

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03808476.7

[51] Int. Cl.

*C09D 5/25 (2006.01)*

*C09K 21/00 (2006.01)*

*C08J 5/18 (2006.01)*

*H05K 3/46 (2006.01)*

*C08L 101/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100339446C

[22] 申请日 2003.4.15 [21] 申请号 03808476.7

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 15 [33] JP [31] 112736/2002

[32] 2002. 6. 28 [33] JP [31] 190548/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/004786 2003.4.15

[87] 国际公布 WO2003/087235 日 2003.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.15

[73] 专利权人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 内田大辅 川崎雅史 胁坂康寻  
塚本淳

[56] 参考文献

JP2001 - 172457A 2001.6.26

JP2000 - 345006A 2000.12.12

JP9 - 213140A 1997.8.15

JP10 - 226789A 1998.8.25

JP10 - 60447A 1998.3.3

JP9 - 10021A 1997.4.15

JP2001 - 156409A 2001.6.8

JP9 - 13037A 1997.1.14

JP2001 - 131292A 2001.5.15

JP3 - 166256A 1991.7.18

JP1 - 294792A 1989.11.28

JP11 - 61134A 1999.3.5

审查员 朱颖

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

清漆、成型物、电绝缘膜、层压物、阻燃剂  
淤浆以及阻燃剂粒子和清漆的制造方法

[57] 摘要

含有绝缘性树脂、固化剂、阻燃剂和有机溶剂的清漆。所述阻燃剂是用选自可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物和有羧基的分散剂中的至少一种表面处理剂进行了表面处理的阻燃剂粒子。把此清漆涂布在支撑体上，干燥，得到了成型物。在有导体电路层的基板上，把由此清漆所构成的成型物固化，形成电绝缘层时，则得到了层压物。

1. 一种清漆, 该清漆是含有绝缘性树脂、固化剂、阻燃剂以及有机溶剂的清漆, 其特征在于, 所述的阻燃剂是用可溶于有机溶剂的磷化合物表面处理的阻燃剂粒子, 且所述阻燃剂包括碱性含氮化合物与磷酸的盐。

2. 按照权利要求1所述的清漆, 其中所述的表面处理的阻燃剂粒子是其一次粒子的平均长径为 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 、平均长径比为5以下, 且长径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子数为10%以下的粒子。

3. 按照权利要求1所述的清漆, 其中所述的表面处理的阻燃剂粒子是作为二次粒径为 $30\mu\text{m}$ 以下的粒子分散在清漆中。

4. 按照权利要求1所述的清漆, 其中所述的表面处理的阻燃剂粒子是在有机溶剂中把阻燃剂与可溶于有机溶剂的磷化合物接触而进行表面处理得到的, 其中根据需要对所述阻燃剂进行湿式粉碎。

5. 按照权利要求1所述的清漆, 其中所述的可溶于有机溶剂中的磷化合物是含有碳原子数为8以上的烷基的酸式磷酸烷基酯。

6. 按照权利要求1所述的清漆, 其中所述的绝缘性树脂是选自环氧树脂、马来酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂、二烯丙基苯二甲酸酯树脂、三嗪树脂、脂环式烯烃聚合物、芳香聚醚聚合物、苯并环丁烯聚合物、氰酸酯-酯聚合物、液晶聚合物和聚酰亚胺树脂中的至少一种绝缘性树脂。

7. 按照权利要求6所述的清漆, 其中所述的脂环式烯烃聚合物是含有选自羟基、羧基、烷氧基、环氧基、缩水甘油基、氧羰基、羰基、氨基、酯基或羧酸酐基的极性基团的脂环式烯烃聚合物。

8. 按照权利要求1所述的清漆, 其中相对于100重量份绝缘性树脂含有固化剂1~100重量份和表面处理的阻燃剂粒子0.1~80重量份, 还含有足够把上述各种成分均匀分散或溶解的量的有机溶剂。

9. 一种成型物, 该成型物是将清漆涂布在支撑体上并进行干燥得到的, 所说的清漆含有绝缘性树脂、固化剂、用可溶于有机溶剂的磷化合物表面处理的阻燃剂粒子、以及有机溶剂, 且所述阻燃剂包括碱性含氮化合物与磷酸的盐。

10. 按照权利要求9所述的成型物, 该成型物是薄膜或薄片。

11. 一种电绝缘膜, 该绝缘膜是把权利要求 10 所述的成型物固化形成的。

12. 一种多层结构, 其中通过将权利要求 9 所述的成型物固化获得的电绝缘层形成在有导体电路层的基板上。

13. 一种多层结构, 其中电绝缘层是把权利要求 10 所述的成型物热压粘结在具有导体电路层的基板上形成的。

14. 一种表面处理的阻燃剂粒子的制造方法, 其特征在于在有机溶剂中把阻燃剂与可溶于有机溶剂的磷化合物相接触而进行表面处理, 其中根据需要对所述阻燃剂进行湿式粉碎, 且所述阻燃剂包括碱性含氮化合物与磷酸的盐。

15. 一种阻燃剂淤浆, 其中把用可溶于有机溶剂的磷化合物表面处理的阻燃剂粒子分散在有机溶剂中, 且所述阻燃剂包括碱性含氮化合物与磷酸的盐。

16. 按照权利要求 15 所述的阻燃剂淤浆, 其中所述的表面处理的阻燃剂粒子是作为其一次粒子的平均长径为  $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 、平均长径比在 5 以下, 且长径超过  $10\mu\text{m}$  的粒子数在 10% 以下的粒子而分散的。

17. 一种清漆的制造方法, 其特征在于该方法包括以下工序: (1) 在有机溶剂中把阻燃剂与可溶于有机溶剂的磷化合物接触而进行表面处理而制备表面处理的阻燃剂粒子, 其中根据需要对所述阻燃剂进行湿式粉碎的工序, 和(2)把在有机溶剂中分散了表面处理的阻燃剂粒子的阻燃剂淤浆、绝缘性树脂和固化剂加以混合, 随后任选地追加有机溶剂的工序, 且所述阻燃剂包括碱性含氮化合物与磷酸的盐。

## 清漆、成型物、电绝缘膜、层压物、阻燃剂 淤浆以及阻燃剂粒子和清漆的制造方法

### 技术领域

本发明涉及适合于制造电绝缘膜的固化性树脂组合物清漆。更详细地说，本发明涉及可以形成阻燃性和电学特性优异、耐高温高湿性不下降的电绝缘膜的固化性树脂组合物清漆。

还有，本发明涉及用此清漆所得到的薄膜和薄片等成型物，并涉及使此成型物固化形成的电绝缘膜以及在电路基板上具有用此电绝缘膜作为电绝缘层的层压物。

进而，本发明还涉及在此清漆中所含有的阻燃剂粒子的制造方法、含此阻燃剂粒子的阻燃剂淤浆以及使用此阻燃剂淤浆的清漆的制造方法。

### 背景技术

随着电子仪器的小型化、多功能化，在电子仪器中使用的电路基板也要求更进一步的高密度化。

作为使电路基板高密度化的手段，已知的是把电路基板多层化的方法。多层化的电路基板(也称为“多层电路基板”)，通常，可以通过在具有电绝缘层(1)和在其表面上形成的导体电路(a)的内层基板上，层积第二电绝缘层(2)，再在第二电绝缘层(2)上形成第二导体电路(b)，进而根据需要，用同样的方法，把电绝缘层和导体电路交替层积到所期望的层数而得到。

多层地形成高密度配线时，在电子仪器工作时，基板本身和电子元件本身会发热。为了防止因发热而着火，通常在电绝缘层中配合了阻燃剂。作为阻燃剂，广泛使用的是，不溶解在有机溶剂中的阻燃剂。从环境考虑，在阻燃剂中，以碱性含氮化物和磷酸的盐等非卤型阻燃剂为优选。

例如，本发明人等，已经提出了含有绝缘性树脂以及一次粒子的平均长径为 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 、长径比为5或5以下且长径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子数在10%或10%以下的非卤型阻燃剂粒子的固化性树脂组合物(特开2002-121394号公

报)。这样的非卤型阻燃剂粒子可以由,例如,把碱性含氮化物和磷酸的盐在极性溶剂和非极性溶剂的混合溶剂中进行湿式粉碎来调制。固化性树脂组合物是把绝缘性树脂与非卤型阻燃剂粒子溶解或分散在有机溶剂中而作为清漆使用的。

### 发明内容

本发明人等进行更深入探讨的结果了解到,用上述公报所述的方法,把非卤型阻燃剂粒子分散在含绝缘性树脂、固化剂以及有机溶剂的清漆中时,随时间的迁移,阻燃剂粒子在清漆中凝聚了。

当使用含有多量由阻燃剂粒子凝聚的粗大二次粒子的清漆在电路基板上形成电绝缘膜时,层间绝缘阻抗等电学特性变得不充分了。而且,含有阻燃剂粒子的聚集物的电绝缘膜,在高温高湿条件下在膜表面有产生粒子状析出物的倾向。在电绝缘膜的表面产生粒子状析出物时,会对层间绝缘性、阻燃性、耐久性等产生恶劣的影响。

所以,本发明的目的在于,提供可形成显示良好阻燃性而且显示稳定的层间阻抗等电学特性的电绝缘膜的固化性树脂组合物清漆及其制造方法。

还有,本发明的目的在于,提供可形成在显示良好阻燃性和电学特性的同时还具有优异的耐高温高湿条件的电绝缘膜的固化性树脂组合物清漆及其制造方法。

本发明的再一个目的在于,提供使用有这样优异特性的清漆而得到的薄膜和薄片等成型物、把此成型物固化形成的电绝缘膜以及具有把此电绝缘膜作为电路基板上的电绝缘层的层压物。

进而,本发明的再一个目的在于提供在此清漆中所含有的阻燃剂粒子的制造方法、含有此阻燃剂粒子的阻燃剂淤浆以及使用此阻燃剂淤浆的清漆的制造方法。

为了达到上述目的,本发明人等进行了刻意的研究。结果发现,在有机溶剂中,用选自可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物以及具有羧基的分散剂中的至少一种表面处理剂对阻燃剂进行表面处理,得到了在清漆中分散性明显改善了的阻燃剂粒子。此表面处理过的阻燃剂粒子在有机溶剂中长时间不凝聚而稳定分散。

为此,在含有绝缘性树脂、固化剂以及阻燃剂清漆中,使用上述表面

处理的阻燃剂粒子作为阻燃剂时，以二次粒径在  $30\mu\text{m}$  或  $30\mu\text{m}$  以下的粒子可稳定分散。结果是，可以得到能够形成阻燃性、电绝缘性、耐高温高湿条件的性能优异的电绝缘膜的清漆。此电绝缘膜适合于作为电路基板的电绝缘层，也可以在多层电路基板的制造中使用。优选的是，用此清漆预先形成薄膜或薄片等成型物，把此成型物在电路基板上热压、固化，形成电绝缘层。

表面处理的阻燃剂粒子可以按下面的方法来制造，即：在有机溶剂中，使阻燃剂与上述特定的表面处理剂相接触，进行表面处理，此时还可根据需要而进行湿式粉碎。通常，把表面处理的阻燃剂粒子分散在有机溶剂中，作为阻燃剂淤浆来使用。表面处理的阻燃剂粒子变成了在有机溶剂中长时间稳定分散的阻燃剂淤浆。

把含有表面处理的阻燃剂粒子的固化性树脂组合物清漆，即使在长时间保存时，也难以形成由于阻燃剂粒子凝聚而造成的粗大粒子。用此清漆得到的电绝缘膜即使在高温高湿条件下也是稳定的，在膜表面上不形成粒子状析出物。基于这些发现完成了本发明。

这样一来，本发明就提供了一种含有绝缘性树脂、固化剂、阻燃剂以及有机溶剂的清漆，其中所述阻燃剂是用选自可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物以及有羧基的分散剂中的至少一种表面处理剂进行了表面处理的阻燃剂粒子的清漆。

还有，按照本发明提供一种把含有(a)绝缘性树脂、(b)固化剂、(c)由选自可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物以及有羧基的分散剂中的至少一种表面处理剂进行了表面处理的阻燃剂粒子以及(d)有机溶剂的清漆涂布在支撑体上并进行干燥而得到的成型物。

进而，按照本发明提供一种在具有导体电路层的基板上形成使由此清漆构成的成型物固化而形成的电绝缘层的层压物。

按照本发明提供一种在有机溶剂中，使阻燃剂与选自可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物以及有羧基的分散剂中的至少一种表面处理剂接触来进行表面处理，且此时可以根据需要而进行湿式粉碎的表面处理的阻燃剂粒子的制造方法。

进而，按照本发明提供一种把由选自可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物以及有羧基的分散剂中的至少一种表面处理剂进行了表面处理的阻燃剂粒子分散于有机溶剂中的阻燃剂淤浆。

还有,按照本发明还提供一种包括(1)在有机溶剂中,使阻燃剂与选自可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物以及有羧基的分散剂中的至少一种表面处理剂接触来进行表面处理,且此时可以根据需要而进行湿式粉碎的表面处理的阻燃剂粒子的调制工序,以及(2)把表面处理的阻燃剂粒子分散于有机溶剂中形成的阻燃剂淤浆、绝缘性树脂以及固化剂加以混合并根据需要追加有机溶剂的工序的清漆制造方法。

### 实施发明的最佳方案

本发明的清漆是一种含有绝缘性聚合物、固化剂、阻燃剂以及有机溶剂的固化性树脂组合物清漆。本发明中的阻燃剂使用的是用选自可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物以及有羧基的分散剂中的至少一种表面处理剂进行了表面处理的阻燃剂粒子。

作为阻燃剂,使用的是可以在有机溶剂中作为固体粒子分散的阻燃剂,优选使用非卤型阻燃剂。表面处理的阻燃剂粒子可以通过把阻燃剂与特定的处理剂在有机溶剂中接触、必要时通过湿式粉碎来得到。

本发明使用的表面处理的阻燃剂粒子,其一次粒子的平均长径优选为 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ ,更优选 $0.05\sim 3\mu\text{m}$ ,平均长径比(=平均长径/平均短径)以5或5以下为优选,3或3以下为更优选。还有,表面处理的阻燃剂粒子,其一次粒子的长径超过 $10\mu\text{m}$ 的粒子数以在10%或10%以下为优选,5%或5%以下为更优选,1%或1%以下为特别优选。使用这样微细分散的表面处理的阻燃剂粒子时,可以得到高阻燃性、优异电绝缘性的多层电路基板。表面处理的阻燃剂粒子的表面无论是平滑还是凹凸都可以。

本发明使用的表面处理的阻燃剂粒子具有下述特征:在含有绝缘性树脂和固化剂清漆中,难以引起二次凝聚,即使二次凝聚了,其二次粒径也小。即,存在于此清漆中的表面处理的阻燃剂粒子的二次粒径以在 $30\mu\text{m}$ 或 $30\mu\text{m}$ 以下为优选, $25\mu\text{m}$ 或 $25\mu\text{m}$ 以下为更优选, $20\mu\text{m}$ 或 $20\mu\text{m}$ 以下为特别优选。二次粒径是指用JIS K-5400中规定的“粒子试验A法”的测定值。没有特别的说明,本发明中的二次粒径就是用此方法的测定值。

在清漆中配合的表面处理的阻燃剂粒子的比例(以固体成分为基准)可以随使用目的而做适当选择,通常相对于100重量份绝缘性树脂为0.1~80重量份,优选1~60重量份,更优选5~40重量份。

本发明所使用的表面处理的阻燃剂粒子是在有机溶剂中由阻燃剂与表面处理剂相接触而得到的粒子。通过阻燃剂与表面处理剂的接触，把表面处理剂以物理的或化学的方式结合(包括吸附)在阻燃剂表面，从而降低了阻燃剂粒子的凝聚性，确保了长时间的分散稳定性。

对于把阻燃剂与表面处理剂接触来进行表面处理的方法，没有特别的限制，列举有，例如，(a)在把阻燃剂分散在有机溶剂中的同时，也加入表面处理剂，使它们相接触的方法；(b)把阻燃剂分散在有机溶剂中之后加入表面处理剂，使它们相接触的方法；(c)把阻燃剂分散在预先含有表面处理剂的有机溶剂中，使它们相接触的方法等。从得到阻燃剂的二次粒径整齐、分散稳定性优异的清漆考虑，这些表面处理方法是，在使用湿式粉碎机搅拌的条件下进行湿式粉碎，并进行到使得表面处理的阻燃剂粒子的二次粒径通常在 $30\mu\text{m}$  或 $30\mu\text{m}$  以下，优选在 $25\mu\text{m}$  或 $25\mu\text{m}$  以下，更优选在 $20\mu\text{m}$  或 $20\mu\text{m}$  以下。表面处理以在含有极性溶剂与非极性溶剂的混合溶剂中进行为优选。对于表面处理时的温度，并没有特别的限制，通常以在比所使用的有机溶剂的沸点低的温度来进行为合适。

阻燃剂与表面处理剂的接触，无论是用不同的接触方法的组合，还是用同样的接触方法重复2次或2次以上都行。也可以在表面处理中途向含有阻燃剂与表面处理剂的有机溶剂中滴加新的表面处理剂。

#### (1) 阻燃剂：

阻燃剂一般是大家都知道的、赋予阻燃性的已知化合物，以是基本上不溶解在调制表面处理的阻燃剂粒子中所使用的有机溶剂中、而是在此有机溶剂中作为固体存在的化合物为好。

从环境保护观点考虑，阻燃剂以是在烧掉时不产生含卤有害物质的非卤型阻燃性赋予剂为优选。

作为非卤型阻燃剂的具体例子列举有，三氧化铋、五氧化铋、铋酸钠等铋的化合物；氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌、氨基磺酸胍、锆化合物、钼化合物、锡化合物等及其它无机阻燃剂；多磷酸密胺(盐)、多磷酸密白胺(盐)、多磷酸密勒胺(盐)、多磷酸密胺·密白胺·密勒胺(复盐)、红磷、磷酸胍、磷酸脒基脒、多磷酸硫酸盐、多磷酸铵、硝基三亚甲基膦酸钙加成物、硝基三亚甲基膦酸镁加成物、联苯基磷酸酯-2-丙烯酰胺、联苯基磷酸酯-2-羟乙基酰胺、联苯基磷酸酯-二(2-羟基乙基)酰胺、联苯基磷酸酯-二(2-氰乙基)酰胺、

联苯基磷酸酯对羟基苯基酰胺、联苯基磷酸酯间羟基苯基酰胺、联苯基磷酸酯环己基酰胺、苯基磷酸酯-二-N,N-苯基甲基酰胺、苯基磷酸酯二(N-环己基)酰胺、二(丁氧基)氧磷基·丙基酰胺(ジ(ブトキシ)ホスフィン・プロピルアミド)、含磷硫氧的多酸的1,3,5-三嗪衍生物盐(参见特开平10-306082号公报等)等含磷化合物;等。

在这些当中,优选含磷化合物。作为含磷化合物,以由碱性含氮化合物与磷酸的盐构成的含磷化合物为优选,多磷酸密胺盐、多磷酸密白胺盐、多磷酸密勒胺盐、多磷酸密胺·密白胺·密勒胺复盐等为更优选,多磷酸密胺盐和多磷酸密白胺盐为特别优选。从容易得到耐高温高湿条件的性能优异的电绝缘膜而言,以多磷酸密白胺盐为优选。

对于碱性含氮化合物与磷酸的盐,一般是,在尿素、磷酸尿素(这里也构成磷酸源)或它们的混合物构成的缩合剂存在下,把磷酸源和氮源进行加热缩合反应接着焙烧而得到的。作为磷酸源,通常使用正磷酸铵、正磷酸、缩合磷酸、磷酸酐、磷酸尿素、磷酸一氢铵以及它们的混合物。作为氮源,通常使用密胺、二氰基氨基氰、胍、脒基脒以及它们的混合物。

例如,多磷酸密白胺盐是:把由2分子密胺脱掉了2分子氨而缩合的2,5,8-三氨基-1,3,4,6,7,9,9b-七氮杂苯嵌萘(ヘプタアザフェナレン)与磷酸源加热缩合得到的多磷酸酰胺的焙烧生成物;把正磷酸密胺焙烧形成的焙烧磷酸密胺;把磷酸源与密胺的缩合生成物在高温焙烧的生成物等。

作为阻燃剂,使用的是在有机溶剂中保持为固体状态的粒状物。在与表面处理剂接触之前的阻燃剂的中位径,通常,是在 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下,其形状多为针状或须状。还有,这些阻燃剂一般其长径超过 $10\mu\text{m}$ 的一次粒子的数目在20%或20%以上的情况居多,其平均长径成为 $10\sim 20\mu\text{m}$ 左右。在这样的场合,希望把针状或须状的阻燃剂,在有机溶剂中、优选在非极性溶剂和极性溶剂的混合溶剂中进行湿式粉碎,借此把阻燃剂的一次粒子的长径比调整到前述的范围内。

当混合溶剂中非极性有机溶剂的重量比过多时,会存在粉碎时含氮化合物与磷酸的盐在清漆中凝聚故不能成为所希望的粒子形状的情况。反之,非极性有机溶剂的重量比过少时,容易引起二次凝聚,向绝缘性聚合物中的分散变差了。

(2) 表面处理剂:

在本发明中，作为阻燃剂的表面处理剂，使用的是从可溶于有机溶剂的磷化合物、有机硅化合物以及有羧基的分散剂中选出的至少一种。

#### <可溶于有机溶剂的磷化合物>

用于与阻燃剂接触的磷化合物，只要是溶解在有机溶剂中的含磷化合物，无论是无机化合物还是有机化合物都行。从发挥良好的分散性的观点考虑，作为磷化合物，希望是不含过渡金属的有机磷化合物。

这里，“可溶于有机溶剂的”是指在表面处理中所使用的有机溶剂中25℃下的溶解比例通常在0.1wt%或0.1wt%以上、优选在0.5wt%或0.5wt%以上。此磷化合物的溶解量，可以在调制过饱和溶液之后，把所得到的饱和溶液过滤，用气相色谱或液体色谱来进行定量分析，从而予以确认。

作为这样的化合物，列举有，亚磷酸酯(ホスファイト)、亚磷酸酯(ホスホナイト)、次磷酸酯(ホスフィナイト)、磷(ホスフィン)等3价磷化合物；磷酸酯(ホスフェート)、磷酸盐(ホスホネート)、磷酸酯(ホスフィンエート)、氧化磷(ホスフィンオキシド)等5价磷化合物；等。这些当中，从对有机溶剂的可溶性、在有机溶剂中的稳定性观点考虑，以5价磷化合物为优选，特别以磷酸酯为优选。

作为磷酸酯，有正磷酸酯、酸式磷酸酯、硫代磷酸酯。作为正磷酸酯，列举的有，例如，磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、磷酸三-2-乙基己基酯、磷酸三丁氧基乙基酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯基)酯、磷酸甲酚基(クレジル)二苯基酯、磷酸-2-乙基己基二苯基酯等。

作为酸式磷酸酯列举有，例如，酸式磷酸甲酯、酸式磷酸异丙酯、酸式磷酸丁酯、酸式磷酸-2-乙基己基酯、酸式磷酸异癸酯、酸式磷酸月桂酯、酸式磷酸硬脂酰基酯、酸式磷酸异硬脂酰基酯、酸式磷酸油烯酯、磷酸二-2-乙基己基酯等。

这些酸式磷酸酯也可以是酸式磷酸-2-乙基己基酯的油烯基胺盐、酸式磷酸-2-乙基己基酯的椰子胺盐、酸式磷酸-2-乙基己基酯的牛脂胺盐等胺盐。

作为硫代磷酸酯，列举的有，例如，硫代磷酸三烷基酯、二硫代磷酸二(2-乙基己基)酯等。

在选择多磷酸密胺盐为阻燃剂的场合，从阻燃剂淤浆的分散稳定性观点考虑，以选择酸式磷酸酯来作为有机溶剂中可溶的磷化合物为优选。在酸式磷酸酯中，以选择酸式磷酸异癸酯、酸式磷酸月桂酯、酸式磷酸硬脂酰基酯、

酸式磷酸异硬脂酰基酯、酸式磷酸油烯酯、磷酸二-2-乙基己基酯等碳原子数在 8 或 8 以上的酸式磷酸烷基酯为优选。以选择酸式磷酸油烯酯为特别优选。

可溶于有机溶剂的磷化合物可以是各自单独或者 2 种或 2 种以上组合使用。

#### <有机硅化合物>

对于与阻燃剂接触所使用的有机硅化合物，没有特别的限制，列举的有，例如，有机硅烷、有机硅氨烷、有机硅氧烷等。从导电性低且分散稳定性优异考虑，这些当中以有机硅氧烷为优选，硅氧烷齐聚物、聚硅氧烷油、聚硅氧烷橡胶、聚硅氧烷树脂等有机聚硅氧烷为更优选。

就赋予电绝缘膜等成型物以高耐热性而言，在有机聚硅氧烷中，以具有氨基、环氧基、羧基、丙烯酸酯基、甲基丙烯酸酯基、羟基、巯基、乙烯基、卤素基(卤原子)等官能团的有机聚硅氧烷为特别优选。有机聚硅氧烷在市场上很容易买到。在选择多磷酸密白胺盐作为阻燃剂的场合，以选择具有羟基为官能团的有机聚硅氧烷为优选。

有机聚硅氧烷的 23℃ 的粘度(用 B 型粘度计测定的测定值)，通常是 0.01~2000 厘泊，优选 0.05~1000 厘泊、更优选 0.1~500 厘泊。作为构成有机聚硅氧烷的有机基团通常列举的有烷基和芳基等。在这些有机基团中也可以结合上述官能团。

有机硅化合物可以各自单独或者 2 种或 2 种以上组合使用。

#### <有羧基的分散剂>

在与阻燃剂接触中使用的、含有羧基的分散剂，以用作颜料用分散剂的有羧基的化合物为优选。具体的例子列举的有，例如，特开平 9-183919 号公报等中揭示的聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、聚醚树脂或醇酸树脂那样的齐聚物状和聚合物状的高分子化合物中结合了羧基的高分子分散剂。

对于高分子分散剂的 23℃ 的粘度(用 B 型粘度计测定的测定值)，没有特别的限制，通常为 100~20000 厘泊，优选 300~15000 厘泊、更优选 500~10000 厘泊。

对于有羧基的分散剂的酸值没有特别的限制，通常为 1~100mgKOH/g，优选 10~60mgKOH/g。

在选择多磷酸密白胺盐为阻燃剂的场合，从阻燃剂淤浆的分散稳定性观点出发，希望选择上述分散剂中有羧基的聚酯树脂。

具有羧基的聚酯树脂可以通过，例如，以对甲苯磺酸和二丁基锡月桂酸

酯等为引发剂，在加温条件下，使有1个羧基的化合物与丙内酯、戊内酯、己内酯或它们的取代衍生物反应来得到。作为有1个羧基的化合物列举的有，例如，乙酸、丙酸、辛酸(カプリル酸)、壬酸、癸酸、辛酸(オクチル酸)、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、异壬酸、花生酸等脂肪族一元酸；安息香酸、对叔丁基安息香酸等芳香族一元酸；等。有羧基的聚酯树脂也可以是在有一个羧基的化合物存在下由二元醇与二元酸缩合得到的聚酯树脂。

有羧基的分散剂可以各自单独或2种或2种以上组合使用。

### (3) 表面处理：

相对于阻燃剂100重量份，表面处理剂的使用比例通常是0.1~100重量份，优选使用0.5~60重量份，更优选1~40重量份。当表面处理剂的使用比例过小时，难以确保在阻燃剂淤浆中有足够的分散稳定性；而表面处理剂的使用比例过大时，电绝缘膜的吸水性增高，导致电绝缘性特性下降，膜的机械物性下降，膜有破断之虞。

表面处理中使用的有机溶剂，无论是非极性有机溶剂、极性有机溶剂还是两者的混合溶剂都行。在使用非极性有机溶剂与极性有机溶剂的混合溶剂的场合，可以适当选择其混合比，通常非极性有机溶剂:极性有机溶剂(重量比)为5:95~95:5，以10:90~90:10范围为优选。

非极性有机溶剂是没有极性基团的烃类化合物。列举的有，例如，甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯等芳香烃；正戊烷、正己烷、正庚烷等脂肪烃；环戊烷、环己烷等脂环烃；等。其中，以芳香烃为优选。

极性有机溶剂是有卤素基(卤原子)、羰基、羧基、羟基、酯基、氨基、酰氨基等极性基团的有机溶剂。有机溶剂的具体例子列举有，氯苯、二氯苯、三氯苯等卤代烃类有机溶剂；甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮等酮类有机溶剂；等，其中以酮类有机溶剂为优选。

如前所述，表面处理是把阻燃剂，在有机溶剂中，优选非极性有机溶剂与极性有机溶剂的混合溶剂中，与表面处理剂相接触，并根据需要而进行湿式粉碎。湿式粉碎可以用湿式粉碎机来进行。

### (4) 阻燃剂淤浆：

本发明的阻燃剂淤浆是把由阻燃剂与表面处理剂相接触得到的表面处理的阻燃剂粒子分散在有机溶剂中的淤浆。阻燃剂淤浆也可以是a)表面处理之后、有机溶剂除去之前的淤浆、也可以是b)在上述淤浆a)中进一步加入有

机溶剂的淤浆、也可以是 c)从上述阻燃剂淤浆 a)中除去部分有机溶剂的淤浆、也可以是 d)把表面处理之后除去有机溶剂而得到干燥的表面处理的阻燃剂粒子, 并将其与有机溶剂混合而新调制的淤浆。

作为构成阻燃剂淤浆的有机溶剂, 列举的是与前面所述的同样的非极性有机溶剂、极性有机溶剂、它们的混合物。对于把表面处理的阻燃剂粒子或含有它们的淤浆与有机溶剂混合的方法, 没有特别的限制, 列举有, 例如, 用有搅拌浆的搅拌机或湿式分散机等的方法。

本发明的阻燃剂淤浆是把二次粒径通常在  $30\mu\text{m}$  或  $30\mu\text{m}$  以下、优选在  $25\mu\text{m}$  或  $25\mu\text{m}$  以下、更优选在  $20\mu\text{m}$  或  $20\mu\text{m}$  以下的表面处理的阻燃剂粒子作为粒子分散的浆料。这样的阻燃剂淤浆的特征在于二次凝聚粒子少, 此特征在用阻燃剂淤浆调制的本发明的清漆中得以延续。

阻燃剂淤浆的固体成分浓度, 只要是在可以配合所希望量的表面处理阻燃剂粒子的范围内就行, 通常在 5~90 重量%范围内选择。从操作性而言, 阻燃剂淤浆的粘度优选在  $100\text{Pa}\cdot\text{s}$  或  $100\text{Pa}\cdot\text{s}$  以下。

以提高阻燃剂淤浆的保存稳定性为目的, 可以与硅胶、硅藻土、活性氧化铝、氧化镁、氧化钛、氧化硅-氧化铝、沸石、分子筛、多孔硅石、多孔玻璃珠、活性白土、云母、高岭土、磁铁矿、铁酸盐、氧化镍等无机多孔物质; 活性炭、分子筛碳、离子交换树脂等有机系多孔物质; 相接触。

阻燃剂淤浆, 通过根据需要除去溶剂、干燥, 就可以分离出表面处理的阻燃剂粒子。对其方法, 没有特别的限制, 列举有, 例如, 把阻燃剂淤浆先通过滤布等, 使表面处理的阻燃剂粒子与有机溶剂分离, 然后干燥的方法等。干燥的温度只要是阻燃剂不分解的温度而且是有机溶剂挥发的温度, 就没有特别的限制。干燥装置只要是具有防止有机溶剂着火、阻燃剂粉尘爆炸的装置, 就没有特别的限制, 可以使用一次通过炉(ワンパスオーブン)和惰性气氛炉(イナートオーブン)等。

#### (5) 绝缘性树脂:

本发明的清漆中使用的绝缘性树脂, 只要是具有电绝缘性的就没有特别的限制, 具体例子列举的有, 环氧树脂、马来酰亚胺树脂、(甲基)丙烯酸树脂、苯二甲酸二烯丙基酯树脂、三嗪树脂、脂环式烯烃聚合物、芳香族聚醚聚合物、苯并环丁烯聚合物、氰酸酯-酯聚合物、液晶聚合物、聚酰亚胺树脂等。

其中，以脂环式烯烃聚合物、芳香族聚醚聚合物、苯并环丁烯聚合物、氰酸酯-酯聚合物、聚酰亚胺树脂为优选，脂环式烯烃聚合物和芳香族聚醚聚合物为更优选，脂环式烯烃聚合物为特别优选。

脂环式烯烃聚合物以是具有极性基团的为优选。作为极性基团，列举的有，羟基、羧基、烷氧基、环氧基、缩水甘油基、氧羰基、羰基、氨基、酯基、羧酸酐基等，以羧基和羧酸酐基为特别合适。

作为脂环式烯烃聚合物列举的是，(i)有 8-乙基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯等降冰片烯环的单体(即“降冰片烯类单体”)的开环聚合物及其加氢物、(ii)降冰片烯类单体的加成聚合物、(iii)降冰片烯类单体与乙烯基类化合物的加成聚合物、(iv)单环环链烯聚合物、(v)脂环式共轭双烯聚合物、(vi)乙烯基类脂环烯聚合物及其加氢物、(vii)芳香族烯烃聚合物的芳香环加氢物等。

其中，以降冰片烯类单体的开环聚合物及其加氢物、降冰片烯类单体的加成聚合物、降冰片烯类单体与乙烯基类化合物的加成聚合物、芳香烯烃聚合物的芳香环加氢物为优选，降冰片烯类单体的开环聚合物的加氢物为特别优选。

所述降冰片烯类单体是惯用名，列举的有，降冰片烯类、二环戊二烯类、四环十二碳烯类等。对于脂环式烯烃和芳香族烯烃的聚合方法以及根据需要而进行的加氢的方法，没有特别的限制，可以按照已知的方法进行。

对于绝缘性树脂的重均分子量(Mw)没有特别的限制，在绝缘性树脂是脂环式烯烃聚合物等绝缘性聚合物的场合，优选 10,000~1,000,000，更优选 30,000~70,000，特别优选 50,000~500,000。重均分子量是用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯或聚异戊二烯换算的重均分子量。

这些脂环式烯烃聚合物可以各个单独使用，或者把 2 种或 2 种以上组合起来使用。

这些脂环式烯烃聚合物的玻璃化转变温度可以根据使用目的来适当选择，但通常是在 50 °C 或 50 °C 以上，优选 70 °C 或 70 °C 以上，更优选 100 °C 或 100 °C 以上，最优选在 125 °C 或 125 °C 以上。

#### (6) 固化剂:

对于本发明用的固化剂，没有特别的限制，例如，用离子型固化剂、自由基型固化剂、兼具离子型与自由基型的固化剂等。

固化剂的具体例子有，例如，1-烯丙基-3,5-二缩水甘油基异氰尿酸酯、

1,3-二烯丙基-5-缩水甘油基异氰尿酸酯之类含烯丙基和环氧基的不含卤素的异氰尿酸酯类固化剂等氮系固化剂；双酚 A 双(乙二醇缩水甘油醚)醚、双酚 A 双(二乙二醇缩水甘油醚)醚、双酚 A 双(三乙二醇缩水甘油醚)醚、双酚 A 双(丙二醇缩水甘油醚)醚等双酚 A 类缩水甘油醚型环氧化合物那样的缩水甘油型环氧化合物、脂环式环氧化合物、缩水甘油酯型环氧化合物等多元环氧化合物；酸酐与二羧酸化合物等二羧酸衍生物；二醇化合物、三醇化合物、多元酚化合物等多醇化合物；等。

这些固化剂中，优选多元环氧化合物，特别是从电绝缘膜的高耐开裂性的观点来说，优选缩水甘油醚型环氧化合物。固化剂的使用比例随绝缘性树脂的种类和固化剂的种类等而变化，但相对于 100 重量份绝缘性树脂，通常为 1~100 重量份的范围，优选 5~80 重量份范围，更优选 10~50 重量份范围。

#### (7) 固化促进剂和固化助剂：

为了促进脂环式烯烃聚合物等绝缘性树脂与固化剂之间的固化反应，可以使用固化促进剂和固化助剂。在用例如多元环氧化合物为固化剂的场合，以使用三级胺类化合物和三氟化硼络合物等作为固化促进剂为合适，其中，使用三级胺类化合物时，可提高对微细配线(微细导体电路)的层压性能、绝缘阻抗性能、耐热性能、耐药品性能。

固化促进剂可以单独或 2 种或 2 种以上组合来使用。固化促进剂的配合量可以随使用目的而适当选择，但相对于 100 重量份绝缘性树脂，通常是 0.001~30 重量份范围，优选 0.01~10 重量份范围，更优选 0.03~5 重量份。

作为固化助剂，列举的有脞·亚硝基类固化助剂、马来酰亚胺类固化助剂、烯丙基类固化助剂、甲基丙烯酸酯类固化助剂、乙烯基型固化助剂、三级胺类化合物等。此外，对于有烯丙基的固化剂，也可以用过氧化物来起到固化助剂的功能。要根据需要适当·适量地使用固化助剂。

#### (8) 其它成分：

本发明的清漆中，除了上述各种成分之外，还可以根据需要，配合软质聚合物、耐热稳定剂、耐气候稳定剂、防老化剂、调平剂、抗静电剂、增滑剂、抗粘结剂、防雾剂、润滑剂、染料、颜料、天然油、合成油、蜡、乳化剂、填充剂、紫外线吸收剂等其它成分。

#### (9) 清漆：

把绝缘性树脂、固化剂、阻燃剂(表面处理的阻燃剂粒子)、根据需要配

合的固化助剂等其它成分以及有机溶剂加以混合，则得到本发明的清漆。

要使用足够量的有机溶剂来使绝缘性树脂等各成分均匀溶解或分散。从控制所形成的电绝缘膜的厚度和平整性考虑来对有机溶剂的使用量作适当选择。通常，清漆的固体成分浓度为5~70重量%，优选10~65重量%，更优选20~60重量%范围。在用阻燃剂淤浆来调制清漆的场合，如果阻燃剂淤浆中所含的有机溶剂量不够，则可以在调制清漆时再追加有机溶剂。

对于得到清漆的方法没有特别的限制。混合各种成分的温度，以在不因固化剂的反应而影响作业性能的温度下来进行为优选，从安全考虑，以在混合所使用的有机溶剂的沸点或沸点以下进行为更优选。

作为有机溶剂，可以列举的有，例如，甲苯、二甲苯、乙苯、三甲苯等芳香烃类有机溶剂；正戊烷、正己烷、正庚烷等脂肪烃类有机溶剂；环戊烷、环己烷等脂环烃类有机溶剂；氯苯、二氯苯、三氯苯等卤代烃类有机溶剂；甲乙酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮等酮类有机溶剂等。这些有机溶剂可以各自单独或两种或两种以上组合使用。

在这些有机溶剂中，为了在电路基板上形成电绝缘层时把微细配线埋入性能优异、且给出不产生气泡等的薄片状或薄膜状成型物，所以优选把芳香烃类有机溶剂或脂环烃类有机溶剂那样的非极性有机溶剂与酮类有机溶剂那样的极性有机溶剂混合的混合溶剂。可以适当选择非极性有机溶剂与极性有机溶剂的混合比，而通常其重量比为5:95~95:5，优选10:90~90:10，更优选20:80~80:20的范围。

各种成分的混合可以用通常的方法来进行，例如，使用搅拌子和磁搅拌器搅拌、高速匀混器、分散器、游星式搅拌机、双轴搅拌机、球磨机、三辊机等方法。

#### (10) 成型物:

把本发明的清漆涂布在任意形状的支撑体上并干燥，就得到了本发明的成型物。例如，在得到薄片状或薄膜状成型物的场合，把清漆涂布在树脂膜(载膜)、金属箔等平整的支撑体上并干燥就行。

对于得到薄片状或薄膜状成型物的方法，没有特别的限制，但是从操作性能的观点来讲，以用溶液浇铸法或熔融浇铸法来形成为优选。在溶液浇铸法中，把清漆涂布在支撑体上之后干燥除去有机溶剂。

在溶液浇铸法中使用的支撑体，列举的是树脂膜(载膜)和金属箔。作为

树脂膜，通常用的是热塑性树脂薄膜，具体有，聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜、聚芳酯(ポリアリレート)薄膜、尼龙薄膜等。在这些树脂薄膜中，从耐热性和耐药品性、剥离性等观点出发，以聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜为优选。

作为金属箔，列举的是例如铜箔、氧化铝箔、镍箔、铬箔、金箔、银箔等。从导电性良好又便宜考虑，以铜箔特别是电解铜箔和压延铜箔为优选。对于支撑体的厚度没有特别的限制，但从操作性能考虑，通常为1~150 $\mu\text{m}$ ，以2~100 $\mu\text{m}$ 为优选，3~50 $\mu\text{m}$ 为更优选。

作为将清漆涂布在支撑体上的方法，可举出，浸胶涂布机、辊涂机、幕涂机、口模涂布机、隙缝涂布机等方法。有机溶剂的去除干燥条件，根据溶剂种类进行适宜选择。干燥温度，通常是20~300 $^{\circ}\text{C}$ ，优选30~200 $^{\circ}\text{C}$ 。干燥时间，通常是30秒~1小时，优选1~30分钟。

薄膜和薄片的厚度，通常是0.1~150 $\mu\text{m}$ ，优选0.5~100 $\mu\text{m}$ ，更优选1.0~80 $\mu\text{m}$ 。若想单独得到薄膜或薄片时，则在支撑体上形成薄膜或薄片后，从支撑体上剥离下来。

本发明的清漆也可以含浸在有机合成纤维和玻璃纤维等纤维基材上形成预浸片。

#### (11) 电绝缘膜及层压物:

本发明的电绝缘膜是把用本发明的清漆涂布在支撑体上并干燥后得到的本发明的成型物固化而得到的固化物。可以把本发明的清漆在任意的基板上涂布、干燥、固化时，可以得到层压物。作为基板，通常使用的是有导体电路层的基板。

作为有导体电路层的基板的具体例子，列举的是，印刷配电基板、硅晶片衬底(基板)等由电绝缘层(1)及在其表面上形成的导体电路层(a)构成的内层基板。内层基板的厚度通常为50 $\mu\text{m}$ ~2mm，优选60 $\mu\text{m}$ ~1.6mm，更优选100 $\mu\text{m}$ ~1mm。

构成内层基板的电绝缘层(1)的材料，只要是电绝缘性的，就没有特别限制。例如，列举的是由前述清漆固化构成的电绝缘膜。内层基板可以含有玻璃纤维、树脂纤维等用以提高强度的物质。构成内层基板的导体电路层(a)的材料通常是铜等导电性金属。

作为得到具有本发明的电绝缘膜的层压物的方法，列举的有，(A)把本发明的清漆涂布在有导体电路层的基板上之后，干燥除去有机溶剂形成涂膜，用加热或光照使此涂膜固化形成电绝缘层的方法、(B)把薄膜状或薄片状成型物重叠在有导体电路层的基板上之后，通过热压等来固化的方法。从可以确保电绝缘层的平滑性、容易形成多层考虑，通过使用未固化或半固化状态的薄膜或薄片的(B)的方法来得到层压物为优选。

本发明的电绝缘膜中，由扫描型电子显微镜确认在  $500\mu\text{m}$  见方的范围内，通常不存在超过  $30\mu\text{m}$  的由阻燃剂粒子凝聚形成的大粒子，优选不存在超过  $25\mu\text{m}$  的由阻燃剂粒子凝聚形成的大粒子，更优选不存在超过  $20\mu\text{m}$  的由阻燃剂粒子凝聚形成的大粒子。

本发明的电绝缘膜的厚度，通常是  $0.1\sim 200\mu\text{m}$ ，优选  $1\sim 150\mu\text{m}$ ，更优选  $10\sim 100\mu\text{m}$ 。

对于把上述(A)的本发明清漆涂布在内层基板上的方法，没有特别的限制，列举有，例如，把本发明的清漆用口模涂布机、辊涂机、幕涂机在基板上涂布的方法。在基板上涂布清漆之后，在  $70\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $1\sim 30$  分钟，进而通常在  $30\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 、优选在  $70\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、更优选  $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  下，加热通常  $0.1\sim 5$  小时、优选  $0.5\sim 3$  小时，使之固化，就可以得到由本发明的电绝缘膜(电绝缘层)形成的层压物。

用上述(B)的方法把薄膜状或薄片状成型物层压在基板上，通常是，把带有支撑体的薄膜状或薄片状成型物，按此薄膜状或薄片状成型物与内层基板面相接触那样重叠上去，使用加压层压机、真空层压机、真空热压机、辊式层压机等加压机械进行热压粘结。为了提高对配线的埋入性能，并抑制气泡的发生，因此，热压粘结优选在真空下进行。热压粘结时的温度，通常是  $30\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ ，优选  $70\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 。压力通常为  $10\text{kPa}\sim 20\text{MPa}$ ，优选  $100\text{kPa}\sim 10\text{MPa}$ 。加压时间通常为  $30$  秒 $\sim 5$  小时，优选  $1$  分钟 $\sim 3$  小时。在热压粘结时，通常希望把气氛减压为  $100\text{kPa}\sim 1\text{Pa}$ ，以  $40\text{kPa}\sim 10\text{Pa}$  为优选。

热压粘结之后，与上述同样，得到形成了本发明的电绝缘膜(电绝缘层)的本发明的层压物。在把带有支撑体的薄膜状或薄片状成型物层压在基板上的场合，尽管可以连带支撑体一起进行固化，但是，通常是在剥离去支撑体之后进行固化。

为了提高内层基板与在其上形成的第二电绝缘层(2)的粘合性，优选把内

层基板进行前处理。作为前处理的方法，列举有，把碱式亚氯酸钠水溶液与高锰酸等与内层基板表面接触而使表面粗糙化的方法；用碱式过硫酸钾水溶液、硫化钾-氯化铵水溶液把表面氧化后还原的方法；在内层基板的导体电路部分使镀层析出、粗糙化的方法；用三嗪硫醇化合物与硅烷化合物等形成底层的方法；等。

其中，在导体电路是用铜形成的场合，用 2-二-正丁氨基-4,6-二巯基-均-(s)-三嗪等三嗪硫醇化合物形成底层的方法，由于不腐蚀铜、并得到了高粘性所以是优选的。

这样，就得到了在内层基板上形成了第二电绝缘膜[电绝缘层(2)]的层压物。

在把此层压物作为最终的电路基板的场合，此基板中，本发明电绝缘膜[电绝缘层(2)]起到了抗焊料剂层的功能。

进而，把本发明的层压物作为内层基板，在第二电绝缘层(2)上形成新的导体电路，就可以得到多层电路基板。此多层电路基板具有导体电路层与电绝缘膜交替层积的结构。所以，此多层电路基板也是本发明的层压物。对于制造多层电路基板的方法，没有特别的限制。例如，可以举出下述方法。

在电绝缘层(2)上形成用于形成通孔的开口。在此电绝缘层(2)表面与形成通孔的开口的内壁面上，用溅射等干加工(干式电镀法)来形成金属薄膜。其后，在金属薄膜上形成电镀保护膜，进而在其上，用电解电镀等湿式电镀来形成镀膜。在除去电镀保护膜之后，用蚀刻来形成由金属薄膜与电解电镀膜构成的第二导体电路(b)。为了提高电绝缘层(2)与导体电路(b)的粘合力，可以让电绝缘层(2)的表面与高锰酸或铬酸等的液体接触或者实施等离子处理。

对于在电绝缘层(2)上形成连接导体电路(a)和导体电路(b)的通孔用的开口的方法，没有特别的限制，例如，可以采用钻孔、激光、等离子蚀刻等物理处理等来进行。从不降低电绝缘层的特性、可以形成更微细的通孔的观点考虑，以使用二氧化碳激光、准分子激光、紫外(UV)-YAG 激光等激光方法为优选。

在上述电路基板中，导体电路的一部分也可以成为金属电源层和金属接地层(金属グラウンド层)、金属密封层。

多层电路基板可以作为在计算机和手机等电子仪器中用于安装 CPU 和存储器等半导体元件、其它的安装部件的印刷配电路基板。特别是，有微细

配线的产品，极其适合于作为高密度印刷配电基板、高速计算机和高频领域使用的便携式终端的配线基板。

## 实施例

下面列举实施例和比较例来具体说明本发明。在没有特别说明时，实施例中的份和%是以质量为基准的。

下面是本实施例中进行的评价方法。

### (1) 一次粒径的平均长径：

用扫描型电子显微镜测量 1000 个粒子的长径，由所得到的值的平均值作为一次粒径的平均长径值。

### (2) 平均长径比：

用扫描型电子显微镜分别测量 1000 个粒子的长径与短径，由所得到的值的平均值按下式求出长径比。

$$\text{长径比} = (\text{长径平均值}) / (\text{短径平均值})$$

### (3) 二次粒径的评价：

清漆中存在的阻燃剂粒子的二次粒径的评价是按照 JIS K-5400 规定的“粒子的试验 A 法”进行测定的。测定配合 4 小时后或 48 小时后的清漆的二次粒径，按以下标准进行评价。

A：粒子大小没有超过 20 $\mu\text{m}$  的情况

B：粒子大小超过 20 $\mu\text{m}$  但等于或小于 30 $\mu\text{m}$  的情况

C：粒子大小存在超过 30 $\mu\text{m}$  的粒子的情况

### (4) 阻燃性的评价：

把内层基板上两面上电绝缘层(用配合 4 小时之后或 48 小时之后的清漆制造的)各自层压 3 层、两面合计 6 层的多层电路基板的没有导体电路的部分，切成宽 13mm、长度 100mm 的长方形来制作试片。用管径 9.5mm、管长 100mm 的本生灯点燃甲烷气，调制高 19mm 的火焰，把火焰与所得到的试片接触 10 秒。经过 10 秒之后，立即测量除去火焰后试片燃烧的时间。接着，在试片火熄灭之后，立即再度把试片与火焰接触 10 秒。经过第二次的 10 秒之后，立即测量除去火焰后试片燃烧的时间。根据第一次的试片燃烧时间与第二次的试片燃烧时间的合计时间，按下述基准评价阻燃性。

A：燃烧时间合计在 5 秒以内

B: 超过 5 秒但在 10 秒以内

C: 超过 10 秒

#### (5) 层间绝缘阻抗评价

在内层基板的两面上各形成 3 层(二次粒径评价与耐高温高湿性评价之后的清漆)电绝缘层, 得到了两面合计 6 层的多层电路基板。在所得到的多层基板中的各自的第 2 层与第 3 层的电绝缘层之间, 形成 JPCA-BU01 规定的  $\beta$ (ベタ)导体-线之间的评价用图案之后, 放置在维持 131 °C、相对湿度 85 % RH 的恒温恒湿槽中 100 小时之后, 把评价用多层电路基板取出, 放置在常态(25 °C、50 % RH; 下同)下, 再经过 1 小时之后, 在常态下加 5.5V 直流电压, 同时测定  $\beta$  导体与线之间的电绝缘阻抗值。根据电绝缘阻抗值按下面的标准评价层间绝缘阻抗。

A: 等于或大于  $10^9$  欧姆

B: 等于或大于  $10^8$  欧姆, 但不到  $10^9$  欧姆

C: 不到  $10^8$  欧姆但没有短路

D: 不到  $10^8$  欧姆且有短路

#### (6) 耐高温高湿性评价

将用配合之后 4 小时的清漆得到的成型物固化, 并在在内层基板的两面各形成 3 层电绝缘层, 得到两面合计 6 层的多层电路基板。把所得到的多层基板放置在维持在 121 °C、100 % RH(不饱和模式)的高温高湿槽中。96 小时之后, 把评价用多层电路基板取出, 用光学显微镜对多层电路基板的没有导体层的部分进行外观检查, 根据下面的标准进行评价。

A: 在基板表面的电绝缘层上没有观察到粒子状析出物;

B: 在基板表面观察到不足  $1\mu\text{m}$  的粒子状析出物

C: 在基板表面观察到等于或大于  $1\mu\text{m}$  的粒子状析出物

#### [制造例 1]表面处理的微粉化多磷酸密胺盐淤浆 A 的制造

把 300 份的长径超过  $10\mu\text{m}$  的一次粒子占 55 %、长径平均  $17\mu\text{m}$ 、长径比 13 的多磷酸密胺盐、379 份二甲苯、253 份环戊酮和 75 份酸式磷酸油烯酯, 用填充了 83 容量%的 0.4mm 的锆珠的横型搅拌槽式粉碎机(装置名称: ダイノミル、由シンマルエンタープライゼス社制造), 在滞留时间 18 分钟的条件下方循环边进行 120 分钟的粉碎处理。

在粉碎处理之后,向淤浆中加入30份酸式磷酸油烯酯、160份二甲苯、107份环戊酮,得到固体成分浓度为23重量%的淤浆A。把所得到的淤浆A干燥,用扫描型显微镜观察,其长径超过 $10\mu\text{m}$ 的一次粒子占0.1%,长径平均为 $1.1\mu\text{m}$ ,长径比为1.4。

#### [制造例2]表面处理的微粉化多磷酸密白胺盐淤浆B的制造

把300份的长径超过 $10\mu\text{m}$ 的一次粒子占55%、长径平均 $17\mu\text{m}$ 、长径比13的多磷酸密白胺盐、64份二甲苯、568份环戊酮和75份酸式磷酸油烯酯,用填充了83容量%的 $0.4\text{mm}$ 的锆珠的横型搅拌槽式粉碎机,在滞留时间18分钟的条件边循环边进行120分钟的粉碎处理。

在粉碎处理之后,向淤浆中加入30份酸式磷酸油烯酯、27份二甲苯、240份环戊酮,得到固体成分浓度为23重量%的淤浆B。把所得到的淤浆B干燥,用扫描型显微镜观察,其长径超过 $10\mu\text{m}$ 的一次粒子占0.1%,长径平均为 $1.1\mu\text{m}$ ,长径比为1.4。

#### [制造例3]微粉化多磷酸密胺盐淤浆C的制造

把300份的其长径超过 $10\mu\text{m}$ 的一次粒子占55%、长径平均 $17\mu\text{m}$ 、长径比13的多磷酸密胺盐、1020份二甲苯、680份环戊酮,在可分离式的烧瓶中用3片搅拌浆叶搅拌,得到15重量%的多磷酸密胺盐的淤浆。

把2000份所得到的淤浆,用填充了83容量%的 $0.4\text{mm}$ 的锆珠的横型搅拌槽式粉碎机,在滞留时间18分钟的条件边循环边进行120分钟的粉碎处理,得到淤浆C。把所得到的淤浆C干燥,用扫描型显微镜观察,其长径超过 $10\mu\text{m}$ 的一次粒子占0.5%,长径平均为 $1.3\mu\text{m}$ ,长径比为1.6。

#### [制造例4]表面处理的微粉化多磷酸密白胺盐淤浆D的制造

把300份长径超过 $10\mu\text{m}$ 的一次粒子占55%的、长径平均 $17\mu\text{m}$ 、长径比13的多磷酸密白胺盐、72份二甲苯、649份环戊酮和9份有羧基的高分子分散剂(商品名称:アジスパ-PA111,味の素ファインテクノ社制造,酸值 $35\text{mgKOH/g}$ ;粘度4000泊),用填充了83容量%的 $0.4\text{mm}$ 的锆珠的横型搅拌槽式粉碎机(装置名称:ダイノミル、由シンマルエンタープライゼス社制造),在滞留时间18分钟的条件边循环边进行60分钟的粉碎处理。60分钟之后,向淤浆中加入9份アジスパ-PA111、2份二甲苯、19份环戊酮,在滞留时间18分钟的条件边循环边进行60分钟的粉碎处理。

在粉碎处理之后,向淤浆中加入44份二甲苯、396份环戊酮,得到固

体成分浓度为 20 重量% 的淤浆 D。把所得到的淤浆 D 干燥, 用扫描型显微镜观察, 其长径超过  $10\mu\text{m}$  的一次粒子占 0.1%, 长径平均为  $1.1\mu\text{m}$ , 长径比为 1.4。

#### [制造例 5]表面处理的微粉化多磷酸密白胺盐淤浆 E 的制造

把 300 份长径超过  $10\mu\text{m}$  的一次粒子占 55 %、长径平均  $17\mu\text{m}$ 、长径比 13 的多磷酸密白胺盐、76 份二甲苯、645 份环戊酮和 9 份有羟基的有机聚硅氧烷(商品名称: “TSR175”, GE 东芝聚硅氧烷(シリコーン)株式会社制造), 用填充了 83 容量% 的  $0.4\text{mm}$  的锆珠的横型搅拌槽式粉碎机, 在滞留时间 18 分钟的条件边循环边进行 60 分钟的粉碎处理。

在粉碎处理之后, 向淤浆中加入 9 份有机聚硅氧烷、6 份二甲苯、15 份环戊酮, 在滞留时间 18 分钟的条件边循环边进行 60 分钟的粉碎处理。在粉碎处理之后, 向淤浆中加入 44 份二甲苯、396 份环戊酮, 得到固体成分浓度为 20 重量% 的淤浆 E。把所得到的淤浆 E 干燥, 用扫描型显微镜观察, 其长径超过  $10\mu\text{m}$  的一次粒子占 0.1%, 长径平均为  $1.1\mu\text{m}$ , 长径比为 1.4。

#### [制造例 6]微粉化多磷酸密白胺盐淤浆 F 的制造

把 300 份长径超过  $10\mu\text{m}$  的一次粒子占 55 % 的、长径平均  $17\mu\text{m}$ 、长径比 13 的多磷酸密白胺盐、70 份二甲苯、630 份环戊酮, 用填充了 83 容量% 的  $0.4\text{mm}$  的锆珠的横型搅拌槽式粉碎机, 在滞留时间 18 分钟的条件边循环边进行 120 分钟的粉碎处理。

在粉碎处理之后, 向淤浆中加入 50 份二甲苯、450 份环戊酮, 得到固体成分浓度为 20 重量% 的淤浆 F。把所得到的淤浆 F 干燥, 用扫描型显微镜观察, 其长径超过  $10\mu\text{m}$  的一次粒子占 0.5%, 长径平均为  $1.3\mu\text{m}$ , 长径比为 1.6。

#### [实施例 1]

把 8-乙基四环[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯的开环聚合物加氢之后, 用马来酸酐进行接枝反应, 得到了数均分子量  $M_n=33,200$ 、重均分子量  $M_w=68,300$ 、玻璃化转变温度  $T_g = 170^\circ\text{C}$ 、马来酸残基含有率 = 25mol% 的脂环式烯烃聚合物。

把 100 份此脂环式烯烃聚合物、37.5 份双酚 A 双(丙二醇缩水甘油醚)醚、12.5 份 1,3-二烯丙基-5-[2-羟基-3-苯基氧丙基]异氰尿酸酯、6 份过氧化二异丙苯、0.1 份 1-苄基-2-苯基咪唑、5 份 2-[2-羟基-3,5-二( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)

苯基]苯并三唑以及130份由制造例1得到的阻燃剂淤浆A溶解在含170份二甲苯和42份环戊酮构成的混合溶剂中得到清漆。用它,对配合清漆之后在常态下放置4小时之后和放置48小时之后的二次粒径进行评价,结果在表1中示出。

把用于二次粒径评价的清漆配合之后在常态下放置4小时和放置48小时后的清漆,各自用口模涂布机涂在300mm正方的厚50 $\mu$ m的聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜上,然后,在氮气炉中,于120 $^{\circ}$ C干燥10分钟,得到了树脂成型物的厚度为40 $\mu$ m的带有支撑体的干膜。

此外,调制2-二丁基氨基-4,6-均-(-s)-三嗪的0.1重量%异丙醇溶液,把表面进行了微蚀刻处理形成了配线宽和配线间距50 $\mu$ m、导体厚度18 $\mu$ m的内层电路的厚度0.8mm的两面贴铜的基板(把玻璃布在含玻璃填料和不含卤素的环氧树脂的清漆中浸渍而得到的芯材的两面贴上铜的基板),在25 $^{\circ}$ C下,于所述溶液中浸渍1分钟之后,在90 $^{\circ}$ C的氮置换的炉中干燥15分钟,形成底层,得到内层基板。

在所述内层基板上,把预先得到的带有载膜的干膜用树脂面朝内地与两面贴铜的基板的两面重叠。把它用上下备有耐热橡胶制作的压板的真空层积装置,在减压到200Pa下,用温度110 $^{\circ}$ C、压力1.0MPa热压粘结60秒,作为一次热压。接着,在用耐热橡胶制作的压板进行压制工序的时间,用上下备有由金属制压板覆盖了的耐热橡胶制作的压板的真空层积装置,在减压到200Pa下,用温度140 $^{\circ}$ C、压力1.0MPa热压60秒,作为二次热压。其后,只剥取聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜,在氮气炉中于140 $^{\circ}$ C放置30分钟、在170 $^{\circ}$ C放置60分钟,在内层基板上形成电绝缘层。

用紫外(UV)-YAG激光三次谐波光在所得到的层压板的绝缘层部分形成直径30 $\mu$ m的层间连续的通孔。把形成了通孔的基板,在保持基板表面温度为约130 $^{\circ}$ C下,用频率13.56MHz、功率100W、气压0.8Pa的氩等离子处理10分钟。

接着,把等离子处理的电路基板用功率500W、气压0.8Pa的镍溅射,形成厚度0.1 $\mu$ m的镍膜,接着进行功率500W、气压0.8Pa的铜溅射处理,形成了厚度0.3 $\mu$ m的铜薄膜,得到了有金属薄膜的层压板。

把此层压板表面上热压贴上市售的感光性干膜,进而,在此干膜上粘附上有预定图案的掩模,曝光,显影,得到了光致抗蚀图案。接着,在没有光

致抗蚀图案的部分上实施电解铜电镀，形成厚度 18 $\mu\text{m}$  的电解铜镀膜。然后，用剥离液除去光致抗蚀图案，用氯化铜与盐酸的混合溶液进行蚀刻处理，形成了由所述金属薄膜和电解铜镀膜构成的配线图案。最后，在 170  $^{\circ}\text{C}$  进行 30 分钟的退火处理，得到了两面带有 2 层配线图案的电路基板。

把上述得到的两面带有 2 层配线图案的多层电路基板的外层作为第 1 层，作为上述内层电路基板使用，与前面同样反覆形成绝缘层、导体层，得到了两面合计 6 层的多层电路基板。表 1 示出了评价结果。

#### [实施例 2]

除了用 130 份由制造例 2 得到的阻燃剂淤浆 B 代替实施例 1 的阻燃剂淤浆 A 之外，与实施例 1 同样，得到两面合计 6 层的多层电路基板。表 1 示出了评价结果。

#### [比较例 1]

除了用 200 份由制造例 3 得到的阻燃剂淤浆 C 代替实施例 1 的阻燃剂淤浆 A 之外，与实施例 1 同样，得到两面合计 6 层的多层电路基板。表 1 示出了评价结果。

表 1

	清漆的二次粒径		层间绝缘阻抗		阻燃性
	4 小时后	48 小时后	4 小时后	48 小时后	
实施例 1	A	A	A	A	A
实施例 2	A	A	A	A	A
比较例 1	C	C	D	D	A

由这些结果可知，通过加入由阻燃剂与可溶于溶剂的磷化合物接触所得到的表面处理的阻燃剂粒子的本发明的清漆，即使在长期保存后，其抑制二次粒子的形成的效果优异。为此，用本发明的清漆时，可以得到层间绝缘阻抗与阻燃性优异的电绝缘膜。

#### [实施例 3]

把 100 份由实施例 1 调制的马来酸酐改性的脂环式烯烃聚合物、37.5 份双酚 A 双(丙二醇缩水甘油醚)醚、12.5 份 1,3-二烯丙基-5-[2-羟基-3-苯基氧丙基]异氰尿酸酯、6 份过氧化二异丙苯、0.1 份 1-苄基-2-苯基咪唑、5 份 2-[2-羟基-3,5-二( $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯基]苯并三唑以及 150 份由制造例 4 得到的阻燃剂淤浆 D 溶解在含 168 份二甲苯和 28 份环戊酮构成的混合溶剂中，得到

清漆。用配合了 4 小时之后的清漆，评价其二次粒径和耐高温高湿性能，结果在表 2 中示出。

把用于这些评价剩下的清漆，各自用口模涂布法涂在 300mm 正方的厚 50 $\mu\text{m}$  的聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜上，然后，在氮气炉中，于 120 $^{\circ}\text{C}$  干燥 10 分钟，得到了树脂成型物厚度为 40 $\mu\text{m}$  的带有支撑体的干膜。

此外，调制 2-二丁基氨基-4,6-均-三嗪的 0.1 重量%异丙醇溶液，把用微蚀刻处理在表面形成了配线宽和配线间距 50 $\mu\text{m}$ 、导体厚度 18 $\mu\text{m}$  的内层电路的厚度 0.8mm 的两面贴铜的基板(把玻璃布在含玻璃填料和不含卤素的环氧树脂的清漆中浸渍而得到的芯材的两面贴上铜的基板)，在 25 $^{\circ}\text{C}$  下，于所述溶液中浸渍 1 分钟之后，在 90 $^{\circ}\text{C}$  的氮置换的炉中干燥 15 分钟，形成底层，并得到内层基板。

在所述内层基板上，把预先得到的带有载膜的干膜用树脂面朝内地与两面贴铜的基板的两面重叠。把它用上下备有耐热橡胶制作的压板的真空层积装置，在减压到 200Pa 下，用温度 110 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 1.0MPa 热压粘结 60 秒，作为一次热压。接着，在用耐热橡胶制作的压板进行压制工序的时间，用上下备有由金属制压板覆盖了的耐热橡胶制作的压板的真空层积装置，在减压到 200Pa 下，用温度 140 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 1.0MPa 热压粘结 60 秒，作为二次热压。其后，只剥掉聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜，在氮气炉中于 140 $^{\circ}\text{C}$  放置 30 分钟、在 170 $^{\circ}\text{C}$  放置 60 分钟，在内层基板上形成电绝缘层。

用紫外(UV)-YAG 激光三次谐波光在所得到的层压板的绝缘层部分形成直径 30 $\mu\text{m}$  的层间连续的通孔。

接着，把形成了此通孔的基板表面，在下述条件下进行等离子处理。等离子处理是使用氩气与氮气的体积比为 50:50 的混合气体，在频率 13.56MHz、功率 100W、气压 0.8Pa 的处理条件下进行等离子处理。处理时的温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ ，处理时间为 5 分钟。

接着，在等离子处理的电路基板的表面上，用频率 13.56MHz、功率 400W、气压 0.8Pa 的氩气氛下，由射频溅射(RF スパッタ)法，以 4.6 $\text{\AA}$ /秒的速率形成厚度为 0.03 $\mu\text{m}$  的铬膜，接着进行溅射处理，形成了厚度 0.1 $\mu\text{m}$  的镍膜，然后以 9.1  $\text{\AA}$  /秒的速率形成厚度为 0.3 $\mu\text{m}$  的铜薄膜，得到了有金属薄膜的层压板。

在此层压板表面上热压贴上市售的感光性干膜，进而，在此干膜上粘合

上有预定图案的掩模，曝光，显影，得到了光致抗蚀图案。接着，在没有光致抗蚀图案的部分上实施电解铜电镀，形成厚度  $18\mu\text{m}$  的电解铜镀膜。然后，用剥离液除去光致抗蚀图案，用氯化铜与盐酸的混合溶液进行蚀刻处理，形成了由所述金属薄膜和电解铜镀膜构成的配线图案。最后，在  $170\text{ }^\circ\text{C}$  进行 30 分钟的退火处理，得到了带有两面合计 2 层配线图案的电路基板。

把上述得到的带有配线图案的多层电路基板作为内层电路基板使用，与前面同样反覆进行形成绝缘层、导体层的操作，得到了两面合计 6 层的多层电路基板。使用此基板进行阻燃性和层间绝缘阻抗的评价。表 2 示出了评价结果。

#### [实施例 4]

除了用 150 份由制造例 5 得到的阻燃剂淤浆 E 代替实施例 3 的阻燃剂淤浆 D 之外，与实施例 3 同样，进行二次粒径和耐高温高湿性能的评价。此外，与实施例 1 同样，得到两面合计 6 层的多层电路基板，用其进行阻燃性和层间绝缘阻抗的评价。表 2 示出了评价结果。

#### [比较例 2]

除了用 150 份由制造例 6 得到的阻燃剂淤浆 F 代替实施例 3 的阻燃剂淤浆 D 之外，与实施例 1 同样，进行二次粒径和耐高温高湿性能的评价。此外，与实施例 1 同样，得到两面合计 6 层的多层电路基板，用其进行阻燃性和层间绝缘阻抗的评价。表 2 示出了评价结果。

表 2

	二次粒径	耐高温高湿性	阻燃性	层间绝缘阻抗
实施例 3	A	A	A	A
实施例 4	A	A	A	A
比较例 2	C	B	A	D

由这些结果可知，通过加入使阻燃剂与有机硅化合物或有羧基的分散剂接触所得到的表面处理的阻燃剂粒子的本发明清漆，即使在长期保存时，其抑制由阻燃剂粒子凝聚形成二次粒径超过  $30\mu\text{m}$  的大粒子的效果优异，即使在高温高湿条件下，在电绝缘层表面上没有形成粒子状析出物。为此，用本发明的清漆时，可以得到层间绝缘阻抗和阻燃性优异的电绝缘膜。

### 工业实用性

按照本发明提供了可以形成显示良好阻燃性且显示稳定的层间绝缘阻抗等电学特性的电绝缘膜的固化性树脂组合物清漆及其制造方法。还有，按照本发明提供了可以形成在阻燃性和电学特性优异的同时耐高温高湿条件的性能也优异的电绝缘膜的固化性树脂组合物清漆及其制造方法。

本发明的清漆其阻燃剂的分散稳定性优异，即使在高温高湿条件下，也没有由阻燃剂凝聚而成的大粒子的析出。用本发明的清漆所得到的电绝缘膜的层间绝缘性优异，即使在高温高湿条件下也优异。具有本发明的电绝缘膜的多层电路基板，可以在计算机和手机等电子仪器中作为安装 CPU 和存储器等半导体元件以及其它安装部件用的印刷配线板使用。

进而，按照本发明提供了在上述清漆中所含有的阻燃剂粒子的制造方法、含有此阻燃剂粒子的阻燃剂淤浆以及用此阻燃剂淤浆的清漆的制造方法。