

(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2004-2653

(P2004-2653A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

|                            |                |             |
|----------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>C08J 5/24</b>           | C08J 5/24 CFG  | 4FO72       |
| <b>H05K 1/03</b>           | H05K 1/03 610H |             |
| // <b>C08L 79:04</b>       | H05K 1/03 610T |             |
|                            | C08L 79:04 Z   |             |

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 13 頁)

|              |                              |          |  |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号    | 特願2002-334275 (P2002-334275) | (71) 出願人 | 000001203<br>新神戸電機株式会社<br>東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 |
| (22) 出願日     | 平成14年11月18日 (2002.11.18)     | (72) 発明者 | 北村 直也<br>東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号<br>新神戸電機株式会社内    |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2002-119400 (P2002-119400) | (72) 発明者 | 平岡 宏一<br>東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号<br>新神戸電機株式会社内    |
| (32) 優先日     | 平成14年4月22日 (2002.4.22)       | (72) 発明者 | 車谷 茂<br>東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号<br>新神戸電機株式会社内     |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     | (72) 発明者 | 野田 雅之<br>東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号<br>新神戸電機株式会社内    |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント基板用プリプレグ及びその製造法とプリント基板

## (57) 【要約】

【課題】高周波帯域での誘電率、誘電正接が低く、加工性が良く、粉落ちしにくく、吸湿時のはんだ耐熱性に優れる多層プリント基板に有用なプリプレグを提供する。

【解決手段】分子内に1個以上のシアン酸エステル基を含有するシアネート化合物を含み、且つ、分子内に1個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を、液晶ポリマ繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に保持させてプリプレグを構成する。前記熱硬化性樹脂組成物には、低誘電率・低誘電正接で、可撓性、低吸水性の追加樹脂成分を含んでもよく、また、低誘電率・低誘電正接化の障害とならない無機充填材を含んでもよい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

分子内に 1 個以上のシアネートエステル基を含有するシアネート化合物を含み、且つ、分子内に 1 個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を、液晶ポリマ繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に保持させたことを特徴とするプリプレグ。

## 【請求項 2】

熱硬化性樹脂組成物が、さらに、ポリフェニレンエーテル、熱硬化性ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ジシクロペンタジエン樹脂、ジシクロペンタジエン構造をもつフェノール化合物、ジシクロペンタジエン構造をもつエポキシ樹脂、環化ポリブタジエン構造をもつフェノール樹脂、環化ポリブタジエン構造をもつエポキシ樹脂、ラダーシリコーン構造をもつオリゴマ、ラダーシリコーン構造をもつポリマ、シルセスキオキサン構造をもつオリゴマ、シルセスキオキサン構造をもつポリマからなる追加樹脂成分群から選ばれる成分を含むことを特徴とする請求項 1 記載のプリプレグ。

10

## 【請求項 3】

追加樹脂成分群から選ばれる成分を、分子内に 1 個以上のシアネートエステル基を含有するシアネート化合物 100 質量部に対し、5 ~ 40 質量部含むことを特徴とする請求項 2 記載のプリプレグ。

## 【請求項 4】

熱硬化性樹脂組成物が、さらに、熔融シリカ、焼成シリカ、中空シリカ、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素、アルミナからなる充填材群から選ばれる充填材を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のプリプレグ。

20

## 【請求項 5】

充填材群から選ばれる充填材を、分子内に 1 個以上のシアネートエステル基を含有するシアネート化合物 100 質量部に対し、5 ~ 1900 質量部含むことを特徴とする請求項 4 記載のプリプレグ。

## 【請求項 6】

液晶ポリマ繊維を構成繊維として含む織布又は不織布が、さらに、芳香族ポリアミド繊維、ガラス繊維の少なくとも一方を構成繊維として含むことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のプリプレグ。

30

## 【請求項 7】

織布又は不織布を構成する全繊維に占める液晶ポリマ繊維の量が、25 体積%以上であることを特徴とする請求項 6 記載のプリプレグ。

## 【請求項 8】

分子内に 1 個以上のシアネートエステル基を含有するシアネート化合物を含み、且つ、分子内に 1 個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を溶剤に溶解して樹脂成分を 40 ~ 60 質量%含有するワニス調製し、液晶ポリマ繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に前記ワニスを含浸させ、140 ~ 160 の温度で、6 ~ 10 分間、加熱乾燥して、樹脂成分を B - ステージ化することを特徴とするプリント基板用プリプレグの製造法。

40

## 【請求項 9】

分子内に 1 個以上のシアネートエステル基を含有するシアネート化合物と臭素化フェノールを含み、且つ、分子内に 1 個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を、アラミド繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に保持させたことを特徴とするプリプレグ。

## 【請求項 10】

臭素化フェノールが、主鎖の片末端に水酸基を有する臭素化ポリフェニレンエーテルであることを特徴とする請求項 9 記載のプリプレグ。

## 【請求項 11】

50

臭素化ポリフェニレンエーテルを、分子内に1個以上のシアネート化合物100質量部に対し、30～300質量部含むことを特徴とする請求項10記載のプリプレグ。

【請求項12】

臭素化フェノールが、ポリp-ビニルフェノールの臭素化物、p-ビニルフェノールとスチレンの共重合体の臭素化物から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求項9記載のプリプレグ。

【請求項13】

ポリp-ビニルフェノールの臭素化物、p-ビニルフェノールとスチレンの共重合体の臭素化物から選ばれる少なくとも1種の樹脂を、分子内に1個以上のシアネート化合物100質量部に対し、0.3～30質量部含むことを特徴とする請求項12記載のプリプレグ。

10

【請求項14】

熱硬化性樹脂組成物が、さらに、溶融シリカ、焼成シリカ、中空シリカ、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素、アルミナからなる充填材群から選ばれる充填材を含むことを特徴とする請求項9乃至13のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項15】

充填材群から選ばれる充填材を、分子内に1個以上のシアネート化合物100質量部に対し、5～1900質量部含むことを特徴とする請求項14記載のプリプレグ。

20

【請求項16】

アラミド繊維を構成繊維として含む織布又は不織布が、さらに、液晶ポリマ繊維、ガラス繊維の少なくとも一方を構成繊維として含むことを特徴とする請求項9乃至15のいずれかに記載のプリプレグ。

【請求項17】

織布又は不織布を構成する全繊維に占めるアラミド繊維の量が、25体積%以上であることを特徴とする請求項16記載のプリプレグ。

【請求項18】

分子内に1個以上のシアネート化合物と臭素化フェノールを含み、且つ、分子内に1個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を溶剤に溶解して樹脂成分を20～80質量%含有するワニス調製し、アラミド繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に含浸させ、140～160の温度で、6～10分間、加熱乾燥して、樹脂成分をB-ステージ化することを特徴とするプリント基板用プリプレグの製造法。

30

【請求項19】

請求項1乃至7、9乃至17のいずれかに記載のプリプレグの層を加熱加圧成形してなる絶縁層を備えることを特徴とするプリント基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、高周波帯域での誘電率、誘電正接が低く、半田耐熱性に優れたプリント基板に有用なプリプレグ及びプリプレグの製造法、ならびに前記プリプレグを用いたプリント基板乃至多層プリント基板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、通信機器、コンピュータには、動作環境の高周波化への対応が求められ、これらに搭載される基板材料にはより一層の低誘電率化、低誘電正接化が望まれている。従来、このような要求に対し、テフロン（登録商標）に代表されるフッ素樹脂やポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂が多用されてきたが、高コスト、高温・高圧成形プロセス、寸法安定性の悪さ、低強度、めっきに対する低密着性等の問題点があった。

50

## 【0003】

そこで、シアン酸エステルを主成分とするBTレジン（ビスマレイミド-トリアジンレジン）や熱硬化性のポリフェニレンエーテルに代表される熱硬化性樹脂をガラス織布に含浸させた材料も重用されるようになった（例えば、特許文献1、特許文献2）が、加工時の脆さ、樹脂とガラス織布の密着性の低さ、吸湿時の耐熱性に問題があった。加工時の脆さ、ガラス織布との密着性の低さは、ドリル加工によるスルーホール形成時に問題となっている。スルーホール開口部のクラックやスルーホール内壁面の樹脂とガラス織布間の剥離が絶縁信頼性を低下させ、スルーホール内壁の粗さがめっき付き回り性を阻害したり、接続信頼性を低下させていた。

## 【0004】

また、ビルドアップ基板の製造においては、レーザによるガラス織布の加工のし難さが加工孔壁にガラス繊維を突出させたまま残す結果となり、ビア形状を不正なものにし、層間の接続信頼性を損なっていた。さらには、プリプレグから樹脂成分やガラス成分が脱落しやすく（いわゆる「粉落ち」）、これらが、プレス成形時に銅箔表面に除去不能となって残ったり、打痕を形成し、また、搭載製品の誤作動を引き起こしたりしていた。一方、ガラス織布を使わない材料として、アラミド繊維の不織布にエポキシ樹脂を含浸させた材料（例えば、特許文献3）が、ガラスを使わない点で低誘電率であり、ドリル・レーザ加工性にも優れているが、アラミド繊維の吸湿性のため、吸湿耐熱性はむしろ低下しており、さらに、誘電正接もガラス織布を使用した材料に比べ上昇した。また、外形加工の悪さについての問題が残り、基板端面からのアラミド繊維毛羽立ちを抑えるためにルータ加工

10

20

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開2000-036666号公報（請求項6）

## 【特許文献2】

特開2001-261791号公報

## 【特許文献3】

特開2002-003626号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、以上のような従来技術に鑑み、高周波帯域での誘電率、誘電正接が低く、加工性が良く、粉落ちしにくく、吸湿時の半田耐熱性に優れるプリント基板に有用なプリプレグを提供することである。また、前記プリプレグの製造法ならび当該プリプレグを用いたプリント基板乃至多層プリント基板を提供することである。

30

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明に係る第1のプリプレグは、分子内に1個以上のシアン酸エステル基を含有するシアネート化合物を含み、且つ、分子内に1個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を、液晶ポリマ繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に保持させたことを特徴とする。本発明に係るプリント基板は、当該プリプレグの層を加熱加圧成形してなる絶縁層を備えることを特徴とする。このプリント基板は、絶縁層の外層にプリント配線を配置したプリント基板のほか、内層にも絶縁層を介してプリント配線を配置した多層プリント基板を、その概念に含む。

40

## 【0008】

分子内に1個以上のシアン酸エステル基を含有するシアネート化合物は、所定の温度で加熱することにより三量化して、低誘電率、低誘電正接のトリアジン構造を構築して硬化する。液晶ポリマとしては、特に制限はないが、芳香族ジオールと芳香族ジカルボン酸を重縮合させた構造が望ましく、パラヒドロキシ安息香酸と2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸の重縮合ポリマ等は好適で、特に高周波帯域で低誘電率、低誘電正接を示し、各種加工がしやすく、粉落ちも低減でき、吸水率も低く、半田耐熱性に優れる。液晶ポリマ繊維を構

50

成繊維として含む不織布は、不織布化に際して、バインダ、パルプ類を使用しても差し支えない。

【0009】

上記の織布又は不織布と熱硬化性樹脂組成物の組合せにより本発明の課題を達成できるわけであるが、熱硬化性樹脂組成物には、さらに、ポリフェニレンエーテル、熱硬化性ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ジシクロペンタジエン樹脂、ジシクロペンタジエン構造をもつフェノール化合物、ジシクロペンタジエン構造をもつエポキシ樹脂、環化ポリブタジエン構造をもつフェノール樹脂、環化ポリブタジエン構造をもつエポキシ樹脂、ラダーシリコーン構造をもつオリゴマ、ラダーシリコーン構造をもつポリマ、シルセスキオキサン構造をもつオリゴマ、シルセスキオキサン構造をもつポリマからなる追加樹脂成分群から選ばれる成分を含むことも好ましい。このような極性基が少なく、可撓性に富む構造を導入することにより、誘電特性と加工性、耐粉落ち性、半田耐熱性のより一層の向上が図れる。このような追加樹脂成分群から選ばれる成分は、分子内に1個以上のシアン酸エステル基を含有するシアネート化合物100質量部に対し、5～40質量部配合することが望ましい。追加樹脂成分群から選ばれる成分は、1種であっても2種以上の組合せであってもよい。

10

【0010】

上記熱硬化性樹脂組成物には、熔融シリカ、焼成シリカ、中空シリカ、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素、アルミナからなる充填材群から選ばれる充填材を含むことも好ましい。前記充填材を含むことにより、加工性、特に、打抜き性、半田耐熱性の向上が図れる。このような充填材群から選ばれる充填材は、分子内に1個以上のシアン酸エステル基を含有するシアネート化合物100質量部に対し、5～1900質量部配合することが望ましい。充填材群から選ばれる充填材は、1種であっても2種以上の組合せであってもよい。

20

【0011】

液晶ポリマ繊維を構成繊維として含む織布又は不織布は、他の構成繊維として、芳香族ポリアミド繊維、ガラス繊維の少なくとも一方を含むことができる。芳香族ポリアミド繊維を含ませることにより機械的強度の向上が図れ、ガラス繊維を含ませることによりコストダウンが可能である。これらの場合、織布又は不織布を構成する全繊維に占める液晶ポリマ繊維の量は、25体積%以上であることが望ましい。

30

【0012】

本発明に係るプリプレグは、良溶媒となる適当な有機溶剤中に上記の熱硬化性樹脂組成物を樹脂成分が40～60質量%となるように溶解してワニス調製し、液晶ポリマ繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に前記ワニスを含浸させ、140～160の温度で、6～10分間、加熱乾燥して、樹脂成分をB-ステージ化することにより製造できる。

【0013】

本発明に係る第2のプリプレグは、分子内に1個以上のシアン酸エステル基を含有するシアネート化合物と臭素化フェノールを含み、且つ、分子内に1個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を、アラミド繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に保持させたことを特徴とする。プリント基板は、当該プリプレグの層を加熱加圧成形してなる絶縁層を備えたものである。このプリント基板は、絶縁層の外層にプリント配線を配置したプリント基板のほか、内層にも絶縁層を介してプリント配線を配置した多層プリント基板を、その概念に含む。

40

【0014】

これにより、これら化合物本来の低誘電率、低誘電正接性や可撓性が加味されるだけでなく、シアン酸エステル基を含有するシアネート化合物が硬化する際に発生する極性の高い未反応シアン酸エステル基をフェノール性水酸基と反応させて誘電率、誘電正接の上昇を防ぐことができる。加えて、難燃性の向上も可能である。

【0015】

上記の臭素化フェノールは、好ましくは、主鎖の片末端に水酸基を有する臭素化ポリフェ

50

ニレンエーテル、ポリ p - ビニルフェノールの臭素化物又は p - ビニルフェノールとスチレンの共重合体の臭素化物から選ばれる少なくとも1種の樹脂である。

臭素化フェノールとして特に好ましいのは、主鎖の片末端に水酸基を有する臭素化ポリフェニレンエーテルである。当該臭素化ポリフェニレンエーテルは、分子内に1個以上のシアン酸エステル基を含有するシアネート化合物100質量部に対し30～300質量部配合することが望ましい。

一方、臭素化フェノールとして、ポリ p - ビニルフェノールの臭素化物や p - ビニルフェノールとスチレンの共重合体の臭素化物を選択する場合は、これらが、分子内に1個以上のシアン酸エステル基を含有するシアネート化合物100質量部に対し0.3～30質量部であることが望ましい。

10

#### 【0016】

第2のプリプレグにおいても、第1のプリプレグと同様、上述した充填材群から選ばれる充填材を上述した量と同様の量で熱硬化性樹脂組成物に配合することが望ましい。

#### 【0017】

第2のプリプレグにおいて、アラミド繊維を構成繊維として含む織布又は不織布は、他の構成繊維として、液晶ポリマ繊維、ガラス繊維の少なくとも一方を含むことができる。これらの場合、織布又は不織布を構成する全繊維に占めるアラミド繊維の量は、25体積%以上であることが望ましい。

#### 【0018】

第2のプリプレグは、良溶媒となる適当な有機溶剤中に上記の熱硬化性樹脂組成物を樹脂成分が20～80質量%となるよう溶解してワニスを調製し、アラミド繊維を構成繊維として含む織布又は不織布に前記ワニスを含浸させ、140～160の温度で、6～10分間、加熱乾燥して、樹脂成分をB - ステージ化することにより製造できる。

20

#### 【0019】

以上のようにすることにより、高周波帯域での誘電率、誘電正接が低く、加工性が良く、粉落ちしにくく、吸湿時の半田耐熱性に優れるプリント基板に有用なプリプレグを提供することができる。

#### 【0020】

#### 【発明の実施の形態】

##### 実施例1

2, 2' - ビス(4 - シアマトフェニル)プロパン(三菱瓦斯化学製「スカイレックスCA200」)のオリゴマ(数平均分子量2500)1000gとその重合触媒であるナフテン酸コバルト0.6g、ポリフェニレンエーテル300g、難燃剤としてヘキサプロモシクロドデカン150gを、メチルエチルケトン(MEK):トルエン=40:60体積%の混合溶媒1000mlに溶解させて調製したワニスを、液晶ポリマ繊維(クラレ製「ベクトラン」)から乾式法により製造された厚さ70 $\mu$ mの不織布(クラレ製「ベクルス」, 坪量39.5g/m<sup>2</sup>)に含浸し、145で7分間乾燥して、樹脂量70質量%のプリプレグを得た。

30

#### 【0021】

##### 実施例2

2, 2' - ジ(4 - シアマトフェニル)ヘキサフルオロプロパン(旭チバ製「AROXY F-10」)のオリゴマ(数平均分子量3000)500g、触媒ナフテン酸マンガン0.7g、ジシクロペンタジエン構造をもつフェノール化合物として脂環式変性フェノール樹脂(日本石油化学製「DPP-3H」)50g、難燃剤テトラプロモシクロオクタン150gを、メチルエチルケトン(MEK):トルエン=40:60体積%の混合溶媒1300mlに溶解させて調製したワニスを、液晶ポリマ繊維(クラレ製「ベクトラン」)から乾式法により製造された厚さ50 $\mu$ mの不織布(クラレ製「ベクルス」, 坪量32.4g/m<sup>2</sup>)に含浸し、145で5分間乾燥して、樹脂量68質量%のプリプレグを得た。

40

#### 【0022】

50

## 実施例 3

脂環式変性フェノール樹脂のシアネート化物（ダウケミカル製「QUATREX 7187」）700 g、触媒ナフテン酸銅 0.4 g、環化ポリブタジエン構造をもつフェノール化合物として脂環式変性フェノール樹脂（日本石油化学製「PP-1000-180」）180 g、難燃剤 1, 2 - ジブromo - 4 - (1, 2 - ジブromoエチル) シクロヘキサン 150 g を、メチルエチルケトン（MEK）：トルエン = 40 : 60 体積%の混合溶媒 1000 ml に溶解させて調製したワニス を、以下に示す湿式法で作製した不織布に含浸し、145 で4分間乾燥して、樹脂量 65 質量%のプリプレグを得た。

ここで、不織布は、液晶ポリマ繊維（クラレ製「ベクトラン」）50 体積%と芳香族ポリアミド繊維（帝人製「テクノロジー」）50 体積%を混抄し、樹脂バインダとして水溶性エポキシ樹脂を固形分で 10 質量%含むようにスプレーして加熱乾燥により単位質量 56 g / m<sup>2</sup> のものを抄造し、線圧力 200 kg / cm, 温度 300 の一対の熱ロールの間に通すことにより加熱圧縮して液晶ポリマ繊維を熱融着ないし変形させて作製した。熱ロールの間に通す混抄不織布の移動速度は 10 m / 分に設定した。

## 【0023】

## 実施例 4

2, 2' - ビス(4 - シアマトフェニル)プロパン（旭チバ製「AROXY B-10」）のオリゴマ（数平均分子量 2000）800 g、触媒オクチル酸亜鉛 0.3 g、ジシクロペンタジエン樹脂（日本ゼオン製「XEONEX 480」）230 g、難燃剤臭素化トリフェニルシアヌレート 150 g を、メチルエチルケトン（MEK）：トルエン = 40 : 60 体積%の混合溶媒 1200 ml に溶解させて調製したワニス を、液晶ポリマ繊維（クラレ製「ベクトラン」）から乾式法により製造された厚さ 70 μm の不織布（クラレ製「ベクルス」, 坪量 39.5 g / m<sup>2</sup>）に含浸し、145 で7分乾燥して、樹脂量 70 質量%のプリプレグを得た。

## 【0024】

## 実施例 5

脂環式変性フェノール樹脂のシアネート化物（ダウケミカル製「QUATREX 7187」）800 g、触媒ナフテン酸鉄 0.4 g、ポリスチレンをマトリクス樹脂にしたホウ酸マグネシウムとの複合材料（大塚化学製「テラウエイブ SM-6N」700 g、難燃剤臭素化トリフェニルシアヌレート 130 g を、メチルエチルケトン（MEK）：トルエン = 40 : 60 体積%の混合溶媒 1000 ml に溶解させて調製したワニス を、以下に示す湿式法で作製した不織布に含浸し、145 で3分間乾燥して、樹脂量 78 質量%のプリプレグを得た。ここで、不織布は、液晶ポリマ繊維（クラレ製「ベクトラン」）30 体積%とガラス繊維 70 体積%を混抄し、樹脂バインダとして水溶性エポキシ樹脂を固形分で 8 質量%含むようにスプレーして加熱乾燥により単位質量 28 g / m<sup>2</sup> のものを抄造し、線圧力 100 kg / cm, 温度 300 の一対の熱ロールの間に通すことにより加熱圧縮して液晶ポリマ繊維を熱融着ないし変形させて作製した。熱ロールの間に通す混抄不織布の移動速度は 10 m / 分に設定した。

## 【0025】

## 実施例 6

2, 2' - ビス(4 - シアマトフェニル)プロパン（旭チバ製「AROXY B-10」）のオリゴマ（数平均分子量 2000）800 g、触媒オクチル酸コバルト 0.5 g、シルセスキオキサン構造をもつオリゴマとして 1 - (4 - ビニルフェニル) - 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 - ヘプタシクロペンチルペンタシクロ - [9.5.1.1.1.1] - オクタシロキサン（アルドリッチ製）50 g、難燃剤として臭素化トリフェニルシアヌレート 100 g をメチルエチルケトン（MEK）：トルエン = 40 : 60 体積%の混合溶媒 1000 ml に溶解させて調製したワニス を、液晶ポリマ繊維（クラレ製「ベクトラン」）から乾式法により製造された厚さ 70 μm の不織布（クラレ製「ベクルス」, 坪量 39.5 g / m<sup>2</sup>）に含浸し、145 で7分間乾燥して、樹脂量 63 質量%のプリプレグを得た。

10

20

30

40

50

## 【0026】

## 実施例7～11

実施例1のワニスに、表1に示す各種充填材を同表に示す量で配合したワニスを調製し、このワニスを用いて実施例1と同様にプリプレグを作製した。

## 【0027】

## 【表1】

|       | 充填材      | 形状  | 平均粒径       | 配合量   |
|-------|----------|-----|------------|-------|
| 実施例7  | 熔融シリカ    | 球状粉 | 2 $\mu$ m  | 3000g |
| 実施例8  | 焼成シリカ    | 破碎粉 | 5 $\mu$ m  | 1000g |
| 実施例9  | 中空シリカ    | 球状粉 | 10 $\mu$ m | 2000g |
| 実施例10 | ケイ酸カルシウム | 破碎粉 | 8 $\mu$ m  | 800g  |
| 実施例11 | 窒化ホウ素    | 破碎粉 | 11 $\mu$ m | 1100g |

10

## 【0028】

## 実施例12

2, 2'-ビス(4-シアネートフェニル)プロパン(ロンザ製「PRIMASET BADCY」)のオリゴマ(数平均分子量3000)1000gとその重合触媒であるナフテン酸コバルト0.6g、臭素化ポリフェニレンエーテル2500gをメチルエチルケトン(MEK):トルエン=40:60体積%の混合溶媒2000mlに溶解させて調製したワニスを、アラミド繊維(帝人製「テクノーラ」)を主繊維として抄造法により製造された不織布(坪量72g/m<sup>2</sup>)に含浸し、145℃で7分間乾燥して、樹脂量65質量%のプリプレグを得た。

20

## 【0029】

## 実施例13

2, 2'-ビス(4-シアネートフェニル)プロパンのオリゴマ(ロンザ製「PRIMASET BA230S」)500gとその重合触媒であるナフテン酸マンガン0.7g、p-ビニルフェノールとスチレンの共重合体の臭素化物15gをメチルエチルケトン(MEK):トルエン=40:60体積%の混合溶媒1300mlに溶解させて調製したワニスを、実施例12と同様の不織布に含浸し、145℃で5分間乾燥して、樹脂量68質量%のプリプレグを得た。

30

## 【0030】

## 実施例14～26(プリント基板用両面銅張り積層板の製造)

実施例1～13で作製した各プリプレグをそれぞれ8枚重ね、その表面に、18 $\mu$ m厚の電解銅箔をそのマット面を内側にして重ね、205℃で95分間、真空プレスで加熱加圧成形して両面銅張り積層板を作製した。

これらの各両面銅張り積層板から幅1.5mm、長さ70mmの棒状の試験片を切り出し、銅箔をエッチアウトした後、1, 2, 5, 10GHzでの誘電率と誘電正接を測定した。結果を表2に示す。なお、測定は、アジレント・テクノロジー社製ネットワークアナライザ8722ESと各周波数対応の空洞共振器を用い、空洞共振器摂動法で実施した。

40

表2には、後述する比較例1～3におけるプリプレグを用いて作製した両面銅張り積層板の誘電率と誘電正接についても示した。

## 【0031】

## 【表2】

| 周波数    |      | 1GHZ  | 2GHz  | 5GHz  | 10GHz |
|--------|------|-------|-------|-------|-------|
| 実施例 14 | 誘電率  | 2.95  | 2.97  | 2.95  | 2.83  |
|        | 誘電正接 | 0.003 | 0.005 | 0.006 | 0.006 |
| 実施例 15 | 誘電率  | 2.96  | 2.96  | 2.95  | 2.90  |
|        | 誘電正接 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.010 |
| 実施例 16 | 誘電率  | 2.97  | 2.97  | 2.96  | 2.93  |
|        | 誘電正接 | 0.007 | 0.008 | 0.008 | 0.011 |
| 実施例 17 | 誘電率  | 2.98  | 2.98  | 2.97  | 2.94  |
|        | 誘電正接 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.007 |
| 実施例 18 | 誘電率  | 3.01  | 3.01  | 2.99  | 2.95  |
|        | 誘電正接 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.004 |
| 実施例 19 | 誘電率  | 2.92  | 2.92  | 2.94  | 2.81  |
|        | 誘電正接 | 0.003 | 0.004 | 0.005 | 0.007 |
| 実施例 20 | 誘電率  | 3.00  | 2.99  | 2.99  | 2.95  |
|        | 誘電正接 | 0.003 | 0.004 | 0.005 | 0.007 |
| 実施例 21 | 誘電率  | 3.00  | 3.99  | 2.98  | 2.95  |
|        | 誘電正接 | 0.004 | 0.004 | 0.005 | 0.007 |
| 実施例 22 | 誘電率  | 2.99  | 2.99  | 2.97  | 2.94  |
|        | 誘電正接 | 0.003 | 0.003 | 0.004 | 0.005 |
| 実施例 23 | 誘電率  | 3.05  | 3.04  | 3.01  | 2.98  |
|        | 誘電正接 | 0.005 | 0.005 | 0.005 | 0.007 |
| 実施例 24 | 誘電率  | 2.99  | 2.98  | 2.97  | 2.95  |
|        | 誘電正接 | 0.003 | 0.004 | 0.004 | 0.005 |
| 実施例 25 | 誘電率  | 2.95  | 2.95  | 2.94  | 2.93  |
|        | 誘電正接 | 0.007 | 0.007 | 0.008 | 0.008 |
| 実施例 26 | 誘電率  | 2.97  | 2.97  | 2.97  | 2.96  |
|        | 誘電正接 | 0.008 | 0.008 | 0.009 | 0.010 |
| 比較例 1  | 誘電率  | 4.36  | 4.36  | 4.32  | 4.20  |
|        | 誘電正接 | 0.011 | 0.011 | 0.012 | 0.012 |
| 比較例 2  | 誘電率  | 3.43  | 3.41  | 3.36  | 3.23  |
|        | 誘電正接 | 0.018 | 0.018 | 0.019 | 0.020 |
| 比較例 3  | 誘電率  | 3.41  | 3.41  | 3.34  | 3.19  |
|        | 誘電正接 | 0.010 | 0.011 | 0.011 | 0.013 |

10

20

30

40

## 【 0 0 3 2 】

## 実施例 27 ~ 39 (プリント基板の製造)

上記実施例 14 ~ 26 の各両面銅張り積層板の表面銅箔に所定の配線パターンをエッチングにより形成し、その表面を酸系粗化液で粗面化して内層プリント基板とする。そして、各内層プリント基板の両面に、それぞれこれと同種のプリプレグを 1 枚ずつ重ね、さらに、18 μm 厚の銅箔をそのマット面を内側にして重ね、205 で 95 分間、真空プレスで加熱加圧成形した。得られた積層板の所定の位置の表面銅箔にレーザ加工用の窓明けエッチング処理をし、内層プリント基板の配線パターンに達する孔(上径 150 μm, 下径

50

100 μm) をレーザ加工によりあけてから、所定位置にドリル加工(ドリル径0.3 mm)により貫通穴加工をした。

レーザ加工穴内壁、ドリル加工穴内壁のデスマリア処理後、パネルめっきをし、さらに所定の外層配線パターンを形成して、2.54 mmピッチの1000穴の連結めっきスルーホールと1.27 mmピッチの1000穴の連結表層ビア構造をもつ4層プリント基板を作製した。これら連結パターンは複数形成し、それぞれの間には逆電位が印加できるように配置した。

そして、表層にソルダーレジスト層を形成せずに、85%の高温高湿環境下、100 V直流を印加して1000時間行なった絶縁信頼性試験においても、-65℃/30分/125℃/30分の熱衝撃試験1000サイクルにおいても、すべての実施例で異常は認められず、絶縁抵抗値は最低でも $8.3 \times 10^9$  Ω、接続抵抗値の変動も最大で4%であった。表3に、各プリプレグを使用した4層プリント基板作製時のプリプレグからの粉落ち、打痕の発生数を示す。また、同4層プリント基板を打抜き加工した端面の表面粗さ(非接触型表面粗さ計により測定)を示す。前記表面粗さは、測定した凹凸の最大高さとの最大深さの和で表した。

10

#### 【0033】

##### 比較例1

厚さ0.06 mmのBTレジン系ガラス織布プリプレグ(三菱瓦斯化学製「GHP L830HS」)を使用するほかは、上記実施例と同様に4層プリント基板を作製した。上記と同様の絶縁信頼性試験において、絶縁抵抗値は $3.6 \times 10^8$  Ωまで低下し、接続抵抗値の変動は11%に達した。また、1層当り0.58ヶ所の粉落ち、打痕が認められた。

20

#### 【0034】

##### 比較例2

実施例1において、不織布をアラミド不織布(坪量72 g/m<sup>2</sup>)に変えるほかは同様にしてプリプレグ(樹脂量51重量%)を作製し、このプリプレグを用いて、上記実施例と同様に4層プリント基板を作製した。同様の絶縁信頼性試験では異常はなかったものの、1層当り0.43ヶ所の粉落ち、打痕が認められた。

#### 【0035】

#### 【表3】

|        | 1層当り粉落ち、<br>打痕発生数(個) | 打抜き加工端面粗さ<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|--------|----------------------|--------------------------------|
| 実施例 27 | 0. 0 2               | 1 7 8                          |
| 実施例 28 | 0. 0 2               | 1 8 2                          |
| 実施例 29 | 0. 1 8               | 2 3 5                          |
| 実施例 30 | 0. 0 2               | 1 8 5                          |
| 実施例 31 | 0. 2 1               | 9 8                            |
| 実施例 32 | 0. 0 3               | 1 4 3                          |
| 実施例 33 | 0. 1 3               | 1 1 3                          |
| 実施例 34 | 0. 1 6               | 1 2 1                          |
| 実施例 35 | 0. 1 4               | 1 0 4                          |
| 実施例 36 | 0. 2 0               | 1 1 9                          |
| 実施例 37 | 0. 1 9               | 1 2 7                          |
| 実施例 38 | 0. 0 1               | 2 2 1                          |
| 実施例 39 | 0. 0 1               | 2 1 7                          |
| 比較例 1  | 0. 5 8               | 3 3 1                          |
| 比較例 2  | 0. 4 3               | 5 1 2                          |
| 比較例 3  | 0. 3 9               | 5 3 6                          |

10

20

## 【 0 0 3 6 】

## 吸湿耐熱性の確認

実施例 1 ~ 1 3 の各プリプレグ 2 枚を使用して、上記と同様にして、両面銅張り積層板を作製した。各両面銅張り積層板から 5 0 m m 角に切り出した試験片の銅箔を半分エッチアウトし、プレッシャクッカー処理を 2 時間行なった後、2 8 8 の溶融半田に浮かべ、デラミ（表面フクレ）の発生時間を測定した。また、同時に銅箔を完全にエッチアウトした試験片で、上記プレッシャクッカー処理後の吸水率を測定した。結果を表 4 に示す。

## 【 0 0 3 7 】

比較例 1 のプリプレグを 2 枚使用して、上記と同様の試験片を作製し同様にデラミの発生時間を測定したところ、1 8 0 秒であった。また、この時の吸水率は 1 . 8 % であった。

30

## 【 0 0 3 8 】

比較例 2 のプリプレグを 2 枚使用して、上記と同様の試験片を作製し同様にデラミの発生時間を測定したところ、1 2 0 秒であった。また、この時の吸水率は 1 . 9 % であった。

## 【 0 0 3 9 】

## 比較例 3

( a ) 多官能エポキシ樹脂 ( 東都化成製「 Y D C N - 7 0 4 」 ) 6 7 質量部、( b ) 二官能エポキシ樹脂 ( ジャパンエポキシレジン製「 E p - 8 2 8 」 ) 1 3 質量部、( c ) ビスフェノール類ノボラック樹脂 ( ジャパンエポキシレジン製「 Y L H - 1 2 9 」 ) 3 0 質量部、( d ) テトラプロモビスフェノール A 3 0 質量部、硬化促進剤として 2 - エチル 4 - メチルイミダゾール 0 . 2 質量部を、メチルエチルケトン 3 0 質量部に溶解してワニス

40

を調製し、このワニスを、実施例 1 と同様の不織布に含浸し、1 5 0 で 7 分乾燥して樹脂量 7 6 質量 % のプリプレグを得た。

このプリプレグを 2 枚使用して、上記と同様の試験片を作製し同様にデラミの発生時間を測定したところ、2 0 秒であった。また、この時の吸水率は 1 . 5 % であった。

## 【 0 0 4 0 】

## 【 表 4 】

|        | デラミ発生時間 (秒) | 吸水率 (%) |
|--------|-------------|---------|
| 実施例 1  | 280         | 0.68    |
| 実施例 2  | 270         | 0.53    |
| 実施例 3  | 250         | 0.93    |
| 実施例 4  | 290         | 0.65    |
| 実施例 5  | 310         | 0.59    |
| 実施例 6  | 280         | 0.67    |
| 実施例 7  | 310         | 0.49    |
| 実施例 8  | 300         | 0.51    |
| 実施例 9  | 310         | 0.48    |
| 実施例 10 | 300         | 0.57    |
| 実施例 11 | 320         | 0.55    |
| 実施例 12 | 270         | 0.75    |
| 実施例 13 | 270         | 0.69    |
| 比較例 1  | 180         | 1.8     |
| 比較例 2  | 120         | 1.9     |
| 比較例 3  | 20          | 1.5     |

10

20

## 【0041】

## 【発明の効果】

本発明によれば、低誘電率・低誘電正接で、各種加工性に優れ、吸水率の低い液晶ポリマ繊維を構成繊維として含む織布又は不織布と、その硬化物が低誘電率・低誘電正接であり、分子内に1個以上のシア酸エステル基を含有するシアネート化合物を含み、且つ、分子内に1個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を組合せることにより、高周波帯域での誘電率、誘電正接が低く、加工性が良く、粉落ちしにくく、吸湿時の半田耐熱性に優れるプリント基板を提供することができる。このような基板を搭載した通信機器やコンピュータ類は、高周波領域での性能向上、信頼性向上、低コスト化の恩恵に与かる。

30

## 【0042】

上記熱硬化性樹脂組成物が、さらに、低誘電率・低誘電正接で、可撓性、低吸水性の追加樹脂成分（ポリフェニレンエーテル、熱硬化性ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ジシクロペンタジエン樹脂、ジシクロペンタジエン構造をもつフェノール化合物、ジシクロペンタジエン構造をもつエポキシ樹脂、環化ポリブタジエン構造をもつフェノール樹脂、環化ポリブタジエン構造をもつエポキシ樹脂、ラダーシリコン構造をもつオリゴマ、ラダーシリコン構造をもつポリマ、シルセスキオキサン構造をもつオリゴマ、シルセスキオキサン構造をもつポリマから選ばれる）及び/又は低誘電率・低誘電正接化の障害とならない充填材（熔融シリカ、焼成シリカ、中空シリカ、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、窒化ホウ素、アルミナから選ばれる）を含むことにより、上記効果は、一層顕著になる。

40

## 【0043】

また、アラミド繊維を構成繊維として含む織布又は不織布と、分子内に1個以上のシア酸エステル基を含有するシアネート化合物と臭素化フェノールを含み、且つ、分子内に1個以上のイミド基を含有するイミド化合物を含まない熱硬化性樹脂組成物を組合せることによっても、上記と同様の作用効果を奏することができる。加えて、難燃性の向上も可能である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA05 AA07 AA08 AA09 AB05 AB06 AB09 AB28 AB29  
AD04 AD05 AD13 AD18 AD26 AD42 AD45 AD47 AE06 AF02  
AF03 AF04 AF06 AG03 AG14 AG16 AG17 AG19 AH02 AH22  
AK05 AK14 AL13