

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3661477号  
(P3661477)

(45) 発行日 平成17年6月15日(2005.6.15)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

H05K 1/03	H05K 1/03	610L
C08G 59/62	H05K 1/03	610T
C08J 5/04	C08G 59/62	
// D06M 15/55	C08J 5/04	CFC
D06M 101:36	D06M 15/55	

請求項の数 4 (全 8 頁) 最終頁に続く

<p>(21) 出願番号 特願平11-73471</p> <p>(22) 出願日 平成11年3月18日(1999.3.18)</p> <p>(65) 公開番号 特開2000-269617(P2000-269617A)</p> <p>(43) 公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)</p> <p>審査請求日 平成12年6月13日(2000.6.13)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000001203 新神戸電機株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号</p> <p>(72) 発明者 那須 肇 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内</p> <p>(72) 発明者 平岡 宏一 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号 新神戸電機株式会社内</p> <p>審査官 長屋 陽二郎</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アラミド繊維基材絶縁基板ならびにプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱硬化性樹脂をシート状アラミド繊維基材に保持させてなる絶縁基板において、熱硬化性樹脂がハロゲン非含有エポキシ樹脂(A)であって、分子骨格中にリンを含有するフェノールポラック樹脂(B)を硬化剤とし、樹脂中に縮合リン酸エステルとピロリン酸とメラミンから選ばれる少なくとも一つのハロゲン非含有難燃剤(C)を含有し、ハロゲンを実質的に含まずに難燃性を付与した熱硬化性樹脂であり、アラミド繊維が未延伸のポリパラフェニレンテレフタラミド繊維を主体としたものであることを特徴とするアラミド繊維基材絶縁基板。

【請求項2】

樹脂中に水酸化アルミニウム(D)を含有する請求項1記載のアラミド繊維基材絶縁基板。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のアラミド繊維基材絶縁基板を絶縁層として含むことを特徴とするプリント配線板。

【請求項4】

請求項1又は2に記載のアラミド繊維基材絶縁基板の少なくとも片面に金属箔が一体化されていることを特徴とする金属箔張り積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、プリント配線板の絶縁層として適したアラミド繊維基材絶縁基板に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、プリント配線板の絶縁層として、アラミド繊維基材絶縁基板が採用されるようになってきた。この絶縁基板は、熱硬化性樹脂をシート状アラミド繊維基材に保持させてなるものである。熱硬化性樹脂をシート状アラミド繊維基材に含浸し加熱加圧成形して得ることができる。アラミド繊維、特に、パラ系アラミド繊維は負の熱膨張係数を有するので、平面方向の熱膨張係数が小さいプリント配線板を構成するのに有利である。また、アラミド繊維基材はレーザー光の照射による小径穴あけ加工に適している。従って、多層のプリント配線板を製造するに当たり、配線を高密度化するのに有利である。絶縁層を介するプリント配線間の接続は、絶縁層にあけた穴に導電性樹脂を充填したりメッキを施すことによりを行なうが、この穴を小径にすることによりプリント配線のための面積を増やせるからである。

10

**【0003】**

ところで、プリント配線板には難燃性を付与する必要があるが、上記の絶縁基板は、アラミド繊維基材に難燃性熱硬化性樹脂を含浸し保持させている。難燃性熱硬化性樹脂は、臭素化エポキシ樹脂等、ハロゲン含有樹脂が一般的である。また、難燃剤としてテトラプロモビスフェノールA等を配合している。ハロゲン含有樹脂は、燃えても自己消火性を有し難燃性の点からは好ましいものであるが、燃焼時にハロゲンガスを発生するので環境面からは好ましくない。ハロゲン含まずに、難燃性を付与することが望まれている。

20

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明が解決しようとする課題は、熱硬化性樹脂をシート状アラミド繊維基材に保持させてなる絶縁基板において、ハロゲン含まずに良好な難燃性を付与することである。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決するために、本発明に係るアラミド繊維基材絶縁基板は、実質的にハロゲン含まずに難燃性を付与した熱硬化性樹脂をシート状アラミド繊維基材に保持させる。前記熱硬化性樹脂は、ハロゲン非含有エポキシ樹脂(A)であって、分子骨格中にリン含有するフェノールノボラック樹脂(B)を硬化剤とし、樹脂中に縮合リン酸エステルとピロリン酸とメラミンから選ばれる少なくとも一つのハロゲン非含有難燃剤(C)を含有する。そして、このようにハロゲン含まずに難燃性を付与した熱硬化性樹脂には、アラミド繊維として未延伸のパラ系アラミド繊維を主体としたアラミド繊維を組合せる。未延伸とは、延伸の程度が少ないものもその概念に含む。このようなアラミド繊維は、ポリパラフェニレンテレフタラミド(poly p-phenylene terephthalamide)繊維である。

30

**【0006】**

ハロゲン含まずに、ハロゲンを含む場合と同等の難燃性を付与することは難しい課題である。代表的なパラ系アラミド繊維は、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維とポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド(poly p-phenylene diphenyl ether terephthalamide)繊維であるが、ハロゲン含まずに難燃性を付与した熱硬化性樹脂には、未延伸のパラ系アラミド繊維、特に、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維を組合せることにより一定レベルの難燃性を付与できることが判明した。その理由は、次のように推測される。

40

同じパラ系アラミド繊維でも、ポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維は、紡糸の際に延伸処理を施される。一方、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維は、紡糸の際に延伸処理を施されない。このような違いから、ポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維は燃焼時に繊維が熱収縮して炎の伝播速度を速める作用を

50

するのに対し、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維は燃焼時に繊維があまり熱収縮せず炎の伝播速度を速める作用をしない。熱硬化性樹脂に難燃性を付与する場合、ハロゲンを用いないとハロゲンを用いたときよりもどうしても難燃性が低下しがちである。しかし、前記のように、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維が炎の伝播速度を速めないことが、ハロゲンを用いずに難燃性を付与した場合の難燃性の維持に寄与しているのである。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維を主体としたシート状アラミド繊維基材は、例えば、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維チョップを水中に分散させ、抄造により製造した不織布である。ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維は、デュポン製「ケブラー」が代表的な繊維である。前記抄造では、繊維同士を結着して不織布を形作るために、例えば、エポキシ樹脂バインダを適用する。抄造後の不織布にスプレーしたエポキシ樹脂バインダは、繊維同士の交叉点に付着して繊維同士を結着する。

不織布中のエポキシ樹脂バインダの含有率は、5～30重量%、好ましくは5～15重量%にするのがよい。熱硬化性樹脂バインダの含有率は、それが少ないと繊維同士の結着が弱くなる。前記5重量%は、熱ロールによるカレンダー工程へ不織布を導入するに際し、予め不織布に十分な強度を付与しておく上で考慮することになる含有率である。また、前記30重量%は、エポキシ樹脂バインダが多いと熱ロールによるカレンダー工程で繊維が熱ロールに付着したり不織布が切れたりするので、考慮する含有率である。

#### 【0008】

不織布を構成する繊維成分としてポリパラフェニレンテレフタラミド繊維だけを用いる例は好ましい実施の態様であるが、第二繊維（従たる繊維）として、軟化温度の高い（220以上）熱可塑性樹脂繊維チョップを併用（含有率5～30重量%）してもよい。この熱可塑性樹脂繊維チョップは、カレンダー工程でポリパラフェニレンテレフタラミド繊維チョップに熱融着して繊維同士を結着する。又は、熱軟化により変形して、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維チョップに絡み合う。このような熱融着や熱軟化による絡み合いは、不織布を熱ロール間で加圧するカレンダー工程へ不織布を導入することにより実現する。

軟化温度220以上の熱可塑性樹脂繊維チョップは、メタ型アラミド繊維（ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維）、ポリエステル繊維、6ナイロン繊維、66ナイロン繊維、ポリアリレート繊維などのチョップである。軟化温度220以上の熱可塑性樹脂繊維であれば特に限定しない。但し、熱軟化温度は、ポリパラフェニレンテレフタラミド繊維の熱分解温度以下である。また、軟化温度220以上の熱可塑性樹脂繊維チョップは、未延伸であることが望ましい。未延伸とは、延伸の程度が少ないものもその概念に含む。未延伸であると、熱ロールによる融着ないしは絡み合いの工程をたやすく行なうことができる。また、未延伸であると、燃焼時の炎の伝播速度を速めない。

#### 【0009】

上記軟化温度220以上の熱可塑性樹脂繊維チョップのようにバインダの機能を果たす素材として、そのほかに、樹脂フィルムを叩解したフィブリド、繊維を枝別れさせた（フィブリル化した）パルプを選択することもできる。例えば、パラ系又はメタ系アラミド樹脂フィルムや、パラ系又はメタ系アラミド繊維を使用する。この場合、上述したエポキシ樹脂バインダは、必ずしも使用しなくてよい。

#### 【0010】

絶縁層は、難燃性を付与するためのハロゲンを実質的に含まないエポキシ樹脂ワニスを上記アラミド繊維不織布に含浸乾燥してプリプレグを得、これを加熱加圧成形して構成する。ハロゲンを含まずに難燃性を付与したエポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂系は、次に掲げるような成分を適宜組合せて配合したものである。

- (1) リン含有エポキシ樹脂
- (2) リン含有フェノールノボラック樹脂
- (3) 窒素含有フェノールノボラック樹脂

10

20

30

40

50

- (4) 縮合リン酸エステル
- (5) ピロリン酸
- (6) メラミン
- (7) メラミンシアヌレート
- (8) 水酸化アルミニウム粉末
- (9) 水酸化マグネシウム粉末
- (10) シリコーン粉末

上記(1)は、例えば、フェノールノボラックエポキシ樹脂と縮合リン酸エステル及びホルマリンの重縮合反応により製造することができる。樹脂中のリン含有率は、これら反応成分の配合割合を変えることにより調整する。

10

上記(2)は、例えば、フェノールと反応型リン酸エステル及びホルマリンの重縮合反応により製造することができる。樹脂中のリン含有率は、これら反応成分の配合割合を変えることにより調整する。また、上記(3)は、フェノールとベンゾグアナミンとメラミン及びホルマリンの重縮合反応により製造することができる。樹脂中の窒素含有率は、これら反応成分の配合割合を変えることにより調整する。(2)や(3)は、エポキシ樹脂の硬化剤として配合することができる。

上記成分を配合した樹脂系のうち、特に、リン含有フェノールノボラック樹脂、縮合リン酸エステル、ピロリン酸を配合した樹脂系は、燃焼時に絶縁基板表面に速やかに炭化層を生成し炎の伝播を抑制するので好ましいものである。また、メラミンを配合した樹脂系は、熱分解時に不活性ガスを発生し、酸素を遮断する作用をするので好ましいものである。

20

#### 【0011】

金属箔張り積層板は、上記の加熱加圧成形による絶縁層の構成に際し、プリプレグ層表面に金属箔を重ねて一体化することにより製造する。両面又は片面のプリント配線板は、前記金属箔張り積層板の金属箔をエッチング・配線加工して製造する。多層のプリント配線板は、前記プリプレグの絶縁基板を絶縁層とし、回路を積み重ねて製造する。

#### 【0012】

##### 【実施例】

次に、金属箔張り積層板について、本発明に係る実施例を説明する。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。

#### 【0013】

##### 参考例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製「Ep-828」, エポキシ当量189)100重量部、硬化剤としてリン含有フェノールノボラック樹脂60重量部、触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2重量部を配合したワニス(A)を調製した。

厚さ100 $\mu$ mのポリパラフェニレンテレフタラミド繊維(デュポン製「ケブラー」, 以下同様)不織布(A)にワニス(A)を含浸乾燥し、樹脂含有量52重量%のプリプレグ(A)を得た。プリプレグ(A)を8枚重ね合わせ、その上下に銅箔(厚さ18 $\mu$ m)を載置し、温度170、圧力50kgf/cm<sup>2</sup>の条件で60分間加熱加圧成形して、板厚0.8mmの銅張り積層板(A)を得た。

40

#### 【0014】

##### 実施例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製「Ep-828」, エポキシ当量189)100重量部、硬化剤としてリン含有フェノールノボラック樹脂60重量部、縮合リン酸エステル(大八化学工業所製「PX-200」)30重量部、触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2重量部を配合したワニス(B)を調製した。

厚さ100 $\mu$ mのポリパラフェニレンテレフタラミド繊維不織布(A)にワニス(B)を含浸乾燥し、樹脂含有量52重量%のプリプレグ(B)を得た。プリプレグ(A)の代わりにプリプレグ(B)を用い、以下参考例1と同様にして銅張り積層板(B)を得た。

#### 【0015】

50

### 実施例 2

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェル製「E p - 8 2 8」，エポキシ当量 1 8 9）1 0 0 重量部、硬化剤としてリン含有フェノールノボラック樹脂 6 0 重量部、ピロリン酸とメラミンの配合物（三井化学ファイン製「プラネロン N P」）3 0 重量部、触媒として 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール 0 . 2 重量部を配合したワニス（C）を調製した。

厚さ 1 0 0 μ m のポリパラフェニレンテレフタラミド繊維不織布（A）にワニス（C）を含浸乾燥し、樹脂含有量 5 2 重量% のプリプレグ（C）を得た。プリプレグ（A）の代わりにプリプレグ（C）を用い、以下参考例 1 と同様にして銅張り積層板（C）を得た。

【 0 0 1 6 】

10

### 実施例 3

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェル製「E p - 8 2 8」，エポキシ当量 1 8 9）1 0 0 重量部、硬化剤としてリン含有フェノールノボラック樹脂 6 0 重量部、縮合リン酸エステル（大八化学工業所製「P X - 2 0 0」）2 0 重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工製「H - 3 2 I」）5 0 重量部、触媒として 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール 0 . 2 重量部を配合したワニス（D）を調製した。

厚さ 1 0 0 μ m のポリパラフェニレンテレフタラミド繊維不織布（A）にワニス（D）を含浸乾燥し、樹脂含有量 5 2 重量% のプリプレグ（D）を得た。プリプレグ（A）の代わりにプリプレグ（D）を用い、以下参考例 1 と同様にして銅張り積層板（D）を得た。

【 0 0 1 7 】

20

### 実施例 4

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェル製「E p - 8 2 8」，エポキシ当量 1 8 9）1 0 0 重量部、硬化剤としてリン含有フェノールノボラック樹脂 6 0 重量部、ピロリン酸とメラミンの配合物（三井化学ファイン製「プラネロン N P」）2 0 重量部、水酸化アルミニウム（昭和電工製「H - 3 2 I」）5 0 重量部、触媒として 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール 0 . 2 重量部を配合したワニス（E）を調製した。

厚さ 1 0 0 μ m のポリパラフェニレンテレフタラミド繊維不織布（A）にワニス（E）を含浸乾燥し、樹脂含有量 5 2 重量% のプリプレグ（E）を得た。プリプレグ（A）の代わりにプリプレグ（E）を用い、以下参考例 1 と同様にして銅張り積層板（E）を得た。

【 0 0 1 8 】

30

### 比較例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（油化シェル製「E p - 8 2 8」，エポキシ当量 1 8 9）1 0 0 重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂 6 0 重量部、触媒として 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール 0 . 2 重量部を配合したワニス（F）を調製した。

厚さ 1 0 0 μ m のポリパラフェニレンテレフタラミド繊維不織布（A）にワニス（F）を含浸乾燥し、樹脂含有量 5 2 重量% のプリプレグ（F）を得た。プリプレグ（A）の代わりにプリプレグ（F）を用い、以下参考例 1 と同様にして銅張り積層板（F）を得た。

【 0 0 1 9 】

### 比較例 2

厚さ 1 0 0 μ m のポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維（帝人製「テクノーラ」）不織布（B）にワニス（F）を含浸乾燥し、樹脂含有量 5 2 重量% のプリプレグ（G）を得た。プリプレグ（A）の代わりにプリプレグ（G）を用い、以下参考例 1 と同様にして銅張り積層板（G）を得た。

【 0 0 2 0 】

40

### 比較例 3

厚さ 1 0 0 μ m のポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維不織布（B）にワニス（A）を含浸乾燥し、樹脂含有量 5 2 重量% のプリプレグ（H）を得た。プリプレグ（A）の代わりにプリプレグ（H）を用い、以下参考例 1 と同様にして銅張り積層板（H）を得た。

【 0 0 2 1 】

50

## 比較例 4

厚さ 100  $\mu$ m のポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維不織布 (B) にワニス (B) を含浸乾燥し、樹脂含有量 52 重量% のプリプレグ (I) を得た。プリプレグ (A) の代わりにプリプレグ (I) を用い、以下参考例 1と同様にして銅張り積層板 (I) を得た。

【0022】

## 比較例 5

厚さ 100  $\mu$ m のポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維不織布 (B) にワニス (C) を含浸乾燥し、樹脂含有量 52 重量% のプリプレグ (J) を得た。プリプレグ (A) の代わりにプリプレグ (J) を用い、以下参考例 1と同様にして銅張り積層板 (J) を得た。

【0023】

## 比較例 6

厚さ 100  $\mu$ m のポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維不織布 (B) にワニス (D) を含浸乾燥し、樹脂含有量 52 重量% のプリプレグ (K) を得た。プリプレグ (A) の代わりにプリプレグ (K) を用い、以下参考例 1と同様にして銅張り積層板 (K) を得た。

【0024】

## 比較例 7

厚さ 100  $\mu$ m のポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維不織布 (B) にワニス (E) を含浸乾燥し、樹脂含有量 52 重量% のプリプレグ (L) を得た。プリプレグ (A) の代わりにプリプレグ (L) を用い、以下参考例 1と同様にして銅張り積層板 (L) を得た。

【0025】

## 従来例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェル製「Ep - 828」, エポキシ当量 189) 100 重量部、難燃剤としてテトラプロモビスフェノール A 70 重量部、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂 35 重量部、触媒として 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール 0.2 重量部を配合したワニス (G) を調製した。

厚さ 100  $\mu$ m のポリパラフェニレンテレフタラミド繊維不織布 (A) にワニス (G) を含浸乾燥し、樹脂含有量 52 重量% のプリプレグ (M) を得た。プリプレグ (A) の代わりにプリプレグ (M) を用い、以下参考例 1と同様にして銅張り積層板 (M) を得た。

【0026】

## 従来例 2

厚さ 100  $\mu$ m のポリパラフェニレンジフェニルエーテルテレフタラミド繊維不織布 (B) にワニス (G) を含浸乾燥し、樹脂含有量 52 重量% のプリプレグ (N) を得た。プリプレグ (A) の代わりにプリプレグ (N) を用い、以下参考例 1と同様にして銅張り積層板 (N) を得た。

【0027】

上記各例の銅張り積層板について、難燃性の試験結果を表 1 に示す。表中に示した難燃性は、UL - 94 試験法に基づき試験した。

【0028】

【表 1】

10

20

30

40

	参考例	実 施 例			
	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
難燃性	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
ハロゲン含有率(重量%)	0	0	0	0	0

	比 較 例				
	1	2	3	4	5
難燃性	燃 焼	燃 焼	燃 焼	燃 焼	燃 焼
ハロゲン含有率(重量%)	0	0	0	0	0

	比 較 例		従 来 例	
	6	7	1	2
難燃性	燃 焼	燃 焼	V-0	V-0
ハロゲン含有率(重量%)	0	0	20	20

10

## 【 0 0 2 9 】

## 【 発 明 の 効 果 】

表 1 より明らかなように、本発明に係る絶縁基板は、ハロゲン非含有で難燃性を付与した熱硬化性樹脂をシート状アラミド繊維基材に保持させて絶縁基板を構成するに際して、

アラミド繊維として未延伸のポリパラフェニレンテレフタラミド繊維を主体とすることにより、良好な難燃性を付与することができる。

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

D 0 6 M 101:36

(56)参考文献 特開昭62-261190(JP,A)  
特公昭60-052937(JP,B1)  
特許第2846964(JP,B2)  
特開平10-323940(JP,A)  
特開平7-80993(JP,A)  
特開平2-169249(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

H05K 1/03