

明 細 書

発明の名称：

金属張積層板用樹脂組成物、プリプレグ、及び金属張積層板

技術分野

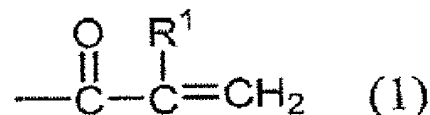
[0001] 本発明は、金属張積層板用樹脂組成物、プリプレグ、金属張積層板に関する。本願は、2019年8月6日に出願された日本国特許出願第2019-144172号及び2020年2月27日に出願された日本国特許出願第2020-031657号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、電気機器は信号の大容量化が進展しているため、半導体基板などに用いられる材料は、高速通信に必要とされる低誘電率や低誘電正接といった誘電特性が求められている。

[0003] 特許文献1では、(A)下記式(1)で表される基を末端に有する変性ポリフェニレンエーテル化合物と、(B)分子量10000以下で官能基当量500以上のエチレン性不飽和2重結合を有する架橋剤と(C)重量平均分子量1万以上の水添スチレン系熱可塑性エラストマーと、(D)硬化促進剤と、(E)無機充填材と、(F)難燃剤とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物が提案されている。当該組成物は、誘電特性を維持したまま、加工性やハンドリング性に優れ、かつ成型後の反りをも抑制でき、さらに誘電特性に対する熱的劣化の発生を十分に抑制できると記載されている。

[化1]



(式(1)中、R¹は、水素原子又はアルキル基を示す。)

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-44090号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来から知られている金属張積層板用樹脂組成物から製造された金属張積層板は、耐熱性や耐水性が十分ではない場合があった。本発明の課題は、耐熱性や耐水性などに優れる金属張積層板を製造することができる新規の金属張積層板用樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、(A) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるブタジエンブロックと、スチレンブロックと、を含むブロック共重合体を含有する金属張積層板用樹脂組成物や、(A) ブタジエンブロック中の 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) を含有する金属張積層板用樹脂組成物を見出した。また、(A) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるブタジエンブロックと、スチレンブロックと、を含むブロック共重合体と、(B) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるポリブタジエンを含有する金属張積層板用樹脂組成物や、(A) ブタジエンブロック中の 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) と、(B) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるポリブタジエンを含有する金属張積層板用樹脂組成物を見出した。

すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

(1) (A) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるブタジエンブロックと、スチレンブロックと、を含むブロック

共重合体を含有する金属張積層板用樹脂組成物。

(2) (A) ブタジエンブロック中の1, 2結合構造と1, 4結合構造のモル比が80:20~100:0であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)を含有する金属張積層板用樹脂組成物。

(3) (A) 1, 2結合構造と1, 4結合構造のモル比が80:20~100:0であるブタジエンブロックと、スチレンブロックと、を含むブロック共重合体と、

(B) 1, 2結合構造と1, 4結合構造のモル比が80:20~100:0であるポリブタジエンを含有する金属張積層板用樹脂組成物。

(4) (A) ブタジエンブロック中の1, 2結合構造と1, 4結合構造のモル比が80:20~100:0であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)と、

(B) 1, 2結合構造と1, 4結合構造のモル比が80:20~100:0であるポリブタジエンを含有する金属張積層板用樹脂組成物。

(5) 成分(A)中のスチレンブロックとブタジエンブロックの重量比が、10:90~80:20である(1)~(4)いずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物。

(6) 成分(A)の重量平均分子量(M_w)が、2,000~100,000である(1)~(5)のいずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物。

(7) 成分(A)の分子量分布(M_w/M_n)が、1.00~3.00である(1)~(6)のいずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物。

(8) 成分(B)の重量平均分子量(M_n)が500~5,000である(3)~(7)のいずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物。

(9) 成分(A)と成分(B)の含有比が重量比で、成分(A):成分(B)=5:95~95:5である(3)~(8)のいずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物。

(10) さらに、架橋剤を含有する(1)~(9)のいずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物。

(11) さらに、難燃剤を含有する(1)～(10)のいずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物。

(12) (1)～(11)のいずれかに記載の金属張積層板用樹脂組成物が基材に含浸されたプリプレグ。

(13) (12)に記載のプリプレグと金属箔とを加熱加圧成形することにより積層して製造される金属張積層板。

発明の効果

[0007] 本発明の金属張積層板用樹脂組成物を用いると耐熱性や耐水性に優れる金属張積層板を製造することができる。

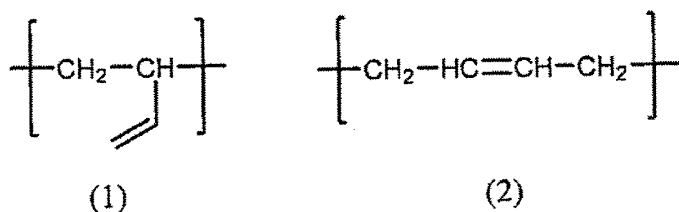
発明を実施するための形態

[0008] (ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体)

本発明で使用される成分(A)は、ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体である。スチレンブロックは、スチレンを重合したブロックであり、ブタジエンブロックはブタジエンを重合したブロックである。ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体としては、スチレンーブタジエンブロック共重合体(SB)や、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体(SBS)や、ブタジエンースチレンーブタジエンブロック共重合体(BSB)などを挙げることができる。これらのうち、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体(SBS)が好ましい。

ブタジエンブロックは、式(1)で表される1,2結合構造と、式(2)で表される1,4結合構造からなる。

[化2]



- [0009] 本発明で使用するブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体中のブタジエンブロックに含まれる、式（１）で表される１，２結合構造と、式（２）で表される１，４結合構造のモル比は、８０：２０～１００：０であるのが好ましい。
- [0010] ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体中のスチレンブロックとブタジエンブロックの重量比は、特に限定されないが、１０：９０～８０：２０、１０：９０～７０：３０、１０：９０～６０：４０、２０：８０～８０：２０、３０：７０～８０：２０、４０：６０～８０：２０などを挙げることができる。これらのうち、１０：９０～８０：２０、１０：９０～７０：３０、１０：９０～６０：４０であるのが好ましい。
- [0011] ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、特に限定されないが、２，０００～１００，０００、２，０００～８０，０００、２，０００～６０，０００、２，０００～５０，０００、２，０００～４０，０００、４，７４２超～１００，０００、４，７４２超～８０，０００、４，７４２超～６０，０００、４，７４２超～５０，０００、４，７４２超～４０，０００などを挙げることができる。ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は特に限定されないが、１．００～３．００、１．００～２．００などを挙げることができる。前記重量平均分子量（ M_w ）や分子量分布（ M_w/M_n ）は、ポリスチレンを標準物質として、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定したものである。その測定条件は、移動相THF（テトラヒドロフラン）、移動相流量１ｍＬ／分、カラム温度４０℃、試料注入量４０μＬ、試料濃度２重量％である。
- [0012] 本発明で用いるブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体の製造方法は特に限定されないが、例えば、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体は、特開平６－１９２５０２号公報、特表２０００－５１４１２２号公報、特開２００７－３０２９０１号公報などに記載された方法およびそれに準ずる方法により製造することができる。

[0013] (ポリブタジエン)

本発明で使用する成分(B)は、1, 3-ブタジエンを重合した高分子化合物であれば、特に限定されない。すなわち、本発明で用いるポリブタジエンは、前記式(1)で表される繰り返し単位のみ、又は、前記式(1)で表される繰り返し単位と前記式(2)で表される繰り返し単位からなる。ポリブタジエン中に含まれる式(1)で表される繰り返し単位と式(2)で表される繰り返し単位の割合は特に限定されないが、ポリブタジエンの全繰り返し単位中、式(1)で表される繰り返し単位のマール比は、80:20~100:0であるのが好ましい。

[0014] 本発明で用いるポリブタジエンのマール量は特に限定されないが、重量平均マール量(Mw)が、500~10,000、500~8,000、500~6,000、500~5,000の範囲を選択することができる。なお、重量平均マール量(Mw)および数平均マール量(Mn)は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定したデータを標準ポリスチレンのマール量に基づいて換算した値である。

[0015] ポリブタジエンは、主鎖および末端が変性されたポリブタジエンであってもよいし、主鎖および末端が変性されていないポリブタジエンであってもよい。それらのうち、高い絶縁性を有する硬化物を得るという観点からは、主鎖および末端が変性されていないポリブタジエンを用いるのが好ましい。

[0016] ポリブタジエンとしては、市販品を用いることができる。市販品のポリブタジエンとしては、NISSO-PB(登録商標) B-1000(日本曹達(株)製)、NISSO-PB B-2000(日本曹達(株)製)、NISSO-PB B-3000(日本曹達(株)製)などを挙げるることができる。これらのポリブタジエンは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0017] (金属張積層板用樹脂組成物)

本発明の金属張積層板用樹脂組成物は、ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体(成分(A))を含有する金属張積層板用

樹脂組成物である。また、本発明の金属張積層板用樹脂組成物は、ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体（成分（A））と、ポリブタジエン（成分（B））を含有する金属張積層板用樹脂組成物である。

[0018] 本発明の金属張積層板用樹脂組成物中の成分（A）と成分（B）の含有比は特に限定されないが、重量比で、成分（A）：成分（B）＝5：95～95：5、10：90～90：10、20：80～80：20、30：70～70：30等を挙げることができる。

[0019] （その他の添加剤）

本発明の金属張積層板用樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で適宜その他の添加剤を加えることができる。その他の添加剤としては、例えば、開始剤、架橋剤、難燃剤、無機充填材などを挙げることができる。

[0020] 開始剤としては、特に限定されない。具体的には、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2，5－ジメチルヘキサン－2，5－ジハイドロパーオキサイド、2，5－ジメチル－2，5－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）ヘキシン－3、ジ－*t*－ブチルパーオキサイド、*t*－ブチルクミルパーオキサイド、 α ， α' －ビス（*t*－ブチルパーオキシ－*m*－イソプロピル）ベンゼン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、ジ－*t*－ブチルパーオキシイソフタレート、*t*－ブチルパーオキシベンゾエート、2，2－ビス（*t*－ブチルパーオキシ）ブタン、2，2－ビス（*t*－ブチルパーオキシ）オクタン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ジ（トリメチルシリル）パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイドなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

開始剤の添加量は特に限定されないが、成分（A）と成分（B）を合わせた量に対して0.1～10重量%となる量を挙げることができる。

[0021] 架橋剤としては、特に限定されない。具体的には、ジベニルベンゼン、ト

リアリルイソシアヌレートなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

架橋剤を添加する場合、その添加量は特に限定されないが、成分（A）と成分（B）を合わせた量に対して1～50重量%となる量を挙げることができる。

[0022] 難燃剤としては、特に限定されない。具体的には、臭素系難燃剤等のハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤などを挙げることができる。

ハロゲン系難燃剤としては、ペンタブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモシクロデカンなどの臭素系難燃剤や、塩素化パラフィンなどの塩素系難燃剤などを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

リン系難燃剤としては、縮合リン酸エステル、環状リン酸エステル等のリン酸エステル、環状ホスファゼン化合物などのホスファゼン化合物、ジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩などのホスフィン酸塩系難燃剤、リン酸メラミン、及びポリリン酸メラミンなどのメラミン系難燃剤などを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

難燃剤を添加する場合、その添加量は特に限定されないが、成分（A）と成分（B）を合わせた量に対して1～20重量%となる量を挙げることができる。

[0023] 無機充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、マイカ、ホウ酸アルミニウム、硫酸バリウム、及び炭酸カルシウムなどを挙げることができる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

無機充填材を添加する場合、その添加量は特に限定されないが、成分（A）と成分（B）を合わせた量に対して、10～150重量%となる量を挙げることができる。

[0024] 本発明の金属張積層板用樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されない。例えば、ブタジエンブロックとスチレンブロックとを含むブロック共重合体（A）に、ポリブタジエン（B）と、その他の成分を添加した後、混練機で混練する方法を挙げることができる。

[0025] （プリプレグ）

本発明の金属張積層板用樹脂組成物は、プリプレグを製造する際には、プリプレグを形成するための基材（繊維質基材）に含浸する目的でワニス状に調製して用いられることが多い。このような樹脂ワニスは、例えば、以下のようにして調製される。

[0026] まず、有機溶媒に溶解できる各成分を、有機溶媒に投入して溶解させる。この際、必要に応じて、加熱してもよい。その後、必要に応じて、有機溶媒に溶解しない成分、例えば、無機充填材等を添加して、ボールミル、ビーズミル、プラネタリーミキサー、ロールミルなどを用いて、所定の分散状態になるまで分散させることにより、樹脂ワニスが調製される。

[0027] 得られた樹脂ワニスをを用いてプリプレグを製造する方法としては、例えば、得られた樹脂ワニスを繊維質基材に含浸させた後、乾燥する方法が挙げられる。

[0028] プリプレグを製造する際に用いられる繊維質基材としては、具体的には、例えば、ガラスクロス、アラミドクロス、ポリエステルクロス、ガラス不織布、アラミド不織布、ポリエステル不織布、パルプ紙、及びリントー紙等が挙げられる

[0029] 樹脂ワニスが含まれた繊維質基材を、所望の加熱条件、例えば、80～170℃で1～10分間加熱して溶媒を除去することにより半硬化状態（Bステージ）のプリプレグを得ることができる。

[0030] （金属張積層板）

得られたプリプレグを一枚または複数枚重ね、さらにその上下の両面又は片面に銅箔等の金属箔を重ね、これを加熱加圧成形して積層一体化することによって、両面金属箔張り又は片面金属箔張りの積層体を作製することがで

きる。

加熱加圧条件は、製造する積層板の厚みやプリプレグの樹脂組成物の種類等により適宜設定することができる。例えば、温度を170～210℃、圧力を1.5～4.0MPa、時間を60～150分間とすることができる。

実施例

[0031] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は、実施例の範囲に限定されない。

[0032] 成分(A)：スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体(SBS)の製造

製造例1

500mLフラスコにテトラヒドロフラン(以下、THFと略す)151.95g、ヘキサン19.65gを加えた。-40℃まで冷却後、n-ブチルリチウム2.28g(15.1重量%濃度ヘキサン溶液)を加え、10分間攪拌後、スチレン11.99gを滴下し、30分間反応を継続した。ガスクロマトグラフィー(以下GCと略す)を測定し、モノマー消失を確認した。次いで、1,3-ブタジエン21.44g、THF23.43g、ヘキサン7.80gの混合液を滴下し、反応を継続した。GCを測定し、モノマー消失を確認した後、スチレン12.05gを滴下し、30分後メタノール0.51gを加えて反応を停止した。

得られた共重合体をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(移動相THF、ポリスチレンスタンダード)により分析したところ、重量平均分子量(Mw)は24,300、分子量分布(Mw/Mn)は1.28であることを確認した。また、組成比はPS/PB/PS=25/50/25重量%の共重合体であった。なお、PSは、スチレンブロックの意味であり、PBはブタジエンブロックの意味である。以下同様。

反応液を二回水洗後、溶媒を留去した。メタノールに再沈殿、ろ別し真空乾燥することで白色粉末を得た。¹H-NMRにて算出したブタジエンブロック中の1,2結合構造は、93モル%であった。

[0033] 製造例 2

500 mL フラスコに THF 14.9, 3.7 g、ヘキサン 17.53 g を加えた。−40℃まで冷却後、*n*-ブチルリチウム 5.21 g (15.1 重量%濃度ヘキサン溶液) を加え、10 分間攪拌後、スチレン 10.47 g を滴下し、30 分間反応を継続した。ガスクロマトグラフィー(以下 GC と略す)を測定し、モノマー消失を確認した。次いで、1, 3-ブタジエン 4.9, 2.8 g、THF 4.9, 2.8 g の混合液を滴下し、反応を継続した。GC を測定し、モノマー消失を確認した後、スチレン 10.66 g を滴下し、30 分後メタノール 1.12 g を加えて反応を停止した。

得られた共重合体をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(移動相 THF、ポリスチレンスタンダード)により分析したところ、重量平均分子量(M_w)は 14,200、分子量分布(M_w/M_n)は 1.18 であることを確認した。また、組成比は PS/PB/PS = 15/70/15 重量%の共重合体であった。

反応液を二回水洗後、溶媒を留去した。メタノールに再沈殿、ろ別し真空乾燥することで無色透明な粘性液体を得た。¹H-NMR にて算出したブタジエンブロック中の 1, 2 結合構造は、94 モル%であった。

[0034] 製造例 3

500 mL フラスコにシクロヘキサン 15.5, 9.0 g、THF 20.10 g を加えた。30℃に加温し、*n*-ブチルリチウム 1.95 g (15.1 重量%濃度ヘキサン溶液) を加え、10 分間攪拌後、スチレン 7.64 g を滴下し、30 分間反応を継続した。ガスクロマトグラフィー(以下 GC と略す)を測定し、モノマー消失を確認した。次いで、1, 3-ブタジエン 3.5, 0.7 g、シクロヘキサン 3.5, 0.7 g の混合液を滴下し、反応を継続した。GC を測定し、モノマー消失を確認した後、スチレン 7.78 g を滴下し、30 分後メタノール 0.40 g を加えて反応を停止した。

得られた共重合体をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(移動相 THF、ポリスチレンスタンダード)により分析したところ、重量平均分子量

(M_w) は 17,400、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.07 であることを確認した。また、組成比は $PS/PB/PS = 15/70/15$ 重量%の共重合体であった。

反応液を二回水洗後、溶媒を留去した。メタノールに再沈殿、ろ別し真空乾燥することで無色透明な粘性液体を得た。 ^1H-NMR にて算出したブタジエンブロック中の 1,2 結合構造は、89 モル%であった。

[0035] 製造例 4

5000 mL フラスコに THF 1212 g、ヘキサン 132 g を加えた。 $-40^\circ C$ まで冷却後、 n -ブチルリチウム 98.58 g (15.1 重量%濃度ヘキサン溶液) を加え、10 分間攪拌後、スチレン 60.50 g を滴下し、15 分間反応を継続した。ガスクロマトグラフィー(以下 GC と略す)を測定し、モノマー消失を確認した。次いで、ブタジエン 481.88 g、THF 432.12 g、ヘキサン 48.08 g の混合液を滴下し、反応を継続した。GC を測定し、モノマー消失を確認した後、スチレン 61.13 g を滴下し、30 分後メタノール 16.02 g を加えて反応を停止した。

得られた共重合体をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(移動相 THF、ポリスチレンスタンダード)により分析したところ、重量平均分子量 (M_w) は 4742、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.12 であることを確認した。また、組成比は $PS/PB/PS = 10/80/10$ 重量%の共重合体であった。

反応液を二回水洗後、溶媒を留去し白色の粘性液体を得た。 ^1H-NMR にて算出したブタジエンユニットの 1,2 結合構造は、91%であった。

[0036] 実施例 1

ポリブタジエン(日本曹達製、B-3000)と、製造例 1 で得られたスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体と、ジクミルパーオキシド(アルドリッチ社製)を表 1 に示す配合量で配合しメチルエチルケトン(以下、MEK、富士フィルム和光純薬(株)社製)で溶解させ、ワニスを得た。

[0037] 実施例 2

製造例 1 で得られたスチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体の代わりに、製造例 4 で得られたスチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にワニスを得た。

[0038] 比較例 1

製造例 1 で得られたスチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体の代わりに、K r a t o n D 1 1 9 2 (K r a t o n 社製、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にワニスを得た。

[0039] (はんだ耐熱性試験用サンプルの作製方法)

3 c m 四方に切り出したガラスクロス 4 枚にワニスを十分に含浸し、1 5 0 ° C のオーブンにて 1 0 分間加熱してプリプレグを作製した。得られたプリプレグの両面に厚さ 1 8 μ m の銅箔の粗面を張り付けた。その後、ポリテトラフルオロエチレン板に挟んでプレス機を用いて、2 3 0 ° C、3 - 4 M P a の条件で 2 時間加熱加圧することにより評価基板 (銅張積層板) を得た。

[0040] (はんだ耐熱性試験)

はんだ耐熱性試験は、J I S C 6 4 8 1 に従って測定した、2 6 0 ° C のはんだ中に銅張積層板を 2 分間浸漬し、銅箔の剥がれを観察することによりはんだ耐熱性を評価した。剥がれがなかったものを「○」、剥がれが生じたものを「×」とした。結果を表 1 に示す。

[0041] (ガラス転移温度 T g および電気特性測定用サンプルの作製方法)

1 0 c m 四方の正方形に切り出したガラスクロス 1 0 枚にワニスを十分に含浸し、1 5 0 ° C のオーブンにて 1 0 分間加熱してプリプレグを作製した。得られたプリプレグを 1 0 枚積層し、ポリテトラフルオロエチレン板に挟んでプレス機を用いて、2 3 0 ° C、3 - 4 M P a の条件で 2 時間加熱加圧することにより評価基板 (積層板) を得た。

[0042] (ガラス転移温度 T g の測定)

T A インスツルメント社製の動的粘弾性装置「R S A - G 2」を用いて、

積層板の T_g を測定した。このとき、30mmのDual cantileverを治具に用いた曲げモジュールで周波数を1Hzとして動的粘弾性測定(DMA)を行い、昇温速度5℃/分で-50℃から270℃まで昇温した際の $\tan \delta$ が極大を示す温度を T_g とした。結果を表1に示す。

[0043] (耐熱性評価)

TAインストルメント社製の動的粘弾性装置「RSA-G2」にて30mmのDual cantileverを治具に用いた曲げモジュールで周波数を1Hzとして動的粘弾性測定(DMA)を行い、昇温速度5℃/分で-50℃から270℃までの測定を2サイクル行った際の1サイクル目と2サイクル目の T_g の差 ΔT_g を評価した。 $\tan \delta$ が極大を示す温度を T_g とした。結果を表1に示す。

[0044] (誘電特性)

10GHzにおけるそれぞれの評価基板の比誘電率(D_k)および誘電正接(D_f)を、空洞共振器摂動法で測定した。具体的には、ネットワーク・アナライザ(Anritsu社製のMS46122B)を用い、10GHzにおける評価基板の比誘電率及び誘電正接を測定した。結果を表1に示す。

[表1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
組成 (重量部)	B-3000	50	50	50
	製造例 1 で合成した ポリマー	50		
	製造例 4 で合成した ポリマー		50	
	K r a t o n D 1 1 9 2			50
	D C P	2	2	2
評価	はんだ耐熱性	○	○	○
	T g (1 サイクル目) (°C)	74.3	28.9	14.1
	T g (2 サイクル目) (°C)	81.2	40.8	10.1
	ΔT g	6.9	11.9	-4.1
	比誘電率 (D k)	2.95	3.64	3.39
	誘電正接 (D f)	0.0051	0.0050	0.0051

[0045] この試験結果から、本発明の組成物を使用して製造した積層板の T g が、比較例と比べて高い、耐熱性に優れるものであることが示された。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるブタジエンブロックと、スチレンブロックと、を含むブロック共重合体を含有する金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項2] (A) ブタジエンブロック中の 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) を含有する金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項3] (A) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるブタジエンブロックと、スチレンブロックと、を含むブロック共重合体と、
(B) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるポリブタジエンを含有する金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項4] (A) ブタジエンブロック中の 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS) と、
(B) 1, 2 結合構造と 1, 4 結合構造のモル比が 80 : 20 ~ 100 : 0 であるポリブタジエンを含有する金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項5] 成分 (A) 中のスチレンブロックとブタジエンブロックの重量比が、10 : 90 ~ 80 : 20 である請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項に記載の金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項6] 成分 (A) の重量平均分子量 (M_w) が、2,000 ~ 100,000 である請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項に記載の金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項7] 成分 (A) の分子量分布 (M_w/M_n) が、1.00 ~ 3.00 である請求項 1 ~ 6 いずれか 1 項に記載の金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項8] 成分 (B) の重量平均分子量 (M_n) が 500 ~ 5,000 である請求項 3 ~ 7 いずれか 1 項に記載の金属張積層板用樹脂組成物。

- [請求項9] 成分（A）と成分（B）の含有比が重量比で、成分（A）：成分（B）＝5：95～95：5である請求項3～8いずれか1項に記載の金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項10] さらに、架橋剤を含有する請求項1～9のいずれか1項に記載の金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項11] さらに、難燃剤を含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の金属張積層板用樹脂組成物。
- [請求項12] 請求項1～11いずれか1項に記載の金属張積層板用樹脂組成物が基材に含浸されたプリプレグ。
- [請求項13] 請求項12に記載のプリプレグと金属箔とを加熱加圧成形することにより積層して製造される金属張積層板。