

(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2015-114114

(P2015-114114A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.
G01N 3/20 (2006.01)

F I
G O I N 3/20

テーマコード(参考)
2 G O 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-254011 (P2013-254011)
(22) 出願日 平成25年12月9日 (2013.12.9)

(71) 出願人 000004455
日立化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(72) 発明者 青嵐 真裕
茨城県筑西市森添島1919番地 日立化成株式会社内
(72) 発明者 小竹 智彦
茨城県筑西市森添島1919番地 日立化成株式会社内
(72) 発明者 山崎 由香
茨城県筑西市森添島1919番地 日立化成株式会社内
(72) 発明者 嶋崎 俊勝
茨城県筑西市森添島1919番地 日立化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄板状材料の機械特性評価方法及びこれによる薄板状材料の選別方法、選別された薄板状材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 曲げ強度が強く、高弾性で取り扱い性に優れており、半導体パッケージ用やプリント配線板用に好適な積層板の評価方法及び選別方法を提供する。

【解決手段】 薄板状材料の機械特性評価方法であって、機械特性が前記薄板状材料の試験片を一定距離に配置された2支点上に置き、支点間の中央の1点に荷重を加える3点曲げ試験により薄板状材料の強度または曲げ弾性率を測定する評価方法であり、下記式(1)~(4)の試験片、測定条件により前記薄板状材料の3点曲げ試験を行い、式(5)、(6)により前記薄板状材料の強度(最大曲げ応力)または、曲げ弾性率を評価する薄板状材料の機械特性評価方法。

$$0.05 \leq t < 0.8 \quad \dots (1) \quad t \text{ は、試験片の厚さ (mm)}$$

$$0.8 \leq L < 12.8 \quad \dots (2) \quad L \text{ は、2 支点間距離 (mm)}$$

$$0.01 \leq v \leq 0.5 \quad \dots (3) \quad v \text{ は、試験速度 (mm/min)}$$

$$10 \leq T \leq 350 \quad \dots (4) \quad T \text{ は、試験温度 (°C)}$$

$$\sigma = 3FL / 2Wt^2 \quad \dots (5)$$

$$E = L^3 \times \Delta F / (4Wt^3 \times \Delta s) \quad \dots (6)$$

σ は、最大曲げ応力、F は、曲げ荷重、W は、試験片の幅、E は、曲げ弾性率、 ΔF は、曲げ荷重の変化量、 Δs は、たわみの変化量

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

薄板状材料の機械特性評価方法であって、機械特性が前記薄板状材料の試験片を一定距離に配置された 2 支点上に置き、支点間の中央の 1 点に荷重を加える 3 点曲げ試験による最大荷重から求まる最大曲げ応力を前記薄板状材料の強度とする強度評価方法であり、下記式 (1) ~ (4) の試験片、測定条件により前記薄板状材料の 3 点曲げ試験を行い、下記式 (5) により前記薄板状材料の強度 (最大曲げ応力) を評価する薄板状材料の機械特性評価方法。

$$0.05 \leq t < 0.8 \quad (1)$$

$$0.8 \leq L < 12.8 \quad (2)$$

$$0.01 \leq v < 0.5 \quad (3)$$

$$10 \leq T < 350 \quad (4)$$

(式 (1) ~ (4) 中、 t は、試験片の厚さ (mm)、 L は、2 支点間距離 (mm)、 v は、試験速度 (mm/min)、 T は、試験温度 () を示す。)

$$\sigma = 3FL / 2Wt^2 \quad (5)$$

(式 (5) 中、 σ は、最大曲げ応力、 F は、曲げ荷重、 L は、支点間距離、 W は、試験片の幅、 t は、試験片の厚さを示す。)

【請求項 2】

薄板状材料の機械特性評価方法であって、機械特性が、前記薄板状材料の試験片を一定距離に配置された 2 支点上に置き、支点間の中央の 1 点に荷重を加える 3 点曲げ試験による曲げ変位量と荷重の大きさから求まる弾性率の最大値を前記薄板状材料の曲げ弾性率とする弾性率評価方法であり、下記式 (1) ~ (4) の試験片、測定条件により前記薄板状材料の 3 点曲げ試験を行い、下記式 (6) により前記薄板状材料の曲げ弾性率を評価する薄板状材料の機械特性評価方法。

$$0.05 \leq t < 0.8 \quad (1)$$

$$0.8 \leq L < 12.8 \quad (2)$$

$$0.01 \leq v < 0.5 \quad (3)$$

$$10 \leq T < 350 \quad (4)$$

(式 (1) ~ (4) 中、 t は、試験片の厚さ (mm)、 L は、2 支点間距離 (mm)、 v は、試験速度 (mm/min)、 T は、試験温度 () を示す。)

$$E = L^3 \times F / (4Wt^3 \times s) \quad (6)$$

(式 (6) 中、 E は、曲げ弾性率、 L は、2 支点間距離、 F は、曲げ荷重の変化量、 W は、試験片の幅、 t は、試験片の厚さ、 s は、たわみの変化量を示す。)

【請求項 3】

前記薄板状材料が、1 層以上の樹脂硬化物層と 1 層以上の基板層を含む積層板からなることを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の薄板状材料の機械特性評価方法。

【請求項 4】

前記基板層が、ガラス板、ガラスクロス、有機繊維から選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする、請求項 3 に記載の薄板状材料の機械特性評価方法。

【請求項 5】

薄板状材料の選別方法であって、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の薄板状材料の機械特性評価方法による強度 (最大曲げ応力) または曲げ弾性率を基準にして前記薄板状材料を選別する選別方法。

【請求項 6】

薄板状材料の強度が、50 ~ 2000 MPa である薄板状材料を選別する、請求項 5 に記載の薄板状材料の選別方法。

【請求項 7】

薄板状材料の曲げ弾性率が、10 ~ 200 GPa である薄板状材料を選別する、請求項 5 または 6 に記載の薄板状材料の選別方法。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の薄板状材料の選別方法によって選別された薄板状材料。

【請求項 9】

選別された薄板状材料が、積層板である請求項 8 に記載の薄板状材料。

【請求項 10】

積層板が、プリント配線板におけるインターポーザである請求項 9 に記載の薄板状材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、曲げ強度が強く、高弾性で取り扱い性に優れており、半導体パッケージ用やプリント配線板用に好適な薄板状積層板の機械特性評価方法及びその評価方法を用いたそれらの選別方法、選別された薄板状材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化、軽量化、多機能化が一段と進み、これに伴い、LSI やチップ部品等の高集積化が進みその形態も多ピン化、小型化へと急速に変化している。このため多層プリント配線板は、電子部品の実装密度を向上するために、微細配線化の開発が進められている。これらの要求に合致する多層プリント配線板の製造方法として、ビルトアップ方式があり、軽量化や小型化、微細化に適した手法として主流になりつつある。

このような動向に対して、コア基材をより薄くし、高い配線密度の状態でビルドアップ層数を低減する必要が生じているが、コア基材の薄型化と鉛フリーはんだの適用によるリフローの高温化が相まって、はんだ実装時に反りが生じやすくなり、またチップとコア基材の熱膨張係数の差に起因するクラックが発生しやすくなっている。このような背景から、低熱膨張性や高弾性を有するコア基材が求められている。また、コア基材の薄型化に伴い、コア基材の機械強度が低下し、取り扱い性の悪化が懸念されることから、コア基材の高強度化も必要とされている。

一方、コア基材の薄型化に伴い、コア基材の評価方法についても課題が表面化してきた。すなわち、従来はコア基材の弾性率を JIS 規格（例えば JIS R 1601 の「ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法」）や IPC 規格（例えば IPC - TM - 650 2.4.4）に定められる 3 点曲げ試験により評価していたが、これらの規格は厚さ 0.8 mm 以上の材料にしか対応しておらず、厚さ 0.8 mm 未満のコア基材については、強度や弾性率の試験の規格がなく、評価をすることが出来なかった。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】 JIS R 1601

【非特許文献 2】 IPC - TM - 650 2.4.4

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

また、3 点曲げ試験において、下部 2 支点間の距離が可変な治具を用いることで、厚さ 0.8 mm 以下の材料についても強度を簡易的に求める装置が提案されている（島津製作所 Si チップ曲げ専用システム etc）。

しかし、下部 2 支点間の距離が可変な治具を使用した場合、厚さ 0.8 mm 未満の板状材料では試料が滑る等の理由で、厚さ 0.8 mm 以上の板状材料と同等の強度および弾性率の値を得ることができず、厚さ 0.8 mm 以上の板状材料の測定結果を再現することができなかった。更に、下部 2 支点間の距離が可変な治具を使用した場合、治具の耐熱性に問題があることから室温（5 ~ 35）での測定に限られていた。以上のことから、厚さ 0.8 mm 未満の板状材料を厚さ 0.8 mm 以上の板状材料と同等の強度、弾性率が得ら

10

20

30

40

50

れるような評価方法や、室温以上の温度における板状材料の強度、弾性率の評価方法がこれまでなかった。

本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであり、0.8mm未満の薄板状材料に適用可能な強度（最大曲げ応力）及び曲げ弾性率を再現性よく測定できる薄板状材料の機械特性評価方法を提供すると同時に、前記評価方法を用いて薄板状材料（コア基材）を選別する選別方法、選別され特性の良好な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ものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意研究を行った結果、厚さ0.8mm未満の板状材料の3点曲げ試験において、2支点間距離Lと、試験速度vを所定の範囲の値とすることによって、10～350の温度条件下において再現性良く正確な強度、及び弾性率の値が得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、以下の薄板状材料の評価方法およびその評価方法を用いた選別方法、その選別方法によって選別された積層板およびプリント配線板を提供するものである。

[1] 薄板状材料の機械特性評価方法であって、機械特性が前記薄板状材料の試験片を一定距離に配置された2支点上に置き、支点間の中央の1点に荷重を加える3点曲げ試験による最大荷重から求まる最大曲げ応力を前記薄板状材料の強度とする強度評価方法であり、下記式(1)～(4)の試験片、測定条件により前記薄板状材料の3点曲げ試験を行い、下記式(5)により前記薄板状材料の強度（最大曲げ応力）を評価する薄板状材料の機械特性評価方法。

$$0.05 \leq t < 0.8 \quad (1)$$

$$0.8 \leq L < 12.8 \quad (2)$$

$$0.01 \leq v \leq 0.5 \quad (3)$$

$$10 \leq T \leq 350 \quad (4)$$

(式(1)～(4)中、tは、試験片の厚さ(mm)、Lは、2支点間距離(mm)、vは、試験速度(mm/min)、Tは、試験温度(°C)を示す。)

$$\sigma = 3FL / 2Wt^2 \quad (5)$$

(式(5)中、 σ は、最大曲げ応力、Fは、曲げ荷重、Lは、支点間距離、Wは、試験片の幅、tは、試験片の厚さを示す。)

[2] 薄板状材料の機械特性評価方法であって、機械特性が、前記薄板状材料の試験片を一定距離に配置された2支点上に置き、支点間の中央の1点に荷重を加える3点曲げ試験による曲げ変位量と荷重の大きさから求まる弾性率の最大値を前記薄板状材料の曲げ弾性率とする弾性率評価方法であり、下記式(1)～(4)の試験片、測定条件により前記薄板状材料の3点曲げ試験を行い、下記式(6)により前記薄板状材料の曲げ弾性率を評価する薄板状材料の機械特性評価方法。

$$0.05 \leq t < 0.8 \quad (1)$$

$$0.8 \leq L < 12.8 \quad (2)$$

$$0.01 \leq v \leq 0.5 \quad (3)$$

$$10 \leq T \leq 350 \quad (4)$$

(式(1)～(4)中、tは、試験片の厚さ(mm)、Lは、2支点間距離(mm)、vは、試験速度(mm/min)、Tは、試験温度(°C)を示す。)

$$E = L^3 \times F / (4Wt^3 \times s) \quad (6)$$

(式(6)中、Eは、曲げ弾性率、Lは、2支点間距離、Fは、曲げ荷重の変化量、Wは、試験片の幅、tは、試験片の厚さ、sは、たわみの変化量を示す。)

[3] 前記薄板状材料が、1層以上の樹脂硬化物層と1層以上の基板層を含む積層板からなることを特徴とする、[1]または[2]に記載の薄板状材料の機械特性評価方法。

[4] 前記基板層が、ガラス板、ガラスクロス、有機繊維から選ばれる少なくとも一つを含むことを特徴とする、[3]に記載の薄板状材料の機械特性評価方法。

[5] 薄板状材料の選別方法であって、[1]～[4]のいずれかに記載の薄板状材料の

10

20

30

40

50

機械特性評価方法による強度（最大曲げ応力）または曲げ弾性率を基準にして前記薄板状材料を選別する選別方法。

〔 6 〕薄板状材料の強度が、50～2000MPaである薄板状材料を選別する、〔 5 〕に記載の薄板状材料の選別方法。

〔 7 〕薄板状材料の曲げ弾性率が、10～200GPaである薄板状材料を選別する、〔 5 〕または〔 6 〕に記載の薄板状材料の選別方法。

〔 8 〕〔 5 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の薄板状材料の選別方法によって選別された薄板状材料。

〔 9 〕選別された薄板状材料が、積層板である〔 8 〕に記載の薄板状材料。

〔 10 〕積層板が、プリント配線板におけるインターポーザである〔 9 〕に記載の薄板状材料。

【発明の効果】

【0006】

本発明によると、0.8mm未満の薄板状材料に適用可能な強度及び弾性率の機械特性評価方法を提供すると同時に、前記評価方法を用いて選別した薄板状材料を用いた積層板およびプリント配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の機械特性評価方法を説明する模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の機械特性評価方法、選別方法および薄板状材料について詳細に説明する。

3点曲げ試験は、試験片を一定距離に配置された2支点上に置き、支点間の中央の1点に荷重を加えることで、試験片の曲げ強さ、曲げ弾性率を評価することができる。図1に、3点曲げ試験の模式的な断面図を記す。

1は試験片、2は支点であり、2支点の中央にある3によって荷重を加える。荷重が加わった試験片は徐々にたわんでいき、一定以上の荷重が加わることで破断もしくは塑性変形する。曲げ荷重が最大となったときの曲げ荷重から、最大曲げ応力を求めることができる。なお、最大曲げ応力は、曲げ荷重をF、支点間距離をL、試験片幅をW、試験片厚さをtとすると、下記式(5)で計算することができる。本発明では、最大曲げ応力を、試験片の強度とする。

$$\sigma = 3FL / 2Wt^2 \quad (5)$$

【0009】

また、曲げ弾性率は、曲げ荷重-たわみ曲線の直線部の初期勾配より算出することができる。曲げ荷重の変化量をF、たわみの変化量をsとすると、曲げ弾性率Eは、式(6)で計算することができる。

$$E = L^3 \times F / (4Wt^3 \times s) \quad (6)$$

【0010】

厚さ0.8mm以上の材料においては、JISやIPCの規格によって上記の曲げ応力、曲げ弾性率を求める方法が定められている。

本発明では、試験片の厚さtが0.05mm以上、0.8mm未満の場合において、L（2支点間距離）とv（試験速度）を適切な値にすることで、再現良く、厚さ0.8mm以上の試験片を測定したときと同程度の強度と弾性率を得ることができる。

【0011】

試験片の厚さtが0.05mm以上、0.8mm未満の場合において、L（2支点間距離）はtの12～20倍とすることが再現良く、厚さ0.8mm以上の試験片を測定したときと同程度の強度と弾性率を得るうえで好ましく、14～18倍とすることが更に好ましく、16倍とすることが最も好ましい。

また、v（試験速度）の値は、0.01～0.5mm/minとすることが再現良く、

10

20

30

40

50

厚さ 0.8 mm 以上の試験片を測定したときと同程度の強度と弾性率を得るうえで好ましい。

v の値の最適値は試験片の厚さ t だけでなく、試験片の強度、厚さにもよるが、v の値が厚さ t の 0.2 倍 ~ 5 倍であると再現良く、厚さ 0.8 mm 以上の試験片を測定したときと同程度の強度と弾性率を得るうえで好ましい。

【0012】

本発明の 3 点曲げ試験の評価方法及び選別方法に使用する試験片は、薄板状材料である。

本発明で用いる薄板状材料は、厚さ t が、0.05 mm 以上で、0.8 mm 未満の薄板であり、例えば、プリント配線板のように絶縁層の表面に回路が形成され、その回路厚みにより多少の凹凸がある場合でも、評価することができるので薄板状としている。

本発明では、厚み t の 16 倍を、2 支点間距離 L とし、0.8 mm 以上、12.8 mm 未満としている。2 支点間距離 L が、12.8 mm では、試験片がすべり易く、正確な値が得られない恐れがある。また、本発明では、試験速度 v を 0.01 mm/min 以上、0.5 mm/min 未満とする。試験速度 v が、0.5 mm/min を超えると試験片がすべり易く正確な値が得られない恐れがある。本発明では、2 支点間距離 L が、0.8 L < 12.8 mm と相当に狭い間隔であるので、支点間の中央の 1 点に荷重を加える治具は、試験片と接触する先端（圧子）を丸くし曲率を 2 mm 以下、好ましくは 1 mm 以下とする。

本発明では、実施例でも示すように試験片の幅は、試験片の長さと同じ程度で、正方形に近い形状とすることが好ましい。

【0013】

本発明で用いる薄板状材料としては、厚みが 0.05 mm 以上で、0.8 mm 未満の 1 層以上の樹脂硬化物層と 1 層以上の基板層を含む積層板であると好ましい。この基板層は、ガラス板、ガラスクロス、有機繊維から選ばれる少なくとも一つを含むことが好ましい。例えば熱硬化性樹脂層及び基板層から構成されるものが挙げられる。基板層としては、薄板ガラス、ガラスクロス、有機繊維等からなるか、もしくは一部含まれるものを使用することができる。セラミックスを用いても良い。

また、熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シアネート樹脂、トリアジン樹脂などを使用することができる。

また、積層板が、プリント配線板におけるインターポーザであることが好ましい。インターポーザが薄板状材料である場合、その機械的特性を評価することで品質を評価することができる。さらに、インターポーザとしての、材料、基材等の正確な測定値に基いた選択が可能となり組成設計に寄与することができる。

【0014】

本発明の薄板状材料の選別方法は、薄板状材料の機械特性評価方法による強度（最大曲げ応力）または曲げ弾性率を基準にして前記薄板状材料を選別する。

従来の評価方法では、薄板状材料の場合、試験片がすべり測定値にバラつきがあったり、試験片の表面状態により滑りやすさなどで正確な機械特性は測定できなかったが、本発明による評価方法では滑りやすさを抑制しているので、正確な測定ができることで、材料の組成、組合わせにより目標とする材料の選択、選別が可能となる。

また、量産品における品質検査による測定バラつきが少なくなるため良否判定が細かな範囲で行うことができる。

例えば、薄板状材料の強度が、50 ~ 2000 MPa である高強度な薄板状材料を選別したり、薄板状材料の曲げ弾性率が、10 ~ 200 GPa である高弾性率な薄板状材料を選別することができる。

【実施例】

【0015】

次に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

(実施例 1)

(接着フィルム A の製造)

フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド(日本化薬株式会社製、商品名:BPAM-155)1.5gに、N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を13.5g配合した後、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、商品名:NC-3000H)10g、ノボラック型フェノール樹脂(DIC株式会社製、商品名:TD-2090)3.6g、硬化促進剤として2-フェニルイミダゾール(四国化成工業株式会社製、商品名:2PZ)0.1gを、ヒュームドシリカ(日本アエロジル株式会社製、商品名:R972、比表面積 $130\text{m}^2/\text{g}$)0.9gを添加した後、DMAc及びメチルエチルケトンからなる混合溶剤で希釈した(固形分濃度約25質量%)。その後、分散機(ナノマイザー、商品名、吉田機械興業株式会社製)を用いて、均一な樹脂ワニスAを得た。

10

次に、得られた樹脂ワニスAを、支持体の離型処理ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(PET-38X、リンテック株式会社製、商品名)の離型処理面に乾燥後 $5\mu\text{m}$ になるように塗布し、 180°C で10分間乾燥させて樹脂組成物層とPETフィルムからなる接着フィルムAを形成した。

【0016】

(薄板状材料(積層板)の作製)

次いで、以下のようにして積層体(樹脂組成物層/ガラス基板層/樹脂組成物層)を製造した。ガラス基板(ガラス基板層、厚さ $150\mu\text{m}$)の両面上に、前記の接着フィルムAの樹脂組成物層がガラス基板に当接するように配置し、バッチ式の真空加圧ラミネーター「MVL P-500」(株式会社名機製作所製、商品名)を用いてラミネートによって積層した。この際の真空度は 30mmHg 以下であり、温度は 120°C 、圧力は 0.5MPa の設定とした。

20

室温(25°C)に冷却後、支持体のPETフィルムを剥がし、 180°C で60分間硬化して、3層構造の薄板状材料である積層板(樹脂硬化物層/ガラス基板層/樹脂硬化物層)を得た。

【0017】

(3点曲げ試験)

上記で得られた積層板から、 $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ の試験片を5枚切り出した。

30

三点曲げ試験は、オートグラフ(株式会社島津製作所製、AG-1kNX)を用いて測定した。2支点間距離Lは 3.2mm 、試料の厚さtは $0.17\text{mm}\pm 0.01\text{mm}$ 、測定温度Tは 20°C 、試験速度vは $0.1\text{mm}/\text{min}$ として測定した。

試験片の曲げ強さは、上記条件で曲げ荷重が最大となったときの応力の値とし前記式(5)から、曲げ弾性率は、試験力が 10N から 20N の範囲における曲げ荷重の変化量により前記式(6)から求めた。評価結果、曲げ強さは 271MPa 、曲げ弾性率は 58.4GPa であった。

【0018】

(実施例 2)

実施例1の接着フィルムAの樹脂組成物層の厚さを、乾燥後 $15\mu\text{m}$ となるようにした以外は実施例1と同様の操作を行い、積層板の試験片を作製し3点曲げ試験を行った。

40

その評価結果、曲げ強さは 185MPa 、曲げ弾性率は 37.0GPa であった。

【0019】

(実施例 3)

実施例2の試験片について、試験速度vは $0.05\text{mm}/\text{min}$ として測定した以外は実施例2と同様の操作を行った。その評価結果、曲げ強さは 185MPa 、曲げ弾性率は 37.3GPa であった。

【0020】

(実施例 4)

実施例1の積層体において、ガラス基板の代わりにセラミック基板(LTCC、日立金

50

属株式会社製、厚さ140 μ m)を用いた積層体を作製し、試験速度 v は0.05mm/minとして測定した以外は実施例1と同様の操作を行った。その評価結果、曲げ強さは156MPa、曲げ弾性率は67.6GPaであった。

【0021】

(実施例5)

[不飽和マレイミド基を有する樹脂組成物の溶液の製造]

温度計、攪拌装置、還流冷却管付き水分定量器の付いた加熱及び冷却可能な容積2リットルの反応容器に、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル:69.10g、ビス(4-マレイミドフェニル)スルホン:429.90g、*p*-アミノフェノール:41.00g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル:360.00gを入れ、還流温度で2時間反応させて、酸性置換基と不飽和マレイミド基を有する樹脂組成物の溶液を得た。

10

【0022】

[熱硬化性樹脂組成物を含有するワニスの製造]

(1)硬化剤(A)として、上記の不飽和マレイミド基を有する樹脂組成物の溶液、
 (2)熱硬化性樹脂(B)として、2官能ナフタレン型エポキシ樹脂〔DIC株式会社製、商品名、HP-4032D〕、
 (3)変性イミダゾール(C)として、イソシアネートマスクイミダゾール〔第一工業製薬株式会社製、商品名:G8009L〕、
 (4)無機充填剤(D)として、溶融シリカ〔株式会社アドマテック製、商品名:SC2050-KC〕、
 (5)難燃性を付与するリン含有化合物(E)として、リン含有フェノール樹脂〔三光株式会社製、商品名:HCA-HQ、リン含有量9.6質量%〕、
 (6)化学粗化可能な化合物(F)として、架橋アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)粒子〔JSR株式会社製、商品名:XER-91〕、
 (7)希釈溶剤として、メチルエチルケトン、
 を使用し、表1に示した配合割合(質量部)で混合して、樹脂含有量(樹脂成分の合計)65質量%の均一なワニス(G)を作製した。

20

【0023】

【表1】

30

表1

| | 質量部 |
|-------------|------|
| 硬化剤(A) | 50 |
| 熱硬化性樹脂(B) | 49.5 |
| 変性イミダゾール(C) | 0.5 |
| 無機充填材(D) | 40 |
| リン含有化合物(E) | 3 |
| 化合物(F) | 1 |

40

【0024】

[プリプレグおよび銅張積層板の製造]

上記ワニス(G)を厚さの異なるEガラスクロスにそれぞれ含浸塗工し、160 $^{\circ}$ Cで10分加熱乾燥してプリプレグを得た。Eガラスクロスの種類は、旭化成イーマテリアルズ株式会社のIPC規格1078(厚み0.043mm、質量48g/m²、平織、縦53本/25mm、横53本/25mm)を用いた。このガラスクロスを用いて作製したプリプレグの樹脂含有量は、54質量%であった。前記プリプレグを、3枚重ね合わせ、12 μ mの電解銅箔を上下に配置し、圧力3.0MPa、温度235 $^{\circ}$ Cで120分間プレスを行って、銅張積層板を作製した。

50

【 0 0 2 5 】

(3 点 曲 げ 試 験)

銅張積層板から銅をエッチングにより除去した後、20 mm × 20 mmの試験片を5枚切り出した。

三点曲げ試験はオートグラフ(株式会社島津製作所製、AG-1kNX)を用いて測定した。2支点間距離Lは3.2 mm、試料の厚さtは0.15 mm ± 0.01 mm、測定温度Tは20、試験速度vは0.1 mm/minとして測定した。なお、試験の際、積層板の塗工方向が3点曲げの圧縮治具と垂直になるように配置した。

試験片の曲げ強さは、上記条件で曲げ荷重が最大となったときの応力の値とし、曲げ弾性率は試験力が10 Nから20 Nの範囲における曲げ荷重の変化量により求めた結果、曲げ強さは539 MPa、曲げ弾性率は24.7 GPaであった。

10

【 0 0 2 6 】

(実 施 例 6)

実施例5の試験片について、測定温度Tを150とした以外は実施例5と同様の操作を行った。その評価結果、曲げ強さは440 MPa、曲げ弾性率は18.0 GPaであった。

【 0 0 2 7 】

(実 施 例 7)

実施例5の試験片について、測定温度Tを250とした以外は実施例5と同様の操作を行った。その評価結果、曲げ強さは350 MPa、曲げ弾性率は13.0 GPaであった。

20

【 0 0 2 8 】

(参 考 例 1)

実施例5のプリプレグ製造工程において、Eガラスクロスの種類としてIPC規格2116(厚み0.095 mm、質量104 g/m²、平織り、縦60本/25 mm、横58本/25 mm)を用いプリプレグを8枚重ねた以外は、実施例6と同様の操作を行い、銅張積層板を作製した。

銅張積層板から銅をエッチングにより除去した後、25 mm × 25 mmの試験片を5枚切り出した。三点曲げ試験はテンシロン(オリエンテック製、RTC-1350A)を用いて測定した。2支点間距離Lは20.0 mm、試料の厚さtは0.81 ± 0.01 mm、測定温度Tは20、試験速度vは1.0 mm/minとして測定した。曲げ弾性率は試験力が10 Nから20 Nの範囲における曲げ荷重の変化量により求めた結果、曲げ強さは540 MPa、曲げ弾性率は26.9 GPaであった。

30

【 0 0 2 9 】

(参 考 例 2)

参考例1の試験片について、測定温度Tを150とした以外は参考例1と同様の操作を行った。その評価結果、曲げ強さは437 MPa、曲げ弾性率は19.4 GPaであった。

【 0 0 3 0 】

(参 考 例 3)

参考例1の試験片について、測定温度Tを250とした以外は参考例1と同様の操作を行った。その評価結果、曲げ強さは358 MPa、曲げ弾性率は13.9 GPaであった。

40

【 0 0 3 1 】

(比 較 例 1)

実施例1の試験片について、試験速度vを1.0 mm/minとした以外は実施例1と同様の操作を行った。その評価結果、曲げ強さは85 MPa、曲げ弾性率は20 Nの荷重がかかる前に破断したため計測不能であった。

【 0 0 3 2 】

(比 較 例 2)

50

実施例 5 の試験片について、2 支点間距離 L を 20 mm とした以外は実施例 4 と同様の操作を行った。その評価結果、曲げ強さは 299 MPa、曲げ弾性率は 16.9 GPa であった。

【0033】

以上の実施例 1 ~ 7、参考例 1 ~ 3 及び比較例 1、2 について、測定評価結果を纏めて表 2 に示した。

【0034】

【表 2】

| 項目 | 曲げ強さ (MPa) | 曲げ弾性率 (GPa) | 備考 |
|-------|---------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 実施例 1 | 271 | 58.4 | 樹脂組成物層(10 μ m)/ガラス基板層(150 μ m) /樹脂組成物層(10 μ m), $t=0.17$ mm |
| 実施例 2 | 185 | 37.0 | 樹脂組成物層(15 μ m)/ガラス基板層(150 μ m) /樹脂組成物層(15 μ m), $V=0.1$ mm/min |
| 実施例 3 | 185 | 37.3 | 実施例 2, $v=0.05$ mm/min |
| 実施例 4 | 156 | 67.6 | 樹脂組成物層(10 μ m)/セラミック基板(140 μ m)/樹脂組成物層(10 μ m), $v=0.05$ mm/min |
| 実施例 5 | 539 | 24.7 | E ⁺ ラスクロス(IPC1078), $T=20^{\circ}\text{C}$, $t=0.15$ mm, $L=3.2$ mm |
| 実施例 6 | 440 | 18.0 | 実施例 5, $T=150^{\circ}\text{C}$ |
| 実施例 7 | 350 | 13.0 | 実施例 5, $T=250^{\circ}\text{C}$ |
| 参考例 1 | 540 | 26.9 | 実施例 5,E ⁺ ラスクロス(IPC2116), $T=20^{\circ}\text{C}$, $t=0.81$ mm |
| 参考例 2 | 437 | 19.4 | 参考例 1, $T=150^{\circ}\text{C}$ |
| 参考例 3 | 358 | 13.9 | 参考例 1, $T=250^{\circ}\text{C}$ |
| 比較例 1 | 85 | 破断 | 実施例 1, $v=1.0$ mm/min |
| 比較例 2 | 299 | 16.9 | 実施例 5, $L=20$ mm |

10

20

30

40

50

【0035】

実施例 1 と比較例 1 では、試験速度が異なり（実施例 1 $v=0.1$ mm/min、比較例 1 $v=1.0$ mm/min）、実施例 1 の曲げ強さ 271 MPa に対し、試験速度の速い比較例 1 は、85 MPa と強度が異なり、曲げ弾性率は、破断したため測定できなかった。

実施例 5 と比較例 2 では、2 支点間距離が異なり（実施例 1 $L=3.2$ mm、比較例 2 $L=20$ mm）、実施例 5 の曲げ強さ 539 MPa に対し、2 支点間距離の長い比較例 2 は、299 MPa と強度が異なり、曲げ弾性率は、実施例 5 の 24.7 GPa に対し比較例 2 の 16.9 GPa といずれの値も小さくなる。従来の試験速度が高く、2 支点間距離が長いと、試験片のすべりのためか実際の値よりも測定値が低めに測定される。本発明の試験片、測定条件では、試験条件をすべりが抑制されるようにしているため、正確な測定ができ、表面状態や材質による滑りやすさを排除した薄板状材料の選別が可能となる。

上記から明らかなように、厚さ 0.8 mm 未満の板状材料の 3 点曲げ試験において、2 支点間距離 L と、試験速度 v を所定の範囲の値とすることによって、10 ~ 350 の温度条件下において再現性良く正確な強度、及び弾性率の値が得られ、したがって曲げ強度が強く、高弾性で取り扱い性に優れており、半導体パッケージ用やプリント配線板用に好適な積層板の評価方法及び選別方法を提供することができる。

【産業上の利用可能性】

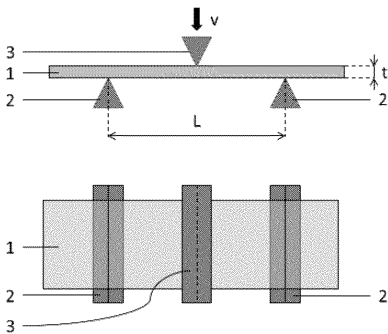
【0036】

本発明では、厚さ 0.8 mm 未満の板状材料の 3 点曲げ試験において、2 支点間距離 L

と、試験速度 v を所定の範囲の値とすることによって、 0.8 mm 未満の板状材料に適用可能な強度及び弾性率の評価方法を提供すると同時に、前記評価方法を用いて選別した板状材料（コア基材）を用いた積層板およびプリント配線板を提供することができる。

従って、本発明により、曲げ強度が強く、高弾性で取り扱い性に優れており、半導体パッケージ用やプリント配線板用に好適な積層板の評価方法及び選別方法が得られ、電子機器などの製造に広く用いることができる。

【 図 1 】



- 1 板状材料(試験片)
- 2 支点
- 3 支点間中央の荷重発生点(線)

フロントページの続き

(72)発明者 村井 曜

茨城県筑西市森添島1919番地 日立化成株式会社内

Fターム(参考) 2G061 AA07 AB01 BA01 BA06 CA16 CB01 CB16 DA01 EA01 EA02
EC02