

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 23 年 6 月 23 日 (2011.6.23)

【公開番号】特開 2010-24315 (P2010-24315A)

【公開日】平成 22 年 2 月 4 日 (2010.2.4)

【年通号数】公開・登録公報 2010-005

【出願番号】特願 2008-185897 (P2008-185897)

【国際特許分類】

C 0 8 G 59/42 (2006.01)

C 0 8 J 5/24 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 59/42

C 0 8 J 5/24 C F C

【手続補正書】

【提出日】平成 23 年 4 月 28 日 (2011.4.28)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エポキシ当量 150 ~ 1000 g / e q . のビスフェノール型エポキシ樹脂 (A)、酸基含有ラジカル重合性単量体 (B)、及びラジカル重合開始剤 (C) を必須成分とすることを特徴とする プリント配線基板用ワニス。

【請求項 2】

エポキシ樹脂 (A)、酸基含有ラジカル重合性単量体 (B) の合計 100 質量部に対して、前記エポキシ樹脂 (A) を 10 ~ 60 質量部、前記酸基含有ラジカル重合性単量体 (B) を 1 ~ 35 質量部となる割合で含有する請求項 1 記載の プリント配線基板用ワニス。

【請求項 3】

酸基含有ラジカル重合性単量体 (B) が、(メタ)アクリル酸である請求項 1 又は 2 記載の プリント配線基板用ワニス。

【請求項 4】

上記 (A) ~ (C) の各成分に加え、更に前記 (B) の他のラジカル重合性単量体 (D) を含有する請求項 1、2 又は 3 記載の プリント配線基板用ワニス。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか 1 つに記載の プリント配線基板用ワニス をイン・サイチュー反応させることにより得られる硬化物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 の何れか 1 つに記載の プリント配線基板用ワニス をイン・サイチュー反応させることを特徴とする硬化物の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 記載の プリント配線基板用ワニス を繊維基材に含浸してなるプリプレグ。

【請求項 8】

請求項 7 記載のプリプレグからなる プリント配線基板用積層板。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 0 1 】

本発明は、優れた流動性を発現し、その硬化物において耐熱性に優れるために、プリント回路基板、ビルドアップ用接着フィルムに好適に用いる事が出来るエポキシ樹脂組成物、及びその硬化物に関する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明は、エポキシ当量 150 ~ 500 g / e q . のビスフェノール型エポキシ樹脂 (A)、酸基含有ラジカル重合性単量体 (B)、及びラジカル重合開始剤 (C) を必須成分とすることを特徴とする プリント配線基板用ワニス に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 0 8 】

本発明は、更に、前記 プリント配線基板用ワニス をイン・サイチュー反応させることにより得られる硬化物に関する。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 0 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 0 9 】

本発明は、更に、前記 プリント配線基板用ワニス をイン・サイチュー反応させることを特徴とする硬化物の製造方法に関する。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 0 】

本発明は、更に、上記 プリント配線基板用ワニス を繊維基材に含浸してなるプリプレグに関する。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 1 】

本発明は、更に、前記 プリプレグ からなる プリント配線基板用積層板 に関する。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

本発明によれば、常温液状の組成物でありながら、かつ、硬化物の耐熱性に優れた性能を発現するプリント配線基板用ワニスを提供できる。特に、本発明の組成物は常温で優れた流動性を有する為に、プリント配線基板のプリプレグ製造時における繊維状基材への含浸性が良好であると共に、有機溶剤を使用しないか、或いは、使用量を低減できるため成形時における乾燥工程が不要乃至簡素化できるため、形成物の生産性が飛躍的に高まる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のプリント配線基板用ワニスは、前記した通り、エポキシ当量150～1000 g / eq . のビスフェノール型エポキシ樹脂 (A)、酸基含有ラジカル重合性単量体 (B)、及びラジカル重合開始剤 (C) を必須成分とするものであり、これを一度に反応させること、即ち、エポキシ基と酸基との反応と、ラジカル重合性基の重合反応とを特に反応工程として区別することなく両反応を同時乃至連続的に行うことを特徴としている。このようにイン・サイチュー反応により硬化させることで、硬化前においては流動性が著しく高くなる一方で、硬化物における耐熱性が飛躍的に向上させることができる。この点につき更に敷衍すれば、本発明におけるイン・サイチュー反応で得られる硬化物は、該ビスフェノール型エポキシ樹脂 (A) と酸基含有ラジカル重合性単量体 (B) とを予め反応させてビニルエステル化したのち、これをラジカル重合させる場合に比べて、耐熱性を一層高めることができるのであり、その結果、硬化前においては優れた流動性を発現すると共に、硬化後においては従来にない耐熱性を発現するものとなる。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

本発明のプリント配線基板用ワニスは、更に、硬化促進剤を適宜併用することもできる。前記硬化促進剤としては種々のものが使用できるが、例えば、リン系化合物、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。特に光半導体封止材料用途として使用する場合には、硬化性、耐熱性、電気特性、耐湿信頼性等に優れる点から、リン系化合物ではトリフェニルフォスフィン、第3級アミンでは1,8-ジアザビスクロ-[5.4.0]-ウンデセン (DBU) が好ましい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

本発明のプリント配線基板用ワニスは、用途に応じて適度な柔軟性や強度などの機能性を硬化物に付与でき、かつ、ワニスの更なる低粘度化が可能となる点から、前記した (B) 成分の他のラジカル重合性単量体 (D) を併用することが好ましい。ここで使用し得るラジカル重合性単量体は、例えば、スチレン、メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン、以下に代表される(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。

本発明に使用できる単官能（メタ）アクリレートとしては例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、3 - メトキシブチル、アミル、イソアミル、2 - エチルヘキシル、オクチル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ドデシル、トリデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ステアリル、イソステアリル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフェノキシエチル、グリシジル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の置換基を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 2】

また、本発明のプリント配線基板用ワニスは、上記各成分に加え、酸化防止剤を配合することが加熱時の酸化劣化を防止でき、透明性に優れた硬化物が得られる点で好ましい。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 4】

以上詳述した本発明のプリント配線基板用ワニスは、更に硬化物に難燃性を付与する観点から難燃剤を併用できる。ここで用いる難燃剤としては、ポリ臭素化ジフェニルエーテル、ポリ臭素化ビフェニル、テトラプロモビスフェノール A、テトラプロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂等のハロゲン系難燃剤、及び非ハロゲン系難燃剤が挙げられる。これらのなかでも特に近年のノンハロゲンの要求が高いことから非ハロゲン系難燃剤が好ましい。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 8

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 5 9

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 0】

本発明のプリント配線基板用ワニスは、前記した各成分を、均一に攪拌することにより、液状の組成物として容易に得ることができる。

【手続補正 1 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 1 】

本発明のプリント配線基板用ワニスは、前記したとおり、常温液状の組成物であり、有機溶剤無しで、或いは、極少量の使用でワニス化することができる。ここで、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N，N - ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノールなどが挙げられる。この有機溶剤の使用量は、組成物中 10 重量% 以下であることが好ましく、特に実質的に有機溶剤を使用しないことが好ましい。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 2 】

本発明のプリント配線基板用ワニスは、上記した各成分を均一に混合することにより得られる。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 3 】

本発明のプリント配線基板用ワニスの硬化物は、以上詳述したプリント配線基板用ワニスをイン・サイチュー反応させることにより得られるものである。ここで、イン・サイチュー反応とは、前記した通り、エポキシ基と酸基との反応と、ラジカル重合性基の重合反応とを特に反応工程として区別することなく両反応を同時乃至連続的に行うものである。よって、本発明では、エポキシ樹脂用の硬化剤としてのみ機能する成分、即ち、それ自体が重合性基を持たない成分を実質的に有しないものであることが好ましい。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 5 】

前記した硬化物は、本発明のプリント配線基板用ワニスは、常温（25 ）で液状であり、優れた流動性を有すると共に、硬化後は極めて高い耐熱性を発現するという特徴を有することから、前記プリント配線基板用ワニスを繊維基材に含浸してなるプリプレグとして工業的に利用することが望ましく、最終的に該プリプレグを用いて成型してなる構造体として利用することが望ましい。かかる、プリプレグを用いた構造体としては、以下に詳述する各種用途のうち、プリント配線基板用積層板が挙げられる。

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 6 】

本発明のプリント配線基板用ワニスの用途は、プリント配線基板用積層板、ビルドアップ基板用層間絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルムが挙げられる。これらの中でも特に優れた流動性と高耐熱性を兼備するといった観点からプリント配線基板用積層板、ビルドアップ基板用層間絶縁材料、ビルドアップ用接着フィルムが好ましく、更に、線膨張係数

が低く、かつ、低誘電率・低誘電正接といった性能を有する点からプリント配線基板用積層板が特に好ましい。

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 6 7】

エポキシ当量 1 5 0 ~ 1 0 0 0 g / e q . のビスフェノール型エポキシ樹脂 (A)、酸基含有ラジカル重合性単量体 (B)、及びラジカル重合開始剤 (C)、その他必要に応じて上記した各成分を配合して得られたワニスを、紙、ガラス布、ガラス不織布、アラミド紙、アラミド布、ガラスマット、ガラスロービング布などの各種繊維基材に含浸し、用いた溶剤種に応じた加熱温度、好ましくは 5 0 ~ 1 7 0 で加熱することによって、硬化物であるプリプレグを得ることができる。この時用いる樹脂組成物と補強基材の質量割合としては、特に限定されないが、通常、プリプレグ中の樹脂分が 2 0 ~ 6 0 質量%となるように調製することが好ましい。また該プリント配線基板用ワニスを用いて銅張り積層板を製造する場合は、上記のようにして得られたプリプレグを、常法により積層し、適宜銅箔を重ねて、1 ~ 1 0 M P a の加圧下に 1 7 0 ~ 2 5 0 で 1 0 分 ~ 3 時間、加熱圧着させることにより、銅張り積層板を得ることができる。

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 8

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 2 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 6 9

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 2 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 0

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 2 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 1

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 2 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 2

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 2 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 3

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 2 9】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0074
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正30】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0075
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正31】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0076
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0076】

本発明のプリント配線基板用ワニスをビルドアップ基板用層間絶縁材料として用い、ビルドアップ基板を製造するには、例えば、ゴム、フィラーなどを適宜配合した本発明のエポキシ樹脂組成物を、回路を形成した配線基板にスプレーコーティング法、カーテンコーティング法等を用いて塗布した後、硬化させる。その後、必要に応じて所定のスルーホール部等の穴あけを行った後、粗化剤により処理し、その表面を湯洗することによって、凹凸を形成させ、銅などの金属をめっき処理する。前記めっき方法としては、無電解めっき、電解めっき処理が好ましく、また前記粗化剤としては酸化剤、アルカリ、有機溶剤等が挙げられる。このような操作を所望に応じて順次繰り返し、樹脂絶縁層及び所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップして形成することにより、ビルドアップ基板を得ることができる。但し、スルーホール部の穴あけは、最外層の樹脂絶縁層の形成後に行う。また、銅箔上で当該樹脂組成物を半硬化させた樹脂付き銅箔を、回路を形成した配線基板上に、170～250 で加熱圧着することで、粗化面を形成、メッキ処理の工程を省き、ビルドアップ基板を作製することも可能である。

【手続補正32】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0077
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正33】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0078
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正34】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0079
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0079】

本発明のプリント配線基板用ワニスからビルドアップ用接着フィルムを製造する方法は、例えば、本発明のプリント配線基板用ワニスを、支持フィルム上に塗布し樹脂組成物層を形成させて多層プリント配線板用の接着フィルムとする方法が挙げられる。

【手続補正35】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

本発明のプリント配線基板用ワニスをビルドアップ用接着フィルムに用いる場合、該接着フィルムは、真空ラミネート法におけるラミネートの温度条件（通常70～140）で軟化し、回路基板のラミネートと同時に、回路基板に存在するビアホール或いはスルーホール内の樹脂充填が可能な流動性（樹脂流れ）を示すことが肝要であり、このような特性を発現するよう上記各成分を配合することが好ましい。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正38】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】削除

【補正の内容】