

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5241992号
(P5241992)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int.Cl.		F I			
C08J	5/24	(2006.01)	C08J	5/24	CFG
B32B	15/08	(2006.01)	B32B	15/08	J
C08G	73/14	(2006.01)	C08G	73/14	
H05K	1/03	(2006.01)	H05K	1/03	G10N
C08L	79/08	(2006.01)	C08L	79/08	C

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-220674 (P2004-220674)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成16年7月28日(2004.7.28)		日立化成株式会社
(65) 公開番号	特開2005-281661 (P2005-281661A)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(43) 公開日	平成17年10月13日(2005.10.13)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成19年6月13日(2007.6.13)		弁理士 長谷川 芳樹
審判番号	不服2011-19362 (P2011-19362/J1)	(74) 代理人	100128381
審判請求日	平成23年9月7日(2011.9.7)		弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	特願2004-62186 (P2004-62186)	(74) 代理人	100169454
(32) 優先日	平成16年3月5日(2004.3.5)		弁理士 平野 裕之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100139000
			弁理士 城戸 博兒
		(74) 代理人	100152191
			弁理士 池田 正人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリプレグ、並びにこれを用いて得られる金属箔張積層板及び印刷回路板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリプレグであって、
前記樹脂組成物がポリアミドイミド樹脂、熱硬化性樹脂及びリン含有量が9.3~23.5質量%であるリン系難燃剤を含み、
前記樹脂組成物における樹脂固形分の全量に対し、前記リン系難燃剤中のリンの含有割合は0.1~5質量%であり、
前記ポリアミドイミド樹脂100質量部に対し、前記熱硬化性樹脂の含有割合は10~60質量部である、プリプレグ。

【請求項2】

前記繊維基材の厚みが5~50μmである、請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】

前記繊維基材はガラスクロスである、請求項1又は2記載のプリプレグ。

【請求項4】

前記ポリアミドイミド樹脂は、ポリシロキサン鎖からなる2価の基を有するものである、請求項1~3のいずれか一項に記載のプリプレグ。

【請求項5】

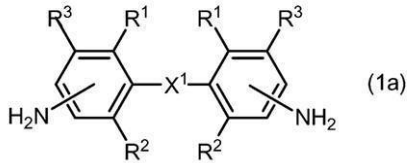
前記熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂である、請求項1~4のいずれか一項に記載のプリプレグ。

【請求項6】

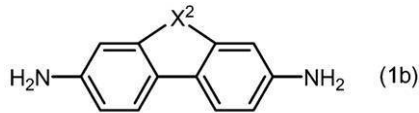
前記ポリアミドイミド樹脂は、シロキサジアン及び下記一般式(1a)又は(1b)で表される芳香族ジアミンを含有するジアミン混合物に、無水トリメリット酸を反応させてイミド基含有ジカルボン酸を得る第一反応工程と、

前記イミド基含有ジカルボン酸にジイソシアネートを反応させる第二反応工程と、を備える製造方法により得られるものである、請求項1～5のいずれか一項に記載のプリプレグ。

【化1】



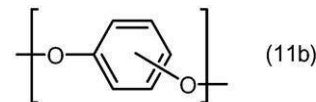
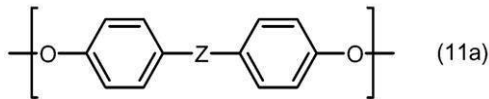
10



[式(1a)及び(1b)中、X¹は炭素数1～3の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3の2価のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、オキシ基、カルボニル基、単結合又は下記一般式(11a)若しくは(11b)で表される2価の基を示し、X²は炭素数1～3の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3の2価のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、オキシ基又はカルボニル基を示し、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、メトキシ基、メチル基又はハロゲン化メチル基を示す。

20

【化2】



30

[式(11a)中、Zは炭素数1～3の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数1～3の2価のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、オキシ基、カルボニル基又は単結合を示す。]

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載のプリプレグを所定枚数積層した積層体を加熱及び加圧して得られる基板と、

40

当該基板の少なくとも一面上に設けられた金属箔と、を備える金属箔張積層板。

【請求項8】

請求項7に記載の金属箔張積層板に回路加工して得られる印刷回路板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリプレグ並びにこれを用いて得られる金属箔張積層板及び印刷回路板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

50

印刷回路板は、通常、絶縁性の基板と、この基板上に設けられた印刷回路とで構成される。基板としては、例えば、繊維基材に電気絶縁性の樹脂をマトリックスとして含浸したプリプレグを所定枚数重ね、これを加熱加圧して一体化して得られる積層板（プリント配線板用積層板）が用いられる。印刷回路（プリント回路）をサブトラクティブ法により形成して印刷回路板を得る場合には、上記の積層板からなる基板の片面又は両面に金属箔が積層された金属箔張積層板が用いられる。この金属箔張積層板は、例えば、プリプレグの表面（片面又は両面）に銅箔等の金属箔を重ね、これを加熱加圧することにより製造される。電気絶縁性の樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド・トリアジン樹脂などの熱硬化性樹脂が汎用され、フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂などの熱可塑性樹脂が用いられることもある。

10

【0003】

パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器の普及に伴って、これらに搭載される印刷回路板は小型化、高密度化が進んでいる。そして、その実装形態はピン挿入型から表面実装型へ、さらには上述のような積層板からなるプラスチック基板等の基板を使用した、BGA（ボールグリッドアレイ）に代表されるエリアアレイ型へと進んでいる。BGAのように、ベアチップを基板に直接実装する場合、ベアチップと基板との接続は、熱超音波圧着によるワイヤボンディングで行うのが一般的である。このため、ベアチップを実装する基板は150以上の高温にさらされることになり、基板に用いる電気絶縁性の樹脂にはある程度の耐熱性が要求される。

【0004】

20

ところで、環境問題の観点から、はんだの鉛フリー化が進んでいる。しかし、鉛フリーのはんだを用いて実装する場合、その溶融温度が高温であるために、基板にはより高い耐熱性が要求される。また、基板の材料をハロゲンフリーとする要求も高まっており、臭素系難燃剤の使用が難しくなっている。

【0005】

さらに、印刷回路板には、一度実装したチップを外す、いわゆるリペア性も要求される場合があるが、チップを外すためにはチップ実装時と同程度の熱が加えられ、再度チップが実装されるときにも熱が加わることになる。したがって、リペア性の要求される印刷回路板では、繰り返し受ける高温の熱衝撃に対する耐久性（耐熱衝撃性）も要求される。耐熱衝撃性が不足すると、リペアを受けたときに繊維基材と樹脂との間で剥離等を起こやすくなる傾向にある。

30

【0006】

そこで、例えば、耐熱衝撃性等に優れるポリアミドイミド樹脂を必須成分とする樹脂組成物を繊維基材に含浸したプリプレグ及びこれを用いて得られる基板が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】特開2003-55486号公報**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

上述のような積層板からなる従来の基板は、いわゆるリジッド基板と言われ、寸法安定性等の点では優れるものの、可とう性の点ではまだ改良の余地があった。さらには、十分な可とう性を有する基板を作製しようとする、難燃性が低下する傾向にあるため、十分に優れた可とう性及び難燃性を同時に満足する基板を得ることは困難であった。

40

【0008】

そこで、本発明は、可とう性及び難燃性の両方を同時に十分に高いレベルで達成する金属箔張積層板及び印刷回路板、並びにこれらを得ることが可能なプリプレグ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】**【0009】**

上記課題を解決する本発明のプリプレグは、樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリ

50

プレグであって、該プリプレグを硬化して得られる基材が所定の難燃性を備えることを特徴とする。

【0010】

ここで「所定の難燃性」とは、プリプレグを硬化して得られる基材についてUL94のVTM試験を行った結果、燃焼距離が100mm以下となるような特性をいう。

【0011】

VTM試験は、マンドレルに硬化材を巻きつけて試験片を作製する。本発明のプリプレグは、これを硬化して得られる基材（以下、「硬化材」という。）がUL94のVTM試験によりその難燃性を評価可能なものであることから、十分に優れた可とう性を有するものである。さらに本発明のプリプレグは、その硬化材のVTM試験による燃焼距離が100mm以下であることから、十分に優れた難燃性をも有する。

10

【0012】

このような所定の難燃性を備える硬化材を得るための本発明のプリプレグは、樹脂組成物がポリアミドイミド樹脂、熱硬化性樹脂及びリン含有化合物を含み、その樹脂組成物における樹脂固形分の全量に対して、リン含有化合物中のリンの含有割合が0.1～5質量%（「重量%」と同義。以下同様。）であり、ポリアミドイミド樹脂100質量部（「重量部」と同義。以下同様。）に対し、熱硬化性樹脂の含有割合が1～140質量部であることを特徴とする。

【0013】

かかる本発明のプリプレグは樹脂を繊維基材に含浸したものであるもので、硬化処理を施した際の収縮を十分に抑制することができ、寸法安定性に非常に優れた基板を形成可能である。さらには、繊維基材と上述の樹脂組成物とを併用することにより、耐熱性に非常に優れた基板を形成することができる。また、本発明のプリプレグから十分な可とう性を備える硬化材が得られるので、このプリプレグを用いて形成される印刷回路板は、任意に折り曲げ可能となり、電子機器の筐体内に高密度に収納することができる。

20

【0014】

本発明のプリプレグにおいて、繊維基材の厚みが5～50 μ mであると好ましい。このような特定の薄い厚みの繊維基材を用いることで、得られる硬化材のVTM試験が可能となる傾向にあり、より大きな柔軟性を有し、任意に折り曲げることが一層容易となり、筐体の内部により高密度に搭載可能な印刷回路板が得られる。

30

【0015】

本発明のプリプレグにおいて、プリプレグの取扱い性及び得られる印刷回路板の絶縁性に優れる点で、繊維基材はガラスクロスであると好ましい。

【0016】

本発明のプリプレグにおいて、得られる印刷回路板の柔軟性が大きくなる等の観点から、ポリアミドイミド樹脂はポリシロキサン鎖からなる2価の基を有するものであると好ましい。

【0017】

本発明のプリプレグにおいて、耐熱性及び寸法安定性等の観点から、熱硬化性樹脂はエポキシ樹脂であると好ましい。

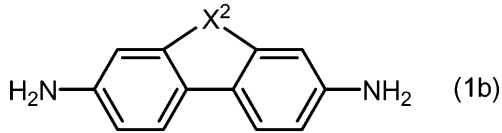
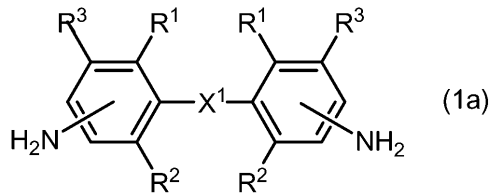
40

【0018】

本発明のプリプレグにおいて、ポリアミドイミド樹脂は、シロキサンジアミン及び下記一般式(1a)又は(1b)で表される芳香族ジアミンを含有するジアミン混合物に、無水トリメリット酸を反応させてイミド基含有ジカルボン酸を得る第一反応工程と、上記イミド基含有ジカルボン酸にジイソシアネートを反応させる第二反応工程とを備える製造方法により得られるものであると好ましい。

【0019】

【化1】



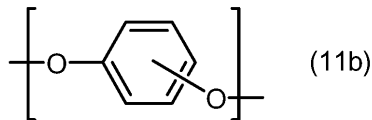
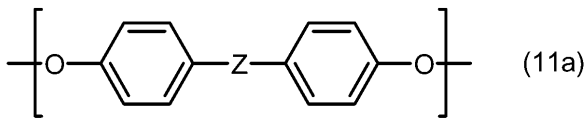
10

式(1a)及び(1b)中、 X^1 は炭素数1~3の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数1~3の2価のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、オキシ基、カルボニル基、単結合又は下記一般式(11a)若しくは(11b)で表される2価の基を示し、 X^2 は炭素数1~3の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数1~3の2価のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、オキシ基又はカルボニル基を示し、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子、水酸基、メトキシ基、メチル基又はハロゲン化メチル基を示す。

【0020】

【化2】

20



【0021】

式(11a)中、 Z は炭素数1~3の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数1~3の2価のハロゲン化脂肪族炭化水素基、スルホニル基、オキシ基、カルボニル基又は単結合を示す。

30

【0022】

本発明の金属箔張積層板は、上述の本発明のプリプレグを所定枚数積層した積層体を加熱及び加圧して得られる基板と、当該基板の少なくとも一方面上に設けられた金属箔とを備えることを特徴とする。この本発明の金属箔張積層板は、印刷回路板を得るために好適に用いることができる。また、本発明の印刷回路板は、上記本発明の金属箔張積層板に回路を形成して得られることを特徴とする。

【0023】

これら金属箔張積層板及び印刷回路板は、上記本発明のプリプレグを用いて製造されることにより、可とう性及び難燃性の両方を同時に十分に高いレベルで達成可能となる。

40

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、可とう性及び難燃性の両方を同時に十分に高いレベルで達成する金属箔張積層板及び印刷回路板、並びにこれらを得ることが可能なプリプレグを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。ま

50

た、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0026】

本実施形態のプリプレグは樹脂組成物を繊維基材に含浸してなるプリプレグであって、該プリプレグを硬化して得られる基材が所定の難燃性を備えるものである。

【0027】

本実施形態に係る所定の難燃性は、プリプレグを硬化して得られる基材についてUL94のVTM試験を行った結果、燃焼距離が100mm以下となるような特性である。上述のVTM試験は例えば以下のようにして行われる。

【0028】

まず、プリプレグを用いて作製した両面銅付き積層板の銅をエッチングにより除去して積層板を得る。次いで、その積層板を、長さ200mm、幅50mmに切り取る。次に、切り取り後の積層板を直径12.7mmのマンドレルに円筒状に巻き付けて、一端から長さ125mmの位置をテープで固定した後、マンドレルを引き抜く。その後、得られた立体螺旋状の積層板をその螺旋軸が垂直になるようにし、その上端をスプリングで閉じて固定し、下端をメタンガスのバーナーからの炎長20mmの青い炎に3秒間接炎して、残炎時間及び燃焼距離を測定する。その結果、燃焼距離が100mm以下の難燃性を示す場合、可とう性の面でも十分であり、熱衝撃試験などの耐熱性も十分であると認められる。

【0029】

本実施形態においては、上記燃焼距離が100mm以下を示すようなプリプレグであれば、その材料は特に限定されることなく用いられる。

【0030】

図1は、本発明によるプリプレグの一実施形態を示す部分斜視図である。図1に示すプリプレグ100は、繊維基材と、これに含浸した樹脂組成物とで構成されるシート状のプリプレグである。

【0031】

プリプレグ100中の繊維基材は、任意に折り曲げ可能な、可とう性を有する繊維基材であり、その厚みは5~50 μ mであることが好ましい。これにより、得られる印刷回路板の柔軟性が大きくなり、任意に折り曲げることが容易となる。また、印刷回路板の柔軟性をさらに大きくするため、この厚みは10~30 μ mであることがより好ましい。繊維基材を用いることで、製造プロセスにおける加熱、吸湿等に伴う寸法変化を小さくすることが可能となる。

【0032】

電子機器の小型化、高性能化に伴い、筐体内の限られた空間に、部品実装を施された状態で収納することが必要となってきたが、任意に折り曲げることが可能な印刷回路板は、筐体内に高密度に搭載が可能である。任意に折り曲げることが可能な印刷回路板としては、これまでも、複数の印刷回路板を多段に配し相互をワイヤーハーネスやフレキシブル配線板によって接続したものや、ポリイミドをベースとするフレキシブル基板と従来のリジッド基板とを多層化したリジッド-フレックス基板が知られている。しかしながら、繊維基材を用いながら任意に折り曲げることが可能な印刷回路板は、製造プロセスにおける加熱、吸湿等に伴う寸法変化が小さい点や、耐PCT性の点等で、従来の折り曲げ可能な印刷回路板と比較しても優れる。

【0033】

繊維基材の形態としては、金属箔張積層板や多層印刷回路板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されないが、通常、織布や不織布等の繊維基材が用いられる。繊維基材を構成する繊維としては、ガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、シリカアルミナガラス、シリカガラス、チラノ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機繊維や、アラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルサルホン、カーボン、セルロース等の有機繊維、あるいはこれらの混抄系が挙げられる。これらのなかでも、ガラス繊維が好ましい。特に、繊維基材としてはガラスクロス(ガラス繊維の

10

20

30

40

50

織布)が好ましく用いられる。

【0034】

プリプレグ100は通常、溶媒と、これに溶解している樹脂組成物とを含有し繊維基材に含浸しているワニスから溶媒を除去して得られる。本実施形態において、プリプレグ100中の樹脂組成物は、所定の難燃性を備える硬化材を形成可能なプリプレグを構成するものであれば特に限定はされないが、ポリアミドイミド樹脂、熱硬化性樹脂及びリン含有化合物を含むものであると好ましい。また、通常、プリプレグ中の樹脂組成物は、少量の溶媒を残存揮発分として含有する。

【0035】

上述のリン含有化合物としては、リン系難燃剤が好ましい。このリン系難燃剤としては、OP930(クラリアント社製、商品名、リン含有量:23.5質量%)、HCA-HQ(三光株式会社製、商品名、リン含有量:9.6質量%)、ポリリン酸メラミンであるPMP-100(リン含有量:13.8質量%)、PMP-200(リン含有量:9.3質量%)PMP-300(リン含有量:9.8質量%)(以上、日産化学株式会社製、商品名)等が挙げられる。

10

【0036】

リン含有化合物としてリン系難燃剤を用いる場合、そのリン系難燃剤の樹脂組成物中の添加量が多ければ、より難燃性が向上するが、同時に基材の可とう性が低くなったり、印刷回路板としたときの耐熱性が低下する。樹脂組成物を含浸する繊維基材の材質や厚さによって、リン系難燃剤の好適な添加量は変わってくる。

20

【0037】

繊維基材の厚みは5~50 μ mが好ましい。繊維基材として厚みが5~50 μ mのガラスクロスを使用した場合、本発明のプリプレグにより製造された積層板のUL-94のVTM試験で燃焼距離が、100mm以下の難燃性を示すものであると、可とう性の面でも十分であり、熱衝撃試験などによる耐熱性も十分である。

【0038】

樹脂組成物が、ポリアミドイミド及び熱硬化性樹脂を含有する場合には、ポリアミドイミド中のアミド基やイミド基が窒素源となり難燃性に有利である。この場合、樹脂組成物に配合するリン系難燃剤などリン含有化合物の量は、樹脂組成物における樹脂固形分の全量に対して、リン含有化合物中のリンの含有割合が0.1~5質量%であると好ましく、2~4質量%であるとより好ましい。リン含有化合物の量は、このリンの含有割合が上記数値範囲内となるように決定されればよい。

30

【0039】

本実施形態において、ポリアミドイミド樹脂は、主鎖中にイミド基及びアミド基を有する高分子からなる樹脂であれば、特に限定されない。ポリアミドイミド樹脂を用いることによって、得られる金属箔張積層板及び印刷回路板の耐熱衝撃性、耐リフロー性、耐クラック性が優れるものとなり、微細配線の形成に対しても有利となる。

【0040】

ポリアミドイミド樹脂は、ポリシロキサン鎖からなる2価の基を有するポリアミドイミド樹脂であることが好ましい。言い換えると、ポリアミドイミド樹脂はシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であることが好ましい。

40

【0041】

また、本実施形態に係るポリアミドイミド樹脂は、シロキサンジアミン及び上記一般式(1a)又は(1b)で表される芳香族ジアミン(芳香族環を2個以上有するジアミン)を含有する混合物に、無水トリメリット酸を反応させてイミド基含有ジカルボン酸(ジイミドジカルボン酸)を得る第一反応工程と、得られたイミド基含有ジカルボン酸にジイソシアネートを反応させる第二反応工程と、を備える製造方法により得られるポリアミドイミド樹脂であることがより好ましい。このような製造方法によって得られるポリアミドイミド樹脂は、ポリシロキサン鎖からなる2価の基を有する、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂である。

50

【0042】

本実施形態に係るポリアミドイミド樹脂は、その全量に対して、一分子中にアミド基を10個以上含むポリアミドイミド樹脂を70モル%以上含むと、基材としたときの機械的強度、耐熱性及び可撓性のバランスの観点から好ましい。この一分子中にアミド基を10個以上含むポリアミドイミド樹脂の含有割合(範囲)は、全量のポリアミドイミド樹脂のGPCから得られるクロマトグラムと、別に求めた単位重量中のアミド基の数(モル数換算)とから得ることができる。

【0043】

例えば、ポリアミドイミド樹脂 g 中に含まれるアミド基のモル数をAとすると、一分子中にアミド基を10個含むポリアミドイミドの分子量Cは $(10 \times \text{ } / A)$ と表すことができる。全量のポリアミドイミド樹脂のGPCにより得られるクロマトグラムにおいて、全体の領域(面積)に対する数平均分子量がC以上となる領域(面積)を求めることにより、一分子中にアミド基を10個含むポリアミドイミド樹脂の含有割合を求めることができる。その結果、数平均分子量がC以上となる領域(面積)が70%以上となると好ましい。

10

【0044】

アミド基の定量方法としては、NMR、IR、ヒドロキサム酸-鉄呈色反応法、N-ブロモアミド法などを利用することができる。

【0045】

上記第一反応工程においては、芳香族ジアミンの量aとシロキサンジアミンの量bとの比率(モル比、 a/b)が、 $99.9/0.1 \sim 0/100$ であることが好ましく、 $95/5 \sim 30/70$ であることがより好ましく、 $90/10 \sim 40/60$ であることがより一層好ましい。シロキサンジアミンの混合比率が多くなると硬化物のガラス転移温度(Tg)が低下する傾向にあり、少ないと、樹脂組成物のワニスの調製に用いた有機溶剤(ワニス溶剤)が、プリプレグ中に残存しやすくなる傾向にある。

20

【0046】

芳香族ジアミンとしては、例えば、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)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、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、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、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、2,2'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジアミン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル-4,4'-ジアミン、2,6,2',6'-テトラメチル-4,4'-ジアミン、5,5'-ジメチル-2,2'-スルフォニル-ビフェニル-4,4'-ジアミン、3,3'-ジヒドロキシビフェニル-4,4'-ジアミン、(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、(4,4'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(3,3'-ジアミノ)ベンゾフェノン、(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、(3,3'-ジアミノ)ジフェニルエーテル等が例示できる。芳香族ジアミンとしては、これらを単独で又は複数組み合わせ用いることができる。

30

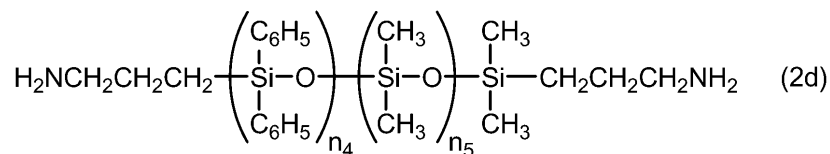
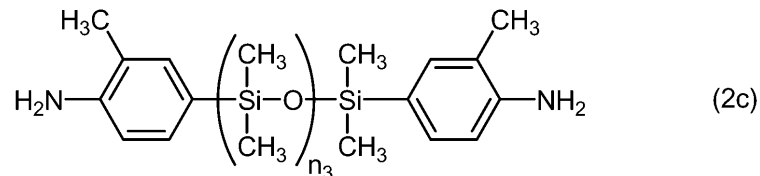
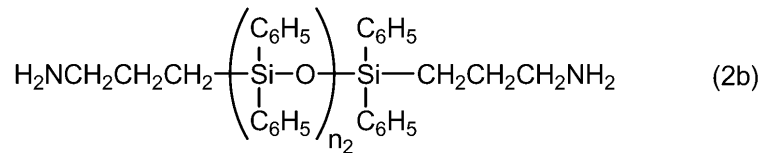
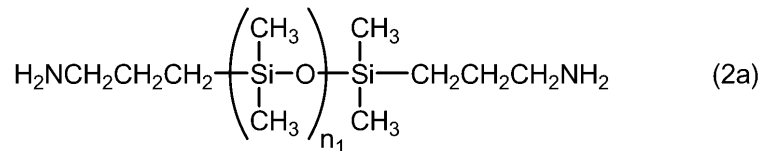
40

【0047】

上記シロキサンジアミンとしては、ポリシロキサン鎖を有するジアミン化合物であれば特に制限されず、例えば、下記一般式(2a)、(2b)、(2c)又は(2d)(「(2a)~(2d)」と表記する。以下同様。)で表されるものが挙げられる。

【0048】

【化3】



10

20

【0049】

上記式(2a)～(2d)において、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ独立に正の整数を示す。 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、それぞれ1～50であることが好ましい。

【0050】

一般式(2a)で表されるシロキサンジアミンとしては、「X-22-161AS」(アミン当量450)、「X-22-161A」(アミン当量840)、「X-22-161B」(アミン当量1500)(以上信越化学工業株式会社製、商品名)、「BY16-853」(アミン当量650)、「BY16-853B」(アミン当量2200)(以上東レダウコーニングシリコーン株式会社製、商品名)等が市販品として入手可能である。

30

【0051】

上記一般式(2d)で表されるシロキサンジアミンとしては、「X-22-9409」(アミン当量700)、「X-22-1660B-3」(アミン当量2200)(以上信越化学工業株式会社製、商品名)等が市販品として入手可能である。

【0052】

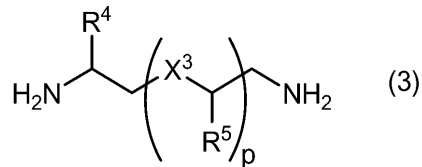
第一反応工程に用いるジアミン混合物には、以上のジアミンに加えて、脂肪族ジアミンを含有させることもできる。脂肪族ジアミンを用いることによって、ガラス転移温度を高く維持しながら基板中の樹脂の弾性率を低下させることが可能であり、印刷回路板を折り曲げることがより一層容易になる。また、アミン混合物全体に占める脂肪族ジアミンの割合を増減することにより、樹脂の弾性率を調整することも可能である。

40

【0053】

かかる脂肪族ジアミンとしては、例えば、下記一般式(3)で表される化合物が挙げられる。式(3)中、 X^3 はメチレン基、スルホニル基、オキシ基(エーテル基)、カルボニル基又は単結合を示し、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 p は1～50の整数を示す。

【化4】



【0054】

R⁴及びR⁵としては、水素原子、炭素数が1～3のアルキル基又は置換基を有していてもよいフェニル基が好ましい。フェニル基の置換基としては、炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン原子等が例示できる。樹脂の低弾性率及び高いT_gを両立させるため、上記一般式(3)におけるX³は、オキシ基であることが好ましい。X³がオキシ基である脂肪族ジアミンの市販品としては、「ジェファーマミンD-400」(商品名、サンテクノケミカル社製、アミン当量400)、「ジェファーマミンD-2000」(商品名、サンテクノケミカル社製、アミン当量1000)等が例示できる。

10

【0055】

上記第二反応工程に用いるジイソシアネートとしては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物を用いることができる。

【化5】



20

【0056】

一般式(4)で表されるジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート又は脂肪族ジイソシアネートを用いることができるが、芳香族ジイソシアネートを用いることが好ましく、両者を併用することがより好ましい。

【0057】

上述のジイソシアネートが芳香族ジイソシアネートである場合、一般式(4)におけるDは、少なくとも1つの芳香環を有する2価の有機基である。この場合、Dは-C₆H₄-C₆H₄-で表される2価の基、トリレン基及びナフチレン基からなる群より選ばれることが好ましい。より具体的には、芳香族ジイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等が例示でき、MDIを用いることが特に好ましい。芳香族ジイソシアネートとしてMDIを用いることにより、ポリアミドイミド樹脂を含有する樹脂の可とう性が向上し、印刷回路板の柔軟性をより大きくすることができる。

30

【0058】

上述のジイソシアネートが脂肪族ジイソシアネートである場合、一般式(4)におけるDは、2価の脂肪族炭化水素基である。この場合、Dは、ヘキサメチレン基、2,2,4-トリメチルヘキサメチレン基及びイソホロン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基であることが好ましい。すなわち、脂肪族ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が好ましい。

40

【0059】

上述のジイソシアネートとして芳香族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートを併用する場合は、脂肪族ジイソシアネートを、芳香族ジイソシアネートに対して5～10モル%添加することが好ましい。かかる併用により、得られるポリアミドイミド樹脂の耐熱性を更に向上させることができる。

【0060】

本実施形態で用いる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポ

50

リエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジン - ビスマレイミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリアミドイミド樹脂中のアミド基、特に本実施形態の好ましいポリアミドイミド樹脂であるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂中のアミド基と反応し得る官能基を有する熱硬化性樹脂が好ましく、グリシジル基を有するエポキシ樹脂が好ましい。

【0061】

熱硬化性樹脂の含有割合は、ポリアミドイミド樹脂100質量部に対して1～140質量部であることが好ましく、3～100質量部であることがより好ましく、10～60質量部であることがさらに好ましい。この含有量が1質量部未満の場合は耐溶剤性が低下する傾向にあり、140質量部を超えた場合は未反応の熱硬化性樹脂により基板中の樹脂のTgが低下したり、可とう性が低下したりする傾向にある。

10

【0062】

エポキシ樹脂としては、ポリグリシジルエーテル、ポリグリシジルエステル、ポリグリシジルアミン(N-グリシジル誘導体)、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。ポリグリシジルエーテルは、例えば、ビスフェノールA、ノボラック型フェノール樹脂及びオルトクレゾールノボラック型フェノール樹脂等の多価フェノール、又は1,4-ブタンジオール等の多価アルコールと、エピクロルヒドリンとを反応させて得られ、ポリグリシジルエステルは、例えば、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エピクロルヒドリンとを反応させて得られ、N-グリシジル誘導体は、例えば、アミン、アミド又は複素環式窒素塩基を有する化合物と、エピクロルヒドリンとを反応させて得られる。

20

【0063】

熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いることにより、180以下の温度で硬化が可能で、ポリアミドイミド樹脂、特にシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基と反応して熱的、機械的及び電気的特性が特に良好な印刷回路板が得られる。エポキシ樹脂は、グリシジル基を通常2個以上有するが、3個以上有することがより好ましい。エポキシ樹脂の好適な含有量は、その有するグリシジル基の数によって異なる。エポキシ樹脂が有するグリシジル基の数が多いほど、その含有量を少なくすることができる。

【0064】

熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いる場合、ワニス中に、エポキシ樹脂の硬化剤及び/又は硬化促進剤を更に含有させることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化剤及び硬化促進剤は、それぞれ、エポキシ樹脂と反応するもの、または、エポキシ樹脂の硬化を促進させるものであれば特に限定されない。あるいは、硬化剤及び硬化促進剤の両方の働きを有するものを用いてもよい。

30

【0065】

硬化剤としては、例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アミン類としては、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等が使用でき、多官能フェノール類としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA及びこれらのハロゲン化合物、さらにホルムアルデヒドとの縮合物であるノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などが使用でき、酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が使用できる。硬化促進剤としては、例えば、アルキル基置換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類が使用できる。

40

【0066】

硬化剤がアミン類である場合、その配合量は、その活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量とがほぼ等しくなるような量であることが好ましい。また、硬化促進剤がイミダゾールの場合、その配合量は、単純に活性水素との当量比とするよりも、エポキシ樹脂100質量部に対して0.001～10質量部とするほうが、経験的に好ましい。硬化剤が多官能フェノール類や酸無水物類の場合、その配合量は、エポキシ樹脂1当量に対して、フェノール性水酸基やカルボキシル基0.6～1.2当量の比率となる量であることが好ましい。これらの硬化剤または硬化促進剤の量が少ないと、未反応のエポキシ樹脂が

50

基板中に残存してT_g（ガラス転移温度）の低下を招く傾向にあり、多すぎると未反応の硬化剤及び硬化促進剤が残存して絶縁性が低下する傾向にある。また、エポキシ樹脂のエポキシ基はポリアミドイミド樹脂のアミド基とも反応することができるので、このことを考慮して硬化剤の量を設定することが好ましい。

【0067】

プリプレグ100は、例えば、以上説明したような樹脂組成物を有機溶媒等の溶媒中に溶解又は分散して得られるワニスを含浸する含浸工程と、溶媒を除去（乾燥）する乾燥工程とを備える製造方法により、作製できる。ワニスに用いる有機溶媒としては、樹脂組成物が溶解可能なものが好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

10

【0068】

ワニス中の樹脂組成物における熱硬化性樹脂の含有割合は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂等のポリアミドイミド樹脂100質量部に対して1~140質量部であると好ましい。これにより、ワニス中の有機溶媒の揮発速度が速くなる傾向にある。有機溶媒の揮発速度が高いと、乾燥工程において、熱硬化性樹脂の硬化反応があまり促進されない150以下の低温で有機溶媒を除去して、その残存率を例えば5質量%以下のような低いレベルにすることが可能となる。有機溶媒の残存率を低くすることにより、繊維基材及び金属箔（銅箔等）と、樹脂組成物の硬化物との密着性の良好な金属張積層板を得ることができる。これは、特に耐熱性の高いポリアミドイミド樹脂をシロキサン変性している場合に顕著となる。また、有機溶媒の残存率が少ないと、銅箔等の金属箔との積層工程において、有機溶媒の揮発によるフクレの発生が抑制され、また、得られる金属張積層板のはんだ耐熱性もさらに優れるものとすることができる。

20

【0069】

含浸工程においては、ワニスに繊維基材を浸漬させる等、従来公知の方法によって繊維基材にワニスを含浸する。ワニスの含浸量は、ワニス中の樹脂組成物（ワニス樹脂固形分）及び繊維基材の総量に対して、樹脂組成物が30~80質量%になるような量とすることが好ましい。

【0070】

乾燥工程においては、ワニスに使用した有機溶媒のうち80質量%以上が揮発するように乾燥することが好ましい。具体的には、80~180に加熱して有機溶媒を除去することが好ましい。また、加熱する時間はワニスのゲル化時間を考慮して、ワニスゲル化しないような時間の範囲内で決定することが好ましい。

30

【0071】

本発明の好適な実施形態に係る金属箔張積層板は、プリプレグを所定枚数積層した積層体を加熱及び加圧して得られる基板と、当該基板の少なくとも一方向上に設けられた金属箔と、を備える金属箔張積層板である。この金属箔張積層板は、上記本発明に係るプリプレグを用いていることにより、可とう性及び難燃性の両方を同時に高いレベルで達成することができる。また、本実施形態の印刷回路板は、上記本発明の金属箔張積層板に回路を形成して得られるものである。

40

【0072】

図2は、本発明による金属箔張積層板の一実施形態を示す部分断面図である。金属箔張積層板200は、所定枚数のプリプレグ100を積層した積層体を加熱及び加圧して得られるシート状の基板30と、基板30の両面に密着して設けられた2枚の金属箔10とで構成される。

【0073】

基板30は、複数のプリプレグ100に由来する複数の繊維強化樹脂層3が積層された積層体からなる。金属箔張積層板及び印刷回路板の柔軟性を高めるため、基板30の厚みは10~500 μ mであることが好ましい。それぞれの繊維強化樹脂層3においては、繊維基材に樹脂がマトリックスとして含浸している。ワニスにエポキシ樹脂を用いた場合、

50

この樹脂においては、ポリアミドイミド樹脂とエポキシ樹脂との架橋反応等により架橋構造が形成されている。

【0074】

金属箔張積層板は、所定枚数（好ましくは10枚以下）のプリプレグ100を積層した積層体の両面に金属箔を重ね、これを加熱及び加圧することにより、得られる。このとき、加熱する温度及び圧力は特に限定されないが、通常、加熱する温度は通常150～280（好ましくは180～250）で、圧力は通常0.5～20MPa（好ましくは1～8MPa）の範囲である。

【0075】

金属箔10としては、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられるが、銅箔が好ましい。銅箔としては、通常銅張積層板に用いられている、5～200 μ mの厚さのものを使用できるが、印刷回路板の柔軟性を高めるために、その厚さは5～18 μ mであることがより好ましい。あるいは、ニッケル、ニッケル-リン、ニッケル-スズ合金、ニッケル-鉄合金、鉛、鉛-スズ合金等を中間層とし、この両面に0.5～15 μ mの銅層と10～300 μ mの銅層を設けた3層構造の複合箔あるいはアルミニウムと銅箔とを複合した2層構造複合箔を用いることもできる。

【0076】

金属箔張積層板の実施形態は、上記のような態様に限定されない。例えば、1枚のプリプレグ100を用いて、基板を1層の繊維強化樹脂層からなるものとしてもよいし、基板の片側のみに金属箔を設けてもよい。なお、金属箔を積層せずにプリプレグ100のみを加熱及び加圧して、繊維強化樹脂層で構成される積層体からなる絶縁板を得ることもできる。

【0077】

図3は、本発明による印刷回路板の一実施形態を示す部分断面図である。図3に示す印刷回路板300は、上記と同様の基板30と、基板30の両面に接着された2枚の金属箔10とで主として構成され、金属箔10にはその一部が除去されて配線パターンが形成されている。さらに、印刷回路板300をその主面に略直行する方向に貫通する複数の貫通孔70が形成されており、この貫通孔70の孔壁には所定の厚さの金属めっき層60が形成されている。

【0078】

印刷回路板300は、上記の金属箔張積層板200に回路を形成して得られる。回路の形成（回路加工）は、サブトラクティブ法等の従来公知の方法によって行うことができる。また、印刷回路板300には、通常、所定の回路部品（図示せず）が実装されている。

【実施例】

【0079】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0080】

（合成例1）

<第一反応工程>

環流冷却器を連結したコック付き25mLの水分定量受器、温度計及び攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、芳香族環を2個以上有するジアミンであるDDS（ジアミノジフェニルスルホン）29.8g（0.12mol）、シロキサンジアミンである反応性シリコンオイル「KF-8010」（信越化学工業株式会社製、商品名、アミン当量430）34.4g（0.04mol）、「ジェファーミンD2000」（サンテクノケミカル社製、商品名、アミン当量1000）80.0g（0.04mol）、TMA（無水トリメリット酸）80.7g（0.42mol）及び非プロトン性極性溶媒であるNMP（N-メチル-2-ピロリドン）605gを投入して反応液とし、これを80で30分間攪拌した。そして、水と共沸可能な芳香族炭化水素であるトルエン150mLを投入してから反応液の温度を上げて、約160で2時間環流させた。水分定量受器に水

10

20

30

40

50

が約7.2 mL以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認後、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで反応液の温度を上げて、トルエンを除去した。

【0081】

<第二反応工程>

その後、室温(25℃)に戻した反応液に、芳香族ジイソシアネートであるMDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)60.1g(0.24mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサ変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

【0082】

(合成例2)

<第一反応工程>

環流冷却器を連結したコック付き25mLの水分定量受器、温度計及び攪拌器を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、芳香族環を2個以上有するジアミンであるBAPP(2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン)41.1g(0.10mol)、シロキサジアミンである反応性シリコンオイル「KF8010」(信越化学工業株式会社製、商品名、アミン当量430)43.0g(0.05mol)、「ジェファミンD2000」(サンテクノケミカル株式会社製、商品名、アミン当量1000)100.0g(0.05mol)、TMA(無水トリメリット酸)80.7g(0.42mol)及び非プロトン性極性溶媒であるNMP(N-メチル-2-ピロリドン)603gを投入して反応液とし、これを80℃で30分間攪拌した。そして、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン150mLを投入してから反応液の温度を上げて、約160℃で2時間環流させた。水分定量受器に水が約7.2mL以上たまっていること、水の留出が見られなくなっていることを確認後、水分定量受器にたまっている留出液を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、反応液からトルエンを除去した。

【0083】

<第二反応工程>

その後、室温(25℃)に戻した反応液に、芳香族ジイソシアネートとしてMDI(4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート)60.1g(0.24mol)を投入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロキサ変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液を得た。

【0084】

(実施例1)

<プリプレグ及び銅張積層板の作製>

合成例1で得たシロキサ変性ポリアミドイミド樹脂(PAI)のNMP溶液250.0g(樹脂固形分32質量%)と、エポキシ樹脂(Ep)のジメチルアセトアミド溶液である「NC3000」(日本化薬株式会社製、商品名、樹脂固形分50質量%)40.0gと、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gとを混合した混合液を、均一になるまで約1時間攪拌した後、リン含有化合物(リン系難燃剤)であるOP930(クラリアント社製、商品名)20gをメチルエチルケトンのスラリーとして上記混合液に加え、さらに1時間攪拌したのち、脱泡のため24時間、室温(25℃)で静置してリン含有量3.92質量%の樹脂組成物のワニスを得た。

【0085】

得られた樹脂組成物のワニスを厚さ0.028mmのガラスクロス(ガラス布、旭シェーベル株式会社製、商品名「1037」)に含浸後、150℃で15分加熱することにより乾燥して、樹脂組成物の含有割合が70質量%(プリプレグ全体の質量基準)のプリプレグを得た。このプリプレグ1枚の両側に厚さ12μmの電解銅箔(古河電工株式会社製、商品名「F2-WS-12」)を、その接着面がプリプレグと合わさるようにして重ねた積層体を、230℃、90分、4.0MPaのプレス条件で加熱及び加圧して、両面銅張積層板を作製した。作製した両面銅張積層板を用いて以下に示す評価を行った。結果

10

20

30

40

50

を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

< 両面銅張積層板の評価項目 >

(1) 銅箔引き剥がし強さ

得られた両面銅張積層板について 9 0 ° 方向の引き剥がし試験を行い、そのときの最大荷重を銅箔引き剥がし強さとした。

【 0 0 8 7 】

(2) はんだ耐熱性

2 6 0 又は 2 8 8 に加熱したはんだ浴に浸漬し、浸漬開始後、ふくれ、剥がれ等の異常が発生するまでの時間 (秒) を測定した。

10

【 0 0 8 8 】

(3) 柔軟性 (可とう性)

作製した両面銅張積層板の銅箔をエッチングにより除去して得られた積層板を折り曲げ、そのときの破断の有無により柔軟性 (可とう性) を評価した。

A : 破断なし、B : やや破断あり、C : 破断あり。

【 0 0 8 9 】

(4) 難燃性 (及び燃焼距離)

U L 9 4 の V T M 試験を行い、以下の手順で難燃性の評価を行った。まず、両面銅張積層板の銅箔をエッチングにより除去して得られた積層板を、長さ 2 0 0 m m 、幅 5 0 m m の大きさに切り取り、これを直径 1 2 . 7 m m のマンドレルに縦軸方向に沿って巻き付け、一端から長さ 1 2 5 m m の位置を積層板が巻き剥がれないようにテープで固定してから、マンドレルを引き抜いて、円筒状の試験片を得た。その後、試験片の立体螺旋軸を垂直にした状態で、その上端をスプリングで閉じて固定し、下端をメタンガスのバーナーにより炎長 2 0 m m の青い炎により 3 秒間接炎したときの燃焼距離を測定した。燃焼距離 1 0 0 m m 以下であった場合に、難燃性を V T M - 0 とした。

20

【 0 0 9 0 】

(5) 熱衝撃試験

両面銅張積層板に回路加工を施し、デジチェーンパターンの試験片を作製した。各試験片について - 6 5 / 3 0 分、1 2 5 / 3 0 分を 1 サイクルとする熱衝撃試験を 1 0 0 0 サイクル行い、抵抗値変化を測定し、下記の基準で評価した。

30

OK : 抵抗値変化 1 0 % 以内、NG : 抵抗値変化 1 0 % 超。

【 0 0 9 1 】

(実施例 2)

合成例 2 で得たシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 (P A I) の N M P 溶液 2 2 8 . 6 g (樹脂固形分 3 5 質量 %) と、エポキシ樹脂 (E p) のジメチルアセトアミド溶液である「 N C 3 0 0 0 」 (日本化薬株式会社製、商品名、樹脂固形分 5 0 質量 %) 4 0 . 0 g と、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール 0 . 2 g とを混合した混合液を、均一になるまで約 1 時間攪拌した後、リン含有化合物 (リン系難燃剤) である O P 9 3 0 (クラリアント社製、商品名) 2 0 g をメチルエチルケトンのスラリーとして上記混合液に加え、さらに 1 時間攪拌したのち、脱泡のため 2 4 時間、室温 (2 5) で静置してリン含有量 3 . 9 2 質量 % の樹脂組成物のワニスを得た。

40

【 0 0 9 2 】

得られたワニスを用いて、実施例 1 と同様にして、プリプレグ及び両面銅張積層板の作製と、その評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 3 】

(実施例 3)

合成例 1 で得たシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 (P A I) の N M P 溶液 2 5 0 . 0 g (樹脂固形分 3 2 質量 %) とエポキシ樹脂 (E p) のジメチルアセトアミド溶液である「 D E R 3 3 1 L 」 (ダウケミカル株式会社製、商品名、樹脂固形分 5 0 質量 %) 4 0 . 0 g と、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール 0 . 2 g とを混合した混合液を、均一に

50

なるまで約1時間攪拌した後、リン含有化合物（リン系難燃剤）であるOP930（クラリアント社製、商品名）20gをメチルエチルケトンのスラリーとして上記混合液に加え、さらに1時間攪拌したのち、脱泡のため24時間、室温（25℃）で静置してリン含有量3.92質量%の樹脂組成物のワニスを得た。

【0094】

得られたワニスを用いて、実施例1と同様にして、プリプレグ及び両面銅張積層板の作製と、その評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0095】

（実施例4）

合成例1で得たシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂（PAI）のNMP溶液250.0g（樹脂固形分32質量%）と、エポキシ樹脂（Ep）のジメチルアセトアミド溶液である「DER331L」（ダウケミカル株式会社製、商品名、樹脂固形分50質量%）40.0gと、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gとを混合した混合液を、均一になるまで約1時間攪拌した後、リン含有化合物（リン系難燃剤）であるOP930（クラリアント社製、商品名）30g及びHCA-HQ（三光化学株式会社製、商品名）10.0gをメチルエチルケトンのスラリーとして上記混合液に加え、さらに1時間攪拌したのち、脱泡のため24時間、室温（25℃）で静置してリン含有量5.72質量%の樹脂組成物のワニスを得た。

【0096】

得られたワニスを用いて、実施例1と同様にして、プリプレグ及び両面銅張積層板の作製と、その評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0097】

（比較例1）

リン含有化合物として、液状リン化合物（味の素株式会社製、商品名「レオフォス110」）を用いた以外は実施例1と同様にして、リン含有量0.06質量%の樹脂組成物のワニスを得た。

【0098】

得られたワニスを用いて、実施例1と同様にして、プリプレグ及び両面銅張積層板の作製と、その評価（一部を除く。）を行った。評価結果を表1に示す。

【0099】

（比較例2）

合成例1で得たシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂（PAI）のNMP溶液を250.0g（樹脂固形分32質量%）の代わりに114.3g（樹脂固形分32重量%）、エポキシ樹脂（Ep）のジメチルアセトアミド溶液である「NC3000」を40.0gの代わりに120.0g用いた以外は実施例1と同様にして、リン含有量3.92質量%の樹脂組成物のワニスを得た。

【0100】

得られたワニスを用いて、実施例1と同様にして、プリプレグ及び両面銅張積層板の作製と、その評価（一部を除く。）を行った。評価結果を表1に示す。

【0101】

10

20

30

40

【表 1】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
PAI	—	合成例1	合成例2	合成例1	合成例1	合成例1	合成例1
PAI/Ep (樹脂固形分)	質量部 (重量部)	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	37/60
リン含有 化合物	—	OP930	OP930	OP930	OP930及び HCA-HQ	レオフィス 110	OP930
リン含有量	質量% (重量%)	3.92	3.92	3.92	5.72	0.06	3.92
銅箔引き 剥がし強さ	kN/m	1.0	1.0	0.9	0.8	0.6	0.5
はんだ耐熱性 (260℃)	秒	>300	>300	>300	>300	40	50
はんだ耐熱性 (288℃)	秒	>300	>300	>300	>300	10	20
可とう性	—	A	A	A	A	B	C
難燃性	—	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	HB	—
燃焼距離*	mm	80	80	80	80	125	—
熱衝撃試験	—	OK	OK	OK	OK	NG	NG

* : UL-94のVTM試験

【0102】

実施例1～4のいずれのプリプレグも、銅箔ピール強度（銅箔引き剥がし強さ）は0.8～1.0kN/mと高い値を示し良好であった。また、はんだ耐熱性（260、288）は、いずれの温度でも5分以上、ふくれ、剥がれ等の異常が見られなく良好であった。また、UL94のVTM試験による直径12.7mmの試験片の燃焼距離は100mm以下（80mm）であり、難燃性は、いずれもVTM-0であった。また熱衝撃試験においても1000サイクルで、抵抗値変化10%以内であり、接続信頼性は良好であった。

【0103】

それに対し、リン含有量が0.06質量%の比較例1の銅箔ピール強度は、0.6kN/mと低い値であった。また難燃性試験については、UL94のVTM試験を行ったところ、燃焼距離は125mmであった。また、ポリアミドイミド樹脂100質量部に対し、熱硬化性（エポキシ）樹脂が162質量部である比較例2は可とう性が乏しく、積層板を折り曲げた際に破断した。そのため難燃性の評価用の試料を作製することができず、燃焼距離の測定は不可であった。また比較例1、2ともはんだ耐熱性に劣り、ふくれ、剥がれ等の異常が見られ、また熱衝撃試験でも抵抗値が大きく変化した。なお、熱衝撃試験において、抵抗値変化が10%を超えた時点は、比較例1では200サイクル時、比較例2では100サイクル時であった。

【図面の簡単な説明】

【0104】

【図1】本発明によるプリプレグの一実施形態を示す部分斜視図である。

【図2】本発明による金属箔張積層板の一実施形態を示す部分断面図である。

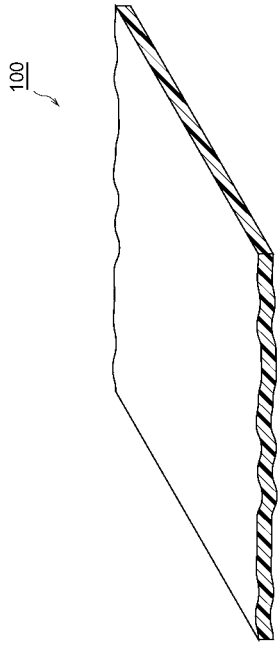
【図3】本発明による印刷回路板の一実施形態を示す部分断面図である。

【符号の説明】

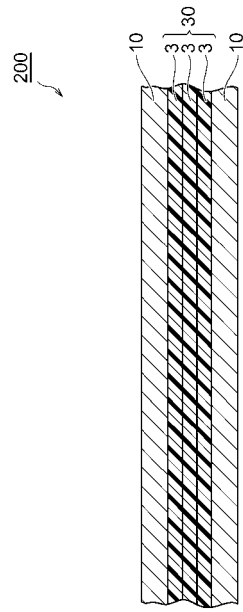
【0105】

3...繊維強化樹脂層、10...金属箔、30...基板、60...金属めっき層、70...貫通孔、100...プリプレグ、200...金属箔張積層板、300...印刷回路板。

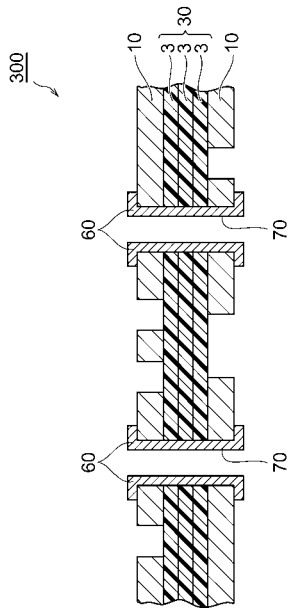
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 竹内 一雅
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館事業所内
- (72)発明者 増田 克之
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館事業所内
- (72)発明者 柳田 真
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館事業所内
- (72)発明者 山口 真樹
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成工業株式会社 下館事業所内

合議体

- 審判長 渡辺 仁
審判官 加賀 直人
審判官 小野寺 務

- (56)参考文献 特開2003-055486(JP,A)
特開2000-080251(JP,A)
特開2003-238807(JP,A)
特開2001-151991(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29B11/16, 15/08-15/14 C08J5/04-5/10, 5/24