、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリル基及びシアネート基などの基を持つ化合物が挙げられ、これらは単独でも 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0014】

以上の如き高分子材料の中では、重合性不飽和基を持つ化合物である熱硬化性樹脂、特に、下記一般式(1)で表されるビニルベンジル基を持つ化合物、就中、一般式(2)で表される化合物、及び一般式(3)で表される化合物が好ましい。

これらの化合物からなる熱硬化性樹脂に本発明を適用することにより、初期の優れた誘電特性を高温環境でも長時間に亘って保持することが可能となり、この材料を用いて電子部品、基板等の電子部材を作製することにより、高い耐熱信頼性を持つ製品を得ることが可能となる。

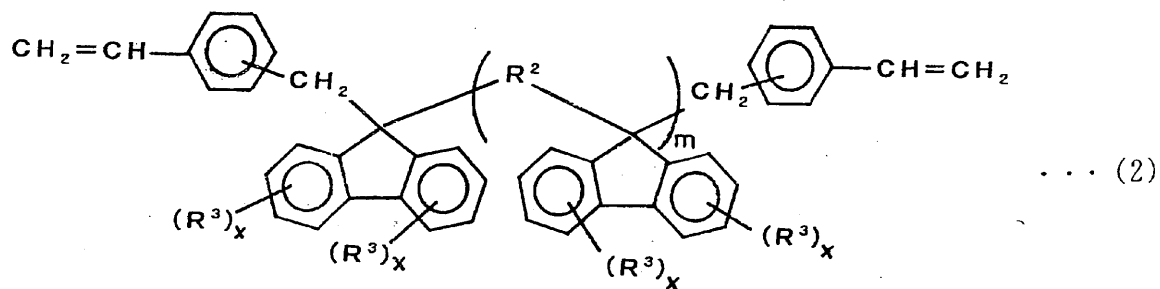
40



(式中、 R^1 は、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を含んでも良く、又酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を介してビニルベンジル基と結合していてもよい、炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基を示し、Ph は、フェニレン基を示す。)

【0015】

【化5】



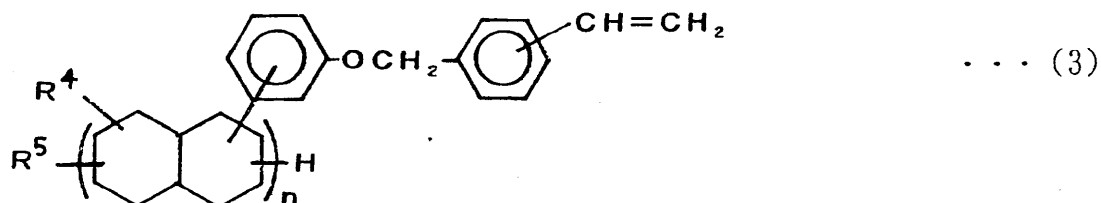
10

【0016】

(式中、 R^2 は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基を示し、 R^3 は、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基若しくはアリール基を示し、 x は 0 ~ 4 の整数を示し、 n は 0 ~ 20 の整数を示す。)

【0017】

【化6】



20

【0018】

(式中、 R^4 はメチル基又はエチル基を示し、 R^5 は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示し、 n は 2 ~ 6 の整数を示す。)

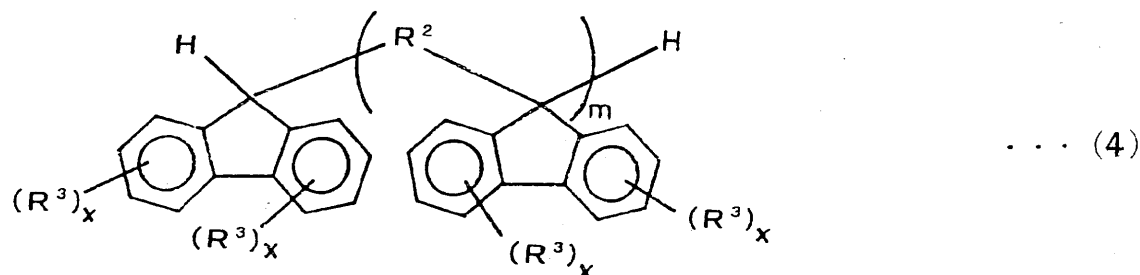
【0019】

上記一般式 (2) で表される化合物は、例えば、ビニルベンジルクロライドと一般式 (4) で示される化合物とを、水酸化ナトリウムの存在下に、置換反応させることにより、製造することができる。

30

【0020】

【化7】



40

【0021】

(式中、 R^2 は炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基を示し、 R^3 は、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基若しくはアリール基を示し、 x は 0 ~ 4 の整数を示し、 n は 0 ~ 20 の整数を示す。)

【0022】

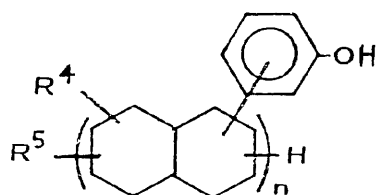
上記一般式 (3) で表されるビニルベンジル化合物は、例えば、ビニルベンジルクロラ

50

イドと一般式(5)で示される化合物とを、水酸化ナトリウムの存在下に反応させることにより、製造することができる。

【0023】

【化8】



... (5)

10

【0024】

(式中、 R^4 はメチル基又はエチル基を示し、 R^5 は水素原子又は炭素数1~10の炭化水素基を示し、 n は2~6の整数を示す。)

【0025】

高分子材料は、本発明の趣旨を損なわない範囲、つまり最終的な成形物の1MHz以上での誘電正接が0.01以下となる範囲であれば、1MHz以上での誘電正接が0.01を超えるポリマー、オリゴマーおよび/またはモノマーを配合して成形性等の改善を図ることができる。これらの化合物としては、その具体的な例としては、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、マレイミド樹脂、ポリフェノールのポリシアナート樹脂等の重合性不飽和基を有するオリゴマー、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート等のモノマーおよびプレポリマー等が挙げられる。さらにスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルベンジルエーテル化合物等の単量体や、エポキシ樹脂、各種公知の単官能あるいは多官能(メタ)アクリル酸誘導体化合物を用いることもできる。

20

【0026】

本発明におけるトリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミンの配合量は、ベースとなる高分子材料(ポリマー、オリゴマーおよび/またはモノマーを配合したものを含む)100重量部に対して0.1~30重量部の範囲で選択でき、好ましくは1~10重量部である。配合量が少なすぎると十分な効果が得られず、配合量が多すぎるとブリードが発生したり、強度が低下してしまう。

30

【0027】

本発明の樹脂又は樹脂組成物は、トリエチレンジアミンおよび/またはヘキサメチレンテトラミン並びに上記のような高分子材料の他に、重合禁止剤を添加することによって、保存性を向上させたり硬化性を調節することができる。

重合禁止剤としては、特に限定されるものではなく、従来公知の重合禁止剤を用いることができる。具体的には、ヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、p-t-ブチルカテコール、t-ブチルヒドロキノン、トルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ナフテン酸銅、塩化銅等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、一種のみを用いても良く、また、二種以上を適時混合して用いても良い。

40

重合禁止剤の添加量は、特に限定されるものではないが、高分子材料100重量部に対して0.005~1重量部の範囲が好ましい。

重合禁止剤の添加時期は、高分子材料の製造時であっても、高分子材料の製造後であってもよい。

尚、本発明には、高分子材料が前記の式(2)で表される化合物である場合は、重合禁止剤を当該化合物の製造時に添加する態様のみが含まれ、また、高分子材料が前記の式(3)で表される化合物である場合は、フェノチアジン以外の重合禁止剤を当該化合物の製造時又は製造後に添加する態様のみが含まれる。

50

【0028】

また、本発明の樹脂又は樹脂組成物は、用途に応じて、フィラー、各種硬化剤、促進剤、開始剤、難燃化剤を配合することで成形や硬化の方法、成形物や硬化物の誘電特性、難燃性などが容易に調整可能であり、電子材料として例えば高周波用の共振器、フィルタ、インダクタ、高周波コイル、コンデンサ、アイソレータ、積層バルントランス、モジュール用基板、回路基板のコア材、レジスト材、ビルドアップ用層間絶縁材など広範囲の用途に適用可能な樹脂又は樹脂組成物として用いることができる。

【0029】

例えば、本発明の樹脂又は樹脂組成物をガラスクロス等の繊維材料に含浸して得られたプリプレグや、本発明の樹脂又は樹脂組成物を塗工して得られた樹脂付銅箔等の金属箔塗工物、又は本発明の樹脂又は樹脂組成物を乾燥し、成形して得られた成形物、さらには銅箔等の金属箔やガラスクロス等の繊維材料などを必要に応じて組み合わせ、これらを加熱、加圧させることにより、誘電特性が良好で高温環境でも特性の変化が少ない基板が得られる。これらの基板は、その組合せにより、銅箔等の金属箔を両面に有するものや有しないものとすることができ、多層化も可能である。

10

【0030】

さらに本発明の樹脂又は樹脂組成物において、ビニル基やアクリル基などを持つ硬化性樹脂を主材に用い、光開始剤、必要に応じて重合可能な単量体、フィラーなどを加えることにより、ソルダーレジスト材、ビルドアップレジスト材として用いることができ、これを用いて上記の基板と組み合わせて多層基板とすることにより、耐熱信頼性は更に向上する。

20

フィラーに磁性粉を用いた樹脂組成物とすることで、前記の基板作製法と同様の方法で複合磁性体基板を得ることもできる。

【0031】

また、本発明の樹脂組成物は、セラミックなどの誘電体フィラーを配合することにより、誘電率、誘電正接を任意に制御することが可能で、必要により硬化剤、開始剤、難燃化剤などを組み合わせることにより、高周波アンテナ用の複合誘電体材料やコンデンサ、アイソレータ、パワーアンプモジュール用基板、VCO基板等を製造することができ、耐熱信頼性の高い電子部品、電子デバイスを得ることが可能である。

【0032】

本発明の樹脂組成物にフィラーとして用いる場合の磁性粉は、特に限定されるものではないが、具体的にはフェライトまたは強磁性金属粉を挙げることができる。フェライトとしては、Mn-Mg-Zn系、Ni-Zn系、Mn-Zn系などが挙げられ、強磁性金属としては、カーボニル鉄、鉄-シリコン系合金、鉄-アルミ-珪素系合金（商標名：センダスト）、鉄-ニッケル系合金（商標名：パーマロイ）、アモルファス系（鉄系、コバルト系）などが挙げられ、種類、粒度分布の異なる磁性粉を2種以上用いてもよい。

30

【0033】

磁性粉の粒径は0.01~100 μ mであることが好ましく、平均粒径は1~50 μ mであることが好ましい。このような粒径とすることによって、磁性粉の分散性が良好となる。磁性粉の粒径が大きくなると、ペースト化した際に沈降し易くなり、均一に分散しにくい。また、肉薄の基板、プリプレグを形成しようとした場合に、表面の平滑性を得ることが困難になってくる。

40

磁性粉の透磁率 μ は、10~1000000であることが好ましい。また、バルクの絶縁性は高い方が基板化した際の絶縁性が同上して好ましい。

【0034】

本発明の樹脂組成物にフィラーとして用いる場合の磁性粉の配合量は、ガラスクロスなどに塗布するペースト段階で、樹脂組成物と磁性粉との合計重量中の含有量として、50~90重量%であることが好ましい。

【0035】

本発明の樹脂組成物にフィラーとして用いる場合の誘電体セラミックス粉末の誘電体セ

50

ラミックス材料は特に限定されるものではないが、誘電正接 ($\tan \delta$) は 0.01 以下のものが好ましく例えば、チタン - バリウム - ネオジウム系セラミックス、チタン - バリウム - スズ系セラミックス、鉛 - カルシウム系セラミックス、二酸化チタンセラミックス (TiO_2 系)、チタン酸バリウム系セラミックス (BaTiO_3 - BaZrO_3 系、 $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SnO}_2$ 系)、チタン酸鉛系セラミックス、チタン酸ストロンチウム系セラミックス (SrTiO_3 系)、チタン酸カルシウム系セラミックス (CaTiO_3 系)、チタン酸ビスマス系セラミックス、チタン酸マグネシウム系セラミックス (MgTiO_3 系)、チタン酸ジルコニウム系セラミックス、チタン酸亜鉛系セラミックス、ジルコニウム系セラミックス等が挙げられる。さらに CaWO_4 系セラミックス、 $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Sr}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系セラミックス、 $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系セラミックス等も挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0036】

誘電体セラミックス粉末の粒子径は、均一分散・混合および高充填率化を図る上で、平均粒子径 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ のものを用いることができるが、より好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲のものである。すなわち、粒子径が大きくなると、均一な分散・混合が難しくなると同時に沈降が激しくなり、均一な材料が作製しにくい。反対に、粒子径が小さくなると、粉末の表面積が増大し、分散・混合時の粘度、チクソ性があがってしまうことと高充填化が困難となる。

【0037】

誘電体セラミックス粉末の配合量は、誘電体セラミックス粉末と樹脂組成物の合计量体積中の含有量 (体積) として、 $5 \sim 70$ 体積% であることが好ましい。こうした配合量とすることにより、高誘電率化が可能となるとともに、誘電体セラミックス粉末の混合・分散が良好になる。これに対し、誘電体セラミックス粉末の配合量が多くなると、配合が困難になると同時に硬化物物性の低下が大きくなり、実用的でない。

【0038】

本発明の樹脂又は樹脂組成物には、必要に応じて、フィラーや難燃剤を配合することで誘電率や難燃性を調節することができる。フィラーの例として、前記の磁性粉や誘電体セラミックス粉末の他、シリカ、アルミナ、ジルコニア、二酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。難燃剤としてはハロゲン系やリン系、窒素系などの市販の難燃剤を用いることができる。

樹脂組成物の各成分の配合 (混合) は、ニーダー、ブレンダー、ロール等の公知・慣用の手段で行なうことができる。

【0039】

硬化剤を使用する場合は、例えばベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、t-ブチルクミルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート等を用途に応じて使用することができる。

【0040】

その使用量は、硬化性高分子材料中の不飽和基の種類、濃度、使用する硬化剤の種類、半減期温度、必要とする安定性等によって異なるが、概ね硬化性高分子材料 100 重量部に対して 10 重量部以下である。

【0041】

この他、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、ジメチルアニリン、フェニルモルフォリン等の公知の硬化促進剤を使用することもできる。

【0042】

電子部品や基板等の電子部材に使用されるプリプレグの作製に用いられる繊維材料とし

ては、ガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維など公用の繊維材料を用いることができるが、低誘電性（低誘電率、低誘電正接）を有するガラス繊維を使用することが好ましい。

繊維材料の含有量（樹脂組成物と繊維材料との合計量中の含有量）は強度や成型性等の観点から30～80重量%であることが好ましい。

【0043】

本発明において、樹脂又は樹脂組成物を繊維材料に含浸させる方法としては、溶剤法あるいは無溶剤法のどちらの方法も用いることができる。溶剤法に用いる溶剤としては、プリプレグ中の残存溶剤をできるだけ少なくし、耐熱性の低下やクラック、ポイドの発生を回避するために比較的低温の溶剤、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤等を用いることができる。

10

【0044】

このような方法で樹脂を含浸したものを必要に応じて80～130℃で10分～180分乾燥および熱処理を施すことによってプリプレグを得ることができる。

得られたプリプレグを使用し基板を作製する場合、所定の厚みとなるように、プリプレグを積層し、その積層体の両面に銅箔を重ね、熱プレス等の公知の方法にて加熱加圧成型を行うことにより積層基板を得ることができる。成形条件は80～250℃、好ましくは100～200℃で5～100kg/cm²の圧力で0.5～10時間が好ましく、必要に応じて段階的に昇温することも効果的である。

20

【0045】

本発明において基板や電子部品の製造に使用する金属箔は、一般的には銅を用いるが、金、銀、アルミ等から選択してもよい。また必要に応じて電解箔や圧延箔を使用することができる。

【0046】

また、上述のような銅箔等の金属箔上に前記の樹脂又は樹脂組成物あるいはその溶液をドクターブレードコート法等により塗工し、80～130℃で10分～180分乾燥および熱処理を施すことによって樹脂付き金属箔を得ることも可能で、これを用いて基板を作製してもよい。

【0047】

多層積層板を得るためには、上記の金属箔塗工物をコア材に重ねて加熱加圧成型する方法や本発明の樹脂を導電層の上に絶縁層として塗布し、熱硬化させ、その上にさらに導電層を形成するなどのビルドアップ法を用いることができ、この場合、絶縁層の厚さは10～200μm、好ましくは50～100μmである。

30

【0048】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお特記しない限り、例中の部は重量部を意味する。なお実施例で行われた測定の方法を以下に示す。

(1) 誘電特性：HP社製ベクトルネットワークアナライザHP8753Eを用い、1.5mm×1.5mm×7.5mmの角柱状試験片を用いて空洞共振器摂動法で5GHzの誘電率および誘電正接を測定した。

40

【実施例】

【0049】

合成例1

温度調節器、攪拌装置、冷却コンデンサー、滴下ロート、酸素吹き込み口を備えたフラスコに1,6-ビス(9-フルオレニル)ヘキサニル207g(0.5モル)、トルエン400g、テトラ-n-ブチルアンモニウムプロマイド14g、セイミケミカル社製ビニルベンジルクロライド(商品名：CMS-AM、m-/p-異性体：50/50重量%混合物)152.5g(純度91%、1.0モル)を仕込み、攪拌しながら40℃まで昇温して均一な溶液にした。これに50重量%NaOH水溶液80g(NaOH：2モル)を加

50

えて、その後70で8時間反応させた。次にフラスコ内容物を2N塩酸で中和した後、蒸留水で2回洗浄し、トルエンを減圧留去後、得られたオレンジ色の粘ちょう液体を真空乾燥することにより、1,6-ビス(9-フルオレニル)ヘキサンのフルオレン部の9位にビニルベンジル基が置換した化合物を得た。これを化合物1とする。

【0050】

合成例2

温度調節器、攪拌装置、冷却コンデンサー、滴下ロート及びエアポンプを備えた5リットルの四つ口フラスコに新日本石油化学社製特殊フェノール樹脂(商品名:PP-700-300)を800g(2.5当量)、メチルイソブチルケトン1400g、n-ブチルアルコール600g、トリメチルヒドロキノン1.0gを仕込み、流量50ml/分で空気を吹き込みながら攪拌し、55まで昇温して均一の溶液にした。 10

テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド26.5g(0.082モル)を加えた後、50重量%水酸化ナトリウム水溶液400g(NaOH:5モル)を加え、次にセイミケミカル社製ビニルベンジルクロライド(商品名:CMS-Am、m-/p-異性体:50/50重量%混合物)420g(純度91%,2.5モル)を滴下し、60で5時間攪拌を続けた。

室温まで冷却した後、メチルイソブチルケトン1300gを加えて希釈し、次に1.8N塩酸2.2リットルを加えて反応混合物を中和し、有機層に0.9N塩酸2.2リットルを加えて2回洗浄した後、有機層にイオン交換水4.0リットルを加えて洗浄した。次に有機層をメタノール7.0リットルに注いでビニルベンジルエーテル化合物を沈殿させ、この沈殿物を更にメタノール2.0リットルで2回洗浄した。固形分を濾過して採取した後、真空オーブンを50で乾燥し、ビニルベンジルエーテル化合物を得た。これを化合物2とする。 20

【0051】

実施例1

100重量部の化合物1に60重量部のトルエンを加え、更にトリエチレンジアミン3重量部を加え、攪拌しながら溶解させた後、トルエンを除去し、得られた固体を150で2時間更に180で5時間プレス硬化することで厚さ1.5mmの樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0052】

実施例2

100重量部の化合物2に60重量部のトルエンを加え、更にトリエチレンジアミン3重量部を加え、攪拌しながら溶解させた後、トルエンを除去し、得られた固体を150で2時間更に180で5時間プレス硬化することで厚さ1.5mmの樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0053】

実施例3

ポリフェニレンオキサイド100重量部をトリクロロエチレン100重量部に溶解し、トリエチレンジアミン3重量部を加え、攪拌しながら溶解させて均一溶液にした後、樹脂組成物をガラスクロスに含浸させ、100で5分間乾燥して溶剤を除去し、樹脂含有量60%のプリプレグを得た。得られたプリプレグを8枚重ね合わせ200で1時間プレス成形することで樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。 40

【0054】

実施例4

2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン100重量部にビス-(3-エチル-4-マレイミド-5-メチルフェニル)メタン100重量部、トリエチレンジアミン5重量部を加え、メチルエチルケトン200重量部を加えて攪拌しながら溶解させて均一溶液にし、硬化剤としてナフテン酸コバルト1重量部を加えた樹脂組成物をガラスクロスに含浸させ、ガラスクロスに含浸させ、150で5分間乾燥して溶剤を除去し、樹脂含有 50

量60%のプリプレグを得た。得られたプリプレグを8枚重ね合わせ180 で2時間プレス成形することで樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0055】

実施例5

100重量部の化合物1に60重量部のトルエンを加え、更にヘキサメチレンテトラミン3重量部を加え、攪拌しながら溶解させた後、トルエンを除去し、得られた固体を150 で2時間更に180 で5時間プレス硬化することで厚さ1.5mmの樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0056】

10

実施例6

100重量部の化合物1に80重量部のトルエンを加え、更にトリエチレンジアミン3重量部を加え、攪拌しながら溶解させた後、誘電体粉末($BaO \cdot TiO_2 - Nd_2O_3$ 系、 $(2GHz) = 95$ 、 $\tan(2GHz) = 0.00077$ 、平均粒径 $= 0.3\mu m$)600重量部を加え、完全に分散するまで攪拌した後、スラリーをガラスクロスに含浸させ、110 で30分間乾燥して溶剤を除去し、樹脂含有量60%のプリプレグを得た。得られたプリプレグを8枚重ね合わせ150 で2時間、更に、180 で5時間プレス成形することで誘電体基板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0057】

20

比較例1

化合物1を150 で2時間、更に180 で5時間プレス硬化することで厚さ1.5mmの樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0058】

比較例2

100重量部の化合物2に60重量部のトルエンに溶解した溶液に、旭電化工業(株)製リン系酸化防止剤(商品名:PEP-36)3重量部を加え、攪拌しながら溶解させた後、トルエンを除去し、得られた固体を150 で2時間、更に180 で5時間プレス硬化することで厚さ1.5mmの樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

30

【0059】

比較例3

ポリフェニレンオキサイド100重量部をトリクロロエチレン100重量部に溶解させて均一溶液にした後、樹脂組成物をガラスクロスに含浸させ、100 で5分間乾燥して溶剤を除去し、樹脂含有量60%のプリプレグを得た。得られたプリプレグを8枚重ね合わせ200 で1時間プレス成形することで樹脂積層板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0060】

比較例4

40

2,2-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン100重量部に、ビス-(3-エチル-4-マレイミド-5-メチルフェニル)メタン100重量部を加え、メチルエチルケトンを加えて攪拌しながら溶解させて均一溶液にし、硬化剤としてナフテン酸コバルト1重量部を加えた樹脂組成物をガラスクロスに含浸させ、150 で5分間乾燥して溶剤を除去し、樹脂含有量60%のプリプレグを得た。得られたプリプレグを8枚重ね合わせ180 で2時間プレス成形することで樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0061】

比較例5

100重量部の化合物1を60重量部のトルエンに溶解した溶液に、旭電化工業(株)

50

製HALS（立体障害性のあるアミン光安定剤、商品名：アデカスタブLA-57）3重量を加え、攪拌しながら溶解させた後、トルエンを除去し、得られた固体を150で2時間、更に180で5時間プレス硬化することで厚さ1.5mmの樹脂板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

【0062】

比較例6

100重量部の化合物1に80重量部のトルエンを加え、攪拌しながら溶解させた後、誘電体粉末（BaO・TiO₂-Nd₂O系、（2GHz）=95、tan（2GHz）=0.00077、平均粒径=0.3μm）600重量部を加え、完全に分散するまで攪拌した後、スラリーをガラスクロスに含浸させ、110で30分間乾燥して溶剤を除去し、樹脂含有量60%のプリプレグを得た。得られたプリプレグを8枚重ね合わせ150で2時間、更に、180で5時間プレス成形することで誘電体基板を得た。これを切断機で1.5mm幅になるように切断し、試験片を得た。

10

【0063】

実施例1～6及び比較例1～6で得られた試験片について、誘電率と誘電正接を測定（初期値）した後、125にセットした熱風オープンに入れ1000時間経過後取り出し、再度誘電率と誘電正接を測定し、その結果を、第1表に記載した。

【0064】

【表1】

第1表（その1）

20

誘電特性（5GHz）		実施例					
		1	2	3	4	5	6
誘電率	初期値	2.66	2.55	3.60	3.33	2.67	15.02
	125℃、1000hr後	2.67	2.56	3.61	3.34	2.68	15.03
誘電正接	初期値	0.0015	0.0050	0.0048	0.0030	0.0016	0.0013
	125℃、1000hr後	0.0018	0.0055	0.0050	0.0033	0.0019	0.0014

30

【0065】

【表2】

第1表（その2）

誘電特性（5GHz）		比較例					
		1	2	3	4	5	6
誘電率	初期値	2.66	2.55	3.60	3.33	2.66	15.01
	125℃、1000hr後	2.69	2.56	3.63	3.35	2.70	15.03
誘電正接	初期値	0.0015	0.0052	0.0048	0.0031	0.0020	0.0013
	125℃、1000hr後	0.0025	0.0065	0.0060	0.0040	0.0030	0.0020

40

【産業上の利用可能性】

【0066】

50

本発明の樹脂又は樹脂組成物は、用途に応じて、フィラー、各種硬化剤、促進剤、開始剤、難燃化剤を配合することで成形や硬化の方法、成形物や硬化物の誘電特性、難燃性などが容易に調整可能であり、電子材料として例えば高周波用の共振器、フィルタ、インダクタ、高周波コイル、コンデンサ、アイソレータ、積層バルントランス、モジュール用基板、回路基板のコア材、レジスト材、ビルドアップ用層間絶縁材など広範囲の用途に適用可能な樹脂又は樹脂組成物として用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 L 101/02

F I
C 0 8 L 101/02

テーマコード(参考)

【要約の続き】