

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5152113号  
(P5152113)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8G</b> 73/12	<b>(2006.01)</b>	CO8G	73/12
<b>CO8J</b> 5/24	<b>(2006.01)</b>	CO8J	5/24 C F G
<b>HO5K</b> 1/03	<b>(2006.01)</b>	HO5K	1/03 6 I O H

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-154251 (P2009-154251)
(22) 出願日	平成21年6月29日(2009.6.29)
(65) 公開番号	特開2011-6649 (P2011-6649A)
(43) 公開日	平成23年1月13日(2011.1.13)
審査請求日	平成23年10月24日(2011.10.24)

(73) 特許権者	000002141
	住友ベークライト株式会社
	東京都品川区東品川2丁目5番8号
(72) 発明者	飛澤 晃彦
	東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
	ベークライト株式会社内
審査官	井津 健太郎

最終頁に続く

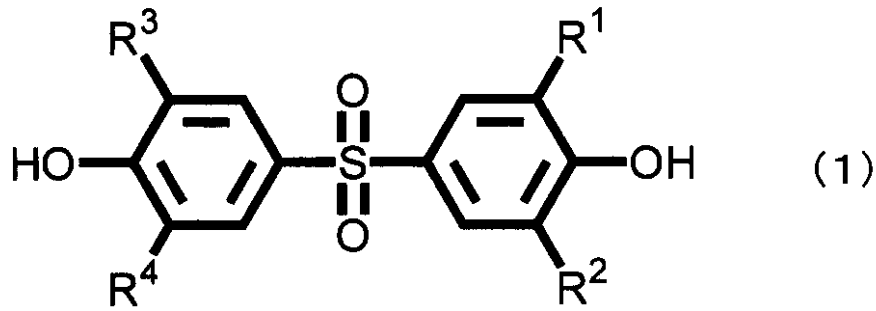
(54) 【発明の名称】 回路基板用樹脂組成物、プリプレグおよび積層板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体と、下記一般式(1)であらわされるビスフェノールS化合物を有することを特徴とする回路基板用樹脂組成物。

【化1】



10

R1、R2、R3、R4はそれぞれ水素もしくはアルキル基  
もしくはアリール基

【請求項2】

前記回路基板用樹脂組成物の硬化物の、1GHzにおける誘電正接が、0.005以上0.015以下である請求項1に記載の回路基板用樹脂組成物。

【請求項3】

20

請求項1もしくは2に記載の回路基板用樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項4】

請求項3に記載のプリプレグを1枚以上成形してなることを特徴とする積層板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、回路基板用樹脂組成物、プリプレグおよび積層板に関する。

【背景技術】

【0002】

30

ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報処理機器は高速化が要求されておりCPUクロック周波数が高くなっている。そのため信号伝搬速度の高速化が要求されており、高速化に誘電率および誘電正接の低いプリント板であることが必要とされる。

【0003】

耐熱性と誘電特性を兼ね備えた樹脂組成物として、分子内に2つ以上のマレイミド基を有する化合物と、芳香族ジアミン類化合物を反応させることが一般に行われている。優れた誘電特性を得るためには、できるだけ芳香族ジアミン類の窒素含有率を小さくする必要があり、アミノ基当量をできるだけ大きくする必要がある。しかし、一般に芳香族ジアミン類のアミノ基当量は100未満であるため、十分に窒素含有率を小さくすることができず、優れた誘電特性を得ることができなかつた。また、また、芳香族ジアミン類の窒素含有率を小さくするために、アミノ基当量の大きな芳香族ジアミン類を用いると、架橋密度が低下し、十分な耐熱性を得ることができなかつた。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平5-86138号公報

【特許文献2】特開平5-170950号公報

【特許文献3】特開平5-170951号公報

【特許文献4】特開平11-21351号公報

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、誘電率、誘電正接が低く、優れた耐熱性および密着性を有する回路基板用樹脂組成物、及び、これを用いたプリプレグと積層板を提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

【0006】

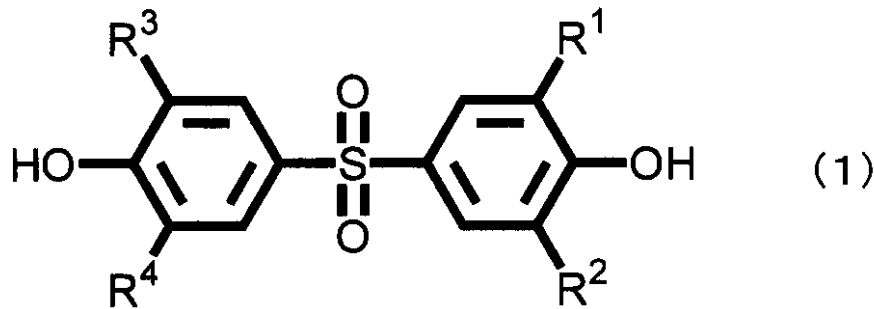
このような目的は、下記(1)～(4)に記載の本発明により達成される。

(1) 分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体と、下記一般式(1)であらわされるビスフェノールS化合物を有することを特徴とする回路基板用樹脂組成物。

10

【0007】

【化1】



20

R1、R2、R3、R4はそれぞれ水素もしくはアルキル基  
もしくはアリーール基

【0008】

(2) 前記回路基板用樹脂組成物の硬化物の、1GHzにおける誘電正接が、0.005以上0.015以下である(1)に記載の回路基板用樹脂組成物。

30

(3) (1)もしくは(2)のいずれかに記載の回路基板用樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

(4) (3)に記載のプリプレグを1枚以上成形してなることを特徴とする積層板。

## 【発明の効果】

【0009】

誘電率、誘電正接が低く、優れた耐熱性および密着性を有する回路基板用樹脂組成物、及び、これを用いたプリプレグと積層板を提供することができる。

## 【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の回路基板用樹脂組成物、プリプレグおよび積層板について説明する。

40

【0011】

本発明の回路基板用樹脂組成物は、基材として金属箔に直接樹脂組成物を形成し、樹脂付き銅箔として用いたり、基材としてガラス繊維基材に樹脂組成物を含浸させプリプレグとして、多層基板の層間絶縁材として用いたり、プリプレグと金属箔を積層し加熱加圧して積層板として用いることができる。

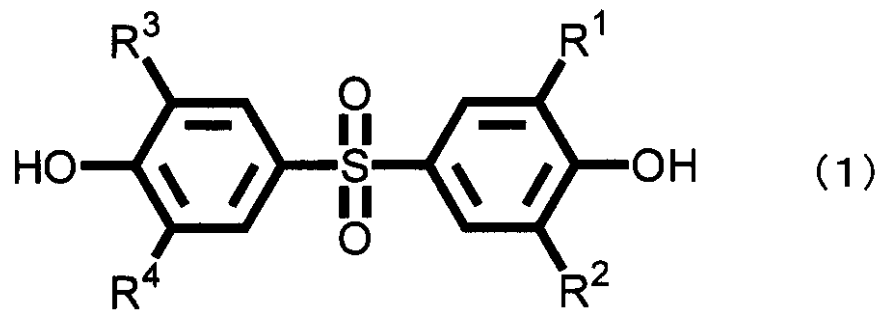
【0012】

本発明の回路基板用樹脂組成物は、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体と下記一般式(1)であらわされるビスフェノールS化合物を含有することを特徴とするものである。

【0013】

50

【化2】



10

R1、R2、R3、R4はそれぞれ水素もしくはアルキル基  
もしくはアリール基

【0014】

また、本発明のプリプレグは、上述の回路基板用樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするものである。

【0015】

20

また、本発明の積層板は、上述のプリプレグを1枚以上成形してなることを特徴とするものである。

【0016】

まず、本発明の回路基板用樹脂組成物について説明する。

【0017】

本発明の回路基板用樹脂組成物は、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物を含む。

【0018】

上記、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物としては、特に限定されないが、4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、m-フェニレンビスマレイミド、p-フェニレンビスマレイミド、2,2'-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス-(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、4-メチル-1,3-フェニレンビスマレイミド、N,N'-エチレンジマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンジマレイミドなどのビスマレイミド、また、ポリフェニルメタンマレイミドのようなポリマレイミドがあげられる。低吸水性などを考慮すると、2,2'-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス-(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンが特に好ましい。

30

【0019】

上記、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物は、1種類もしくは2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

40

【0020】

本発明の回路基板用樹脂組成物は、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体を含む。これにより、低誘電正接を維持したままガラス転移点を向上させることができ、高い密着性を発現させることができる。

【0021】

2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体は、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物に対するアミノ基当量が170程度と大きく、窒素含有率が小さいため、誘電正接に悪影響を及ぼさない。また、ジヒドロキノリン構造は剛直な構造のため、分子運動が抑制され、低誘電正接を発現する。

【0022】

50

2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体は、分子内に2つ以上の2級アミノ基を有するため、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と反応したときに、網目構造を形成する。また、ジヒドロキノリン構造は剛直な構造のため、ガラス転移点を向上させることができ、十分な耐熱性を発現する。

【0023】

2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体は、分子内に窒素原子を有するため、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と反応したとき、高い密着性を有する。

【0024】

分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体の当量比は0.8 ~ 1.2が好ましい。この当量比が0.8未満もしくは1.2を超えると、未反応の化合物が残存し、耐熱性が低下し好ましくない。

【0025】

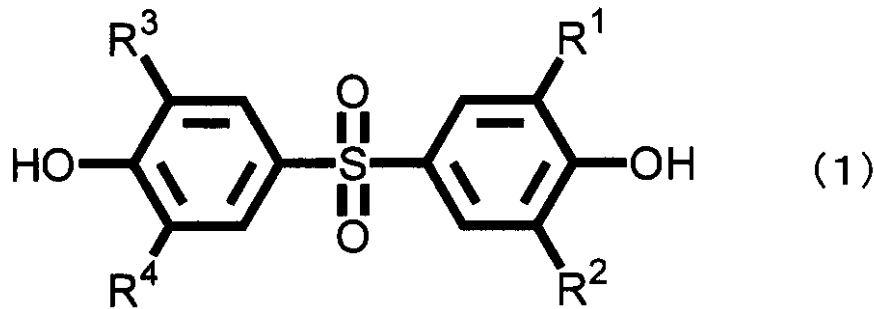
2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体は、様々な重合度、純度のものを用いることができる。2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体は市販品を用いることもできるし、特開平10-139938の方法で合成することもできる。

【0026】

本発明の回路基板用樹脂組成物は下記一般式(1)であらわされるビスフェノールS化合物を含む。これにより分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体との反応を促進させることができる。

【0027】

【化3】



R1、R2、R3、R4はそれぞれ水素もしくはアルキル基  
もしくはアリーール基

【0028】

ビスフェノールS化合物は、水素イオンが容易に離脱し、分子内に2つ以上のマレイミド基を有する化合物のC-C二重結合に水素イオンが付加するため、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン重合体の窒素原子がC-C二重結合を攻撃しやすくなり、反応を促進させることができる。

【0029】

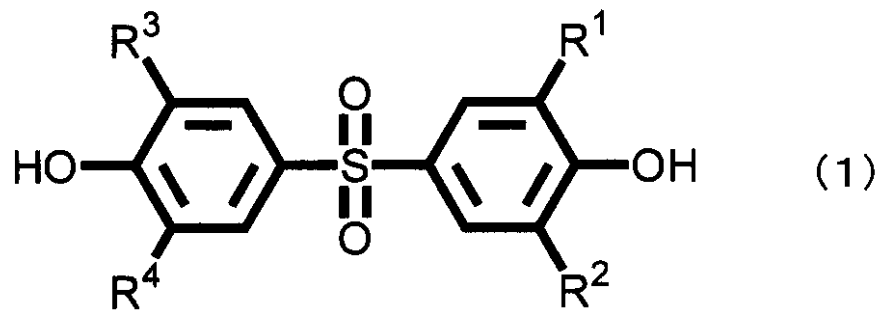
ビスフェノールS化合物は、分子内に2つ以上のマレイミド基を有する化合物の自己重合を抑制するため、高い密着性を保つことができる。

【0030】

下記一般式(1)であらわされるビスフェノールS化合物としては、特に限定されないが、反応性を考慮すると、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンが好ましい。

【0031】

【化4】



10

R1、R2、R3、R4はそれぞれ水素もしくはアルキル基  
もしくはアリール基

【0032】

本発明の回路基板用樹脂組成物の硬化物の、1GHzにおける誘電正接が、0.005以上、0.015以下であることが好ましい。

上記回路基板用樹脂組成物の硬化物とは、回路基板用樹脂組成物を構成する硬化性樹脂組成物中の硬化性樹脂成分が有する官能基の反応が実質的に完結した状態を意味し、例えば、示差走査熱量測定(DSC)装置により発熱量を測定することにより評価することができ、具体的には、この発熱量がほとんど検出されない状態を指すものである。

20

【0033】

このような樹脂材料の硬化物を得る条件としては、例えば、120~220 で、30~180分間処理することが好ましく、特に、180~230 で、45~120分間処理することが好ましい。

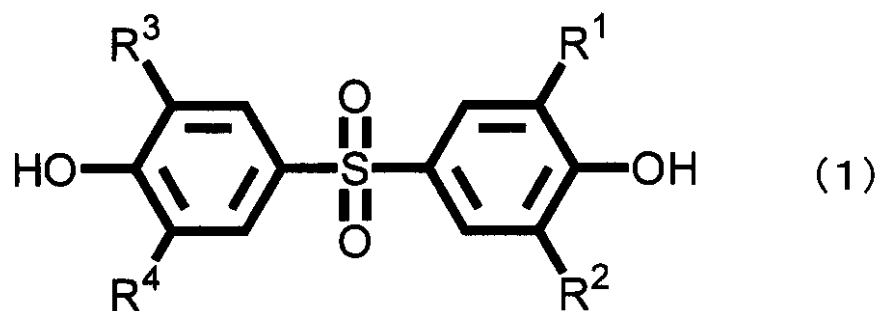
【0034】

本発明の回路基板用樹脂組成物は、上述した分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体と下記一般式(1)であらわされるビスフェノールS化合物を必須成分として含有するが、本発明の目的に反しない範囲において、その他の樹脂、硬化剤、硬化促進剤、難燃剤、カップリング剤、フィラー、その他の成分を添加することは差し支えない。

30

【0035】

【化5】



40

R1、R2、R3、R4はそれぞれ水素もしくはアルキル基  
もしくはアリール基

50

## 【0036】

次に、プリプレグについて説明する。

## 【0037】

本発明のプリプレグは、上述の回路基板用樹脂組成物を基材に含浸させてなるものである。これにより、耐熱性等の各種特性に優れたプリプレグを得ることができる。

## 【0038】

本発明のプリプレグで用いる基材としては、例えばガラス織布、ガラス不織布等のガラス繊維基材、あるいはガラス以外の無機化合物を成分とする織布又は不織布等の無機繊維基材、芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂等の有機繊維で構成される有機繊維基材等が挙げられる。これら基材の中でも強度、吸水率の点でガラス織布に代表されるガラス繊維基材が好ましい。

10

## 【0039】

本発明で得られる回路基板用樹脂組成物を基材に含浸させる方法には、例えば、回路基板用樹脂組成物を溶媒に溶解して樹脂ワニスを調製し、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法、各種コーター装置により樹脂ワニスを基材に塗布する方法、樹脂ワニスをスプレー装置により基材に吹き付ける方法等が挙げられる。これらの中でも、基材を樹脂ワニスに浸漬する方法が好ましい。これにより、基材に対する回路基板用樹脂組成物の含浸性を向上させることができる。なお、基材を樹脂ワニスに浸漬する場合、通常含浸塗布装置を使用することができる。

20

## 【0040】

前記樹脂ワニスに用いられる溶媒は、前記回路基板用樹脂組成物に対して良好な溶解性を示すことが望ましいが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。良好な溶解性を示す溶媒としては、例えばN-メチルピロリドン等が挙げられる。

## 【0041】

前記樹脂ワニス中の固形分は、特に限定されないが、前記回路基板用樹脂組成物の固形分40~80重量%が好ましく、特に50~65重量%が好ましい。これにより、樹脂ワニスの基材への含浸性を更に向上できる。

前記基材に前記回路基板用樹脂組成物を含浸させ、所定温度、例えば80~200で乾燥させることによりプリプレグを得ることができる。

30

## 【0042】

次に、積層板について説明する。

## 【0043】

本発明の積層板は、上述のプリプレグを少なくとも1枚成形してなるものである。これにより、優れた耐熱性と密着性を有し、誘電率や誘電正接が低い積層板を得ることができる。

## 【0044】

プリプレグ1枚のときは、その上下両面もしくは片面に金属箔あるいはフィルムを重ねる。

## 【0045】

また、プリプレグを2枚以上積層することもできる。プリプレグ2枚以上積層するときは、積層したプリプレグの最も外側の上下両面もしくは片面に金属箔あるいはフィルムを重ねる。

40

## 【0046】

次に、プリプレグと金属箔等とを重ねたものを加熱、加圧して成形することで積層板を得ることができる。

## 【0047】

前記加熱する温度は、特に限定されないが、150~240が好ましく、特に180~220が好ましい。

## 【0048】

50

また、前記加圧する圧力は、特に限定されないが、2～5 MPaが好ましく、特に2.5～4 MPaが好ましい。

【実施例】

【0049】

以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1)

(1) 樹脂ワニスの調製

2, 2'-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンを62.7重量部、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体(大内新興化学製ノクラック224)を35.7重量部、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(1.6重量部にN-メチルピロリドンを加え不揮発分55%となるように調整し、樹脂ワニスを得た。

10

(2) プリプレグの製造

上述の樹脂ワニスをを用いて、ガラス織布(厚さ0.18mm、日東紡績社製)100重量部に対して、樹脂ワニスを固形分で80重量部含浸させて、190の乾燥炉で7分間乾燥させ、樹脂含有量44.4重量%のプリプレグを作製した。

(3) 積層板の製造

上記プリプレグを6枚重ね、上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ねて、圧力4MPa、温度220で180分間加熱加圧成形を行い、厚さ1.2mmの両面銅張積層板を得た。

20

(実施例2)

2, 2'-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンを65.1重量部、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体を33.4重量部、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(1.5重量部とした以外は、実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ及び積層板を得た。

(実施例3)

2, 2'-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンを57.8重量部、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体を40.7重量部、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(1.5重量部とした以外は、実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ及び積層板を得た。

30

(実施例4)

ビス-(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタンを55.8重量部、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体を42.7重量部、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(1.5重量部とした以外は、実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ及び積層板を得た。

(実施例5)

2, 2'-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンを62.6重量部、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体を35.7重量部、3, 3', 5, 5'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(1.7重量部とした以外は、実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ及び積層板を得た。

40

(実施例6)

2, 2'-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンを62.6重量部、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体を35.6重量部、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(1.8重量部とした以外は、実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ及び積層板を得た。

(比較例1)

2, 2'-[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンを84.1重量部、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンを15.9重量部とした以外は、実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ及び積層板を得た。

50

(比較例2)

2, 2' - [4 - (4 - マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンを75.3重量部、4, 4' - (p - フェレンジイソプロピリデン)ジアニリンを24.7重量部とした以外は、実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ及び積層板を得た。

(比較例3)

ビス - (3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル)メタンを72.0重量部、4, 4' - (p - フェレンジイソプロピリデン)ジアニリンを28.0重量部とした以外は、実施例1と同様にして樹脂ワニスを調製し、プリプレグ及び積層板を得た。

各実施例および比較例により得られた積層板について、次の各評価を行った。各評価を、評価方法と共に以下に示す。得られた結果を表1に示す。

【0050】

【表 1】

配合量 (重量部)	項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
		2.2-[4-(4-エポキシプロピル)フェニル]プロパン ビス-(3-エチル-5-チル-4-プロピルフェニル)エーテル 2.2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体 <sup>1)</sup> 4,4'-ジヒドロジソフェニルホルネン 3,3'-ジメチル-4,4'-ジヒドロジソフェニルホルネン 3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロジソフェニルホルネン	62.7	65.1	57.8	55.8	62.6
樹脂特性	誘電率(ε:1GHz) 誘電正接(tan δ:1GHz)	3.51	3.39	3.63	3.39	3.53	3.54
		0.0076	0.0073	0.0080	0.0069	0.0076	0.0075
積層板特性	誘電率(ε:1GHz) 誘電正接(tan δ:1GHz) ガラス転移温度(°C) ピール強度 (KN/m)	4.31	4.18	4.41	4.16	4.32	4.33
		0.0048	0.0044	0.0054	0.0041	0.0049	0.0049
		191	181	192	171	192	187
		1.1	1.0	1.1	1.1	1.0	1.1

配合量 (重量部)	項目	比較例 1	比較例 2	比較例 3
		2.2-[4-(4-エポキシプロピル)フェニル]プロパン ビス-(3-エチル-5-チル-4-プロピルフェニル)エーテル 4,4'-ジメチルジソフェニルホルネン 4,4'-[p-フェニレンジソ]プロピルフェニル	84.1	75.3
樹脂特性	誘電率(ε:1GHz) 誘電正接(tan δ:1GHz)	3.67	3.57	3.55
		0.0200	0.0155	0.0151
積層板特性	誘電率(ε:1GHz) 誘電正接(tan δ:1GHz) ガラス転移温度(°C) ピール強度 (KN/m)	4.50	4.41	4.41
		0.0120	0.0090	0.0088
		205	197	182
		0.8	0.9	0.8

【 0 0 5 1 】

(表の注)

1) 大内新興化学製ノクラック 2 2 4

1. 評価方法

(1) 樹脂の 1 GHz での誘電特性測定

樹脂の 1 GHz での誘電特性測定は、回路基板用樹脂組成物をキャリアフィルムに塗工

し、加熱し、プレスした後にキャリアフィルムを除去したものを、トリプレート共振器法で測定した。

(2) 積層板の1GHzでの誘電特性測定

積層板の1GHzでの誘電特性測定は、トリプレート共振器法で測定した。

(3) ガラス転移温度

ガラス転移温度は、TMAにて熱膨張係数を測定し、熱膨張係数の変移点をガラス転移温度とした。

(4)ピール強度

ピール強度は、JIS C 6481に準拠して測定した。

【0052】

表から明らかのように、実施例1～6は、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物と2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体とオルト位に2つ以上の水酸基を有する芳香族化合物を含有する本発明の回路基板用樹脂組成物を用いた積層板であり、誘電率、誘電正接も十分低い値であり、ガラス転移温度も高く、密着性に優れていた。

これに対して比較例1、2、3は、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体の代わりに、芳香族ジアミン化合物を、分子内に2つ以上のマレイミド基を含有する化合物の硬化剤として用いたが、誘電率、誘電正接も十分低くならず、また密着性も十分な値とならなかった。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の回路基板用樹脂組成物、プリプレグ、積層板は、小型軽量化に対応でき、高度な耐熱性、密着性および信号伝搬速度の高速化に必要なプリント配線板に適する。

10

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-013398(JP,A)  
特表平10-508328(JP,A)  
特開平02-086625(JP,A)  
特開平03-045626(JP,A)  
特開2009-001783(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 73/00-73/26  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)