

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-211182

(P2007-211182A)

(43) 公開日 平成19年8月23日(2007.8.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 79/08 (2006.01)	C O 8 L 79/08 Z	4 F O 7 2
H O 5 K 1/03 (2006.01)	H O 5 K 1/03 6 1 O H	4 F 1 O O
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 J	4 J O O 2
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 R	4 J O 3 6
B 3 2 B 15/092 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 S	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-34212 (P2006-34212)

(22) 出願日 平成18年2月10日 (2006.2.10)

(71) 出願人 390022415

京セラケミカル株式会社

埼玉県川口市領家五丁目14番25号

(74) 代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

(72) 発明者 内田 一路

神奈川県川崎市川崎区千鳥町9-2 京セラケミカル株式会社川崎工場内

(72) 発明者 黒川 徳雄

埼玉県川口市領家5丁目14番25号 京セラケミカル株式会社川口工場内

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA05 AA07 AB05 AB06
 AB28 AD27 AD28 AD44 AD45
 AF06 AG03 AG19 AH02 AH31
 AJ04 AL13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、プリプレグ、積層板、金属張積層板およびプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】熱膨張率が小さく接続信頼性に優れたプリント配線板を得ることができる樹脂組成物およびそれを用いた積層板やプリント配線板を提供する。

【解決手段】(A)分子構造中にポリシロキサン骨格を有するポリイミド樹脂および/またはポリアミドイミド樹脂、(B)分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するエポキシ樹脂、(C)分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するノボラック型フェノール樹脂および(D)無機充填剤を含有する樹脂組成物、並びに、それを用いたプリプレグ、積層板、金属張積層板およびプリント配線板である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 分子構造中にポリシロキサン骨格を有するポリイミド樹脂および／またはポリアミドイミド樹脂、

(B) 分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも 1 種を有するエポキシ樹脂、

(C) 分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも 1 種を有するノボラック型フェノール樹脂および

(D) 無機充填剤

を含有することを特徴とする樹脂組成物。

10

【請求項 2】

前記 (C) 成分は、平均粒径 $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ 、最大粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下の溶融シリカ粉末を含むことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

ハロゲン系難燃剤およびリン系難燃剤を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項 5】

前記基材は、熱膨張率が負で、かつ、引張弾性率が 70 GPa 以上の有機繊維からなる織布であることを特徴とする請求項 4 記載のプリプレグ。

20

【請求項 6】

請求項 4 または 5 記載のプリプレグを加熱加圧成形してなる絶縁層を有することを特徴とする積層板。

【請求項 7】

請求項 4 または 5 記載のプリプレグを加熱加圧成形してなる絶縁層を有することを特徴とする金属張積層板。

【請求項 8】

請求項 4 または 5 記載のプリプレグを加熱加圧成形してなる絶縁層を有することを特徴とするプリント配線板。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント配線板などの各種電子材料に使用される樹脂組成物、並びに、それを用いたプリプレグ、積層板、金属張積層板およびプリント配線板に関する。

【背景技術】

【0002】

各種電子機器には、半導体装置などを搭載したプリント配線板が収納されている。このプリント配線板は、一般に、金属張積層板を用いて作製されており、金属張積層板としては、従来、ガラス布からなる基材にエポキシ樹脂を含浸させ半硬化させたプリプレグの片面または両面に銅箔を積層し、加熱加圧して一体に成形したガラス布基材エポキシ樹脂銅張積層板が汎用されている。

40

【0003】

しかしながら、近年、軽量化、低誘電率化、レーザー加工性の向上などに対する要望が高まっており、それに伴い、ガラス布に代えて有機繊維の不織布を基材として用いたプリプレグおよびこのプリプレグを積層して形成した銅張積層板が提案されている。その代表的な例が、有機繊維として、高強度、高モデュラスで、耐熱性に優れるアラミド（芳香族ポリアミド）繊維や全芳香族ポリエステル繊維を用いたものである（例えば、特許文献 1 参照。）。

50

【 0 0 0 4 】

しかしながら、アラミド繊維は吸湿性がガラス繊維に比べ高いため、アラミド繊維不織布をプリプレグ基材として用いた銅張積層板やプリント配線板は、吸湿下での耐熱性や電機絶縁信頼性が低いという問題があった。

【 0 0 0 5 】

また、全芳香族ポリエステル繊維は、上記のようなアラミド繊維の欠点を改善したものであるが、プリプレグとしたときに樹脂分を多く含有するため、熱膨張率が大きくなりやすく、接続信頼性が低下する難点があった。

【 0 0 0 6 】

一方、各種電子機器に用いられる樹脂組成物には、火災などに対する安全性の点から難燃性が付与されている。難燃化の手法にはこれまで様々な方法が知られているが、一般には、ハロゲン系難燃剤、特に、臭素化合物が使用されてきた。しかしながら、ハロゲン系難燃剤は、燃焼時に毒性の強いガスや化合物を発生するという環境上の問題があった。そこで、ハロゲン系難燃剤に代わって赤燐などのリン系難燃剤も使用されてきているが、廃棄時のリンの溶出による土壌汚染などの問題があった。

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 3 5 2 8 4 5 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

上述したように、近年、軽量化、低誘電率化などの要求に応えるため、アラミド繊維や全芳香族ポリエステル繊維などの有機繊維の不織布を基材として用いたプリプレグ、銅張積層板、プリント配線板が提案されているが、吸湿下での耐熱性や電機絶縁信頼性が低い、熱膨張率が大きいなどの問題があった。また、各種電子機器に用いられる樹脂組成物には、火災などに対する安全性の点から難燃性が付与されているが、従来のハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤を用いた難燃化手法では、燃焼時に有害なガスや化合物が発生するなど、環境に対する負荷が大きいという問題があった。

【 0 0 0 8 】

本発明はこのような従来技術の課題を解決するためになされたもので、吸湿下での耐熱性および電機絶縁信頼性が高く、また、熱膨張率が小さく接続信頼性に優れ、かつ、ハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤を含有せずに優れた難燃性を備えたプリプレグ、積層板、金属張積層板およびプリント配線板が得ることができる樹脂組成物、並びに、そのような樹脂組成物を用いたプリプレグ、積層板、金属張積層板およびプリント配線板を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記の目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する樹脂を組み合わせる使用することにより、好ましくは、さらに特定の無機充填剤を組み合わせる使用することにより、上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明の樹脂組成物は、(A) 分子構造中にポリシロキサン骨格を有するポリイミド樹脂および/またはポリアミドイミド樹脂、(B) 分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも 1 種を有するエポキシ樹脂、(C) 分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも 1 種を有するノボラック型フェノール樹脂および(D) 無機充填剤を含有することの特徴とするものである。

【 0 0 1 1 】

また、本発明のプリプレグは、本発明の樹脂組成物を基材に含浸させてなることを特徴とするものである。

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

また、本発明の積層板は、本発明のプリプレグを加熱加圧成形してなる絶縁層を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の金属張積層板は、本発明のプリプレグを加熱加圧成形してなる絶縁層を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

また、本発明のプリント配線板は、本発明のプリプレグを加熱加圧成形してなる絶縁層を有することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、吸湿下での耐熱性および電機絶縁信頼性が高く、また、熱膨張率が小さく接続信頼性に優れ、かつ、ハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤を含有せずに優れた難燃性を備えるプリプレグ、積層板、金属張積層板およびプリント配線板が得ることができる樹脂組成物、並びに、そのような樹脂組成物を用いた高性能、高信頼性のプリプレグ、積層板、金属張積層板およびプリント配線板が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を詳細に説明する。

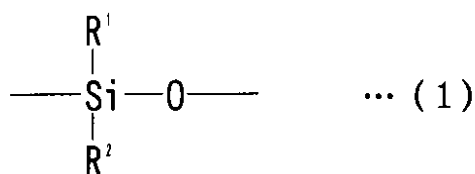
【 0 0 1 7 】

本発明の樹脂組成物は、(A)分子構造中にポリシロキサン骨格を有するポリイミド樹脂および/またはポリアミドイミド樹脂、(B)分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するエポキシ樹脂、(C)分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するノボラック型フェノール樹脂および(D)無機充填剤を含有するものである。

【 0 0 1 8 】

(A)成分のポリイミド樹脂およびポリアミドイミド樹脂としては、分子構造中にポリシロキサン骨格を有するものであれば、分子構造、分子量などに制限されることなく使用される。ここで、ポリシロキサン骨格とは、例えば、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する構造単位が挙げられる。

【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子、または、ハロゲンを含まない有機基である。) 上記一般式(1)中、 R^1 および R^2 で示されるハロゲンを含まない有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基などのアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ピリジル基などのアリール基などが挙げられる。なかでも、 R^1 および R^2 が、メチル基であるものが好ましい。分子構造中にポリシロキサン骨格を有するポリイミド樹脂の具体例としては、宇部興産社製のUPA-83、信越化学工業社製のX-22-8904(以上、いずれも商品名)などが挙げられる。また、分子構造中にポリシロキサン骨格を有するポリアミドイミド樹脂の具体例としては、日立化成社製のKS9005、京セラケミカル社製のXVA4971(以上、いずれも商品名)などが挙げられる。これらのポリイミド樹脂およびポリアミドイミド樹脂は、それぞれ1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【 0 0 1 9 】

この(A)成分のポリイミド樹脂および/またはポリアミドイミド樹脂の配合割合は、

樹脂組成物全体に対して10～40重量%であることが好ましい。配合割合が10重量%未満では繊維との密着性が低下し、逆に40重量%を超えると耐熱性が低下する。

【0020】

(B)成分のエポキシ樹脂としては、分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するものであれば、分子構造、分子量などに制限されることなく使用される(但し、臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン元素を含有するエポキシ樹脂を除く)。このようなエポキシ樹脂の具体例としては、

ナフトール骨格を有する多官能型エポキシ樹脂である日本化薬社製のNC-7000L(商品名、エポキシ当量234)、ナフトール骨格を有する多官能型エポキシ樹脂である新日鐵化学社製のESN-175SV(商品名、エポキシ当量290)、ナフタレンジオール骨格を含有する多官能型エポキシ樹脂である新日鐵化学社製のESN-375(商品名、エポキシ当量173)、同様にナフタレンジオール骨格を含有する多官能型エポキシ樹脂である大日本インキ社製のEXA-4700(商品名、エポキシ当量164)、ビフェニル骨格を有する多官能型エポキシ樹脂である日本化薬社製のNC-3000SH(商品名、エポキシ当量291)などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0021】

この(B)成分の分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するエポキシ樹脂の配合割合は、樹脂組成物全体に対して10～60重量%であることが好ましい。配合割合が10重量%未満では耐熱性が低下し、逆に60重量%を超えると繊維との密着性が低下する。

20

【0022】

本発明においては、(A)の分子構造中にポリシロキサン骨格を有するポリイミド樹脂およびポリアミドイミド樹脂や、(B)の分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するエポキシ樹脂以外の樹脂を、必要に応じて配合することができる。このような樹脂としては、例えば、分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格をいずれも有さないものの、ポリシロキサン骨格を有するエポキシ樹脂、ナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格、ビフェニル骨格およびポリシロキサン骨格のいずれも有さないエポキシ樹脂などが例示される。

30

【0023】

(C)成分のノボラック型フェノール樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤であり、分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するものであれば、分子量などに制限されることなく使用される。このようなノボラック型フェノール樹脂の具体例としては、ナフトール骨格を有するクレゾールノボラック樹脂である新日鐵化学社製のSN-485(商品名、水酸基当量215)、ナフタレンジオール骨格を含有するフェノールノボラック樹脂である新日鐵化学社製のSN-395(商品名、水酸基当量105)、ビフェニル骨格を有するフェノールノボラック樹脂である明和化成社製のMEH-7851-3H(商品名、水酸基当量223)などが挙げられる。これらのフェノール樹脂は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

40

【0024】

本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲で、(C)の分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するノボラック型フェノール樹脂以外のフェノール樹脂を併用することができる。このようなフェノール樹脂としては、分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格をいずれも有さないノボラック型フェノール樹脂の他、従来よりエポキシ樹脂の硬化剤として使用されている種々のフェノール樹脂が挙げられる。具体的には、ジシクロペンタジエン骨格を含有するフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などが使用される。この場合、(C)の分子構造中にナフトール骨格、ナフタレン

50

ジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも１種を有するノボラック型フェノール樹脂以外のフェノール樹脂は、フェノール樹脂全体の３０重量％以下とすることが好ましい。

【００２５】

上記フェノール樹脂の配合量は、このフェノール樹脂が有するフェノール性水酸基数とエポキシ樹脂が有するエポキシ基数との比〔フェノール性水酸基数／エポキシ基数〕が０．５～１となる範囲が好ましい。〔フェノール性水酸基数／エポキシ基数〕が０．５未満では耐熱性が低下し、逆に、１を超えると繊維との密着性が低下する。

【００２６】

(Ｄ)成分の無機充填剤としては、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコニア、タルク、クレー、マイカ、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、チタンホワイト、ベンガラ、炭化珪素、窒化ホウ素、窒化ケイ素、窒化アルミなどの粉末、これらを球形化したビーズ、単結晶繊維、ガラス繊維などが挙げられる。これらは単独または２種以上混合して使用することができる。本発明においては、これらのなかでも、溶融シリカ粉末が好ましく、特に、平均粒径０．０５～２μm、最大粒径１０μm以下の溶融シリカ粉末は、これを用いることにより、樹脂組成物の流動性が良好となるため、より好ましい。なお、上記平均粒径の測定には、例えば、レーザ回折散乱式粒度分布測定装置を用いることができる。

10

【００２７】

これらの無機充填剤は、必要に応じて、シラン系あるいはチタン系カップリング剤などで表面処理して使用することができる。シラン系カップリング剤としては、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどのエポキシシラン系；アミノプロピルトリメトキシシラン、N-アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系などが挙げられる。

20

【００２８】

この(Ｄ)成分の無機充填剤の配合割合は、樹脂組成物全体に対して２０～５０重量％であることが好ましく、３０～４０重量％の範囲がより好ましい。配合割合が２０重量％に満たないと耐熱性が低下し、逆に５０重量％を超えると、繊維との密着性が低下する。

【００２９】

本発明の樹脂組成物には、以上の各成分の他、本発明の効果を阻害しない範囲で、硬化促進剤、ハロゲン系難燃剤およびリン系難燃剤以外の難燃剤、例えば金属水酸化物、ホウ酸亜鉛など、消泡剤、レベリング剤、その他の一般に使用される添加剤を必要に応じて配合することができる。

30

【００３０】

硬化促進剤としては、２-ヘプタデシルイミダゾール、２-メチルイミダゾール、２-エチルイミダゾール、２-フェニルイミダゾール、２-フェニル-４-メチルイミダゾール、４-メチルイミダゾール、４-エチルイミダゾール、２-フェニル-４-ヒドロキシメチルイミダゾール、２-エニル-４-メチルイミダゾール、１-シアノエチル-２-メチルイミダゾール、２-フェニル-４-メチル-５-ヒドロキシメチルイミダゾール、２-フェニル-４、５-ジヒドロキシメチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(p-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、１，２-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィントリフェニルボランなどの有機ホスフィン化合物；１，８-ジアザビシクロ[５，４，０]ウンデセン-７(DBU)、１，５-ジアザビシクロ(４，３，０)ノネン-５などのジアザビシクロアルケン化合物；トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、 γ -メチルベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノ

40

50

メチル)フェノールなどの3級アミン化合物などが挙げられる。これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0031】

本発明の樹脂組成物は、上述した(A)分子構造中にポリシロキサン骨格を有するポリイミド樹脂および/またはポリアミドイミド樹脂、(B)分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するエポキシ樹脂、(C)分子構造中にナフトール骨格、ナフタレンジオール骨格およびビフェニル骨格から選ばれる少なくとも1種を有するノボラック型フェノール樹脂、(D)無機充填剤、並びに、前述した必要に応じて配合される各種成分を、適当な溶剤に均一に溶解乃至分散させることにより、樹脂溶液(ワニス)として調製される。

10

【0032】

樹脂組成物の溶解乃至分散に用いる溶剤は、特に制限されるものではないが、プリプレグの残留量の観点からは、沸点が220以下のものが好ましい。その具体例としては、ブチロラクトン、Nメチル2ピロリドン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、トルエン、アセトン、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。また、樹脂溶液の固形分濃度も、特に制限されるものではないが、あまり低いとプリプレグの樹脂含有量が少なくなり、また、あまり高いと、樹脂溶液の粘度が増大し、プリプレグの外観が不良となるおそれがあることから、40~50重量%の範囲が好ましい。

20

【0033】

本発明のプリプレグは、上記のように調製された樹脂溶液を基材に塗付または含浸させ、次いで、乾燥させて溶剤を除去することにより製造することができる。樹脂溶液を含浸させる基材としては、熱膨張率(JIS K 7197)が負で、かつ、引張弾性率(JIS L 1013)が70GPa以上の、アラミド繊維、ポリパラベンゾオキサゾール繊維などの有機繊維からなる織布が好ましい。織り方は、特に制限されるものではないが、平坦性の観点から、平織りが好ましい。

【0034】

また、プリプレグにおける樹脂溶液の含浸量は、固形分として40~70重量%となる範囲が好ましい。含浸量が固形分として40重量%未満では基材中に未含浸部分が生じ、積層板としたときにボイドやカスレが生じるおそれがある。また、70重量%を超えると厚みのばらつきが大きくなって、均一な積層板を得ることが困難になる。

30

【0035】

なお、樹脂溶液を基材に塗付する方法および含浸させる方法、並びに、塗付または含浸後乾燥させる方法は、特に制限されるものではなく、従来より一般に知られる方法を用いることができる。

【0036】

こうして得られたプリプレグを、所要枚数積層し、加熱加圧することにより、本発明の積層板を製造することができる。また、所要枚数積層したプリプレグの片面または両面に銅箔などの金属箔を重ね、加熱加圧することにより、本発明の金属張積層板を製造することができる。さらに、この金属張積層板を常法により加工することで本発明のプリント配線板を製造することができる。積層板および金属張積層板を製造する際の加熱加圧条件は、特に制限されるものではないが、通常、170~200程度の温度、5~50MPa程度の圧力で、90~150分程度加熱加圧される。

40

【実施例】

【0037】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の記載において「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を示すものとする。

【0038】

50

実施例 1

シロキサン骨格含有ポリイミドアミド樹脂（日立化成社製 商品名 K S 9 0 0 5 ） 2 6 0 部、 ナフトール骨格含有多官能型エポキシ樹脂（日本化薬社製 商品名 N C 7 0 0 0 L ; エポキシ当量 2 3 4 ） 5 0 0 部、 ナフトール骨格含有クレゾールノボラック樹脂（新日鐵化学社製 商品名 S N 4 8 5 ; 水酸基当量 2 1 5 ） 4 6 0 部、 溶融シリカ粉末（アドマテックス社製 商品名 S E 1 0 5 0 ） 8 3 0 部、 2 エチル 4 メチルイミダゾール 1 . 1 0 部を混合し、この混合物に溶剤として N メチル 2 ピロリドンおよびメチルエチルケトンを加えて固形分 6 5 % のワニス（ワニス A ）を調製した。

【 0 0 3 9 】

10

実施例 2

シロキサン骨格含有ポリイミドアミド樹脂（日立化成社製 商品名 K S 9 0 0 5 ） 2 6 0 部、 ナフトール骨格含有多官能型エポキシ樹脂（新日鐵化学社製 商品名 E S N 1 7 5 S V ; エポキシ当量 2 9 0 ） 5 0 0 部、 ナフトール骨格含有クレゾールノボラック樹脂（新日鐵化学社製 商品名 S N 4 8 5 ; 水酸基当量 2 1 5 ） 3 6 5 部、 溶融シリカ粉末（アドマテックス社製 商品名 S E 1 0 5 0 ） 7 5 0 部、 2 エチル 4 メチルイミダゾール 0 . 9 4 部を混合し、この混合物に溶剤として N メチル 2 ピロリドンおよびメチルエチルケトンを加えて固形分 6 5 % のワニス（ワニス B ）を調製した。

【 0 0 4 0 】

20

実施例 3

シロキサン骨格含有ポリイミドアミド樹脂（日立化成社製 商品名 K S 9 0 0 5 ） 2 4 5 部、ナフタレンジオール骨格含有多官能型エポキシ樹脂（新日鐵化学社製 商品名 E S N 3 7 5 ; エポキシ当量 1 7 3 ） 5 0 0 部、ナフタレンジオール骨格含有フェノールノボラック樹脂（新日鐵化学社製 商品名 S N 3 9 5 ; 水酸基当量 1 0 5 ） 3 6 5 部、 溶融シリカ粉末（アドマテックス社製 商品名 S E 1 0 5 0 ） 7 5 0 部、 2 エチル 4 メチルイミダゾール 1 . 2 1 部を混合し、この混合物に溶剤として N メチル 2 ピロリドンおよびメチルエチルケトンを加えて固形分 6 5 % のワニス（ワニス C ）を調製した。

【 0 0 4 1 】

30

実施例 4

シロキサン骨格含有ポリイミドアミド樹脂（日立化成社製 商品名 K S 9 0 0 5 ） 2 4 5 部、ナフタレンジオール骨格含有多官能型エポキシ樹脂（大日本インキ社製 商品名 E X A 4 7 0 0 ; エポキシ当量 1 6 4 ） 5 0 0 部、ナフタレンジオール骨格含有フェノールノボラック樹脂（新日鐵化学社製 商品名 S N 3 9 5 ; 水酸基当量 1 0 5 ） 3 2 2 部、 溶融シリカ粉末（アドマテックス社製 商品名 S E 1 0 5 0 ） 7 5 0 部、 2 エチル 4 メチルイミダゾール 1 . 0 3 部を混合し、この混合物に溶剤として N メチル 2 ピロリドンおよびメチルエチルケトンを加えて固形分 6 5 % のワニス（ワニス D ）を調製した。

【 0 0 4 2 】

40

実施例 5

シロキサン骨格含有ポリイミド樹脂（宇部興産社製 商品名 U P A 8 3 ） 3 0 5 部、ピフェニル骨格含有多官能型エポキシ樹脂（日本化薬社製 商品名 N C - 3 0 0 0 S H ; エポキシ当量 2 9 1 ） 5 0 0 部、ピフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂（明和化成社製 商品名 M E H 7 8 5 1 3 H ; 水酸基当量 2 2 3 ） 3 7 5 部、 溶融シリカ粉末（アドマテックス社製 商品名 S E 1 0 5 0 ） 7 8 5 部、 2 エチル 4 メチルイミダゾール 0 . 8 1 部を混合し、この混合物に溶剤として N メチル 2 ピロリドンおよびメチルエチルケトンを加えて固形分 6 5 % のワニス（ワニス E ）を調製した。

【 0 0 4 3 】

実施例 6

50

シロキサン骨格含有ポリイミド樹脂（宇部興産社製 商品名 U P A 83）300部、
 ビフェニル骨格含有多官能型エポキシ樹脂（日本化薬社製 商品名 N C - 3000 S
 H；エポキシ当量291）500部、ナフトール骨格含有クレゾールノボラック樹脂
 （新日鐵化学社製 商品名 S N 485；水酸基当量215）365部、熔融シリカ粉
 末（アドマテックス社製 商品名 S E 1050）780部、2 エチル 4 メチルイ
 ミダゾール0.78部を混合し、この混合物に溶剤としてN メチル 2 ピロリドンお
 よびメチルエチルケトンを加えて固形分65%のワニス（ワニスF）を調製した。

【0044】

実施例7

シロキサン骨格含有ポリイミド樹脂（宇部興産社製 商品名 U P A 83）235部 10
 、ビフェニル骨格含有多官能型エポキシ樹脂（日本化薬社製 商品名 N C - 3000 S
 H；エポキシ当量291）500部、ナフタレンジオール骨格含有フェノールノボラック
 樹脂（新日鐵化学社製 商品名 S N 395；水酸基当量105）180部、熔融シリ
 カ粉末（アドマテックス社製 商品名 S E 1050）610部、2 エチル 4 メチ
 ルイミダゾール0.61部を混合し、この混合物に溶剤としてN メチル 2 ピロリ
 ドンおよびメチルエチルケトンを加えて固形分65%のワニス（ワニスG）を調製した。

【0045】

比較例1

ビフェニル骨格含有多官能型エポキシ樹脂（日本化薬社製 商品名 N C - 3000 S
 H；エポキシ当量291）500部、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂（明 20
 和化成社製 商品名 M E H 7851 3H；水酸基当量223）375部、2 エチ
 ル 4 メチルイミダゾール0.81部を混合し、この混合物に溶剤としてプロピレング
 リコールモノメチルエーテル（P G M）を加えて固形分65%のワニス（ワニスH）を調
 製した。

【0046】

比較例2

ビフェニル骨格含有多官能型エポキシ樹脂（日本化薬社製 商品名 N C - 3000 S
 H；エポキシ当量291）500部、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂（明
 和化成社製 商品名 M E H 7851 3H；水酸基当量223）375部、熔融シリ 30
 カ粉末（アドマテックス社製 商品名 S E 1050）240部、2 エチル 4 メチ
 ルイミダゾール0.98部を混合し、この混合物に溶剤としてプロピレングリコールモ
 ノメチルエーテル（P G M）を加えて固形分65%のワニス（ワニスI）を調製した。

【0047】

比較例3

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製 商品名 エピコート
 1001；エポキシ当量456、樹脂固形分70%）650部、クレゾールノボラック型
 エポキシ樹脂（東都化成社製 商品名 Y D C N 704P；エポキシ当量210、樹脂
 固形分70%）300部、ジシアンジアミド25部、熔融シリカ粉末（アドマテックス社
 製 商品名 S E 1050）460部、2 エチル 4 メチルイミダゾール0.7部を 40
 混合し、この混合物に溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（P G M）お
 よびジメチルホルムアミドを加えて固形分65%のワニス（ワニスJ）を調製した。

【0048】

実施例8～14、比較例4～6

アラミド繊維（デュポン社製 商品名 ケブラー49；熱膨張率5ppm/、引張弾
 性率110GPa）からなる織布（カネボウ社製 商品名 K120；61g/m²）に
 、実施例1～7および比較例1～3で得られたワニスA～Jを、縦型乾燥機を用いて含浸
 ・加熱・加圧することによって、樹脂含有量65重量%のプリプレグを得た。

次いで、得られた各プリプレグをそれぞれ8枚重ね合わせ、その上下両面に厚さ18μ
 mの銅箔を重ね、ステンレス鋼板で挟んで、温度200、圧力4MPaで100分間加
 熱加圧し、銅張積層板を得た。

【 0 0 4 9 】

実施例 1 5 ~ 2 1、比較例 7 ~ 9

ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維（東洋紡社製 商品名 ザイロン；熱膨張率 $6 \text{ ppm} / ^\circ\text{C}$ 、引張弾性率 270 GPa ）からなる平織布（旭シュエーベル社製 商品名 K 1 2 0； $98 \text{ g} / \text{m}^2$ ）に、実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3 で得られたワニス A ~ J を、縦型乾燥機を用いて含浸・加熱・加圧することによって、樹脂含有量 65 重量 % のプリプレグを得た。

次いで、得られた各プリプレグをそれぞれ 8 枚重ね合わせ、その上下両面に厚さ $18 \mu\text{m}$ の銅箔を重ね、ステンレス鋼板で挟んで、温度 200°C 、圧力 4 MPa で 100 分間加熱加圧し、銅張積層板を得た。

10

【 0 0 5 0 】

上記実施例 8 ~ 2 1 および比較例 4 ~ 9 で得られた銅張積層板について、下記に示す方法で各種特性を評価した。

【 0 0 5 1 】

〔 熱膨張率 〕

銅箔をエッチング後、X 方向（織布の機械搬送方向）および Y 方向（織布の幅方向）、Z 方向（織布の厚み方向）の各熱膨張率を、セイコーインスツルメンツ社製の熱機械分析装置 TMA / S S 6 0 0 0（商品名）を用いて、TMA 法により、窒素雰囲気下、 $5^\circ\text{C} / \text{分}$ の昇温条件において測定した。また、同様にして、プリプレグの X 方向および Y 方向の各熱膨張率を測定した。

20

〔 難燃性 〕

UL - 9 4 規格の難燃性試験に準じて評価した。

〔 銅箔引き剥がし強度 〕

J I S C 6 4 8 1 に準じて測定した。

〔 はんだ耐熱性 〕

260°C 、 288°C および 300°C の各半田浴に 3 分間試料を浮かべて膨れの有無を観察し、次の基準で評価した。

○：膨れなし、×：膨れ有り

〔 耐ミーズリング性 〕

1 2 1、2 気圧の飽和水蒸気中で、5 時間の耐湿処理を行った後、 260°C の半田浴に 30 秒間浸漬して膨れの有無を観察し、次の基準で評価した。

30

○：良好、△：やや不良、×：不良

〔 スルーホールの接続信頼性 〕

0.5 mm のドリルで穴明け後、スルーホールめっきおよび回路形成を行い、連続 500 穴のテストサンプルを作製し、このテストサンプルに、 $50^\circ\text{C} \times 30 \text{ 秒} \sim 260^\circ\text{C} \times 10 \text{ 秒}$ 、200 サイクルの液相衝撃試験を行い、次の基準で導通信頼性を評価した。

○：良好、△：やや不良、×：不良

〔 チップとの接続信頼性 〕

パターン形成した銅張積層板に、 0.03 mm の試験用シリコンチップを C 4 工法でフリップチップ実装し、気相冷熱衝撃試験を行い、次の基準で導通信頼性を評価した。

40

○：良好、△：やや不良、×：不良

【 0 0 5 2 】

上記特性評価の結果を表 1 および表 2 に示す。

【表 1】

			実施例						比較例			
			8	9	10	11	12	13	14	4	5	6
使用ワニス			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
熱膨張率 (ppm/℃)	銅箔 なし	X方向	1.3	1.1	0.9	0.7	1.6	1.2	1.3	5.8	6.5	7.8
		Y方向	2.6	2.4	2.2	2.0	3.2	2.4	2.5	7.8	7.8	9.1
		Z方向	35	38	40	42	32	36	35	78	35	40
	銅箔 有り	X方向	3.0	2.8	2.7	2.5	3.1	2.9	3.0	7.3	7.9	9.2
		Y方向	4.1	3.9	4.1	3.8	4.4	3.9	4.0	9.3	9.2	10.5
難燃性 [UL-94]			V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-1	HB
銅箔引き剥がし強度(kN/m ²)			1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2
はんだ耐熱性	260℃		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	288℃		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	300℃		○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
耐ミーズリング性			○	○	○	○	○	○	○	△	△	×
スルーホールの接続信頼性			○	○	○	○	○	○	○	×	△	×
チップとの接続信頼性			○	○	○	○	○	○	○	△	△	×

10

【0053】

20

【表 2】

			実施例						比較例			
			1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0	2 1	7	8	9
使用ワニス			A	B	C	D	E	F	G	H	I	G
熱膨張率 (ppm/℃)	銅箔 なし	X方向	-1.2	-1.4	-1.6	-1.7	-1.1	-1.3	-1.2	3.3	4.0	4.1
		Y方向	0.9	0.7	0.5	0.3	1.2	0.7	0.8	6.1	6.1	7.4
		Z方向	46	49	52	55	43	47	46	91	46	51
	銅箔 有り	X方向	-0.1	-0.3	-0.4	-0.6	-0.1	-0.2	-0.1	4.2	4.8	6.1
		Y方向	0.3	0.1	-0.1	-0.3	0.8	0.1	0.2	5.5	5.5	6.8
難燃性 [UL-94]			V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-1	HB
銅箔引き剥がし強度(kN/m ²)			1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.1	1.1	1.2
はんだ耐熱性	260℃		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	288℃		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	300℃		○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
耐ミーズリング性			○	○	○	○	○	○	○	△	△	×
スルーホールの接続信頼性			○	○	○	○	○	○	○	×	△	×
チップとの接続信頼性			○	○	○	○	○	○	○	△	△	×

30

【0054】

40

これらの表 1、2 から明らかなように、実施例の銅張積層板は、積層板の X および Y 方向の熱膨張率が大幅に低減したことにより、スルーホールの接続信頼性およびチップとの接続信頼性が比較例に比べ改善されており、また、難燃性、ピール強度、はんだ耐熱性、耐ミーズリング性も良好であった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
C 0 8 L 63/00 (2006.01)	C 0 8 L	63/00	A
C 0 8 K 3/00 (2006.01)	C 0 8 K	3/00	
C 0 8 J 5/24 (2006.01)	C 0 8 J	5/24	C F C
C 0 8 G 59/62 (2006.01)	C 0 8 J	5/24	C F G
	C 0 8 G	59/62	

F ターム(参考) 4F100 AA00A AA20A AB01B AK01A AK33A AK34 AK46A AK49A AK52A AK53A
 AL05A BA01 BA02 CA23A DE01A DG01A DG12 DH01A EJ17A EJ42A
 EJ82A GB43 JA02A JG03A JJ03 JJ07 JK06 JK07A YY00A
 4J002 CC06Y CD03X CD05X CM04W DE076 DE096 DE136 DE146 DE236 DF016
 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DK006 DL006 FA046 FD016 FD14Y
 4J036 AA01 AF05 AF06 AF15 AF26 DB11 FA05 FB07 FB14 JA11