

(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2012-167234

(P2012-167234A)

(43) 公開日 平成24年9月6日(2012.9.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 73/12 (2006.01)</b>	C08G 73/12	4F072
<b>C08J 5/24 (2006.01)</b>	C08J 5/24 C F G	4J043
<b>H05K 1/03 (2006.01)</b>	H05K 1/03 6 I O S	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-31132 (P2011-31132)	(71) 出願人	00004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成23年2月16日 (2011.2.16)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100119666 弁理士 平澤 賢一
		(72) 発明者	土川 信次 茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	泉 寛之 茨城県筑西市小川1500番地 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ及び積層板

(57) 【要約】

【課題】優れた低熱膨張性、高ガラス転移温度、低誘電性を有し、かつ銅箔接着性、はんだ耐熱性、銅付き耐熱性、難燃性、ドリル加工性にも優れ、また、毒性が低く安全性や作業環境に優れる、電子部品等に好適な熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ及び積層板を提供する。

【解決手段】無水マレイン酸(A)、1分子中に少なくとも2個の1級アミノ基を有する化合物(B)、1分子中に少なくとも2個のアルデヒド基を有する化合物(C)および、熱分解温度が300以上である金属水和物(D)を含有する熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ及び積層板である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

無水マレイン酸 (A)、一般式 (I) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミノ化合物 (B)、一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) および、熱分解温度が 300 以上である金属水和物 (D) を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

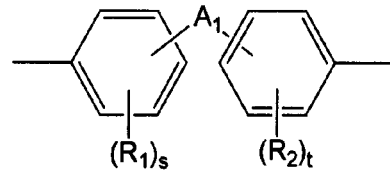
## 【化 1】



(I)

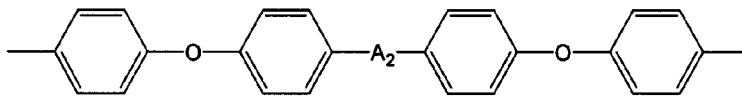
(式中、Ar は下記一般式 (I-1) で示される残基であり、一般式 (I-1) 中の、 $R_1$  及び  $R_2$  は、各々独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基、メトキシ基、ハロゲン原子を示し、 $s$ 、 $t$  は各々独立に 1 ~ 4 の整数であり、 $A_1$  は単結合、又はメチレン基、アルキリデン基、エーテル基、スルフォニル基、或いは (I-2) に示す残基である。)

## 【化 2】



(I-1)

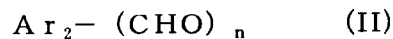
## 【化 3】



(I-2)

(一般式 (I-2) 中の  $A_2$  は単結合、メチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基又はスルフォニル基である。)

## 【化 4】



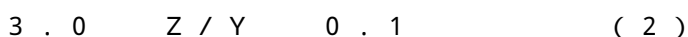
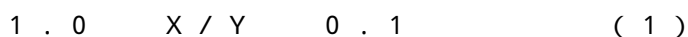
( $\text{Ar}_2$  は、ベンゼン残基、ナフタレン残基、アントラセン残基又はビフェニル残基を示す。 $n$  は 2 ~ 4 の整数である。)

## 【請求項 2】

一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) がテレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、*o*-フタルアルデヒドから選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 3】

無水マレイン酸 (A)、一般式 (I) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミノ化合物 (B) および一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) が、下記の (1) 式および (2) 式を満たすものである請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。



10

20

30

40

50

但し、Xは無水マレイン酸(A)のモル数は、Yは一般式(I)で表される1分子中に少なくとも2個の1級アミノ基を有するアミノ化合物(B)の1級アミノ基のモル数、Zは一般式(II)で表される1分子中に少なくとも2個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物(C)のアルデヒド基のモル数を示す。

【請求項4】

熱分解温度が300以上である金属水和物(D)の含有量が、無水マレイン酸(A)、一般式(I)で表される1分子中に少なくとも2個の1級アミノ基を有するアミノ化合物(B)および一般式(II)で表される1分子中に少なくとも2個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物(C)の総和100質量部当たり、10~300質量部である請求項1~3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項5】

更に、硬化促進剤(E)を含有する請求項1~4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

更に、無機充填剤(F)を含有する請求項1~5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の熱硬化性絶縁樹脂組成物がシート状補強基材中に含侵又は塗工されていることを特徴とするプリプレグ。

【請求項8】

絶縁樹脂層が、請求項1~6のいずれかに記載の熱硬化性絶縁樹脂組成物又は請求項7に記載のプリプレグを用いて形成されたものであることを特徴とする積層板。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂組成物に関し、優れた低熱膨張性、高ガラス転移温度、低誘電性を有し、かつ銅箔接着性、はんだ耐熱性、銅付き耐熱性、難燃性、ドリル加工性にも優れ、また、毒性が低く安全性や作業環境に優れる、電子部品等に好適な熱硬化性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

熱硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂に特有な架橋構造が高い耐熱性や寸法安定性を発現するため、電子部品等の分野において広く使われている。特に、銅張積層板や層間絶縁材料においては、近年の高密度化や高信頼性への要求から、高い銅箔接着性や耐熱性(高ガラス転移温度)、良好な低熱膨張性等の特性が強くと要求されている。

30

また、近年の環境問題から、鉛フリーはんだによる電子部品の搭載やハロゲンフリーによる難燃化が要求され、そのため従来のもよりも高い耐熱性及び難燃性が必要とされる。

さらに、製品の安全性や作業環境の向上化のため、毒性の低い成分のみで構成され、毒性ガス等が発生しない熱硬化性樹脂が望まれている。

40

【0003】

この点、シアネート化合物は、良好な誘電特性、難燃性に優れる熱硬化性樹脂となるものであるが、このシアネート化合物をエポキシ硬化系の熱硬化性樹脂にそのまま使用した場合、耐熱性や強靭性が不足するという問題や、次世代の絶縁材料に対応するような低熱膨張性が不足するという問題があった。

【0004】

このためシアネート化合物を含むエポキシ硬化系の熱硬化性樹脂に無機充填剤や他の樹脂等を含む樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献1~5を参照)。

即ち、特許文献1にはシアネート化合物と無機充填剤とを含む樹脂組成物が開示されており、特許文献2にはシアネート化合物と無機充填剤とエポキシ樹脂とを含む樹脂組成物

50

が開示されており、特許文献3にはシアネート化合物と無機充填剤とエポキシ樹脂とフェノール樹脂とを含む樹脂組成物が開示されており、これらの樹脂により低熱膨張性を発現させることが開示されている。

また、特許文献4および5には、シアネート樹脂とアラルキル変性エポキシ樹脂を必須成分として含有する熱硬化性樹脂が開示されている。

【0005】

しかしながら、特許文献1～3に記載の樹脂組成物は、韌性に劣るため、銅張積層板や層間絶縁材料として使用した場合、ドリル加工性や成形性の更なる改良が望ましい。

また、特許文献4および特許文献5に記載の熱硬化性樹脂は、必須成分であるシアネート樹脂が韌性や硬化反応性に劣るため、硬化反応性や強靱性の改良が不足しており、これらを銅張積層板や層間絶縁材料として使用した場合も、耐熱性や信頼性、加工性等の更なる改良が望ましい。

10

【0006】

前記したように、積層板材料には近年の高密度化や高信頼性への要求から、高い銅箔接着性や耐熱性、良好な低熱膨張性等が必要とされている。

例えば、微細配線形成のため銅箔接着性としては、銅箔引き剥がし強さが1.0kN/m以上であること、特に1.2kN/m以上であることが望まれている。

また、高密度化に伴い基材はより薄型化される方向にあり、熱処理時における基材のそりが小さいことが必要となる。低そり化のためには基材が低熱膨張性であることが有効であり、その熱膨張係数は25ppm/以下であること、特に20ppm/以下であることが望まれている。

20

【0007】

高密度化のためビルドアップ材等を用いてより高多層化することも必要であり、高いリフロー耐熱性が必要であるが、リフロー耐熱性評価の指針となる銅付き耐熱性(T-300)は、30分以上ふくれ等が生じないことが望まれている。

また、高密度化に伴い基材はより信頼性が要求される方向にあり、ドリル加工時のドリル穴の内壁粗さも小さいことが必要となる。ドリル穴の内壁粗さの評価は、めっき銅の染み込み性により評価され、めっき染み込み長さの最大が20μm以下であること、特に15μm以下であることが望まれている。

さらに、高速応答性の要求も増え続けており、基材の比誘電率は5.0以下であること、また誘電正接は0.020以下であることが望まれている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2002-285015号公報

【特許文献2】特開2003-73543号公報

【特許文献3】特開2003-268136号公報

【特許文献4】特開2002-309085号公報

【特許文献5】特開2002-348469号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、こうした現状に鑑み、優れた低熱膨張性、高ガラス転移温度、低誘電性を有し、かつ銅箔接着性、はんだ耐熱性、銅付き耐熱性、難燃性、ドリル加工性にも優れ、また、毒性が低く安全性や作業環境に優れる、電子部品等に好適な熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ及び積層板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、積層板材料で以上のような様々な特性の要求がある状況の中、鋭意研究した結果、無水マレイン酸(A)と、特定化学式で表される1級アミノ基を有するアミノ

50

化合物 (B) と 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) および熱分解温度が 300 以上である金属水和物 (D) を含有させることにより、上記の目的に適う樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の熱硬化性樹脂組成物、プリプレグ及び積層板を提供するものである。

【0011】

1. 無水マレイン酸 (A)、一般式 (I) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミノ化合物 (B)、一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) および、熱分解温度が 300 以上である金属水和物 (D) を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

10

【0012】

【化 1】



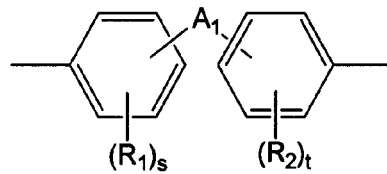
(I)

(式中、Ar は下記一般式 (I-1) で示される残基であり、一般式 (I-1) 中の、 $R_1$  及び  $R_2$  は、各々独立に、水素原子、又は炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基、メトキシ基、ハロゲン原子を示し、 $s$ 、 $t$  は各々独立に 1 ~ 4 の整数であり、 $A_1$  は単結合、又はメチレン基、アルキリデン基、エーテル基、スルフォニル基、或いは (I-2) に示す残基である。)

20

【0013】

【化 2】

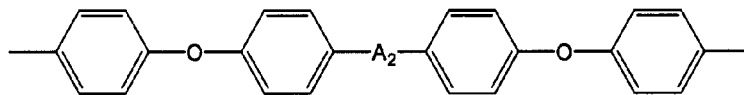


(I-1)

30

【0014】

【化 3】



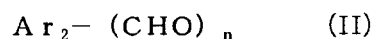
(I-2)

(一般式 (I-2) 中の  $A_2$  は単結合、メチレン基、イソプロピリデン基、エーテル基又はスルフォニル基である。)

40

【0015】

【化 4】



( $\text{Ar}_2$  は、ベンゼン残基、ナフタレン残基、アントラセン残基又はビフェニル残基を示す。 $n$  は 2 ~ 4 の整数である。)

【0016】

2. 一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド

50

ド化合物 (C) がテレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、*o*-フタルアルデヒドから選ばれる少なくとも一種である上記 1 の熱硬化性樹脂組成物。

3. 無水マレイン酸 (A)、一般式 (I) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミノ化合物 (B) および一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) が、下記の (1) 式および (2) 式を満たすものである上記 1 又は 2 の熱硬化性樹脂組成物。

$$1.0 \quad X/Y \quad 0.1 \quad (1)$$

$$3.0 \quad Z/Y \quad 0.1 \quad (2)$$

但し、X は無水マレイン酸 (A) のモル数は、Y は一般式 (I) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミノ化合物 (B) の 1 級アミノ基のモル数、Z は一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) のアルデヒド基のモル数を示す。

10

【0017】

4. 熱分解温度が 300 以上である金属水和物 (D) の含有量が、無水マレイン酸 (A)、一般式 (I) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミノ化合物 (B) および一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) の総和 100 質量部当たり、10 ~ 300 質量部である上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【0018】

5. 更に、硬化促進剤 (E) を含有する上記 1 ~ 4 のいずれかの熱硬化性樹脂組成物。  
6. 更に、無機充填剤 (F) を含有する上記 1 ~ 5 のいずれかの熱硬化性樹脂組成物。  
7. 上記 1 ~ 6 のいずれかの熱硬化性絶縁樹脂組成物がシート状補強基材中に含浸又は塗工されていることを特徴とするプリプレグ。  
8. 絶縁樹脂層が、上記 1 ~ 6 のいずれかの熱硬化性絶縁樹脂組成物又は上記 7 のプリプレグを用いて形成されたものであることを特徴とする積層板。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、優れた低熱膨張性、高ガラス転移温度、低誘電性を有し、かつ銅箔接着性、はんだ耐熱性、銅付き耐熱性、難燃性、ドリル加工性にも優れ、また、毒性が低く安全性や作業環境にも優れており、電子部品等の絶縁樹脂層に好適に使用することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、無水マレイン酸 (A)、一般式 (I) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個の 1 級アミノ基を有するアミノ化合物 (B) [アミノ化合物 (B) と称す]、一般式 (II) で表される 1 分子中に少なくとも 2 個のアルデヒド基を有するアルデヒド化合物 (C) [アルデヒド化合物 (B) と称す] および、熱分解温度が 300 以上である金属水和物 (D) を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

【0021】

前記のアミノ化合物 (B) としては、例えば 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-ジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチル-ジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、ベンジジン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジエチル-4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベン

40

50

ゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン等の芳香族アミン類が挙げられる。

【0022】

アミノ化合物(B)として、これらの中で、合成時の反応率が高く、より高耐熱性化できる4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-ジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチル-ジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等がより好ましく、安価であることや溶剤への溶解性の点から4,4'-

10

【0023】

前記のアルデヒド化合物(C)としては、例えばテレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、o-フタルアルデヒド、2,3-ナフタレンジアルデヒド、2,6-ナフタレンジアルデヒド、9,10-アントラセンジカルボアルデヒド、4,4-ピフェニルジカルボアルデヒドなどが挙げられ、これらの中で、より低熱膨張化が可能であり、合成時の反応率が高く、溶剤溶解性にも優れ、商業的にも入手し易いテレフタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、o-フタルアルデヒドが好ましく、テレフタルアルデヒドが特に好ましい

20

【0024】

熱分解温度が300以上である金属水和物(D)としては、例えばベーマイト型水酸化アルミニウム( $Al(OH)_3$ )、水酸化マグネシウム、あるいはギブサイト型水酸化アルミニウム( $Al(OH)_3$ )を熱処理によりその熱分解温度を300以上に調整した化合物等が挙げられ、特に、ベーマイト型水酸化アルミニウム( $Al(OH)_3$ )は、350以上の高い熱分解温度を有するため、高い耐熱性が難燃性と両立することや、耐酸性等の耐薬液性、低吸水性等に優れるため、特に好ましい。

【0025】

無水マレイン酸(A)、アミノ化合物(B)およびアルデヒド化合物(C)の使用量が、下記の(1)式および(2)式を満たすものであることが好ましい。

30

$$1.0 \quad X/Y \quad 0.1 \quad (1)$$

$$3.0 \quad Z/Y \quad 0.1 \quad (2)$$

但し、Xは無水マレイン酸(A)、Yはアミノ化合物(B)の一級アミン基の数、Zはアルデヒド化合物(C)のアルデヒド基の数を示す。

【0026】

無水マレイン酸(A)およびアミノ化合物(B)の使用量の比率を上記(1)式の範囲とすることにより、良好な耐熱性や銅箔接着性と、高いガラス転移温度が得られる。

また、アルデヒド化合物(C)とアミノ化合物(B)の比率を上記(2)式の範囲とすることにより、良好な耐熱性や低熱膨張性と、高いガラス転移温度や弾性率が得られる。

40

【0027】

熱分解温度が300以上である金属水和物(D)の含有量は、無水マレイン酸(A)、アミノ化合物(B)およびアルデヒド化合物(C)の総和100質量部当たり、10~300質量部とすることが好ましく、20~200質量部とすることがより好ましく、30~200質量部とすることが特に好ましい。金属水和物の配合量(D)を10質量部以上とすることにより良好な難燃性や弾性率が得られ、また300質量部を以下とすることにより、耐めつき液性等の耐薬品性や成形性が低下することがない。

【0028】

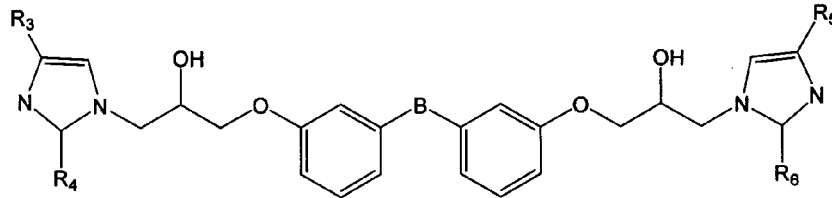
本発明の熱硬化性樹脂には、硬化促進剤(E)を用いてもよく、適切な硬化促進剤を併用すると、成形温度200以下での低温硬化性を付与することができ、更に高弾性率性や難燃性、銅箔接着性等を向上させることができる。

50

硬化促進剤（E）の例としては、イミダゾール類及びその誘導体、第三級アミン類及び第四級アンモニウム塩等が挙げられる。中でもイミダゾール類及びその誘導体が耐熱性や難燃性、銅箔接着性等の点から好ましく、更に下記一般式（III）で表されるイミダゾール基がエポキシ樹脂によって置換された化合物や、下記一般式（IV）で表されるイソシアネート樹脂によって置換された化合物が200以下での比較的低温での硬化成形性とワニスやプリプレグの経日安定性に優れるためより好ましく、下記一般式（V）又は（VI）で表される化合物が少量の配合使用でよく、また商業的にも安価であることから特に好ましい。

【0029】

【化5】

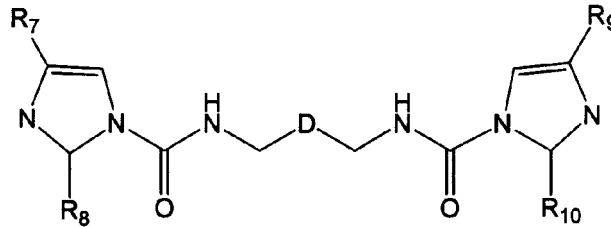


(III)

（式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は、各々独立に、水素原子、又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、フェニル基を示し、Bは単結合、アルキレン基、アルキリデン基、エーテル基、スルフォニル基のいずれかである。）

【0030】

【化6】

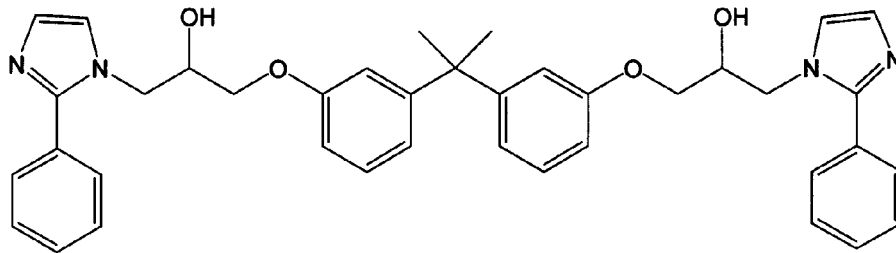


(IV)

（式中、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基又は、フェニル基を示し、Dはアルキレン基、芳香族炭化水素基等のイソシアネート樹脂の残基である。）

【0031】

【化7】



(V)

【0032】

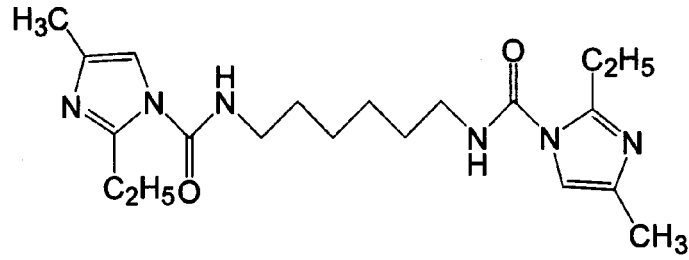
10

20

30

40

## 【化 8】



(VI)

10

## 【 0 0 3 3 】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、低熱膨張率性や高弾性率性、耐熱性、難燃性を向上させることを目的に、任意に無機充填剤（F）を含有させることができる。

無機充填剤（F）としては、シリカ、アルミナ、マイカ、タルク、ガラス短繊維又は微粉末及び中空ガラス、炭酸カルシウム、石英粉末等が挙げられるが、これらの中で、銅箔接着性、耐熱性、難燃性の点からシリカ、アルミナ、マイカ、タルク等が好ましく、高放熱性の点からシリカ、アルミナが特に好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物に、難燃性を向上させることを目的に、分解温度が300以上である金属水和物（D）以外の難燃剤を併用してもよい。適切な難燃剤を併用することにより、耐熱性や銅箔接着性、高弾性率、低熱膨張率性等の諸特性の低下が少なく、高難燃性を付与することができる。難燃剤の例としては、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の分解温度が300未満の金属水和物、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、リン酸エステル系化合物、ホスファゼン、赤リン等のリン系難燃剤、三酸化アンチモン、モリブデン酸亜鉛等の無機難燃助剤等が挙げられる。臭素や塩素を含有する含ハロゲン系難燃剤は、近年の環境問題から本発明の目的にそぐわない。これらの難燃剤の中で、分解温度が300未満の水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水和物が、高いガラス転移温度や銅箔接着性を発現することができ、またリンを含有しないことから安全性や環境適応性もかなり高いので好ましい。

20

30

## 【 0 0 3 5 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物に、硬化促進剤（E）を含有させる場合、その使用量は、固形分換算の（A）、（B）および（C）成分の合計量100質量部当たり、0.1～10質量部とすることが好ましく、0.1～5質量部とすることがより好ましい。硬化促進剤（E）の使用量が0.1質量部以上とすることにより良好な耐熱性や難燃性、銅箔接着性などが得られ、また、10質量部以下とすることにより耐熱性や経日安定性が低下することがない。

同様に、無機充填剤（F）を含有させる場合、その使用量は、固形分換算の（A）、（B）および（C）成分の合計量100質量部当たり、10～300質量部とすることが好ましく、20～200質量部とすることがより好ましく、30～200質量部とすることが特に好ましい。無機充填剤（F）の含有量を300質量部以下とすることにより耐めっき液性等の耐薬品性や成形性が低下することがない。

40

## 【 0 0 3 6 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、任意に公知の熱可塑性樹脂、エラストマー、有機充填剤などの含有させることができる。

熱可塑性樹脂としては、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂及びシリコン樹脂などが挙げられる。

エラストマーとしては、ポリブタジエン、アクリロニトリル、エポキシ変性ポリブタジ

50

エン、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、フェノール変性ポリブタジエン及びカルボキシ変性アクリロニトリルなどが挙げられる。

有機充填剤としては、シリコーンパウダー、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、及びポリフェニレンエーテル等の有機物粉末等が挙げられる。

#### 【0037】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、任意に、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光重合開始剤、蛍光増白剤及び密着性向上剤などを含有させることもできる。これらの例としては、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系やスチレン化フェノール等の酸化防止剤、ベンゾフェノン類、ベンジルケタール類、チオキサントン系等の光重合開始剤、スチルベン誘導体等の蛍光増白剤、尿素シラン等の尿素化合物やシランカップリング剤等の密着性向上剤などが挙げられる。

10

#### 【0038】

なお、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、その取り扱い上から、有機溶剤が用いられる。使用される有機溶媒は特に制限されないが、例えばエタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の窒素原子含有溶剤、ジメチルスルホキシド等の硫黄原子含有溶剤、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤等が挙げられ、1種又は2種以上を混合して使用できる。使用される有機溶媒は、これらの中で溶解性の点からジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が好ましく、揮発性が高くプリプレグの製造時に残溶剤として残り難いシクロヘキサノン、ジメチルアセトアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

20

#### 【0039】

本発明のプリプレグは、本発明の熱硬化性樹脂組成物を、シート状補強基材に含浸又は塗工し、Bステージ化して得られるものである。本発明のプリプレグは、上記の熱硬化性樹脂組成物を、シート状補強基材に含浸・塗工し、加熱等により半硬化（Bステージ化）して製造することができる。

30

プリプレグのシート状補強基材として、各種の電気絶縁材料用積層板に用いられている周知のものが使用できる。その材質としては、Eガラス、Dガラス、Sガラス及びQガラス等の無機物繊維、ポリイミド、ポリエステル及びテトラフルオロエチレン等の有機繊維、並びにそれらの混合物等が挙げられる。これらの基材は、例えば、織布、不織布、ローピング、チョップドストランドマット及びサーフェシングマット等の形状を有するが、材質及び形状は、目的とする成形物の用途や性能により選択され、必要により、単独又は2種類以上の材質及び形状を組み合わせることができる。

シート状補強基材の厚さは、特に制限されず、例えば、約0.03~0.5mmを使用することができ、シランカップリング剤等で表面処理したもの又は機械的に開繊処理をしたものが、耐熱性や耐湿性、加工性の面から好適である。該基材に対する樹脂組成物の付着量が、乾燥後のプリプレグの樹脂含有率で、20~90質量%となるように、基材に含浸又は塗工した後、通常、100~200の温度で1~30分加熱乾燥し、半硬化（Bステージ化）させて、本発明のプリプレグを得ることができる。

40

#### 【0040】

本発明の積層板は、前述の熱硬化性樹脂組成物又はプリプレグを用いて積層成形して得られたものである。例えば、プリプレグを1~20枚重ね、その片面又は両面に銅及びアルミニウム等の金属箔を配置した構成で積層成形することにより製造することができる。金属箔は、積層板で用いるものであれば特に制限されない。

成形条件は、電気絶縁材料用積層板及び多層板の手法が適用でき、例えば、多段プレス

50

、多段真空プレス、連続成形、オートクレーブ成形機等を使用し、温度100～250、圧力0.2～10MPa、加熱時間0.1～5時間の範囲で成形することができる。

また、本発明のプリプレグと内層用配線板とを組合せ、積層成形して、多層板を製造することもできる。

【実施例】

【0041】

次に、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの記載に限定されるものではない。なお、各実施例及び比較例で得られた銅張積層板は、以下の方法により性能を測定・評価した。

【0042】

(1) 銅箔接着性(銅箔ピール強度)

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより1cm幅の銅箔を形成して評価基板を作製し、引張り試験機を用いて銅箔の接着性(ピール強度)を測定した。

【0043】

(2) ガラス転移温度(Tg)

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた5mm角の評価基板を作製し、TMA試験装置(デュボン社製、TMA2940)を用い、評価基板の厚み方向(Z方向)の熱膨張特性から測定した。

【0044】

(3) はんだ耐熱性

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた5cm角の評価基板を作製し、平山製作所(株)製プレッシャー・クッカー試験装置を用いて、121、0.2MPaの条件で4時間プレッシャー・クッカー処理を行った後、温度288のはんだ浴に、評価基板を20秒間浸漬した後、外観を観察することによりはんだ耐熱性を評価した。(外観にふくれがあったものを「ふくれ」と記す。)

【0045】

(4) 線熱膨張係数

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた5mm角の評価基板を作製し、TMA試験装置(デュボン社製、TMA2940)を用い、評価基板の厚み方向(Z方向)の30～100の線熱膨張係数を測定した。

【0046】

(5) 難燃性

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた評価基板から、長さ127mm、幅12.7mmに切り出した試験片を作製し、UL94の試験法(V法)に準じて評価した。

【0047】

(6) 銅付き耐熱性(T-300)

銅張積層板から5mm角の評価基板を作製し、TMA試験装置(デュボン社製、TMA2940)を用い、300で評価基板の膨れが発生するまでの時間を測定することにより評価した。(昇温時にふくれがあったものを「ふくれ」と記す。)

【0048】

(7) 誘電特性(比誘電率及び誘電正接)

銅張積層板を銅エッチング液に浸漬することにより銅箔を取り除いた評価基板を作製し、Hewlett・Packard社製比誘電率測定装置(製品名:HP4291B)を用いて、周波数1GHzでの比誘電率及び誘電正接を測定した。

【0049】

(8) ドリル加工性(めっき染み込み長さ)

ドリルに径0.105mm(ユニオンツールMV J676)を用い、回転数:160000rpm、送り速度:0.8mm/min、重ね枚数:1枚の条件でドリル加工を行い、6000ヒットさせて評価基板を作製し、ドリル穴の内壁粗さを評価した。内壁粗さの

10

20

30

40

50

評価は、無電解銅めっきを行い（めっき厚：15 μm）、穴壁へのめっき染み込み長さの最大値を測定することにより評価した。

【0050】

実施例1～5、比較例1～3

下記の無水マレイン酸（A）、ジアミン化合物（B）、アルデヒド化合物（C）、金属水和物（D）、及び必要により硬化促進剤（E）、無機充填剤（F）、難燃剤（G）を併用し、希釈溶剤にシクロヘキサノンを使用して第1表及び第2表に示した配合割合（質量部）で混合して樹脂分60質量%の均一なワニスを得た。

次に、上記ワニスを厚さ0.2mmのEガラスクロスに含浸塗工し、160℃で10分加熱乾燥して樹脂含有量が55質量%のプリプレグを得た。

さらに、これらのプリプレグを4枚重ね、18 μmの電解銅箔を上下に配置し、圧力25 kg/cm<sup>2</sup>、温度230℃で120分間プレスを行って銅張積層板を得た。

得られた銅張積層板の性能を測定・評価結果を第1表及び第2表に示す。

【0051】

(1) 無水マレイン酸（A）（関東化学社製）

(2) ジアミン化合物（B）

o-トリジン：3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル（和歌山精化工業社製）

C-100：4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-ジフェニルメタン（和歌山精化工業社製）

DAM：4,4'-ジアミノジフェニルメタン（和歌山精化工業社製）

BAPP：2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン（和歌山精化工業社製）

(3) アルデヒド化合物（C）

テレフタルアルデヒド（大協化学社製）

イソフタルアルデヒド（和光純薬工業社製）

(4) 金属水和物（D）

AlOOH：ペーライト型水酸化アルミニウム（熱分解温度：400℃、河合石灰工業社製）

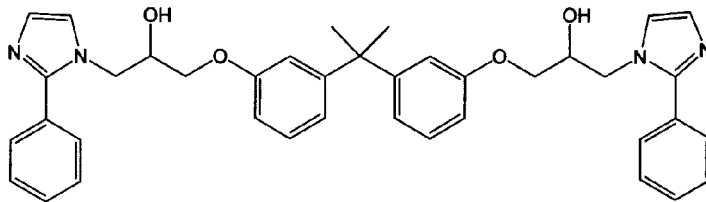
Mg(OH)<sub>2</sub>：水酸化マグネシウム（熱分解温度：350℃、関東化学社製）

(5) 硬化促進剤（E）

P-200：下記に示す構造のビスフェノールA型エポキシ樹脂と2-フェニルイミダゾールの付加反応物（三菱化学社製）

【0052】

【化9】



【0053】

G8009L：下記に示す構造のヘキサメチレンジイソシアネート樹脂と2-エチル-4-メチルイミダゾールの付加反応物（第一工業製薬社製）

【0054】

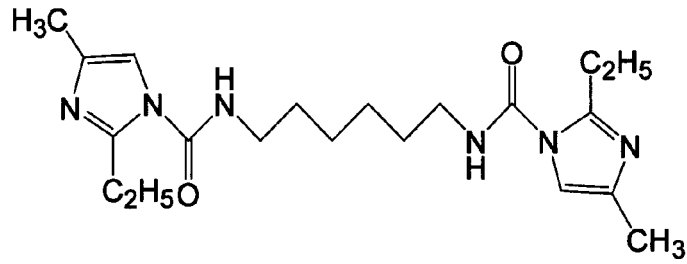
10

20

30

40

【化 1 0】



【 0 0 5 5】

10

( 6 ) 難燃剤 ( G )

TPP : トリフェニルホスフェート (リン含有量 : 9 . 6 ~ 9 . 7 質量 %、関東化学社製)

【 0 0 5 6】

【表 1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
熱硬化性組成物(質量部)					
(A)無水マレイン酸	98.0	98.0	9.8	49.0	98.0
(B)アミノ化合物					
o-トリジン	212.0				212.0
C-100		113.0			
DAM			99.0		
BAPP				205.0	
(C)アルデヒド化合物					
テレフタルアルデヒド	67.0	6.7		33.5	67.0
イソフタルアルデヒド			201.0		
(D)金属水和物					
AlOOH	377	65.0	620		150
Mg(OH) <sub>2</sub>				86	
(E)硬化促進剤					
P-200	3.77		1.5		
G-8009L		2.18		2.88	3.77
(F)無機充填剤					
熔融シリカ	377	436	93	575	377
(G)難燃剤					
TPP					40
積層板の性能					
(1)銅箔ピール強度(kN/m)	1.5	1.6	1.6	1.5	1.6
(2)ガラス転移温度(°C)	311	315	304	301	304
(3)はんだ耐熱性	良好	良好	良好	良好	良好
(4)線熱膨張係数(ppm/°C)	20	20	19	17	18
(5)難燃性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
(6)銅付き耐熱性(min)	>60	>60	>60	>60	>60
(7)誘電特性					
比誘電率	4.5	4.4	4.3	4.3	4.4
誘電正接	0.003	0.004	0.00	0.004	0.003
(8)ドリル加工性(めっき染みこみ長さ: μm)	14	15	13	15	15

【 0 0 5 7 】

【表 2】

第2表

	比較例1	比較例2	比較例3
熱硬化性組成物(質量部)			
(A)無水マレイン酸	98.0		
(B)アミノ化合物			
o-トリジン	212.0	212.0	212.0
C-100			
DAM			
BAPP			
(C)アルデヒド化合物			
テレフタルアルデヒド		67.0	67.0
イソフタルアルデヒド			
(D)金属水和物			
AlOOH	377	377.0	
Mg(OH) <sub>2</sub>			
(E)硬化促進剤			
P-200	3.77		3.77
G-8009L			
(F)無機充填剤			
熔融シリカ	377	377	754
(G)難燃剤			
TPP			
積層板の性能			
(1)銅箔ピール強度(kN/m)	0.5	0.9	0.7
(2)ガラス転移温度(°C)	122	141	132
(3)はんだ耐熱性	ふくれ	ふくれ	ふくれ
(4)線熱膨張係数(ppm/°C)	43	40	41
(5)難燃性	V-1	V-1	燃焼
(6)銅付き耐熱性(min)	1	ふくれ	ふくれ
(7)誘電特性			
比誘電率	5.1	5.2	5.1
誘電正接	0.023	0.024	0.02
(8)ドリル加工性(めっき染みこみ長さ: μm)	24	24	33

## 【0058】

第1表から明らかなように、本発明の実施例では、優れた低熱膨張性、高ガラス転移温度、低誘電性を有し、かつ銅箔接着性、はんだ耐熱性、銅付き耐熱性、難燃性、ドリル加工性にも優れた銅張積層板が得られている。

これに対して、第2表から明らかなように、アルデヒド化合物(C)を含有しない比較例1や、無水マレイン酸(A)を含有しない比較例2及び3では、銅箔接着性(銅箔ピール強度)、ガラス転移温度、はんだ耐熱性、熱膨張性、難燃性、誘電特性およびドリル加工性の全てにおいて、本発明の実施例より劣っていることが分る。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0059】

10

20

30

40

50

本発明により、優れた低熱膨張性、高ガラス転移温度、低誘電性を有し、かつ銅箔接着性、はんだ耐熱性、銅付き耐熱性、難燃性、ドリル加工性にも優れ、更に毒性が低く安全性や作業環境に優れる、電子部品等に好適な熱硬化性樹脂組成物が得られ、これを用いたプリプレグ及び積層板を提供することが可能となり、電子機器用プリント配線板などに有利に使用される。

---

フロントページの続き

(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内

Fターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB07 AB09 AB30 AD45 AE01 AE02 AF04 AG03  
AG17 AH02 AH12 AH31 AK14 AL13  
4J043 PB03 QC02 QC08 SA06 SB01 TA21 TB01 UA031 UA131 UA241  
UA352 UB021 UB121 UB301 VA021 XA14 ZA12 ZA13 ZA35 ZA42  
ZB50 ZB59