

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4325337号
(P4325337)

(45) 発行日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月19日(2009.6.19)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00
B32B 7/02 (2006.01)	B32B 7/02 I O 4
CO8J 5/24 (2006.01)	CO8J 5/24 C E R
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00
CO8K 5/01 (2006.01)	CO8K 5/01

請求項の数 13 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-327970 (P2003-327970)
 (22) 出願日 平成15年9月19日(2003.9.19)
 (65) 公開番号 特開2005-89691 (P2005-89691A)
 (43) 公開日 平成17年4月7日(2005.4.7)
 審査請求日 平成18年7月7日(2006.7.7)

(73) 特許権者 000004455
 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 (74) 代理人 110000350
 ポレール特許業務法人
 (74) 代理人 100086656
 弁理士 田中 恭助
 (72) 発明者 天羽 悟
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内
 (72) 発明者 海野 盛道
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

最終頁に続く

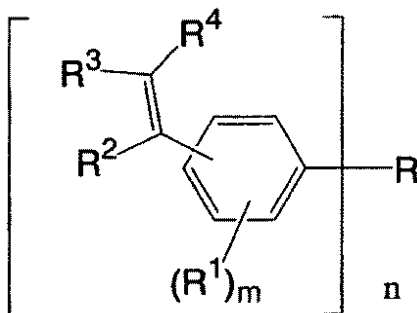
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、それを用いたブリブreg、積層板及び多層プリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式：

【化1】



(式中、Rは炭化水素骨格を表し、R¹は、同一又は異なってよく、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なってよく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、mは1～4の整数、nは2以上の整数を表す。)

で示される複数のスチレン基を有する重量平均分子量1000以下の架橋成分である多官能スチレン化合物と、重量平均分子量5000以上の高分子量体と、誘電正接が0.002以下の無機フィラー及び該無機フィラーの処理剤として前記多官能スチレン化合物と化

学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を少なくとも1種類含有していることを特徴とする樹脂組成物。

を含有する樹脂組成物。

【請求項2】

前記処理剤が上記無機フィラーの表面近傍に担持されている請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記無機フィラーの平均粒径が0.5～60μmである請求項1 又は2に記載の樹脂組成物。

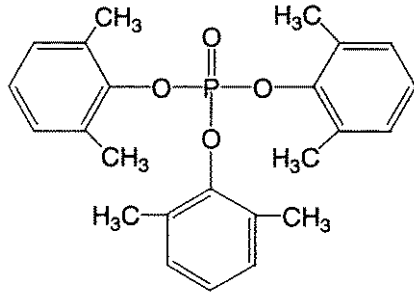
【請求項4】

前記高分子量が、ブタジエン、イソプレン、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、N-フェニルマレイミド及びN-ビニルフェニルマレイミドの少なくとも一種からなる重合体、置換基を有していてもよいポリフェニレンオキサイド、ならびに脂環式構造を有するポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】

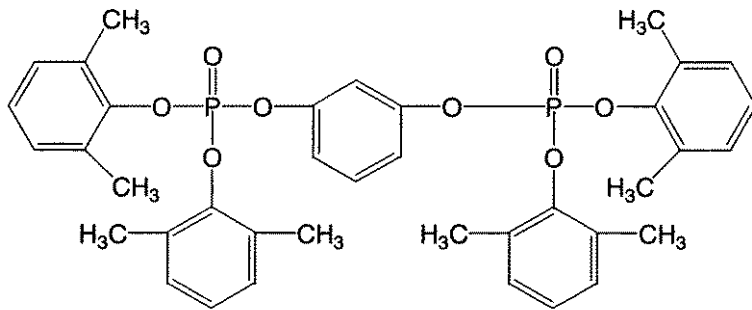
更に難燃剤として、少なくとも下記一般式で表される何れか一つの難燃剤を含有する請求項1ないし4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【化2】



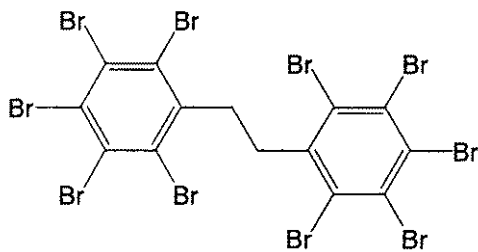
A

10



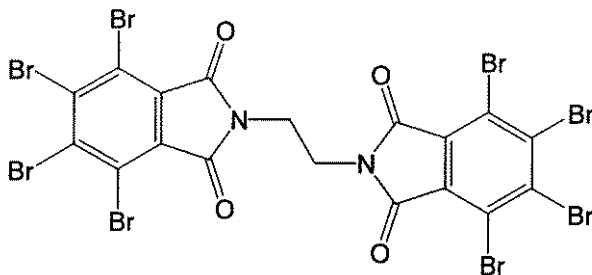
B

20



C

30

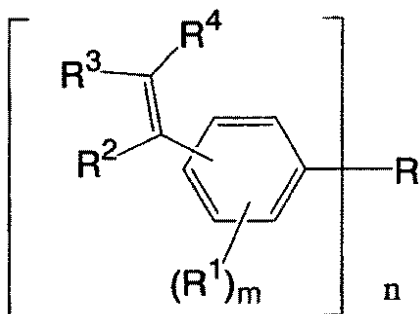


D

【請求項6】

下記一般式：

【化3】



40

(式中、Rは炭化水素骨格を表し、R¹は、同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なってもよく、水素

50

原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、m は 1 ~ 4 の整数、n は 2 以上の整数を表す。
)

で示される複数のスチレン基を有する重量平均分子量 1000 以下の架橋成分である多官能スチレン化合物と、重量平均分子量 5000 以上の高分子量体と、誘電正接が 0.002 以下の無機フィラー及び該無機フィラーの処理剤として前記多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を 1 種以上含有する樹脂組成物を、ガラスクロス又はガラス不織布に含浸させ、乾燥させてなるプリプレグ。

【請求項 7】

前記ガラスクロスおよびガラス不織布が処理剤により表面処理されている請求項 6 に記載のプリプレグ。

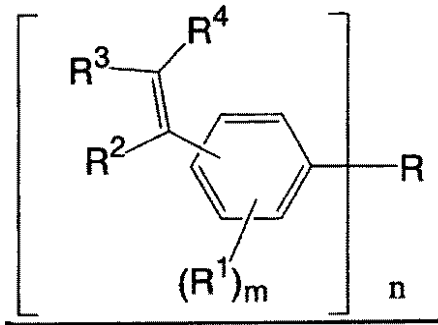
【請求項 8】

前記ガラスクロス、ガラス不織布の誘電正接が 0.002 以下である請求項 6 又は 7 に記載のプリプレグ。

【請求項 9】

下記一般式：

【化 4】



(式中、R は炭化水素骨格を表し、R¹ は、同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基を表し、R²、R³ 及び R⁴ は、同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、m は 1 ~ 4 の整数、n は 2 以上の整数を表す。
)

で示される複数のスチレン基を有する重量平均分子量 1000 以下の架橋成分である多官能スチレン化合物と、重量平均分子量 5000 以上の高分子量体と、誘電正接が 0.002 以下の無機フィラー及び該無機フィラーの処理剤として多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を少なくとも 1 種類含有を含有する樹脂組成物をガラスクロス又はガラス不織布に含浸、乾燥したプリプレグの硬化物の両面又は片面に導体層が設置されてなる積層板。

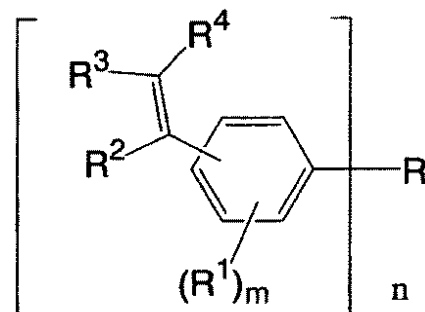
【請求項 10】

前記導体層のプリプレグと接している面が処理剤により表面処理されている請求項 9 に記載の積層板。

【請求項 11】

下記一般式：

【化 5】



10

20

30

40

50

(式中、Rは炭化水素骨格を表し、 R^1 は、同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、mは1～4の整数、nは2以上の整数を表す。)

で示される複数のスチレン基を有する重量平均分子量1000以下の架橋成分である多官能スチレン化合物と重量平均分子量5000以上の高分子量体と誘電正接が0.002以下の無機フィラー及び該無機フィラーの処理剤として前記多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を1種以上含有する樹脂組成物をガラスクロス又はガラス不織布に含浸、乾燥させたプリプレグの硬化物の両面又は片面に導体層を配置した積層板を積層してなる多層プリント配線板。

10

【請求項12】

表面に導体層を有する積層板に配線加工を施した後、請求項11に記載の樹脂層付き導体箔を積層接着し、その後、外層の導体箔に配線加工を施してなる多層プリント配線板。

【請求項13】

表面に導体層を有する積層板に配線加工を施した後、請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物を前記積層板の配線加工を施した面に塗布、乾燥し、必要により硬化した後、外層に導体層を形成し、外層の導体層に配線加工を施してなる多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は高周波信号に対応するための誘電損失の小さな多層プリント配線板、導体付積層板、プリプレグ、樹脂層付き導体箔ならびにそれらを製造するために用いる低誘電正接特性を持つ樹脂組成物、その硬化物、プリプレグ、積層板、多層プリント板などに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、PHS、携帯電話等の情報通信機器の信号帯域、コンピュータのCPUクロックタイムはGHz帯に達し、高周波数化が進行している。電気信号の伝送損失は、誘電損失と導体損失と放射損失の和で表され、電気信号の周波数が高くなるほど誘電損失、導体損失、放射損失は大きくなる関係にある。伝送損失は電気信号を減衰させ、電気信号の信頼性を損なうので、高周波信号を取り扱う配線基板においては誘電損失、導体損失、放射損失の増大を抑制する工夫が必要である。誘電損失は、回路を形成する絶縁体の比誘電率の平方根、誘電正接及び使用される信号の周波数の積に比例する。そのため、絶縁体として誘電率及び誘電正接の小さな絶縁材料を選定することによって誘電損失の増大を抑制することができる。

30

【0003】

代表的な低誘電率、低誘電正接材料を以下に示す。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に代表されるフッ素樹脂は、誘電率及び誘電正接がともに低いため、古くから高周波信号を扱う基板材料に使用されている。これに対して、有機溶剤によるワニス化が容易で、成型加工、硬化温度が低く、取り扱い易い、非フッ素系の低誘電率、低誘電正接の絶縁材料も種々検討されてきた。

40

【0004】

また、特許文献1、特許文献2及び特許文献3には、多官能スチレン化合物を架橋成分として用いる例が記載されている。更に前述の例の多くには無機フィラーの添加による誘電率の調整、難燃化、強度の改善について記載されている。

【0005】

導体損失、放射損失については、金、銀、銅のような導体抵抗が低い金属を用いて、表面粗さが小さい導体配線を形成することによって低減できることが一般的に知られている。

【0006】

50

【特許文献1】特開2002-249531号公報(要約)
【0007】

【特許文献2】特開2003-12710号公報(要約)

【特許文献3】特開2003-105036号公報(要約)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前記特許文献1, 2及び3に記載された樹脂組成物、プリプレグの硬化物は低誘電率材料であるが、誘電正接 $\tan \delta$ が0.002より大きく、近年の高周波用途における絶縁材料としてはまだ満足できない点がある。本発明者がこの樹脂組成物、プリプレグなどの硬化物の誘電正接 $\tan \delta$ を更に減少させる方法を検討した結果、特定の処理剤を樹脂組成物に添加するか、無機フィラー、ガラスクロスなどの基材、あるいは銅箔などを前もって処理しておくことにより、硬化物の誘電正接(誘電体損失)を減少させることが出来た。

10

【0009】

従って、本発明の目的は、複数のスチレン基を有する架橋成分と、高分子量体及び無機フィラーを含有する樹脂組成物の硬化物の誘電正接を減少することである。

【0010】

また、上記樹脂組成物の優れた難燃性と極めて低い誘電正接を両立する樹脂組成物を提供すると共にそれを用いたプリント配線板、積層板、プリプレグ、樹脂層付き導体箔を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

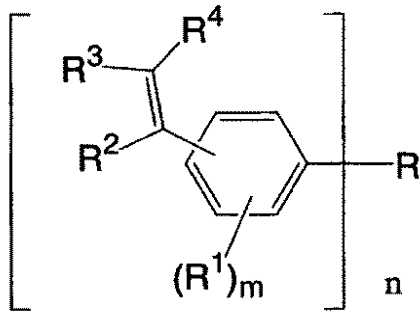
【0011】

本発明は、少なくとも以下の発明を包含する。

(1) 下記一般式：

【0012】

【化1】



30

【0013】

(式中、Rは炭化水素骨格を表し、 R^1 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、mは1~4の整数、nは2以上の整数を表す。)

40

で示される複数のスチレン基を有する重量平均分子量1000以下の架橋成分である多官能スチレン化合物、重量平均分子量5000以上の高分子量体及び誘電正接が0.002以下の無機フィラー及び該無機フィラーの処理剤を含有し、前記無機フィラーの処理剤として多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を少なくとも1種類含有する樹脂組成物。

【0014】

(2) 前記処理剤が無機フィラー表面に担持されている(1)に記載の組成物。

【0015】

(3) 前記処理剤として多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を少なくとも1種類含有している(1)、(2)の何れかに記載の組成物。

50

【 0 0 1 6 】

(4) 前記無機フィラーの平均粒径が $0.5 \sim 60 \mu\text{m}$ である (1) ~ (3) の何れかに記載の組成物。

【 0 0 1 7 】

(5) 前記高分子量体が、ブタジエン、イソプレン、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、N - フェニルマレイミド及びN - ビニルフェニルマレイミドの少なくとも一種からなる重合体、置換基を有していてもよいポリフェニレンオキサイド、ならびに脂環式構造を有するポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂である (1) ~ (4) のいずれかに記載の組成物。

10

【 0 0 1 8 】

(6) スチレン基を重合しうる硬化触媒及びスチレン基の重合を抑制しうる重合禁止剤の少なくとも一方を更に含有する (1) ~ (5) のいずれかに記載の組成物。

【 0 0 1 9 】

(7) 更に難燃剤を含有する (1) ~ (6) のいずれかに記載の組成物。

【 0 0 2 0 】

(8) 前記難燃剤として誘電正接が 0.002 以下である難燃剤を含有する (7) に記載の組成物。

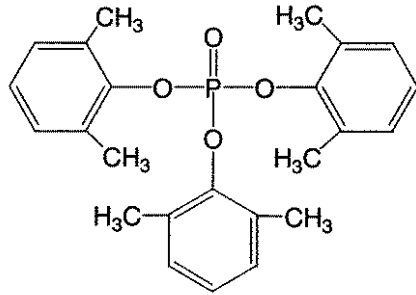
【 0 0 2 1 】

(9) 前記難燃剤として、少なくとも下記一般式で表される何れか一つの難燃剤を含有する (7) 又は (8) に記載の組成物。

20

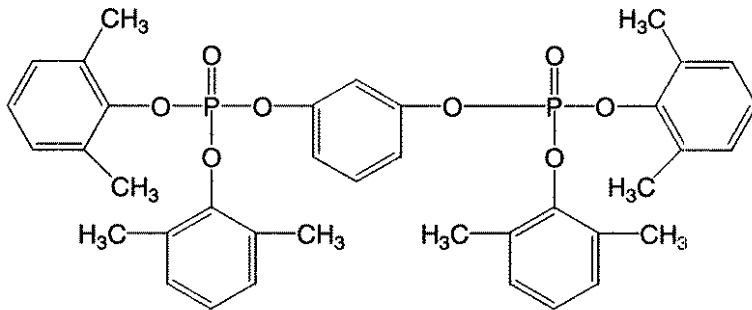
【 0 0 2 2 】

【化2】



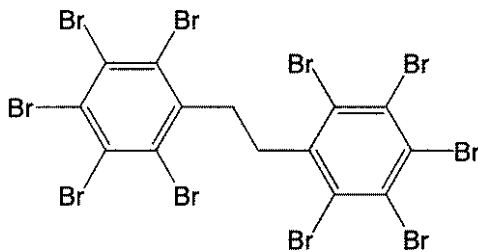
A

10



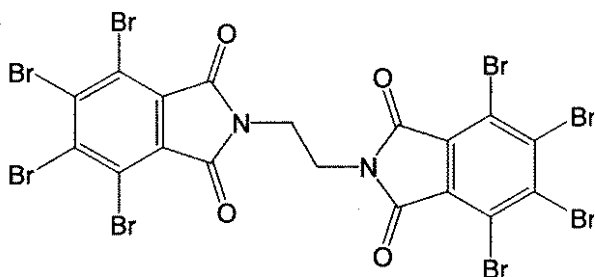
B

20



C

30



D

【0023】

(10) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の組成物の硬化物。

【0024】

(11) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の組成物を、ガラスクロス又はガラス不織布に含浸させ、乾燥させてなるプリプレグ。

40

【0025】

(12) 前記ガラスクロスおよびガラス不織布が処理剤により表面処理されている(11)に記載のプリプレグ。

【0026】

(13) 前記処理剤として多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を少なくとも1種類含有していることを特徴とする(12)に記載のプリプレグ。

【0027】

50

(14) 前記ガラスクロスおよびガラス不織布の誘電正接が0.002以下である(11)~(13)のいずれかに記載のプリプレグ。

【0028】

(15) 前記(11)~(14)の何れかに記載のプリプレグの硬化物。

【0029】

(16) 前記(15)に記載のプリプレグの硬化物の両面又は片面に導体層が設置されてなる積層板。

【0030】

(17) 前記導体層のプリプレグと接している面の10点平均表面粗さが1~3 μ mである(16)に記載の積層板。

10

【0031】

(18) 前記導体層のプリプレグと接している面が処理剤により表面処理されている(17)に記載の積層板。

【0032】

(19) 前記処理剤として多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を少なくとも1種類含有している(18)に記載の積層板。

【0033】

(20) 前記(16)~(19)のいずれかに記載の積層板の導体層に配線加工を施した後、プリプレグを介して該積層板を積層接着してなる多層プリント配線板。

【0034】

20

(21) 前記(1)~(9)のいずれかに記載の樹脂組成物を導体箔の一方の面に塗布、乾燥してなる樹脂層付き導体箔。

【0035】

(22) 前記導体箔の樹脂層と接している面の10点平均表面粗さが1~3 μ mである(21)に記載の樹脂層付き導体箔。

【0036】

(23) 前記導体箔の樹脂層と接している面が処理剤により表面処理されている(22)に記載の樹脂層付き導体箔。

【0037】

(24) 前記処理剤として多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な官能基を有する反応型処理剤を少なくとも1種類含有している(23)に記載の樹脂層付き導体箔。

30

【0038】

(25) 前記(21)~(24)のいずれかに記載の樹脂層付き導体箔が有する樹脂層を介して第2の導体箔を張り合わせ、積層接着してなる積層板。

【0039】

(26) 表面に導体層を有する積層板に配線加工を施した後、(21)~(24)のいずれかに記載の樹脂層付き導体箔を積層接着し、その後、外層の導体箔に配線加工を施してなる多層プリント配線板。

【0040】

(27) 表面に導体層を有する積層板に配線加工を施した後、前記(1)~(9)のいずれかに記載の樹脂組成物を配線加工を施した面に塗布、乾燥し、必要により硬化した後、外層に導体層を形成し、外層の導体層に配線加工を施してなる多層プリント配線板。

40

【発明の効果】

【0041】

本発明によれば、誘電正接が極めて低く、ガラス転移温度が高く、難燃性に優れた硬化物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

多官能スチレン化合物を架橋成分とする絶縁体が極めて低い誘電正接を有することは既に述べた。本多官能スチレン化合物は、種々の高分子量体とブレンドすることによって機

50

械特性、接着性、成膜性等の特性を改善することができ、難燃剤を添加することによって難燃性を付与することが可能である。しかし、ブレンドポリマー、難燃剤の多くは多官能スチレン化合物の硬化物に比べて誘電正接が高い場合があり、ポリマーブレンド、難燃剤の添加によって機械特性、接着性、成膜性、難燃性の改善を図った樹脂組成物の硬化物では、多官能スチレン化合物の低誘電正接性を損なう場合が多かった。

【0043】

この誘電正接の増大を抑制する手法として、誘電正接の値が極めて小さい無機フィラーの添加、難燃剤の構造と誘電正接の関係を検討した。その結果、樹脂組成物の硬化後の誘電正接が0.002以下の樹脂組成物においては、単に低誘電正接特性を有する無機フィラーを樹脂系に添加しただけでは硬化物の誘電正接を低減することはできない場合が多いことが判明した。この原因としては樹脂と無機フィラーとの界面剥離と、それに伴う剥離部分への微量の不純物（例えば水分）の吸着が考えられる。

10

【0044】

この問題は無機フィラーの表面を特定の処理剤によって改質し、樹脂との密着性を増すことによって解決できるであろう。また、特定構造を有する難燃剤の誘電正接が極めて低く、これを添加した樹脂組成物の誘電正接も極めて低いことを見出した。これによりブレンドポリマーとしてポリオレフィンを使用しない場合においても極めて低い誘電正接を得ることができ、更に難燃性をも有する樹脂組成物が得られた。更に本組成物をガラスクロス、ガラス不織布に含浸し、乾燥、硬化したプリプレグの硬化物においてもガラスクロス、ガラス不織布を処理剤により表面処理した際に、その硬化物の誘電正接が低下することを見出した。

20

【0045】

本明細書における処理剤とは、架橋剤としての多官能スチレン化合物、重量平均分子量5000以上の高分子量体及び誘電正接が0.002以下の無機フィラーを含有する樹脂組成物又はプリプレグなどの硬化物の誘電正接を低下させる物質である。そして、この処理剤は上記多官能スチレン化合物と反応しうる基を有するか、無機フィラーと吸着・結合しうる基を有するものである。

【0046】

また、高周波信号の伝送特性が優れている表面粗さの小さな導体箔への誘電正接低下処理が本発明の組成物の硬化物と導体箔との接着力を増すことを見出した。これにより高周波信号に対応したプリント配線板およびその構成部材である積層板、プリプレグ、樹脂付き導体箔、樹脂組成物を得るに至った。

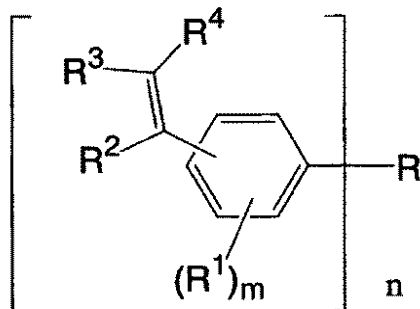
30

【0047】

本発明の樹脂組成物及びその硬化物について説明する。本発明の樹脂組成物は、下記一般式：

【0048】

【化3】



40

【0049】

（式中、Rは炭化水素骨格を表し、R¹は、同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なってもよく、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、mは1～4の整数、nは2以上の整数を表す

50

。)

で示される複数のスチレン基を有する重量平均分子量1000以下の架橋成分、重量平均分子量5000以上の高分子量体、誘電正接の値が0.002以下の無機フィラー及び処理剤とを含有する樹脂組成物である。なお、本発明における重量平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) によるスチレン換算重量平均分子量を云う。

【0050】

前記無機フィラーは、ワニス化時に処理剤と反応し、あるいはフィラー表面に処理剤の層を形成する。処理剤により表面改質された無機フィラーは樹脂との密着性が優れているため、樹脂と無機フィラーの界面剥離とそれに伴う剥離部分への不純物の侵入が防止され、樹脂組成物硬化物の誘電正接の低減に高い効果を発揮する。また、前記処理剤は、予め無機フィラーに担持した状態で、樹脂組成物に添加しても同様の効果が得られる。

10

【0051】

添加する無機フィラーとしては、無機フィラーを含まない樹脂組成物の硬化物の誘電正接よりも低い誘電正接を有する無機フィラーが好ましく、その値は低いほどよい。具体的にはプリント配線基板において使用する信号周波数における誘電正接の値が無機フィラーを含まない樹脂組成物の硬化物よりも低く、且つ、その値が0.002以下、より好ましくは0.001以下である。

【0052】

そのような無機フィラーの例としては、公知のチタン - バリウム - ネオジウム系、チタン - バリウム - 錫系、亜鉛 - カルシウム系、二酸化チタン系、チタン酸バリウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ストロンチウム系、チタン酸カルシウム系、チタン酸ビスマス系、チタン酸マグネシウム系、チタン酸ジルコニウム系、チタン酸亜鉛系、ジルコン酸ストロンチウム系、 CaWO_4 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Co}, \text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3$ 系、 $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ 系等の各種セラミックス、酸化珪素、 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ 系 (Eガラス)、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ 系 (Tガラス)、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ 系 (Dガラス)、 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ 系 (NEガラス) 等の各種ガラスから選ぶことができる。

20

30

【0053】

これら無機フィラーは、誘電率の調整等の目的に応じて複合化して用いてもよく、その形状はバルーン状、多孔質状、針状、球状、中心に樹脂相を有するシェル状のものを用いてもよい。

【0054】

本発明の樹脂組成物への添加が好ましい無機フィラーの粒子サイズは、絶縁信頼性の観点からプリプレグ、積層板及び樹脂層付き導体箔が有する樹脂層よりも小さいことが必須であり、具体的には無機フィラーの長軸が平均0.5~100 μm 、より好ましくは平均0.5~60 μm 、更に好ましくは0.5~30 μm である。

【0055】

本発明における無機フィラーの添加量は、多官能スチレン化合物と高分子量体と無機フィラーの総量に対して10~65vol%の範囲とすることが、成膜性、成型性の観点から好ましく、10vol%以下では、十分な誘電正接の低減がなされない場合があり、65vol%以上ではプリプレグ化した際の成膜性が低下して外観不良となったり、成型性、接着性が大きく低下したりする場合がある。こうしたことからより好ましい無機フィラーの添加量として10~50vol%の範囲を挙げることができる。

40

【0056】

本発明に用いることができる処理剤としては、シラン系化合物、チタネート系化合物、アルミニウム系化合物等が挙げられる。これらの化合物は(1)多官能スチレン化合物と化学的に結合可能な化合物群と、(2)上記スチレン化合物と化学的に反応しないが、無

50

機フィラーに吸着しうる化合物とに分けられる。

【0057】

上記(1)群の化合物の例として、ジメチルビニルメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、 β -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*p*-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどがある。

【0058】

また、上記(2)群の化合物として、メチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、 β -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)- β -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメトキシシラン、 β -メルカプトキシトリメトキシシラン等がある。

【0059】

特に、スチレン基と反応可能な官能基を有する(1)群の処理剤を用いることが好ましい。これら処理剤は、2種以上複合化して用いてもよい。前記処理剤の添加量は、その残渣が誘電正接の増大を招くので、無機フィラーの添加による誘電正接の低減効果が生じる範囲で、可能な限り少ないことが望ましい。具体的には多官能スチレン化合物、高分子量体、無機フィラー、以下に示す難燃剤等その他の添加剤の総量を100重量部として0.01~5重量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.01~2重量部の範囲である。

【0060】

本発明に用いられる多官能スチレン化合物は、スチレン基或いは置換基を有するスチレン基を有する全炭化水素骨格を有する化合物であることが好ましい。架橋成分を全炭化水素骨格で形成することによって、樹脂組成物の硬化物の誘電正接を低く抑えることができる。

【0061】

以下に本発明で用いられる好ましい多官能スチレン化合物について説明する。多官能スチレン化合物を表す前記一般式において、*R*で表される炭化水素骨格は、該架橋成分の重量平均分子量が1000以下となるものであれば特に制限はない。即ち、*R*で表される炭化水素骨格は、スチレン基における置換基、*R*¹、*R*²、*R*³及び*R*⁴の有無及びその大きさ、*m*及び*n*の数に応じて適宜選択することができるが、一般には炭素数1~60であり、好ましくは炭素数2~30である。*R*で表される炭化水素骨格は、直鎖状又は分枝状のいずれでもよく、また、脂環式構造、芳香環構造等の環構造を1つ以上含んでいてもよく、更に、ビニレン、エチニレン等の不飽和結合を含んでいてもよい。

【0062】

*R*で表される炭化水素骨格としては、例えば、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、メチルトリメチレン、メチルテトラメチレン、ペンタメチレン、メチルペンタメチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、フェニレンジエチレン、キシリレン、1-フェニレン-3-メチルプロベニレン等が挙げられる。

【0063】

前記式において、*R*¹で表される炭化水素基としては、炭素数1~20、好ましくは炭素数1~10の、直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル、エイコシル；炭素数2~20、好ましくは炭素数2~10の、直鎖状もしくは分枝状のアルケニル基、例えばビニル、1-プロベニル、2-プロベニル、2-メチルアリル；アリール基、例えばフェニル、ナフチル、ベンジル、フェネチル、スチリル、シンナミルが挙げられる。

【0064】

前記式において、 n が2以上の整数であることから、 R^1 は複数存在し、 m が2～4の整数である場合も、 R^1 は複数存在する。そのような複数存在する R^1 は同一でも異なってもよく、その結合位置も同一でも異なってもよい。

【0065】

前記式において、 R^2 、 R^3 又は R^4 で表されるアルキル基としては、炭素数1～6の直鎖状もしくは分枝状のアルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、ヘキシルが挙げられる。

【0066】

前記式において、置換されていてもよいビニル基 $[(R^3)(R^4)C=C(R^2)-$ 10
 $]は、ベンゼン環上、Rに対して、好ましくはメタ位又はパラ位に存在する。$

【0067】

本発明に用いる架橋成分としては、複数の（置換されていてもよい）スチレン基を有する重量平均分子量1000以下の多官能性モノマーが好ましい。スチレン基は反応性が高く、誘電率及び誘電正接が非常に低い。架橋成分の骨格には誘電率及び誘電正接の観点から炭化水素骨格を採用することが好ましい。これによって、スチレン基の低誘電率性及び低誘電正接性を損なうことなく、該架橋成分に不揮発性及び柔軟性を付与することができる。

【0068】

また、重量平均分子量1000以下の架橋成分を選択することによって、比較的低い温度で熔融流動性を示し、有機溶媒への溶解性もよくなるため、成形加工及びワニス化が容易になる。架橋成分の重量平均分子量が大きすぎると、熔融流動性が低くなり、成形加工の際に架橋が生じて成形不良となる場合がある。該架橋成分の重量平均分子量は1000以下であれば制限はないが、好ましくは200～500である。 20

【0069】

架橋成分の好ましい具体例としては、1、2-ビス(p-ビニルフェニル)エタン、1、2-ビス(m-ビニルフェニル)エタン、1-(p-ビニルフェニル)-2-(m-ビニルフェニル)エタン、1、4-ビス(p-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1、4-ビス(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1、3-ビス(p-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1、3-ビス(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1-(p-ビニルフェニルエチル)-4-(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン、1-(p-ビニルフェニルエチル)-3-(m-ビニルフェニルエチル)ベンゼン及び側鎖にビニル基を有するジビニルベンゼン重合体(オリゴマー)等が挙げられる。これらの架橋成分は2種以上組み合わせ使用することもできる。 30

【0070】

本発明では前述の架橋成分と高分子量体とを組み合わせることによって、タックフリー性及び硬化物の機械強度の向上を図ることを特徴の一つとしている。本発明に使用される高分子量体の例としては、ブタジエン、イソプレン、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸エステル(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸フェニルなど)、アクリロニトリル及びN-フェニルマレイミド、N-ビニルフェニルマレイミドの単独または共重合体、置換基を有していてもよいポリフェニレンオキサイドならびに脂環式構造を有するポリオレフィン等が挙げられるが、これらに限定されない。これら高分子量体は複合化して用いてもよい。 40

【0071】

前記高分子量体は、樹脂組成物をプリプレグ化した際のタックフリー性、成膜性の観点から分子量が5000以上であることが好ましく、より好ましくは機械強度の観点から10000～100000、さらに好ましくはワニス化の容易さと適度なワニス粘度を得やすい15000～60000の高分子量体が好ましい。

【0072】

更に積層板とした際の耐熱性の観点から、高分子量体のガラス転移温度が170 以上 50

であるか、又は170 における弾性率が500MPa以上であることが好ましく、ガラス転移温度が170~300 であるか、又は170 における弾性率が500~3000MPaであることが更に好ましい。高分子量体が硬化性を有する場合には、硬化後のガラス転移温度が170 以上であるか又は170 における弾性率が500MPa以上であることが好ましく、硬化後のガラス転移温度が170~300 であるか又は170 における弾性率が500~3000MPaであることが更に好ましい。

【0073】

本発明の樹脂組成物に含まれる架橋成分と高分子量体の添加量に関しては特に制限はないが、架橋成分が5~95重量部、高分子量体が95~5重量部の範囲で添加するのが好ましい。より好ましい組成としては、架橋成分が50~95重量部、高分子量体が50~5重量部であり、更に好ましい組成としては、架橋成分が50~80重量部、高分子量体が50~20重量部である。この組成範囲において硬化物の耐溶剤性、強度、成膜性、接着性等を調整することが望ましい。

10

【0074】

本発明の樹脂組成物は硬化触媒を添加しなくとも加熱のみによって硬化することができるが、硬化効率の向上を目的として、スチレン基を重合しうる硬化触媒を添加することができる。その添加量には特に制限はないが、硬化触媒の残基が誘電特性に悪影響を与える恐れがあるので、前記架橋成分及び高分子量体の合計100重量部に対して、0.0005~10重量部とすることが望ましい。硬化触媒を前記範囲で添加することにより、スチレン基の重合反応が促進され、低温で強固な硬化物を得ることができる。

20

【0075】

スチレン基の重合を開始しうるカチオン又はラジカル活性種を、熱又は光によって生成する硬化触媒の例を以下に示す。カチオン重合開始剤としては、BF₄、PF₆、AsF₆、SbF₆を対アニオンとするジアルルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩及び脂肪族スルホニウム塩が挙げられ、旭電化学工業製SP-70、172、CP-66、日本曹達製CI-2855、2823、三新化学工業製SI-100L及びSI-150L等の市販品を使用することができる。

【0076】

ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイン及びベンゾインメチルのようなベンゾイン系化合物、アセトフェノン及び2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンのようなアセトフェノン系化合物、チオキサントン及び2,4-ジエチルチオキサントンのようなチオキサントン系化合物、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン及び4,4'-ジアジドベンゾフェノンのようなビスアジド化合物、アゾビスイソブチルニトリル、2,2-アゾビスプロパン、m,m'-アゾキシスチレン及びヒドラゾンのようなアゾ化合物、ならびに2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン及び2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジクミルパーオキシドのような有機過酸化物等が挙げられる。

30

【0077】

特に、官能基を持たない化合物の水素引き抜きを生じさせ、架橋成分と高分子量体間の架橋をもたらすことができる有機過酸化物又はビスアジド化合物を添加することが望ましい。

40

【0078】

本発明の樹脂組成物には、保存安定性を増すために重合禁止剤を添加することもできる。その添加量は、誘電特性、硬化時の反応性を著しく阻害しないような範囲であることが好ましく、前記架橋成分及び高分子量体の合計100重量部に対して、0.0005~5重量部とすることが望ましい。重合禁止剤を前記範囲で添加すると、保存時の余計な架橋反応を抑制することができ、また、硬化時に著しい硬化障害をもたらすこともない。重合禁止剤の例としては、ヒドロキノン、p-ベンゾキノン、クロラニル、トリメチルキノン、4-t-ブチルピロカテコール等のキノン類及び芳香族ジオール類が挙げられる。

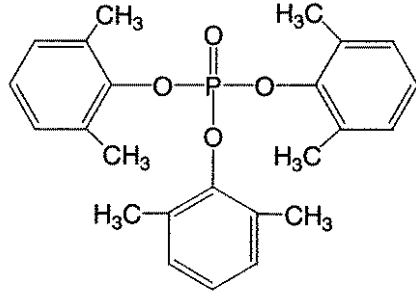
【0079】

50

本発明の樹脂組成物には、積層板、多層プリント配線板とした際の難燃化を目的として難燃剤を添加することができる。その添加量は、積層板、多層プリント配線板に求める難燃グレードと難燃剤の性能により任意に選定する。本発明で好ましく用いられる難燃剤としては、本組成物を適用するプリント配線基板で使用する信号周波数における誘電正接の値が0.002以下である難燃剤が挙げられ、信号周波数が10GHzの場合では、下記構造A、B、C及びDの燐系難燃剤、ブロム系難燃剤を例として挙げる事ができる。

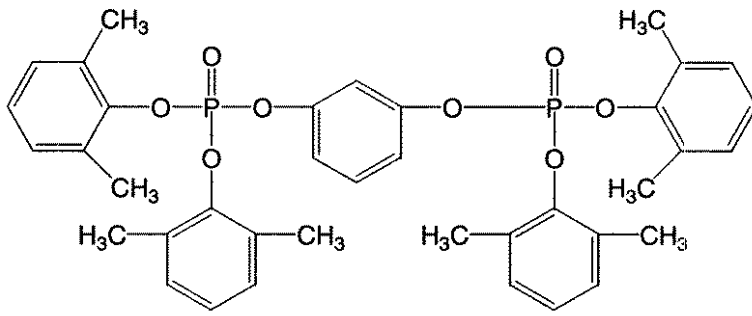
【0080】

【化4】



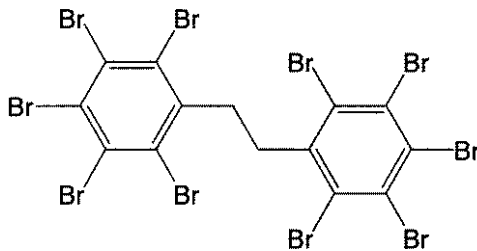
A

10



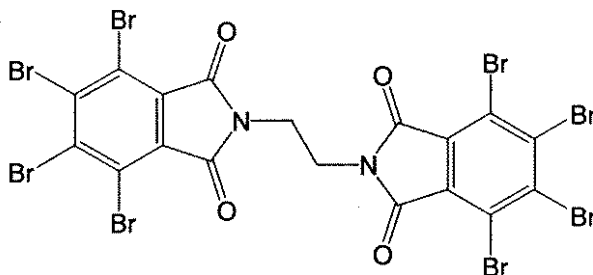
B

20



C

30



D

40

【0081】

本発明の樹脂組成物は、ガラスクロス又はガラス不織布に含浸し、乾燥させることによりプリプレグとして用いることができる。この際、ガラスクロス又はガラス不織布に無機フィラーと同様にして処理剤による表面処理を施すことによってプリプレグの硬化物の誘電正接を低減することができる。ガラスクロス又はガラス不織布の例としては、酸化珪素(Qガラス)、 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ 系

50

(Eガラス)、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ 系(Tガラス)、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ 系(Dガラス)、 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ 系(NEガラス)等の各種ガラスから製造されたガラスクロス又はガラス不織布が挙げられる。

【0082】

本発明では、作製した多層プリント配線基板で使用する信号周波数における誘電正接の値が0.002以下であるガラスクロス又はガラス不織布を用いて、プリプレグを作製することによって、多層プリント配線板の絶縁層の誘電正接の低減効果を一層向上することができる。例えば、信号周波数が2GHz以下においては、Qガラス、Dガラス、NEガラスからなるガラスクロス又はガラス不織布を用いることが好ましく、それ以上においてはQガラスを用いることが望ましい。

10

【0083】

プリプレグは、樹脂組成物を用いて作製したワニスに、基材となるクロス又は不織布を浸し、その後これを乾燥することにより作製される。

【0084】

更に本発明の樹脂組成物は、導体箔に塗布し、乾燥して樹脂層付き導体箔(例えば銅箔上に樹脂層を形成したresin clad copper)として使用することもできる。樹脂付き銅箔により形成される多層プリント配線板は、ガラスクロスやガラス不織布を含まない絶縁層を有することから、ドリルやレーザーによる穴あけ加工性が優れている。プリプレグや樹脂付き導体箔の乾燥条件は樹脂組成物によるが、例えば溶媒としてトルエンを使用した場合は、80~130で30~90分程度乾燥するのが好ましい。

20

【0085】

本発明のプリプレグでは電解銅箔、圧延銅箔等の導体箔を重ね、加熱プレス加工することによって、表面に導体層を有する積層板を作製することができる。本発明の樹脂付き導体箔では、その樹脂層面に他の導体箔を張り合わせ、加熱プレス加工することによって両面に導体層を有する積層板を作製することができる。

【0086】

これら積層板に用いる導体箔の好ましい形状としてはエッチング等の加工精度の観点から導体箔の厚さは、9~36 μm 程度が好ましく、導体損失、放射損失の低減の観点からプリプレグ、樹脂層との接着面の表面粗さは1~3 μm であることが好ましい。表面粗さが小さな導体層の使用は、導体損失、放射損失が小さくなるため電気信号の損失が低減され、低誘電正接樹脂を用いた多層プリント配線板の優れた伝送特性を低下させることがないので好ましい。

30

【0087】

本発明では表面粗さが小さな導体箔の表面を前記無機フィラーの場合と同様にして処理剤により改質することによって、樹脂と導体箔との接着力を向上することができる。表面粗さの小さな導体層の接着性を増すことによって、後述するエッチング加工、多層化といった多層プリント配線板の製造プロセスにおける導体層の剥離、断線といった問題を防止することができる。

【0088】

40

以下、本発明の多層プリント配線板について説明する。第一の例は本発明のプリプレグを用いた多層プリント配線板の作成例である。本発明の積層板の導体層を通常のエッチング法によって配線加工し、前記プリプレグを介して配線加工した積層板を複数積層し、加熱プレス加工することによって一括して多層化する。その後、ドリル加工またはレーザー加工によるスルーホールまたはブラインドビアホールの形成とめっきまたは導電性ペーストによる層間配線の形成を経て多層プリント配線板を作製する。

【0089】

第二の例は、樹脂付き銅箔を用いた多層プリント配線板の作成例である。配線加工を施した積層板に本発明の樹脂付き導体箔を加熱プレス加工によって積層接着し、その後、外層の導体層に配線加工を施す。次いで、内層配線と外層配線との接続個所にドリルまたは

50

レーザー加工によってスルーホールまたはブラインドビアホールを形成し、めっきまたは導電性ペーストによって内層と外層の配線を接続することによって多層プリント配線板を作成することができる。

【0090】

第三の例は、本発明の樹脂ワニスを用いた多層プリント配線板の例である。配線加工を施した積層板に本発明の樹脂組成物のワニスを塗布し、乾燥、硬化の後に、スパッタまたはめっきにより外層に導体層を形成する。その後、外層の導体層に配線加工を施し、内層配線と外層配線との接続個所にドリルまたはレーザー加工によってスルーホールまたはブラインドビアホールを形成し、めっきまたは導電性ペーストによって内層と外層の配線を接続することによって多層プリント配線板を作成することができる。

10

【0091】

なお、本発明は、高周波回路と低周波回路が混在する多層プリント配線板において、高周波回路部分のみを本発明の組成物またはプリプレグの硬化物にて絶縁した多層プリント配線板を包含する。そのような多層プリント配線板の例を以下に示す。ガラスクロスとエポキシ樹脂により構成された絶縁層を有する銅貼積層板（ガラス-エポキシ基板と略す）に配線加工を施し、次いで本発明の樹脂層付き銅箔をプレス加工によって積層接着した後、外層の銅箔に配線加工を施して多層プリント配線板を作成するものであり、この場合、ガラス-エポキシ基板の直上の内層配線は、低周波信号用の配線として使用することができる、外層配線は高周波信号用の配線として使用することができる。

【0092】

20

このようにして得られた多層プリント配線板は、高周波回路を絶縁する絶縁層の誘電正接が低いため誘電損失が小さく、表面粗さが小さな導体層を配線としているため、導体損失、放射損失も小さな高周波特性に優れた多層プリント配線板となる。

【0093】

（実施例）

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下に試薬、評価方法を示す。

（1）1、2-ビス（ビニルフェニル）エタン（BVPE）の合成

1、2-ビス（ビニルフェニル）エタン（BVPE）は、以下に示すような公知の方法で合成した。500mlの三口フラスコにグリニャール反应用粒状マグネシウム（関東化学製）5.36g（220mmol）をとり、滴下ロート、窒素導入管及びセプタムキャップを取り付けた。窒素気流下、スターラーによってマグネシウム粒を攪拌しながら、系全体をドライヤーで加熱脱水した。

30

【0094】

乾燥テトラヒドロフラン300mlをシリンジにとり、セプタムキャップを通じて注入した。溶液を-5℃に冷却した後、滴下ロートを用いてビニルベンジルクロライド（VBC、東京化成製）30.5g（200mmol）を約4時間かけて滴下した。滴下終了後、0/20時間、攪拌を続けた。反応終了後、反応溶液をろ過して残存マグネシウムを除き、エバポレーターで濃縮した。

【0095】

40

濃縮溶液をヘキサンで希釈し、3.6%塩酸水溶液で1回、純水で3回洗浄し、次いで硫酸マグネシウムで脱水した。脱水溶液をシリカゲル（和光純薬製ワコーゲルC300）/ヘキサンのショートカラムに通して精製し、真空乾燥してBVPEを得た。得られたBVPEはm-m体（液状）、m-p体（液状）、p-p体（結晶）の混合物であり、収率は90%であった。¹H-NMRによって構造を調べたところその値は文献値と一致した（6H-ビニル：-2H、6.7、-4H、5.7、5.2；8H-アロマティック：7.1~7.35；4H-メチレン：2.9）。このBVPEを架橋成分として用いた。

（2）その他の試薬

その他の高分子量体、架橋成分として、以下に示すものを使用した。

50

【 0 0 9 6 】

高分子量体；P P E：アルドリッチ製、ポリ - 2、6 - ジメチル - 1、4 - フェニレンオキシド

S B D：アルドリッチ製、スチレン - ブタジエンブロック共重合体

無機フィラー：(1) S i O ₂ A：酸化珪素製球形フィラー（平均粒子径 7 μ m、1 0 G H z における誘電正接が 0 . 0 0 1 未満）、(2) S i O ₂ B：酸化珪素製球形フィラー（平均粒径 2 0 μ m、1 0 G H z における誘電正接が 0 . 0 0 1 未満）

硬化触媒；2 5 B：日本油脂製、2、5 - ジメチル - 2、5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3 (パーヘキシン 2 5 B)

難燃剤；8 0 1 0：アルマベール製、S A Y T E X 8 0 1 0 (1 0 G H z における誘電正接が 0 . 0 0 2 未満のプロム系難燃剤)

ガラスクロス；(1) N E クロス：N E ガラスのクロス (1 0 G H z における誘電正接が 0 . 0 0 3 6 未満)、(2) S i O ₂ クロス：酸化珪素のガラスクロス (1 0 G H z における誘電正接が 0 . 0 0 1 未満)

銅箔：厚さ 1 8 μ m、1 0 点平均粗さ (R z) 1 . 3 μ m の圧延銅箔

処理剤；K B M 5 0 3： - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越シリコン製)

(3) 無機フィラーの誘電正接低下処理

K B M 5 0 3 のメタノール溶液に酸化珪素フィラーを加えて、ボールミルにて 8 時間攪拌した。その後、フィラーをろ別して、1 2 0 ° C で 4 時間乾燥した。無機フィラーに対する処理剤の含有量は、0 . 0 6 w t %、0 . 3 w t %、3 . 0 w t % とした。

(4) ワニスの調製方法

所定量の高分子量体、架橋成分、硬化触媒、フィラーをクロロホルムに溶解することによって樹脂組成物のワニスを作製した。

(5) 樹脂板の作製

前記ワニスを P E T フィルムに塗布して乾燥した後に、これを剥離してポリテトラフルオロエチレン製のスペーサー内に所定量入れ、ポリイミドフィルム及び鏡板を介し、真空下で、加熱及び加圧して硬化物としての樹脂板を得た。加熱条件は、1 8 0 ° C / 1 0 0 分、プレス圧力 1 . 5 M P a とした。樹脂板の大きさは 7 0 m m × 7 0 m m × 1 m m であった。

(6) ガラスクロスの誘電正接低下処理

K B M 5 0 3 の 1 w t % メタノール溶液にガラスクロスを浸漬し、8 時間静置した。ガラスクロス进行处理液から取り出し、1 2 0 ° C で 4 時間乾燥してガラスクロスに誘電正接低下処理を施した。

(7) 銅箔の誘電正接低下処理

K B M 5 0 3 の 1 w t % メタノール溶液に銅箔を浸漬し、8 時間静置した。銅箔を処理液から取り出し、室温で 4 時間、窒素雰囲気下、1 0 0 ° C で 1 時間、乾燥して銅箔に誘電正接低下処理を施した。

(8) プリプレグの作製

実施例において作製したプリプレグは、すべて樹脂組成物のワニスを所定のガラスクロスに含浸して、室温にて約 1 時間、9 0 ° C で 6 0 分間乾燥することにより作製した。

(9) プリプレグ硬化物の作製

積層板、プリント配線板の誘電特性を知るため、プリプレグの硬化物の特性を評価した。前記の方法で作製したプリプレグを真空下、加熱及び加圧してプリプレグ硬化物を作製した。加熱条件は 1 8 0 ° C / 1 0 0 分、プレス圧力 1 . 5 M P a とした。プリプレグ硬化物のサイズは 7 0 m m × 7 0 m m × 0 . 1 m m とした。

(1 0) 樹脂付き銅箔 (R C C) の作成

誘電正接低下処理を施した銅箔上に実施例 1 0 のワニスを塗布し、室温にて約 1 時間、9 0 ° C で 6 0 分間乾燥することにより作製した。樹脂層の厚さは 5 0 μ m とした。

(1 1) 誘電率及び誘電正接の測定

10

20

30

40

50

誘電率、誘電正接は空洞共振法（アジレントテクノロジー製 8722ES 型ネットワークアナライザー、関東電子応用開発製空洞共振器）によって、10GHz での値を観測した。

(12) ガラス転移温度 (T_g)、弾性率

T_g は、アイティー計測制御製 DVA-200 型粘弾性測定装置 (DMA) を用いて、求めた。サンプル形状は 2mm × 30mm × 0.1mm、支点間距離は 20mm とし、昇温速度は 5 / 分とした。

(13) 難燃性

先に作製した樹脂板、プリプレグの硬化物を 10mm × 70mm のサイズに切り出して難燃性評価用のサンプルとした。UL-94 規格と同様にして 10 回の燃焼試験を行い、平均燃焼時間が 5 秒以下であり且つ、最大燃焼時間が 10 秒以下であるサンプルを V0 とした。

(14)ピール強度

ピール強度測定用サンプルは、以下のように作成した。先に作製したプリプレグの両面に銅箔の粗面を貼り付け、ポリイミドフィルム及び鏡板を介し、真空下で、加熱及び加圧して積層板を作製した。加熱条件は、180 / 100 分で、プレス圧力は 4.5MPa とした。積層板の大きさは 70 × 70 × 0.14mm とした。この積層板の銅箔を幅 10mm に切断して、そのピール強度を測定した。

【0097】

(比較例 1)

比較例 1 は無機フィラーを含んでいない樹脂組成物である。組成、誘電特性を表 1 に示した。10GHz における誘電率は 2.4、誘電正接は 0.002 であった。

【0098】

【表 1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
BVPE (重量部)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
PPE (重量部)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
SBD (重量部)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SiO ₂ A (重量部/vol%)	50/18	100/30	200/45	50/18	100/30	200/45	50/18	100/30	200/45
25B (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
フィラーに対する 処理剤濃度 (wt%)	0.06	0.06	0.06	0.3	0.3	0.3	3	3	3
樹脂組成物に対する 処理剤濃度 (重量部)	0.02	0.03	0.04	0.1	0.15	0.19	0.96	1.46	1.96
誘電率	2.7	2.8	3	2.7	2.8	3	2.7	2.8	3
誘電正接	0.0011	0.0012	0.0014	0.0014	0.0015	0.0016	0.0015	0.0016	0.0017

【0099】

(比較例 2 ~ 4)

比較例 2 ~ 4 は誘電正接低下処理を施していない無機フィラーを種々の量、添加した樹脂組成物である。組成、誘電特性を表 1 に併記した。誘電正接が低い無機フィラーを添加したにも拘わらず、誘電正接の値は殆ど改善されなかった。

【0100】

(実施例 1 ~ 9)

実施例 1 ~ 9 は、種々の誘電正接低下処理で処理した無機フィラーを添加した例である

。組成、特性を表2に併記した。誘電正接低下処理を施さない比較例2～4の誘電正接が0.002であるのに対して誘電正接低下処理を施したフィラーを添加した実施例1～9はtanが0.0011～0.0017に改善されており、これにより誘電正接低下処理を施した無機フィラーを添加することによって誘電正接が低下することが確認された。

【0101】

【表2】

表 2

	実施例10	実施例11	実施例12
BVPE (重量部)	50	50	50
PPE (重量部)	50	50	50
SBD (重量部)	5	5	5
SiO ₂ B (重量部/vol%)	50	100	200
25B (重量部)	0.5	0.5	0.5
8010	40	40	40
フィラーに対する 処理剤濃度 (wt%)	0.06	0.06	0.06
樹脂組成物に対する 処理剤濃度 (重量部)	0.02	0.02	0.03
誘電率	2.7	2.8	3
誘電正接	0.0011	0.0012	0.0013
難燃性	VO	VO	VO

10

20

【0102】

(実施例10～12)

実施例10～12は、誘電正接低下処理を施した無機フィラーと誘電正接が低い難燃剤8010を含有する樹脂組成物である。組成、特性を表3に示した。誘電正接低下処理を施した無機フィラーの添加と誘電正接が低い難燃剤を用いることによって、高い難燃性と極めて低い誘電正接が両立できることが確認された。

【0103】

30

【表 3】

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
BVPE (重量部)	50	50	50	50
PPE (重量部)	50	50	50	50
SBD (重量部)	5	5	5	5
SiO ₂ A (重量部/vol%)	0	50/18	200/45	300/56
25B (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5
フィラーに対する 処理剤濃度 (wt%)	0	0	0	0
樹脂組成物に対する 処理剤濃度 (重量部)	0	0	0	0
誘電率	2.4	2.7	3	3.2
誘電正接	0.002	0.002	0.002	0.002

10

20

【0104】

(実施例 13 ~ 16)

実施例 13 ~ 16 は、本発明の実施例 10 の樹脂組成物をガラスクロスに含浸させたプリプレグである。誘電正接低下処理を施さない NE クロスを用いた実施例 13 ではプリプレグ硬化物の誘電正接は 0.002 となり、NE クロスの誘電正接の影響で誘電正接が大きくなることが確認された。

【0105】

これに対して誘電正接低下処理を施した NE クロスを用いた実施例 14 では実施例 13 に比べて誘電正接の増大が抑制されて 0.0016 の値を示した。これによりガラスクロスへの誘電正接低下処理が誘電正接の低減に有効であることが確認される。誘電正接低下処理を施さない SiO₂ クロスを用いた実施例 15 の誘電正接は 0.0011 であり、実施例 10 の樹脂組成物の硬化物とほぼ同じ誘電正接を示した。

30

【0106】

これに対して誘電正接低下処理を施した SiO₂ クロスを用いた実施例 16 では、実施例 14 と同様に誘電正接の値が 0.0009 に低減された。また、実施例 13 ~ 16 のプリプレグの硬化物は何れも良好な難燃性を有しており、ガラス転移温度も 220 と高いことから高周波用の多層プリント配線板の構成部材として適していると思われる結果を得た。以上の結果を表 4 に示した。

【0107】

【表 4】

表 4

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
樹脂組成物	実施例10と同じ			
ガラスクロス	NEクロス		SiO ₂ クロス	
誘電正接低下処理	なし	あり	なし	あり
樹脂含有率 (wt%)	55	55	55	55
誘電率	3.1	3.1	3	3
誘電正接	0.002	0.0016	0.0011	0.0009
難燃性	VO	VO	VO	VO
ガラス転移温度 (°C)	220	220	220	220

10

【0108】

(実施例17~20)

表5には、本発明の実施例14と16のプリプレグと10点平均表面粗さが1.3 μmの圧延銅箔を用いて作製した実施例17~20の積層板のピール強度を示した。実施例17及び19は銅箔に誘電正接低下処理を施しておらず、そのピール強度は何れも0.4 kN/mであった。これに対して誘電正接低下処理を施した実施例18と20はピール強度が0.8 kN/mに向上しており、銅箔に対する誘電正接低下処理がピール強度の向上に有効であることが確認された。

20

【0109】

【表5】

表 5

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
プリプレグの構成	実施例14と同じ		実施例16と同じ	
銅箔の誘電正接低下処理	なし	あり	なし	あり
ピール強度 (kN/m)	0.4	0.8	0.4	0.8

30

【0110】

(実施例21)

本発明の第一の多層プリント配線板の作成例を図1に示す。

40

【0111】

(A) 実施例20で得た両面銅張積層板の片面にフォトレジスト(日立化成製HS425)をラミネートして全面に露光した。次いで残る銅表面にフォトレジスト(日立化成製HS425)をラミネートしてテストパターンを露光し、未露光部分のフォトレジストを1%炭酸ナトリウム液で現像した。

【0112】

(B) 硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液で露出した銅箔をエッチング除去して、両面銅張積層板の片面に導体配線を形成した。

【0113】

(C) 3%水酸化ナトリウム溶液で残存するフォトレジストを除去し、片面に配線を有

50

する配線基板を得た。同様にして2枚の配線基板を作製した。

【0114】

(D)二枚の配線基板の配線側の面に実施例16のプリプレグを挟み、真空下、加熱、加圧して多層化した。加熱条件は180 / 100分、プレス圧力4MPaとした。

【0115】

(E)作製した多層板の両面の外装銅にフォトレジスト(日立化成製HS425)をラミネートしてテストパターンを露光し、未露光部分のフォトレジストを1%炭酸ナトリウム液で現像した。

【0116】

(F)硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液で露出した銅箔をエッチング除去し、3%水酸化ナトリウム溶液で残存するフォトレジストを除去して外装配線を形成した。

10

【0117】

(G)内層配線と外装配線を接続するスルーホールをドリル加工で形成した。

【0118】

(H)配線基板をめっき触媒のコロイド溶液に浸して、スルーホール内、基板表面に触媒を付与した。

【0119】

(I)めっき触媒の活性化処理の後、無電解めっき(日立化成製CUST2000)により、約1 μ mの種膜を設けた。

20

【0120】

(J)フォトレジスト(日立化成製HN920)を配線基板の両面にラミネートした。

【0121】

(K)スルーホール部及び配線基板の端部をマスクして露光後、3%炭酸ナトリウムで現像して開孔部を設置した。

【0122】

(L)配線基板の端部に電極を設置して電解めっきによってスルー部分にめっき銅を約18 μ m形成した。

【0123】

(M)電極部分を切断除去し、残存するフォトレジストを5%水酸化ナトリウム水溶液で除去した。

30

【0124】

(N)硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液に配線基板を浸して約1 μ mエッチングして種膜を除去し多層配線板を作製した。

【0125】

本多層配線板は、多層化の際の配線の断線、配線の剥離は生じなかった。また、200のハンダリフロー槽に10分間、288ハンダ槽に2分保持したが、樹脂界面、配線の剥離等は生じなかった。

【0126】

(実施例22)

本発明の第二の多層プリント配線板の作成例を図2に示す。

【0127】

(A)実施例20で得た両面銅張積層板の片面にフォトレジスト(日立化成製HS425)をラミネートしてテストパターンを露光し、未露光部分のフォトレジストを1%炭酸ナトリウム液で現像した。

【0128】

(B)硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液で露出した銅箔をエッチング除去して、積層板の両面に導体配線を形成した。

【0129】

50

(C) 3%水酸化ナトリウム溶液で残存するフォトレジストを除去し、両面に配線を有する配線基板を得た。

【0130】

(D) 実施例10の組成物からなる樹脂層を表面に有する二枚のRCCにて、配線板を挟み込み、真空下、加熱、加圧して多層化した。加熱条件は180 / 100分、プレス圧力4MPaとした。

【0131】

(E) 作製した多層板の両面の外装銅にフォトレジスト(日立化成製HS425)をラミネートしてテストパターンを露光し、未露光部分のフォトレジストを1%炭酸ナトリウム液で現像した。

10

【0132】

(F) 硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液で露出した銅箔をエッチング除去し、3%水酸化ナトリウム溶液で残存するフォトレジストを除去して外装配線を形成した。

【0133】

(G) 内層配線と外装配線を接続するスルーホールをドリル加工で形成した。

【0134】

(H) 配線基板をめっき触媒のコロイド溶液に浸して、スルーホール内、基板表面に触媒を付与した。

【0135】

(I) めっき触媒の活性化処理の後、無電解めっき(日立化成製CUST2000)により、約1 μ mの種膜を設けた。

20

【0136】

(J) フォトレジスト(日立化成製HN920)を配線基板の両面にラミネートした。

【0137】

(K) スルーホール部及び配線基板の端部をマスクして露光後、3%炭酸ナトリウムで現像して開孔部を設置した。

【0138】

(L) 配線基板の端部に電極を設置して電解めっきによってスルー部分にめっき銅を約18 μ m形成した。

【0139】

30

(M) 電極部分を切断除去し、残存するフォトレジストを5%水酸化ナトリウム水溶液で除去した。

【0140】

(N) 硫酸5%、過酸化水素5%のエッチング液に配線基板を浸して約1 μ mエッチングして種膜を除去し多層配線板を作製した。

【0141】

本多層配線板は、多層化の際の配線の断線、配線の剥離は生じなかった。また、200のハンダリフロー槽に10分間、288ハンダ槽に2分保持したが、樹脂界面及び配線の剥離等は生じなかった。

【0142】

40

(実施例23)

この実施例は多官能スチレン化合物と反応しない処理剤、即ち、前記(2)群の化合物を用いて無機フィラーを処理した例である。

【0143】

無機フィラーSiO₂(A)を0.3wt%のメルカプトトリメトキシシランで予め処理した。この処理を施した無機フィラーを実施例1の樹脂組成物に50wt%添加し、所定の方法で樹脂板を成形した。得られた樹脂板の10GHzにおける誘電率は2.8%で、誘電正接は0.0015であった。比較例1と比較して、誘電正接が低減されていることから、スチレン基と反応性を有していない処理剤においても硬化物の誘電正接を低減する効果があることが確認された。

50

【 0 1 4 4 】

(実施例 2 4 - 2 7)

この実施例においては、各種難燃剤を添加した樹脂組成物の硬化物について、誘電正接を測定した。添加した難燃剤 A , B , C , D は前記と同じ化合物である。樹脂組成物の組成及び硬化物の誘電率ならびに誘電正接を表 6 に示す。

【 0 1 4 5 】

【表 6】

表 6

	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
BVPE (重量部)	50	50	50	50
PPE (重量部)	50	50	50	50
SBD (重量部)	5	5	5	5
25B (重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5
難燃剤 A (重量部)	—	—	40	—
難燃剤 B (重量部)	—	—	—	40
難燃剤 C (重量部)	40	—	—	—
難燃剤 D (重量部)	—	40	—	—
誘電率	2.5	2.5	2.5	2.6
誘電正接	0.0016	0.0017	0.0017	0.0018

【 0 1 4 6 】

本樹脂組成物は、高周波用電気部品の絶縁材料に好適であり、高周波信号用配線基板、及びそれに用いられるプリプレグへの応用が可能である。更に、本発明によれば、ガラスクロス、ガラス不織布と複合化したプリプレグの誘電正接を極めて低くすることができると共にプリプレグと表面粗さの小さな導体箔とのピール強度を増すことができる。これにより高周波特性と信頼性を両立した多層プリント配線板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 7 】

【図 1】一実施例における多層配線板作製時のプロセスを示す模式図。

【図 2】他の実施例における多層配線板作製時のプロセスを示す模式図。

【符号の説明】

【 0 1 4 8 】

1 ... 誘電正接低下処理銅箔、 2 ... 樹脂基板、 3 ... フォトレジスト、 4 ... プリプレグ、 5 ... 内層配線、 6 ... 外層配線、 7 ... スルーホール、 8 ... めっき触媒、 9 ... 種膜、 10 ... 開孔部、 11 ... 電極、 12 ... めっき銅、 13 ... 樹脂層。

10

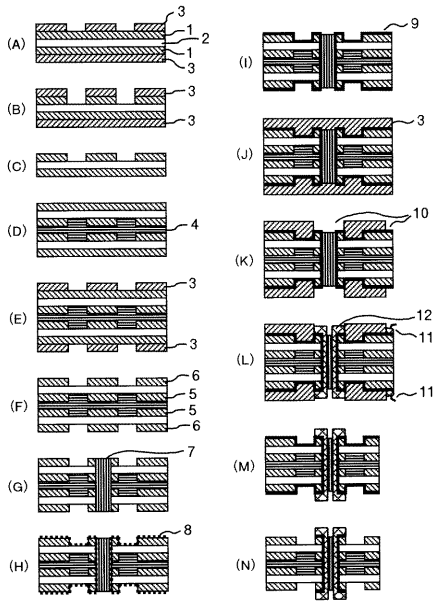
20

30

40

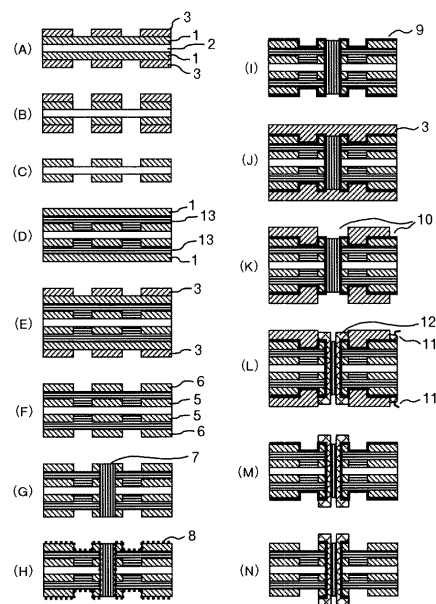
【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/5425 (2006.01)	C 0 8 K	5/5425
C 0 8 K	5/02 (2006.01)	C 0 8 K	5/02
C 0 8 K	5/521 (2006.01)	C 0 8 K	5/521
C 0 8 K	5/3417 (2006.01)	C 0 8 K	5/3417
C 0 8 K	9/06 (2006.01)	C 0 8 K	9/06
H 0 5 K	1/03 (2006.01)	H 0 5 K	1/03 6 1 0 H
H 0 5 K	3/46 (2006.01)	H 0 5 K	3/46 G
		H 0 5 K	3/46 T

- (72)発明者 永井 晃
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内
- (72)発明者 中村 吉宏
東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 南 宜行
東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 日立化成工業株式会社内

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開2003-212941(JP,A)
特開平03-275761(JP,A)
特開平11-228170(JP,A)
特開平03-045648(JP,A)
特開平08-245873(JP,A)
特開平07-258537(JP,A)
特開平05-004994(JP,A)
特開2003-012710(JP,A)
特開2003-105036(JP,A)
特開2002-249531(JP,A)
特開昭63-146902(JP,A)
特開平02-273572(JP,A)
特開平08-003423(JP,A)
特開平06-025504(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 0 1 / 0 0
C 0 8 K 3 / 0 0
C 0 8 K 9 / 0 0