

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、樹脂付銅箔、誘電体層、銅張積層板、キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、樹脂付銅箔、誘電体層、銅張積層板、キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板に関するものである。

背景技術

[0002] 銅張積層板やプリント配線板の製造に用いられる樹脂組成物として、キャパシタ内蔵プリント配線板用樹脂組成物が知られている。かかる樹脂組成物は硬化されることでキャパシタにおける誘電体層として機能するものである。例えば、特許文献1（特許第4148501号公報）には、（樹脂成分100重量部として）エポキシ樹脂を20～80重量部及び芳香族ポリアミド樹脂を20～80重量部を含み、（樹脂組成物100wt%として）誘電体フィラー75～85wt%を含む、キャパシタ内蔵プリント配線板用樹脂組成物が記載されている。また、特許文献2（国際公開第2009/008471号）には、（樹脂成分100重量部として）エポキシ樹脂を25～60重量部、活性エステル樹脂を28～60重量部、ポリビニルアセタール樹脂を1～20重量部を含み、（樹脂組成物100wt%として）誘電体フィラーを65～85wt%含む、キャパシタ内蔵プリント配線板製造用樹脂組成物が記載されている。

[0003] また、特許文献3（特開2007-231125号公報）には、GHz帯域での低誘電率や低誘電正接が要求されるフレキシブルプリント配線板等の製造に適した熱硬化性樹脂組成物として、ポリイミド樹脂成分、エポキシ樹脂成分、エポキシ硬化剤成分、及び充填材成分を含むものが開示されており、充填材としてシリカが好ましいことが記載されている。一方、特許文献4（特開2010-539285号公報）には、エポキシ含有ポリマー等を含

むポリマー成分と、強誘電性セラミック粒子との混合物を含む、コンデンサ等に用いる複合材料が開示されており、強誘電性セラミック粒子としてチタン酸バリウム等を用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特許第4 1 4 8 5 0 1号公報
特許文献2：国際公開第2 0 0 9 / 0 0 8 4 7 1号
特許文献3：特開2 0 0 7 - 2 3 1 1 2 5号公報
特許文献4：特開2 0 1 0 - 5 3 9 2 8 5号公報

発明の概要

- [0005] ところで、プリント配線板は携帯用電子機器等の電子通信機器に広く用いられている。特に、近年の携帯用電子通信機器等の軽薄短小化及び高機能化に伴い、プリント配線板におけるノイズの低減等が課題となっている。ノイズ低減を可能にするにはキャパシタが重要となるが、高性能化を実現するために、このようなキャパシタにはプリント配線板の内層に組み込まれる程の小型化及び薄型化が望まれる。それに伴い、より過酷な環境である高温下でも所望のキャパシタンスを保持できる容量安定性が望まれる。
- [0006] したがって、携帯用電子機器等の電子通信機器の高性能化にあたり、プリント配線板内蔵キャパシタの高温下におけるキャパシタンス低下ないし誘電率低下を抑制することが望まれる。そのためには、キャパシタの誘電体層を構成する樹脂層の更なる改善が求められる。一方で、樹脂層と回路の高い密着性（すなわち回路密着性）も望まれる。
- [0007] 本発明者らは、今般、エポキシ樹脂、ジアミン化合物及びポリイミド樹脂を所定の誘電体フィラーと共に所定の配合比で含む樹脂組成物を、キャパシタの誘電体層として用いることで、優れた誘電特性及び回路密着性を確保しながら、高温下におけるキャパシタンス低下ないし誘電率低下を抑制できるとの知見を得た。
- [0008] したがって、本発明の目的は、キャパシタの誘電体層として用いられた場

合に、優れた誘電特性及び回路密着性を確保しながら、高温下におけるキャパシタンス低下ないし誘電率低下を抑制することが可能な樹脂組成物を提供することにある。

- [0009] 本発明の一態様によれば、樹脂組成物であって、
エポキシ樹脂、ジアミン化合物、及びポリイミド樹脂を含む樹脂成分と、
前記樹脂組成物の固形分 100 重量部に対して 60 重量部以上 85 重量部以下の、Ba、Ti、Sr、Pb、Zr、La、Ta及びBiからなる群から選択される少なくとも2種を含む複合金属酸化物である誘電体フィラーと、
を含む、樹脂組成物が提供される。
- [0010] 本発明の他の一態様によれば、銅箔と、前記銅箔の少なくとも一方の面に設けられた前記樹脂組成物とを含む、樹脂付銅箔が提供される。
- [0011] 本発明の他の一態様によれば、前記樹脂組成物が硬化された層である、誘電体層が提供される。
- [0012] 本発明の他の一態様によれば、第一銅箔と、前記誘電体層と、第二銅箔とを順に備えた、銅張積層板が提供される。
- [0013] 本発明の他の一態様によれば、前記誘電体層を有する、キャパシタ素子が提供される。
- [0014] 本発明の他の一態様によれば、前記誘電体層を有する、キャパシタ内蔵プリント配線板が提供される。
- [0015] 本発明の他の一態様によれば、エポキシ樹脂、ジアミン化合物、及びポリイミド樹脂を含む樹脂成分と、樹脂組成物の固形分 100 重量部に対して 60 重量部以上 85 重量部以下の、Ba、Ti、Sr、Pb、Zr、La、Ta及びBiからなる群から選択される少なくとも2種を含む複合金属酸化物である誘電体フィラーとを含む樹脂組成物を、銅箔に塗工し乾燥させることを含む、樹脂付銅箔の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]例1～25における、樹脂付銅箔、銅張積層板及び評価用回路の作製工

程を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、樹脂成分と、誘電体フィラーとを含む。この樹脂成分は、エポキシ樹脂、ジアミン化合物、及びポリイミド樹脂を含む。一方、誘電体フィラーはB a、T i、S r、P b、Z r、L a、T a及びB iからなる群から選択される少なくとも2種を含む複合金属酸化物である。そして、誘電体フィラーの配合比は、樹脂組成物の固形分100重量部に対して60重量部以上85重量部以下である。このように、エポキシ樹脂、ジアミン化合物、ポリイミド樹脂及び誘電体フィラーを所定の誘電体フィラーと共に所定の配合比で含む樹脂組成物を、キャパシタの誘電体層として用いることで、優れた誘電特性及び回路密着性を確保しながら、高温下におけるキャパシタンス低下ないし誘電率低下を抑制することができる。すなわち、本発明の樹脂組成物を含む誘電体層は本来的に静電容量が高く、高温下においてもその高い静電容量が低下しにくい。そうでありながら、本発明の樹脂組成物を含む誘電体層は回路密着性にも優れており、キャパシタにおける回路剥がれが起こりにくい。

[0018] エポキシ樹脂は、分子内に2個以上のエポキシ基を有し、電気及び電子材料用途に使用可能なものであれば特に限定されない。樹脂組成物におけるエポキシ樹脂の好ましい含有量は、樹脂成分100重量部に対して、15重量部以上80重量部以下であり、より好ましくは40重量部以上65重量部以下、さらに好ましくは45重量部以上60重量部以下である。エポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェニルノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。硬化物の耐

熱性を保持する点から芳香族エポキシ樹脂又は多官能エポキシ樹脂が好ましく、より好ましくはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂又はビフェニルノボラック型エポキシ樹脂である。

[0019] ジアミン化合物は、エポキシ樹脂の硬化剤として機能するものであり、かつ、分子内に2個のアミノ基を有し、電気及び電子材料用途に使用可能なものであれば特に限定されない。本発明の樹脂組成物におけるジアミン化合物の好ましい含有量は、エポキシ樹脂のエポキシ基数を1とした場合に、ジアミン化合物の活性水素基数が0.5以上1.5以下となる量であり、より好ましくはジアミン化合物の活性水素基数が0.8以上1.2以下となる量であり、さらに好ましくはジアミン化合物の活性水素基数が0.9以上1.1以下となる量である。ここで、「エポキシ樹脂のエポキシ基数」とは、樹脂成分中に存在するエポキシ樹脂の固形分質量をエポキシ当量で除した値である。また、「ジアミン化合物の活性水素基数」とは、樹脂成分中に存在するジアミン化合物の固形分質量を活性水素基当量で除した値である。ジアミン化合物の例としては、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン及びそれらの任意の組合せが挙げられ、好ましくは4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(

4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンである。

[0020] また、樹脂の反応を促進させるため、樹脂組成物に硬化促進剤を添加することができる。硬化促進剤の好ましい例として、イミダゾール系及びアミン系硬化促進剤が挙げられる。硬化促進剤の含有量は、樹脂組成物の保存安定性や硬化の効率化の観点から、樹脂組成物中の不揮発成分100重量部に対し、0.01～3重量部が好ましく、より好ましくは0.1～2重量部である。

[0021] イミダゾール系硬化促進剤は、エポキシ樹脂との硬化反応後にイオンとして遊離することなくエポキシ樹脂の一部として分子構造に取り込まれるため、樹脂層の誘電特性や絶縁信頼性を優れたものとすることができる。イミダゾール系硬化促進剤の含有量は、樹脂層の組成等の諸条件を勘案しながら望ましい硬化をもたらす量を適宜決定すればよく、特に限定されない。イミダゾール硬化促進剤の例としては、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジ

ン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1, 2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。イミダゾール系硬化促進剤の好ましい例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが挙げられ、この中でも、樹脂層の半硬化（Bステージ）状態での化学的安定性の点からフェニル基を有するイミダゾール系硬化促進剤である2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールがより好ましい例として挙げられる。この中で特に好ましくは2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾールが挙げられる。

[0022] アミン系硬化促進剤の例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）-ウンデセン、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。

[0023] ポリイミド樹脂は、誘電正接の低減に寄与する。樹脂組成物におけるポリイミド樹脂の好ましい含有量は、樹脂成分100重量部に対して、10重量部以上60重量部以下であり、より好ましくは20重量部以上40重量部以下、さらに好ましくは30重量部以上40重量部以下である。このような含有量であると、良好な耐熱性を確保しながら、優れた誘電特性を発現することができる。ポリイミド樹脂は所望の誘電特性、密着性及び耐熱性が得られるかぎり特に限定されないが、エポキシ樹脂と良好に相溶されたワニス及び塗膜を形成できる点から、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂（以下、有機溶剤可溶性ポリイミドという）が好ましい。ポリイミド樹脂が可溶とされるこ

の有機溶剤は溶解度パラメータ（SP値）が7.0以上17.0以下のものが好ましく、そのような有機溶剤の好ましい例としては、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールアセテート、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。特に、分子末端にエポキシ基と反応可能な官能基を少なくとも一つ有するものを用いるものが硬化後の耐熱性を保持する点で好ましい。具体的には、ポリイミド樹脂は、その末端ないし側鎖の官能基として、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基、及びフェノール性水酸基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有するのが好ましい。このような官能基を有することで、ポリイミド樹脂の耐熱性を保持しつつ、有機溶剤可溶性及びエポキシ樹脂との相溶性が向上する。これらの中でも、末端又は側鎖の官能基としてカルボキシル基を有するポリイミド樹脂を用いるのがより好ましい。

[0024] 好ましい有機溶剤可溶性ポリイミドとしては、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物をイミド化反応させたものが挙げられる。テトラカルボン酸二無水物の例としては、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカ

ルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物等、あるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子の置換基を持つ化合物、及びそれらの任意の組合せ等が挙げられる。これらの中でも、樹脂組成物の耐熱性を向上させる点で、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、又は2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を主とするポリイミド樹脂が好ましい。一方、ジアミン化合物の例としては、上述したとおりのものが挙げられる。

[0025] 特に、ポリイミド樹脂単体として、周波数1 GHzにおいて、誘電率が2.0以上5.0以下、誘電正接が0.0005以上0.010以下の範囲を取り得るポリイミド樹脂が、本発明の樹脂組成物に供するものとして好ましく、より好ましくは誘電率が2.0以上4.0以下、誘電正接が0.001以上0.005以下の範囲を取り得るポリイミド樹脂である。

[0026] 誘電体フィラーは、誘電体層としての樹脂組成物に所望の高い静電容量をもたらす成分であり、Ba、Ti、Sr、Pb、Zr、La、Ta及びBiからなる群から選択される少なくとも2種を含む複合金属酸化物である。複合金属酸化物の好ましい例としては、静電容量が高く、かつ本発明の樹脂組成物に混入が可能なBaTiO₃、SrTiO₃、Pb(Zr, Ti)O₃、PbLaTiO₃、PbLaZrO、SrBi₂Ta₂O₉、及びそれらの任意の組合せの粒子が挙げられ、より好ましくはBaTiO₃である。なお、Pb(Zr, Ti)O₃は、Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃(式中0 ≤ x ≤ 1、典型的には0 < x < 1である)を意味する。樹脂組成物における誘電体フィラーの含

有量は、樹脂組成物の固形分 100 重量部に対して、60 重量部以上 85 重量部以下であり、好ましくは 70 重量部以上 85 重量部以下、より好ましくは 75 重量部以上 85 重量部以下である。また、誘電体フィラーの粒径は特に限定されないが、樹脂組成物と銅箔との密着性を維持する観点から、レーザー回折散乱式粒度分布測定により測定される平均粒径 D_{50} が $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0027] 所望により、樹脂組成物はフィラー分散剤をさらに含んでもよい。フィラー分散剤をさらに含むことで、樹脂ワニスと誘電体フィラーを混練する際、誘電体フィラーの分散性を向上させることができる。フィラー分散剤は、使用可能な公知のものが適宜使用可能であり、特に限定されない。好ましいフィラー分散剤の例としては、イオン系分散剤である、ホスホン酸型、カチオン型、カルボン酸型、アニオン型分散剤の他、ノニオン系分散剤である、エーテル型、エステル型、ソルビタンエステル型、ジエステル型、モノグリセライド型、エチレンオキシド付加型、エチレンジアミンベース型、フェノール型分散剤等が挙げられる。その他、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等のカップリング剤が挙げられる。

[0028] 樹脂付銅箔

本発明の樹脂組成物は樹脂付銅箔の樹脂として用いられるのが好ましい。予め樹脂付銅箔の形態とすることで、樹脂層ないし誘電体層を別途形成することなく、キャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板の製造を効率良く行うことができる。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、銅箔と、銅箔の少なくとも一方の面に設けられた樹脂組成物とを含む、樹脂付銅箔が提供される。典型的には、樹脂組成物は樹脂層の形態であって、樹脂組成物を、銅箔に乾燥後の樹脂層の厚さが所定の値となるようにグラビアコート方式を用いて塗工し乾燥させ、樹脂付銅箔を得る。この塗工の方式については任意であるが、グラビアコート方式の他、ダイコート方式、ナイフコート方

式等を採用することができる。その他、ドクターブレードやバーコータ等を使用して塗工することも可能である。樹脂付銅箔における樹脂組成物は、2枚の樹脂付銅箔を樹脂組成物が互いに向かい合うように積層して誘電体層を形成させる観点から、半硬化されているのが好ましい。

[0029] 樹脂層の厚さは、誘電体層としてキャパシタに組み込まれた場合に所望の静電容量を確保できる限り特に限定されないが、好ましくは0.1 μm 以上1.5 μm 以下であり、より好ましくは0.2 μm 以上1.0 μm 以下、特に好ましくは0.5 μm 以上5 μm 以下、最も好ましくは1 μm 以上3 μm 以下である。これらの範囲内の厚さであると、高い静電容量を実現しやすい、樹脂組成物の塗布により樹脂層の形成がしやすい、銅箔との間で十分な密着性を確保しやすいといった利点がある。

[0030] 銅箔は、電解製箔又は圧延製箔されたままの金属箔（いわゆる生箔）であってもよいし、少なくともいずれか一方の面に表面処理が施された表面処理箔の形態であってもよい。表面処理は、金属箔の表面において何らかの性質（例えば防錆性、耐湿性、耐薬品性、耐酸性、耐熱性、及び基板との密着性）を向上ないし付与するために行われる各種の表面処理でありうる。表面処理は金属箔の少なくとも片面に行われてもよいし、金属箔の両面に行われてもよい。銅箔に対して行われる表面処理の例としては、防錆処理、シラン処理、粗化处理、バリア形成処理等が挙げられる。

[0031] 銅箔の樹脂層側の表面における、JIS B0601-2001に準拠して測定される十点平均粗さ Rz_{jis} が2.0 μm 以下であるのが好ましく、より好ましくは1.5 μm 以下、さらに好ましくは1.0 μm 以下、特に好ましくは0.5 μm 以下である。このような範囲内であると、樹脂層の厚さをより薄くすることができる。銅箔の樹脂層側の表面における十点平均粗さ Rz_{jis} の下限值は特に限定されないが、樹脂層との密着性向上の観点から Rz_{jis} は0.005 μm 以上が好ましく、より好ましくは0.01 μm 以上、さらに好ましくは0.05 μm 以上である。

[0032] 銅箔の厚さは特に限定されないが、0.1 μm 以上100 μm 以下である

のが好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $35\mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲内の厚さであると、プリント配線板の配線形成の一般的なパターン形成方法である、MSAP（モディファイド・セミアディティブ）法、SAP（セミアディティブ）法、サブトラクティブ法等の工法が採用可能である。もっとも、銅箔の厚さが例えば $10\mu\text{m}$ 以下となる場合などは、本発明の樹脂付銅箔は、ハンドリング性向上のために剥離層及びキャリアを備えたキャリア付銅箔の銅箔表面に樹脂層を形成したものであってもよい。

[0033] 誘電体層

本発明の樹脂組成物は硬化されて誘電体層とされるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、本発明の樹脂組成物が硬化された層である、誘電体層が提供される。樹脂組成物の硬化は公知の手法に基づき行えばよいが、熱間真空プレスにより行うのが好ましい。誘電体層の厚さは、所望の静電容量を確保できる限り特に限定されないが、好ましくは $0.2\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下である。これらの範囲内の厚さであると、高い静電容量を実現しやすい、樹脂組成物の塗布により樹脂層の形成がしやすい、銅箔との間で十分な密着性を確保しやすいといった利点がある。

[0034] 銅張積層板

本発明の樹脂組成物ないしそれを含む誘電体層は銅張積層板に適用されるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、第一銅箔と、上述した誘電体層と、第二銅箔とを順に備えた、銅張積層板が提供される。銅張積層板の形態とすることで、本発明の樹脂組成物を誘電体層として含むキャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板を望ましく作製することができる。銅張積層板の作製方法は特に限定されないが、例えば、2枚の上述した樹脂付銅箔を樹脂層が互いに向かい合うように積層して高温で真空プレス

することにより銅張積層板を製造することができる。

[0035] キャパシタ素子及びキャパシタ内蔵プリント配線板

本発明の樹脂組成物ないしそれを含む誘電体層はキャパシタ素子に組み込まれるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、上述した誘電体層を有する、キャパシタ素子が提供される。キャパシタ素子の構成は特に限定されず、公知の構成が採用可能である。特に好ましい形態は、キャパシタないしその誘電体層がプリント配線板の内層部分として組み込まれた、キャパシタ内蔵プリント配線板である。すなわち、本発明の特に好ましい態様によれば、上述した誘電体層を有する、キャパシタ内蔵プリント配線板が提供される。特に、本発明の樹脂付銅箔を用いることで、キャパシタ素子やキャパシタ内蔵プリント配線板を公知の手法に基づき効率良く製造することができる。

実施例

[0036] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0037] 例 1 ～ 2 5

(1) 樹脂ワニスの調製

まず、樹脂ワニス用原料成分として、以下に示される樹脂成分、イミダゾール系硬化促進剤、誘電体フィラー及び分散剤を用意した。

- エポキシ樹脂：ビフェニル型エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製、NC-3000H（ビフェニルアラルキル型、エポキシ当量288g/Eq）
- ジアミン化合物：和歌山精化工業株式会社製、BAPP（2，2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパン、活性水素基当量102g/Eq）
- 活性エステル樹脂：DIC株式会社製、HPC-8000-65T（活性エステル当量223g/Eq）
- フェノール樹脂：明和化成株式会社製、MEH-7500（水酸基当量95g/Eq）
- 芳香族ポリアミド樹脂：日本化薬株式会社製、BPAM-155（フェ

ノール性水酸基含有ポリブタジエン変性芳香族ポリアミド樹脂)

- ポリイミド樹脂：荒川化学工業株式会社製、P I A D - 3 0 1（末端官能基：カルボキシ基、溶媒：シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン及びエチレングルコールジメチルエーテルの混合液、誘電率（1 G H z）：2 . 7 0、誘電正接（1 G H z）：0 . 0 0 3）
- ブチラール樹脂：積水化学工業株式会社製、K S - 5 Z
- イミダゾール硬化促進剤：四国化成工業株式会社製、2 P 4 M H Z、（樹脂成分1 0 0 w t %に対して）添加量1 . 0 w t %
- 誘電体フィラー：B a T i O ₃、日本化学工業株式会社製、A K B T - S
レーザー回折散乱式粒度分布測定により測定される平均粒径D ₅₀ = 0 . 3 μ m
- 分散剤：チタネート系カップリング剤、味の素ファインテクノ株式会社製、K R - 4 4

[0038] 表1～3に示される配合比（重量比）で上記樹脂ワニス用原料成分を秤量した。その後、シクロペンタノン溶剤を秤量し、樹脂ワニス用原料成分及びシクロペンタノンをフラスコに投入し、6 0℃で攪拌した。樹脂ワニスが見え透明であることを確認した後、樹脂ワニスを回収した。

[0039] （2）フィラーとの混練

シクロペンタノン溶剤、誘電体フィラー及び分散剤をそれぞれ秤量した。秤量した溶剤、誘電体フィラー及び分散剤を分散機でスラリー化した。このスラリー化が確認できた後、樹脂ワニスを秤量し、分散機で誘電体フィラー含有スラリーとともに混練して、樹脂組成物を得た。

[0040] （3）樹脂塗工

図1に示されるように、得られた樹脂組成物4を、銅箔2（三井金属鉱業株式会社製、厚さ1 8 μ m、表面粗さR z j i s = 0 . 5 μ m）に乾燥後の樹脂層の厚さが1 . 5 μ mとなるようにバーコーターを用いて塗工し、その後1 6 0℃に加熱したオーブンにて3分間乾燥させ、樹脂を半硬化状態とした。こうして樹脂付銅箔6を得た。

[0041] (4) プレス

図1に示されるように、2枚の樹脂付銅箔6を樹脂組成物4が互いに向かい合うように積層し、圧力40kgf/cm²、200℃で90分間の真空プレスを行い、樹脂組成物4を硬化状態とした。こうして硬化された樹脂組成物4を誘電体層として含み、誘電体層の厚さが3.0μmの銅張積層板8を得た。

[0042] (5) 回路形成及び評価

得られた銅張積層板8の片面にエッチングを施して各種評価用の回路10を形成し、以下の各種評価を行った。

[0043] <評価1：剥離強度>

銅張積層板8の片面にエッチングを施して10mm幅の直線状の回路10を作製した後、オートグラフにて引き剥がし速度50mm/分で回路10を引き剥がし、その剥離強度を測定した。この測定はIPC-TM-650 2.4.8に準拠して行った。測定された剥離強度を以下の基準に従い評価した。結果は表1～3に示されるとおりであった。

- 評価A：0.6kgf/cm以上（良）
- 評価B：0.4kgf/cm以上でかつ0.6kgf/cm未満（可）
- 評価C：0.4kgf/cm未満（不可）

[0044] <評価2：静電容量の測定>

銅張積層板8の片面にエッチングを施して直径0.5インチ（12.6mm）の円形の回路10を作製した後、LCRメーター（日置電機株式会社製、LCRハイテスタ3532-50）にて周波数1kHzにおける静電容量を測定した。この測定はIPC-TM-650 2.5.2に準拠して行った。結果は表1～3に示されるとおりであった。

- 評価A：40nF/in²以上（良）
- 評価B：20nF/in²以上でかつ40nF/in²未満（可）
- 評価C：20nF/in²未満（不可）

[0045] <評価3：熱処理後の静電容量の低下率>

評価2が終了したサンプルを230℃のオーブンに110分間投入した後、静電容量を再度測定し、熱処理前後での静電容量の低下率を算出した。さらに、同様の熱処理を繰り返し、熱処理3回での静電容量の低下率を算出し、静電容量低下率を以下の基準に従い評価した。結果は表1～3に示されるとおりであった。

- 評価A：2%未満（良）
- 評価B：2%以上でかつ5%未満（可）
- 評価C：5%以上（不可）

[0046] <評価4：誘電正接の測定>

銅張積層板8の片面にエッチングを施して直径0.5インチ（12.6 mm）の円形の回路10を作製した後、LCRメーター（日置電機株式会社製、LCRハイテスタ3532-50）にて周波数1 kHzにおける誘電正接を測定した。この測定はIPC-TM-650 2.5.2に準拠して行った。結果は表1～3に示されるとおりであった。

- 評価A：0.010未満（良）
- 評価B：0.010以上でかつ0.020未満（可）
- 評価C：0.020以上（不可）

[0047] <総合評価>

評価1～4の評価結果を以下の基準に当てはめることにより、総合評価を決定した。結果は表1～3に示されるとおりであった。

- 評価A：全ての評価においてA判定となるもの（良）
- 評価B：C判定となるものはないが、一方で、B判定となるものが少なくとも1つあるもの（可）
- 評価C：C判定が少なくとも1つあるもの（不可）

[0048]

[0050] [表3]

表 3: 誘電体フィラー含有量 80.0wt%で BAPP の活性水素基数を変化させた例

樹脂組成物	樹脂成分配合比 (樹脂成分総量 100重量部に対する 重量部)	エポキシ樹脂	NC-3000H BAPP HPC-8000-65T MEH-7500 BPAM-155 PIAD-301 KS-5Z	例 19	例 20	例 21	例 22 (例 12)	例 23	例 24	例 25
				42.0	45.5	49.0	52.5	56.0	59.5	62.5
評価 結果	樹脂組成物の固形分 100 重量部に対する重量部) NC-3000H のエポキシ基数を 1 とした場合の 反応基数	シアン化合物	BAPP	28.0	24.5	21.0	17.5	14.0	10.5	7.5
		活性エステル樹脂	HPC-8000-65T	-	-	-	-	-	-	-
		フェノール樹脂	MEH-7500	-	-	-	-	-	-	-
		芳香族ポリアミド樹脂	BPAM-155	-	-	-	-	-	-	-
		ポリイミド樹脂	PIAD-301	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
		ブチラル樹脂	KS-5Z	-	-	-	-	-	-	-
		誘電体フィラー含有量		80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
		(樹脂組成物の固形分 100 重量部に対する重量部)								
		BAPP の活性水素基数		1.88	1.52	1.21	0.94	0.71	0.50	0.34
		HPC-8000-65T の活性水素基数		-	-	-	-	-	-	-
評価 結果	評価 1	MEH-7500 の水酸基数		-	-	-	-	-	-	-
		剥離強度(18μm 銅箔)(kgf/cm)		0.5	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
		判定		B	A	A	A	A	A	A
		評価 2		41	40	40	41	40	40	39
		静電容量@1KHz (nF/in ²)		A	A	A	A	A	A	B
		判定		1.6	1.3	0.8	0.6	0.6	0.7	0.8
		静電容量@1KHz								
		熱処理 1 回での低下率(%)								
		静電容量@1KHz								
		熱処理 3 回での低下率(%)								
評価 結果	評価 3	判定		B	A	A	A	A	A	A
		誘電正接@1KHz		0.0050	0.0050	0.005	0.005	0.0050	0.0050	0.005
		判定		A	A	A	A	A	A	A
		評価 4		B	A	A	A	A	A	B
		判定								
		誘電正接@1KHz								
		判定								
		総合評価								

*は比較例を示す。