

(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2009-51978

(P2009-51978A)

(43) 公開日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 59/62 (2006.01)	C08G 59/62	4F072
C08L 63/00 (2006.01)	C08L 63/00 C	4F100
C08K 3/22 (2006.01)	C08K 3/22	4J002
C08J 5/24 (2006.01)	C08J 5/24 CFC	4J036
H05K 1/03 (2006.01)	H05K 1/03 610L	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-221769 (P2007-221769)	(71) 出願人	000005832
(22) 出願日	平成19年8月28日 (2007.8.28)		パナソニック電工株式会社
			大阪府門真市大字門真1048番地
		(74) 代理人	100093230
			弁理士 西澤 利夫
		(72) 発明者	阿部 智之
			大阪府門真市大字門真1048番地 松下
			電工株式会社内
		(72) 発明者	米本 神夫
			大阪府門真市大字門真1048番地 松下
			電工株式会社内
		(72) 発明者	元部 英次
			大阪府門真市大字門真1048番地 松下
			電工株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 プリント配線板用エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、多層プリント配線板

(57) 【要約】

【課題】耐熱性と難燃性を併せ持ったプリント配線板用エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、多層プリント配線板を提供する。

【解決手段】1分子内にエポキシ樹脂と反応性を有する平均1.8個以上3個未満のフェノール性水酸基を有し、かつ平均0.8個以上のリン原子を有するリン含有2官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤およびパーマイトを必須成分として含有し、ハロゲン元素を含有しないこととする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 分子内にエポキシ樹脂と反応性を有する平均 1.8 個以上 3 個未満のフェノール性水酸基を有し、かつ平均 0.8 個以上のリン原子を有するリン含有 2 官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤およびベーマイトを必須成分として含有し、ハロゲン元素を含有しないことを特徴とするプリント配線板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

ベーマイト中の水酸化アルミニウムの含有率が 1 % 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載のプリント配線板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

ベーマイトの平均粒子径が 0.1 ~ 5 μm であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のプリント配線板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

リン含有 2 官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤の総量 100 質量部に対して、ベーマイトを 40 ~ 150 質量部含むことを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか一項に記載のプリント配線板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 いずれかのプリント配線板用エポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、これを加熱乾燥して半硬化させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のプリプレグを所要枚数積層するとともに、この片側または両側に金属箔を重ねて加熱加圧成形してなることを特徴とする金属箔張積層板。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の金属箔張積層板に回路パターンを形成し、この片側または両側に請求項 5 に記載のプリプレグを所要枚数積層するとともに、さらにその外側に金属箔を重ねて加熱加圧成形してなることを特徴とする多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント配線板の材料として用いられるエポキシ樹脂組成物、プリプレグおよび金属箔張積層板、並びにこれらの材料を用いて製造される多層プリント配線板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

難燃性を有するエポキシ樹脂（難燃性エポキシ樹脂）は、自己消火性、機械的特性、耐湿性、電気的特性に優れ、現在、電気絶縁材料として様々な分野で利用されている。

【0003】

このような難燃性エポキシ樹脂は、臭素等のハロゲン元素を含む化合物（ハロゲン化合物）を含有して難燃性を確保しているものであり、これによって成形物に自己消火性を持たせることができるものである。ところがこのように難燃性や自己消火性があるとはいえ、こうした成形物が一旦火災等で燃焼してしまうと、ポリ臭素化されたジベンゾダイオキシンやフラン等が発生するおそれがあり、人体に多大な悪影響を及ぼすものである。また特に臭素を含む化合物は、加熱時に臭素が分解して長期的な耐熱性が悪くなるものである。このためエポキシ樹脂に臭素等のハロゲン元素を含むハロゲン化合物を添加せずに、難燃性や耐熱性等を確保することのできる成形物の開発が要請されていた。

【0004】

そしてこの要請に対し、リンを含む化合物（リン化合物）を用いる難燃化が検討されている。例えば、リン酸エステル系の化合物であるトリフェニルホスフェート（TPP）、トリクレジルホスフェート（TCP）、クレジルジフェニルホスフェート（CDP）等の添加型リン系難燃剤をエポキシ樹脂中に添加するものであり、これによって難燃性が確保

10

20

30

40

50

されるとともに、燃焼時に有害物質が発生するおそれなくなるものである。ところがこのような添加型リン系難燃剤は、エポキシ樹脂と反応することがないために、得られた成形物の吸湿後の半田耐熱性や耐アルカリ性等の耐薬品性が大幅に低下するといった別の問題が新たに生ずることとなった。

【0005】

そこでこの問題に対しては、特許文献1～3等の開示されているように、リン化合物として、エポキシ樹脂と反応する反応型リン系難燃剤を用いることが提案されている。ところがこのようなリン化合物を用いると、得られた成形物の吸湿率が、ハロゲン化合物を用いて得られた成形物よりも大きくなるとともに、成形物が堅くて脆くなり、吸湿後の半田耐熱性が悪化するものであった。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のような一般的なエポキシ樹脂を用いた場合は、得られる成形物のガラス転移温度(T_g)が低くなり耐熱性が低下するものであり、しかも、このような成形物で製造されたプリント配線板や多層プリント配線板においては、基材同士や、基材と金属箔との密着性は低くなるものである。

10

【0006】

また、これまで半田材料としては鉛が用いられてきたが、近年、廃棄された電気・電子製品からこの鉛が自然環境へ流出し深刻な問題が生じており、その対応策として、鉛を含まない半田いわゆる鉛フリー半田の利用が開始されている。今後は鉛フリー半田の利用は増加するものと考えられるが、この鉛フリー半田の処理温度は、従来の鉛を含む半田の処理温度よりも約10～20℃高いものであるため、特に優れた半田耐熱性が要求されるものである。

20

【0007】

以上の問題点を踏まえ、本出願人は特許文献4において、2官能エポキシ樹脂とリン含有2官能フェノール化合物とを反応させ、ハロゲン化合物を含有することなく難燃性を確保し、半田耐熱性等の諸特性と、高いガラス転移温度(T_g)との両立を図る方法を提案した。この発明では、無機難燃剤として金属水酸化物を併用しており、リン化合物の添加量を諸特性に影響が出ない量にまで減らすことにより、難燃性と半田耐熱性、T_gを高い水準で確保できている。

【0008】

しかし、上述しているように、鉛フリー半田の使用により、従来のリフロー温度から高温になっており、また、プリント配線板の配線やスルーホール加工が従来より微細になってきているために、熱衝撃に対しては非常に過酷な状況になってきている。そして、このような状況の中、金属水酸化物の熱分解により発生する微量の水分がプリント配線板の故障につながる例があり、耐熱性と難燃性の両立はますます難しくなっている。

30

【特許文献1】特開平4-11662号公報

【特許文献2】特開平11-166035号公報

【特許文献3】特開平11-124489号公報

【特許文献4】特許第3412585号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

本発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性と難燃性を併せ持ったプリント配線板用エポキシ樹脂組成物、プリプレグ、金属箔張積層板、多層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】

【0010】

本発明は、上記の課題を解決するために以下のことを特徴とする。

【0011】

第1には、プリント配線板用エポキシ樹脂組成物として、1分子内にエポキシ樹脂と反応性を有する平均1.8個以上3個未満のフェノール性水酸基を有し、かつ平均0.8個

50

以上のリン原子を有するリン含有 2 官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤およびベーマイトを必須成分として含有し、ハロゲン元素を含有しないことを特徴とする。

【0012】

第 2 には、第 1 の発明において、ベーマイト中の水酸化アルミニウムの含有率が 1 % 未満であることを特徴とする。

【0013】

第 3 には、第 1 または第 2 の発明において、ベーマイトの平均粒子径が 0.1 ~ 5 μm であることを特徴とする。

【0014】

第 4 には、第 1 から第 3 の発明のいずれかにおいて、リン含有 2 官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤の総量 100 質量部に対して、ベーマイトを 40 ~ 150 質量部含むことを特徴とする

10

第 5 には、プリプレグとして、第 1 から第 4 の発明のいずれかのプリント配線板用エポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、これを加熱乾燥して半硬化させてなることを特徴とする。

【0015】

第 6 には、金属箔張積層板として、第 5 の発明のプリプレグを所要枚数積層するとともに、この片側または両側に金属箔を重ねて加熱加圧成形してなることを特徴とする。

【0016】

第 7 には、多層プリント配線板として、第 6 の発明の金属箔張積層板に回路パターンを形成し、この片側または両側に第 5 の発明のプリプレグを所要枚数積層するとともに、さらにその外側に金属箔を重ねて加熱加圧成形してなることを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0017】

第 1 の発明によれば、燃焼時に有害な物質を生成しないで難燃性を確保することができるとともに、高耐熱性を備えた成形物を得ることができる。

【0018】

第 2 の発明によれば、水酸化アルミニウムの含有量が 1 % 未満であることにより、上記第 1 の発明の効果に加え、鉛フリー半田実施時のリフロー温度での分解量を最小限に抑えることができる。

30

【0019】

第 3 の発明によれば、上記効果に加え、基材への樹脂ワニスの含浸を容易なものとともに、樹脂ワニスの保存性を高めることができる。

【0020】

第 4 の発明によれば、難燃性をより向上させるとともに、生産性を高めることができる。

【0021】

第 5 の発明のプリプレグ、第 6 の発明の金属箔張積層板、第 7 の発明の多層プリント配線板によれば、燃焼時に有害な物質を生成しないで難燃性を確保することができるとともに、耐熱性を高く得ることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0023】

本発明のプリント配線板用エポキシ樹脂組成物は、2 官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤およびベーマイトを必須成分として含有するとともに、ハロゲン元素を含有しない。これにより、ハロゲン元素に基づく有害な物質を燃焼時に生成させないことができるものである。

【0024】

本発明においてリン含有 2 官能フェノール化合物としては、1 分子内にエポキシ樹脂の

50

エポキシ基と反応するフェノール性水酸基を平均 1.8 個以上 3 個未満有するものであって、平均 0.8 個以上のリン原子を有するものであれば、特に制限されるものではない。ただし、リン含有 2 官能フェノール化合物において、1 分子内のフェノール性水酸基が平均 1.8 個未満であれば、後述する 2 官能エポキシ樹脂と反応して線状高分子を得ることができないものであり、逆に平均 3 個以上であれば、2 官能エポキシ樹脂や後述する多官能エポキシ樹脂との反応でゲル化が起こり、エポキシ樹脂組成物を安定して調製することができなくなるものである。また 1 分子内のリン原子が平均 0.8 個未満であれば、十分な難燃性を確保することができなくなるものである。またリン原子の実質的な上限個数は平均 2.5 個である。

【0025】

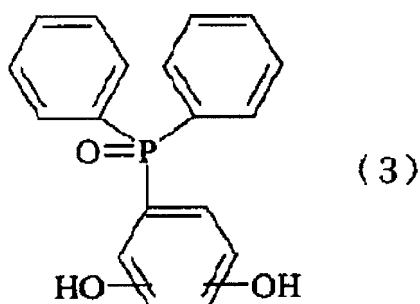
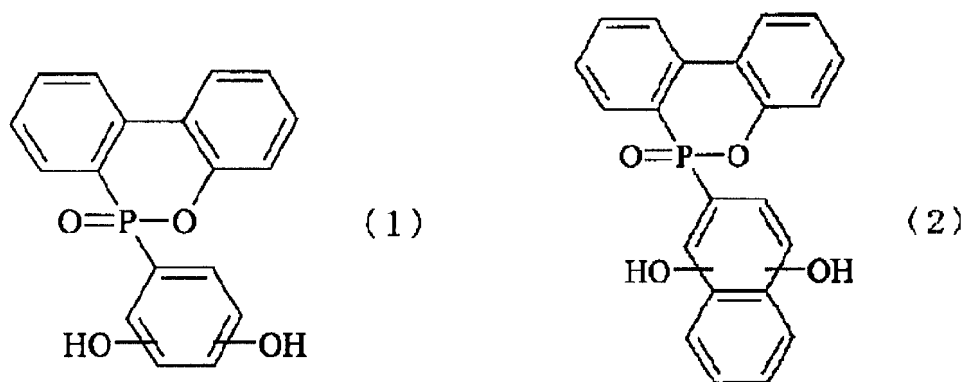
また、リン原子の含有量は、エポキシ樹脂組成物中の樹脂固形分全体の 0.8 質量%以上 3.5 質量%未満であることが好ましく、このような含有量であるとエポキシ樹脂にハロゲン化合物を添加せずに十分な難燃性を確保することができるものである。リン原子の含有量が 0.8 質量%未満であると、十分な難燃性を得ることができないおそれがあり、逆に 3.5 質量%以上であると、成形物が吸湿し易くなったり、耐熱性が低下したりするおそれがあるものである。

【0026】

リン含有 2 官能フェノール化合物として、特に好ましいものは、次式 (1)、(2)、(3) で表されるものであり、これらを用いると、その他のリン含有 2 官能フェノール化合物を用いる場合よりも、成形物の難燃性、耐熱性をさらに向上させることができるものである。これらは 1 種を単独で用いたり、2 種以上を混合して用いたりすることができる。

【0027】

【化 1】



【0028】

また、エポキシ樹脂としては、1 分子内にエポキシ基を平均 1.8 個以上 2.6 個未満有するもの（以下、2 官能エポキシ樹脂という）と、1 分子内にエポキシ基を平均 2.8

個以上6個未満有するもの（以下、多官能エポキシ樹脂という）との両方を用いるものであり、さらにこれら以外のエポキシ樹脂を加えることもできる。また2官能エポキシ樹脂や多官能エポキシ樹脂において、1分子内におけるエポキシ基の平均個数が上記の範囲内にあれば、その他の分子構造は特に制限されない。なお、2官能エポキシ樹脂において、1分子内のエポキシ基が平均1.8個未満であれば、リン含有2官能フェノール化合物と反応して線状高分子を得ることができないものであり、逆に平均2.6個以上であれば、リン含有2官能フェノール化合物と反応してゲル化が起こり易くなり、エポキシ樹脂組成物を安定して調製することができなくなるものである。また、多官能エポキシ樹脂において、1分子内のエポキシ基が平均2.8個未満であれば、成形物の架橋密度が不足し、ガラス転移温度（T_g）を高める効果を改善することができないものであり、逆に平均6個以上であれば、リン含有2官能エポキシ樹脂や2官能エポキシ樹脂との反応でゲル化が著しく起こり易くなり、エポキシ樹脂組成物を安定して調製することができなくなるものである。

10

【0029】

2官能エポキシ樹脂として、ビスフェノール型エポキシ樹脂やビフェニル型エポキシ樹脂等の線状化合物を用いることができ、1種を単独で用いたり、2種以上を混合して用いたりすることができる。

【0030】

多官能エポキシ樹脂として、好ましいものは、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂であって、いずれも1分子内にエポキシ基を平均3個以上5個未満有し、軟化温度が90℃以下のものである。これらはいずれも反応性が低いため、これらを用いて調製されるエポキシ樹脂組成物の粘度は低いものとなり、基材への含浸作業等を円滑に行うことができるものである。なお、軟化温度が90℃を超えると、高分子量タイプの樹脂であるために、リン含有2官能フェノール化合物や2官能エポキシ樹脂との反応でゲル化が著しく起こり易くなり、エポキシ樹脂組成物を安定して調整することができなくなるおそれがある。

20

【0031】

また、多官能エポキシ樹脂としては、メチレン結合以外の結合でベンゼン環が連結されている多官能エポキシ樹脂を用いるのが好ましい。このような多官能エポキシ樹脂を用いて調製されたプリプレグ用エポキシ樹脂組成物の粘度は低いものとなり、基材に含浸させる作業等を円滑に行うことができるものである。しかも粘度を低く抑えつつ架橋密度を上げることができるため、得られる成形物のガラス転移温度（T_g）を著しく高めることができるものである。以上の多官能エポキシ樹脂は、1種を単独で用いたり、2種以上を混合して用いたりすることができる。

30

【0032】

リン含有2官能フェノール化合物とエポキシ樹脂（2官能エポキシ樹脂および多官能エポキシ樹脂の両方、あるいは、2官能エポキシ樹脂のみ）は、予め予備反応させておくことが好ましい。この予備反応エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂組成物の調製に用いるリン含有2官能フェノール化合物の80質量%以上のものと、エポキシ樹脂組成物の調製に用いるエポキシ樹脂の全部または一部（一部の場合は、この中に2官能エポキシ樹脂および多官能エポキシ樹脂の両方が含まれている必要がある）とを反応させて得られるものである。なお、この予備反応エポキシ樹脂の調製にあたって、80質量%未満のリン含有2官能フェノール化合物を用いると、未反応のリン含有2官能フェノール化合物が多く残り、成形物の吸湿後の半田耐熱性や耐薬品性を改善することができなくなるものであり、また長期絶縁信頼性等に悪影響を及ぼす可能性がある。

40

【0033】

ここで、リン化合物のフェノール性水酸基の当量aと2官能エポキシ樹脂のエポキシ基の当量cとの比a/cは、0.3以上0.75未満となるように設定することが好ましい。このように設定することによって、強靱性、可撓性、接着力、および加熱時における応

50

力緩和に優れた成形物を得ることができる。これに対し、この比が0.3未満であれば、このような特性を得ることが困難になる場合があり、0.75以上であれば、ガラス転移温度(T_g)が低くなる場合がある。

【0034】

このように予めリン含有2官能フェノール化合物の大部分を反応させて予備反応エポキシ樹脂を調製し、さらにこれを用いてエポキシ樹脂組成物を調製する方法は、特許第3412585号公報や特開2001-348420号公報に開示されている。この方法によれば、従来の添加型のリン化合物による難燃化において問題とされていた成形物の吸湿後の半田耐熱性や耐薬品性の低下を抑えることができるものである。また、特開2001-348420号公報に開示されている上記の反応において、多官能エポキシ樹脂を一部用いることにより、更なるガラス転移温度(T_g)の高い成形物を得ることが可能となる。しかしながら、これらを用いた方法は、予備反応エポキシ樹脂をエポキシ樹脂全体に対して、60質量%以上用いないと吸湿後の半田耐熱性が低下するといった問題が判明した。これは、予備反応エポキシ樹脂を用いることにより、強靱性、可撓性および加熱時における応力緩和に優れた成形物を得ることができるが、60質量%未満では、その効果の発揮度合いが少なくなることによる。

【0035】

また、更なる難燃性を付与するために水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムをはじめとする、金属酸化物を難燃剤として配合することが一般的に知られているが、実際の熱分解開始温度(または脱水開始温度)が200~230℃と比較的低温であったり、耐薬品性に劣るなどの理由で、耐熱性が犠牲になることが多い。そこで、本発明では、それらの金属水酸化物を使用せず、ベーマイトを添加することで、難燃性と耐熱性を両立している。

【0036】

ベーマイトは、水酸化アルミニウムなどに比べて熱分解温度(または脱水開始温度)が500℃前後と非常に高く、耐熱性には優れるが、脱水量が約15%と水酸化アルミニウムの約35%に比べて大幅に少なく、難燃効果が小さいが、前記リン含有フェノール化合物との併用により、十分な難燃性が発揮される。

【0037】

ベーマイトは、水酸化アルミニウムから生産されることが多いため、特開2003-292819号公報に開示されているように、意図的に水酸化アルミニウムを残してベーマイト複合水酸化アルミニウムとして難燃性と耐熱性を持たせる手法も知られているが、本発明では、可能な限り、残留水酸化アルミニウムの量を減らしたものを使用し、好ましくは1%未満のものを使用する。これにより、ベーマイトの持つ高い分解温度を十分に活用できる。

【0038】

ベーマイトの平均粒子径としては、0.1~5μmのものを使用することが望ましい。0.1μmより小さいと少量でも粘度が高くなり、後述する樹脂ワニスの基材への含浸工程で樹脂ワニスがかうまく含浸しないといった問題が発生する場合がある。5μmより大きい場合、樹脂ワニス中で沈降し、樹脂ワニスの保存性が悪くなる場合がある。

【0039】

また、ベーマイトの配合量としては、リン含有2官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤の総量100質量部に対して、ベーマイトを40~150質量部含むことが望ましい。40質量部より少ないと、難燃効果が少なくリン含有2官能フェノール化合物を増やすことが必要とされるが、ガラス転移温度(T_g)の低下や吸湿などの問題があり、好ましくない。150質量部より多くなると、樹脂ワニスとしたときの粘度が高くなり取り扱い性が劣るため、好ましくない。

【0040】

本発明における硬化剤としては、特に制限されるものではないが、ジシアングリアミド、芳香族アミン系、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等を用いるのが

10

20

30

40

50

好ましく、これらを用いると成形物のガラス転移温度（ T_g ）を高めることができるものである。このような硬化剤は予備反応エポキシ樹脂を調製する際にも用いることができる。

【0041】

上記必須成分の他、必要に応じて三級アミン類やイミダゾール類等の硬化促進剤、改質剤等の成分を配合し、これをミキサー、ブレンダー等で均一に混合して、プリント配線板用エポキシ樹脂組成物を調製することができる。あるいは、上述したように、リン含有2官能フェノール化合物とエポキシ樹脂を予め予備反応させ、これにその他の各種成分を配合した後、これをミキサー、ブレンダー等で均一に混合して、プリント配線板用エポキシ樹脂組成物を調製することもできる。

10

【0042】

そして、上記のようにして得られたエポキシ樹脂組成物を必要に応じて溶媒に溶解して希釈することによって樹脂ワニスを調製することができる。この樹脂ワニスを基材に含浸し、乾燥機中で120～190℃程度の温度で3～15分間程度乾燥させることによって、半硬化状態（Bステージ）にしたプリプレグを作製することができる。ここで基材としては、ガラスクロス、ガラスペーパー、ガラスマット等のガラス繊維布の他、クラフト紙、リター紙、天然繊維布、有機合成繊維布等も用いることができる。

【0043】

このようにして製造したプリプレグを所要枚数重ねて、これを140～200℃、0.98～4.9MPaの条件下で加熱、加圧することによって、積層板を製造することができるものである。この際、所要枚数重ねたプリプレグの片面または両面に金属箔を重ねて、プリプレグと金属箔とをともに加熱、加圧することによって、金属箔張積層板を製造することができる。この金属箔としては、銅箔、銀箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等を用いることができる。

20

また、予め回路パターン（内層回路）を形成した内層用基板の片面または両面に所要枚数のプリプレグを介して金属箔を重ね、これを加熱加圧して積層成形することによって、多層プリント配線板を製造することができるものである。

【実施例】

【0044】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

30

<使用材料>

エポキシ樹脂組成物の調製に用いた樹脂成分、硬化剤、リン含有2官能フェノール化合物（難燃性成分）、硬化促進剤、無機充填材、溶媒を順に示す。

【0045】

樹脂成分は以下のものを用いた。

【0046】

エポキシ樹脂1：テトラメチルビフェニル型2官能エポキシ樹脂 JER（株）製「YX4000、エポキシ当量195」

エポキシ樹脂2：ビスフェノールA型2官能エポキシ樹脂 JER（株）製「エピコート828、エポキシ当量190」

40

エポキシ樹脂3：フェノールノボラック型エポキシ樹脂 大日本インキ化学工業（株）製「N-740、エポキシ当量170」

硬化剤としては、ジシアンジアミド（分子量84、理論活性水素当量21）を用いた。

【0047】

リン含有2官能フェノール化合物としては以下のものを用いた。

【0048】

リン含有2官能フェノール化合物：三光（株）製「HCA-HQ、式（2）、リン含有量9.6質量%、水酸基当量162」

硬化促進剤としては、2-エチル-4-メチルイミダゾールを用いた。

【0049】

50

無機充填材としては以下のものを用いた。

【0050】

無機充填材1：ベーマイト、河合石灰工業（株）製「BMT-3L」 平均粒径 $3\ \mu\text{m}$
水酸化アルミ含有量 0.5%未満（検出せず）

無機充填材2：ベーマイト、河合石灰工業（株）製「BMI」 平均粒径 $7\ \mu\text{m}$

無機充填材3：ベーマイト、河合石灰工業（株）製「BMB」 平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$

無機充填材4：シリカ、アドマテックス製「アドマファインSO-25R」

無機充填材5：水酸化アルミニウム、住友化学工業（株）製「CL-303」

溶媒としては以下のものを用いた。

【0051】

溶媒1：メチルエチルケトン（MEK）

溶媒2：メトキシプロパノール（MP）

溶媒3：N，N'-ジメチルホルムアミド（DMF）

<エポキシ樹脂組成物の調製>

（エポキシ樹脂組成物1）

エポキシ樹脂1（50質量部）、エポキシ樹脂2（5質量部）、エポキシ樹脂3（43質量部）、リン含有2官能フェノール化合物（14.7質量部）の混合物を溶媒1及び2をそれぞれ30質量部ずつ添加した混合溶媒中で攪拌し、その後溶媒3（35.6質量部）に溶解したジシアンジアミド（4.83質量部）及び2-エチル-4-メチルイミダゾール（0.06質量部）を添加・攪拌する事で均一な樹脂組成物を得る。

これに、有機樹脂100質量部に対して無機充填材130質量部となるように無機充填材1（60質量部）、無機充填材4（70質量部）を添加し、再び攪拌する事で有機樹脂100質量部に対してリン含有量1.2質量部のエポキシ樹脂組成物1を得た。

【0052】

（エポキシ樹脂組成物2）

上記エポキシ樹脂組成物1において、無機充填材1のみを130重量部使用してエポキシ樹脂組成物2を得た。

【0053】

（エポキシ樹脂組成物3）

上記エポキシ樹脂組成物1において、無機充填材1を40重量部、無機充填材2を90重量部使用して樹脂組成物3を得た。

【0054】

（エポキシ樹脂組成物4）

上記エポキシ樹脂組成物1において、無機充填材1のみを160重量部使用してエポキシ樹脂組成物4を得た。

【0055】

（エポキシ樹脂組成物5）

上記エポキシ樹脂組成物1において、無機充填材1を20重量部、無機充填材3を100重量部使用してエポキシ樹脂組成物5を得た。

【0056】

（エポキシ樹脂組成物6）

上記エポキシ樹脂組成物1において、さらに無機充填材5を10重量部使用してエポキシ樹脂組成物6を得た。

【0057】

（エポキシ樹脂組成物7）

上記エポキシ樹脂組成物1において、無機充填材1に替えて無機充填材2を使用してエポキシ樹脂組成物7を得た。

【0058】

（エポキシ樹脂組成物8）

上記エポキシ樹脂組成物1において、無機充填材1に替えて無機充填材3を使用してエ

10

20

30

40

50

ポキシ樹脂組成物 8 を得た。

【0059】

(エポキシ樹脂組成物 9)

上記エポキシ樹脂組成物 1 において、無機充填材 1 に替えて無機充填材 5 を使用してエポキシ樹脂組成物 9 を得た。

【0060】

上記エポキシ樹脂組成物 1 ～ 9 を用いて以下のようにプリプレグ 1 ～ 9、銅張積層板 1 ～ 9 を製造し、これら銅張積層板 1 ～ 9 について各種物性評価を行った。

<プリプレグの製造>

上記エポキシ樹脂組成物 1 ～ 9 を溶媒 2 を用いて所望の粘度に希釈して樹脂ワニスとし、これをガラスクロス（日東紡（株）製 116E（厚さ 100 μm ）タイプクロス）に含浸させ、乾燥機中で 160 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥して樹脂分 46 % のプリプレグをそれぞれプリプレグ 1 ～ 9 として得た。

<銅張積層板の製造>

上記プリプレグ 1 を必要枚数重ね、その両側に銅箔を配して、加熱、加圧成形して銅張積層板 1 を得た。プリプレグ 2 ～ 9 についても同様にして銅張積層板 2 ～ 9 を得た。

【0061】

そして、以上のようにして得られた成形品について、次に示すような物性評価を行った。なお、銅張積層板 1 ～ 8 についての物性評価を実施例 1 ～ 8 とし、銅張積層板 9 についての物性評価を比較例とした。

<成型性>

得られた銅張積層板の成型性について、成型性が良好なものを「○」、やや成型性が劣るものの実際上問題ないものを「△」、成型性が劣るものを「×」とした。

<難燃性、消炎平均秒数>

厚さ 0.2 mm の銅張積層板から表面の銅箔をエッチングにより除去し、これを長さ 125 mm、幅 13 mm に切断し、Under Writers Laboratories の「Test for Flammability of Plastic Materials-UL94」に従って燃焼挙動のテストを実施した。また、消炎性の差異をみるため、着火から消炎までの平均時間を計測した。

<ガラス転移点温度 (T_g)>

厚さ 0.8 mm の銅張積層板から表面の銅箔をエッチングにより除去し、このものを長さ 30 mm、幅 5 mm に切断し、JIS C6481 に準じて、粘弾性スペクトロメータ装置で $\tan \delta$ を測定してそのピーク温度を T_g とした。

【0062】

<リフロー耐熱性>

内層用基板を含む多層積層板を 50 mm 角に切断したものを 5 枚準備して、これらをピーク温度 280 $^{\circ}\text{C}$ のリフローを通してフクレ等の外観異常を観察した。尚、観察結果は、5 回までフクレのないものを「○」、3 回までフクレが生じなかったものを「△」、1、2 回でふくれたものを「×」とした。

<ドリル加工性>

厚さ 0.8 mm、銅箔厚さ 18 μm の銅張積層板を 3 枚重ね ϕ 0.2 mm のドリルにて穴あけ加工し、2000 穴まででドリルが折れるものを × とした。加工条件は回転数 16000 rpm、送り速度 1.6 m/分とした。

<5 % 加熱重量減少温度>

厚さ 0.4 mm の銅張積層板の表裏各 1 層をはがして、内層 2 層を取り出し、IPC-TM-650 に従って TGA 装置で加熱重量減少を測定し、5 % 減少したところの温度を記録した。

【0063】

結果を表 1 に示す。

【0064】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例
エポキシ樹脂1 (質量部)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
エポキシ樹脂2 (質量部)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
エポキシ樹脂3 (質量部)	43	43	43	43	43	43	43	43	43
リン含有2官能フェノール化合物 (質量部)	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
硬化剤 (質量部)	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83	4.83
硬化促進剤 (質量部)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
無機充填材1 (質量部)	60	130	40	160	20	60			
無機充填材2 (質量部)							60		
無機充填材3 (質量部)					100			60	
無機充填材4 (質量部)	70		90			70	70	70	70
無機充填材5 (質量部)						10			60
成型性	○	○	○	△	○	○	○	○	○
難燃性(平均/最大)(秒)	2.8/4	1.2/4	3.5/6	1.3/4	4.8/12	2.4/4	2.6/6	2.3/4	1.8/4
	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度(Tg) (°C)	210	205	210	200	210	210	210	210	210
リフロー耐熱	○	○	○	○	○	△	○	○	×
ドリル加工性	○	○	○	×	○	○	○	○	○
5%重量減少温度(°C)	382°C	374°C	383°C	372°C	377°C	363°C	382°C	379°C	358°C

【0065】

以上の結果より、1分子内にエポキシ樹脂と反応性を有する平均1.8個以上3個未満のフェノール性水酸基を有し、かつ平均0.8個以上のリン原子を有するリン含有2官能フェノール化合物、エポキシ樹脂、硬化剤およびベーマイトを必須成分として含有したエポキシ樹脂組成物1～8を用いて製造した銅張積層板(実施例1～8)は耐熱性と難燃性

10

20

30

40

50

を併せ持ったものであることが確認できた。一方、ベーマイトを必須成分として含有していないエポキシ樹脂組成物 9 を用いて製造した銅張積層板（比較例）は耐熱性が劣っていることが確認できた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/092 (2006.01)	H 0 5 K 1/03	6 1 0 R
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	S
	B 3 2 B 15/08	J

F ターム (参考) 4F072 AA04 AA07 AB09 AB28 AB30 AD28 AE01 AE02 AE04 AE07
AF03 AG03 AG16 AG17 AG19 AH02 AJ22 AK05 AK14 AL13
4F100 AA19A AA20 AB17B AB33B AC10A AK53A BA02 BA03 BA10B BA11
CA02A DG11A GB43 JJ03 JJ07
4J002 CD051 CD061 DE146 FD136 GQ01
4J036 AD07 AD08 AF06 DC31 DC40 DD07 FA03 JA08 JA11