

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5895342号  
(P5895342)

(45) 発行日 平成28年3月30日 (2016. 3. 30)

(24) 登録日 平成28年3月11日 (2016. 3. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 83/04 (2006. 01)

C O 8 L 83/04

C O 8 L 101/12 (2006. 01)

C O 8 L 101/12

C O 8 K 5/3415 (2006. 01)

C O 8 K 5/3415

C O 8 K 5/17 (2006. 01)

C O 8 K 5/17

C O 8 K 5/18 (2006. 01)

C O 8 K 5/18

請求項の数 8 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-8313 (P2011-8313)  
 (22) 出願日 平成23年1月18日 (2011. 1. 18)  
 (65) 公開番号 特開2012-149155 (P2012-149155A)  
 (43) 公開日 平成24年8月9日 (2012. 8. 9)  
 審査請求日 平成25年12月24日 (2013. 12. 24)

前置審査

(73) 特許権者 000004455  
 日立化成株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号  
 (74) 代理人 100078732  
 弁理士 大谷 保  
 (72) 発明者 小竹 智彦  
 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 宮武 正人  
 茨城県筑西市小川1500番地 日立化成  
 工業株式会社内  
 (72) 発明者 長井 駿介  
 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及びこれを用いたプリプレグ、積層板並びにプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 1分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するマレイミド化合物、  
 (b) 分子構造中に酸性置換基を有するシリコン化合物、及び(c) 熱硬化性樹脂を含有し、前記(b)成分が、両末端が変性された変性シリコン化合物であり、前記変性は、フェノール変性、カルビノール変性及びカルボキシ基変性からなる群から選択される少なくとも一種であり、前記(b)成分の官能基当量が2000以下である、プリプレグ用熱硬化性樹脂組成物。

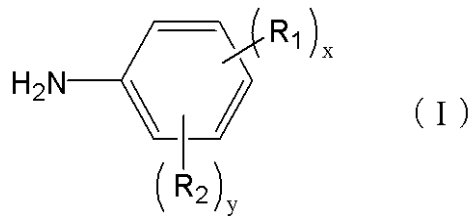
【請求項 2】

さらに、(d) 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ン化合物を含有する請求項1に記載のプリプレグ用熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、(e) 下記一般式(I)に示す酸性置換基を有するアミン化合物を含有する請求項1又は2に記載のプリプレグ用熱硬化性樹脂組成物。

## 【化 1】



(式 (I) 中、 $R_1$  は複数ある場合には各々独立に、酸性置換基である水酸基、カルボキシル基又はスルホン酸基を示し、 $R_2$  は複数ある場合には各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 5 の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 $x$  は 1 ~ 5 の整数、 $y$  は 0 ~ 4 の整数、 $x + y$  は 5 である)

10

## 【請求項 4】

前記 (c) 成分がエポキシ樹脂又はシアネート樹脂である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のプリプレグ用熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

さらに、(f) 無機充填材を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプリプレグ用熱硬化性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプリプレグ用熱硬化性樹脂組成物を用いてなるプリプレグ。

20

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のプリプレグを用いて積層成形されてなる積層板。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の積層板を用いて製造されてな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、半導体パッケージやプリント配線板用に好適な熱硬化性絶縁樹脂組成物、これを用いたプリプレグ、積層板、及びプリント配線板に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

近年の電子機器の小型化・高性能化の流れに伴い、プリント配線板では配線密度の高度化、高集積化が進展し、これにともなって、配線用積層板の耐熱性の向上による信頼性向上への要求が強まっている。このような用途においては、優れた耐熱性、低線膨張係数を兼備することが要求されている。特に近年、半導体パッケージ基板等には、上記の特性が特に強く要求されている。

プリント配線板用積層板としては、エポキシ樹脂を主剤とした樹脂組成物とガラス織布とを硬化・一体成形したものが一般的である。エポキシ樹脂は、絶縁性や耐熱性、コスト等のバランスに優れるが、近年のプリント配線板の高密度実装、高多層化構成にともなう耐熱性向上への要請に対応するには、どうしてもその耐熱性には限界がある。さらに、熱膨張率が大きいため、芳香環を有するエポキシ樹脂の選択やシリカ等の無機充填材を高充填化することで低熱膨張化を図っている(特許文献 1 参照)。しかし、充填量を増やすことは吸湿による絶縁信頼性の低下や樹脂・配線層の密着不足、プレス成形不良を起こすことが知られている。

40

## 【0003】

また、高密度実装、高多層化積層板に広く使用されているポリビスマレイミド樹脂は、その耐熱性は非常に優れているものの、吸湿性が高く、接着性に難点がある。さらに、積層時にエポキシ樹脂に比べ高温、長時間を必要とし生産性が悪いという欠点もあった。一般的に、エポキシ樹脂の場合 180 以下の温度で硬化可能であるが、ポリビスマレイミ

50

ド樹脂を積層する場合は220以上の高温でかつ長時間の処理が必要である。

また、特許文献2に記載の変性イミド樹脂組成物は耐湿性や接着性が改良されるものの、メチルエチルケトン等の汎用性溶剤への可溶性確保のため、水酸基とエポキシ基を含有する低分子化合物で変性するので、得られる変性イミド樹脂の耐熱性がポリビスマレイミド樹脂と比較すると、大幅に劣るという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平5-148343号公報

【特許文献2】特開平6-263843号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、低吸水性、低熱膨張性に優れる熱硬化性樹脂組成物、及びこれを用いたプリプレグ、積層板、並びにプリント配線板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、マレイミド化合物、酸性置換基を有するシリコン化合物、及び熱硬化性樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物が上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

すなわち、本発明は、次の(1)～(13)に示す発明に関する。

(1)(a)1分子中に少なくとも2個のN-置換マレイミド基を有するマレイミド化合物、(b)分子構造中に酸性置換基を有するシリコン化合物、及び(c)熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

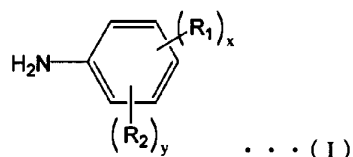
(2)さらに、(d)1分子中に少なくとも2個の1級アミノ基を有するアミン化合物を含有する上記(1)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

(3)さらに、(e)下記一般式(I)に示す酸性置換基を有するアミン化合物を含有する上記(1)又は(2)に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【0007】

【化1】

30



【0008】

(式(I)中、 $R_1$ は複数ある場合には各々独立に、酸性置換基である水酸基、カルボキシル基又はスルホン酸基を示し、 $R_2$ は複数ある場合には各々独立に、水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 $x$ は1～5の整数、 $y$ は0～4の整数、 $x+y$ は5である)

40

(4)前記(b)成分が両末端に酸性置換基を有するシリコン化合物である上記(1)～(3)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(5)前記(b)成分がどちらか一方の末端に酸性置換基を有するシリコン化合物である上記(1)～(3)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(6)前記(b)成分が側鎖に酸性置換基を有するシリコン化合物である上記(1)～(3)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(7)前記(b)成分が側鎖及び少なくとも一方の末端に酸性置換基を有するシリコン化合物である上記(1)～(3)のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

(8)前記(b)成分の酸性置換基が水酸基、カルボキシル基、チオール基及びシラノー

50

ル基からなる群から選ばれる少なくとも１種である上記（１）～（７）のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

（９）前記（ｃ）成分がエポキシ樹脂又はシアネート樹脂である（１）～（８）のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

（１０）さらに、（ｆ）無機充填材を含有する（１）～（９）のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

（１１）（１）～（１０）のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を用いてなるプリプレグ。

（１２）上記（１１）に記載のプリプレグを用いて積層成形されてなる積層板。

（１３）上記（１２）に記載の積層板を用いて製造されてなる多層プリント配線板。

10

#### 【発明の効果】

#### 【０００９】

本発明によれば、低吸水性、低熱膨張性に優れる熱硬化性樹脂組成物を提供することができる。該熱硬化性樹脂組成物を用いて得られるプリプレグは低吸水性、低熱膨張性に優れ、積層板、並びにプリント配線板に好適に使用することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【００１０】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、（ａ）１分子中に少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物、（ｂ）分子構造中に酸性置換基を有するシリコン化合物、及び（ｃ）熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする。

20

以下、各構成成分について詳細に説明する。

#### 【００１１】

本発明の成分（ａ）の１分子構造中に少なくとも２個のＮ－置換マレイミド基を有するマレイミド化合物は、例えば、Ｎ、Ｎ'－エチレンビスマレイミド、Ｎ、Ｎ'－ヘキサメチレンビスマレイミド、Ｎ、Ｎ'－（１、３－フェニレン）ビスマレイミド、Ｎ、Ｎ'－〔１、３－（２－メチルフェニレン）〕ビスマレイミド、Ｎ、Ｎ'－〔１、３－（４－メチルフェニレン）〕ビスマレイミド、Ｎ、Ｎ'－（１、４－フェニレン）ビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３－メチル－４－マレイミドフェニル）メタン、３、３－ジメチル－５、５－ジエチル－４、４－ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニル）スルホン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ケトン、ビス（４－マレイミドシクロヘキシル）メタン、１、４－ビス（４－マレイミドフェニル）シクロヘキサン、１、４－ビス（マレイミドメチル）シクロヘキサン、１、４－ビス（マレイミドメチル）ベンゼン、１、３－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、１、３－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕メタン、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕メタン、１、１－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、１、１－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、１、２－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、１、２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、２、２－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、２、２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、２、２－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕ブタン、２、２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕ブタン、２、２－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕－１、１、１、３、３、３－ヘキサフルオロプロパン、２、２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕－１、１、１、３、３、３－ヘキサフルオロプロパン、４、４－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、４、４－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕ケトン、２、２'－ビス（４－マレイミドフェニル）ジスルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ジスルフィド、ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔４－（３－マレ

30

40

50

イミドフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、1、4-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)-、-ジメチルベンジル]ベンゼン、1、3-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)-、-ジメチルベンジル]ベンゼン、1、4-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)-、-ジメチルベンジル]ベンゼン、1、3-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)-、-ジメチルベンジル]ベンゼン、1、4-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)-3、5-ジメチル-、-ジメチルベンジル]ベンゼン、1、3-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)-3、5-ジメチル-、-ジメチルベンジル]ベンゼン、1、4-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)-3、5-ジメチル-、-ジメチルベンジル]ベンゼン、1、3-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)-3、5-ジメチル-、-ジメチルベンジル]ベンゼン、ポリフェニルメタンマレイミド(例えば大和化成(株)製、商品名:BM I-2300など)等が挙げられ、これらのマレイミド化合物は、単独で、又は2種類以上を混合して用いてもよい。

#### 【0012】

これらの中で、反応率が高く、より高耐熱性化できるビス(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス(4-マレイミドフェニル)スルホン、3、3-ジメチル-5、5-ジエチル-4、4-ジフェニルメタンビスマレイミド、2、2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ポリフェニルメタンマレイミドが好ましく、溶剤への溶解性の点から、2、2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス(4-マレイミドフェニル)メタンが特に好ましい。

#### 【0013】

本発明の成分(b)の分子構造中に酸性置換基を有するシリコン化合物は、市販品を用いることができ、例えば、両末端フェノール変性シリコンである、「BY16-799」(官能基当量750、東レ・ダウコーニング(株)製)、「X-22-1821」(官能基当量1500)；両末端カルピノール変性シリコンである、「X-22-160AS」(官能基当量470)、「KF-6001」(官能基当量900)、「KF-6002」(官能基当量1600)、「KF-6003」(官能基当量2500)；片末端カルピノール変性シリコンである、「X-22-170BX」(官能基当量2800)、「X-22-170DX」(官能基当量4700)；側鎖カルピノール変性シリコンである、「X-22-4039」(官能基当量965)、「X-22-4015」(官能基当量1900)(以上、信越化学工業(株)製)；両末端ポリエーテルシリコンである、「SF8427」(官能基当量930、東レ・ダウコーニング(株)製)、「X-22-4952」(官能基当量1100、信越化学工業(株)製)；側鎖ポリエーテル変性シリコンである、「FZ-2162」(官能基当量750)、「SH3773M」(官能基当量800)(以上、東レ・ダウコーニング(株)製)；両末端メルカプト変性シリコンである「X-22-167B」(官能基当量1670)；側鎖メルカプト変性シリコンである、「KF-2001」(官能基当量1900)、「KF-2004」(官能基当量3000)(以上、信越化学工業(株)製)；両末端カルボキシ変性シリコンである、「BY16-750」(官能基当量750、東レ・ダウコーニング(株)製)、「X-22-162C」(官能基当量2300、信越化学工業(株)製)；側鎖カルボキシ変性シリコンである、「BY16-880」(官能基当量3500、東レ・ダウコーニング(株)製)、「X-22-3701E」(官能基当量4000)；両末端シラノール変性シリコンである、「X-21-5841」(官能基500)、「KF-9701」(官能基当量1500)；片末端ジオール変性シリコンである、「X-22-176DX」(官能基当量1600)、「X-22-176F」(官能基当量6300)(以上、信越化学工業(株)製)；シラノール変性シリコンである「Z-6018」(東レ・ダウコーニング(株)製)などが挙げられ、これらは単独で、または2種類以上を混合して

10

20

30

40

50

、さらには各種エポキシ樹脂と混合して使用することができる。これらの中で、反応性の点から両末端変性シリコンが好ましく、相溶性の点から官能基当量 2000 以下のものがより好ましく、耐薬品性と低熱膨張率の点からフェノール変性及びカルビノール変性が特に好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明の成分(c)熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和イミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコン樹脂、トリアジン樹脂、メラミン樹脂等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用できる。

これらの中で、成形性や電気絶縁性の点からエポキシ樹脂及びシアネート樹脂が好ましい。

**【 0 0 1 5 】**

シアネート樹脂としては、例えば、ノボラック型シアネート樹脂、ビスフェノール A 型シアネート樹脂、ビスフェノール E 型シアネート樹脂、テトラメチルビスフェノール F 型シアネート樹脂などのビスフェノール型シアネート樹脂およびこれらが一部トリアジン化したプレポリマーなどを挙げることができる。これらの中で耐熱性、難燃性の点からノボラック型シアネート樹脂が好ましい。これらは 1 種又は 2 種以上を混合して使用できる。

また、エポキシ樹脂としては、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、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、スチルベン型エポキシ樹脂、トリアジン骨格含有エポキシ樹脂、フルオレン骨格含有エポキシ樹脂、トリフェノールフェノールメタン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、キシリレン型エポキシ樹脂、ピフェニルアラールキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、多官能フェノール類及びアントラセン等の多環芳香族類のジグリシジルエーテル化合物およびこれらにリン化合物を導入したリン含有エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの中で、耐熱性、難燃性の点からピフェニルアラールキル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂が好ましい。これらは1種又は2種以上を混合して使用できる。

【 0 0 1 6 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記（a）～（c）成分に加えて、さらに、（d）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ン化合物を含有させることが好ましい。該（d）成分は、上記（a）成分と反応して、不飽和マレイミド基を有する樹脂を形成する。

本発明の(d)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ン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4、6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2、5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2、3、5、6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2、4-ジアミノメシチレン、m-キシレン-2、5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2、4-ジアミノトルエン、2、5-ジアミノトルエン、2、4-ビス(アミノ-t-ブチル)トルエン、2、4-ジアミノキシレン、2、4-ジアミノピリジン、2、6-ジアミノピリジン、2、5-ジアミノピリジン、2、4-ジアミノデュレン、4、5-ジアミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトビリミジン、3-ビス(3-アミノベンジル)ベンゼン、4-ビス(4-アミノベンジル)ベンゼン、1、4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、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)ベンゼン、1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3-ビス(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、4-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、3-ビス(3-(3-(3-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、4-ビス(4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、

キシ)フェノキシ)フェノキシ)ベンゼン、3 - ビス(、 - ジメチル - 3 - アミノベンジル)ベンゼン、1、4 - ビス(、 - ジメチル - 3 - アミノベンジル)ベンゼン、3 - ビス(、 - ジメチル - 4 - アミノベンジル)ベンゼン、ビス(4 - メチルアミノペンチル)ベンゼン、p - ビス(2 - メチル - 4 - アミノペンチル)ベンゼン、1、4 - ビス(3 - アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス[(4 - アミノフェニル) - 2 - プロピル]1、4 - ベンゼン、2、5 - ジアミノベンゼンスルホン酸、3、3' - ジアミノジフェニルメタン、4、4' - ジアミノジフェニルメタン、3、3' - ジメチル - 4、4' - ジアミノジフェニルメタン、3、3'、5、5' - テトラメチル - 4、4' - ジアミノジフェニルメタン、3、3' - ジエチル - 4、4' - ジアミノジフェニルメタン、3、3' - ジメチル、5、5' - ジエチル - 4、4' - ジアミノジフェニルメタン、4、4' - メチレン - ビス(2 - クロロアニリン)、3、3' - ジアミノジフェニルエタン、4、4' - ジアミノジフェニルエタン、2、2' - ジアミノジフェニルプロパン、3、3' - ジアミノジフェニルプロパン、4、4' - ジアミノジフェニルプロパン、2、2' - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2、2' - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、3 - (2', 4' - ジアミノフェノキシ)プロパンスルホン酸、ビス(4 - アミノフェニル)ジエチルシラン、3、3' - ジアミノベンゾフェノン、4、4' - ジアミノベンゾフェノン、3、3' - ジアミノジフェニルエーテル、4、4' - ジアミノジフェニルエーテル、3、3' - ジメチル - 4、4' - ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4 - アミノ - t - ブチルフェニル)エーテル、4、4' - ジアミノジフェニルエーテル - 2、2' - ジスルホン酸、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スルホン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ベンジジン、2、2' - ジメチル - 4、4' - ジアミノビフェニル、3、3' - ジメチル - 4、4' - ジアミノビフェニル、3、3' - ジメトキシ - 4、4' - ジアミノビフェニル、3、3' - ジメチル - 4、4' - ジアミノビフェニル - 6、6' - ジスルホン酸、2、2'、5、5' - テトラクロロ - 4、4' - ジアミノビフェニル、3、3' - ジクロロ - 4、4' - ジアミノビフェニル、3、3' - ジクロロ - 4、4' - ジアミノビフェニル、4、4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4、4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4、4' - ジアミノ - 3、3' - ビフェニルジオール、1、5 - ジアミノナフタレン、1、4 - ジアミノナフタレン、2、6 - ジアミノナフタレン、9、9' - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、9、9' - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン - 2、7 - ジスルホン酸、9、9' - ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)フルオレン、ジアミノアントラキノン、3、7 - ジアミノ - 2、8 - ジメチルジベンゾチオフエンスルホン等の芳香族アミン類；エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、2、5 - ジメチルヘキサメチレンジアミン、3 - メトキシヘキサメチレンジアミン、2、5 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、3 - メチルヘプタメチレンジアミン、4、4 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、1、4 - ジアミノシクロヘキサン、1、3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ジアミノポリシロキサン、2、5 - ジアミノ - 1、3、4 - オキサジアゾール、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン等の脂肪族アミン類；メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2、4 - ジアミノ - 6 - ピニル - s - トリアジン、2、4 - ジアミノ - 6 - アリル - s - トリアジン、2、4 - ジアミノ - 6 - アクリロイルオキシエチル - s - トリアジン、2、4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - s - トリアジン等のグアナミン化合物類が挙げられる。

#### 【0017】

これらの中で、良好な反応性や耐熱性を有する芳香族アミン類であるm - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1、4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4、4' - ジアミノジフェニルメタン、3、3' - ジメチル - 4、4' - ジアミノジフェニルメタン、3、3' - ジエチル - 4、4' - ジアミノジフェニルメタン、2、2' - ビス[4 -

10

20

30

40

50

(4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4、4' - ジアミノベンゾフェノン、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、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ベンジジン、4、4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ピフェニル、4、4' - ジアミノジフェニルスルフィド、4、4' - ジアミノ - 3、3' - ピフェニルジオール及びグアナミン化合物類であるベンゾグアナミンが好ましく、安価である点から p - フェニレンジアミン、4、4' - ジアミノジフェニルメタン、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' - ジメチル - 4、4' - ジアミノジフェニルメタン、3、3' - ジエチル - 4、4' - ジアミノジフェニルメタン、ベンゾグアナミンがより好ましく、溶剤への溶解性の点から4、4' - ジアミノジフェニルメタンが特に好ましい。これらは単独で、または2種類以上混合して用いることもできる。

10

#### 【0018】

上記(a)成分と(d)成分は前もって反応させておくこともできる。このように先に反応させておく場合に使用する有機溶剤として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；酢酸エチルエステルや - ブチロラクトン等のエステル系溶剤；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N原子含有溶剤；ジメチルスルホキシド等のS原子含有溶剤等が挙げられ、1種又は2種以上を混合して使用できる。

20

これらの中で、溶解性の点からシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルセロソルブ、 - ブチロラクトンが好ましく、低毒性であることや揮発性が高く残溶剤として残りにくい点から、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルアセトアミドが特に好ましい。

#### 【0019】

ここで成分(a)マレイミド化合物と(d)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ン化合物の使用量は、(d)の - NH<sub>2</sub>基の当量(T<sub>b</sub>)に対する(a)のマレイミド基の当量(T<sub>a</sub>)の当量比(T<sub>a</sub>/T<sub>b</sub>)が1.0 ~ 10.0の範囲であることが好ましく、該当量比(T<sub>a</sub>/T<sub>b</sub>)が2.0 ~ 10.0の範囲であることがさらに好ましい。該当量比(T<sub>a</sub>/T<sub>b</sub>)を1.0以上とすることによりゲル化及び耐熱性が低下することがなく、10.0以下とすることにより有機溶剤への溶解性、銅箔接着性、及び耐熱性が低下することがない。

30

#### 【0020】

また、有機溶剤の使用量は、(a)と(d)の総和100質量部当たり、10 ~ 1000質量部とすることが好ましく、100 ~ 500質量部とすることがより好ましく、200 ~ 500質量部とすることが特に好ましい。有機溶剤の配合量が10質量部より少ないと硬化剤の有機溶剤への溶解性が不足する可能性があり、また1000重量部を超えると合成に長時間を要する可能性がある。

(a)と(d)の反応温度は、50 ~ 200 であることが好ましく70 ~ 160 であることが特に好ましい。反応時間は0.1 ~ 10時間であることが好ましく、1 ~ 6時間であることが特に好ましい。

40

また、この反応には任意に反応触媒を使用することができ、特に限定されない。反応触媒の例としては、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン類、メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等のリン系触媒等があげられ、1種又は2種以上を混合して使用できる。

#### 【0021】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて硬化剤や硬化促進剤を使用することができる。硬化剤の例としては、例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、アミノトリアジンノボラック樹脂等の多官能フェノール化合物；ジシアンジアミド、ジア

50



ミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン化合物；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸共重合体等の酸無水物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用できる。

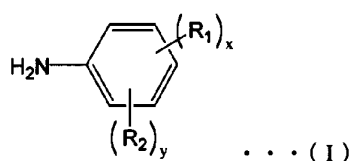
また、硬化促進剤の例としては、例えば、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト(ⅠⅠ)、トリスアセチルアセトナートコバルト(ⅠⅠⅠ)等の有機金属塩、イミダゾール類及びその誘導体、有機リン系化合物、第二級アミン類、第三級アミン類、及び第四級アンモニウム塩等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用できる。

#### 【0022】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、さらに成分(a)と共に硬化する化合物として(e)下記一般式(Ⅰ)に示す、酸性置換基を有するアミン化合物を含有してもよい。この場合、成分(a)と(e)は、配合前に有機溶剤中で反応させ、プレポリマーとして調製することが好ましい。なお、有機溶剤としては、前述のものを使用することができ、好適な溶剤についても前記と同様である。

#### 【0023】

#### 【化2】



#### 【0024】

上記式(Ⅰ)における $R_1$ は水酸基、カルボキシル基又はスルホン酸基であり、これらは酸性の置換基である。また、1分子中に $R_1$ が複数ある場合には各々独立に、上記置換基を有するものである。したがって、複数ある $R_1$ は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

一方、 $R_2$ は水素原子、炭素数1～5の脂肪族炭化水素基、又はハロゲン原子であり、 $R_2$ が複数ある場合には各々独立に、上記置換基を有するものである。したがって、複数ある $R_2$ は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。上記式(Ⅰ)における、 $x$ は1～5の整数、 $y$ は0～4の整数、 $x + y$ は5である。

#### 【0025】

本発明の(e)一般式(Ⅰ)に示す酸性置換基を有するアミン化合物としては、例えば、*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、*o*-アミノフェノール、*p*-アミノ安息香酸、*m*-アミノ安息香酸、*o*-アミノ安息香酸、*o*-アミノベンゼンスルホン酸、*m*-アミノベンゼンスルホン酸、*p*-アミノベンゼンスルホン酸、3、5-ジヒドロキシアニリン、3、5-ジカルボキシアニリン等が挙げられ、これらの中で、溶解性や合成の収率の点から*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、*o*-アミノフェノール、*p*-アミノ安息香酸、*m*-アミノ安息香酸、及び3、5-ジヒドロキシアニリンが好ましく、耐熱性の点から*m*-アミノフェノール及び*p*-アミノフェノールがより好ましく、低毒性である点から*m*-アミノフェノールが特に好ましい。

#### 【0026】

ここで成分(a)と成分(e)の使用量は、(e)の-NH<sub>2</sub>基の当量( $T_D$ )に対する(a)のマレイミド基の当量( $T_A$ )の当量比( $T_A / T_D$ )が1.0～10.0の範囲であることが好ましく、該当量比( $T_A / T_D$ )が2.0～10.0の範囲であることがさらに好ましい。該当量比( $T_A / T_D$ )を1.0以上とすることによりゲル化及び耐熱性が低下することがなく、10.0以下とすることにより有機溶剤への溶解性、メッキ密着強度、及び耐熱性が低下することがない。

#### 【0027】

また、前記有機溶剤の使用量は、成分(a)と成分(e)、さらに(d)成分を含む場

合は、成分(d)を含めた総和100質量部当たり、10~1000質量部とすることが好ましく、100~500質量部とすることがより好ましく、200~500質量部とすることが特に好ましい。有機溶剤の配合量が10質量部以上であると硬化剤の有機溶剤への溶解性が確保され、1000重量部以下であると合成に長時間を要することがない。

成分(a)と成分(e)の反応温度は、50~200であることが好ましく、70~160であることが特に好ましい。反応時間は0.1~10時間であることが好ましく、1~6時間であることが特に好ましい。

#### 【0028】

また、この反応には任意に反応触媒を使用することができ、特に限定されない。反応触媒の例としては、トリエチルアミン、ピリジン、トリブチルアミン等のアミン類、メチルイミダゾール、フェニルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等のリン系触媒等があげられ、1種又は2種以上を混合して使用できる。

#### 【0029】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、任意に(f)無機充填材の併用ができる。無機充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、マイカ、カオリン、水酸化アルミニウム、ペーマイト、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、EガラスやTガラス、Dガラス等のガラス粉や中空ガラスビーズ等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用できる。

これらの中で、誘電特性、耐熱性、低熱膨張性の点からシリカが特に好ましい。シリカとしては、例えば、湿式法で製造され含水率の高い沈降シリカと、乾式法で製造され結合水等をほとんど含まない乾式法シリカが挙げられ、乾式法シリカとしてはさらに、製造法の違いにより破碎シリカ、フュームドシリカ、熔融球状シリカが挙げられる。これらの中で、低熱膨張性及び樹脂に充填した際の高流動性から熔融球状シリカが好ましい。

#### 【0030】

(f)無機充填材として熔融球状シリカを用いる場合、その平均粒子径は0.1~10 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.3~8 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。該熔融球状シリカの平均粒子径を0.1 $\mu\text{m}$ 以上にすることで、樹脂に高充填した際の流動性を良好に保つことができ、さらに10 $\mu\text{m}$ 以下にすることで、粗大粒子の混入確率を減らし粗大粒子起因の不良の発生を抑えることができる。ここで、平均粒子径とは、粒子の全体積を100%として粒子径による累積度数分布曲線を求めた時、ちょうど体積50%に相当する点の粒子径のことであり、レーザ回折散乱法を用いた粒度分布測定装置等で測定することができる。

(f)無機充填材の含有量は、樹脂組成分の総和100質量部当たり20~300質量部であることが好ましく、50~200質量部であることがより好ましい。無機充填材の含有量を樹脂成分の総和100質量部当たり20~300質量部にすることで、樹脂組成物の成形性と低熱膨張性を良好に保つことができる。

#### 【0031】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物では、任意に公知の熱可塑性樹脂、エラストマー、難燃剤、有機充填材の併用ができる。

熱可塑性樹脂の例としては、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ーン樹脂等が挙げられる。

エラストマーの例としては、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等が挙げられる。

有機充填材の例としては、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、並びに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。

## 【0032】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、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等の添加も可能であり、特に限定されない。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等が挙げられる。

## 【0033】

本発明のプリプレグは、前記した本発明の熱硬化性樹脂組成物を基材に含浸又は塗工してなるものである。この際には、熱硬化性樹脂組成物の各成分が有機溶剤中に溶解もしくは分散されたワニスの状態として、基材に含浸又は塗工することが好ましい。

10

この際用いる有機溶剤としては、例えば、メタノール、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；酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；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等が挙げられ、1種又は2種以上を混合して使用できる。これらの中で、溶解性の点から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、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましく、低毒性である点からメチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、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

## 【0034】

本発明のプリプレグは、上述のワニスを含浸又は塗工した後、加熱等により半硬化（Bステージ化）することで製造することができる。用いられる基材としては、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。その材質の例としては、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、ローピンク、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。基材の厚さは、特に制限されず、例えば、約0.03～0.5mmのもの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の又は機械的に開繊処理を施したものが、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重量%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。

30

## 【0035】

本発明の積層板は、前述の本発明のプリプレグを用いて、積層成形して、形成することができる。本発明のプリプレグを例えば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、電気絶縁材料用途で用いるものであれば特に制限されない。また、成形条件は、例えば、電気絶縁材料用積層板及び多層板の手法が適用でき、より具体的には、多段プレス、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2～100kg/cm<sup>2</sup>、加熱時間0.1～5時間の範囲で成形することができる。

40

## 【0036】

本発明に係るプリント配線板は、前記積層板の表面に回路を形成して製造される。すなわち、本発明に係る積層板の導体層を通常のエッチング法によって配線加工し、前述のブ

50

リブレグを介して配線加工した積層板を複数積層し、加熱プレス加工することによって一括して多層化する。その後、ドリル加工又はレーザ加工によるスルーホール又はブラインドビアホールの形成と、メッキ又は導電性ペーストによる層間配線の形成を経て多層プリント配線板を製造することができる。

#### 【実施例】

#### 【0037】

次に、下記の実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらの実施例は本発明をいかなる意味においても制限するものではない。

なお、各実施例及び比較例で得られた銅張積層板を用いて、ガラス転移温度、熱膨張率、吸湿性、銅付きはんだ耐熱性、及びそり特性について以下の方法で測定・評価した。

10

#### 【0038】

##### (1) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) の測定

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(デュポン社製、TMA2940)を用いて圧縮法で熱機械分析をおこなった。評価基板を前記装置にZ方向に装着後、荷重5g、昇温速度10 / 分の測定条件にて連続して2回測定した。2回目の測定における熱膨張曲線の異なる接線の交点で示されるT<sub>g</sub>を求め、耐熱性を評価した。

#### 【0039】

##### (2) 熱膨張率の測定

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(デュポン社製、TMA2940)を用いて圧縮法で熱機械分析をおこなった。評価基板を前記装置にX方向に装着後、荷重5g、昇温速度10 / 分の測定条件にて連続して2回測定した。2回目の測定における30 から100 までの平均熱膨張率を算出し、これを熱膨張率の値とした。

20

#### 【0040】

##### (3) 吸湿性(吸水率)の評価

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、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 、2atmの条件で5時間までプレッシャー・クッカー処理を行った後、評価基板の吸水率を測定した。

30

#### 【0041】

##### (4) 銅付きはんだ耐熱性の評価

銅張積層板から25mm角の評価基板を作製し、温度288 のはんだ浴に、120分間評価基板をフロートし、外観を観察することにより銅付きはんだ耐熱性を評価した。

#### 【0042】

##### (5) そり量の評価

AKROMETRIX社製 サーモレイPS200シャドーモアレ分析を用いて、基板の反り量を評価した。基板のサンプルサイズは40mm×40mmとし、測定エリアは36mm×36mmとした。室温から260 まで加熱し、その後50 まで冷却した時のそり量を測定した。

40

#### 【0043】

##### 実施例1~12、比較例1~6

以下に示す(a)~(e)成分と、(f)無機充填材、硬化促進剤及び希釈溶剤にメチルエチルケトンを使用して、第1表に示した配合割合(質量部)で混合して樹脂分65質量%の均一なワニスを得た。

次に、上記ワニスを厚さ0.1mm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48質量%のプリブレグを得た。

このプリブレグを4枚重ね、12μmの電解銅箔を上下に配置し、圧力2.5MPa、温度240 で60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測定・評価結果を第2表に示す。

50

## 【 0 0 4 4 】

表中の含有成分の記号は、それぞれ、次の化合物を示している。

成分 ( a )

a 1 : B M I : ビス ( 4 - マレイミドフェニル ) メタン [ ケイ・アイ化成 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

a 2 : B M I - 4 0 0 0 : 2 , 2 - ビス ( 4 - ( 4 - マレイミドフェノキシ ) フェニル ) プロパン [ 大和化成工業 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

成分 ( b )

b 1 : X - 2 2 - 1 8 2 1 : 両末端フェノール変性シリコーン [ 信越化学工業 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

b 2 : K F - 6 0 0 3 : 両末端カルビノール変性シリコーン [ 信越化学工業 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

b 3 : X - 2 2 - 1 7 0 B X : 片末端カルビノール変性シリコーン [ 信越化学工業 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

b 4 : F Z - 2 1 6 2 : 側鎖ポリエーテル変性シリコーン [ 東レ・ダウコーニング ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

b 5 : X - 2 2 - 1 6 7 B : 両末端メルカプト変性シリコーン [ 信越化学工業 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

b 6 : B Y 1 6 - 7 5 0 : 両末端カルボキシ変性シリコーン [ 東レ・ダウコーニング ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

成分 ( c ) :

c 1 : P T - 3 0 : ノボラック型シアネート樹脂 [ ロンザジャパン ( 株 ) 製、商品名 ]

c 2 : B A 2 3 0 : ビスフェノール A ジシアネートプレポリマー [ ロンザジャパン ( 株 ) 製、商品名 ]

c 3 : N C - 7 0 0 0 L : - ナフトール型エポキシ樹脂 [ 日本化薬 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

c 4 : N C - 3 0 0 0 H : ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 [ 日本化薬 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

成分 ( d ) :

d 1 : K A Y A H A R D A - A : 3 , 3 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン [ 日本化薬 ( 株 ) 製 ; 商品名 ]

d 2 : B A P P : 2 , 2 ' - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン [ 和歌山精化製 ; 商品名 ]

成分 ( e ) :

e 1 : p - アミノフェノール [ 関東化学 ( 株 ) 製 ]

e 2 : p - アミノ安息香酸 [ 関東化学 ( 株 ) 製 ]

成分 ( f ) :

f 1 : S C 2 0 5 0 - K N K : 熔融シリカ [ アドマテック ( 株 ) 製、商品名 ]

f 2 : B M T - 3 L V : ペーマイト [ 河合石灰工業 ( 株 ) 製、商品名 ]

( 硬化促進剤 )

G - 8 0 0 9 L : イソシアネートマスクイミダゾール [ 第一工業製薬 ( 株 ) 製、商品名 ]

## 【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

【表 1】

第1表－1

含有成分		実施例					
		1	2	3	4	5	6
成分(a)	a1	50	50			40	40
	a2			50	50		
成分(b)	b1	20		20			
	b2		20		20		
	b3					20	
	b4						20
成分(c)	c1	30					
	c2			30			
	c3		30		30	30	30
	c4						
成分(d)	d1					10	
成分(e)	e1						10
成分(f)	f1			100	50	100	100
	f2				50		
硬化促進剤	G-8009L	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【 0 0 4 6 】

【表 2】

第1表-2

含有成分		実施例					
		7	8	9	10	11	12
成分(a)	a1	30	30			50	
	a2			30	20		10
成分(b)	b1	20			40		
	b2					20	
	b3						
	b4						60
	b5		20				
	b6			20			
成分(c)	c1	30					
	c2			30			
	c3				30		
	c4		30			10	20
成分(d)	d1		10	10	5		5
	d2	10				10	
成分(e)	e1	10		10	5		5
	e2		10			10	
成分(f)	f1	100	200	200	200	200	200
	f2	100					
硬化促進剤	G-8009L	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【0047】

【表 3】

第1表-3

含有成分		比較例					
		1	2	3	4	5	6
成分(a)	a1	50	50				
	a2			40	50	50	80
成分(c)	c1	50					
	c2			50			10
	c3		50		30		
	c4					30	
成分(d)	d1			10	10		5
	d2					10	
成分(e)	e1				10		5
	e2					10	
成分(f)	f1		100	100	50	200	300
	f2				50		
硬化促進剤	G-8009L	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

【 表 4 】

第2表－1

試験項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
(1)耐熱性(Tg)	210	210	210	210	210	210
(2)熱膨張率(ppm/°C)	7.5	7.0	6.5	7.5	7.0	6.5
(3)吸湿性(吸水率%)	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(4)銅付はんだ耐熱性	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし
(5)そり量(μm)	50	47	45	48	47	45

10

【 0 0 4 9 】

【 表 5 】

第2表－2

試験項目	実施例					
	7	8	9	10	11	12
(1)耐熱性(Tg)	210	210	210	200	220	190
(2)熱膨張率(ppm/°C)	7.0	6.5	6.5	6.0	6.5	5.5
(3)吸湿性(吸水率%)	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.1
(4)銅付はんだ耐熱性	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし
(5)そり量(μm)	45	42	42	40	42	38

20

【 0 0 5 0 】

【 表 6 】

第2表－3

試験項目	比較例					
	1	2	3	4	5	6
(1)耐熱性(Tg)	210	210	210	220	220	230
(2)熱膨張率(ppm/°C)	17	14	14	15	12	10
(3)吸湿性(吸水率%)	1.2	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7
(4)銅付はんだ耐熱性	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れなし
(5)そり量(μm)	150	100	95	90	80	75

30

【 0 0 5 1 】

表から明らかなように、本発明の実施例では、ガラス転移温度、熱膨張率、吸湿性、銅付はんだ耐熱性、そり特性に優れている。一方、比較例は、ガラス転移温度、熱膨張率、吸湿性、銅付はんだ耐熱性、そり特性において実施例よりも特性が劣っている。

40

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 2 】

本発明のプリプレグを積層成形することにより製造した積層板、及び該積層板を用いて製造されてなる多層プリント配線板は、ガラス転移温度、熱膨張率、はんだ耐熱性、そり特性に優れ、電子機器用プリント配線板として有用である。



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 8 K	3/00	(2006.01)	C 0 8 K	3/00	
C 0 8 J	5/24	(2006.01)	C 0 8 J	5/24	C E R
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	C 0 8 J	5/24	C E Z
			H 0 5 K	1/03	6 1 0 S

(72)発明者 橋本 慎太郎  
茨城県筑西市小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 井上 康雄  
茨城県筑西市小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 高根沢 伸  
茨城県筑西市小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 村井 曜  
茨城県筑西市小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社内

審査官 杉江 渉

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 0 6 0 5 5 ( J P , A )  
特開昭 5 5 - 1 4 5 7 2 4 ( J P , A )  
特開昭 5 5 - 1 4 5 7 2 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 1 3 8 1 0 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 0 9 5 0 1 4 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 4 8 4 7 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 8 - 1 1 0 9 5 9 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4