

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4742425号
(P4742425)

(45) 発行日 平成23年8月10日 (2011. 8. 10)

(24) 登録日 平成23年5月20日 (2011. 5. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/08 (2006. 01)

C O 8 L 63/08

C O 8 G 59/34 (2006. 01)

C O 8 G 59/34

C O 8 G 59/50 (2006. 01)

C O 8 G 59/50

C O 8 J 5/24 (2006. 01)

C O 8 J 5/24

C F C

C O 8 K 5/00 (2006. 01)

C O 8 K 5/00

請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-26264 (P2001-26264)
 (22) 出願日 平成13年2月2日 (2001. 2. 2)
 (65) 公開番号 特開2002-226680 (P2002-226680A)
 (43) 公開日 平成14年8月14日 (2002. 8. 14)
 審査請求日 平成19年9月27日 (2007. 9. 27)

(73) 特許権者 000002141
 住友ベークライト株式会社
 東京都品川区東品川2丁目5番8号
 (72) 発明者 飛澤 晃彦
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
 ベークライト株式会社内

審査官 繁田 えい子

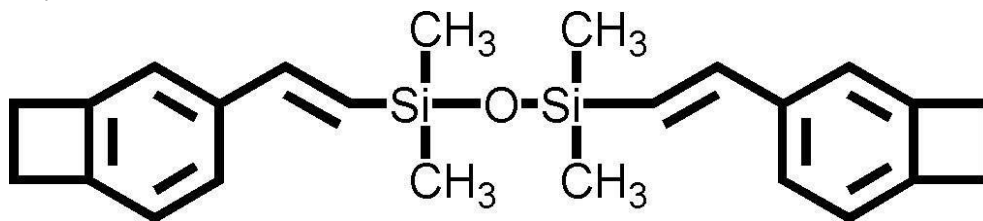
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂組成物、これを用いたプリプレグ及び積層板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記式 (1) で表されるベンゾシクロブテン樹脂又はそのプレポリマー、
 【化 1】



10

(B) エポキシ変性ポリブタジエン樹脂、
 (C) ハロゲン化エポキシ樹脂、及び
 (D) エポキシ基と反応する反応基を有する硬化剤
 を必須成分としてなることを特徴とする耐熱性樹脂組成物。

【請求項 2】

(D) 成分のエポキシ基と反応する反応基を有する硬化剤が芳香族アミン化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物

【請求項 3】

請求項 1 または 2 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。

20

【請求項 4】

請求項 3 記載のプリプレグを 1 枚又は 2 枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする銅張積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性に優れ、誘電特性に優れた樹脂組成物、プリプレグ及び積層板に関するものである。

【従来の技術】

【0002】

ノート型パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報処理機器は小型化が求められている。LSI等の電子部品を搭載するプリント配線板においても小型軽量化の要求は強くなっている。小型軽量化のためには配線幅を小さくすることや、スルーホール径を小さくしメッキ厚を薄くすることが必要である。メッキ厚を薄くすると熱衝撃時にメッキクラックが発生するおそれがあり、耐熱性が要求される。また同時にこれらの情報処理用機器の高速化も要求されておりCPUクロック周波数が高くなっている。そのため信号伝搬速度の高速化が要求されており、高速化に有利な誘電率、誘電正接の低いプリント板であることが必要とされる。

【0003】

耐熱性に優れ、誘電特性に優れた樹脂としてベンゾシクロブテン樹脂が用いられる（例えば、特開2000-21872号公報）。ベンゾシクロブテン樹脂は硬化反応によって水酸基などの分極の大きい反応基が生じることがないため、誘電特性が非常に優れている。しかしながらこれらの極性基がないため銅箔との密着性に欠ける欠点がある。また反応によって生じるテトラリン環が燃焼しやすい構造のため、樹脂の耐燃性が十分でない欠点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような問題を解決すべく検討結果なされたものであり、ベンゾシクロブテン樹脂とエポキシ変性ポリブタジエン樹脂とハロゲン化エポキシ樹脂を併用することにより、耐熱性、誘電特性、密着性及び難燃性に優れた樹脂組成物、プリプレグ及びプリプレグから得られた積層板を提供するものである。

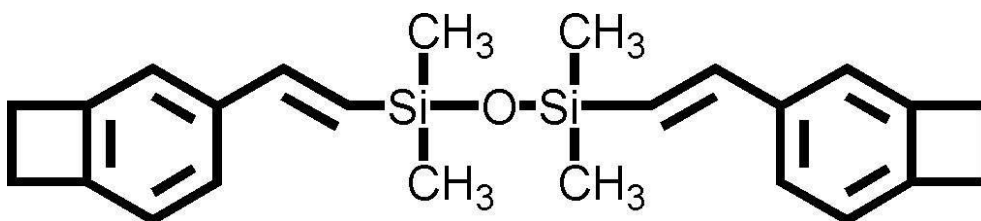
【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(1) (A) 下記式(1)で表されるベンゾシクロブテン樹脂又はそのプレポリマー、

【化2】



(B) エポキシ変性ポリブタジエン樹脂、

(C) ハロゲン化エポキシ樹脂、及び

(D) エポキシ基と反応する反応基を有する硬化剤

を必須成分としてなることを特徴とする耐熱性樹脂組成物、

(2) (D) 成分のエポキシ基と反応する反応基を有する硬化剤が芳香族アミン化合物であることを特徴とする第(1)項1記載の樹脂組成物、

(3) 前記第(1)項又は第(2)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、

10

20

30

40

50

(4) 前記第(3)項記載のプリプレグを1枚又は2枚以上重ね合わせ加熱加圧してなることを特徴とする銅張積層板、である。

【0006】

【発明の実施の形態】

前述のように、ベンゾシクロブテン樹脂は硬化反応によって水酸基などの分極の大きい反応基が生じることがないため、誘電特性が非常に優れており、かつ低吸水である。また剛直な構造を持つため耐熱性に優れている。しかしながら、水酸基等の極性基がないため銅箔との密着性に欠ける欠点がある。また硬化反応が遅いため成形が困難である欠点がある。

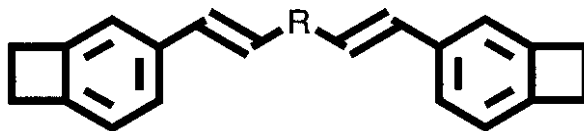
【0007】

本発明においてはこの問題を解決するため、エポキシ変性ポリブタジエン樹脂とハロゲン化エポキシ樹脂を用いる。エポキシ変性ポリブタジエン樹脂は分子内にシス型二重結合を含むため可とう性に優れ、銅箔との密着性が向上する。また分子内の二重結合部は誘電特性を悪化させない。ハロゲン化エポキシ樹脂は分子内にハロゲンを含むため難燃性が向上する。エポキシ樹脂と反応する反応基を有する硬化剤は、エポキシ変性ポリブタジエン樹脂のエポキシ基とハロゲン化エポキシ樹脂と反応し、ベンゾシクロブテン樹脂はエポキシ変性ポリブタジエン樹脂の二重結合部と反応する。このため難燃成分、可とう成分ともに樹脂骨格中に組み込むことができるため耐熱性が低下しない。本発明の樹脂組成物は耐熱性、誘電特性、密着性及び耐燃性に優れた樹脂組成物であり、積層板等に好適に使用されるものである。

【0008】

本発明で用いる(A)成分のベンゾシクロブテン樹脂は下記一般式(1)で示される。

【化3】



Rはアルキル基、アリール基、 $-O-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ もしくはこれらの組み合わせ

また、かかる一般式を有するベンゾシクロブテン樹脂をプレポリマー化したものも成形性、流動性を調整するために好ましく使用され、本発明の(A)成分に含まれるものである。プレポリマー化は、通常加熱溶融して行われる。

ベンゾシクロブテン樹脂は樹脂成分100重量部中、30～70重量部が好ましい。30重量部未満では誘電特性の向上効果が十分でないことがあり、また70重量部を越えると成形性が悪化することがある。

【0009】

本発明で用いる(B)成分のエポキシ変性ポリブタジエン樹脂は樹脂成分100重量部中、7～30重量部が好ましい。7重量部未満では密着性が十分でないことがあり、また30重量部を越えると耐熱性が劣る場合がある。

【0010】

本発明で用いる(C)成分のハロゲン化エポキシ樹脂はテトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールFエポキシ樹脂、ビスフェノールAエポキシ樹脂とテトラブロモビスフェノールAとの反応物、ブロモ化フェノールノボラックエポキシ樹脂などがあげられる。難燃性、汎用性を考えるとテトラブロモビスフェノールAエポキシ樹脂が好ましい。

ハロゲン化エポキシ樹脂は樹脂成分100重量部中、15～40重量部が好ましい。15重量部未満では難燃性の向上効果が十分でないことがあり、また40重量部を越えると誘

10

20

30

40

50

電特性が低下することがある。

【0011】

本発明で用いる(D)成分のエポキシ基と反応する反応基を有する硬化剤としては、芳香族アミン化合物、酸無水化合物、フェノール樹脂などがあげられるがエポキシ変性ポリブタジエンの内部エポキシ基との反応性を考えると、芳香族アミン化合物が好ましい。芳香族アミン化合物としては、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエーテルなどがあげられる。

エポキシ基と反応する反応基を有する硬化剤はエポキシ基と反応基の当量比が0.8~1.2が好ましい。当量比がこの範囲にない場合、耐熱性、吸水性が低下することがある。

【0012】

本発明の樹脂組成物は、上述したベンゾシクロブテン樹脂とエポキシ変性ポリブタジエン樹脂とハロゲン化エポキシ樹脂とエポキシ基と反応する反応基を有する硬化剤を必須成分として含有するが、本発明の目的に反しない範囲において、その他の樹脂、硬化促進剤、カップリング剤、その他の成分を添加することは差し支えない。

【0013】

本発明の樹脂組成物は種々の形態で利用されるが、基材に含浸する際には通常溶剤に溶解したワニスの形で使用される。用いられる溶剤は組成に対して良好な溶解性を示すことが望ましいが、悪影響を及ぼさない範囲で貧溶媒を使用しても構わない。

【0014】

本発明の樹脂組成物を溶剤に溶解して得られるワニスは、ガラス織布、ガラス不織布、あるいはガラス以外を成分とする織布又は不織布等の基材に塗布、含浸させ、80~200で乾燥させることによりプリプレグを得ることが出来る。かかるプリプレグは加熱加圧して積層板又は銅張積層板を製造することに用いられる。本発明の樹脂組成物は耐熱性、誘電特性の優れた樹脂組成物であり、特に、プリント配線板用の積層板等に好適に使用されるものである。

【0015】

【実施例】

(実施例1)

ジビニルシロキサン-ビスベンゾシクロブテン(プレポリマー化したもの、重量平均分子量140000、ダウケミカル社製サイクロテンXUR)50重量部、エポキシ変性ポリブタジエン樹脂(重量平均分子量100000、エポキシ当量2000、ダイセル化学工業社製エポフレンド1005)23重量部、臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂(臭素化率50%、エポキシ当量400、大日本インキ化学工業社製153)24重量部、4,4'-ジアミノジフェニルメタン3重量部にトルエンを加え、不揮発分濃度55重量%となるようにワニスを調整した。

このワニスをを用いて、ガラス織布(厚さ0.18mm、日東紡績(株)製)100重量部にワニス固形分で80重量部含浸させて、150の乾燥機炉で5分乾燥させ、樹脂含有量44.4%のプリプレグを作成した。

上記プリプレグを6枚重ね、上下に厚さ35μmの電解銅箔を重ねて、圧力40kgf/cm²、温度200で120分、220で60分加熱加圧成形を行い、厚さ1.2mmの両面銅張積層板を得た。

【0016】

(実施例2~4、及び比較例1~4)

表1に示した配合処方で、これ以外は全て実施例1と同様の方法で両面銅張積層板を作成した。

【0017】

得られた銅張積層板については難燃性半田耐熱性およびピール強度を測定した。半田耐熱性、ピール強度についてはJIS C 6481に準じて測定し、半田耐熱性は煮沸2時間の吸湿処理を行った後、260の半田槽に120秒浸漬した後の外観の異常の有無を調べた。難燃性はUL-94規格に従い垂直法で評価した。ガラス転移点はDMA法で測定

10

20

30

40

50

した。誘電率、誘電正接の測定は J I S C 6 4 8 1 に準じて行い、周波数 1 M H z の静電容量を測定して求めた。

【 0 0 1 8 】

評価結果を表 1 に示す。実施例に示す銅張積層板はいずれも誘電率、誘電正接が低く、耐熱性、半田耐熱性、密着性にすぐれていることがわかる。

【表 1】

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配合量 (重量部)	BCB樹脂 ¹⁾	50	50	50	50
	エポキシ変性ポリブタジエン樹脂 ²⁾	23		22	10
	エポキシ変性ポリブタジエン樹脂 ³⁾		18		
	臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂 ⁴⁾	24	24	24	
	臭素化フェノールノボラックエポキシ樹脂 ⁵⁾				33
	DDM ⁶⁾	3	8		7
	DDS ⁷⁾			4	
特性	ガラス転移温度(°C)	300以上	300以上	300以上	300以上
	誘電率(1MHz)	3.76	3.85	3.69	3.75
	誘電正接(1MHz)	0.006	0.007	0.007	0.007
	半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐燃性試験(UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0
	ピール強度(kN/m)	1.3	1.2	1.2	1.0

【 0 0 1 9 】

【表 2】

項 目		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 3
配合量 (重量部)	BCB樹脂 ¹⁾	70	60	50	
	エポキシ変性ポリブタジエン樹脂 ³⁾		32		
	ポリブタジエン樹脂 ⁸⁾	30		23	
	臭素化ビスフェノールAエポキシ樹脂 ⁴⁾			24	89
	DDM ⁶⁾		8	8	11
特性	ガラス転移温度(°C)	300以上	300以上	176	166
	誘電率(1MHz)	3.58	4.01	3.85	4.65
	誘電正接(1MHz)	0.003	0.015	0.007	0.017
	半田耐熱性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	耐燃性試験(UL94)	HB	HB	V-0	V-0
	ピール強度(kN/m)	1.1	1.1	1.3	1.3

【 0 0 2 0 】

表の注

(1) ジビニルシロキサン - ビスベンゾシクロブテン (プレポリマー化 : 分子量 1 4 0 0 0 0 、 商品名 : ダウケミカル社製サイクロテン X U R)

(2) エポキシ変性ポリブタジエン (分子量 1 0 0 0 0 0 、 エポキシ当量 2 0 0 0 、 商品名 : ダイセル化学工業社製エポフレンド 1 0 0 5)

10

20

30

40

50

(3) エポキシ変性ポリブタジエン (分子量 3 0 0 0 、エポキシ当量 2 0 0 、商品名 : ダイセル化学工業社製 P B 3 6 0 0)

(4) 臭素化ビスフェノール A エポキシ樹脂 (臭素化率 5 0 % 、エポキシ当量 4 0 0 、商品名 : 大日本インキ化学工業製 1 5 3)

(5) 臭素化フェノールノボラックエポキシ樹脂 (臭素化率 3 5 . 5 % 、エポキシ当量 2 8 5 、商品名 : 日本化薬社製 B R E N - S)

(6) 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン

(7) 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホン

(8) ポリブタジエン (分子量 1 0 0 0 0 0 、商品名 : J S R 社製 B R 0 1 F)

【 0 0 2 1 】

10

【発明の効果】

本発明の耐熱性樹脂組成物は、プリント配線板材料に適用された場合、高耐熱性を有し、誘電率が低い特性を有し、かつ密着性、難燃性に優れた特性を有している。従って、今後、小型情報処理用機器のプリント配線板に最適な樹脂組成物を提供するものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 1/03 (2006.01) H 0 5 K 1/03 6 1 0 L

(56)参考文献 特開平 0 8 - 0 0 3 3 6 5 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 6 1 8 4 6 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 9 2 4 0 6 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 0 2 6 6 0 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 9 4 5 4 9 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 1 7 9 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 7 9 7 9 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 63/08
C08G 59/34、59/50
C08J 5/24
H05K 1/03