

新規スチリル系熱硬化性低誘電特性樹脂の開発と  
高周波用実装材料への応用

2005年9月

横浜国立大学附属図書館



11656145

天 塚 信

51



寄贈者：天羽悟

11656145  
新規スチリル系熱硬化性低誘電特性  
樹脂の開発と高周波用実装材料への

377.51  
AM

新規スチリル系熱硬化性低誘電特性樹脂の開発と  
高周波用実装材料への応用

横浜国立大学附属図書館



11656145

天羽 悟

## 目 次

第一章 研究の背景と目的	1
1. 1 高周波信号の利用状況	1
1. 1. 1 情報通信機器における高周波信号の利用状況	1
1. 1. 2 情報処理機器における高周波信号の利用状況	4
1. 2 高周波信号への対応状況	6
1. 2. 1 高密度化への取り組み	6
1. 2. 2 誘電損失低減への取り組み	9
1. 2. 3 導体損失低減への取り組み	9
1. 3 高周波対応実装材料への要求特性	12
1. 4 参考文献	21
第二章 高周波用絶縁材料の設計と合成	23
2. 1 高周波用絶縁材料の開発方針	23
2. 2 熱硬化性低誘電特性樹脂の分子設計	25
2. 3 <i>N</i> -(4-ビニルフェニル)マレイミド-スチレン, <i>N</i> -フェニルマレイミド コポリマーの合成とキャラクタリゼーション	29
2. 4 ビス(ビニルフェニル)アルカン類の合成とキャラクタリゼーション	39
2. 5 耐熱性感光性樹脂の分子設計	43
2. 6 ポリ <i>N</i> -(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (poly(THPMI)) の合成とキャラクタリゼーション	48
2. 7 結論	53
2. 8 参考文献	54
第三章 高周波用絶縁材料の特性とベースレジンの選定	56
3. 1 耐熱性感光性樹脂「ポリ <i>N</i> -(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル) マレイミド (poly(THPMI))」の特性	56
3. 2 <i>N</i> -(4-ビニルフェニル)マレイミドとスチレンまたは <i>N</i> -フェニルマ レイミドとのコポリマーの特性	62
3. 3 ビス(ビニルフェニル)アルカン類の硬化物の特性	65
3. 4 ベースレジンの選定と課題の抽出	68
3. 5 結論	73
3. 6 参考文献	74
第四章 1, 2-ビス(ビニルフェニル)エタン硬化物の改質	75
4. 1 機械特性の改善	75
4. 2 低誘電正接難燃剤	82

4. 3	銅箔との接着性	89
4. 4	結論と今後の展望	91
4. 5	参考文献	93
第五章	総括	95
	謝辞	99
	著者の学術業績	100

## 第一章 研究の背景と目的

本論文は、高周波信号の伝送に対応したプリント基板に適用される絶縁材料を研究対象とし、その化学構造と物性との相関をもとに見出した多官能スチリル化合物を架橋成分とする新規熱硬化性低誘電率低誘電正接樹脂の設計、開発について述べたものである。

高度情報化社会の到来にともない、各種モバイル通信機器、パーソナルコンピューター等の民生機器分野においても画像、映像等に代表される大容量デジタル情報の作製やその高速伝送が実現されつつある<sup>1)</sup>。情報処理・通信機器分野においては、大容量の情報を高速処理、高速伝送するためにMPU(Micro Processing Unit)の動作周波数の高周波数化とともに伝送信号の高周波化が急速に進行している<sup>2,3)</sup>。特に大量の情報を管理する高速サーバー、ルーター、ストレージ等のITプラットフォーム装置においてはGbpsレベルの高速伝送に対応するためにGHz帯の信号の利用が進められており、高周波信号の伝送時に発生する伝送損失の増大が問題となっている。そのためこの分野では伝送損失の低減を目的として低誘電率、低誘電正接の高周波用絶縁材料を用いた多層プリント基板に対する強いニーズが存在する<sup>4)</sup>。

### 1. 1 高周波信号の利用状況

#### 1. 1. 1 情報通信機器における高周波信号の利用状況

通信分野における高周波信号の利用状況について説明する。現在、広く利用されている携帯電話、PHS等の無線通信システムの伝送速度の推移を図1-1に示した。1980年代後半に上市された携帯電話システムは800MHz帯のアナログ信号を用いたFDMA(Frequency Division Multiple Access)方式にて運用され、伝送速度は数kbps程度であった。FDMA方式は周波数帯を細かく分割し、各分割した1周波数帯にて1通信を行う通信方式である。1990年代に入り、携帯電話の利用者が急増すると800MHz帯/FDMA方式での通信回線の確保が困難となり、これに対応するため、より広い周

波数帯域の確保が可能な 1.5~1.9GHz 帯への信号の高周波化がはかられ、更にデジタル化による TDMA(Time Division Multiple Access)方式が PDC, PHS 等で採用された。これにより伝送速度は数十 kbps に高速化された。TDMA とは一つの周波数帯を時間分割して複数の利用者が同時に利用する通信方式である。次いで画像、映像等の大容量通信への対応が進められ、cdmaOne, W-CDMA では複数の信号を同一周波数帯で同時に通信する CDMA (Code Division Multiple Access) 方式による信号帯域の有効利用がはかられるとともに利用周波数帯を 2GHz 帯に高周波化することが検討されている<sup>5-8)</sup>。これにより伝送速度は数 Mbps~数十 Mbps となる。更に高速なデータ通信システムとしては、2.4GHz 以上の高い周波数帯を用いた WLAN (Wireless Local Area Network), FWA (Fixed Wireless Access) があり、一部は既に実用化されている。

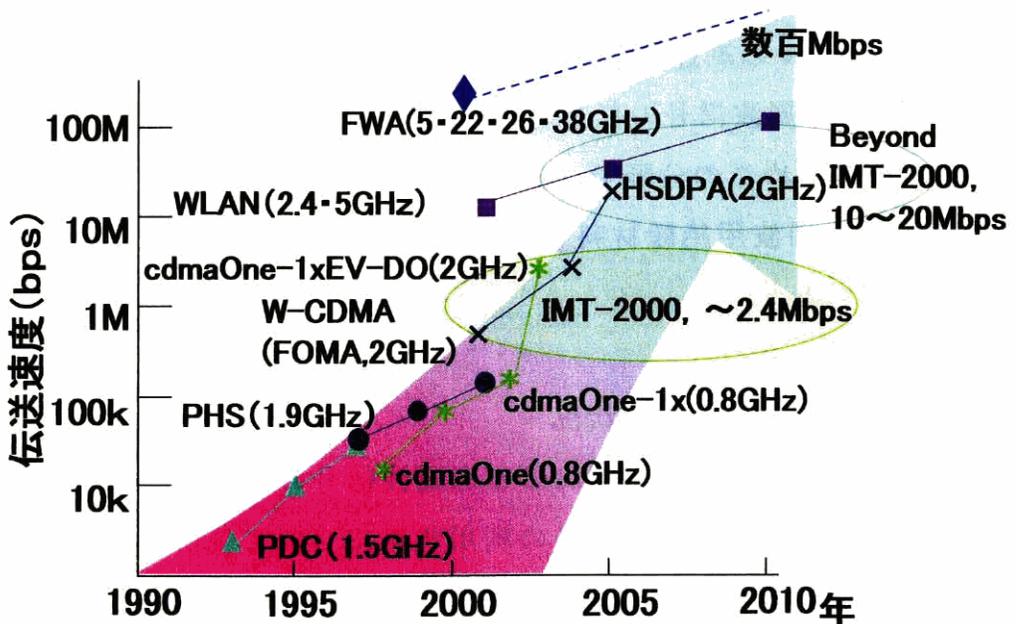


図1-1 無線通信機器の伝送速度の推移

- FWA: Fixed Wireless Access
- HSDPA: High Speed Downlink Packet Access
- WLAN: Wireless Local Area Network
- cdmaOne: CDMA方式採用の第2.5世代携帯電話規格の一つ
- IMT-2000: International Mobile Telecommunication 2000
- W-CDMA: Wideband Code Division Multiple Access
- PHS: Personal Handyphone System
- PDC: Personal Digital Cellular

図 1-2 には、前述のモバイル通信機器を含む各種高周波通信システムの利用周波数帯の推移を示した。1990 年以降、マイクロ波帯を利用するモバイル通信機器、無線 LAN、ETC システムやミリ波帯を利用する衛星通信、衛星放送、衝突防止レーダー等の高周波通信システムの実用化が急速に進められ、現在では民生分野においても高周波信号の利用は広く浸透している。無線通信分野においては、主に伝送速度の向上と広い信号帯域の確保という観点から信号周波数の高周波化が進行している。

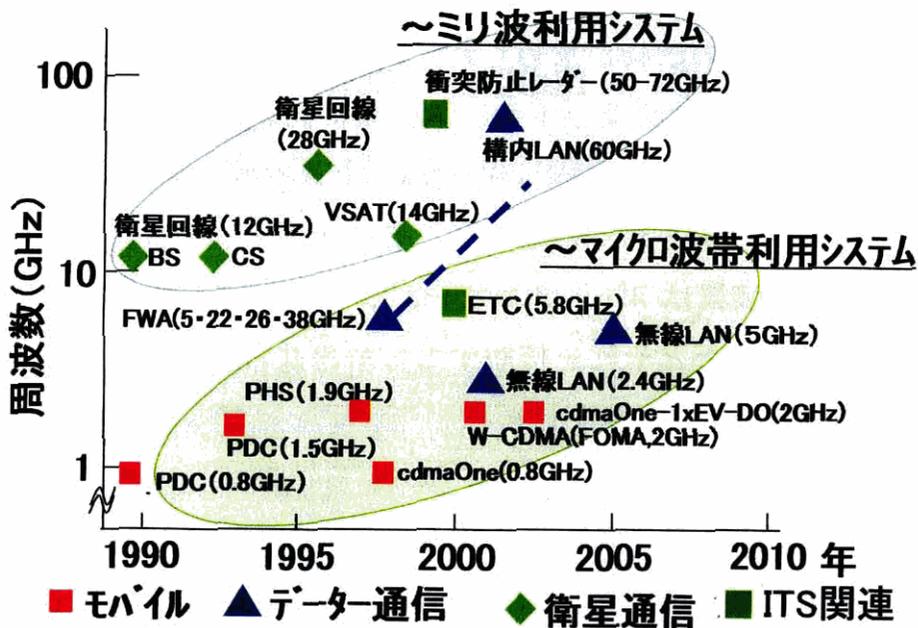


図1-2 高周波通信システムの利用周波数帯の推移

VSAT: Very Small Aperture Terminal, FWA: Fixed Wireless Access  
 ETC: Electronic Toll Collection system, HSDPA: High Speed Downlink Packet Access, WLAN: Wireless Local Area Network  
 cdmaOne: CDMA方式採用の第2.5世代携帯電話規格の一つ  
 IMT-2000: International Mobile Telecommunication 2000  
 W-CDMA: Wideband Code Division Multiple Access  
 PHS: Personal Handyphone System, PDC: Personal Digital Cellular

## 1. 1. 2 情報処理機器における高周波信号の利用状況

図 1-3 に代表的な MPU の動作周波数の推移を示した。情報処理速度の向上を目的として MPU の動作周波数は年々高くなっており、2002 年には 2GHz を超える MPU が上市され、数年後には 20GHz の動作周波数を有する MPU の開発が見込まれている<sup>2)</sup>。これに対して一般的なプリント基板内の信号周波数は 500MHz 未満であり、MPU 動作周波数に比べて高周波化が進んでいない<sup>9)</sup>。これは MPU に比べて長い配線を有するプリント基板においては高周波信号の減衰が著しいためであると考えられる。MPU の高周波化、高速化にともない、その性能を最大限に生かすために MPU 間を接続するパッケージ基板やそれを実装するプリント基板に対しても材料、回路設計の観点から高周波特性の改善が求められている。特に高速サーバー、ルーター、ストレージ等の IT プラットホーム装置においては信号伝送に必要な周波数帯域が飛躍的に拡大しており、既に GHz 帯の信号を用いた Gbps レベルの高速伝送が実現されている<sup>4,10)</sup>。高速サーバーの構造概念図を図 1-4 に示した。本装置は MPU、メモリー、シグナルバス等で構成された複数のデータ処理基板とそれを接続する接続用基板（バックプレーン）からなる。中でもバックプレーンは複数のデータ処理基板を接続するため高密度、高多層プリント基板となっており、その配線長は数十センチにも達する。通常、このような多層プリント基板では、信号の減衰、波形の変形が著しいため高周波信号の伝送は困難となるが、これを回避するために信号の電圧振幅を十分に大きくするとともに信号波形の変形を補正する補償回路を組み込む等の工夫が講じられている<sup>10)</sup>。しかし、これらの対策では構成回路の複雑化にともなうプリント基板価格の高騰、消費電力、発熱量の増大等の新たな問題が生じている。

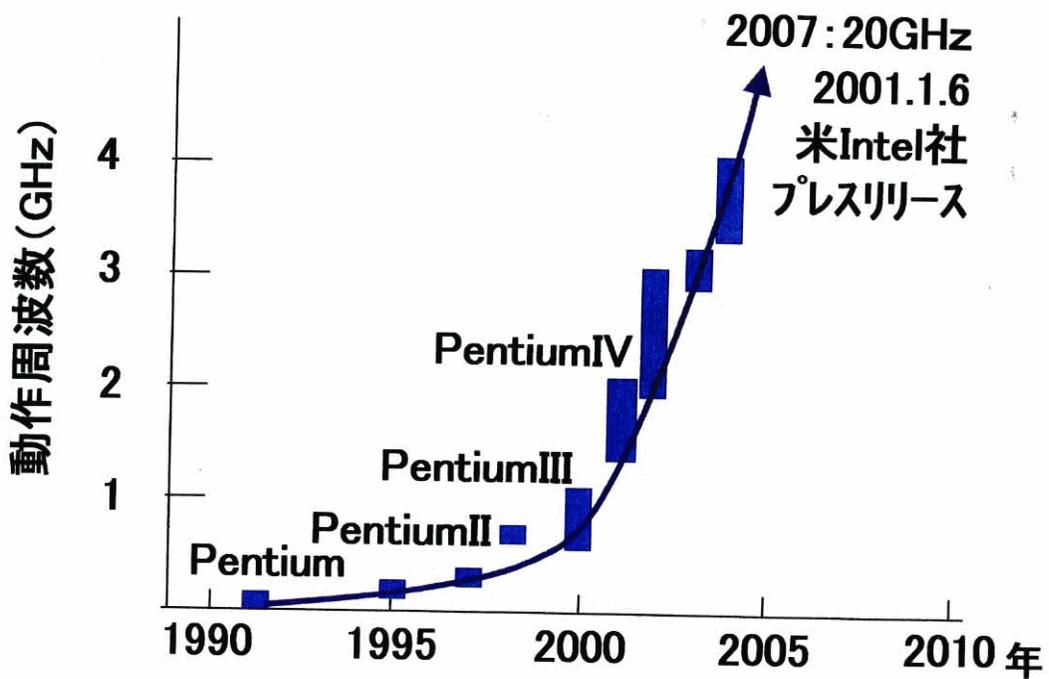


図1-3 代表的MPUの動作周波数の推移

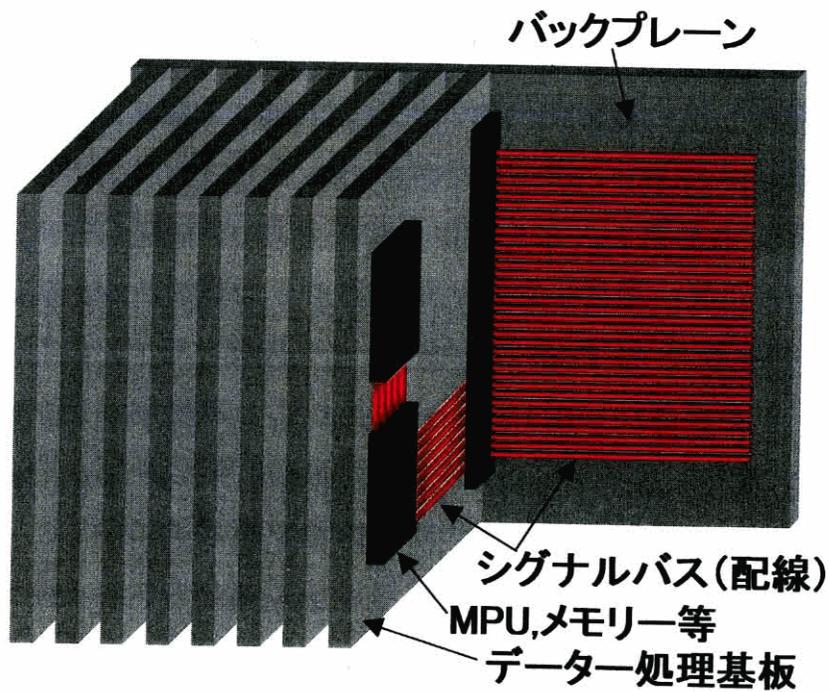


図1-4 高速サーバー, ルーターの構造概念図

## 1. 2 高周波信号への対応状況

高周波信号の利用は大容量，高速伝送に有利な反面，下記式 (1.1) ～ (1.3) のように伝送損失の増大を招き，信号の減衰にともなう信頼性の低下，消費電力，発熱量の増大が問題となっている<sup>11,12)</sup>．伝送損失は主として絶縁材料の誘電特性に基づく誘電損失，配線抵抗に起因する導体損失，配線の屈曲部，末端等で発生する放射損失からなっており，各損失ともに信号の高周波化にともない増大する関係にある．以下に実装材料，実装技術の観点からの高周波化に対する取り組みについて述べる．

$$\text{誘電損失} \propto \varepsilon'^{1/2} \times \tan \delta \times f \quad \text{— (1.1)}$$

$$\text{導体損失} \propto \varepsilon'^{1/2} \times \rho^{1/2} \times f^{1/2} \quad \text{— (1.2)}$$

$$\text{伝送損失} \approx \text{誘電損失} + \text{導体損失} + \text{放射損失} \quad \text{— (1.3)}$$

( $\varepsilon'$  : 比誘電率,  $\tan \delta$  : 誘電損失,  $\rho$  : 導体抵抗,  $f$  : 信号周波数)

### 1. 2. 1 高密度化への取り組み

上記の各損失は電気信号が配線上を通過する際に発生する．従って配線長の短縮，即ち配線の高密度化により伝送損失は低減される．配線の高密度化は電子機器の小型化，薄型化のニーズと合いまってプリント基板，半導体パッケージの形態を大きく変化させてきた．多層プリント基板においては 1950 年台以降，層間接続に使用されてきた貫通スルーホールめっき技術による多層プリント基板（スルーホール基板と略す）の製造法に変わり，高密度配線が容易なビルドアップ技術による高密度多層プリント基板（ビルドアップ基板と略す）が開発され，1990 年台半ばから急速に普及した<sup>13,14)</sup>．図 1-5 に両配線基板の断面構造を模式的に示した．スルーホール基板では，接続を必要とする配線層以外の部分もスルーホールに占有されるため，各配線層においてスルーホール部を避けて配線設計する必要があった．また，穴あけにドリル加工が使用されていることからスルーホールの直径は最小でも約 100～300  $\mu\text{m}$  と大きく，配線の高密度化の妨げとなっていた．対してビルドアップ基板では，層間接続にフォトリソプロセスを

用いたフォトビアホールやレーザープロセスを用いたレーザービアホールを使用することから接続の必要な配線層間のみを接続できること、100  $\mu\text{m}$ 以下の小径ビアホールの形成が可能であることから配線設計の自由度が増し、配線の高密度化、即ち配線長の短縮に有利であった。更にビルドアップ基板では単に高密度化による配線長の短縮効果のほかに貫通スルーホールで生じる接続に使用されていない配線部分（スタブ）での信号エネルギーの放射およびインピーダンスの不整合を抑制できる点で好ましいことが指摘されている<sup>15)</sup>。

半導体パッケージの変遷を図1-6に示した。半導体パッケージにおいても、プリント基板と同様に小型化、薄型化にともない配線長の短縮が図られてきた<sup>16,17)</sup>。特にインピーダンスが高く、そのコントロールも困難なワイヤボンディングを用いないFCBGA (Flip Chip Ball Grid Array)方式の半導体パッケージは高周波特性に優れ、セラミックス基板を用いたFCBGAパッケージでは2.5GHzで動作する製品が実用化されている<sup>17)</sup>。更に近年ではMPU間の接続に用いるプリント基板上の信号配線を極力除くことを目的として複数のMPUを単一パッケージで封止したMCP (Multi Chip Package)、SIP (System In Package) 或いはSOP (System On Package)の開発、シリコンチップ上にシステム全体を載せたSOC (System On Chip)の開発が急速に進められている。

以上、伝送線路の短縮がプリント基板、半導体パッケージの各実装レベルで進められてきたことを述べた。配線長の短縮には配線の微細加工が必要であり、絶縁材料に対する主な要求特性としては、主として加熱プロセス（成型、硬化、はんだによる部品実装）における層間配線（スルーホール、ビアホール）の破断、面内配線の位置ずれを防止するための低熱膨張性が求められる。また、高密度配線に有利なビルドアップ基板においてはビアホールを容易に形成することができる感光化が望まれる。

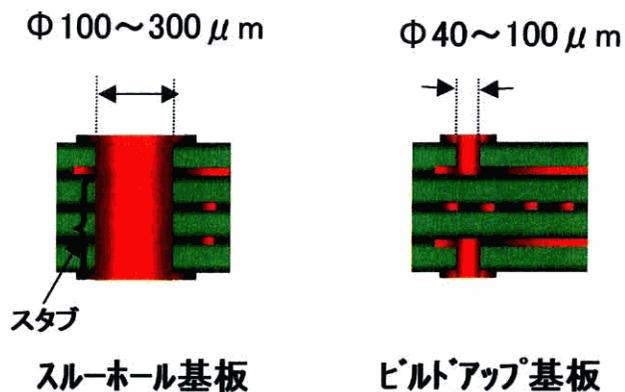


図1-5 スルーホール基板とビルドアップ基板の比較

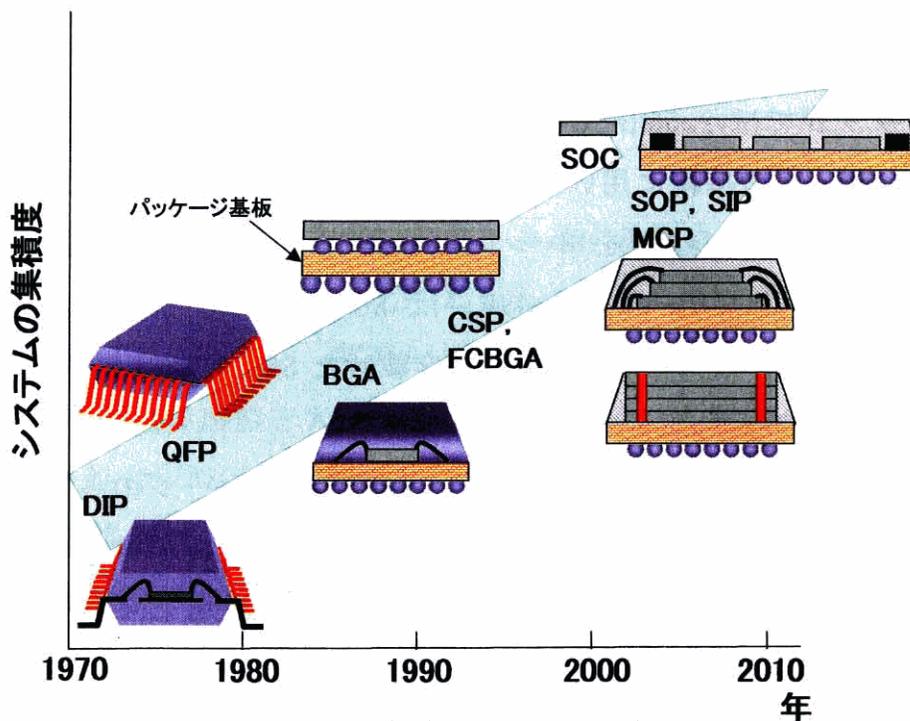


図1-6 半導体パッケージの変遷

DIP: Dual Inline Package, QFP: Quad Flat Package, BGA: Ball Grid Array, FCBGA: Flip Chip Ball Grid Array, MCP: Multi Chip Package, SOP: System On Package, SIP: System In Package, SOC: System On Chip

### 1. 2. 2 誘電損失低減への取り組み

式 (1.1) に示した誘電損失は、信号周波数 ( $f$ )、絶縁材料の比誘電率 ( $\epsilon'$ ) の平方根、誘電正接 ( $\tan \delta$ ) と比例関係にある。従って信号周波数の増大にともなう誘電損失の増大を抑制する手法としては  $\epsilon'$ 、 $\tan \delta$  の小さな絶縁材料の適用が挙げられる。表 1-1 に各種通信システムに用いられる信号周波数と絶縁材料の関係を示した。MHz 領域の信号を使用しているテレビ、無線等の絶縁材料にはエポキシ樹脂、フェノール樹脂が主に用いられているのに対して GHz 領域の信号を使用する携帯電話、道路交通情報通信システム、衛星通信、各種レーダー等の高周波回路では、 $\tan \delta$  の値が極めて低いフッ素樹脂、セラミックスが用いられてきた。しかし、フッ素樹脂、セラミックスは多層化の際に極めて高い加工技術が要求されることから、汎用性の乏しい高価な材料であった。これに変わる廉価な高周波用絶縁材料の開発が求められており、近年では加工性の優れた液晶ポリマー (LCP) や熱硬化ポリフェニレンエーテル (熱硬化 PPE)、ビスマレイミドトリアジン樹脂 (BT レジン)、ベンゾシクロブテン樹脂 (BCB) 等、有機系の低誘電率、低誘電正接な絶縁材料が種々開発され、各種高周波機器への適用が進められている。表 1-2 に各樹脂を用いた積層板、フィルム of 誘電特性を示した<sup>18-21)</sup>。現状の有機系高周波用絶縁材料を用いた積層板、フィルムは、フッ素樹脂 (PTFE, ポリテトラフルオロエチレン) を用いた積層板に比べて  $\epsilon'$ 、 $\tan \delta$  が若干高いことが分かる。現行の有機系高周波用絶縁材料には、優れた加工性を保ちつつ一層の低誘電率、低誘電正接化が望まれている。

### 1. 2. 3 導体損失低減への取り組み

式 (1.2) に示した導体損失は絶縁材料の比誘電率、導体抵抗、信号周波数の平方根と比例関係にあることから、高周波化による導体損失の増大を抑制するためには比誘電率の小さな絶縁材料の適用、導体抵抗の小さな配線材料の適用が有効である。一般的な配線材料の比抵抗を表 1-3 に示した<sup>22)</sup>。半導体素子においては、これまで一般的に使用されていたアルミ

表1-1 通信機器の利用周波数帯と絶縁材料の関係

周波数 波長	30MHz 10m	300MHz 1m	3GHz 10cm	30MHz 1cm	300GHz 1mm
システム	テレビ 無線	モバイル通信 - GSM (0.9,1.8,1.9GHz) - PDC(0.8,1.5GHz) - PHS(1.9GHz) - IMT2000(1.9,2.2GHz)	ITS関連機器 - ETC(5.8GHz) - Anti-collision radar(50~77GHz)	データ通信 - WLAN(5.2,19,60GHz) - FWA(28,42GHz) - Bluetooth/HomeRF(2.4GHz) - MMAC(5~60GHz)	衛星通信 (~30GHz)
絶縁材料	フェノール樹脂, エポキシ樹脂	フッ素樹脂, セラミックス	LCP, 熱硬化性 PPE,BT, BCB		

GSM:Global System for Mobile communication, PDC: Personal Digital Cellular, PHS:Personal Handyphone System, IMT2000:International Mobile Telecommunication 2000, ITS:Intelligent Transport Systems, ETC: Electronic Toll Collection system, WLAN:Wireless Local Area Network, FWA:Fixed Wireless Access, LCP:Liquid Crystal Polymer, PPE:Poly(Phenylene Ether), BT:Bismaleimide-Triazine resin, BCB: Benzocyclobutene

表1-2. 有機系低損失基板の誘電特性

名称	PTFE基板 <sup>a)</sup>	PPE基板 <sup>a)</sup>	BT基板 <sup>b)</sup>	BCB基板 <sup>c)</sup>	LCP基板 <sup>c)</sup>
比誘電率	2.7	3.4	2.9	2.8	3.0
誘電正接	0.002	0.007	0.004	0.003	0.003
(測定周波数)	(10GHz)	(10GHz)	(7GHz)	(10GHz)	(10GHz)

a)基材がガラスクロス, b)基材が有機布, c)基材レス

表1-3 配線材料の比抵抗

材料	比抵抗 ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>a)</sup>
銀 (Ag)	1.62(18°C)
銅 (Cu)	1.72(20°C)
金 (Au)	2.20(18°C)
アルミニウム (Al)	2.65(20°C)

a)断面積1mm<sup>2</sup>, 長さ1cm当たりの導体抵抗

配線に変わり、導体抵抗の小さな銅配線の適用が進められている<sup>23)</sup>。一方、プリント基板では従来から配線材料として銅が使用されていた。従って導体抵抗の低減の観点からは銀配線の適用により導体損失の低減が可能であると考えられるものの、マイグレーションの発生、材料価格の高騰等の問題があり銀配線を用いたプリント基板は実用化に至っていない。式(1.2)の導体損失は下記式(1.4)のように表皮効果と表面粗さに基づく損失に分離できる<sup>12, 24)</sup>。本式の1項目は表皮効果に基づく損失であり、2項目は表面粗さに起因する損失である。銅配線での表皮深さを式(1.5)とし、表面粗さに起因する導体損失の増加率( $\alpha_c / \alpha_h$ )を式(1.6)により求めた結果を図1-7に示した。信号の高周波化にともない、何れの表面粗さにおいても損失は増加する傾向にあるが、同一周波数で比較した場合、その増加率は表面粗さが大きな導体配線ほど大きいことがわかる。現在、プリント基板においては導体損失の低減を目的として配線の表面粗さの低減が検討されている。絶縁材料に対する要求特性としては表面粗さの小さな配線材料、一般的には銅箔に対する接着性の向上が求められている。

導体損失( $\alpha_c$ ) = 表皮効果に基づく損失( $\alpha_h$ ) + 表面粗さに基づく損失( $\alpha_s$ )

$$= \varepsilon'^{1/2} \times \rho^{1/2} \times f^{1/2} \times [1 + 2/\Pi \times \tan^{-1}\{1.4 \times (\Delta/\delta)^2\}] \quad (1.4)$$

( $\varepsilon'$ : 比誘電率,  $\rho$ : 導体抵抗, 導体表面粗さ:  $\Delta$ , 表皮深さ:  $\delta$ ,  $f$ : 信号周波数)

$$\delta = 2.09 / f^{1/2} \quad (1.5)$$

( $\delta$ : 表皮深さ, 単位  $\mu\text{m}$ ,  $f$ : 信号周波数, 単位 GHz)

$$\alpha_c / \alpha_h = 1 + 2/\Pi \times \tan^{-1}\{1.4 \times (\Delta/\delta)^2\} \quad (1.6)$$

( $\delta$ : 表皮深さ, 単位  $\mu\text{m}$ ,  $\Delta$ : 表面粗さ, 単位  $\mu\text{m}$ )

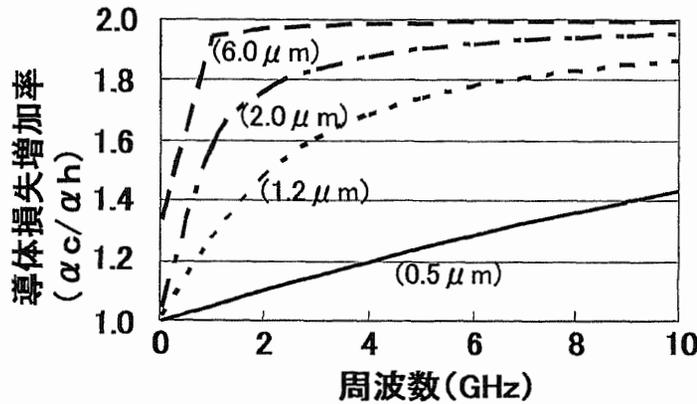


図1-7 周波数と導体損失増加率の関係  
( )内の数値は表面粗さ

### 1. 3 高周波対応実装材料への要求特性

高周波信号に対応した絶縁材料、配線材料等の実装材料に対する主な要求特性を図 1-8 に示した。高周波信号の伝送損失の低減が第一の要求特性であるが、一般的な実装材料と同様に耐熱性、信頼性、安全性、加工性などの特性も重要な要求特性として挙げられる。また、配線長の短縮の観点からは絶縁材料にビルドアップ基板に対応した感光性が付与されていることが望ましい。

伝送損失の低減に関して説明する。伝送損失に占める誘電損失と導体損失の割合は MHz 領域では導体損失が主要であるが信号周波数の増大とともに誘電損失が著しく増大し、GHz 領域においては誘電損失が伝送損失の主要となることが指摘されている<sup>12), 25)</sup>。従って、GHz 領域における伝送損失の低減には誘電損失の低減が必須である。誘電損失の低減は先に述べたように絶縁材料の  $\epsilon'$ 、 $\tan \delta$  を小さくすることによってなされ、特に誘電損失と直接比例関係にある  $\tan \delta$  の低減が誘電損失の低減に有効であると思われる。以下、 $\epsilon'$ 、 $\tan \delta$  の低減手法について述べる。図 1-9 に物質の分極機構を模式的に示した。物質は正電荷を有する原子核と負電荷を有する電子から構成されており、電界内に存在する物質においては電子と原子核が互いに対極側にずれ、電子分極を生じる。同様にイオン性化合物

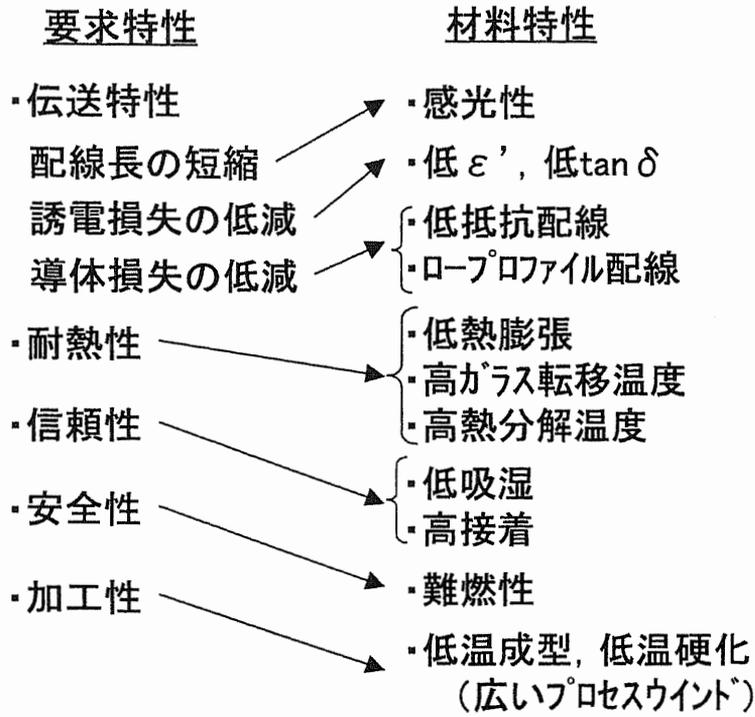


図1-8 高周波対応実装材料への要求特性

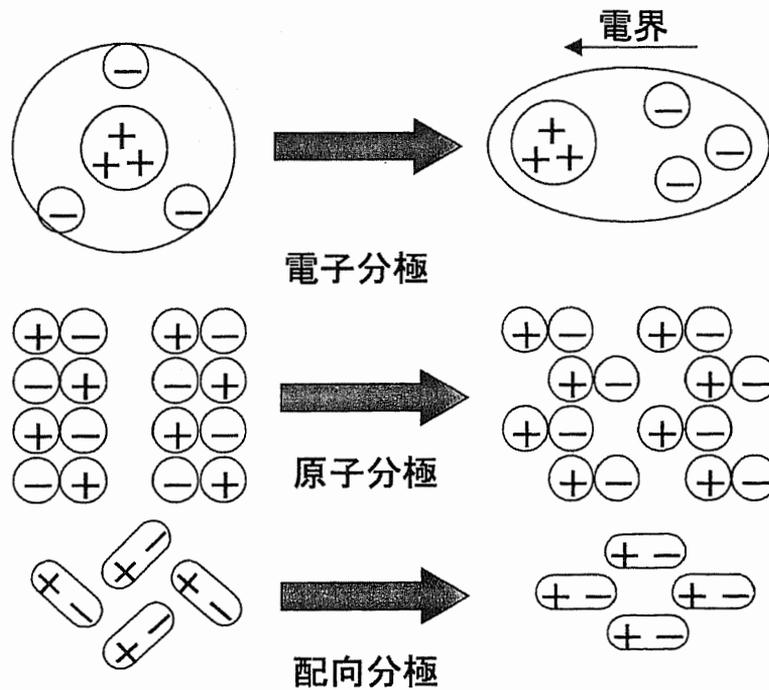


図1-9 分極機構

の場合は、上記電子分極のほかにイオン化している原子が移動して原子分極を生じ、永久双極子を有する化合物では双極子が電界方向に配向して配向分極が生じる。外部電界により電気変位が生じるとき物質内において上記の各分極が生じるが、分極に要する時間（緩和時間， $\tau$ ）は分極の種類によって電子分極<原子分極<配向分極の関係にある。交流電界中では緩和時間が周波数の逆数（周期， $T=1/f$ ）に近づくと電気変位に遅れ角 $\delta$ が生じる。このとき複素誘電率（ $\epsilon^*$ ），比誘電率（ $\epsilon'$ ），比誘電損率（ $\epsilon''$ ），誘電正接（ $\tan \delta$ ）は次の関係にある。

$$\begin{aligned}\epsilon^* &= \epsilon \exp(-j \delta) = \epsilon' - j \epsilon'' \\ (\epsilon' &= \epsilon \cos \delta, \quad \epsilon'' = \epsilon \sin \delta) \\ \tan \delta &= \epsilon'' / \epsilon'\end{aligned}$$

図 1-10 に  $\epsilon'$ ， $\tan \delta$  と信号周波数の関係を示した。電子分極，原子分極の誘電緩和は THz 以上の領域に存在し，GHz 領域には配向分極にもとづく誘電緩和が存在する。したがって GHz 帯の信号の誘電損失を低減するためには配向分極の影響を低減することが重要となる。そのため従来，高周波機器の絶縁材料には配向分極を生じにくいポリテトラフルオロエチレンのような全フッ素系樹脂やセラミックスが用いられてきた。図 1-11 に各種ポリマーの誘電特性を，図 1-12 に有機系低  $\epsilon'$ ，低  $\tan \delta$  絶縁材料へのアプローチを示した<sup>26)</sup>。第一のアプローチは配向分極自体を小さくする分極制御の手法である。分子内に永久双極子に基づく分極構造を有するエポキシ樹脂，シアネート樹脂，アクリレート樹脂は比較的高い  $\epsilon'$ ， $\tan \delta$  を有し，対して非極性ポリマーであるポリオレフィン，ポリスチレンは低い  $\epsilon'$ ， $\tan \delta$  を有する。もう一つのアプローチは永久双極子の運動を抑制し，誘電緩和の周波数帯を利用周波数帯からシフトさせる運動制御の手法であり，端的な例としては液晶ポリマーを挙げることができる。代表的な液晶ポリマーの構造を図 1-13 に示した<sup>21)</sup>。液晶ポリマーは構造中に多くのエステル基を有するが，剛直な主鎖の構造によりその運動性が極

端に拘束され、外部電界による配向が生じにくい。そのため  $\epsilon'$  はやや高いものの  $\tan \delta$  は比較的低い値を示す。

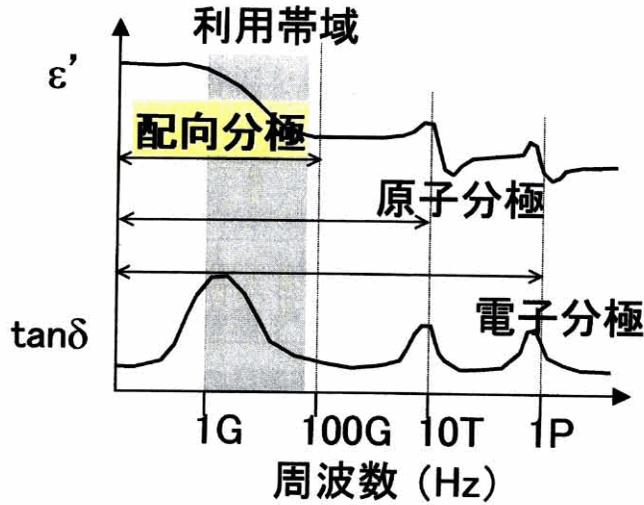


図1-10  $\epsilon'$ ,  $\tan \delta$  と信号周波数帯の関係

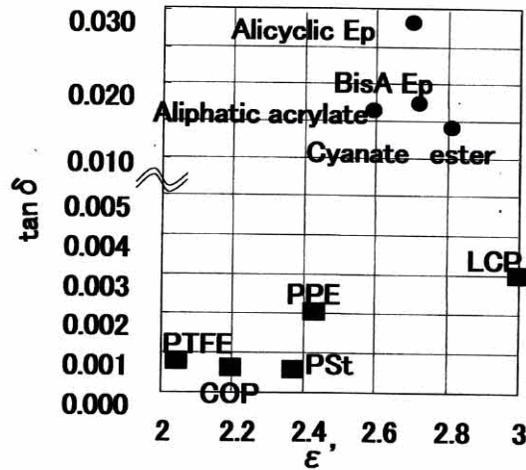


図1-11 10GHzにおける各種ポリマーの誘電特性

PTFE (polytetrafluoroethylene); COP (cycloolefin polymer); PSt (polystyrene); PPE (polyphenylene ether); LCP (liquid crystal polymer); Cyanate ester (1,1-bis(4-cyanatophenyl) ethane with 2% cobalt naphthenate); Aliphatic acrylate (2-propenoic acid(octa-hydro-4,7-methano-1H-indenediyl) bis(methylene)-ester); BisA Ep (bisphenol A diglycidyl ether (Ep828) with 2% 2-butynyl-tetramethylene sulfonium hexafluoro antimonate (acid catalysis)); Alicyclic Ep (3,4-epoxy-cyclohexyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate with 2% acid catalysis).

配向分極／緩和の抑制

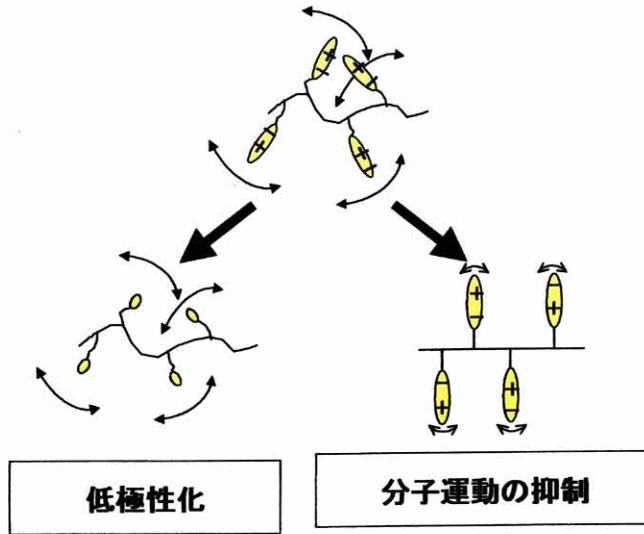


図1-12 低 $\epsilon'$ 、低 $\tan\delta$ へのアプローチ

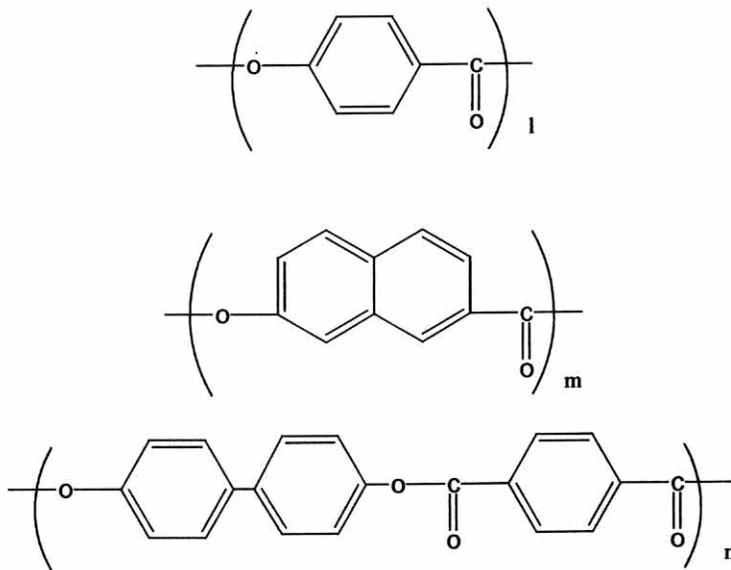
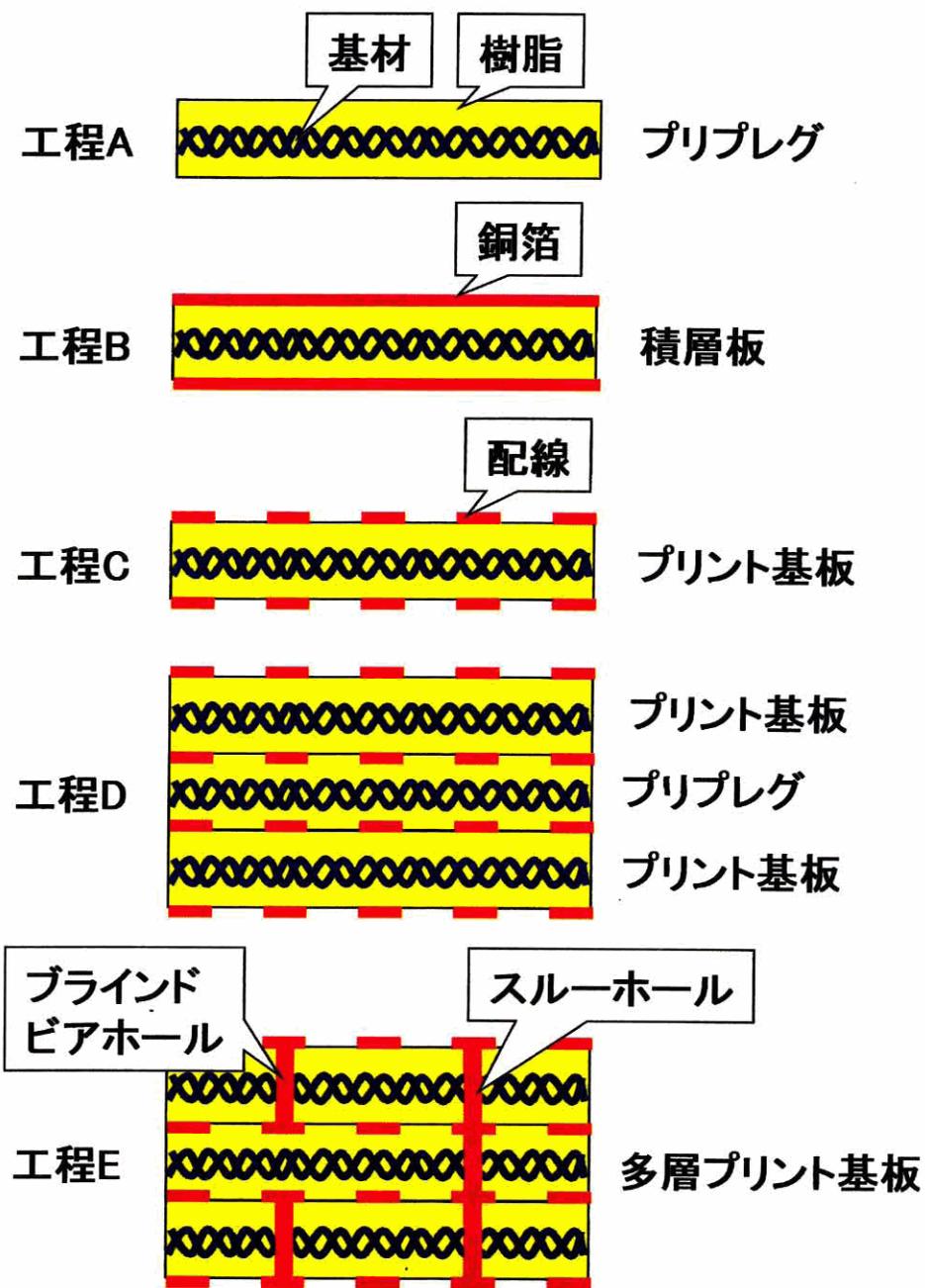


図1-13 液晶ポリマーの構造例

以下、一般的な要求特性について多層プリント基板を例に説明する。図 1 - 14 には一般的な多層プリント基板の製造プロセスを示した。工程 A においてガラスクロス、有機不織布等の基材に樹脂を含浸し、乾燥したプリプレグが作製される。工程 B では、プリプレグに銅箔を積層し、プレスによって加熱・加圧して積層板を作製する。工程 C では外層の銅箔にエッチング等によって必要な配線を形成し、プリント基板を作製する。工程 D では、プリント基板を複数枚、プリプレグを介して積層し、プレスによって加熱・加圧して多層化する。工程 E ではスルーホールめっき技術等により各層の配線間を接続し、多層プリント基板が作製される。この後、はんだ付け工程等により所定の部品が実装され、各種製品に組み込まれる。要求特性の耐熱性は、主に工程 D における多層化の際のプリント基板上の配線の位置ずれ、断線防止、後のはんだ付け等の部品実装工程でのブラインドビアホール、スルーホール配線の断線防止、絶縁材料の熱分解防止の観点から低熱膨張性、高ガラス転移温度、高熱分解温度が求められる。特に多層プリント基板では、耐熱性の向上を目的として熱硬化性樹脂を使用することが多い。これは、工程 D の多層化接着時に配線を載せているプリント基板の樹脂が熔融流動し、配線の位置ずれや断線が発生することを防止するためである。信頼性としては部品実装時のはんだ付け工程において、多層プリント基板に含まれる水分の急激な揮発、それにとまなう体積膨張による絶縁層の破壊を防止するための低吸湿性のほか、各加工工程で加わる応力によって配線が剥離することを防止するための高接着性が要求される。安全性では、利用している物質が人体に悪影響を与えないことはいうまでもないが、更に多層プリント基板においては火災発生の原因とならないように難燃性が要求される。加工性では、多層化を容易にするために硬化性を有することが求められ、熱硬化性の場合には、その硬化温度は成型温度に対して十分に高いこと、すなわちプロセスウインドが広いことが求められている。

図 1 - 15 にはフォトリソプロセスを用いたビルドアップ基板の製造プロセスを示した。工程 A では、積層板の上の導体層にエッチング等の加工を施

し、配線を形成する。工程 B では、後に絶縁層となる感光性樹脂層をコーティングする。工程 C では層間接続を必要とする箇所にフォトリソプロセスまたはレーザープロセスによってビアホールを形成する。工程 D ではめっきプロセスによって外層およびビアホール内に導体層を形成する。工程 E では、外層の導体層にエッチング等の加工によって配線を形成する。工程 B から工程 E を必要回、繰り返すことにより多層ビルドアップ基板が得られる。ビルドアップ基板に適用する絶縁材料には先にあげた、誘電特性、一般特性のほか感光性が求められる場合が多い。



はんだ付け等の部品実装工程へ

図1-14 多層プリント基板の製造例1

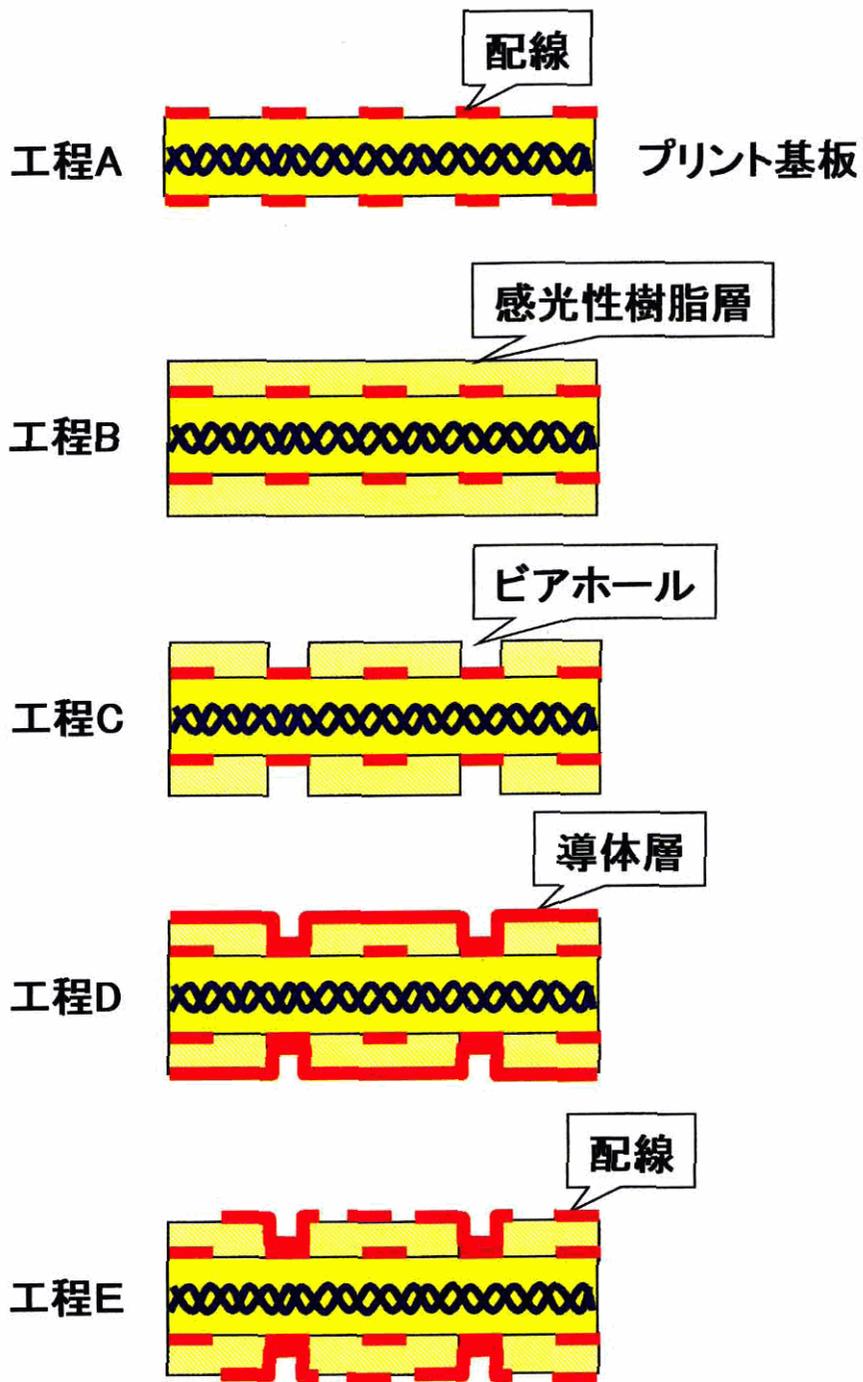


図1-15 多層プリント基板の製造例2

#### 1. 4 参考文献

- 1) 馬場文明, “ITと高分子”, エヌ・ティー・エス, 東京(2002)p 50
- 2) 井上博文, エレクトロニクス実装学会誌, 6(4), 282(2003)
- 3) 栗川康広, 電子材料, 36(10), 39(1997)
- 4) 千石則夫, 田代義昌, 鈴木徹, 電子材料, 41(10), 32(2002)
- 5) 羽鳥光俊, 電子情報通信学会誌, 82(2), 102(1999)
- 6) 高槻 芳, 日経コミュニケーション, No. 319, 51(2000)
- 7) 篠永英之, 電子情報通信学会ソサイエティ大会 パネル討論 (2001.9月, 東京)
- 8) 藤ノ木健一, Monthly Economic & Industrial Commentary, No. 037(2002)
- 9) 高木清, 電子技術, 45(6), 3(2003)
- 10) 青木正光, エレクトロニクス実装学会誌, 6(1), 33 (2003)
- 11) 伊藤幹雄, プラスチックス, 45(9), 38(1994)
- 12) 鈴木徹, 萩原政男, 高田芳文, 松本隆, 千石則夫, エレクトロニクス実装学会マイクロエレクトロニクスシンポジウム, (2003. 10月, 大阪)p 443
- 13) 和嶋元世, 電子技術, 45(6), 4(2003)
- 14) 福岡義孝, 電子材料, 42(10), 9(2003)
- 15) 渡辺 亨, 電子材料, 42(10), 59(2003)
- 16) 大西哲也, 電子材料, 41(1), 156(2002)
- 17) 本多 進, エレクトロニクス実装学会誌, 6(1), 23 (2003)
- 18) 片桐照雄, “高周波用実装材料”, (株)シーエムシー, 東京(1999)p 79
- 19) 茂木雅一, “高周波用実装材料”, (株)シーエムシー, 東京(1999)p 93
- 20) 江草 繁, (社) エレクトロニクス実装学会 3研究会合同公開研究会 (2001. 10月, 東京) p 41
- 21) 永野 聡, プラスチックス, 45(9), 55 (1994)
- 22) 岩波理化学辞典第3版増補版, 岩波書店, 東京(1985)
- 23) 大崎明彦, 林出吉生, 東谷恵一, 三上登, 三菱電機技報, 73(3),

229(1999)

24) E. O. Hammerstad: "Microstrip Handbook", The Electronics Research Laboratory, (1975)p7, p 54

25) 枝 洋樹, 大石基之, 日経エレクトロニクス, No.798, 118 (2001)

26) 天羽 悟, 山田真治, 石川敬郎, 永井 晃, 友井正男, 第 52 回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, (2002.10月, 吹田) p 215,

## 第2章 高周波用絶縁材料の設計と合成

本章では、先に挙げた高周波用絶縁材料に対する要求特性の目標値を明確化するとともに、その目標値を達するための高周波用絶縁材料の設計、合成に関して調査研究した結果を報告する。

### 2. 1 高周波用絶縁材料の設計方針

材料の設計方針を図2-1に示した。本研究開発においてはベースレジンとして誘電損失低減の観点から低 $\epsilon'$ 、低 $\tan\delta$ 、熱硬化性等の基本的な特性を有する熱硬化性低誘電特性樹脂の検討を進める。更に配線の高密度化の観点から耐熱性感光性樹脂に関する研究を並行して進める。その後、特性的に有望な樹脂系を選定し、実用特性の付与に関する研究を実施することにした。熱硬化性低誘電特性樹脂の研究にあたっては低極性化による $\epsilon'$ 、 $\tan\delta$ の低減、熱硬化性の官能基の導入による耐熱性の付与をポイントに多官能スチリル化合物を中心に研究を進めた。耐熱性感光性樹脂は、

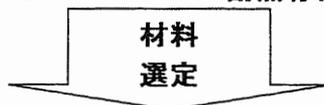
#### 1. ベースレジンの開発

##### 1-1. 熱硬化性低誘電正接樹脂

- |                 |    |                  |              |
|-----------------|----|------------------|--------------|
| (1) 低誘電率, 低誘電正接 | —— | 低極性化             | } 多官能スチレン化合物 |
| (2) 耐熱性         | —— | 硬化性の付与           |              |
| (3) 低温成型, 低温硬化  | —— | 官能基の選定<br>分子量の選定 |              |

##### 1-2. 耐熱性感光性樹脂(ビルドアップ基板への対応)

- |    |             |                        |
|----|-------------|------------------------|
| —— | 感光性<br>耐熱骨格 | } 化学増幅型<br>感光性マレイミド化合物 |
|----|-------------|------------------------|



#### 2. 実用特性の付与

- |                          |            |
|--------------------------|------------|
| (1) 機械特性(強度, 伸び)         | } ブレンドポリマー |
| (2) 難燃性                  |            |
| (3) 接着性<br>(対ロープロファイル銅箔) |            |

図2-1 高周波用絶縁材料の開発方針

低  $\epsilon'$ , 低  $\tan \delta$  も望まれるが, 耐熱性と感光性の両立を第一の目的としてマレイミド樹脂の感光化について検討した. 実用特性に関する研究は, 開発材に対して機械特性, 接着性, 難燃性等を付与することを目的に各種改質材の開発, 評価を中心に進めた. 最終的な開発材料に対する基本的な目標値を表 2-1 に示した. 目標値の設定に当っては, 誘電特性の値をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 基板と同等とし, その他の特性は, マレイミド樹脂とスチリル樹脂からなる高耐熱低誘電率樹脂 (MS 樹脂)<sup>1, 2, 3)</sup> 基板と同等以上とした. MS 樹脂は大型計算機用多層プリント基板の絶縁材料として実績の有る材料系である.

表2-1 材料開発の目標値

	目標値	PTFE基板	MS樹脂
<b>誘電特性</b>			
$\epsilon'$ (10GHz)	$\leq 2.7$	$\leq 2.7$	-
$\tan \delta$ (10GHz)	$\leq 0.002$	$\leq 0.002$	-
<b>熱特性</b>			
5%重量減少温度(°C)	$\geq 310$	-	$\geq 310$
熱膨張率(ppm/°C)	$\leq 80$	-	$\leq 80$
<b>機械特性</b>			
引張強度(MPa)	$\geq 50$	-	$\geq 50$
伸び(%)	$\geq 3$	-	$\geq 3$
低吸湿性(%)	$\leq 0.5$	-	$\leq 0.5$
接着性(kN/m)	$\geq 1.0$	-	$\geq 1.0$
難燃性(UL-94)	V-0	-	V-0
<b>加工性</b>			
成型温度(°C)	$\leq 150$	$\geq 300$	$\leq 150$
硬化温度(°C)	$\leq 230$	-	$\leq 230$

## 2.2 熱硬化性低誘電特性樹脂の分子設計

比誘電率( $\epsilon_r$ )と化学構造を関連付ける一般的な手法として式(2.1)に示した Clausius-Mosotti の式が知られている<sup>4)</sup>。 $\epsilon_r$ とは静電界下における物質の誘電率 $\epsilon$ と真空の誘電率 $\epsilon_0$ との比( $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ )である。静電界下の比誘電率 $\epsilon_r$ が低い材料は交流電界下での比誘電率 $\epsilon'$ も低い。本式をベースとしてモル分極が小さく、モル比容が大きな分子設計が行われ、低誘電率性と耐熱性を両立する樹脂組成物としてマレイミド樹脂とスチリル樹脂から構成されるマレイミド-スチリル樹脂(MS樹脂)が開発され、大型計算機用多層プリント基板に適用されている<sup>1, 2, 3)</sup>。MS樹脂は基本的には図2-2に示したポリ(ブromo-4-ビニルフェニルメタクリレート)(PVPM), 2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン(BBMI), エポキシ変性ポリブタジエン(EPB)を主成分とし、ラジカル系およびアミン系触媒によって重合、硬化される。MS樹脂の比誘電率は、1MHzにおいて3.1と低く、耐熱性も熱分解温度およびガラス転移温度がともに330°C以上、熱膨張率が78ppm/°Cと優れており、低誘電特性と耐熱性を併せ持つ熱硬化性低誘電率材料であった。

$$(\epsilon_r - 1) / (\epsilon_r + 2) = P_M / V_M \equiv a \quad (2.1)$$

$$\epsilon_r = (1 + 2a) / (1 - a)$$

$$a = \Sigma P_M / \Sigma V_M$$

$\epsilon_r$  : 比誘電率,  $P_M$  : モル分極  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $V_M$  : モル比容  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ,  $a$  : 分極密度

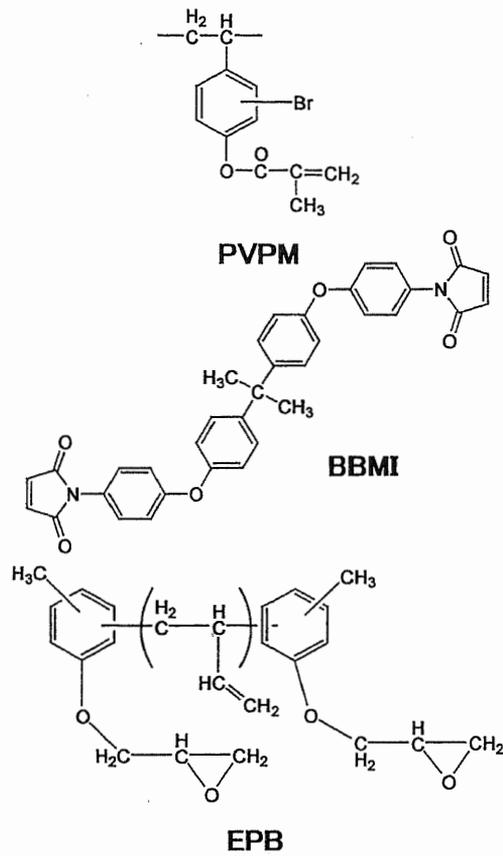
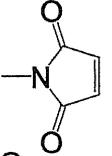
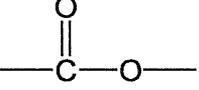
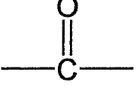


図2-2 MS樹脂の構成材料

MS樹脂に含まれる原子団のモル分極とモル比容を表2-2に、分極密度  $a$  と  $\epsilon_r$  との関係を図2-3に示した。分極密度  $a$  の低下とともに  $\epsilon_r$  は低下する。MS樹脂においては、耐熱性の観点から樹脂系に熱硬化性を付与することを目的としてメタクリレート基、エポキシ基、マレイミド基が導入されている。即ち、MS樹脂硬化物にはエステル基、水酸基等の分極密度の高い原子団が含まれている。これら分極密度の高い原子団の除去は樹脂系の比誘電率、誘電正接の一層の低減に効果があると考えられる。また、MS樹脂には難燃剤としてブロム化したスチリル化合物 (PVPM) や、接着性を向上するブタジエンユニットを含有するエポキシ化合物 (EPB) がベース材料として使用されているが、その耐熱性は熱分解温度、ガラス転移温度ともに  $300^\circ\text{C}$  以上と高いことが報告されている<sup>5, 6)</sup>。これはスチレン系材料やブタジエン系材料が樹脂系内に存在していても硬化性樹脂の耐

表2-2 原子団のモル分極, モル比容, 分極密度

原子団	$P_M$	$V_M$	$a$
—F	1.8	10.9	0.17
—CH <sub>3</sub>	5.6	23.9	0.24
—CH <sub>2</sub> —	4.7	15.9	0.29
—CH<	3.6	9.5	0.38
—C—	2.6	4.8	0.54
	25.0	65.5	0.38
—Br	11.7	30.0	0.39
—O—	5.2	10.0	0.52
	47.1	86.1	0.55
	15.0	23.0	0.65
	10.0	13.4	0.75
—OH	20.0	9.5	2.06

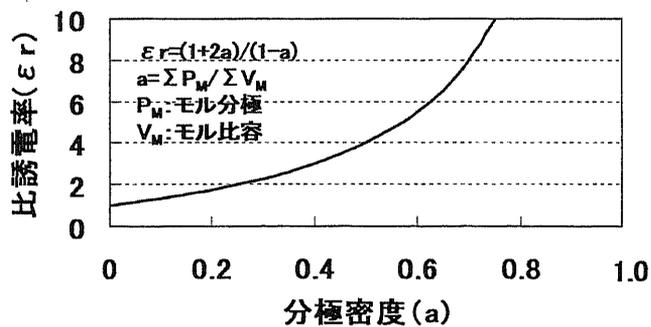


図2-3 ポリマーの  $\epsilon_r$  と分極密度  $a$  の関係

熱性を著しく低下させるものではないことを示している。一方、通常のポリスチレンは、溶融温度が 100°C 程度と低いものの、10GHz における比誘電率が 2.4 程度、誘電正接が 0.0006 程度と極めて優れた誘電特性を有することが知られている<sup>7)</sup>。従ってポリスチレンに対して適度な架橋基を導入することによって優れた誘電特性と耐熱性が両立できるものと考え、熱硬化性低誘電特性樹脂の開発にあたっては多官能スチリル系化合物に着目して研究を進めることにした。多官能スチリル化合物の合成、重合に関する研究は古くから行われており、側鎖或いは末端にスチリル基を有するポリマー、モノマーが種々知られている<sup>8-14)</sup>。代表的な化合物の構造を図 2-4 に示した。萩原、鈴木、竹内、浜名、成田のグループでは、*N*-(4-ビニルフェニル)マレイミド (VPMI) がアニオン重合によりマレイミド基のみの重合が進行し、カチオン重合ではスチリル基のみの重合が進行するという特異な反応性を報告している<sup>8)</sup>。VPMI はマレイミド基を構造中に有することから通常のスチリル化合物よりも高い耐熱性が期待される。また、カチオン重合によりスチレンとの共重合が可能ならば、スチレンユニットの増加により誘電特性の改善が可能であると考えられた。Liao, Wang のグループは、ビニルベンジルエーテル化合物の R の部分に嵩高い炭化水素骨格を導入し、その誘電特性、耐熱性を調査した結果を報告している<sup>9)</sup>。それによればビニルベンジルエーテル化合物の 1 kHz における比誘電率は 2.7~2.8、誘電正接は 0.003~0.007 と低いこと、5%重量減少温度が 380~415°C と高い耐熱性を有することを示し、各種絶縁材料への適用が好ましいことを示唆している<sup>9)</sup>。一方、全炭化水素骨格を有するビス(ビニルフェニル)アルカン類、側鎖または末端にスチリル基を有するポリジビニルベンゼンに関しては、モノマー合成、重合性に関する報告は多いものの誘電特性、耐熱性等に関する検討は殆どなされていなかった。構造中にヘテロ原子を有するビニルベンジルエーテル化合物と比較して構造中にヘテロ原子を含まない全炭化水素骨格の多官能スチリル化合物は比誘電率、誘電正接の一層の低減が期待される。

本研究では熱硬化性低誘電特性樹脂の候補として、分子内にマレイミド

基とスチリル基を有する VPMI と分子内に 2 つのスチリル基を有する全炭化水素骨格のビス(ビニルフェニル)アルカン類を取り上げ、その重合性、熱硬化性、硬化物の耐熱性、誘電特性について研究することにした。

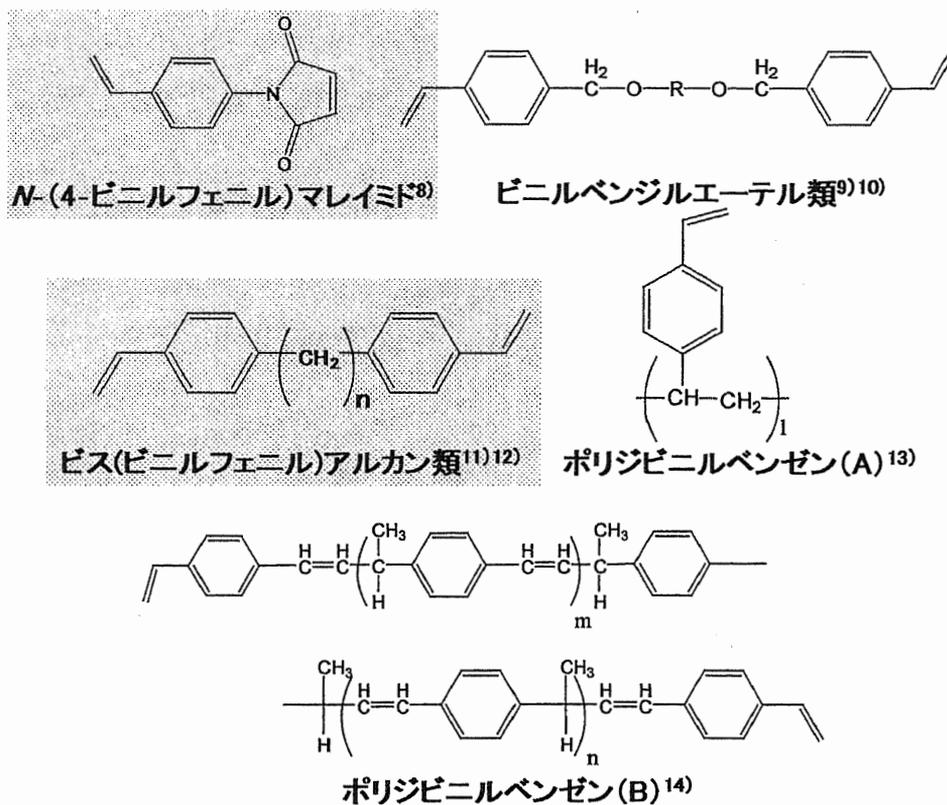


図2-4 スチレン化合物の構造

### 2. 3 $N$ -(4-ビニルフェニル)マレイミド-スチレン, $N$ -フェニルマレイミドコポリマーの合成とキャラクタリゼーション<sup>15)</sup>

熱硬化性低誘電特性樹脂の候補として同一分子内に反応性の異なるマレイミド基とスチリル基を有する多官能性モノマー ( $N$ -(4-ビニルフェニル)マレイミド, VPMI) の重合体を取り上げ、側鎖にマレイミド基或いはスチリル基を有する熱硬化性樹脂の合成を試みた。以下に合成法および合成結果について述べる。

#### 2. 3. 1 測定

$^1\text{H}$  NMR の測定は溶媒にジメチルスルホキシド- $d_6$ を用いて行った(測

定装置：日本電子（株）製 JNM-400）。GPC の測定は THF を移動相とし，スチレン換算平均分子量を求めた（カラム：日立化成工業（株）製 Gelpack-R400M，検出器：（株）日立製作所製 L-4000UV Detector）。また，三次元クロマトグラフにより各分子量成分の 200～360nm の吸光スペクトルを観察した（検出器：（株）日立製作所製 L-3000 Photo Detector）。共重合比は CHN 元素分析（測定装置：（株）柳本製作所製 TM-3 型），<sup>1</sup>H NMR により求めた。

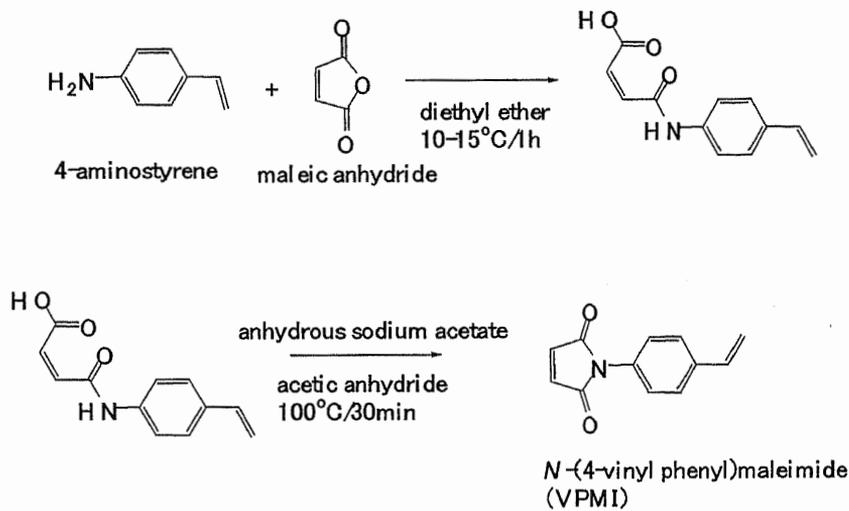
### 2. 3. 2 試料

VPMI は萩原等の方法<sup>8)</sup>にしたがって合成，精製した。スキーム 2-1 に合成ルートを示した。スチレン（St，和光純薬（株）製）は窒素雰囲気下で水素化カルシウムにより脱水し，蒸留して精製した。フェニルマレイミド（PMI，和光純薬（株）製）は市販品をそのまま用いた。開始剤である三フッ化ホウ素ジエチルエーテラート（BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>，関東化学（株）製）は窒素雰囲気下で蒸留精製し，*tert*-ブトキシカリウム（*tert*-BuOK，関東化学（株）製）は窒素雰囲気下で昇華精製したものをを用いた。重合溶媒であるジクロロメタン（CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，和光純薬（株）製）は水素化カルシウムを用い，テトラヒドロフラン（THF，和光純薬（株）製）は水素化カルシウムおよび金属ナトリウムを用いて窒素雰囲気下で脱水，蒸留精製して用いた。

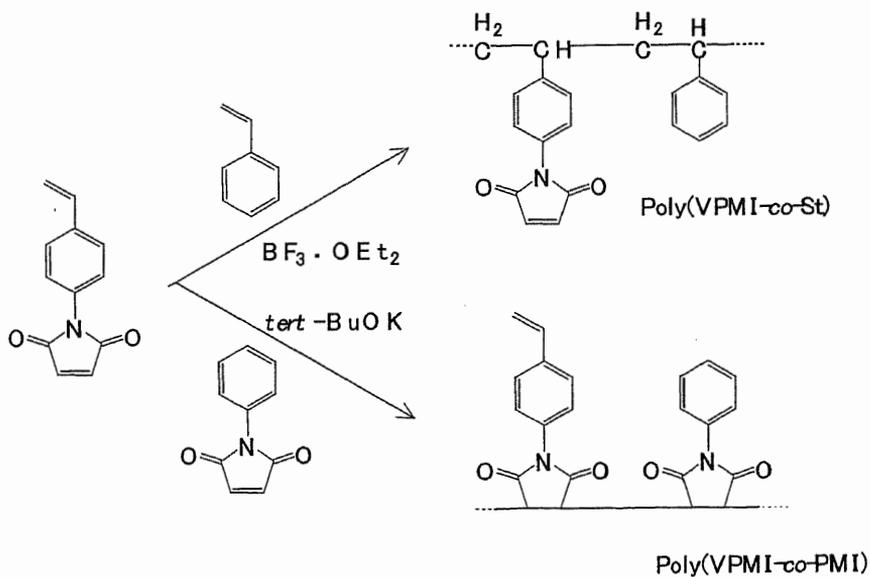
### 2. 3. 3 VPMI と St，PMI との共重合

重合ルートをスキーム 2-2 に示した。使用した試薬は常法に従って窒素雰囲気中で所定の濃度に調整して用いた。共重合反応は窒素雰囲気下，ガラスアンプル管に注射器を用いて所定量のモノマー溶液，溶媒を加え，攪拌しながら重合温度に冷却した後，所定量の開始剤溶液を添加することによって反応を開始した。反応溶液を液体窒素で素早く凍結し，系内を減圧してアンプル管の開口部を溶封した。反応時間が 0.05h の重合系は溶封することなく窒素気流下で重合した。所定の温度にてアンプル管を静置し，重合を進めて所定の時間後，アンプルを開封した。アニオン重合系では少

量の塩酸/メタノール溶液を添加し、カチオン重合系には少量のメタノールを加えて反応を停止した。反応溶液を多量のメタノールに注ぎ、沈殿した重合体をろ別し、採取した。重合体はメタノールで十分洗浄した後、室温で8 h 真空乾燥した。



### スキーム2-1 *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドの合成<sup>8)</sup>



### スキーム2-2 VPMIコポリマーの合成

## 2. 3. 4 共重合結果と考察

### (1) VPMI と PMI との共重合

VPMI と PMI とのアニオン重合を 0°C, 40 時間, および -78°C, 0.05 時間の条件で行った結果を表 2-3 に示した. 重合温度, 重合時間を変えて重合を行ったが, ポリマーの収率は 62~72wt% でほぼ一定であった. 低温, 短時間の反応においても高い収率で重合体を得られたことから本アニオン重合反応の重合速度が高いことがわかる. 得られた重合体は, いずれも白色の粉末であった. 図 2-5 に VPMI モノマー, 図 2-6 に No. 1~5 のアニオン重合体の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示した. 重合体のスペクトルにはビニル基のプロトンに由来するピーク (A, B, C) が観察され, 更にマレイミド基の重合により新たに生じたと考えられるメチン基のプロトン (E) が観測された. また, PMI の仕込み率が増加するにつれてビニル基に由来するピーク (A, B, C) の強度は低下し, 対してメチン基由来のピーク強度は変化しなかった. ピーク A, B とピーク C, D, F の強度比から重合体中の PMI 含有率を求めたところ重合体中の PMI の含有率は, PMI 仕込み率の値をほぼ反映していた. 結果を表 2-3 に記載した. 以上のことから, VPMI と PMI のアニオン共重合では, 側鎖にスチリル基を保持したまま, マレイミド基の重合が進行することが確認された. 次いで GPC および各分子量における吸光スペクトルの観察によって共重合の有無を調べた. 図 2-7 にアニオン共重合体 (No. 6~10) の GPC の測定結果を示した. いずれの仕込

表2-3 VPMIとPMIのアニオン共重合結果

No.	PMI 仕込み率 (mol%)	温度 (°C)	時間 (h)	収率 (wt%)	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^4$ )	$\bar{M}_w$ ( $\times 10^4$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	PMI含有率 <sup>1</sup> H NMR (mol%)
1 <sup>a)</sup>	0	0	40	62	0.96	3.49	3.6	-1
2 <sup>a)</sup>	20	0	40	70	0.73	2.85	3.9	18
3 <sup>a)</sup>	40	0	40	67	0.68	2.49	3.7	42
4 <sup>a)</sup>	60	0	40	70	0.57	2.02	3.5	62
5 <sup>a)</sup>	80	0	40	66	0.52	1.47	2.8	81
6 <sup>b)</sup>	0	-78	0.05	69	2.44	9.12	3.7	-
7 <sup>b)</sup>	20	-78	0.05	68	2.45	8.28	3.4	-
8 <sup>b)</sup>	40	-78	0.05	69	2.33	7.75	3.3	-
9 <sup>b)</sup>	60	-78	0.05	71	2.44	8.38	3.4	-
10 <sup>b)</sup>	80	-78	0.05	73	3.55	7.77	2.2	-

a)モノマー総量=5mmol, *tert*-BuOK=4mol%, 反応溶液総量=15mL

b)モノマー総量=1.5mmol, *tert*-BuOK=4mol%, 反応溶液総量8.7mL

み比の重合体にもメインピーク A とショルダー B が観測された。このうちショルダーピーク B は、その強度が PMI 仕込み率の増加にともない減少していること、および VPMI 単独重合体にも観測されていることから poly (VPMI) と推定している。各重合体のメインピーク A の吸光スペクトルを図 2-8 に示した。ピーク A の吸光スペクトルは、PMI 仕込み率の増加にともない 260nm 付近の吸収が減少している。これはピーク A の分子量領域には PMI ユニットに基づく吸収と VPMI ユニットに基づく吸収がともに含まれていることを示す結果である。同一分子量の単独重合体がそれぞれ生成しているとは考えにくいことから、VPMI と PMI は *tert*-BuOK を開始剤とするアニオン重合によって共重合しているものと判断される。

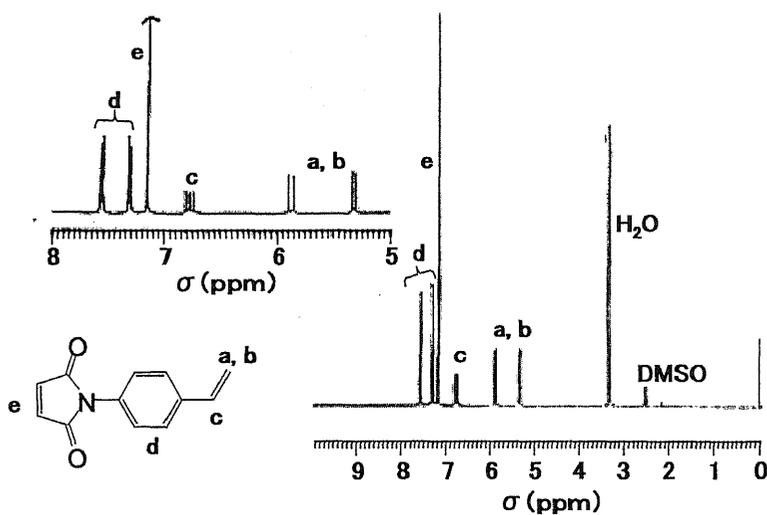


図2-5 VPMIの<sup>1</sup>H NMRスペクトル  
(溶媒:ジメチルスルホキッド-*d*<sub>6</sub>)

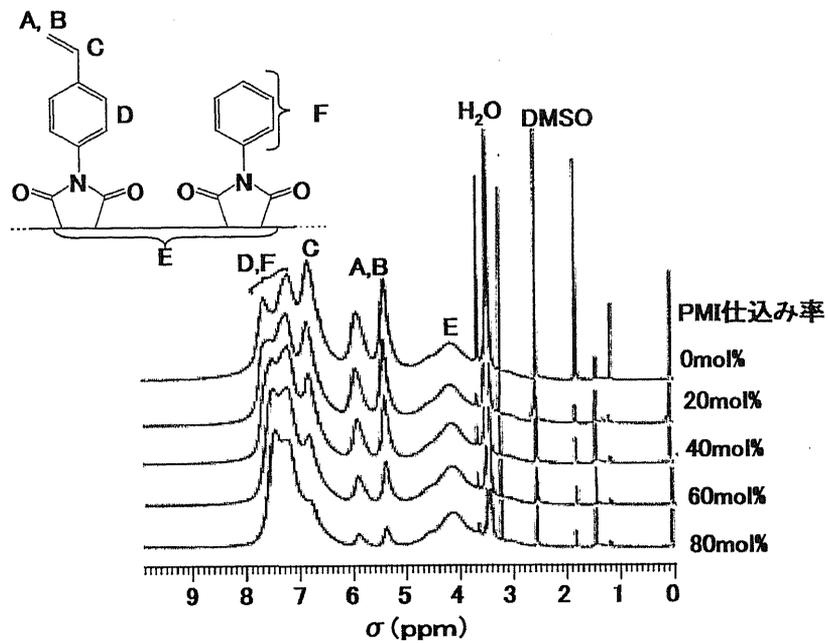


図2-6 VPMI, PMIアニオン共重合体の<sup>1</sup>H NMRスペクトル  
(No.1~5, ジメチルスルホキド-*d*<sub>6</sub>)

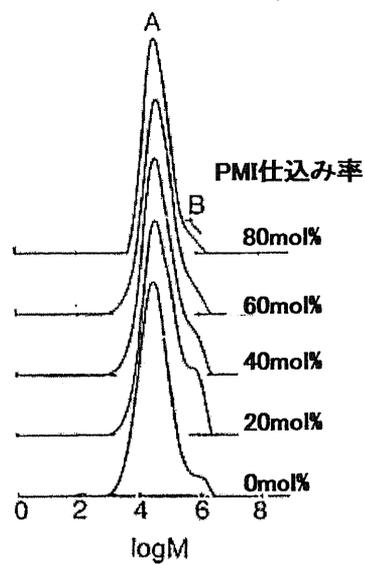


図2-7 VPMI, PMIアニオン共重合体のGPC観測結果

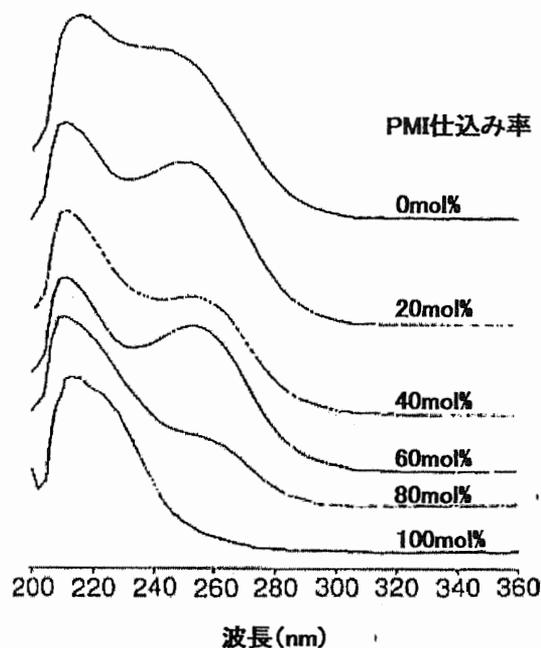


図2-8 VP/MI共重合体のGPCピークAの吸光スペクトル

(2) VP/MI と St との共重合

VP/MI と St との共重合結果を表 2-4 に示した。収率は 0°C, 20 時間の反応で 56~79wt%, 3 時間の反応では 16~39wt% であり, 反応時間の短縮により収率は低下した。VP/MI, St のカチオン重合は VP/MI, MI のアニオン重合に比べて反応が遅いものと思われる。重合体はいずれも黄色粉末として得られた。図 2-9 に No. 11~15 の重合体の <sup>1</sup>H NMR を示した。カチオン重合体はいずれも, VP/MI モノマーに観測されていたビニル基のプロトンに基づくピークが消失し, マレイミド基のプロトンに起因するピーク A が観測された。このことから BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> を開始剤とする VP/MI, St のカチオン共重合ではスチリル基の重合が進行し, マレイミド基は側鎖に保持されていることを確認した。また, St の仕込み率の増加にともないマレイミド基のプロトンに由来するピーク A を含む吸収領域 (A, B, D) の強度は, メチレン基, メチン基のピーク C と比較して相対的に小さくなった。ピーク A, B, D とピーク C の強度比から求めた重合体中の St 含有率を表 2-4 に示した。次いで VP/MI と St の共重合の有無を GPC および各分子量の吸光ス

ペクトルの観察によって検討した。図 2-10 に共重合体の GPC 観測結果を示した。VPMI 単独重合体 (St 仕込み率 0mol%) は重合時に一部ゲル化が生じたため可溶成分のみを採取して GPC を観測した。そのため VPMI 単独重合体では低分子量体が主成分として観測されている。スチレン仕込み率の高い重合体では、分子量の異なる 3 成分 (ピーク A, B, C) が観測された。表 2-4 には主成分であるピーク A の分子量を記載した。GPC ピーク A の吸光スペクトルを図 2-11 に示した。ピーク A の吸光スペクトルは St 仕込み率の増加にともない短波長シフトし、スペクトル自体も鋭くなることが確認された。これはピーク A の重合体に VPMI ユニットと St ユニットが共存していることを示すものであり、これにより VPMI と St は  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を開始剤とするカチオン重合によって共重合することを確認した。ピーク B およびピーク C の吸光スペクトルを St 単独重合体と比較して図 2-12 に示した。ピーク B, C の吸光スペクトルは 290nm 付近まで吸収を有しており、ポリスチレンの吸収とは異なる吸光スペクトルを示した。また、St 仕込み率の増加にともなう短波長シフト等も観察されなかったことからピーク B, C の重合体には St ユニットが殆ど含まれていない、即ち VPMI 単独重合体である可能性が高いと思われる結果となった。

表2-4 VPMIとStのカチオン共重合結果

No.	St 仕込み率 (mol%)	温度 (°C)	時間 (h)	収率 (wt%)	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^4$ )	$\bar{M}_w$ ( $\times 10^4$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	St含有率	
								$^1\text{H NMR}$ (mol%)	CHN (mol%)
11 <sup>a)</sup>	0	0	20	56	0.83	7.48	9.0	-2	8
12 <sup>a)</sup>	20	0	20	60	0.99	6.92	6.4	51	42
13 <sup>a)</sup>	40	0	20	56	1.09	4.76	4.3	44	57
14 <sup>a)</sup>	60	0	20	64	1.11	3.10	2.8	77	74
15 <sup>a)</sup>	80	0	20	79	0.60	1.38	2.3	81	87
16 <sup>b)</sup>	0	0	3	27	0.52	0.93	1.9	-	-
17 <sup>c)</sup>	17	0	3	21	2.01	5.72	2.8	-	45
18 <sup>d)</sup>	20	0	3	16	1.46	3.57	2.4	-	50
19 <sup>d)</sup>	40	0	3	22	1.52	3.39	2.2	-	52
20 <sup>d)</sup>	60	0	3	22	1.37	2.89	2.1	-	68
21 <sup>d)</sup>	80	0	3	39	1.15	2.50	2.2	-	78

a)モノマー総量=5.0mmol,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ =4mol%, 反応溶液総量=15.0mL

b)モノマー総量=1.2mmol,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ =4mol%, 反応溶液総量=3.5mL

c)モノマー総量=3.0mmol,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ =4mol%, 反応溶液総量=9.0mL

d)モノマー総量=2.5mmol,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ =4mol%, 反応溶液総量=10.0mL

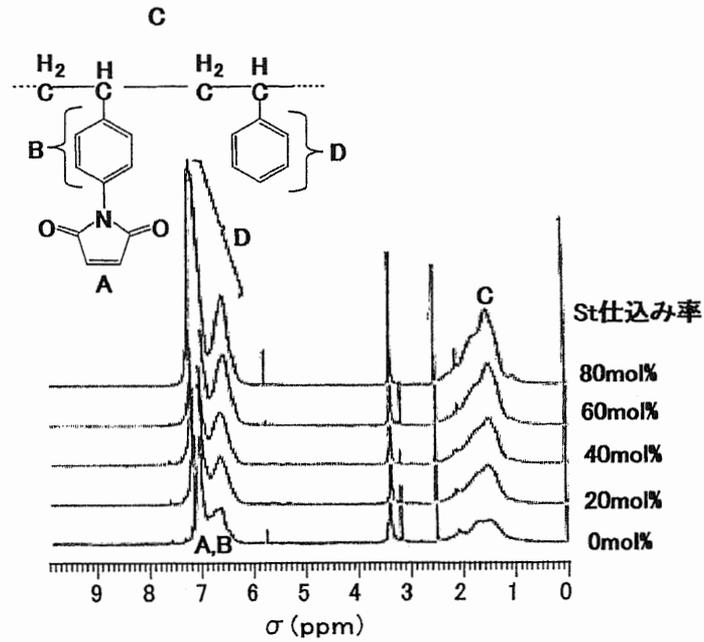


図2-9 VP/MI, Stカチオン共重合体の $^1\text{H}$  NMRスペクトル  
(No.11~15, ジメチルスルホキシド- $d_6$ )

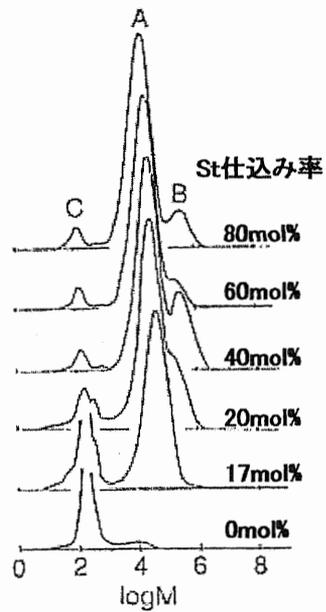


図2-10 VP/MI, Stカチオン共重合体の  
GPC観測結果

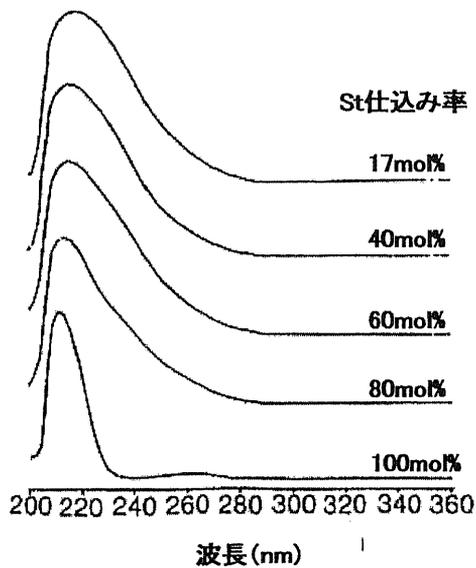


図2-11 VP/MI, Stカチオン共重合体の GPCピークAの吸光スペクトル

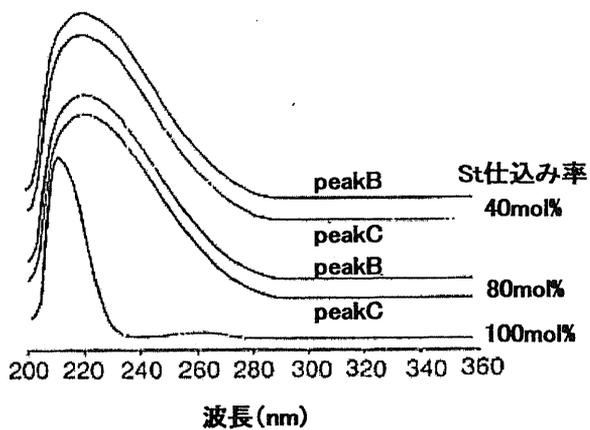
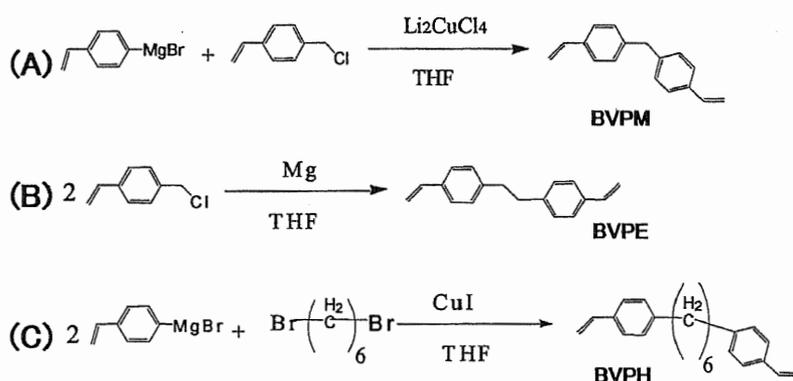


図2-12 VP/MI, Stカチオン共重合体の GPCピークB,Cの吸光スペクトル

## 2.4 ビス(ビニルフェニル)アルカン類の合成とキャラクタリゼーション<sup>16)</sup>

低  $\epsilon'$ , 低  $\tan \delta$  がもっとも期待できる全炭化水素骨格の多官能スチリル化合物として構造中に二つのスチリル基を有するビス(4-ビニルフェニル)メタン (BVPM), 1, 2-ビス(ビニルフェニル)エタン (BVPE), 1, 6-ビス(4-ビニルフェニル)ヘキサン (BVPH) を取り上げた。以下, 合成法および合成結果について述べる。合成ルートをスキーム 2-4 に示した。



スキーム2-3 全炭化水素骨格の二官能スチレン化合物の合成

### 2.4.1 測定

$^1\text{H}$  NMR は溶媒にクロロホルム- $d$ を用いて測定した(測定装置: 日本電子(株)製 JNM-400)。CHN 元素分析は, (株)柳本製作所製 TM-3 型により測定した。液体クロマトグラフィーは BVPM, BVPE, BVPH の溶解性が異なっていたため, それぞれ以下のように測定した。BVPM は移動相にアセトニトリル/メタノール/水 (3/3/2) 溶液, カラムに Inersil ODS-2, カラムサイズ  $\Phi 4.0\text{mm} \times 150\text{mm}$  (ジーエルサイエンス(株)製)を用いて室温, 流速  $1\text{mL/分}$  の条件で測定した。BVPE は移動相にメタノール/水 (85/15) 溶液, カラムに wakosil 5C18, カラムサイズ  $\Phi 4.6\text{mm} \times 250\text{mm}$  (和光純薬(株)製)を用いて  $40^\circ\text{C}$ , 流速  $1\text{mL/分}$  の条件で測定した。BVPH は, 移動相にアセトニトリル/水 (9/1) 溶液, カラムに Inersil ODS-2, カラムサイズ  $\Phi 4.6\text{mm} \times 150\text{mm}$  (ジーエルサイエンス(株)製)

を用いて 40°C, 流速 1mL/分の条件で測定した.

#### 2. 4. 2 試料

ビニルベンジルククロライド (VBC, 東京化成工業 (株) 製), 4-ブロモスチレン (東京化成工業 (株) 製), 1,6-ジブロモヘキサン (東京化成工業 (株) 製) は, 窒素置換した系内にて蒸留したものを使用した. 削状マグネシウム (Mg, 関東化学 (株) 製), リチウムテトラクロロカプレート (II) ( $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$ , Sigma - Aldrich Corp. 製), ヨウ化銅 (I) ( $\text{CuI}$ , 関東化学 (株) 製), 塩化アンモニウム (関東化学 (株) 製), 無水硫酸マグネシウム (関東化学 (株) 製), 脱水テトラヒドロフラン (THF, 関東化学 (株) 製), ジエチルエーテル (関東化学 (株) 製), ジクロロメタン (関東化学 (株) 製), アセトニトリル (関東化学 (株) 製), ヘキサン (関東化学 (株) 製), クロロホルム, クロロホルム - *d* (関東化学 (株) 製) は市販品をそのまま用いた.

#### 2. 4. 3 合成結果と考察

##### (1) ビス (4-ビニルフェニル) メタン (BVPM)

合成ルートをスキーム 2-3 (A) に示した. 窒素気流下, コンデンサーと滴下ロートを装着した 300mL の三口フラスコに削り状 Mg (7.2g, 296mmol), THF (200mL) を充填した. 4-ブロモスチレン (50g, 273mmol) を溶液温度が 30~40°C となるようにゆっくり滴下した. 滴下終了後, 室温で 40 分間かくはんを続け, 残存 Mg をろ去してろ液を得た. 窒素気流下, VBC (37.3g, 244mmol) および  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  (380mg, 0.006mmol), 乾燥 THF (200mL) を充填したフラスコを氷冷した後, 本フラスコに前記ろ液を 1 時間かけて滴下した. 滴下終了後, 12 時間かくはんを続けた. 反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてしばらくかくはんした後, セライトろ過した. ろ液中の THF をエバポレーターで除き, ジエチルエーテル/イオン交換水で有機相を抽出した. 抽出した有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水し, その後硫酸マグネシウムをろ別した. エバポレーターにてジエチル

エーテルを留去して粗製物を得た。シリカゲルを固定相，ジクロロメタンを移動相とするカラムを通じた後，水/メタノール=25/75を移動相とする液体クロマトグラフィーにて精製し，乾燥して BVPM を得た。収率は 12%であった。元素分析結果は，理論値 C=92.7%，H=7.3%に対して測定値 C=91.5%，H=7.4%であった。 $^1\text{H}$  NMR を図 2-13 に示した。本 BVPM には副生成物として 1,1'-(4,4'-ビスビニル)ビフェニル (BisSt) が約 17mol%含まれていることが  $^1\text{H}$  NMR により確認された。BisSt は 4-ブロモスチレンのホモカップリングで生じたものであり，本研究で用いた液体クロマトグラフィーによる精製法では BVPM と BisSt を十分分離できなかつた。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) : 3.9ppm ( $-\text{CH}_2-$ )，5.2, 5.7, 6.8ppm ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ )，7.1, 7.3ppm (Arom.)。液体クロマトグラフィーに基づく合成サンプルの純度は 81%であった。

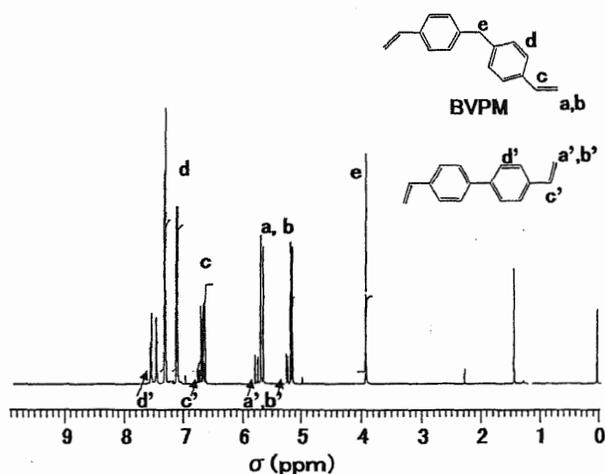


図2-13 BVPMの $^1\text{H}$  NMRスペクトル  
(溶媒:クロロホルム-d)

(2) 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン (BVPE)

BVPEの合成ルートをスキーム 2-3 (B) に示した。BVPEは既報<sup>12)</sup>の方法にて合成，精製した。本研究では合成原料に m-VBC と p-VBC の混合物を用いたことから BVPE は p-p 体，m-p 体，m-m 体のミクスチャーとして得られた。p-p 体は白色結晶であり，他は常温で液状である。p-p 体の融点は  $93^\circ\text{C}$  と報告されている<sup>12)</sup>。収率は 90%であった。元素分析結果は理論値

C=92.3%, H=7.7%に対して測定値 C=91.7%, H= 7.7%であった.  $^1\text{H NMR}$  を図 2-14 に示した.  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.9ppm (4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.2, 5.7, 6.7ppm (6H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), 7.1~7.3ppm (8H, Arom.). 液体クロマトグラフィーに基づく合成サンプルの純度は約 94%であり, p-p 体, m-p 体, m-m 体の含有比率は 27%, 49%, 24%であった.

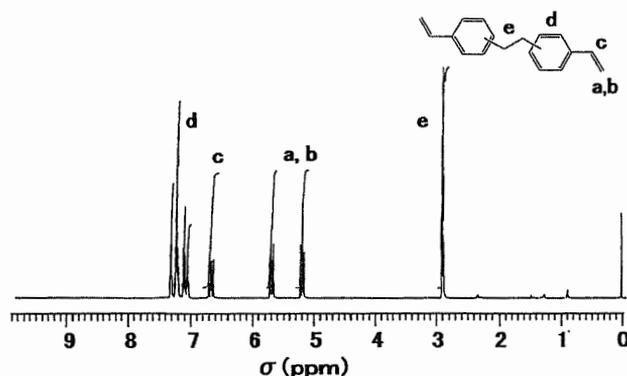


図2-14 BVPEの $^1\text{H NMR}$ スペクトル  
(溶媒:クロロホルム-d)

### (3) 1,6-ビス(4-ビニルフェニル)ヘキサン (BVPH)

BVPH の合成ルートを示したスキーム 2-3 (C) に示した. 窒素気流下, コンデンサーと滴下ロートを装着した 300mL の三口フラスコに削り状 Mg (7.2g, 296mmol), 乾燥 THF (200mL) を充填した. 4-ブロモスチレン (26g, 142mmol) を溶液温度が 30~40°C となるようにゆっくり滴下した. 滴下終了後, 室温で 45 分間かくはんを続け, 残存 Mg をろ去した. 新たな 300mL フラスコに窒素気流下, 1,6-ジブロモヘキサン (9.8g, 40mmol) および CuI (930mg, 0.009mmol), 乾燥 THF (50mL) を充填した. 本フラスコに前記ろ液を 20 時間かけて滴下した. 滴下終了後, 12 時間かくはんを続けた. 反応溶液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてしばらくかくはんした後, セライトろ過した. ろ液中の THF をエバポレーターで除き, ジエチルエーテル/イオン交換水で有機相を抽出した. 抽出した有機相を無水硫酸マグネシウ

ムで脱水し、その後硫酸マグネシウムをろ別した。エバポレーターにてジエチルエーテルを留去して粗製物を得た。シリカゲルを固定相、ヘキサンを移動相とするカラムを通じた後、遠心液々分配配向クロマトグラフィー（アセトニトリル/ヘキサン）および液体クロマトグラフィー（水/アセトニトリル=1/9）にて精製し、乾燥してBVPHを得た。収率は48%であった。元素分析の結果は理論値がC=91.0%, H=9.0%であるのに対して実測値がC=90.2%, H=9.1%であった。<sup>1</sup>H NMRを図2-15に示した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 1.4, 1.6, 2.6ppm (12H, -CH<sub>2</sub>-), 5.2, 5.7, 6.7ppm (6H, CH<sub>2</sub>=CH-), 7.1, 7.3ppm (8H, Arom.). 液体クロマトグラフィーに基づく合成サンプルの純度は98%であった。BVPHの合成においても4-ブロモスチレンを出発材として用いたため粗製物中にはBisStが含まれていた。本合成では、BVPHとBisStとの溶解性の差を利用した遠心液々分配配向クロマトグラフィーを用いて精製することによってBVPH中のBisStを除去した。

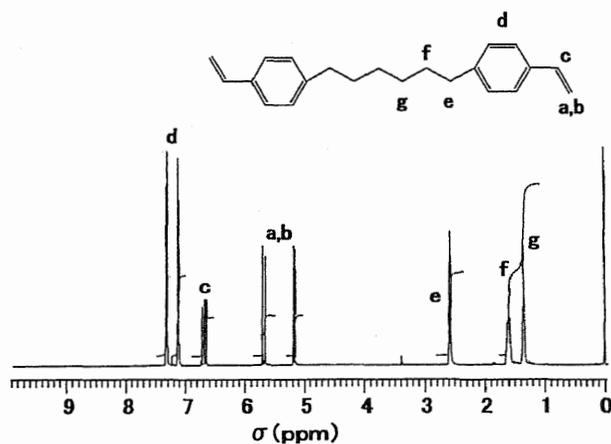


図2-15 BVPHの<sup>1</sup>H NMRスペクトル  
(溶媒:クロロホルム-d)

## 2. 5 耐熱性感光性樹脂の分子設計

感光性樹脂は、大別すると露光部分に架橋が生じて不溶化するネガ型レ

ジストと露光部分の溶解性が増し、現像液に対して可溶化するポジ型レジストに分けられる。一般的にビルドアップ基板の絶縁層として使用されている耐熱性のフォトレジストは、構造中にアクリル基、メタクリル基を有するネガ型レジストである。その例を図 2-16 に示した<sup>17)</sup>。本構造中には水酸基が多量に存在することから誘電特性の点において高周波用絶縁材料としては好ましくない。一方、半導体素子の保護膜や層間絶縁膜として感光性ポリイミドが広く使用されている。ネガ型の感光性ポリイミドはポリイミド前駆体であるポリアミド酸のカルボキシル基にエステル結合あるいはイオン結合によって感光性基（アクリル基、メタクリル基）を導入したことが多い。その構造例を図 2-17 に示した<sup>18)19)</sup>。ネガ型感光性ポリイミドでは、露光により感光性基間に架橋をもたらし、未露光部分を有機溶剤による現像で溶解除去し、その後、基板上に残った樹脂パターンを加熱して感光性基の除去とイミド化を進め、所望のパターンを有する絶縁層を得る。一方、ポジ型感光性ポリイミドではポリイミド前駆体であるポリアミド酸のカルボキシル基の部分に *o*-ニトロベンジル基<sup>20)21)</sup>、テトラヒドロピラニル基（THP 基）<sup>23)</sup>等の保護基を導入し、ポリアミド酸のアルカリ水溶液に対する溶解性を制御した例が多い。その構造例を図 2-18 に示した。ポジ型感光性ポリイミドでは露光や露光後の後過熱によって露光部

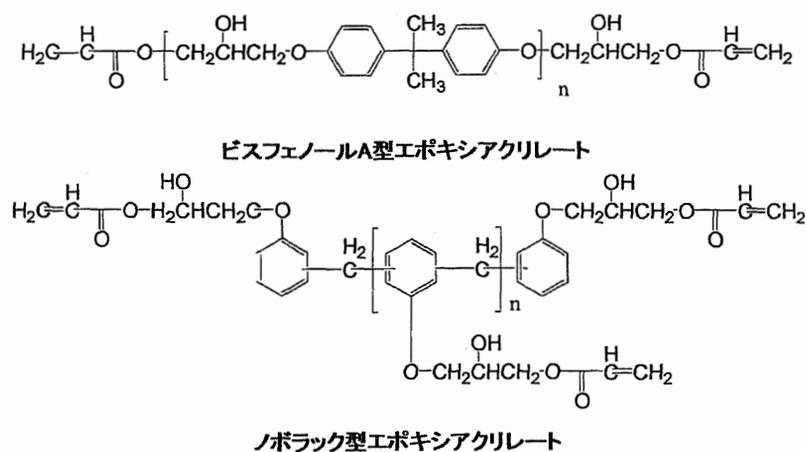


図2-16 エポキシアクリレートの構造例

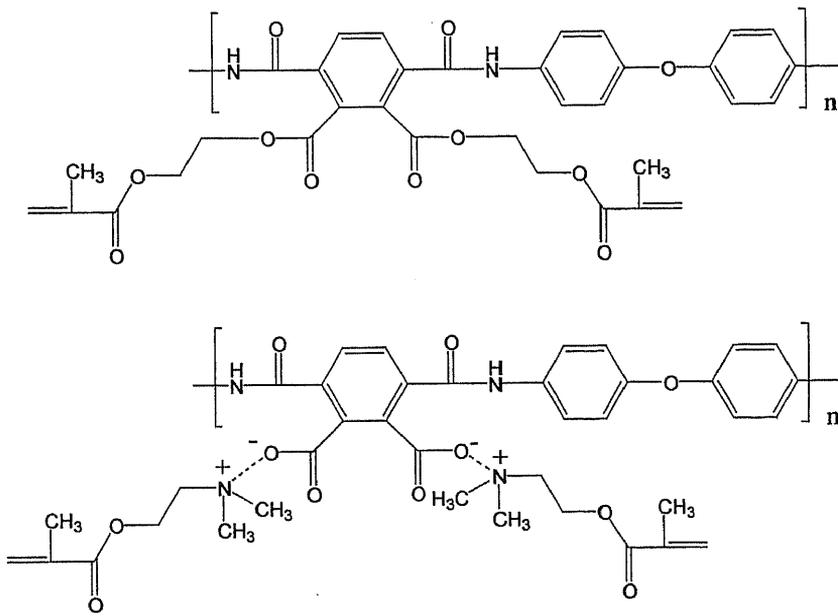
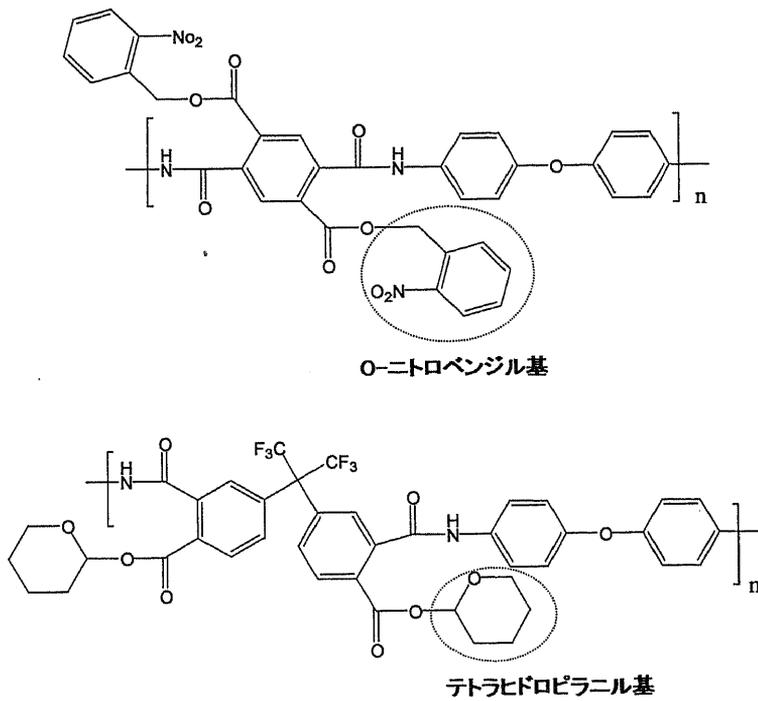


図2-17 ネガ型感光性ポリイミドの構造例



0-ニトロベンジル基

テトラヒドロピランニル基

図2-18 ポジ型感光性ポリイミドの構造例

分の保護基を除去してカルボキシル化し、アルカリ水溶液を用いた現像工程で露光部分のみを溶解除去する。得られた樹脂パターンはネガ型感光性ポリイミドと同様に加熱することによって保護基の脱離とイミド化を進めて耐熱性の絶縁層を得る。感光性ポリイミドからなる絶縁層はネガ型、ポジ型ともに最終的には、加熱処理によって感光性基、保護基を除去し、イミド化するため耐熱性の優れた絶縁層となる。しかし、ポリイミドは構造中にヘテロ原子を含むイミド環を多数含むことから  $\epsilon'$ ,  $\tan \delta$  がやや大きく、高周波用絶縁材料として使用する場合、誘電特性の改善が求められている。前記、ポジ型ポリイミドの保護基として使用されている THP 基は *t*-ブトキシ基とならび化学増幅型のポジ型感光性レジストの保護基として広く知られている<sup>23)24)25)</sup>。化学増幅型ポジ型レジストの感光機構とその特徴を MPU の配線加工に用いられている THP 基を保護基とするポリ 4-テトラヒドロピラニルオキシスチレン (poly(THPSt)) を例としてスキーム 2-4 にて説明する。化学増幅型ポジ型レジストでは、露光部分において系内に添加した触媒量の光酸発生剤から酸 (H<sup>+</sup>) が生成する。THP 基は、酸 (H<sup>+</sup>) を触媒として脱離し、2,3-ジヒドロ-2H-ピランとアルカリ水溶液に可溶なヒドロキシスチレンユニットを生成する。その反応過程において、新たに酸 (H<sup>+</sup>) が生成する。新たに生成した酸 (H<sup>+</sup>) は更に他の THP 基の脱離を促し、反応は連鎖的に進行する。そのため化学増幅型ポジ型レジストでは、ネガ型レジストや他のポジ型レジストに比べて少ない露光量で大きな溶解度差が得られる。これは、感度が高く、プロセス時間の短縮に寄与することを意味する。

本研究で対象とする耐熱性感光性樹脂の構造を図 2-19 に示した。本耐熱性感光性樹脂では高感度化の観点から化学増幅型の感光機構を、耐熱性の観点からマレイミド骨格を採用することとし、ポリ *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (poly(THPMI)) の合成、感光性、耐熱性に関して研究した。また、*N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (THPMI) は、スチレンや VPMI との共重合が容易であると考えられることから将来的にはスチレンとの共重合、或いは VPMI との

共重合体にビス(ビニルフェニル)アルカン類を添加する等により感光性と耐熱性を保持しつつ誘電特性の改善を図ることができるものと考えている。

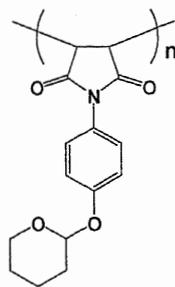
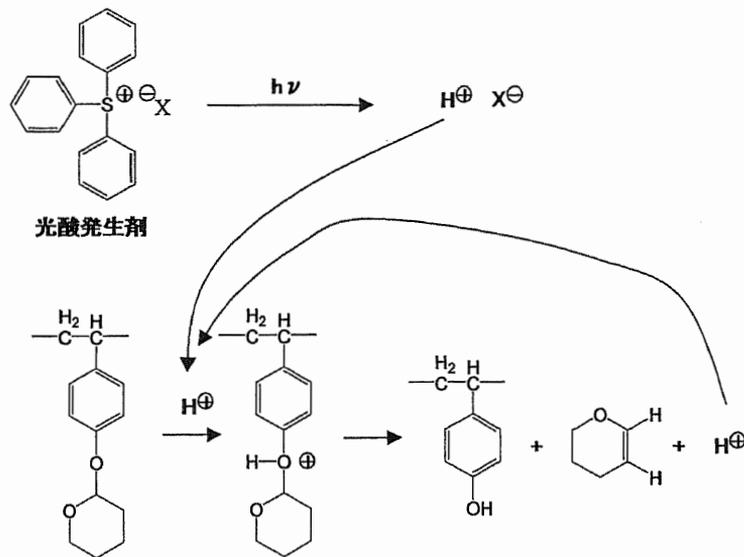


図2-19 ポリ-N-(4-テトラヒドロピラニルオキシ  
フェニル)マレイミドの構造

## 2. 6 ポリ *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (poly(THPMI)) の合成とキャラクタリゼーション<sup>25)</sup>

耐熱性と高感度な化学増幅型の感光機構を両立する耐熱性感光性樹脂としてポリ *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (poly(THPMI)) の合成を試み, その感光性, 耐熱性について研究することにした. 以下に合成法および合成結果について述べる.

### 2. 6. 1 測定

<sup>1</sup>H NMR の測定は溶媒にアセトン-*d*<sub>6</sub>を用いて行った (測定装置: 日本電子 (株) 製 JNM-400). IR スペクトルは (株) 日立製作所製 I - 5040FTIR を用いて KBr 法にて観測した. 示差走査熱量分析 (DSC) は約 5mg の試料を空气中, 昇温速度 10°C/分で加熱して観測した (測定装置: Du Pont Co. 製 910 型示差走査熱量計). 吸光スペクトルは, テトラヒドロフランを溶媒とし, (株) 日立製作所製 557 型分光光度計を用いて観測した. GPC の測定は THF を移動相とし, スチレン換算平均分子量を求めた (カラム: 日立化成工業 (株) 製 Gelpack-R400M, 検出器: (株) 日立製作所製 L-4000UV Detector). CHN 元素分析は (株) 柳本製作所製 TM-3 型を用いて観測した.

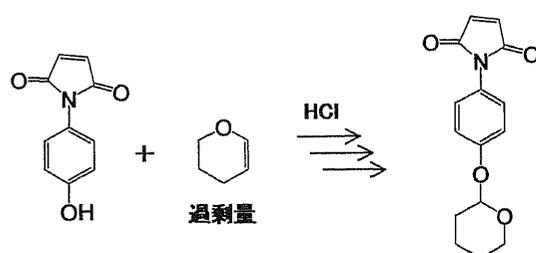
### 2. 6. 2 試料

2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN, 関東化学(株)製)はメタノール溶液から再結晶したものを用いた. *tert*-ブトキシカリウム (*t*-BuOK, 関東化学(株))は乾燥窒素雰囲気下, 昇華精製したものを用いた. テトラヒドロフラン(関東化学(株)製)は水素化カルシウムとリチウムによって脱水後, 蒸留して用いた. 酢酸エチル(関東化学(株)製), アセトン-*d*<sub>6</sub>(関東化学(株)), *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド (HPMI, マナック(株)製), 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン(関東化学(株))は市販品をそのまま使用した.

### 2. 6. 3 結果と考察

(1) *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (THPMI) の合成

THPMI は, Simon 等の方法<sup>26)</sup> を参考に合成した. 合成ルートをスキーム 2-5 に示した. 本反応は可逆反応であり, 過剰量の 3,4-ジヒドロ-2H-ピランを系内に添加することによって反応を促進した. 500mL のフラスコに HPMI 18.9 g (0.17mol) と 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン 42.0 g (0.50mol),



スキーム2-5 *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド(THPMI)の合成ルート

酢酸エチル 300mL, 36%塩酸 0.5mL を入れて攪拌し, 懸濁溶液とした. 室温で 5 時間攪拌を続け, 24 時間静置した. 反応溶液は時間の経過とともに均一溶液となった. 反応溶液を 5%炭酸水素ナトリウム水溶液で一回, 純水で二回, 飽和塩化ナトリウム水溶液で一回洗浄した. 次いで無水硫酸マグネシウムで乾燥した反応溶液をロータリーエバポレーターにて乾燥し, 黄色の粗製物を得た. ジクロロメタンを移動相, シリカゲルを固定相とするカラムクロマトグラフィーによって粗製物を精製し, *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (THPMI) を得た. 収率は 88%, DSC による融点は 120°Cであった. 元素分析の結果は, 理論値が C=65.9%, H=5.5%, N=5.1%, O=23.4%であるのに対して実測値は C=65.6%, H=5.6%, N=5.2%であった. IR の観測結果を図 2-20 に示した. IR スペクトルでは主に HPMI に観測されていた 3500cm<sup>-1</sup> 付近の O-H の伸縮運動に基づく吸収が THPMI では消失していること, 新たに 2900cm<sup>-1</sup> 付近に C-H の

伸縮運動,  $900\sim 1000\text{cm}^{-1}$ に C-O-Ph の伸縮運動に基づくと思われる吸収が観測された.  $^1\text{H NMR}$  の観測結果を図 2-21 (A) に示した.  $^1\text{H NMR}$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ): 1.6–2.0ppm (6H, ピラニル基,  $-\text{CH}_2-$ ), 3.6ppm, 3.9ppm (2H, ピラニル基,  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), 5.5ppm (1H, ピラニル基,  $-\text{O}-\text{CH}-$ ), 6.8ppm (2H, イミド基,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), 7.1ppm, 7.2ppm (4H, フェニレン基).

## (2) *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (THPMI) の重合

THPMI の重法として AIBN を開始剤とするラジカル重合, *t*-BuOK を開始剤とするアニオン重合を試みた. フラスコに窒素気流下, 所定量の溶媒, モノマーを入れ所定の温度に加熱, 冷却した. 次いで開始剤を添加し, 密封して一定温度で攪拌した. 所定の時間攪拌を続けた後, 重合溶液を多量のメタノールに注ぎ, 沈殿した重合体をろ別し, 採取した. 通常, アニオン重合では, 反応停止剤として塩酸等の酸を添加するが, 本系では酸によってピラニル基が脱離することを避けるため, メタノール/水を反応停止剤として用いた. 重合体はメタノールで十分洗浄した後, 室温で 8 h 真空乾燥した. 重合の条件と結果を表 2-5 に示した.

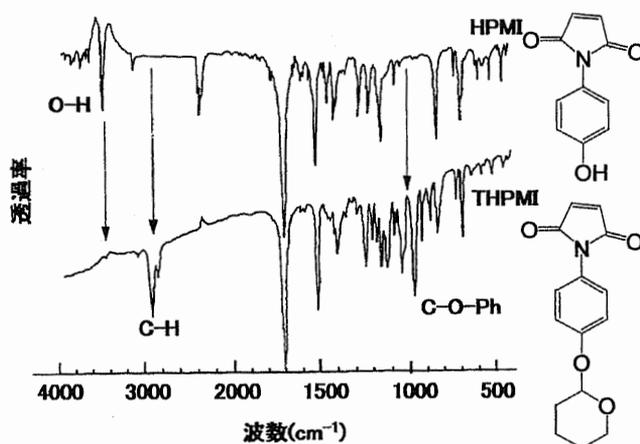


図2-20 *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (THPMI), *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド (HPMI) のIRスペクトル

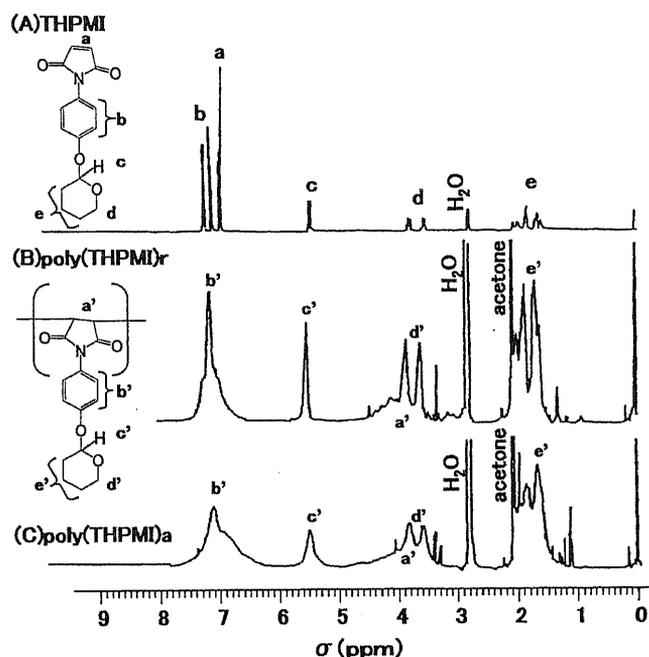


図2-21 *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド(THPMI, (A)), ラジカル重合体(poly(THPMI)r, (B)), アニオン重合体(poly(THPMI)a, (C))の<sup>1</sup>H NMRスペクトル

### (3) *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミドの重合結果

THPMI のラジカル重合では、重合の進行にともない反応溶液中に不溶成分が生じた。ラジカル重合体 (poly(THPMI)r) は白色のパウダーとして回収され、その数平均分子量は 2800~3300 と小さく、開始剤の濃度によらずほぼ一定であった。収率は 15~50% であり開始剤濃度の増加により高くなる傾向を示したが全体的に低い値であった。モノマーの転化率を No. 23 の系で確認したところ 95% と高かったことから連鎖移動、停止反応等の影響により重合反応が妨げられているものと思われた。また、重合の進行にともない系が白濁したことから poly(THPMI)r の溶解性が低いことが伺われた。重合体の溶解性の低さも高分子量化の妨げとなったものと思われる。

アニオン重合では、開始剤の添加によって系内が黄色から赤に変色し、重合反応の開始が確認された。アニオン重合においては重合系内にラジカ

ル重合のような不溶成分は生じなかった。アニオン重合体 (poly(THPMI)a) は赤紫色のパウダーとして得られた。酸による重合停止処理を施さなかったため、重合末端に対カチオンが残存しているものと思われた。poly(THPMI)a の収率は 91%、分子量は 11300 といずれも poly(THPMI)r よりも高い値を示した。アニオン重合系では一般に停止反応が生じにくいことおよび反応系内に存在するカチオンとマレイミド基の相互作用により、マレイミド化合物の溶解性が増していること等の理由により高分子量体が高収率で得られたものと思われる。各重合体の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを図 2-21 (B) および (C) に示した。THPMI モノマーにおいて 7.1 p p m 付近に観測されたマレイミド基のプロトンに由来するピーク a が poly(THPMI)r, poly(THPMI)a では消失し、新たに 4.0ppm 付近にマレイミド基の重合に基づくメチン基のピーク a' がそれぞれに観測された。また、両重合体ともにピラニル基のプロトンに由来するピーク c, d, e を保持していることが確認された。図 2-22 には poly(THPMI)a と poly(THPMI)r の吸光スペクトルを示した。poly(THPMI)a は 400nm 以上まで比較的強い吸収を有していることが確認される。通常、フォトレジストの感光には近紫外線 (200~400nm) の光を使用することから感光材料としては近紫外領域に吸収を持たない poly(THPMI)r がより好ましいと思われることが判明した。

表2-5 *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミドの重合結果

No.	モノマー (mmol)	開始剤 (mmol)		THF (mL)	温度 (°C)	時間 (h)	転化率 (%)	収率 (%)	$\bar{M}_n$ ( $\times 10^4$ )	$\bar{M}_w$ ( $\times 10^4$ )	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
		AIBN	<i>t</i> -BuOK								
22	10	0.1	-	50	65	5	-	15	0.33	0.66	2.0
23	10	0.2	-	50	65	2	95	39	0.29	0.96	3.3
24	10	1.0	-	50	65	2	-	45	0.28	0.92	3.3
25	30	0.6	-	200	65	4	-	50	0.31	0.38	1.2
26	10	-	0.4	50	0	20	-	91	1.13	6.78	6.0

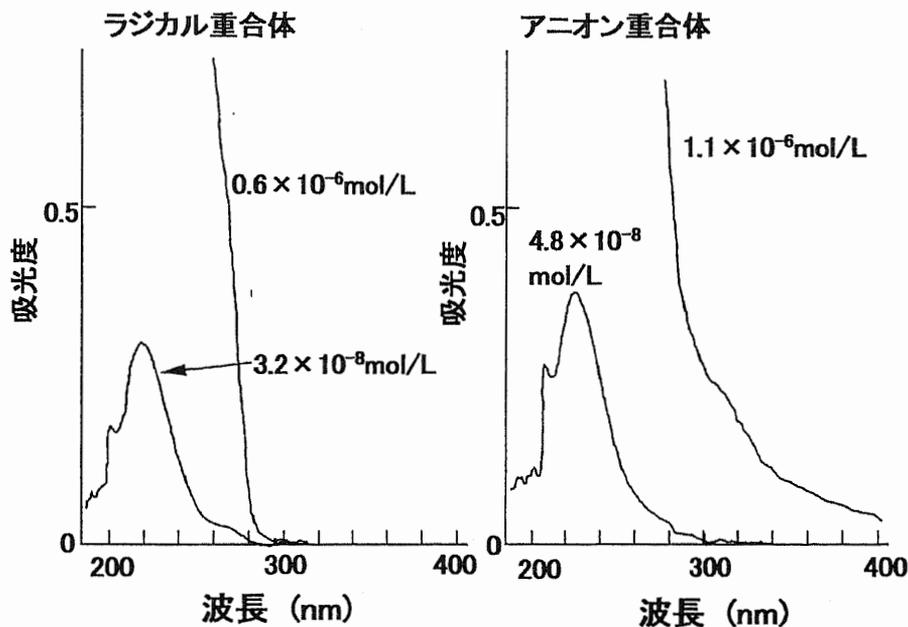


図2-22 THPMIのラジカル重合体とアニオン重合体の吸光スペクトル

## 2. 7 結論

高周波用絶縁材料のベースレジン候補材として熱硬化性低誘電特性樹脂 (poly(VPMI-co-PMI), poly(VPMI-co-St), ビス(4-ビニルフェニル)メタン(BVPM), 1, 2-ビス(ビニルフェニル)エタン(BVPE), 1, 6-ビス(4-ビニルフェニル)ヘキサン(BVPH)) と耐熱性感光性樹脂 (poly(THPMI)) の合成を試み、以下の結論を得た。

(1) *tert*-BuOK を開始剤とする *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミド (VPMI) とフェニルマレイミド (PMI) のアニオン重合により側鎖にスチリル基を有するアニオン共重合体 (poly(VPMI-co-PMI)) が得られ、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  を開始剤とする VPMI とスチレン (St) のカチオン重合により側鎖にマレイミド基を有するカチオン共重合体 (poly(VPMI-co-St)) が得られる。

(2) 4-ブロモスチレン, ビニルベンジルクロライド (VBC), 1, 6-ジブロモヘキサンを出発材料とするグリニャール反応によって、対応するビス(4-ビニルフェニル)メタン(BVPM), 1, 2-ビス(ビニルフェニル)エタン(BVPE), 1, 6-ビス(4-ビニルフェニル)ヘキサン(BVPH)を合成した。

4-ブロモスチレンを出発材料とする BVPM, BVPH では, 合成中に 4-ブロモスチレンのホモカップリングによる 1,1'-(4,4'-ビスビニル)ビフェニル (BisSt) が生成した. 合成および精製の簡便さ, 収率の点で 3 化合物を比較した場合, VBC のホモカップリングによって合成される BVPE が One-Pot 合成可能であり, 精製が容易且つ, 高収率であることから最も優れている.

(3) *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (THPMI) を合成し, その重合性を調査した結果, ラジカル重合においては数平均分子量が 3000 程度の比較的分子量の小さい重合体 (poly(THPMI)<sub>r</sub>) が得られ, アニオン重合からは数平均分子量 10000 程度の分子量が大きな重合体 (poly(THPMI)<sub>a</sub>) が得られることが判明した. 本検討の範囲では, poly(THPMI)<sub>r</sub> の方が近紫外領域における吸収が小さいことから感光材料への応用に適している.

## 2. 8 参考文献

- 1) A. Takahashi, A. Nagai, A. Mukoh, M. Wajima, and K. Tukanishi, IEEE Transaction on CHMT, 13, 1115(1990)
- 2) 片桐純一, 永井晃, 高橋昭雄, 天城慈夫, 大木伸昭, サーキットテクノロジー, 6 (2), 71 (1991)
- 3) 高橋昭雄, 永井晃, 鈴木雅雄, 向尾昭夫, 高分子論文集, 50, 57 (1993)
- 4) 金丸 競, 高分子電気物性, 共栄出版(株) (1981) p4
- 5) A. Takahashi, S. Yokosawa, M. Wajima and K. Tsukanishi, Proc. Printed Circuit World Convention III(ICP), WC III-14(1984)
- 6) A. Nagai, A. Takahashi, M. Wajima and K. Tukanishi, Polym. J., 20, 125(1988)
- 7) S. Amou, S. Yamada, A. Takahashi, A. Nagai, M. Tomoi, J. Appl. Polym. Sci. 92, 1252(2004).
- 8) T. Hagiwara, I. Suzuki, K. Takeuchi, H. Hamana and T. Narita, Macromolecules, 24, 6856(1991)

- 9) Z. K. Liao and C. S. Wang, *Polym. Bull.*, **22**, 1(1989)
- 10) 大谷和男, 篠原典男, 吉田晴雄, 羽入田利明, 熱硬化性樹脂, **13**, 147 (1991)
- 11) R. H. Wiley and G. L. Mayberry, *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 217(1963)
- 12) W.-H. Li, H. D. H. Stover and A. E. Hamielec, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **32**, 2023(1994)
- 13) Y. Nagasaki, H. Ito and T. Turuta, *Makromol. Chem.*, **187**, 23(1986)
- 14) H. Hasegawa and T. Higashimura, *Macromolecules*, **13**, 1350(1980)
- 15) 天羽悟, 西村伸, 高橋昭雄, 萩原時男, 浜名浩, 成田正, 高分子論文集, **51**, 764 (1994)
- 16) 天羽悟, 山田真治, 永井晃, 三輪崇夫, 友井正男, 高分子論文集, **61**, 474(2004)
- 17) 加藤清視, “紫外線硬化システム”, (株)総合技術センター, 東京(1990) p155
- 18) R. Rubner, *Siemens Forch. Entwickl. Ber.*, **5**, 92(1976)
- 19) N. Yoda, and H. Hiramoto, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A21**, 1641(1984)
- 20) S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando, and A. Fukami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1763(1987)
- 21) S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando, and A. Fukami, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24**, 1497(1987)
- 22) H. E. Simmons III, and D. R. Wipf, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **70**, 235(1993)
- 23) 上野巧, 表面, **29**, 439 (1991)
- 24) H. Ito, C. G. Willson, and J. M. J. Frechet, *Proc. Microcircuit Eng.* 268(1982)
- 25) S. Amou, S. Nishimura, A. Takahashi, T. Hagiwara, H. HAMANA, and T. Narira, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **37**, 341(1999)
- 26) S. A. M. Hesp, N. Hayashi, and T. Ueno, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 877(1991)

### 第三章 高周波用絶縁材料候補材の特性

本章では、先に合成した耐熱性感光性樹脂ポリ *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (poly (THPMI)), 熱硬化性低誘電特性樹脂ポリ *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミド-co-スチレン (poly(VPMI-co-St)), ポリ *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミド-co-*N*-フェニルマレイミド (poly(VPMI-co-PMI), ビス(4-ビニルフェニル)メタン (BVPM) 硬化物, 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン (BVPE) 硬化物, 1,6-ビス(4-ビニルフェニル)ヘキサン (BVPH) 硬化物の誘電特性, 耐熱性等について調査研究した結果について報告する.

#### 3. 1 耐熱性感光性樹脂「ポリ *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (poly(THPMI))」の特性

##### 3. 1. 1 試料と測定

実験試料には、近紫外領域に吸収を持たないラジカル重合体 (poly(THPMI)<sub>r</sub>, 表 2-5, No. 25) を用いた. 示差走査熱量分析 (DSC) は約 10mg の試料を用い, 窒素気流下, 昇温速度 10°C/分の条件で測定した (測定装置: Du Pont Co. 製 910 型示差走査熱量計). 熱重量分析 (TGA) は, 約 20mg の試料を用い, 窒素気流下, 昇温速度 5°C/分の条件で測定した (測定装置: TA Instruments Ltd. 製 951 型熱重量分析機). GC-mass スペクトルは(株)日立製作所製 H-2500GC-mass により観測した. IR スペクトルは(株)日立製作所製 I-5040FTIR を用いて KBr 法にて観測した. 感光特性は以下のように評価した. 感光性樹脂組成物 (75wt% THF, 4wt% 2-メトキシエタノール, 19wt% poly(THPMI)<sub>r</sub>, 2wt% 光酸発生剤 (4-ホルホリノフェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホネート)) を調製し, 本組成物をスピンコート法によりシリコンウエハー上に厚さ 1.6 μm となるように塗布・乾燥して超高圧水銀ランプで所定の露光を施した. 露光後, 120°C/10 分間加熱し, 2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて現像処理を施し, 現像に必要な露光量を求めた.

### 3. 1. 2 結果と考察

先のように調整した poly(THPMI)r の感光特性を市販のポジ型感光性樹脂 OFCR-800 と比較して図 3-1 に示した。露光，現像後の感光層の膜厚が 0% に達するために必要な露光量を感度として求めると化学増幅型の感光機構を採用した poly(THPMI)r では，感度が  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$  であるのに対して，非化学増幅型の OFCR-800 では  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$  であった。これにより化学増幅型の感光機構を採用した poly(THPMI)r の感度が高いことが確認される。同感光性樹脂組成物を用いてライン/スペースが  $15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$  のパターン形成を試みた結果を図 3-2 に示した。図中の黒色の細い線が樹脂パターンである。現像時間の最適化がなされていないため現像オーバーで樹脂パターンが細くなっているが  $15\mu\text{m}$  程度の微細パターンが形成可能であることが確認される。以上のことから本樹脂系を用いて高感度な微細パターン形成が可能であることが判明した。しかし，図 3-1 の poly(THPMI)r 系感

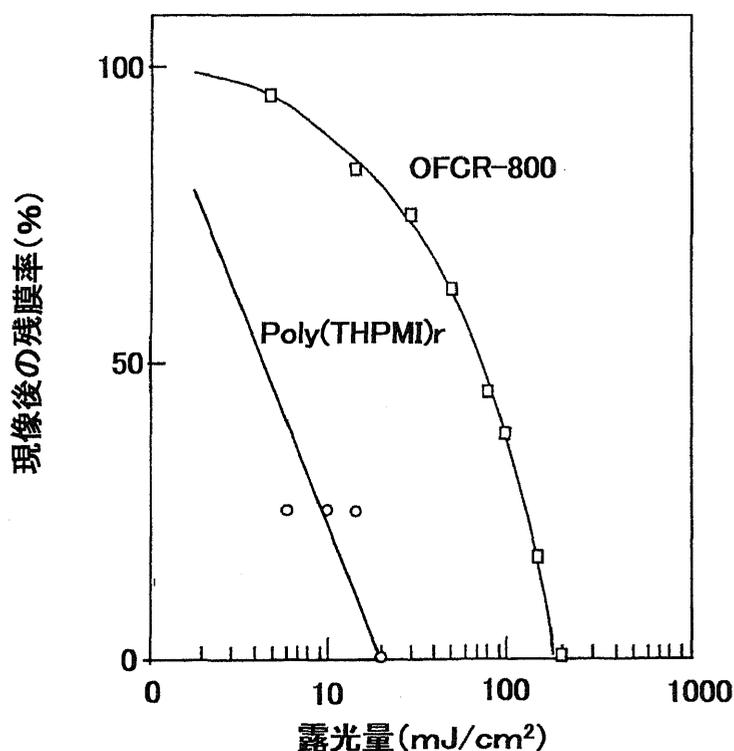


図3-1 poly(THPMI)r/4-モルホリノフェニルジアゾニウムトリフロロメタンスルホネート(9/1)及びOFCR-800(東京応化工業(株))の感光特性

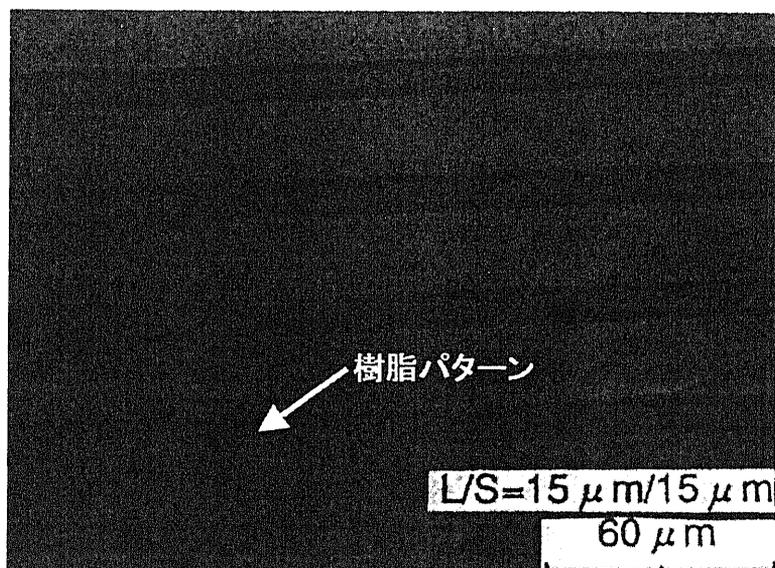


図3-2 poly(THPMI)r/4-ホルホリノフェニルジアゾニウムトリフルオロメタンスルホネート(19/2)系感光性樹脂の感光パターン

光性樹脂組成物の感度曲線において露光量の増加にともなう膜厚の減少率が比例関係にないことや、図 3-2 の樹脂パターンがフォトマスクのライン幅 ( $15\mu\text{m}$ ) よりも細くなっていることから、現行の感光性樹脂組成物の未露光部分のアルカリ現像液に対する耐性は不十分であると思われる。poly(THPMI)r の分子量が小さいこと、アルカリ成分とイミド環との相互作用により現像液に対する溶解性が増しているものと考えられる。Chiang, Lu 等はアリルトリメチルシランと *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドとの交互共重合体 (数平均分子量 1 万) に約 38wt% のジアゾナフトキノン化合物を添加した感光性樹脂組成物において未露光部分の耐アルカリ性が良好であることを報告している<sup>2)</sup>。本検討の感光性樹脂組成物においても、先の例と同様にスチレン等のアルカリ現像液に不溶なユニットを poly(THPMI)r に導入するとともに高分子量化をはかり、更にジアゾナフトキノン等の溶解阻害効果を有する酸発生剤を併用する等の対策によって未露光部の耐アルカリ性が改善されるものと思われる。

図 3-3 に poly(THPMI)r の TGA カーブを示した。poly(THPMI)r は  $205^{\circ}\text{C}$

および 365°Cにおいて大きな熱重量減少が観測された。poly(THPMI)r, 210°C/5分の熱処理を加えた poly(THPMI)r, ポリ *N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド (poly(HPMI)) の IR スペクトルを図 3-4 に, 230°Cにおける分解ガスの GC-mass スペクトルを図 3-5 に示した。熱処理を加えた poly(THPMI)r の IR スペクトルでは, THP 基内の C-H 伸縮運動に由来する 2900  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収が小さくなり, O-H 伸縮運動に由来する 3500  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収が新たに認められた。また, ガスクロマトグラフィーにて見出された 4 種類の分解ガスのマススペクトルはジヒドロ-2H-ピラン, 2, 2'-ビステトラヒドロピランのマススペクトルと一致していた。このことから poly(THPMI)r は 205°C程度の加熱で THP 基の脱離を生じることが判明した。本開発では樹脂材料に対する耐熱性の目標値をはんだ付工程の温度を目安に 5%重量減少温度 310°Cに設定しており, 本検討の poly(THPMI)r をプリント基板等の実装材料に適用するためには耐熱性の改善が必要であった。

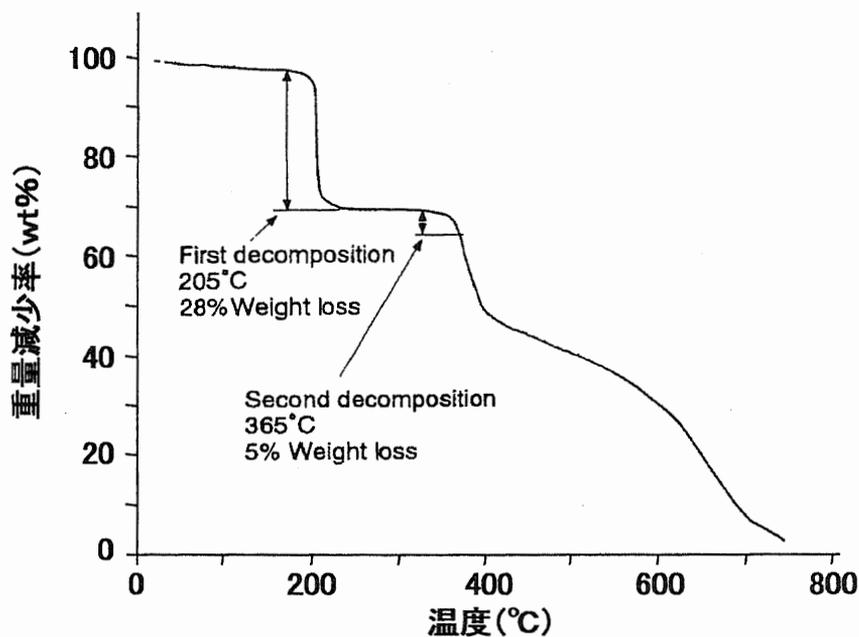


図3-3 poly(THPMI)rのTGAカーブ

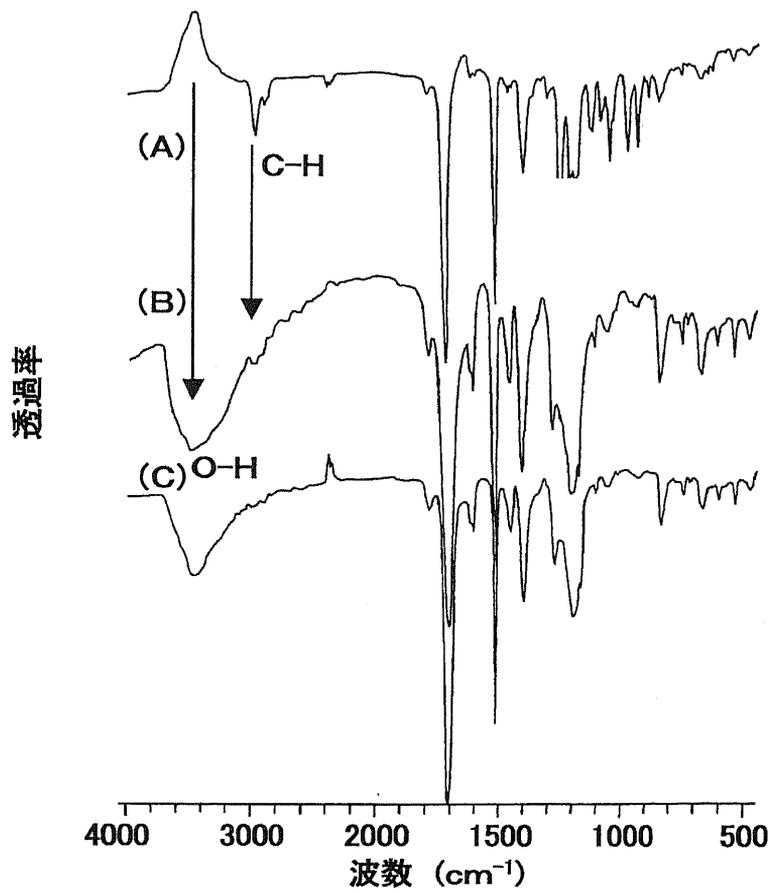


図3-4 poly(THPMI)r, poly(HPMI)のIRスペクトル  
 (A) poly(THPMI)r未処理品  
 (B) poly(THPMI)rの205°C/5分加熱品  
 (C) poly(HPMI)

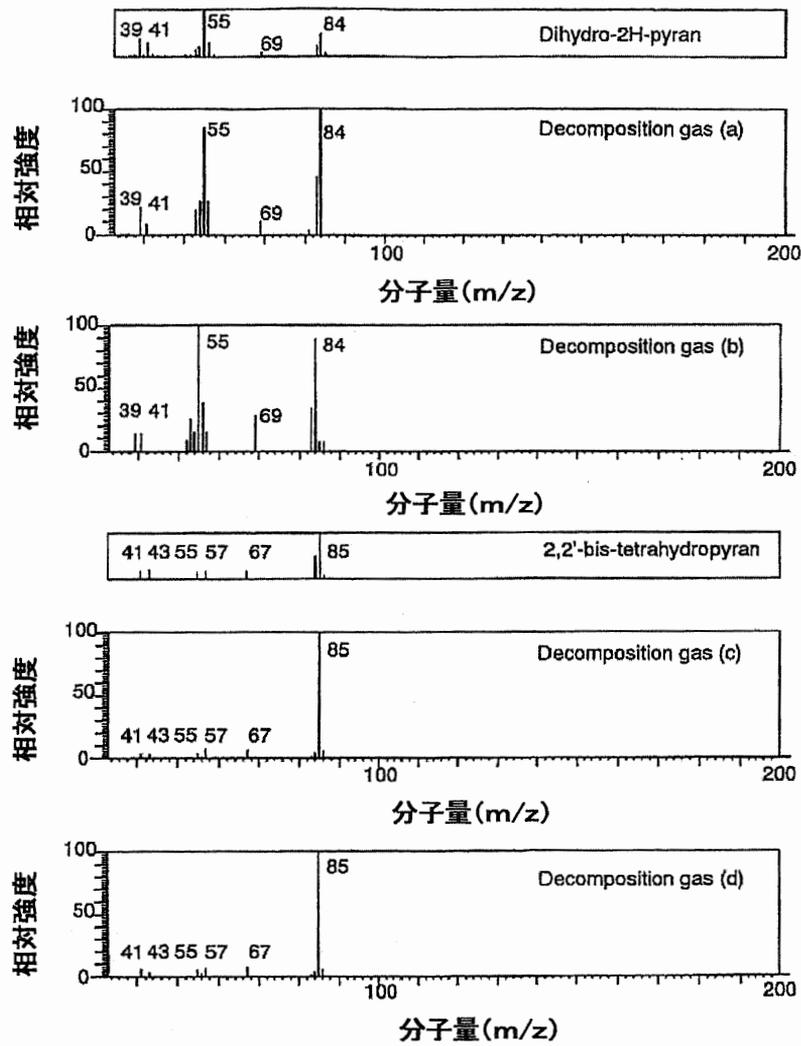


図3-5 poly(THPMI)rの230°C分解ガス(a~d)のマススペクトル

### 3. 2 *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドとスチレンまたは *N*-フェニルマレイミドとのコポリマーの特性<sup>3)</sup>

#### 3. 2. 1 試料と測定

*N*-(4-ビニルフェニル)マレイミド (VPMI) と *N*-フェニルマレイミド (PMI) のアニオン共重合体 (poly(VPMI-*co*-PMI), 表 2-3, No. 1~5), VPMI とスチレンとのカチオン共重合体 (poly(VPMI-*co*-St), 表 2-4, No. 11~15) を試料として用いた. 示差走査熱量分析 (DSC) は約 5m g の試料を用い, 空气中, 昇温速度 10°C/分の条件で測定した (測定装置: Du Pont Co. 製 910 型示差走査熱量計). 熱重量分析 (TGA) は, 約 10m g の試料を用い, ヘリウム気流下, 昇温速度 5°C/分の条件で測定した (測定装置: 真空理工(株)製高速示差熱天びん TGD-7000RH). 5%重量減少温度を耐熱性の指標として観測した.

#### 3. 2. 2 結果と考察

表 3-1, 図 3-6 に poly(VPMI-*co*-PMI) と poly(VPMI-*co*-St) の <sup>1</sup>H NMR から求めた PMI, St 含有率と 5%重量減少温度を示した. poly(VPMI-*co*-PMI) の 5%重量減少温度は PMI 含有率に影響されず 411~434°C のほぼ一定の値を示したのに対して poly(VPMI-*co*-St) では, 384~461°C であり, St 含有率の増加にともない低下する傾向を示した. これらの値は, 同様にして測定したポリスチレンの 5%重量減少温度 (366°C) よりも高い値である. 本ポリマー系の耐熱性は主としてマレイミド基の含有率に依存しているものと思われる. また, VPMI のアニオン単独重合体 (No. 1) とカチオン単独重合体 (No. 11) の耐熱性に差が認められることから, ポリマーの反応性, 架橋密度, 架橋点の構造等も耐熱性に影響を与えていると考えられる. 図 3-7 に VPMI モノマーおよび poly(VPMI-*co*-PMI), poly(VPMI-*co*-St) の DSC カーブを示した. また, DSC 測定後のポリマーを観察して熔融している試料については同図に「熔融」と記載した. VPMI モノマーは, 109°C 付近で熔融し, 熔融直後に熱硬化反応が開始した. その発熱ピークは 113°C, 130°C である. 熔融温度と硬化温度に殆ど差がないことから VPMI モノマー

そのものをプリント基板等の成型材料に応用することは困難である。poly(VPMI-co-PMI)では PMI 含有率に寄らず、明確な発熱ピークが観測されなかった。また、DSC 観測後の試料の観察により、何れの系も熔融していないことが確認された。イミド環のみを主鎖に有する本ポリマーは熔融しにくく、熔融性が低いことに起因して熱架橋反応の進行が妨げられているものと思われる。対して poly(VPMI-co-St)では、St 含有率が 74mol%以上の共重合体が熔融性を示し、200℃付近および 290℃付近に小さな発熱ピークが観測された。側鎖に存在する剛直で嵩高いフェニルマレイミド基の含有率を低減したことによってポリマーの熔融性が増し、架橋反応が比較的円滑に進行したものと思われる。St 含有率が高い No. 15 では DSC の吸熱ピークが 120℃付近に観測されており、この温度領域でポリマーが熔融すると考えると熔融温度と硬化温度との差は広く、成型材料への応用が可能であると思われる結果を得た。

以上、poly(VPMI-co-PMI)と poly(VPMI-co-St)の熱特性を評価した結果、poly(VPMI-co-St)が St 含有率 74mol%以上で熔融性を示し、200℃～290℃で硬化する成型材料への応用が可能な熱硬化性樹脂であるとの結果を得た。また、本検討の範囲ではポリマーの熱分解挙動から poly(VPMI-co-St)の硬化物の 5%重量減少温度は 384℃以上であり、部品実装工程におけるはんだ温度 (288℃) に比べて高い耐熱性を示したことから、プリント基板等の高周波用絶縁材料への応用が可能であると判断された。

表3-1 poly(VPMI-co-PMI)とpoly(VPMI-co-St)の共重合比と耐熱性の関係

No.	共重合比(mol%)			5%重量減少温度(℃)
	VPMI	PMI	St	
1	100	0	-	419
2	82	18	-	434
アニオン重合体	3	58	42	422
4	38	62	-	411
5	19	81	-	413
11	100	-	0	461
12	58	-	42	408
カチオン重合体	13	43	-	403
14	26	-	74	391
15	13	-	87	384

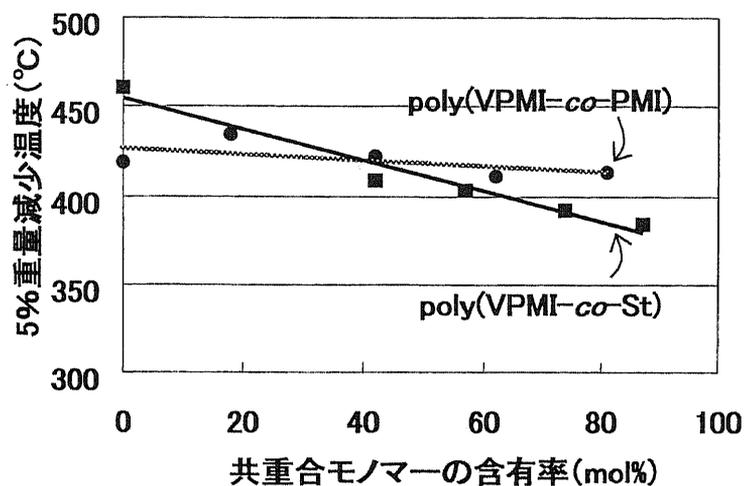


図3-6 poly(VPMI-co-PMI)とpoly(VPMI-co-St)の共重合比と熱分解温度の関係

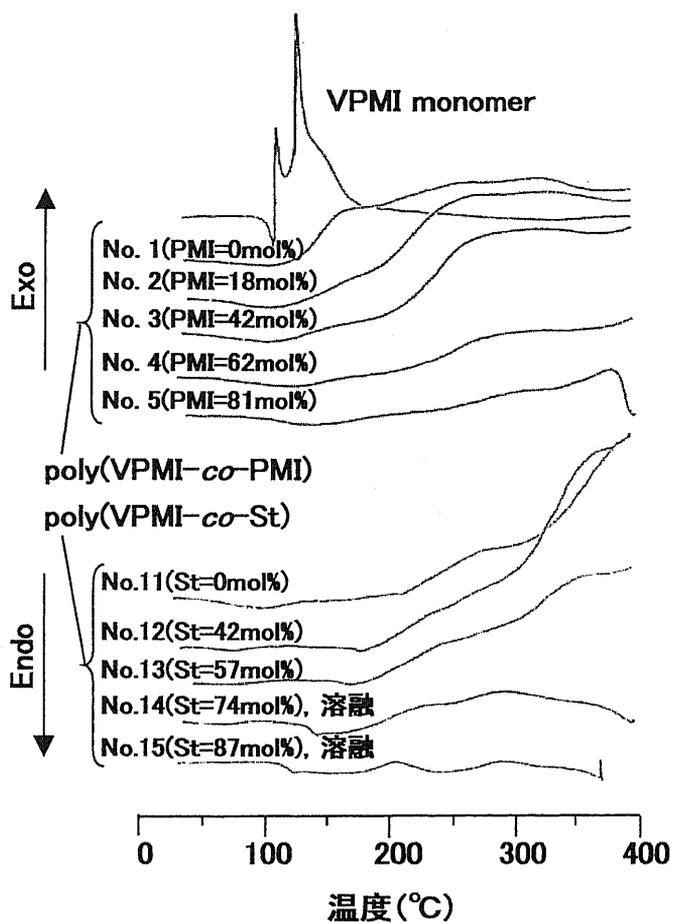


図3-7 VPMIモノマーとpoly(VPMI-co-PMI), poly(VPMI-co-St)のDSCカーブ

### 3. 3 ビス (ビニルフェニル) アルカン類の硬化物の特性<sup>4,5)</sup>

#### 3. 3. 1 試料と測定

ビス (4-ビニルフェニル) メタン (BVPM), 1, 2-ビス (ビニルフェニル) エタン (BVPE, m-m 体, m-p 体, p-p 体の混合物), 1, 6-ビス (4-ビニルフェニル) ヘキサン (BVPH) を試料として用いた. 硬化物の熱特性, 機械特性, 誘電特性は, 窒素気流下, 120°C/30 分, 150°C/30 分, 180°C/100 分の多段階加熱で硬化した樹脂板を用いて評価した. 示差走査熱量分析 (DSC) は約 10mg の試料を用い, 窒素気流下, 昇温速度 10°C/分の条件で測定した (測定装置: Du Pont Co. 製 910 型示差走査熱量計). 熱重量分析 (TGA) は, 約 20mg の試料を用い, 窒素気流下, 昇温速度 5°C/分の条件で測定した (測定装置: TA Instruments Ltd. 製 951 型熱重量分析機). 5% 重量減少温度を熱分解温度とした. 動的粘弾性は昇温速度 5°C/分, 測定周波数 10Hz の条件で測定した (測定装置: アイティー計測制御 (株) 製 DVA-200 型粘弾性測定装置). 動的粘弾性のメカニカルロス tangent のピーク位置をガラス転移温度として求めた. 引張強度および伸びは 1.5×1.5×80mm の棒状サンプルを作製し, 引張速度 1.0mm/分の条件で観測した (測定装置: (株) 島津製作所製 AGS-100G 引張試験機). 誘電特性は 1.5×1.5×80mm の棒状サンプルを作製し, 空洞共振器摂動法により測定した (測定装置: アジレントテクノロジー (株) 製 810 型ネットワークアナライザー, (株) 関東電子応用開発製空洞共振器).

#### 3. 3. 2 結果と考察

BVPM, BVPE, BVPH の DSC カーブを図 3-8 に示した. BVPM, BVPH は p-p 体であり常温で固体であった. 第 2 章で示したように BVPM, BVPH の純度は, それぞれ 81%, 98% であり不純物の影響を受けているものと思われるが, その吸熱ピークは BVPM で 34°C, BVPH で 54°C と比較的低い温度で熔融することが確認された. BVPE は, 常温で液状の m-m 体, m-p 体と常温で固体の p-p 体の混合物を試料としたため明確な吸熱ピークは観測されなかったが約 50°C に加熱することによって p-p 体が m-m 体, m-p

体に溶解することを確認した。p-p体の融点は93°Cであると報告されている<sup>6)</sup>。熱硬化反応はBVPM, BVPE, BVPHともに120~140°C付近で開始し、発熱ピークは150~170°Cに観測された。本検討の化合物群は分子量が小さいことに起因して熔融温度、硬化温度が低く、また、硬化温度と熔融温度の差も比較的広いことから成型材料に適するものと思われた。図3-9にBVPM, BVPE, BVPHの硬化物(CBVPM, CBVPE, CBVPH)のTGAカーブを示した。各多官能スチリル化合物の硬化物の5%重量減少温度は443~445°Cであり、スチリル基間を結合する炭化水素鎖の長さによらず、ほぼ一定の値を示した。本検討ではポリスチレンの5%重量減少温度が377°Cと観測されており、スチリル化合物の多官能化が耐熱性の向上に寄与していることが認められた。また、485°Cにおける残渣量を比較するとCBVPMでは46wt%, CBVPEでは30wt%, CBVPHでは15wt%となり、芳香環の含有量が高いほど耐熱性が高くなる傾向が認められた。多官能スチリル化合物の耐熱性は、はんだプロセスにおける加熱温度(288°C)に比べて十分高く、本化合物群をプリント基板等の高周波用絶縁材料に適用することが可能であると判断された。

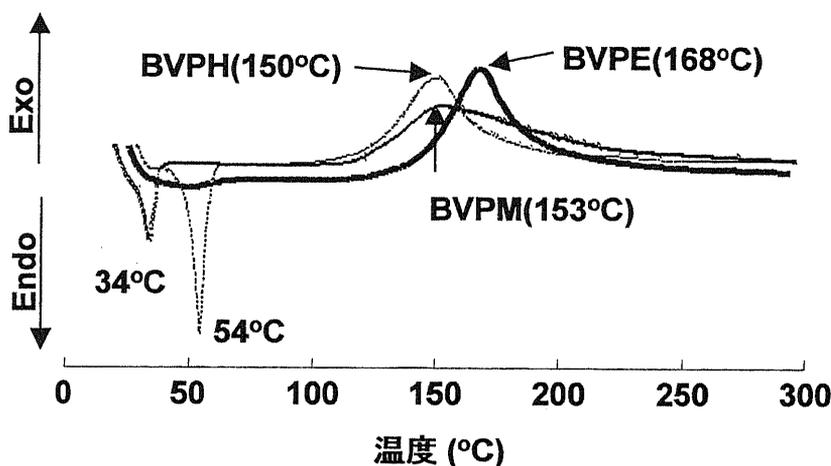


図3-8 BVPM, BVPE, BVPHのDSCカーブ

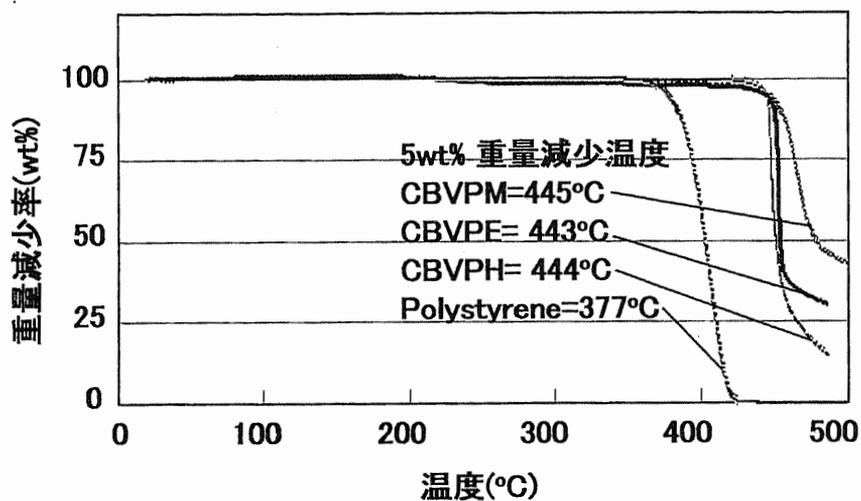


図3-9 BVPM, BVPE, BVPH硬化物のTGAカーブ

表3-2 ベースレジン候補材の特性比較

	poly(THPMI)r	poly(VPMI-co-St)	CBVPM	CBVPE	CBVPH
レジン構造					
反応性	感光性	熱硬化性	熱硬化性		
溶融成型性	-	○	○	○	○
5%重量減少温度(°C)	≒200	≒390	445	443	444
$\epsilon r^a$ (計算値)	3.3	3.0	2.7	2.7	2.6

a) Clausius-Mosottiの式

### 3. 4 ベースレジンの選定と課題の抽出

#### 3. 4. 1 ベースレジン候補材の特性比較

ベースレジンの候補材として取り上げた耐熱性感光性樹脂 poly(THPMI)r, 熱硬化性低誘電特性樹脂 poly(VPMI-co-St), BVPM, BVPE, BVPH の反応性, 耐熱性と Clausius-Mosotti の式による比誘電率の計算値を表 3-2 に示した. 感光性樹脂として設計した poly(THPMI)r は, 感光特性は確認できたものの, 5%重量減少温度が約 200°Cと, はんだ付け温度 (288°C) に比べて低く, 耐熱性の改善が必要であった. また, 構造中のマレイミド基, エーテル基の影響で比誘電率が 3.3 と目標よりも大きくなると予想された. 従って poly(THPMI)r は高周波用絶縁材料のベースレジンへの適用は困難であると判断した. 熱硬化性低誘電特性樹脂として設計した poly(VPMI-co-St), ビス(ビニルフェニル)アルカン類 (BVPM, BVPE, BVPH) は, 熔融性を有し, また, これらの硬化物は 5%重量減少温度がはんだ付け温度 (288°C) を大きく上回っていることから, いずれも高周波用絶縁材料に適用可能であると思われた. 両化合物の耐熱性, 比誘電率を比較すると, 構造中にマレイミド基を有する poly(VPMI-co-St)は比誘電率が 3.0, 構造中にヘテロ原子を含まないビス(ビニルフェニル)アルカン類硬化物である CBVPM, CBVPE, CBVPH では 2.6~2.7 と推算された. 耐熱性は poly(VPMI-co-St)の 5%重量減少温度が 390°C程度であるのに対して CBVPM, CBVPE, CBVPH では 443~445°Cであり, 誘電特性, 耐熱性ともにビス(ビニルフェニル)アルカン類硬化物の方が優れているとの結果が得られた. 以下, CBVPM, CBVPE, CBVPH の諸特性を評価し, 材料の絞込み, 課題の抽出を行うことにした.

#### 3. 4. 2 ビス(ビニルフェニル)アルカン類硬化物の特性比較

表 3-3 および図 3-10~11 に評価結果を示した. 図 3-10 には CBVPM, CBVPE, CBVPH の動的粘弾性の観測結果を示した. 何れの硬化物も 350°C以上まで弾性率が低下せず, 本硬化物のガラス転移温度 ( $T_g$  と略す) が高いことが示唆された. 図 3-11 には, 10GHz における誘電特性を各種ポリマーと

表3-3 ビス(ビニルフェニル)アルカン類硬化物の特性比較

	CBVPM	CBVPE	CBVPH
5%重量減少温度(°C)	445	443	444
T <sub>g</sub> (°C)	>390	>400	>370
引張強度 (MPa)	-	32	30
伸び(%)	-	<2	<5
ε <sub>r</sub> (計算値) <sup>a)</sup>	2.7	2.7	2.6
ε' (10GHz) <sup>b)</sup>	2.49	2.50	2.37
tan δ (10GHz) <sup>b)</sup>	0.0036	0.0012	0.0029

a) Clausius-Mosottiの式, b)空洞共振器摂動法, 実測値

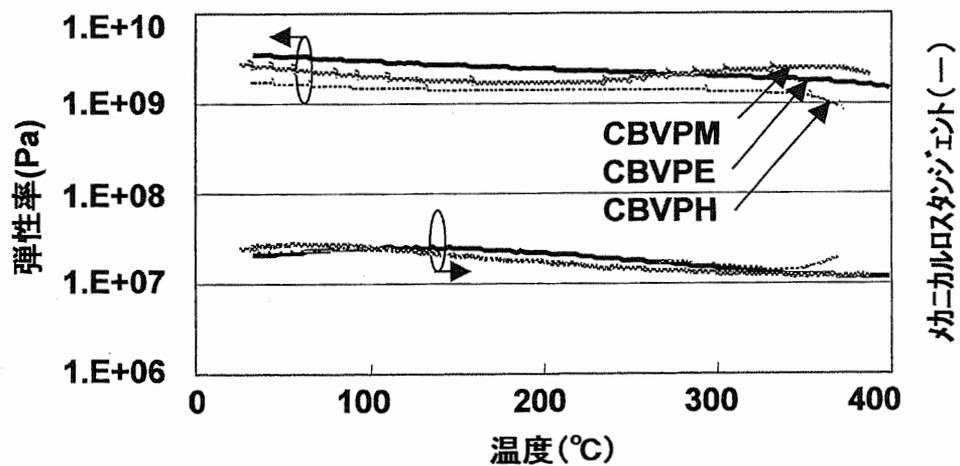


図3-10 CBVPM, CBVPE, CBVPHのDMA

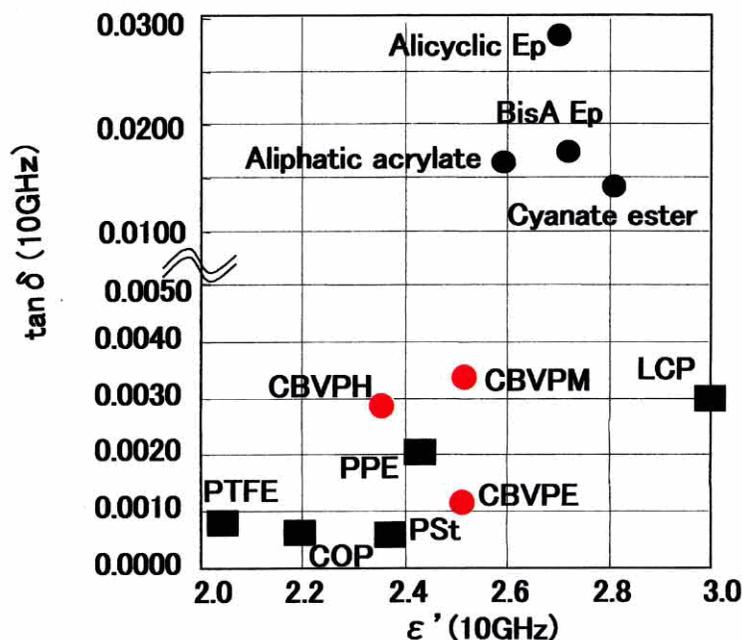


図3-11 CBVPM, CBVPE, CBVPHと従来材との10GHzにおける誘電特性の比較

比較して示した。全炭化水素骨格を有する CBVPM ( $\epsilon' = 2.49$ ,  $\tan \delta = 0.0036$ ), CBVPE ( $\epsilon' = 2.50$ ,  $\tan \delta = 0.0012$ ), CBVPH ( $\epsilon' = 2.38$ ,  $\tan \delta = 0.0029$ ) は、熱硬化性樹脂としては  $\epsilon'$ ,  $\tan \delta$  がともに低く、中でも CBVPE においては熱硬化性樹脂としては従来にない極めて低い  $\tan \delta$  が観測された。これは、本多官能スチリル化合物が構造中に酸素や窒素といったヘテロ原子を含んでおらず、低極性な化合物であることに起因している。表 3-3 においてスチリル基間を結合するメチレン鎖の長さとは  $\epsilon'$  の関係を見ると、絶対値は異なるが計算値、実測値ともにモル分極 ( $P_M$ ) が小さく、モル比容 ( $V_M$ ) が大きなメチレン鎖を多く含む BVPH が小さな値を示していることが分かる。一方、 $\tan \delta$  は  $\epsilon'$  とは異なる傾向を示した。類似化合物の  $\tan \delta$  の大きさを比較する場合、基本的には  $\epsilon'$  と同様の挙動を示すものと考えられる。すなわちより低極性な CBVPH の  $\tan \delta$  がより小さくなると考えられたが、本検討結果では CBVPH よりも CBVPE の方が小さな  $\tan \delta$  を示した。 $\tan \delta$  は分極部の運動にともなう内部摩擦に基づくエネルギー

損失と考えられることから、構造中の分極の大きさのみならずその運動性についても考慮する必要があると思われた。硬化物中に未硬化成分が残存している場合、系全体を可塑化することおよび未硬化成分自体が架橋体に比べて動きやすいことから  $\tan \delta$  の増大を招く可能性がある。更に  $\tan \delta$  に影響を与える因子としては不純物の混入の影響も考えられた。本検討では、もっとも低い  $\tan \delta$  を示した CBVPE を用いて反応率および不純物含有量と誘電特性の関係を調べた。CBVPE の反応率と誘電特性の関係を表 3-4 に示した。反応率は未硬化モノマーおよび各種硬化条件で硬化した樹脂板の DSC の発熱挙動を観測し、その発熱量の比率から以下のように求めた。

$$\text{反応率 (\%)} = 100 \times (A - B) / A$$

A : モノマーの DSC 発熱量 (J/g)

B : 樹脂板の DSC 発熱量 (J/g)

表3-4 BVPEの反応率と硬化物の誘電特性の関係

硬化条件 (°C/min)	140/30	160/30	180/30
反応率(%)	47	87	95
$\epsilon'$ (10GHz)	2.5	2.5	2.5
$\tan \delta$ (10GHz)	0.0020	0.0013	0.0012

a) Determinated by DSC.

モノマーの反応率が 87%以上の硬化物では  $\tan \delta$  の著しい増大は認められないが、反応率が 47%と未硬化成分を多く含む硬化物においては 0.001 程度の  $\tan \delta$  の増大が認められ、多量の未硬化成分の残存は硬化物の  $\tan \delta$  の増大を招くことが確認された。しかし、120°C/30 分、160°C/30 分、180°C/100 分の多段階加熱で硬化した樹脂の場合、BVPM の反応率は 98%、BVPE の反応率は 96%、BVPH の反応率は 70%であったので未硬化成分の影響のみにより  $\tan \delta$  が増大したものではないと判断した。

次いで BVPE を用いて不純物が  $\tan \delta$  に与える影響について検討した。

図 3-12 に BVPE の液体クロマトグラフィーの観測結果と各成分の同定結果、含有量を示した。本検討に用いた BVPE には不純物としてメチルスチレンが約 4%、VBC が約 1%含まれていた。メチルスチレンに比べ VBC は極性が高く、誘電特性に与える影響が大きいと考え、VBC の添加率と誘電特性の関係について検討した。図 3-13 には BVPE 中に不純物として合成原料である VBC を添加した硬化物の誘電特性を示した。検討の結果、硬化物中に含まれる VBC ユニットの増加にともない  $\epsilon'$ 、 $\tan \delta$  がともに増加することが確認された。塩素原子を含む VBC が  $\tan \delta$  に与える影響は大きく、この検討では VBC 含有率 1 mol% 当たり、33% (0.0004) 程度の  $\tan \delta$  の増加が認められた。樹脂系の  $\tan \delta$  が小さい場合には、VBC のような極性基を有する不純物はその量が微量であっても系全体の  $\tan \delta$  を著しく増大させる。したがって、一層の低  $\tan \delta$  化のためには高極性な不純物の低減が重要な因子であることが示唆される。BVPM, BVPH の不純物の同定、定量は実施していないが、BVPE の検討例と同様に合成原料の臭素、塩素化合物の混入が  $\tan \delta$  の増大に関与しているものと推定している。

各硬化物の機械特性を表 3-3 に記載した。引張強度、伸びは CBVPE で 32MPa、2%未満、CBVPH で 30MPa、5%未満であり、CBVPH の伸びは目標に達しているものの、強度的には何れの硬化物も弱くハンドリング性を考えた場合、強度の改善が必要であると判断した。CBVPM, CBVPE, CBVPH の特性を比較した場合、CBVPE の  $\tan \delta$  が他に比較して極めて優れていること、熱特性、機械特性には大きな差がないことから、以下、CBVPE を高周波用絶縁材料のベースレジンに選定して実用特性の検討を進めることとした。

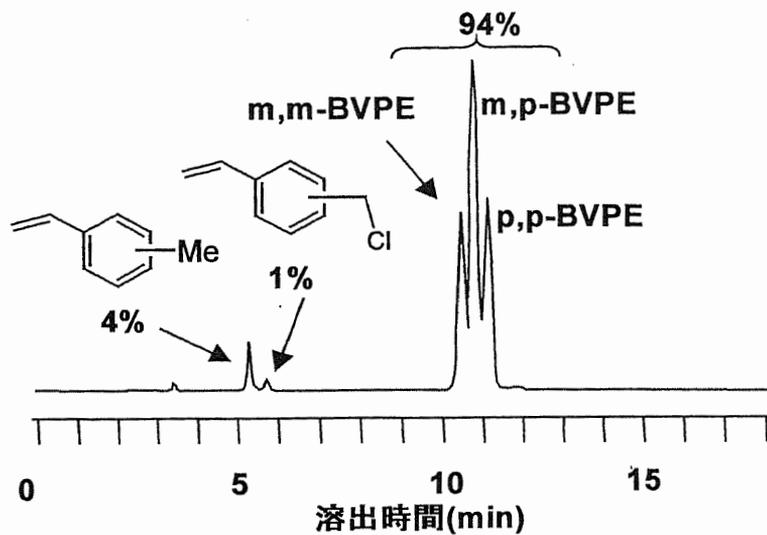


図3-12 HPLCによるBVPEの成分分析結果

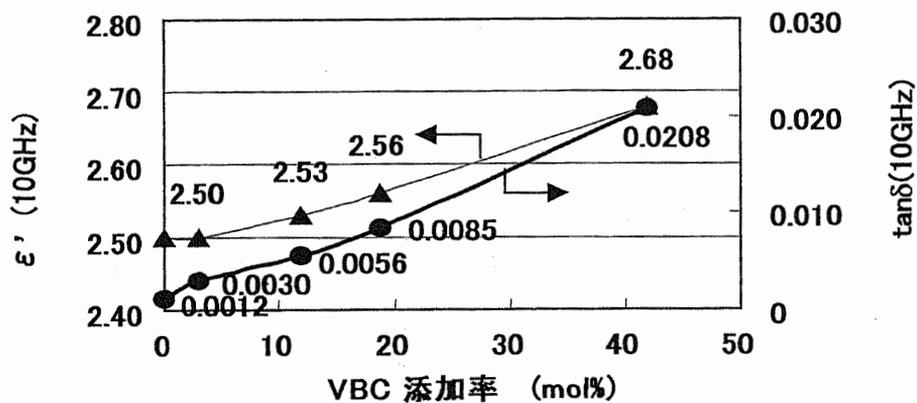


図3-13 VBC添加率と誘電特性の関係

### 3. 5 結論

高周波用絶縁材料のベースレジンとして poly(THPMI)r, poly(VPMI-co-PMI), poly(VPMI-co-St), CBVPM, CBVPE, CBVPH を取り上げ、その熱特性、誘電特性を研究した結果、以下の結論を得た。

- (1) poly(THPMI)r は、感光性の発現に必要なテトラヒドロピラニル基の脱離にともなう 5%重量減少温度が 200℃程度と低い。
- (2) poly(VPMI-co-PMI) はいずれの組成比においても熔融しない。

(3) poly (VPMI-*co*-St) は, St 含有率 74%以上で熔融性を示し, 成型加工が可能であると思われ, その 5%重量減少温度は約 384~390°Cと耐熱性が優れている.

(4) BVPM, BVPE, BVPH は, 100°C未満で熔融し, 成型加工が可能であると思われ, その硬化物(CBVPM, CBVPE, CBVPH)は熱硬化性樹脂としては比誘電率, 誘電正接が低く, 5%重量減少温度は 440°C以上と高い耐熱性を有する.

(5) 硬化物の誘電特性, 耐熱性がともに優れたベースレジンとして CBVPE を選定した. 主な特性は, 10GHz における  $\epsilon'$  が 2.5,  $\tan \delta$  が 0.0012, 5%重量減少温度が 443°C, ガラス転移温度が 400°C以上である. 引張強度は 32MPa, 伸びは 2%未満であり, 課題として機械特性の改善が見出された.

### 3. 6 参考文献

- 1) S. Amou, S. Nishimura, A. Takahashi, T. Hagiwara, H. HAMANA, and T. Narira, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 37, 341(1999)
- 2) Wen-Yen Chiang and Jin-Yuh Lu, Eur. Polym. J., 29, 837(1993)
- 3) 天羽悟, 西村伸, 高橋昭雄, 萩原時男, 浜名浩, 成田正, 高分子論文集, 51, 764 (1994)
- 4) 天羽悟, 山田真治, 永井晃, 三輪崇夫, 友井正男, 高分子論文集, 61, 474(2004)
- 5) S. Amou, S. Yamada, A. Takahashi, A. Nagai, M. Tomoi, J. Appl. Polym. Sci., 92, 1252(2004).
- 6) W.-H. Li, H. D. H. Stover and A. E. Hamielec, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 32, 2023(1994)

## 第四章 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン硬化物の改質

### : 実用特性の付与

先の研究により、全炭化水素骨格を有する1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン(BVPE)の硬化物(CBVPE)の誘電特性、耐熱性が優れていることが判明した。CBVPEを高周波用絶縁材料としてプリント基板に適用するためには、更に(1)強度、伸びといった機械特性の改善、(2)安全性の観点から難燃性の付与、(3)信頼性の確保と導体損失低減の両立の観点から表面粗さの小さな銅箔との接着性の付与といった基板特性を改善する必要がある。以下、各要求特性ごとにその対策を研究した結果を報告する。

#### 4. 1 機械特性の改善<sup>1,2)</sup>

BVPE硬化物(CBVPE)は、優れた誘電特性、耐熱性を有するものの引張強度は32MPa、伸びは2%未満と低く、ハンドリング性の観点からプリント基板の絶縁材料に適用するためには機械特性の改善が必須であると思われた。このような比較的硬く、脆い熱硬化性樹脂の改質にはポリマーブレンドが有効な手法であり、多くの報告がなされている。エポキシ樹脂の例では、従来、ブレンドポリマーとしてエラストマー<sup>3)</sup>について検討されてきたが、近年では熱可塑性樹脂、たとえばポリフェニレンエーテル(PPE)<sup>4)</sup>、ポリアリールエーテルケトン<sup>5)</sup>、芳香族ポリエステル<sup>6)</sup>などのエンジニアリングプラスチックによる改質が報告されている。一方、分子間に水素結合をもたらすエーテル基などを導入した二官能スチリル化合物の検討もなされているが、その場合、機械特性は改善されるものの誘電正接の値が大きくなるという問題がある<sup>7)</sup>。本検討では、ブレンドポリマーの選択によって機械特性、誘電特性等の調整が容易なポリマーブレンドによる改質について研究することにした。

##### 4. 1. 1 測定

動的粘弾性は昇温速度5°C/分、測定周波数10Hzの条件で測定した(測定装置:アイティー計測制御(株)製DVA-200型粘弾性測定装置)。動的

粘弾性のメカニカルロスタングメントのピーク位置をガラス転移温度として求めた。引張強度および伸びは  $1.5 \times 1.5 \times 80$  mm の棒状サンプルを作製し、引張速度  $1.0$  mm/分の条件で観測した（測定装置：（株）島津製作所製 AGS-100G 引張試験機）。誘電特性は  $1.5 \times 1.5 \times 80$  mm の棒状サンプルを作製し、空洞共振器摂動法により測定した（測定装置：アジレントテクノロジー（株）製 810 型ネットワークアナライザー，（株）関東電子応用開発製空洞共振器）。BVPE 単独硬化物，PPE 単独成形板，BVPE/PPE ブレンド体の硬化物の破断面を SEM により観測した（観測装置：（株）日立製作所製走査型電子顕微鏡 S - 4200 型）。BVPE と PPE とのブレンド体の硬化物を集束イオンビーム加工によって加工し，炭素原子について TEM - EELS 分析を行った（加工装置：（株）日立製作所製 HITACHI FB - 2000A 型集束イオンビーム加工装置，観測装置：HITACHI HF - 2000 TEM, GATAN IMAGING FILTER 678）。

#### 4. 1. 2 試料

ブレンドポリマーとして，ガラス転移温度，強度，伸び，誘電特性が異なる 1, 4-ポリブタジエン（PB, Sigma - Aldrich Corp. 製），ポリフェニレンエーテル（PPE, Sigma - Aldrich Corp. 製），ポリキノリン（PQ, 日立化成工業（株）製）を選定し，市販品をそのまま用いた。BVPE は先に合成した m-m 体，m-p 体，p-p 体の混合物を用いた。2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3 (25B, 日本油脂（株）製) は市販品をそのまま用いた。

#### 4. 1. 3 樹脂板の作成

PPE とのブレンド体はクロロホルム中で，PQ とのブレンド体はシクロペンタノン中において所定量のポリマー，25B, BVPE をブレンドし，その後乾燥して組成物とした。プレス装置を用いて真空下，成形圧力  $2$  MPa,  $120^\circ\text{C}/30$  分， $150^\circ\text{C}/30$  分， $180^\circ\text{C}/100$  分の多段階加熱により組成物を硬化して PPE, PQ ブレンド体の樹脂板を得た。PB とのブレンド体は，無溶媒状態で

所定量の PB, 25B, BVPE を混合, かくはんした後, 窒素気流下, 120°C/30 分, 150°C/30 分, 180°C/100 分の多段階加熱により硬化して樹脂板を得た.

#### 4. 1. 4 結果と考察

ポリマーブレンドによる CBVPE の改質について研究した. ブレンドポリマーには, CBVPE の応用を広げることを目的として性状, 物性の異なる PB, PPE, PQ を選定した. 本研究は主に CBVPE のプリント基板への応用を目的としているが, ブレンドポリマーを選択することによって図 4-1 に示した各種形態の絶縁材料への応用が可能になると考えられる. PB は常態において液状であり, BVPE の m-m 体, m-p 体とブレンドすることによって無溶剤ワニスを作製できる. その硬化物 (PB ブレンド体と略す) は, ゴム成分とのブレンドにより低弾性且つ低誘電率, 低誘電正接の硬化物になると予想される. PB ブレンド体は, 金ワイヤ配線の埋め込みに使用される液状樹脂 (ポッティング材) への応用が期待される. PQ は有機溶媒に可溶で成膜性が優れている. また, その乾燥フィルムは未硬化状態においても高い強度を有する. 従って PQ とのブレンド体はキャストによるフィルム化が容易で, その硬化物 (PQ ブレンド体と略す) は高い強度と低い比誘電率, 誘電正接を備えた, フィルム材料, コーティング材料への応用が期待される. PPE は, それ自体の比誘電率, 誘電正接が低いことが知られている. また, BVPE が低分子量のスチレン系材料であることに起因して, PPE の成形性を改善する可塑剤として機能することが期待される. 従って, PPE と BVPE とのブレンド体は成形性に優れ, その硬化物 (PPE ブレンド体と略す) は比誘電率, 誘電正接が非常に低く, プリント基板等の高周波用絶縁材料への応用が最も期待される.

各ブレンド体の特性を表 4-1~4-3 に示した. 図 4-2 (a), (b) にはポリマー配合率と引張強度, 伸びの関係を示した. PB ブレンド体はポリマーの増量にともない引張強度は低下するものの, 伸びは増加する傾向を示した. 一方, PPE ブレンド体, PQ ブレンドはポリマーの増量にともない引張強度, 伸びがともに増加する傾向が見られた. 引張強度の改善という点

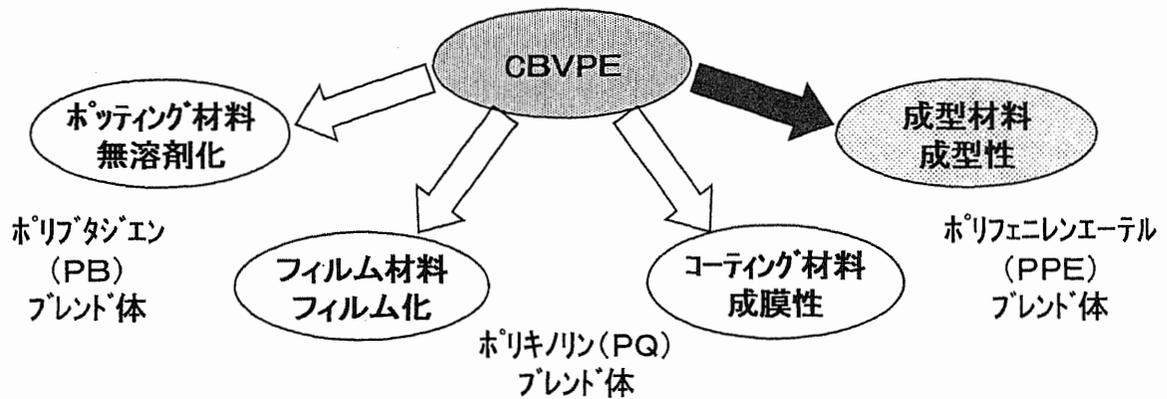


図4-1 CBVPEの応用展開

表4-1 1,4-ポリブタジエン(PB)によるCBVPEの改質

BVPE	100	50	30	5	0
PB (重量比)	0	50	70	95	100
25B <sup>a</sup>	0	1	1	1	1
$\epsilon'$ at 10GHz	2.50	2.42	2.39	2.37	2.37
$\tan \delta$ at 10GHz	0.0012	0.0040	0.0060	0.0080	0.0110
Tensile strength(MPa)	32	1.8	0.7	≒0	-
Elongation(%)	<2	27	117	143	-
Tg(DMA, °C)	>400	-30	-30	-30	-

a) 2,5-Dimethyl-2,5-(*t*-butylperoxy)hexyne-3.

表4-2 ポリフェニレンエーテル(PPE)によるCBVPEの改質

BVPE	100	70	50	30	0
PPE (重量比)	0	30	50	70	100
25B <sup>a</sup>	0	1	1	1	1
$\epsilon'$ at 10GHz	2.50	2.45	2.43	2.43	2.41
$\tan \delta$ at 10GHz	0.0012	0.0015	0.0019	0.0020	0.0022
引張強度(MPa)	32	75	79	78	79
伸び(%)	<2	26	27	47	123
Tg(DMA, °C)	>400	219	222	219	229
ピール強度(kN/m)	0.3	0.8	1.0	1.2	1.5

a) 2,5-Dimethyl-2,5-(*t*-butylperoxy)hexyne-3.

表4-3 ポリキノリン(PQ)によるCBVPE改質

BVPE	100	70	50	30	0
PQ (重量比)	0	30	50	70	100
25B <sup>a</sup>	0	1	1	1	1
$\epsilon'$ at 10GHz	2.50	2.72	2.85	3.00	2.92
$\tan \delta$ at 10GHz	0.0012	0.0051	0.0051	0.0062	0.0086
Tensile strength(MPa)	32	43	84	95	98
Elongation(%)	<2	4	6	6	10
Tg(DMA, °C)	>400	259	261	249	260

a) 2,5-Dimethyl-2,5-(*t*-butylperoxy)hexyne-3.

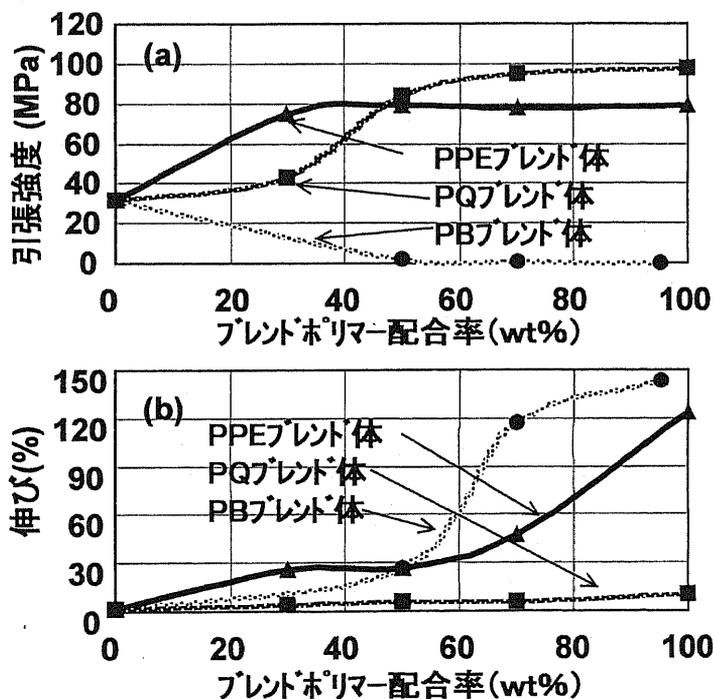


図4-2 ブレンドポリマー配合率と強度, 伸びの関係

ではポリマー単独での強度が高いPPE, PQによる改質が有効である. 特にPPEを改質材とした場合では, PPE配合率が約30wt%で強度, 伸びがともに大きく増加した. このとき引張強度は, 75MPaを示し, ポリマー単独の引張強度79MPaとほぼ同等の値を示した. 各ブレンド硬化樹脂のTgは, PBブレンド体では-30°C, PPEブレンド体では219~222°C, PQブレンド

体では 249~261°C とポリマーの配合比によらず、ほぼ添加したポリマーと同程度の  $T_g$  が観測された。PB ブレンド体、PQ ブレンド体では、硬化の進行にともない系が白化したことから、硬化時にポリマー相と CBVPE 相が相分離し、分離したポリマーの  $T_g$  が観測されたものと思われた。PQ ブレンド体の  $T_g$  がポリマー単独の  $T_g$  よりも若干低下しているのは、系内に残存する BVPE モノマーあるいはその低分子量体による可塑化が影響しているものと思われる。これに対して PPE ブレンド体は透明であった。PPE とポリスチレンの相溶性がよいことは一般的に知られているが、PPE ブレンド体の  $T_g$  の挙動が PB や PQ ブレンド体と同様にほぼポリマーの  $T_g$  を反映していること、図 4-3 に示した破断面の観察の結果から PPE ブレンド体においても系内に相分離構造が存在するものと推定された。また、硬化物が透明であることから相分離サイズはシングルナノオーダーであると考えられた。そこで TEM - EELS 分析により、硬化物内の炭素原子の分布を観測した。図 4-4 に観測結果を示した。本図では炭素原子が多く存在する部分を白く、少ない部分を黒く表現している。CBVPE の炭素含有率は、92.3wt%、PPE の炭素含有率は、80.0wt% であることから PPE が多く含まれている部分は相対的に黒く表される。この図によれば、明確な相構造は観測されていないが、硬化物中にナノスケールで炭素原子の少ない部分（黒点）が観察された。CBVPE と PPE からなる本樹脂系においては、硬化物内に CBVPE と PPE の濃度分布がナノオーダーで存在していると考えられる。先に示した PPE ブレンド体におけるポリマー添加量が少ない領域（30wt%）において、ポリマーと同等の引張強度を示した要因の一つとして、この微細な濃度分布、すなわち特異な相構造があるものと推測している。PPE ブレンド体と一般銅箔（10 点平均粗さ  $R_z=7.0\mu\text{m}$ ）との接着力は樹脂の強度、伸びの改善にともない向上し、0.8~1.2kN/m の接着力が得られた（表 4-2）。

各ブレンド体の誘電特性を比較すると PB、PPE ブレンド体ではポリマーの増量にともない、 $\epsilon'$  は低下し、 $\tan\delta$  は増加する傾向を示した。PQ ブレンド体では、ポリマーの増量にともない  $\epsilon'$ 、 $\tan\delta$  ともに増加する傾向を示した。各ブレンド体の誘電特性は、CBVPE と添加したポリマーとの中間

的な値を示し、ブレンド体の  $\epsilon'$ ,  $\tan \delta$  の一層の低減には低  $\epsilon'$ , 低  $\tan \delta$  ポリマーとのブレンドが有効であると思われた。本検討の範囲では、ブレンド体の誘電特性への影響が少なく、強度、伸びなどの機械特性およびガラス転移温度が高い PPE とのブレンド体が最も優れた特性を示した。PPE ブレンド体は、成型性（成型温度 = 180°C, 成型圧力 = 2MPa）、ガラス転移温度（約 220°C）、引張強度（75~79MPa）、伸び（26~47%）の点で汎用エポキシ樹脂と同等以上の性能を有しており、プリント基板などの高周波用絶縁材料への適用が可能であると判断される。また、その誘電特性は 10GHz において比誘電率 2.4~2.5, 誘電正接は 0.0015~0.0020 と低く、誘電正接の値においては、ほぼフッ素樹脂系の積層板と同等レベルの絶縁材料となることが確認された。

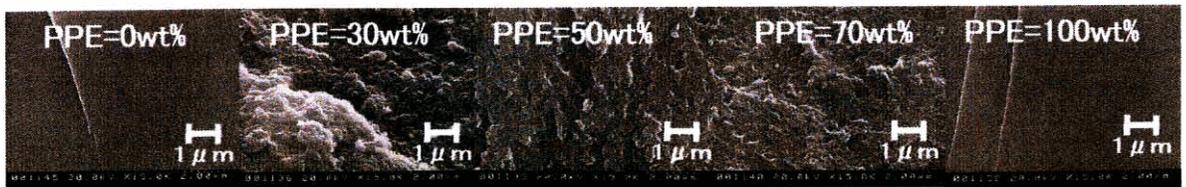


図4-3 PPEブレンド体の破断面

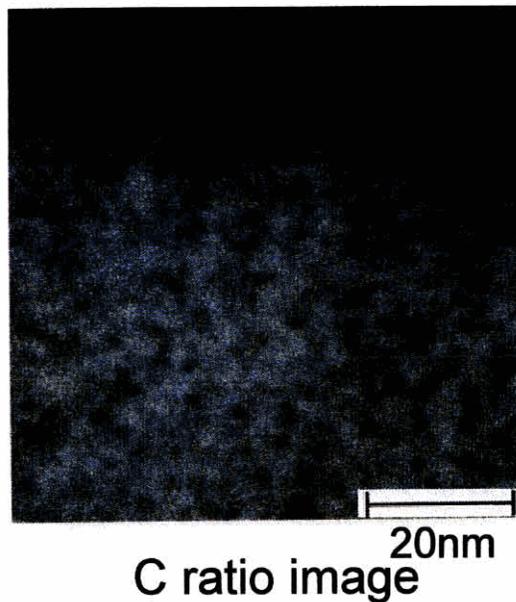


図4-4 TEM-EELSによるPPEブレンド体内の炭素原子分布画像

## 4. 2 低誘電正接難燃剤<sup>8,9)</sup>

プリント基板には、火災被害の抑制のため高度な難燃性が求められる場合が多い。一般に樹脂材料の難燃化は、構造中に臭素等のハロゲン原子を有するハロゲン化合物やリン原子を含有する赤燐や有機リン化合物、水酸化アルミニウムのような金属水酸化物を難燃剤として樹脂系に添加することによってなされている<sup>10~13)</sup>。従って、添加する難燃剤の誘電特性が樹脂硬化物の誘電特性に大きな影響を与えることは容易に想像される。一般に臭素やリン原子を構造中に有する難燃剤は、分子内に分極を生じ易く、難燃剤の添加は樹脂系の比誘電率、誘電正接を増大させる傾向がある。本節では、誘電損失と直接比例関係にある誘電正接 ( $\tan \delta$ ) の低い難燃剤の開発を目的とし、有機リン系難燃剤の構造と  $\tan \delta$  の関係について研究した結果について報告する。

### 4. 2. 1 低誘電正接難燃剤の設計

樹脂材料の誘電特性の改善には、分子構造の非極性化（例：ポリオレフィン）および分極部位の運動の抑制（例：液晶ポリマー）が有効であるが有機リン系難燃剤においては、難燃性発現の観点から構造中に含まれるリン酸エステル基等の極性基を除去することはできない。従って、有機リン系難燃剤の  $\tan \delta$  の低減は、運動制御の手法に基づいて進める必要がある。図 4-5 に示した難燃剤のモデル構造について考えると、リン酸エステル基に結合した R の運動性を抑制することによって誘電正接の低減がなされるものと推測された。本研究では、R の回転運動を抑制することを目的とした置換基の導入と R 部分を化学的に結合してリン酸エステル基を環構造内に固定する効果について調べた。高高い置換基の導入は、難燃性の発現に寄与するリン原子含有量を低下させることから、置換基としてはメチル基を選定した。このような比較的剛直な構造を有する有機リン系難燃剤は、難燃剤の高融点化という従来から存在する要求によって既に数種類が上市されている。本研究では、これら市販の難燃剤を中心に、難燃剤の構造と  $\tan \delta$  を関連付けるパラメーターの探索を合わせて実施した。

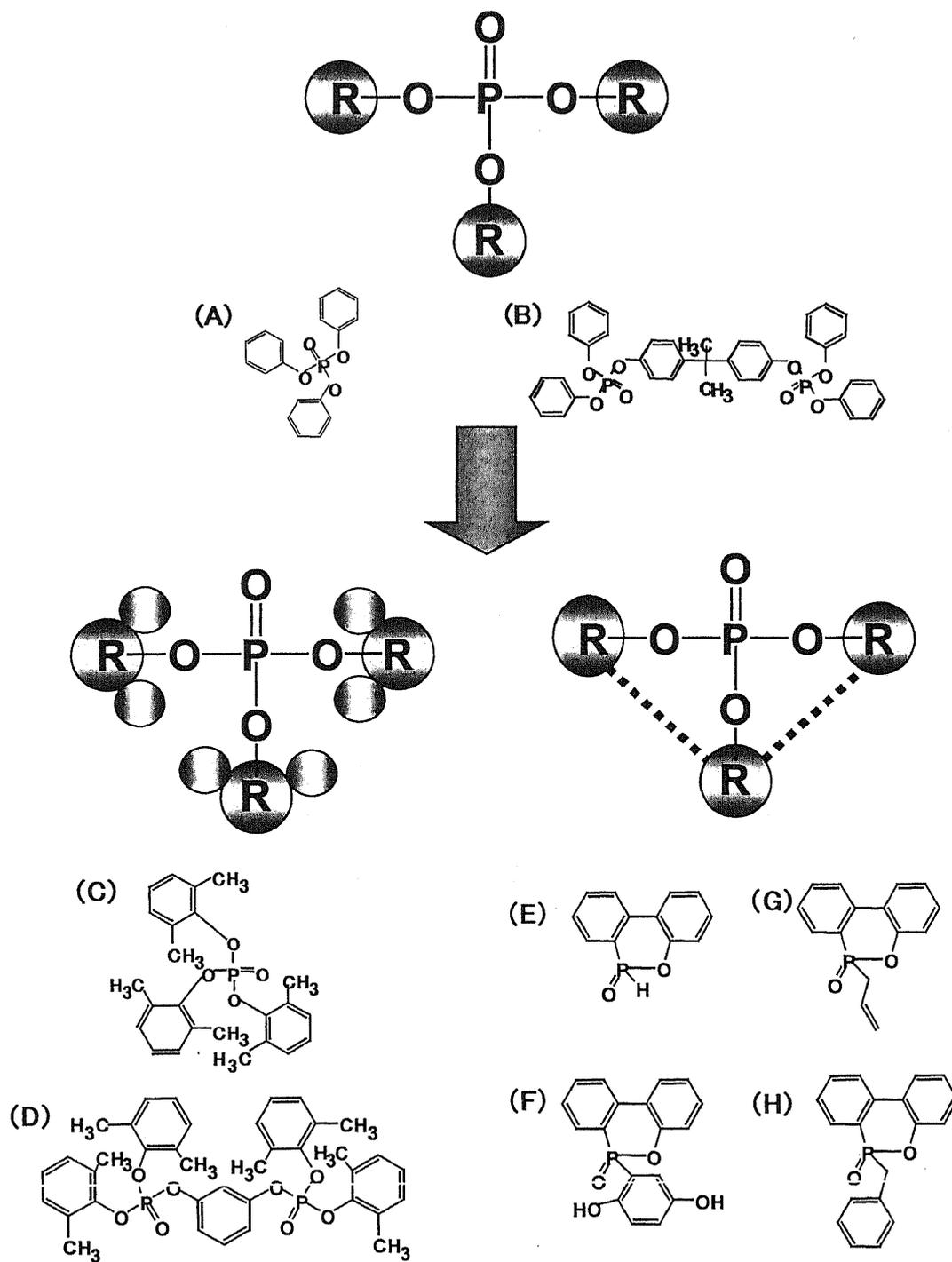


図4-5 低誘電正接難燃剤の設計方針

#### 4. 2. 2 測定

難燃性の評価は、所定の条件で作製した樹脂板を用いて UL-94 試験法に従って評価した。難燃剤の誘電特性は、所定量の難燃剤を含有する樹脂板の 10GHz における誘電特性を空洞共振器摂動法によって観測することにより相対的に比較評価した（測定装置：アジレントテクノロジー（株）製 810 型ネットワークアナライザー、(株) 関東電子応用開発製空洞共振器）。

#### 4. 2. 3 試料

BVPE は先の方法で合成したものを使用した。ポリフェニレンエーテル (PPE, Sigma - Aldrich Corp. 製), 2,5 - ジメチル - 2,5 - ビス (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシレン - 3 (25B, 日本油脂 (株) 製) は市販品をそのまま用いた。試料とした難燃剤の構造を図 4-5 に記載した。リン酸エステル基に結合した芳香環に置換基を持たないトリフェニルフォスフェート(A), ビスフェノール A ビス-ジフェニルフォスフェート(B), 芳香環にメチル基を導入したトリキシレニルホスフェート(C), レゾルシノール ビス (ジキシレニルフォスフェート) (D), 環構造を有するフォスファフェナントレン系難燃剤(E)~(H)を試料とした。難燃剤(A)~(D)は大八化学工業 (株) 製, 難燃剤(E), (F)は三光 (株) 製であり, 難燃剤(G), (H)は公開特許<sup>14)</sup>に基づき合成した。

#### 4. 2. 4 樹脂板の作成

難燃性評価用の試料は、BVPE50 重量部, PPE50 重量部に難燃剤を種々の量添加した樹脂組成物を調製し, その組成物をプレス装置を用いて真空下, 成形圧力 1.5MPa, 120°C/30 分, 150°C/30 分, 180°C/100 分の多段階加熱により硬化し, 1.5×3.0×70mm のサイズに切断加工して作製した。誘電特性評価用の試料は、BVPE70 重量部, PPE30 重量部に 30phr の難燃剤を添加した樹脂組成物を調製し, プレス装置を用いて真空下, 成形圧力 2MPa, 120°C/30 分, 150°C/30 分, 180°C/100 分の多段階加熱により組成物を硬化し, その後, 1.5×1.5×80mm のサイズに切断加工して作製した。

#### 4. 2. 5 結果と考察

難燃剤はその構造により常態において液状，固体のものが存在する．そのため難燃剤そのものの誘電特性を同一手法で観測することは困難であった．本研究では一定の特性を有する樹脂組成物に難燃剤を所定量添加し，その樹脂板の誘電特性を観測することによって難燃剤の誘電特性を相対的に比較検討した．各難燃剤を 30phr 含有する樹脂板の  $\tan \delta$  を図 4-6 に示した．構造末端の芳香環にメチル基を導入した難燃剤 (C)，(D)，環構造を有する難燃剤 (E)～(H) の  $\tan \delta$  が比較材の難燃剤 (A)，(B) に比べて低いことが確認される．難燃剤 (A) と (C) の比較から考察する．難燃剤を

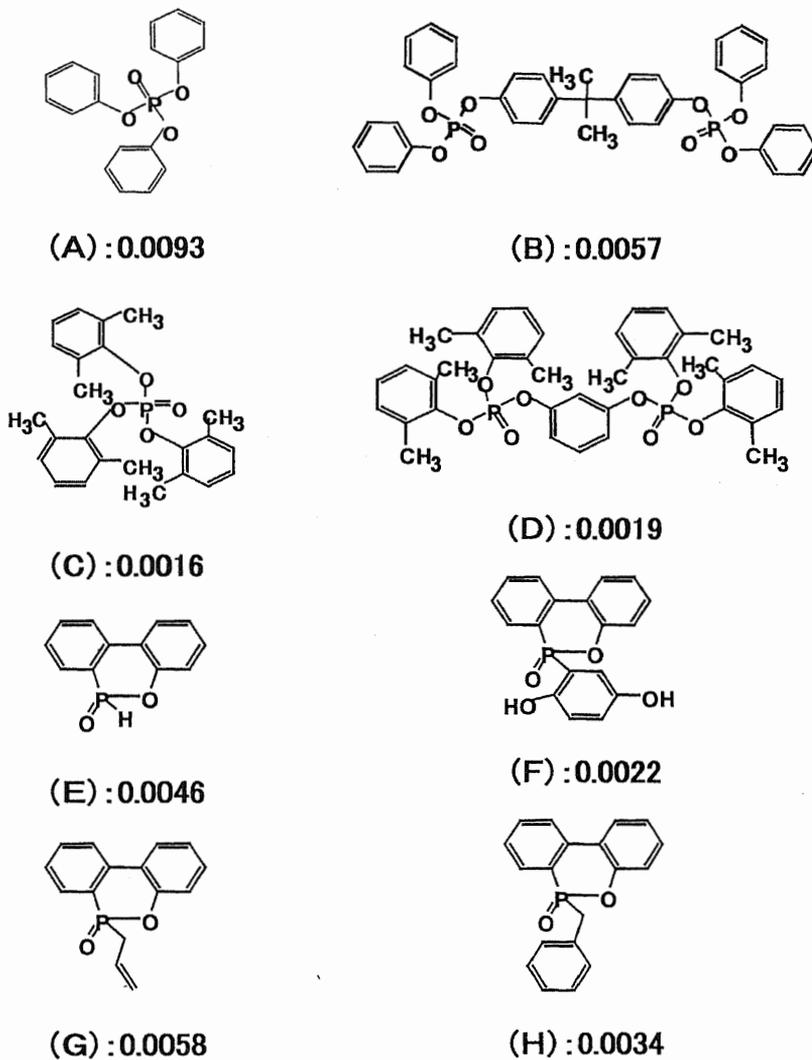


図4-6 難燃剤を30重量部含有する樹脂板の誘電正接

含まない樹脂板単独の  $\tan \delta$  は 0.0015 であり、難燃剤(A)を含有する樹脂板の  $\tan \delta$  は 0.0093 と著しく増大したのに対して、難燃剤(C)を含有する樹脂板の  $\tan \delta$  は 0.0016 とほとんど増加しなかった。両者の構造的な違いはメチル基の有無だけである。メチル基の導入は誘電正接に対して分子の嵩を増して低極性化するという効果と立体障害によって分子の運動性を抑制するという効果の二つが考えられた。分子の低極性化という観点から両難燃剤の安定構造におけるダイポールモーメントを PM3 法によって計算した結果を表 4-4 に示した。難燃剤(A)のダイポールモーメントは 1.03debye であるのに対して難燃剤(C)は 1.20debye となった。これは  $\tan \delta$  がより小さな難燃剤(C)のダイポールモーメントの方がより大きいという矛盾した結果となっており、安定構造のダイポールモーメントの大小だけではメチル基の導入の効果が説明できないことがわかる。次いでダイポールモーメントに対して分子の運動性を加味するため難燃剤が室温においてとりうる各構造のダイポールモーメントを求め  $\tan \delta$  の値と比較することにした。本検討では室温における難燃剤のダイポールモーメントとして、分子動力学法を用いて 300K, 1ps 間にとりうる種々の各分子構造のうち図 4-7 に示したポテンシャルエネルギーのボトムとピーク位置における構造を抽出し、各構造のダイポールモーメントの平均値を求めた。結果を表 4-4 に併記した。室温におけるダイポールモーメントの大きさは、難燃剤(A)では 4.86debye, 難燃剤(C)では 3.45debye であり、誘電正接の値と一致した傾向を示した。難燃剤(C)では芳香環に導入したメチル基が分子内運動を抑制し、分極の増大を招く構造をとりにくくしているものと推定される。各難燃剤の安定構造におけるダイポールモーメントと室温におけるダイポールモーメント、難燃剤を含有する樹脂板の  $\tan \delta$  の関係を表 4-4, 図 4-8 に示した。安定構造のダイポールモーメントと  $\tan \delta$  の関係においては、傾向から著しく外れた系(難燃剤(A), (B))が存在するのに対して室温におけるダイポールモーメントと  $\tan \delta$  の間には比較的良い相関関係が認められた。

ポリスチレンを UL-94 規格の V-0 相当に難燃化するためには、リン原子

の含有量が非常に高い赤リンを難燃剤とした場合においても、16%以上の添加が必要とされており<sup>11)</sup>、赤リンに比べてリン原子含有率の低い有機リン系難燃剤による BVPE 系材料の難燃化は困難であると予想された。しかし、本検討の PPE ブレンド体においては難燃剤 (D) の添加量が樹脂材料に対して 20phr を超えると燃焼時間が著しく低下し、ほぼ V-0 相当の難燃性が得られることが確認された。難燃剤添加量と平均燃焼時間の関係を図 4-9 に示した。PPE はポリスチレンに比べて難燃性の高い樹脂であることが知られており、ポリスチレンと PPE、リン系難燃剤のブレンド系では、主に PPE とリン化合物との熱反応により、樹脂表面に難燃性、断熱性が高い炭化層が形成される難燃機構が報告されている<sup>15)</sup>。本検討の PPE ブレンド体においても同様の難燃機構により高い難燃性が得られたものと思われる。

表4-4 難燃剤のダイポールモーメントとtan δ の関係

難燃剤	tan δ (10GHz)	ダイポールモーメント(debye)	
		安定構造	室温
なし	0.0015	-	-
A	0.0093	1.03	4.86
C	0.0016	1.20	3.45
B	0.0057	0.75	6.03
D	0.0019	1.39	2.59
E	0.0046	3.75	5.43
F	0.0022	2.81	3.48
G	0.0058	4.06	4.56
H	0.0034	4.01	4.66

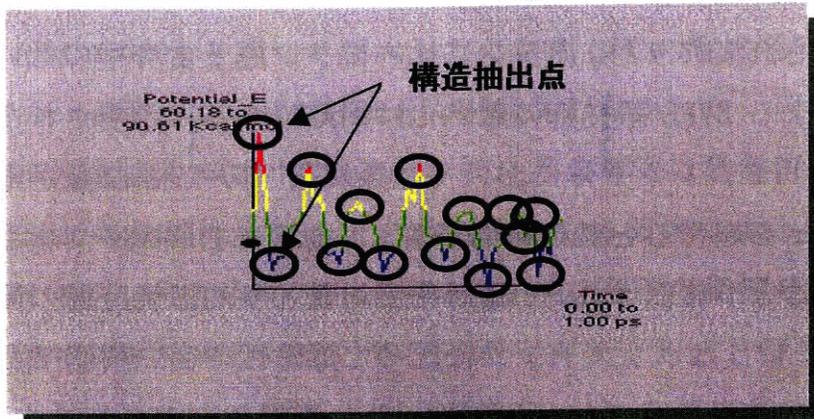


図4-7 分子構造の変化とポテンシャルエネルギーの関係

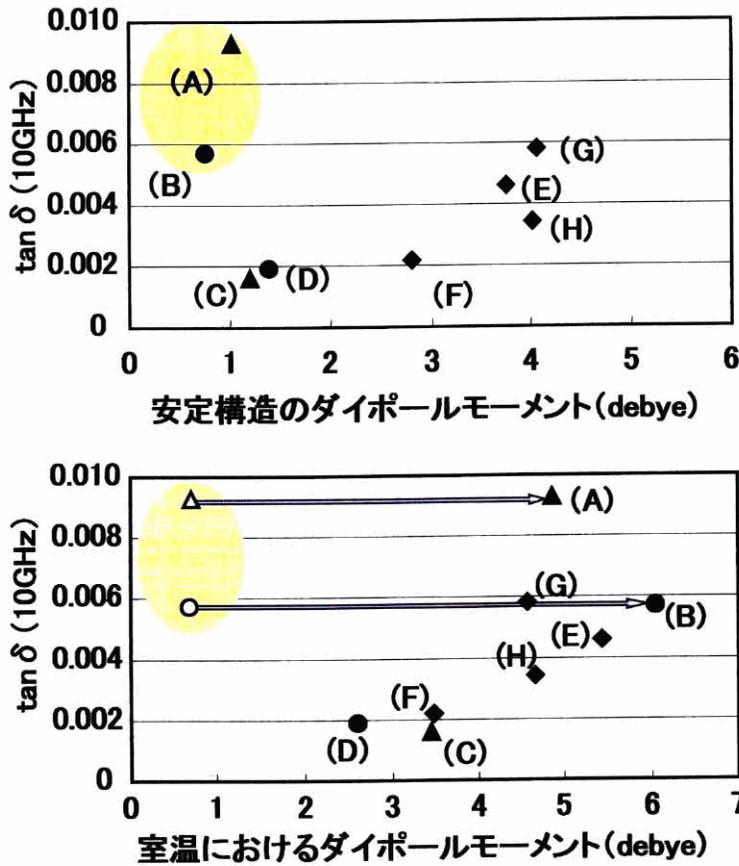


図4-8 難燃剤のダイポールモーメントと難燃剤を含有する樹脂板の $\tan \delta$ との関係

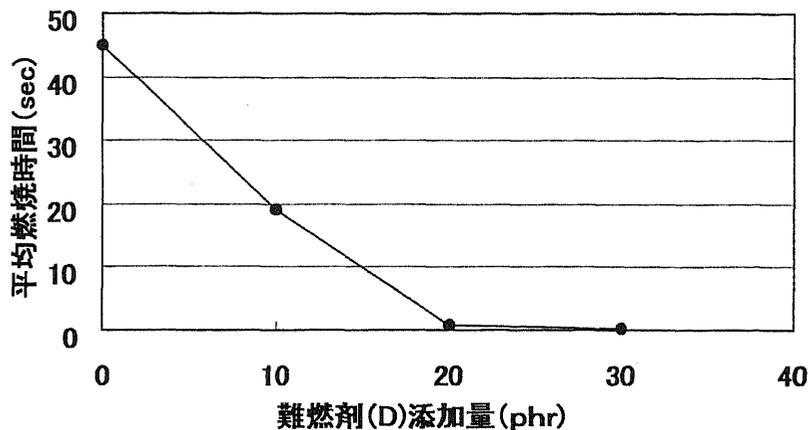


図4-9 難燃剤添加量とPPEブレンド体の燃焼時間の関係

#### 4. 3 銅箔との接着性<sup>16)</sup>

銅箔の表面粗さが高周波信号の伝送損失に影響することを 1.2.3 節で述べた。高周波回路においては導体損失の低減の観点から表面粗さの小さな銅箔により回路を形成することが好ましい。本研究の熱硬化性低誘電特性樹脂 (PPE ブレンド体) の一般銅箔に対するピール強度は、0.8~1.2kN/m であり当初の目標を達しているが、表面粗さの小さな銅箔に対する接着力については未検討であった。本節では開発中の BVPE と PPE をベースとする熱硬化性低誘電特性樹脂と表面粗さの異なる銅箔との接着力について検討し、その接着力の向上について研究した結果について報告する。

##### 4. 3. 1 実験方法

表面粗さの異なる銅箔 (10 点平均粗さ  $R_z=1.5, 1.9, 2.1, 2.4, 7.0 \mu m$ ) を 1% の  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液に室温にて 1 時間浸漬し、その後、室温にて 1 夜乾燥してカップリング処理付き銅箔を作製した。熱硬化性低誘電特性樹脂には BVPE/PPE/低誘電正接難燃剤/ゴム成分 = 40/50/30/10 重量比の組成物を用いた。銅箔と熱硬化性低誘電特性樹脂をプレス装置用いて融着させるとともに熱硬化し、評価用の樹脂板を作成した。プレス条件は真空下、成形圧力 1.5MPa, 120°C

/30分, 150°C/30分, 180°C/100分の多段階加熱とした。銅箔と樹脂板との引き剥がし強さを測定し、銅箔の表面粗さ (Rz) ,カップリング処理の有無とピール強度の関係を調査した。

#### 4. 3. 2 結果と考察

図 4-10 に各種銅箔の接着力を示した。本検討の熱硬化性低誘電特性樹脂には PPE, 難燃剤のほか接着性を増すゴム成分が添加されている。主にゴム成分の添加の効果と思われるが, 表 4-2 に示した PPE ブレンド体のピール強度 (0.8~1.2kN/m) に比べて本検討の熱硬化性低誘電特性樹脂の一般銅箔 (Rz=7.0 $\mu$ m) に対するピール強度は 1.4kN/m に増加している。Rz が 7.0 $\mu$ m と表面粗さが大きな銅箔においてはカップリング処理の有無によるピール強度の差は殆ど認められず, 物理的なアンカー効果により高いピール強度が観測された。ピール強度は Rz の低下にともない何れの系においても低下する傾向にあるものの, カップリング処理を施した銅箔ではピール強度の低下が抑制される傾向が認められた。カップリング処理に使用した  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランは, 本樹脂系に含まれる BVPE のスチリル基と反応性を有することから樹脂表面の BVPE と銅箔表面の  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのメタクリル基との化学的結合が Rz の低下にともなうピール強度の低下を抑制しているものと考えている。一般的にプリント基板におけるピール強度の目標値は 1.0kN/m とされていることからカップリング処理を施した銅箔を用いることにより, 銅箔の Rz を 3.0 $\mu$ m 程度に低減できる見通しである。しかし, Rz=1.9 $\mu$ m の銅箔のピール強度は 0.8kN/m, それ以下の Rz の銅箔ではカップリング処理を施した場合においてもピール強度は 0.3kN/m に低下した。Rz の低減は導体損失低減の観点から重要な課題であり, Rz のより小さな銅箔への接着力の向上を目的として今後, カップリング剤, 処理条件の最適化, 樹脂組成比の最適化について研究を進める予定である。

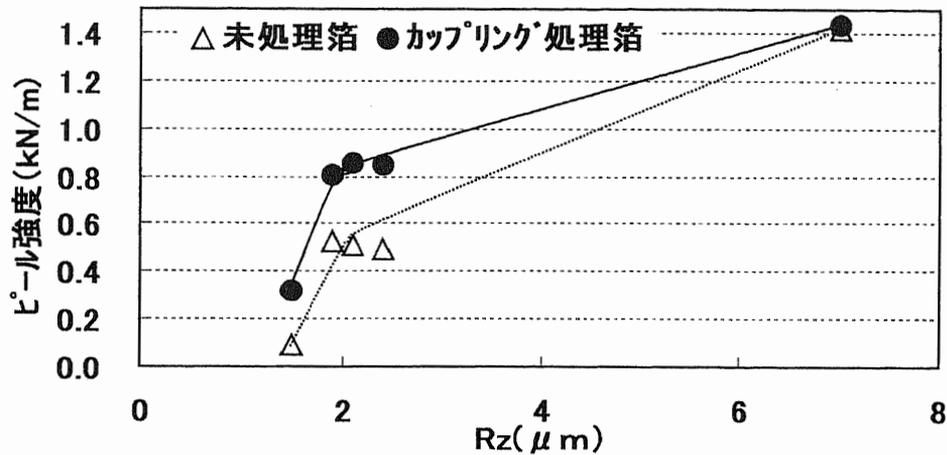


図4-10 銅箔の表面粗さ(Rz)とピール強度の関係

#### 4. 4 結論と今後の展望

CBVPE への実用特性の付与を目的としてポリマーブレンドによる機械特性の改質, 低誘電正接難燃剤による難燃性の付与, 銅箔へのカップリング処理によるロープロファイル銅箔との接着力の改善について検討して以下の結論を得た.

##### 4. 4. 1 結論

(1) CBVPE の機械特性の改質にはポリマーブレンドが有効であり, 引張強度, 伸び,  $\epsilon'$ ,  $\tan \delta$  は, ほぼブレンドポリマーと CBVPE との中間的な値を示し,  $T_g$  はブレンドポリマーの値を反映する傾向が見られた. また, 本検討の範囲では PPE ブレンド体の誘電特性, 熱特性, 機械特性がともに優れており, プリント基板に応用する高周波用絶縁材料として最も適する.

(2) 構造中に剛直な環構造, 立体障害をもたらすメチル基の導入をはかった有機リン系難燃剤は  $\tan \delta$  が低く, 高周波用絶縁材料の難燃剤として好ましい. また, 有機リン系難燃剤の室温におけるダイポールモーメントと  $\tan \delta$  の間には比較的良い相関がある.

(3) BVPE と PPE, 低誘電正接難燃剤, ゴム成分からなる熱硬化性低

誘特性樹脂は、表面粗さ ( $R_z$ ) が  $7.0\ \mu\text{m}$  程度の一般銅箔に対するピール強度は  $1.4\text{kN/m}$  と高い値を示し、 $R_z$  の低下にともなうピール強度の低下は、銅箔に対するカップリング処理により、ある程度抑制できることを確認した。カップリング処理を施すことによって  $R_z$  を  $3.0\ \mu\text{m}$  程度に低減した場合においても約  $1.0\text{kN/m}$  のピール強度が確保できる。

#### 4. 4. 2 今後の展望

表 4-5 に本研究結果をもとに作製した開発樹脂および積層板の特性を示した。本積層板は CBVPE, PPE, 低誘電正接難燃剤, ゴム成分, 酸化ケイ素フィラーを含有する開発樹脂と市販の低誘電率ガラスクロスとを複合化して作製した。積層板においてはガラスクロスの影響により、比誘電率がやや高い値を示したものの、開発樹脂、積層板ともに初期の開発目標をほぼ満足しており、積層板の特性として誘電特性は  $\epsilon'$  が 3.0,  $\tan \delta$  が 0.002, 耐熱性は 5%重量減少温度が  $340^\circ\text{C}$ , 熱膨張率が  $65\text{ppm}/^\circ\text{C}$ , ガラス転移温度が  $230^\circ\text{C}$ , 吸湿率は 0.2%, 難燃性は UL-94 規格 V-0, 接着性はピール強度が  $0.8\sim 1.4\text{kN/m}$ , 加工性は成型温度  $120\sim 140^\circ\text{C}$ , 硬化温度  $180\sim 230^\circ\text{C}$  の特性が確認されている。また、基本樹脂成分である CBVPE と PPE とのブレンド体の機械特性が良いことに起因して難燃剤、フィラー等を添加したにもかかわらず積層板のハンドリング性は良好であった。本積層板は誘電正接の点ではポリテトラフルオロエチレンとガラスクロスからなる PTFE 基板と同等の特性を有し、また、有機系絶縁材料の特徴である低温成型性、低温硬化性を兼ね備えていることから、今後需要の拡大が予測される高周波対応多層プリント基板への応用が十分可能であると考えている。現段階では、本研究は高周波信号に対応したプリント基板に適用する高周波用絶縁材料の基礎的な研究にとどまっているものの、今後、ガラスクロス等のプリント基板の他の構成材料や樹脂組成比の最適化、信頼性評価等を進めることによって、近い将来、高周波信号に対応した廉価で高性能な多層プリント基板の製品化がなされるものと期待している。

表4-5 開発樹脂および積層板の特性

	目標	開発樹脂	開発積層板
<b>誘電特性</b>			
$\epsilon'$ (10GHz)	$\leq 2.7$	2.6~2.8	3.0
$\tan \delta$ (10GHz)	$\leq 0.002$	0.001	0.002
<b>熱特性</b>			
5%重量減少温度(°C)	$\geq 310$	340	340
熱膨張率(ppm/°C)	$\leq 80$	60~80	65
ガラス転移温度(°C)	-	220~230	230
<b>ハンドリング性</b>			
低吸湿性(%)	$\leq 0.5$	0.1	0.2
接着性(kN/m)	$\geq 1.0$	0.8~1.4	0.8~1.4
難燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0
<b>加工性</b>			
成型温度(°C)	$\leq 150$	120~140	120~140
硬化温度(°C)	$\leq 230$	180~230	180~230

#### 4. 5 参考文献

- 1) S. Amou, S. Yamada, A. Takahashi, A. Nagai, M. Tomoi, J. Appl. Polym. Sci., 92, 1252(2004).
- 2) 天羽悟, 山田真治, 永井晃, 三輪崇夫, 友井正男, 高分子論文集, 61, 474(2004)
- 3) 越智光一, 技苑, 101, 20(1999).
- 4) R. A. Pearson and A. F. Yee, Polymer, 34, 3568(1993).
- 5) T. Iijima, T. Tochimoto, and M. Tomoi, J. Appl. Polym. Sci., 43, 1685(1991).
- 6) T. Iijima, M. Tomoi, T. Tochimoto, and H. Kakiuchi, J. Appl. Polym. Sci., 43, 463(1991).
- 7) Z. K. Liao and C. S. Wang, Polym. Bull., 22, 1(1989).
- 8) 天羽悟, 永井晃, 中村吉宏, 第17回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, (2003.3月, 東京)p 125
- 9) 天羽悟, 山田真治, 石川敬郎, 高橋昭雄, 中村吉宏, 塙明德, 飯島利

行，特開 2003-342312

10) 小林強，“環境対応型最新難燃剤・難燃化技術”，(株)技術情報協会，東京 (1999) p 123

11) 宮地保好，“環境対応型最新難燃剤・難燃化技術”，(株)技術情報協会，東京 (1999) p 117

12) 大西英明，“環境対応型最新難燃剤・難燃化技術”，(株)技術情報協会，東京 (1999) p 138

13) 高橋行彦，“環境対応型最新難燃剤・難燃化技術”，(株)技術情報協会，東京 (1999) p 145

14) 頼末友裕，片寄照雄，特開 2000-33621

15) 武田邦彦 “環境対応型最新難燃剤・難燃化技術”，(株)技術情報協会，東京 (1999) p 10

16) 天羽悟，海野盛道，永井晃，中村吉宏，南宣行，未発表データ

## 第五章 総括

高度情報化社会の到来にともない、各種モバイル通信機器、パーソナルコンピュータ等の民生機器分野においても画像、映像等に代表される大容量デジタル情報の作製やその高速伝送が実現されつつある。このような情報処理・通信機器の分野では、デジタル情報の処理、通信速度の向上を目的として電気信号の高周波化が急速に進められている。電気信号の高周波化に対応した絶縁材料には誘電特性、特に誘電正接の低減が強く求められる。従来、このような分野の絶縁材料にはポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、セラミックスといった誘電正接が極めて低い材料が使用されてきたが、今後の民生分野での高周波機器の利用が拡大する中でより廉価で、加工性の優れた高周波用絶縁材料の開発が求められていた。

第一章では、高周波機器の市場動向と高周波信号に対応する技術動向（誘電損失の低減、導体損失の低減、配線長の短縮）について述べるとともに現行の高周波対応絶縁材料の特性比較、課題の抽出を実施した。これにより、現在、信号の高周波化が求められている分野として高速サーバー、ルーター等のバックプレーンに用いられている高密度多層プリント基板を抽出した。PTFE、セラミックス、各種有機系絶縁材料（ポリフェニレンエーテル (PPE) 系、ビスマレイミド-トリアジン (BT) 系、ベンゾシクロブテン (BCB) 系、液晶ポリマー (LCP) 系材料) の比較から、現行の高周波対応絶縁材料の問題点として PTFE、セラミックス材料は誘電特性が優れているものの加工性が低く高価であること、他の有機系絶縁材料は、加工性に優れ、廉価であるものの誘電特性が PTFE 系の絶縁材料に及ばないことを指摘した。高周波用絶縁材料に対する課題は、有機系絶縁材料の優れた加工性を保ちつつ誘電特性の一層の改善であると判断した。

第二章では、新規高周波用絶縁材料の原料となるモノマー、ポリマーの分子設計と合成について述べた。開発方針として (1) 高周波信号の伝送特性の改善を目的とした絶縁材料の低誘電率、低誘電正接化、(2) 成型加工、部品実装等の加熱プロセスに耐えうる高耐熱化、(3) 配線長の短縮を

目的とした微細配線を実現する絶縁材料の感光化を掲げ、各方針に基づいて、以下に示す新規絶縁材料を設計して合成した。合成した化合物は、(A) 耐熱性と低誘電率、低誘電正接性の両立を目的とした構造中にスチレン骨格とマレイミド骨格を有する *N*-(4-ビニルフェニル)マレイミドと *N*-フェニルマレイミドとの共重合体 (poly(VPMI-co-PMI))、スチレンとの共重合体 (poly(VPMI-co-St))、(B) 低誘電率、低誘電正接性を重視して設計した全炭化水素骨格を有するビス(4-ビニルフェニル)メタン (BVPM)、1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン (BVPE, p-p 体, p-m 体, m-m 体混合物)、1,6-ビス(4-ビニルフェニル)ヘキサン (BVPH) の硬化物、(C) 耐熱性と感光性の両立を目的としたポリ *N*-(4-テトラヒドロピラニルオキシフェニル)マレイミド (poly(THPMI)) であり、三系統、6種類の樹脂である。

第三章では、先に合成した樹脂の耐熱性、反応性、誘電特性を比較研究した結果について述べた。その結果、全炭化水素骨格を有する 1,2-ビス(ビニルフェニル)エタン (BVPE) の硬化物 (CBVPE) が、感光性は持たないものの極めて低い誘電特性と高い耐熱性、広いプロセスウインドを有する化合物であることが確認された。CBVPE の特性は、10GHz における比誘電率が 2.5、誘電正接が 0.0012、5%熱重量減少温度が 443°C、ガラス転移温度が 400°C 以上であり、DSC によるモノマーの熱硬化挙動の観察から熔融温度が約 50°C、硬化開始温度が約 140°C と広いプロセスウインドを有していることが確認された。CBVPE の誘電正接の値はポリオレフィン、ポリスチレンについて小さく、熱硬化性樹脂としては従来にない極めて優れた特性であった。本研究では、高周波用絶縁材料のベースレジンとして CBVPE を選定し、以下、実用特性の付与に関する研究を実施することとした。

第四章では、先にベースレジンとして選定した CBVPE に対して、プリント基板への応用を主目的とした実用特性の付与に関する研究結果について述べた。主な研究項目は、(1) 機械特性の改善、(2) 難燃化、(3) 表面粗さの小さな銅箔に対する接着性の改善、(4) プリント基板への応用を想定した積層板の特性評価であり、それぞれ以下のような知見を得た。これ

により従来のエポキシ樹脂に準じた加工性を有しつつ、PTFE/ガラス基板と同等の低誘電正接性を有する新規な高周波用絶縁材料を開発した。

(1) BVPE の単独硬化物 (CBVPE) の引張強度、伸びは 30MPa, <2%と低いがポリマーブレンドによって引張強度、伸びはともに改善されることが確認された。ブレンド体の誘電特性は CBVPE とブレンドポリマーとの中間的な値を示し、ガラス転移温度はブレンドポリマーの値を反映した。誘電特性の観点から、ブレンドポリマーとしてはポリフェニレンエーテル (PPE) が適している。

(2) 有機りん系難燃剤の構造と誘電正接の関係を検討し、室温におけるダイポールモーメントの小さな難燃剤の誘電正接が小さいこと、構造中に環構造を導入したフォスファフェナントレン系難燃剤、構造末端の芳香環にメチル基導入したトリキシレニルホスフェート、レゾルシノールビス (ジキシレニルホスフェート) の誘電正接が低く、分子構造の剛直化が有機りん系難燃剤の誘電正接の低減に有効な手法であることを明らかにした。

(3) 表面粗さが小さな銅箔と本研究の樹脂系との接着力の改善を目的として、銅箔に対するカップリング処理について研究した。その結果、銅箔に対して BVPE との反応性を有する  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランによるカップリング処理を施した場合、銅箔の表面粗さの低減にともなうピール強度の低下が抑制され、表面粗さが従来の一般銅箔の約 1/2 である約  $3.0\mu\text{m}$  の銅箔においてもピール強度が目標の  $1.0\text{kN/m}$  を保持できる見通しを得た。

(4) 上記実用特性を具備した本研究の新規スチリル系熱硬化性低誘電特性樹脂によって作製した積層板の特性は、10GHzにおける比誘電率が 3.0、誘電正接が 0.002、耐熱性では 5%重量減少温度が  $340^{\circ}\text{C}$ 、熱膨張率が  $65\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 、ガラス転移温度が  $230^{\circ}\text{C}$ 、吸湿率は 0.2%、難燃性は UL-94 規格 V-0、接着性は  $0.8\sim 1.4\text{kN/m}$ 、加工性は成型温度  $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、硬化温度  $180\sim 230^{\circ}\text{C}$ であった。本特性は、プリント基板としての実用特性をほぼ満足しており、従来のエポキシ樹脂に準じた加工性を有しつつ、PTFE

／ガラスクロスからなる PTFE 基板と同等の低誘電正接性を達することができる高周波用絶縁材料として好適な材料系であることを確認した。

## 謝 辞

本論文は、1993年から2004年にかけて株式会社日立製作所日立研究所において高周波用絶縁材料の設計と開発に関する研究を中心にまとめたものであり、この間多くの方々に大変お世話になりました。

本論文は、横浜国立大学大学院工学研究院友井正男教授の御指導のもとにまとめることができたものであり、同教授より賜った懇切なるご指導、御鞭撻に対して深甚の謝意を表します。また、本研究のマレイミド化合物の研究全般においては埼玉工業大学環境工学科萩原時男教授、浜名浩教授、成田正教授の懇切なるご指導、御鞭撻を賜り推し進めることができました研究であり、この場を借りまして同教授方に深甚の謝意を表します。

本研究の推進に当って、株式会社日立製作所日立研究所小豆畑茂所長、同小園裕三主管研究長、株式会社日立製作所材料研究所木村勝高所長、同電子材料研究部三輪崇夫部長、同基礎研究所高橋昭雄主管研究員、日立化成工業株式会社配線板材料事業部配線板材料開発部中村吉宏部長には、種々の御指導、御助言、御討論をいただき深く感謝いたします。

本研究の遂行に当っては、株式会社日立製作所材料研究所電子材料研究部永井晃主任研究員、同日立研究所情報制御研究センター西村伸主任研究員、同基礎研究所山田真治主任研究員には、共同研究者として高周波用絶縁材料の各種実験において、御指導、御協力を賜り、厚く感謝いたします。

最後に本研究を行う機会と設備をご提供してくださいました株式会社日立製作所と日立化成工業株式会社の関係各位に深く感謝する次第であります。

## 著者の学術業績

本学位論文は、以下の高周波用絶縁材料関連の公表論文4報をもとに作製されたものである。

### 1. 論文

#### [高周波用絶縁材料関連]

- 1) 天羽悟, 西村伸, 高橋昭雄, 萩原時男, 浜名浩, 成田正, “*N*-(4-ビニルフェニル) マレイミドとスチレン, *N*-フェニルマレイミドとの共重合および共重合体の熱特性”, 高文子論文集, 51, 764(1994)
- 2) S. Amou, S. Nishimura, A. Takahashi, T. Hagiwara, H. Hamana, T. Narita, “Synthesis and Polymerization of *N*-(4-Tetrahydropyranyl-oxyphenyl)maleimide”, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 37, 341(1999)
- 3) S. Amou, S. Yamada, A. Takahashi, A. Nagai, M. Tomoi, “Mechanical and Dielectric Properties of Cured 1,2-Bis(vinylphenyl)ethane Resin Modified with Poly(phenylene oxide)”, J. Appl. Polym. Sci., 92, 1252(2004)
- 4) 天羽悟, 山田真治, 永井晃, 三輪崇夫, 友井正男, “二官能スチリル樹脂硬化物の誘電特性と熱, 機械特性”, 高文子論文集, 61, 474 (2004)

#### [その他]

- 5) S. Amou, O. Haba, K. Shirato, T. Hayakawa, M. Ueda, K. Takeuchi, M. Asai, “Head-to-Tail Regioregularity of Poly(3-hexylthiophene) in Oxidative Coupling Polymerization with  $\text{FeCl}_3$ ” J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 37, 1943(1999)
- 6) S. Amou, K. Takeuchi, M. Asai, K. Niizeki, T. Okada, M. Seino, O. Haba, M. Ueda, “Synthesis of Regiocontrolled Polymer Having 2-Naphthol Unit by  $\text{CuCl}$ -amine Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization”, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 37, 3702(1999)

## 2. 口頭発表

### [高周波用絶縁材料関連]

- 1) 天羽悟, 西村伸, 高橋昭雄, 萩原時男, 浜名浩, 成田正, “*N*-(4-ビニルフェニル) マレイミドとスチレンの共重合及び共重合体の熱特性”, 第42回高文子学会年次大会 (1993. 6)
- 2) 天羽悟, 山田真治, 石川敬郎, “高周波対応低誘電正接実装材料”, 第9回電気学会東京支部茨城支所研究発表会講演予稿集 (2001. 12月, 日立市) p 1
- 3) 天羽悟, 山田真治, 石川敬郎, “スチレン化合物を用いた高周波実装材料”, 第16回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集 (2002. 3月, 横浜市) p 251
- 4) 天羽悟, 永井晃, 中村吉宏, “難燃剤の化学構造と誘電特性の関係”, 第17回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集 (2003. 3月, 東京都) p 125
- 5) 天羽悟, 山田真治, 石川敬郎, 永井晃, 友井正男, “多官能スチレン化合物の誘電特性とポリマーブレンドによる改質”, 第52回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, (2002. 10月, 吹田市) p 215
- 6) 天羽悟, 山田真治, 永井晃, 三輪崇夫, 友井正男, “多官能スチレン化合物の誘電特性と絶縁材料としての改質”, 高文子学会第52回高文子討論会予稿集 (2003. 9月, 山口市), p 3392

### [その他]

- 7) 天羽悟, 上田充, 竹内和彦, 浅井道彦, “酸化カップリング重合による配列制御されたポリ(3-アルキルチオフェン)の合成”, 産業科学技術研究開発第1回独創的高機能材料創製技術シンポジウム予稿集 (1997. 12月, 東京都) p 86
- 8) 天羽悟, 羽場修, 上田充, 竹内和彦, 浅井道彦, “ $\text{FeCl}_3$ を用いた酸化重合による配列制御ポリ(3-アルキルチオフェン)の合成”, 第2回精密重合シンポジウム 精密重合の現状と展望 講演要旨集 (1998. 11月, 東京都) p 63

9) S. Amou, M. Ueda, K. Takeuchi, M. Asai, "Synthesis of regiocontrolled Poly(3-alkylthiophene) by Oxidative Coupling Polymerization using FeCl<sub>3</sub> as a Oxidant", Polymer Preprints, **40**, (1999.Mar., Anaheim) p 93

### 3. 出願特許

#### [高周波用絶縁材料関連]

- 1) 高フッ素含有量のビスマレイミド熱硬化性樹脂, 特願平 2-339393, 1990.11.30
- 2) 含フッ素ビスマレイミドを用いた硬化物, 特願平 3-42333, 1991.2.15
- 3) 導体回路の形成方法, 特願平 3-241962, 1991.9.20
- 4) 含フッ素ビスマレイミド樹脂組成物, 特願平 3-301516, 1991.11.18
- 5) 含フッ素ビスシアナミド樹脂組成物, 特願平 3-301517, 1991.11.18
- 6) 含フッ素樹脂組成物を用いた配線板, 特願平 3-301518, 1991.11.18
- 7) 熱硬化性組成物, 特願平 3-301692, 1991.11.18
- 8) 含フッ素シアネートを用いた硬化物及びそれを用いた積層板, 特願平 3-237834, 1991.9.18
- 9) プリント配線板用めっきレジスト, 該レジストを用いたプリント配線板の製法, 特願平 3-322821, 1991.12.6
- 10) プリント配線板の製法, 特願平 3-322822, 1991.12.6
- 11) 重合性化合物, その製造方法, 及び重合性化合物を含む硬化性組成物, 特願平 3-325531, 1991.12.10
- 12) 導体回路の形成方法, 特願平 4-250175, 1992.9.18
- 13) 感光性樹脂組成物とそれを用いた多層配線板およびその製法, 特願平 4-302034, 1992.11.12
- 14) 硬化性樹脂組成物とそれを用いた多層プリント配線板およびその製法, 特願平 5-59142, 1993.3.18
- 15) 多層配線板, 特願平 5-258032, 1993.10.15
- 16) 多官能モノマとその重合体, 特願平 6-1485, 1994.1.12

- 17) 電子装置用部品, 特願平 6-1506, 1994. 1. 12
- 18) 樹脂組成物及びその成形品と成形方法, 特願平 6-97952, 1994. 4. 13
- 19) セラミックグリーンシートとそれに用いるバインダー, 特願平 6-83176, 1994. 4. 21
- 20) セラミックス焼成方法及びセラミックス多層回路板の製造方法, 特願平 6-97224, 1994. 5. 11
- 21) マレイミドモノマーおよびその(共)重合体と樹脂組成物, 特願平 6-210929, 1994. 9. 5
- 22) 感光性樹脂組成物, 特願平 6-232958, 1994. 9. 28
- 23) 感光性樹脂組成物とそれを用いた多層配線板の製法, 特願平 7-244308, 1995. 9. 22
- 24) 無電解めっきの下地処理方法, 特願平 7-310428, 1995. 11. 29
- 25) 感光性樹脂組成物, 特願平 8-69693, 1996. 3. 26
- 26) 多層配線板とそれに用いる感光性樹脂組成物, 特願平 8-196662 1996. 7. 25
- 27) 多層配線板及びその製造方法, 特願平 9-125673, 1997. 5. 15
- 28) 非貫通ビアホールを有する多層プリント配線板, 特願平 9-248120 1997. 9. 12
- 29) 感光性樹脂組成物とそれを用いた絶縁フィルム及び多層配線板, 特願平 10-130924, 1998. 5. 14
- 30) 感光性エポキシ樹脂組成物, 特願 2000-266000, 2000. 8. 30
- 31) 低誘電正接樹脂組成物, 硬化性フィルム, 硬化物およびそれを用いた電気部品とその製法, 特願 2001-52321, 2001. 2. 27
- 32) 低誘電正接樹脂組成物, その硬化物ならびに該組成物を用いたプリプレグ, 積層板及び多層プリント基板, 特願 2001-201227 2001. 7. 2
- 33) 低誘電正接樹脂組成物と絶縁体および半導体装置, 特願 2001-305152, 2001. 10. 1
- 34) 低誘電正接化方法及びそれを用いた低誘電正接樹脂組成物及び電気部品, 特願 2002-11102, 2002. 1. 21

- 35) 赤燐粒子含有樹脂組成物, 該樹脂組成物を用いたプリプレグ, 積層板, 多層プリント基板, 特願 2002-154160, 2002. 5. 28
- 36) 樹脂組成物とそれを用いたプリプレグ, 積層板および多層プリント回路板, 特願 2002-154158, 2002. 5. 28
- 37) 有機燐化合物含有樹脂組成物, 該樹脂組成物を用いたプリプレグ, 積層板および多層プリント基板, 特願 2002-154159, 2002. 5. 28
- 38) 低誘電正接フィルムおよび配線フィルム, 特願 2002-244511, 2002. 8. 26
- 39) 低誘電正接樹脂組成物と液晶ポリマーの複合フィルムおよびそれを用いたフレキシブル配線基板, 特願 2002-244517, 2002. 8. 26
- 40) 半導体素子及び半導体パッケージ, 特願 2002-244516, 2002. 8. 26
- 41) 耐熱性多孔質樹脂多層基板, 特願 2002-244518, 2002. 8. 26
- 42) 低誘電正接絶縁材料を用いた高周波用電子部品, 特願 2002-244520, 2002. 8. 26

[その他]

- 43) 電子写真用感光体, 特願昭 58-244010, 1983. 12. 26
- 44) 複合型電子写真用感光体, 特願昭 58-245156, 1983. 12. 29
- 45) 電子写真用感光体, 特願昭 59-142398, 1984. 7. 11
- 46) 電子写真用感光体, 特願昭 60-110444, 1985. 5. 24
- 47) 熱転写シート, 特願昭 62-259728, 1987. 10. 16
- 48) 熱転写シート, 特願昭 62-259729, 1987. 10. 16
- 49) 熱転写方法, 特願昭 62-218857, 1987. 12. 18
- 50) 感熱転写記録シート及びその製造方法, 特願昭 63-147136, 88. 6. 15
- 51) 熱転写プリンタ, 熱転写方法並びに熱転写プリンタに用いる熱転写シート, 特願昭 63-222376, 1988. 9. 7
- 52) 熱転写シート, 特願昭 63-234987, 1988. 9. 21
- 53) 熱転写シート, 特願昭 63-234988, 1988. 9. 21
- 54) 熱転写シート, 特願昭 63-234989, 1988. 9. 21
- 55) 熱転写シート, 特願昭 63-234990, 1988. 9. 21

- 56) 熱転写シート, 特願昭 63-234991, 1988. 9. 21
- 57) 熱転写シート, その製造方法並びに熱転写方法, 特願昭 63-235009, 1988. 9. 21
- 58) 熱転写シート, 特願昭 63-240997, 1988. 9. 28
- 59) 熱転写用受像体及びその製造方法, 特願昭 63-257103, 1988. 10. 14
- 60) 熱転写用受像体およびその製造方法, 特願平 2-8895, 1989. 1. 17
- 61) 熱転写用受像体の前処理方法と前処理用樹脂, 特願平 2-60985, 1990. 3. 14
- 62) 熱転写シート, 特願平 2-246991, 1990. 9. 19
- 63) 光モジュールの製造方法, 特願平 8-57188, 1996. 3. 14
- 64) 光モジュール製造方法, 特願平 8-57189, 1996. 3. 14