

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4706332号
(P4706332)

(45) 発行日 平成23年6月22日(2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日(2011.3.25)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	101/00	(2006.01)	CO8L 101/00 ZAB
CO8J	5/24	(2006.01)	CO8J 5/24 CEZ
CO8K	3/22	(2006.01)	CO8K 3/22
CO8L	63/00	(2006.01)	CO8L 63/00 C
H05K	1/03	(2006.01)	H05K 1/03 610L

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-154211 (P2005-154211)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成17年5月26日(2005.5.26)		日立化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2006-328233 (P2006-328233A)		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(43) 公開日	平成18年12月7日(2006.12.7)	(74) 代理人	100083806
審査請求日	平成20年4月24日(2008.4.24)		弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100100712
			弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
		(74) 代理人	100100929
			弁理士 川又 澄雄
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100101247
			弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100098327
			弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、それを用いたプリプレグ、積層板および印刷配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

0.5 μm以下の粒子が0.2%以下、BET比表面積が1.5 m²/g以下、平均粒子径が1.0 μm~5.0 μmである水酸化アルミニウムと樹脂材料とを含んでなる、ハロゲン元素を含有しない樹脂組成物。

【請求項2】

樹脂材料がハロゲン元素を含有しないエポキシ樹脂である請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

水酸化アルミニウムの含有量が樹脂分に対して50~150重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか一項に記載の樹脂組成物を使用して製造されるプリプレグ。

【請求項5】

請求項4に記載のプリプレグを積層し、硬化させて得られる積層板。

【請求項6】

金属張積層板である、請求項5に記載の積層板。

【請求項7】

請求項5または6に記載の積層板を使用して作製される印刷配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、それを用いたプリプレグ、積層板および印刷配線板に関する。

【背景技術】

【0002】

各種電子機器等に用いられる多くの樹脂組成物には、火災に対する安全性を確保するために難燃性が付与されている。難燃化には様々な手法が用いられているが、その優れた難燃性からこれまでハロゲン化合物、特に臭素化合物が広く用いられてきた。しかしながら、地球規模で環境破壊に関する問題意識が高まる中、焼却時に腐食性の臭素だけでなく、ダイオキシン類などの有害な化合物を形成する可能性があるため、臭素化合物に代わる難燃システムが検討されている。

10

【0003】

一方、実装部品のはんだ材料に関しても、従来Sn-Pb系が主に使用されていたが、近年は廃棄処理時などに土壌等を汚染する可能性があるPbを用いないPbフリーはんだ材料への転換が進んでいる。Pbフリーはんだでは融点が10~40℃上昇するため、実装時におけるリフロー温度も上昇する。

【0004】

こうした状況において、今後の積層板にはハロゲン化合物を用いないことと共にこれまで以上に高い耐熱性が要求されている。

【0005】

20

ハロゲン化合物に代わる難燃化の手法としては、従来からリンや窒素化合物の添加や樹脂骨格の導入等が行われている（特開平11-124489号公報、特開平11-199753号公報）。しかしながら、リンや窒素により難燃性を確保するためにはある程度の量を配合する必要があるが、これによって吸水率の増加や耐熱性の低下等を引き起こす問題があった。このため、リンや窒素の導入量の低減を目的に、水酸化アルミニウムを併用する方法がある。

【0006】

しかしながら、水酸化アルミニウムは燃焼時に冷却効果を発現する水を多くトラップしているため、ある程度の量以上配合すると樹脂組成物や積層板の耐熱性が急激に低下する問題がある。これは、水酸化アルミニウムが水を放出する温度がはんだの熔融温度よりも低いことに起因しており、今後熔融温度が更に高くなるPbフリーはんだではより顕著になると思われる。

30

【0007】

水酸化アルミニウムの耐熱性を改善する手法としては、水酸化アルミニウムを加熱により部分脱水処理することで、見かけ上の結晶水のモル数を1.8~2.9に減らす方法が開示されている（特開昭51-27898号公報）。しかしこのような手法では燃焼時の放出水分量が減少するため、難燃剤としての効果が低くなり樹脂組成物の難燃性が低下する。

【特許文献1】特開平11-124489号公報

【特許文献2】特開平11-199753号公報

【特許文献3】特開昭51-27898号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記従来技術の問題点を解消し、耐熱性が高く、かつハロゲン化合物を含有せずに難燃性を有する樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板および印刷配線板を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、(1)0.5μm以下の粒子が0.2%以下、BET比表面積が1.5m²

50

/g以下、平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ である水酸化アルミニウムと樹脂材料とを含んでなる、ハロゲン元素を含有しない樹脂組成物に関する。

【0010】

また、本発明は、(2)樹脂材料がハロゲン元素を含有しないエポキシ樹脂である前記(1)に記載の樹脂組成物に関する。

【0011】

また、本発明は、(3)水酸化アルミニウムの含有量が樹脂分に対して50~150重量%であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の樹脂組成物に関する。

【0012】

また、本発明は、(4)前記(1)~(3)のいずれか一項に記載の樹脂組成物を使用して製造されるプリプレグに関する。

10

【0013】

また、本発明は、(5)前記(4)に記載のプリプレグを積層し、硬化させて得られる積層板に関する。

【0014】

また、本発明は、(6)金属張積層板である、前記(5)に記載の積層板に関する。

【0015】

また、本発明は、(7)前記(5)または(6)に記載の積層板を使用して作製される印刷配線板に関する。

【発明の効果】

20

【0016】

本発明の樹脂組成物より作製した積層板は、微粒子の少ない水酸化アルミニウムを用いているため、ハロゲン元素を含有せずに優れた難燃性や高い耐熱性を発現する。また、本発明の樹脂組成物より作製した積層板は、良好な銅箔引き剥がし強さや耐電食性を有する。このような積層板から回路を形成して得られるプリント配線板は、鉛フリーはんだへの対応が可能であり、かつ高い信頼性が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が0.2%以下、BET比表面積が $1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ である水酸化アルミニウムと樹脂材料とを含んでなる、ハロゲン元素を含有しない樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板および印刷配線板に関する。以下、本発明について詳述する。

30

【0018】

本発明で使用する水酸化アルミニウムについて詳細に説明する。本発明で使用する水酸化アルミニウムは、平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $2.0\ \mu\text{m} \sim 4.5\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする。平均粒子径はレーザー回折散乱法により求めた値である。平均粒子径が $1.0\ \mu\text{m}$ より小さいと、樹脂材料に水酸化アルミニウムを加えてワニスを作製する際に大幅に増粘し、ガラス基材等への含浸や、プリプレグをプレスした時の成形が困難になる。さらに、平均粒子径が小さいと粒子の凝集が発生し、水酸化アルミニウムの分散性が不十分となる。一方、平均粒子径が $5.0\ \mu\text{m}$ より大きいと、ワニスを作製した際に沈降が早いため作業性が悪くなる。また近年、プリント基板の薄型化が進んでおり、薄物基板の絶縁信頼性等を高いものとするためには平均粒子径が $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが必要である。

40

【0019】

また、本発明で使用する水酸化アルミニウムは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が0.2%以下、好ましくは0.1%以下、さらに好ましくは0.05%以下、BET比表面積が $1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $1.0 \sim 1.5\ \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。水酸化アルミニウムの脱水開始温度はギブサイト型からペーサイト型へ転移する温度と等しいため、ペーサイト化を抑制することにより水酸化アルミニウムの耐熱性は向上する。 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子は比表面積が高いため表面吸着水分が多く、240℃付近の低い温度で脱水を

50

開始するが、本発明の水酸化アルミニウムはそのような微粒子の含有量が低いためベーマイト化が抑制され、耐熱性が大きく改善される。

【0020】

また、BET比表面積が $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ と小さく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が 0.2% 以下と微粒子が少ないことから、樹脂材料と水酸化アルミニウム表面との濡れ性が向上し、界面の接着性が上がっている。そのため、本発明の樹脂組成物を用いて作製した積層板は銅箔等の引き剥がし強さが向上する効果が得られる。

【0021】

水酸化アルミニウムの純度は特に制限されないが、不純物 Na_2O の含有率は 0.1% 以下であることが好ましい。 Na_2O の量が多い程、ベーマイト化が促進され耐熱性は低下する可能性があるため、 Na_2O の含有率は低い方が好ましい。 Na_2O の含有率が 0.07% 以下であることがより好ましく、 0.05% 以下であることが更に好ましい。

【0022】

水酸化アルミニウムの配合量は、樹脂分に対して $50\sim 150$ 重量%であることが好ましく、 $70\sim 120$ 重量%であることがより好ましい。水酸化アルミニウムの配合量が 50 重量%未満の場合は、十分な難燃性が得られない可能性がある。一方、水酸化アルミニウムの配合量が 150 重量%を超える場合は、配合時にワニスが増粘して取り扱い難くなり、積層板において成形性が不十分となる可能性があり、さらには実装温度領域において水酸化アルミニウムが水を放出する量が多くなり過ぎて十分な耐熱性が得られない可能性がある。

【0023】

水酸化アルミニウムの形状は特に制限されない。

【0024】

本発明では、上記水酸化アルミニウムの他に無機充填剤を併用することもできる。併用する無機充填剤の種類や形状、粒径は特に限定するものではなく、例えば炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、炭酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、シリカ、ガラス短繊維やホウ酸アルミニウムや炭化ケイ素等の各種ウイスカ等が挙げられる。これらは2種類以上を用いてもよい。

【0025】

上記水酸化アルミニウム及び無機充填剤は、分散性や樹脂との界面接着性を向上させるために、各種カップリング剤やシリコーン重合体等を用いて水酸化アルミニウム及び無機充填剤の表面処理をすることが好ましい。カップリング剤としては、例えばシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等が用いられる。シラン系カップリング剤としては、炭素官能性シランが用いられ、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、2-(2,3-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランのようなエポキシ基含有シラン；3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル(メチル)ジメトキシシランのようなアミノ基含有シラン；ビニルトリエトキシシランのようなビニル基含有シラン；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのようなアクリル基含有シラン；および3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのようなメルカプト基含有シランが例示される。一方、チタネート系カップリング剤としては、チタンプロポキシド、チタンブトキシドのようなチタン酸アルキルエステルが例示される。カップリング剤やシリコーン重合体は2種以上併用してもよく、その配合量は、特に制限はない。

【0026】

本発明で用いる樹脂材料はハロゲン元素を含まないものであれば特に限定されず、例えばエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド-トリアジン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、これら樹脂の変性物等が用いられる。また、これらの樹脂材料は2種類以上を併用してもよく、必要に応じて各種硬化剤、硬化促進剤等を使用し、これらを溶剤溶液として配合してもかまわない。

【 0 0 2 7 】

耐熱性、耐湿性等の特性やコスト等のバランスを考慮するとエポキシ樹脂を用いることが好ましい。エポキシ樹脂としては、ハロゲン元素を含まず分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物であればよく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、多官能フェノール類のグリシジルエーテル化合物、二官能アルコール類のグリシジルエーテル化合物、およびこれらのアルキル置換体、水素添加物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、硬化後の樹脂組成物のT_gや耐熱性を向上するために、分子内に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を用いることが好ましい。このような樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂等がある。

10

【 0 0 2 8 】

ポリイミド樹脂としては、例えば、マレイン酸N,N-エチレン-ビス-イミド、マレイン酸N,N-ヘキサメチレン-ビス-イミド、マレイン酸N,N-メタフェニレン-ビス-イミド、マレイン酸N,N-パラフェニレン-ビス-イミド、マレイン酸N,N-4,4-ジフェニルメタン-ビス-イミド、マレイン酸N,N-4,4-ジフェニルエーテル-ビス-イミド、マレイン酸N,N-4,4-ジフェニルスルホン-ビス-イミド、マレイン酸N,N-4,4-ジシクロヘキシルメタン-ビス-イミド、マレイン酸N,N-4,4-ジメチレンシクロヘキサン-ビス-イミド、マレイン酸N,N-4,4-メタキシリレン-ビス-イミド及びマレイン酸N,N-4,4-ジフェニルシクロヘキサン-ビス-イミド等を用いることができる。

20

【 0 0 2 9 】

フェノール樹脂としては、例えば、レゾール樹脂、フェノールノボラック樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール樹脂、メラミンフェノール樹脂、ベンゾグアナミンフェノール樹脂又はフェノール変性ポリブタジエン等を用いることができる。

30

【 0 0 3 0 】

メラミン樹脂としては、例えば、メラミン-アルデヒド樹脂、メラミン-ウレア樹脂、メラミン-チオウレア樹脂、メラミン-アルキド樹脂、n-ブタノール変性メラミン樹脂、i-ブタノール変性メラミン樹脂等を用いることができる。

【 0 0 3 1 】

硬化剤としては、従来公知の種々のものを使用することができ、例えば樹脂材料としてエポキシ樹脂を用いる場合の硬化剤として、アミン化合物、フェノール化合物、酸無水物化合物等が挙げられる。アミン化合物の具体例としては、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、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-キシリレンジアミン等の芳香族アミン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、イソフロロレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ポリエーテルジアミン等の脂肪族アミン、ジシアンジアミド、1-(o-トリル)ピグアニド等のグアニジン類等が挙げられる。フェノール化合物の具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブ

40

50

チルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂等が挙げられる。酸無水物化合物の具体例としては、フタル酸無水物、トリ
10
メリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸の無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。これら硬化剤は2種類以上を併用することも可能である。

【0032】

本発明では、硬化促進剤を使用しても良く、その種類や配合量は特に限定するものではなく、例えばイミダゾール系化合物、有機リン系化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等が用いられ、2種類以上を併用してもよい。イミダゾール系化合物としては、イ
20
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-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン、2-ウンデシルイミダゾリン、2-ヘプタデシルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾール、2,4-ジメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾリン、2-イソプロピルイミダゾリン、2,4-ジメチルイミダゾリン、2-フェニル-4-メチルイミダゾリンなどが挙げられる。これらイミダゾール系化合物はマスク化剤によりマスクされていてよい。マスク化剤としては、アクリロニトリル、フェニレンジイソシアネート、トルイジンイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチレンビスフェニ
30
ルイソシアネート、メラミンアクリレートなどが挙げられる。有機リン系化合物としては、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、フェニルホスフィン、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、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン/トリフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等があげられる。第2級アミンとしてはモルホリン、ピペリジン、ピロリジン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンジルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-アルキルアリアルアミン、ピペラジン、ジアリルアミン、チアゾリジン、チオモルホリン等があげられる。第3級アミンとしては、
40
ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリリス(ジアミノメチル)フェノール等があげられる。

【0033】

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、さらに着色剤、酸化防止剤、還元剤、紫外線遮蔽剤などを適宜配合することができる。ただし、本発明の樹脂組成物は、その課題から有機臭素化合物、有機塩素化合物等のハロゲン化合物を実質的に含有しないため、ハロゲン元素を構造中に含む添加剤は使用することができない。

【0034】

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて有機溶剤に希釈してワニス化する。用いられる溶剤は特に限定はなく、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチル
50

セロソルブなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N'-ジエチルアセトアミドなどのアミド系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、メチルセロソルブアセテートなどのエステル系溶剤、ブチロニトリルなどのニトリル系溶剤、ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物系溶剤等があり、これらは単独で用いても何種類かを混合して用いてもよい。また、ワニスの固形分濃度は特に制限はなく、樹脂の組成等により適宜変更できるが、通常、50重量%~80重量%の範囲が好ましい。50重量%より低いとワニスの粘度が低く、プリプレグの樹脂分が低くなる傾向にあり、80重量%より高いとワニスの増粘等によりプリプレグの外観等が著しく低下しやすくなる傾向にある。

10

【0035】

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、乾燥させてなるものである。基材としては、金属張積層板や印刷配線板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、通常、織布や不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材の材質としては、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維、アラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、カーボン、セルロース等の有機繊維、及びこれらの混抄系が例示され、なかでも、ガラス織布が好ましい。ガラス織布の種類には特に指定はなく、厚さ20 μm ~200 μm までのものを、目的のプリプレグまたは積層板の厚さに合わせて使用することができる。

20

【0036】

樹脂ワニスを基材に含浸させる方法としては、特に制限されず、例えば、ウェット方式やドライ方式などの樹脂液に基材を含浸させる方法、基材に樹脂組成物を塗布する方法などが挙げられる。

【0037】

プリプレグの製造条件等は特に制限するものではないが、ワニスに使用した溶剤が80重量%以上揮発していることが好ましい。このため、製造方法や乾燥条件等も制限はなく、乾燥時の温度は80~200、時間はワニスのゲル化時間との兼ね合いで特に制限はなく適宜選択される。

30

【0038】

また、ワニスの含浸量は、目的のプリプレグの性能および積層後の絶縁層の厚さに合わせて適宜決定されるが、ワニス固形分と基材の総量に対して、ワニス固形分が35~75重量%になるように決定されることが好ましい。

【0039】

本発明の積層板は上述のプリプレグを一枚以上積層した積層体であり、本発明の金属張積層板は前記積層体の片面または両面に金属箔を積層し、加熱加圧成形することにより得られる。

【0040】

本発明に用いられる金属箔は、特に制限されないが、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられ、通常積層板に用いられている5~200 μm のものを使用できる。また、ニッケル、ニッケル-リン、ニッケル-スズ合金、ニッケル-鉄合金、鉛、鉛-スズ合金等を中間層とし、この両面に0.5~15 μm の銅層と10~300 μm の銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることができる。

40

【0041】

加熱加圧成形する際の条件は、樹脂材料と硬化剤との反応性に依存するため、用いられる樹脂材料により選択され、通常130~250、好ましくは150~200の範囲の温度で、通常0.5~20MPa、好ましくは1~8MPaの範囲の圧力、通常10~200分、好ましくは30~120分の範囲の加熱加圧時間が選ばれる。

50

【 0 0 4 2 】

本発明における金属張積層板を用いて、従来の方法により金属箔表面もしくは金属箔エッチング面に対して回路加工することにより印刷配線板を製造することができる。特に、これらの両面あるいは片面配線板を内層板としてその両側もしくは片側にプリプレグを配してプレス成形後、層間接続のためのドリル等による穴あけ、めっき等を行い、上記と同様に回路加工等を施すことにより多層印刷配線板を製造できる。

【実施例】

【 0 0 4 3 】

以下、本発明の実施例について説明する。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、部は重量部を表す。

【 0 0 4 4 】

実施例 1

以下の各成分を配合し、メチルエチルケトンを加えて固形分 70 重量%のワニス进行调整した。

【 0 0 4 5 】

ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業株式会社製 EPICLON N865、エポキシ当量：205）100部

フェノールノボラック樹脂（明和化成株式会社製 HF-4、水酸基当量：108）54部

2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.2部

水酸化アルミニウム（I） 120部

実施例 2 ~ 比較例 4

水酸化アルミニウム（I）に代えて表 1 に示した水酸化アルミニウム（II）~（VI）を用いること以外は全て実施例 1 と同様の方法でワニスを調整した。

【表 1】

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
水酸化アルミニウム *1	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
平均粒子径(μm)	3.2	4.0	4.1	8.0	12.0	0.8
BET比表面積(m ² /g)	1.3	1.1	1.6	2.0	1.1	6.7
0.5 μm以下の粒子の割合(%)	<0.1	<0.1	0.35	1.3	0.8	24.0

【 0 0 4 6 】

* 1 : 水酸化アルミニウム（III）：住友化学株式会社製 CL-303

水酸化アルミニウム（IV）：昭和電工株式会社製 H-32

水酸化アルミニウム（V）：住友化学株式会社製 CL-310

水酸化アルミニウム（VI）：昭和電工株式会社製 H-43

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 で作製したワニスを厚さ約 0.1 mm のガラス布（# 2116、E-ガラス）に含浸後、150 で 3 ~ 10 分加熱乾燥して樹脂分 48 重量%のプリプレグを得た。これらプリプレグ 4 枚を重ね、その両側に厚みが 18 μm の銅箔を重ね、175、90分、3.0 MPa のプレス条件で両面銅張積層板を作製した。

【 0 0 4 7 】

得られた両面銅張積層板について、耐熱性、耐燃性、銅箔引き剥がし強さ、耐電食性の評価を行った。それらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 8 】

試験方法は以下の通りである。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

耐熱性：両面銅張積層板を50mm×50mmに切断し、260 と288 のはんだにフローティングし、ふくれが発生するまでの時間(秒)を測定した。

【0050】

耐燃性：JIS C 6481に準じて測定した。

【0051】

銅箔引き剥がし強さ：JIS C 5016に準じて測定した。銅箔の厚さは18μmとした。

【0052】

耐電食性：両面銅張積層板を、直径0.4mmのドリルで、穴間隔0.3mmに加工し、穴の間に電圧50Vを印加して、85、85%RHの条件で500時間放置後の絶縁抵抗()の測定を行った。

【表2】

	実施例		比較例			
	1	2	1	2	3	4
耐熱性(260℃) (秒)	>300	>300	150	50	30	10
耐熱性(288℃) (秒)	>300	>300	60	20	<10	<10
耐燃性(UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
銅箔引き剥がし強さ(kN/m)	1.2	1.2	1.0	0.7	0.8	0.7
耐電食性(Ω)	1×10^{12}	1×10^{12}	1×10^{12}	1×10^9	1×10^8	1×10^8

【0053】

表2より、実施例1～2は、耐熱性、耐燃性、銅箔引き剥がし強さ、耐電食性に優れた銅張積層板が得られる。これに対し、BET比表面積が大きく0.5μm以下の粒子の割合が高い比較例1は耐熱性および銅箔引き剥がし強さに劣る。平均粒子径が大きく、BET比表面積が大きく、0.5μm以下の粒子の割合が高い比較例2及び平均粒子径が大きく、0.5μm以下の粒子の割合が高い比較例3は耐熱性、銅箔引き剥がし強さ及び耐電食性に劣る。平均粒子径が小さく、BET比表面積が大きく、0.5μm以下の粒子の割合が高い比較例4は耐熱性、銅箔引き剥がし強さ及び耐電食性に劣る。

フロントページの続き

- (72)発明者 宮武 正人
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 村井 曜
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 福田 富男
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 加藤 亮
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館事業所内
- (72)発明者 菅原 郁夫
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館事業所内
- (72)発明者 尾瀬 昌久
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館事業所内
- (72)発明者 島岡 伸治
茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館事業所内

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開2006-199565(JP,A)
特開2004-175895(JP,A)
特開2003-136620(JP,A)
特開2002-194213(JP,A)
特開2004-292484(JP,A)
特開2003-147170(JP,A)
特開2003-064269(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC B29B 11/16
15/08 - 15/14
C08J 5/04 - 5/10
5/24
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14
DB名 CAplus(STN)
REGISTRY(STN)