

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4200251号
(P4200251)

(45) 発行日 平成20年12月24日 (2008. 12. 24)

(24) 登録日 平成20年10月17日 (2008. 10. 17)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006. 01)

C O 8 L 63/00 C

B 3 2 B 27/38 (2006. 01)

B 3 2 B 27/38

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

C O 8 J 5/18 C F C

C O 8 J 5/24 (2006. 01)

C O 8 J 5/24

C O 8 G 59/30 (2006. 01)

C O 8 G 59/30

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-335069
 (22) 出願日 平成11年11月25日 (1999. 11. 25)
 (65) 公開番号 特開2001-151990 (P2001-151990A)
 (43) 公開日 平成13年6月5日 (2001. 6. 5)
 審査請求日 平成17年10月24日 (2005. 10. 24)

(73) 特許権者 000005832
 パナソニック電気株式会社
 大阪府門真市大字門真1048番地
 (74) 代理人 100087767
 弁理士 西川 恵清
 (74) 代理人 100085604
 弁理士 森 厚夫
 (72) 発明者 小笠原 健二
 大阪府門真市大字門真1048番地松下電
 工株式会社内
 (72) 発明者 柏原 圭子
 大阪府門真市大字門真1048番地松下電
 工株式会社内

最終頁に続く

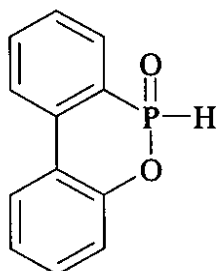
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物、フィルム、プリプレグ、積層板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

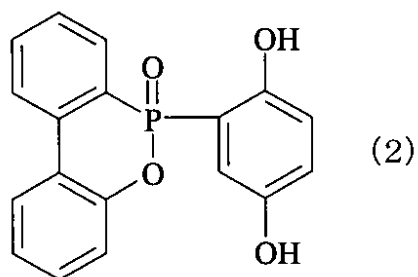
1 分子内にエポキシ基を平均 3 個以上含み、メチレン結合以外の結合でベンゼン環が連結されている多官能エポキシ樹脂、フェナントレン型リン化合物、硬化剤を必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物であって、フェナントレン型リン化合物として式 (1) 又は (2) のいずれかで表されるものを単独又は混合して配合し、多官能エポキシ樹脂として式 (3) 乃至 (5) のいずれかで表されるものを単独又は複数混合して配合すると共に、リン濃度がエポキシ樹脂組成物全体の 0. 5 ~ 8. 0 質量%であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【化 1】

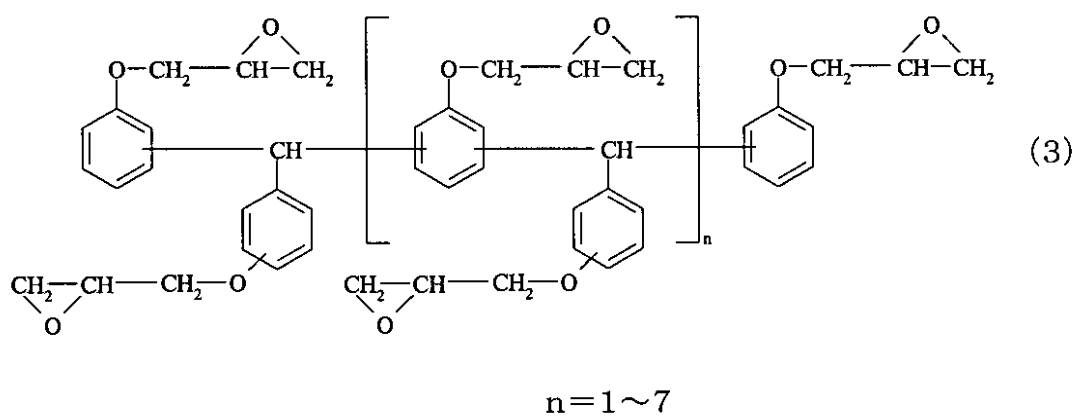


(1)

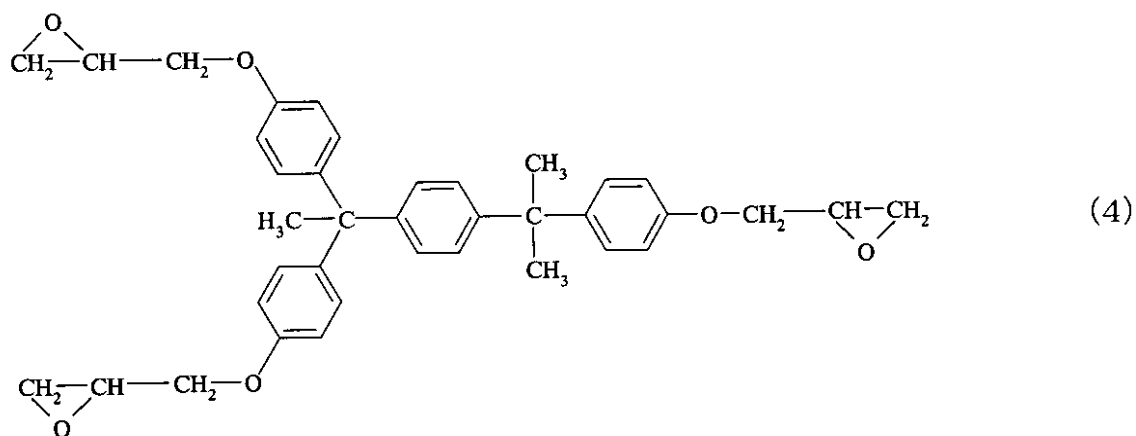
【化 2】



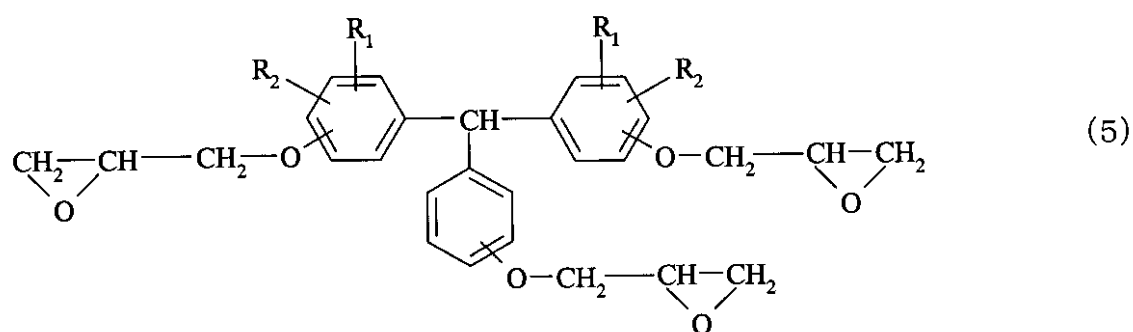
【化 3】



【化 4】



【化 5】



$R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9, R_2 = \text{CH}_3$

【請求項 2】

請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて成ることを特徴とするフィルム。

【請求項 3】

請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて成ることを特徴とするプリプレグ。

【請求項 4】

請求項 2 に記載のフィルム又は請求項 3 に記載のプリプレグを用いて成ることを特徴とする積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線板用エポキシ樹脂組成物、ビルドアップ多層用フィルム、プリプレグ、及び高密度実装用積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

臭素を主としたハロゲン化合物は、プリント配線板等の難燃性を向上させる目的で広く利用されている。ところがこのような化合物は、燃焼するとポリ臭素化されたジベンゾダイオキシンやフランなどといった人体に悪影響を及ぼす物質を発生させるおそれがあり、難燃剤として使用するの好ましくない。その上、このような化合物は臭素を脱離させて燃焼を防止しているため、耐熱性については問題が残っているものである。

【0003】

そこで、これまでハロゲン化合物に代わる難燃剤の開発が進められてきた。そのうちの代表的なものとしては、リン化合物、有機系ケイ素含有難燃剤、有機系窒素含有難燃剤、金属水和物等がある。

【0004】

しかしながら、これらの難燃剤はプリント配線板等にハロゲン化合物を含有させることなく難燃性を付与するという点では問題ないが、以下のような課題が残されており実質的には開発途上の段階にあるといえる。

【0005】

すなわち、リン化合物は加水分解を受けやすく、プリント配線板の製造工程において支障が生じ、さらに耐熱性については改善されていない。

【0006】

また有機系ケイ素含有化合物は、エポキシ樹脂組成物調製時に他成分と均一に混合することが困難であり、さらにはコストが嵩み工業生産には不向きである。

【0007】

また有機系窒素含有化合物は、有機系ケイ素含有化合物と同様の問題を抱えると共に、燃焼時に猛毒のシアン化水素を発生させるおそれがある。

【0008】

また金属水和物は、プリント配線板用材料として要求される加工性を低下させて、ドリリング等の作業性を悪化させるものである。

【0009】

そして、上述した難燃剤は主として添加型難燃剤として使用されてきたものであるが、プリント配線板の加工時においてはエッチング液等の薬剤に流出するなどして、プリント配線板の性能を低下させるものであった。さらにプリント配線板を埋め立てて廃棄すると、添加型難燃剤等の樹脂成分が土中に流出して自然環境に悪影響を及ぼすなどのおそれがあるものであった。

【0010】

そこで、特開平 11-166035 号公報に開示されているものでは、添加型ではなく反応型難燃剤であるリン化合物をノボラック型エポキシ樹脂と反応させることによって、以上のような問題を解消することが提案されている。

【0011】

10

20

30

40

50

しかしながら、このようなノボラック型エポキシ樹脂とリン化合物との反応では、高密度実装分野で要求されるガラス転移温度（以下、 T_g とする）を確保できない場合が多く、たとえ確保できる場合であっても密着性との両立を図ることは極めて困難であった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、ハロゲン化合物を含有することなく難燃性を示すと共に、 T_g を高めて耐熱性を付与したエポキシ樹脂組成物、これを用いたビルドアップ多層用フィルム、プリプレグ、及び高密度実装用積層板を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

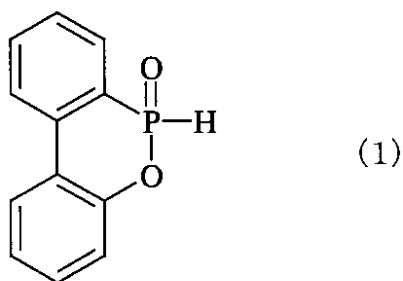
本発明の請求項1に係るエポキシ樹脂組成物は、1分子内にエポキシ基を平均3個以上含み、メチレン結合以外の結合でベンゼン環が連結されている多官能エポキシ樹脂、フェナントレン型リン化合物、硬化剤を必須成分として含有し、リン濃度がエポキシ樹脂組成物全体の0.5～8.0質量%であることを特徴とするものである。

【0014】

また請求項1の発明は、フェナントレン型リン化合物として式(1)又は(2)のいずれかで表されるものを単独又は混合して配合して成ることを特徴とするものである。

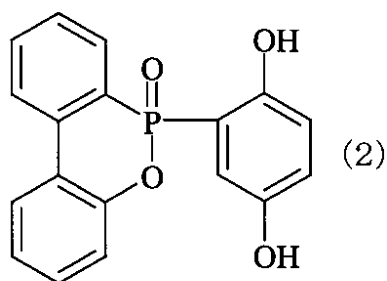
【0015】

【化6】



【0016】

【化7】



【0017】

また請求項1の発明は、多官能エポキシ樹脂として式(3)乃至(5)のいずれかで表されるものを単独又は複数混合して配合して成ることを特徴とするものである。

【0018】

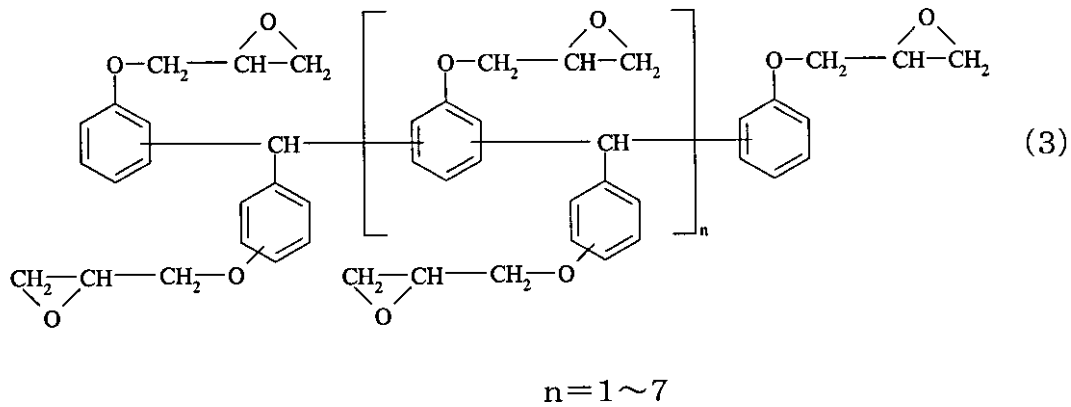
【化8】

10

20

30

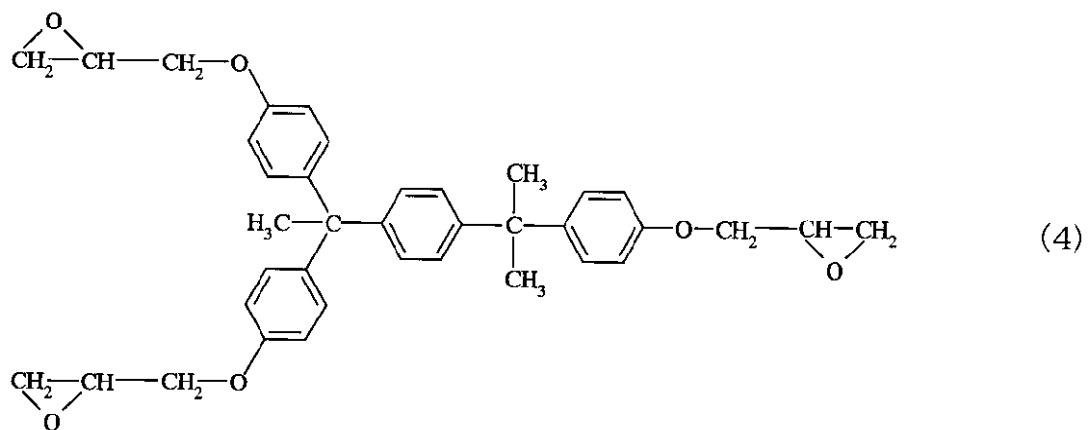
40



10

【0019】

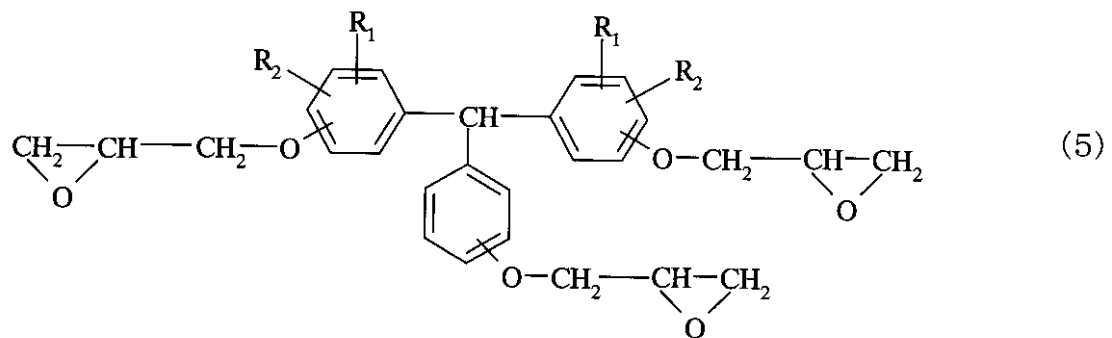
【化9】



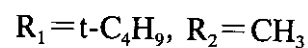
20

【0020】

【化10】



30



40

【0021】

また請求項2に係るフィルムは、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて成ることを特徴とするものである。

【0022】

また請求項3に係るプリプレグは、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて成ることを特徴とするものである。

【0023】

また請求項4に係る積層板は、請求項2に記載のフィルム又は請求項3に記載のプリプレグを用いて成ることを特徴とするものである。

50

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0025】

本発明においてエポキシ樹脂としては、1分子内にエポキシ基を平均3個以上含み、メチレン結合以外の結合でベンゼン環が連結されている多官能エポキシ樹脂を使用する。具体的には、式(3)～(5)で表される多官能エポキシ樹脂をいずれか単独で又は複数混合して使用する。このような多官能エポキシ樹脂を配合することによって、T_gを高めて耐熱性を付与することができると共に、密着性を向上させることができるものである。さらにこれらの多官能エポキシ樹脂は樹脂骨格の炭化率が高いため、燃焼時には固相での炭化促進によって難燃性を示して自然環境への負荷が少なくなるものである。また、メチレン結合でベンゼン環が連結されているノボラック型エポキシ樹脂のようなものであれば、高密度実装分野において要求される高いT_gを確保することは難しく、耐熱性、密着性等が乏しくなるものである。

10

【0026】

ここで、ノボラック型エポキシ樹脂と本発明で用いる多官能エポキシ樹脂との相違について簡単に触れることとする。一般にノボラック型エポキシ樹脂とは、以下のようにして得られるものである。まず酸を触媒に使用して、フェノールに対しホルムアルデヒドを当量或いはそれ以下のモル比になるよう混合して加熱反応させてノボラック樹脂を得る。次にこのノボラック樹脂にエピクロロヒドリンを反応させ、グリシジルエーテル化させるとノボラック型エポキシ樹脂が得られるものである。このようにホルムアルデヒドを使用しているため、得られたノボラック型エポキシ樹脂中の各ベンゼン環はメチレン基のみで連結されることとなるものである。これに対して本発明で用いる多官能エポキシ樹脂では、ホルムアルデヒドの代わりにサリチルアルデヒドを使用しているため、各ベンゼン環はメチレン基以外の結合で連結されることとなるものである。従って、本発明で用いる多官能エポキシ樹脂は、非ノボラック型エポキシ樹脂であってノボラック型エポキシ樹脂ではない。

20

【0027】

またフェナントレン型リン化合物としては、式(1)、(2)で表されるフェナントレン型リン化合物をいずれか単独で又は両者を混合して使用する。このようなフェナントレン型リン化合物を配合することによって、臭素等のハロゲン化合物を含有することなく難燃性を向上させることができると共に、反応型難燃剤として上述した多官能エポキシ樹脂と強固に結合することができるため、このような樹脂を用いて製造されたプリント配線板を埋め立てて廃棄しても、反応型難燃剤等の樹脂成分は土中へ流出しにくくなり自然環境を害するおそれがなくなるものである。

30

【0028】

尚、リン濃度はエポキシ樹脂組成物全体の0.5～8.0質量%に設定するものである。このように設定することによって上述した効果を得ることができるものであり、0.5質量%未満であれば、十分な難燃性が得られず、8.0質量%を超えると、硬化後の樹脂の架橋密度が低下して十分な耐熱性が得られなくなるものである。

40

【0029】

また硬化剤としては、特に限定されるものではなく、一般的なエポキシ樹脂の硬化剤である各種フェノール類、酸無水物、アミン類、ヒドラジット類、酸性ポリエステル等を挙げることができ、これらを単独で又は混合して使用することができるものである。

【0030】

また必要に応じて硬化促進剤や無機フィラー等を使用することもできるものである。例えば、硬化促進剤としては、第三級アミン、第四級アンモニウム塩、ホスフィン類、イミダゾール類等であり、無機フィラーとしては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属、タルク、クレイ等の粘土鉱物である。尚、これらは単独で又は混合して使用することができるものである。

50

【0031】

そして、本発明に係るエポキシ樹脂組成物は、以下のようにして調製されるものである。まず多官能エポキシ樹脂とフェナントレン型リン化合物とを反応させてベースワニスを調製する。この反応は溶媒中又は無溶媒のいずれであっても良いものである。ここで溶媒としてジメチルホルムアミドを使用すれば、このものの自体が触媒として作用するため、溶媒の他に触媒を添加する必要がなくなるものである。尚、触媒としては、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン類、テトラメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリス（2，6-ジメトキシフェニル）ホスフィン等のホスフィン類、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩、2-メチルイミダゾール、2-エチルー4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類等を挙げることができる。また反応温度は溶媒の有無により異なるが、通常は80～160℃の範囲内に設定するものである。

10

【0032】

次に上記のベースワニス、硬化剤を必須成分とし、さらに必要に応じてその他の原料を配合し、これをミキサー、ブレンダー等で均一に混合した後に、ニーダーやロールで加熱混練することによってエポキシ樹脂組成物を調製することができるものである。

【0033】

そして、このようにして調製したエポキシ樹脂組成物を樹脂ワニスとしてキャリアーフィルム上に塗布して100～120℃、10分間程度乾燥させた後、塗布面に保護フィルムを貼付することによってビルドアップ多層用フィルムを製造することができるものである。ここでキャリアーフィルムとしては、PETフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリイミドフィルム等を、保護フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、PETフィルム、フッ素樹脂フィルム等を用いることができる。

20

【0034】

次いで、予め回路パターンを形成した内層用基板の両面に保護フィルムを剥がした上記のビルドアップ多層用フィルムを配し、真空下で加熱してビルドアップ多層用基板を得る。冷却後、このビルドアップ多層用基板の両面から先のキャリアーフィルムを剥がす。その後、このものに穴あけを行ってスルーホールめっきを施すことにより、多層プリント配線板を製造することができるものである。

【0035】

他方、このようにして調製したエポキシ樹脂組成物を樹脂ワニスとして基材に含浸し、乾燥機中で140～160℃、5～15分間程度乾燥させることによって、半硬化状態（Bステージ）のプリプレグを製造することができるものである。ここで基材としては、ガラスクロス、ガラスペーパー、ガラスマット等のガラス繊維布の他、クラフト紙、リター紙、天然繊維布、有機合成繊維布等も用いることができる。

30

【0036】

次いで、このようにして製造したプリプレグを所要枚数重ねて、これを160～180℃、3～4MPaの条件下で加熱、加圧することによって、積層板を製造することができるものである。この際、所要枚数重ねたプリプレグの片面又は両面に金属箔を重ねて、プリプレグと金属箔とを共に加熱、加圧することによって、金属箔張積層板を製造することができるものである。この金属箔としては、銅箔、銀箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等を用いることができる。また、予め回路パターンを形成した内層用基板の両面にプリプレグを配して、所要枚数重ねたプリプレグの片面又は両面に金属箔を重ねて、プリプレグと金属箔とを共に加熱、加圧することによって、多層積層板を製造することができるものである。

40

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

（実施例1～12、及び比較例2～4）

最初に表1～3に示すA群の配合物、すなわち、リン化合物とエポキシ樹脂とを反応させ

50

てベースワニスとを調製し、次にこのベースワニスとB群の配合物とを反応させてエポキシ樹脂組成物を調製することとした。以下にエポキシ樹脂組成物の具体的製法を示す。

まず1 Lの三口フラスコに攪拌装置、冷却管等を取り付け、これにジメチルホルムアミド (DMF) 及びプロピルセロソルブ (PC) を所定量計り取った。これに多官能エポキシ樹脂又はその他のエポキシ樹脂を加えオイルバスで加熱を開始した。80℃に達したところでフェナントレン型リン化合物又はその他のリン化合物の投入を開始した。さらに加熱して100℃に達したところでジメチルアンモニウムクロライドを全固形分に対して0.05質量%投入して反応を開始させた。反応の進行はエポキシ当量を測定することによって確認した。そして、所定のエポキシ当量に至ったところで反応を終了させ、反応生成物を冷却してベースワニスを得た。尚、エポキシ当量の測定は、JIS K 7236-1995に準拠して行った。

10

次にこのようにして調製したベースワニスと表1～3に示すB群の配合物をミキサーで均一に混合した後、ニーダーで加熱混練することによって、実施例1～12、及び比較例2～4のエポキシ樹脂組成物を得た。

(比較例1, 5)

表3に示すA, B群の配合物をミキサーで均一に混合した後、ニーダーで加熱混練することによって、比較例1, 5のエポキシ樹脂組成物を得た。

【0038】

そして、上記のようにして得たエポキシ樹脂組成物を使用してビルドアップ多層用フィルム、プリプレグ、多層板を製造した。以下にこれらの製法を示す。

20

(評価用フィルムの製造)

まず上記のエポキシ樹脂組成物を樹脂ワニスとしてマルチコーター (ヒラノテクシード社製「M400」) を使用して、厚さ50μmのPETフィルム上に約70μmの膜厚で塗布して、搬送速度20cm/分、温度100℃で乾燥させた。さらに塗布面を保護するため、厚さ50μmのポリエチレンフィルムをカバーフィルムとして貼付した。

次にビルドアップ多層用コア材 (松下電工製「R1566」厚さ0.6mm) の両面に、カバーフィルムを剥がした上記のフィルムを配置して、2.7hPaの真空下で30秒間処理した後、真空を保持したまま100℃のステンレス板で30秒間挟持した。その後、冷却してキャリアフィルムを剥がし、170℃で2時間のポストキュア処理を施した。

(プリプレグの製造)

30

上記のエポキシ樹脂組成物を樹脂ワニスとして、ガラス布 (厚さ0.2mm) に樹脂量が45質量%となるように含浸させ、乾燥機中で140～160℃の範囲で5～15分間程度乾燥させることによって、半硬化状態 (Bステージ) のプリプレグを製造した。

(銅張積層板の製造)

上記のようにして製造したプリプレグ8枚を重ねた上下面に厚さ0.035mmの銅箔を配した積層板を成形温度170℃、成形圧力3.9MPaで90分間加熱、加圧して厚さ1.6mmの両面銅張積層板 (CCL) を製造した。

【0039】

そして、このようにして製造したフィルムや銅張積層板 (CCL) について、難燃性、Tg、及び密着性を評価した。

40

【0040】

難燃性については、Underwriters Laboratoriesの「Test for Flammability of Plastic Materials-UL94」に従って燃焼挙動のテストを実施した。

【0041】

またTgについては、粘弾性スペクトロメータ装置でtanδを測定してそのピーク温度をTgとした。

【0042】

また密着性については、このようにして得た積層板 (CCL) の1層目と2層目との間を対象として90度ピール試験方法 (JIS C 6481) により評価した。

50

【0043】

以上の物性評価の結果を表1～3にまとめて示す。

【0044】

【表1】

		(配合量は質量部)					
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
A群	多官能エポキシ樹脂*1	558	0	0	273	216	0
	多官能エポキシ樹脂*2	0	585	0	0	364	234
	多官能エポキシ樹脂*3	0	0	585	306	0	351
	フェニレン型リン化合物 (PHQ) *4	0	0	0	0	0	0
	フェニレン型リン化合物 (HCA) *5	143	115	115	120	117	115
	HCA/エポキシ樹脂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	リン含有量 (質量%)	2.94	2.37	2.37	2.47	2.41	2.37
	ポリアリールエポキシ樹脂*6	0	0	0	0	0	0
A群合成条件	リン化合物 (添加型) *7	0	0	0	0	0	0
	溶媒 (DMF) *8	20	20	20	15	20	20
	溶媒 (PC) *9	280	280	280	285	280	280
	反応温度 (°C)	100	100	100	105	105	105
	反応時間 (時間)	4	4.5	7	5	5	5
	触媒 *10	0	0	0.1	0	0	0
	触媒 *11	0.05	0.05	0	0.05	0.05	0.05
	硬化剤 (tris-P-HAP) *12	0	0	0	0	0	0
B群	硬化剤 (DICY) *13	32	27	27	30	30	27
	溶媒 (DMF) *8	224	189	189	210	210	189
	溶媒 (PC) *9	0	0	0	0	0	0
	硬化促進剤 (2E4MZ) *14	1.3	1.8	1.8	1.4	0	1.4
	硬化促進剤 (1B2MZ) *15	0	0	0	0	1.4	0
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂*16	0	0	0	0	0	0
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂*17	175	180	173	173	180	175
	最終リン濃度 (質量%)	2.2	1.8	1.9	1.9	1.8	1.8
試料		CCL	CCL	CCL	CCL	CCL	CCL
難燃性 (UL94)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Tg (°C)		202	208	205	205	205	203
密着性 (N/cm)		9.3	8.8	8.5	8.9	9.1	9.0

【0045】

【表2】

(配合量は質量部)

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
A群	多官能エポキシ樹脂*1	663	505	587	316	558
	多官能エポキシ樹脂*2	0	0	0	0	0
	多官能エポキシ樹脂*3	0	0	0	0	0
	フェントリン型リン化合物 (PHQ) *4	0	0	113	61	0
	フェントリン型リン化合物 (HCA) *5	37	195	0	323	143
	HCA/エポキシ樹脂	0.05	0.35	-	1	0.2
	リン含有量 (質量%)	0.76	4.01	1.60	7.50	2.94
A群合成条件	ポリアック型エポキシ樹脂*6	0	0	0	350	0
	リン化合物 (添加型) *7	0	0	0	0	0
	溶媒 (DMF) *8	20	20	18	40	20
	溶媒 (PC) *9	280	280	282	260	280
	反応温度 (°C)	90	110	115	120	100
	反応時間 (時間)	3	5	5	6	4
	触媒 *10	0	0	0	0	0
B群	触媒 *11	0.05	0.05	0.1	0.08	0.05
	硬化剤 (tris-P-HAP) *12	0	0	0	0	345
	硬化剤 (DICY) *13	39	27	34	23	40
	溶媒 (DMF) *8	195	189	170	161	200
	溶媒 (PC) *9	0	10	0	180	12
	硬化促進剤 (2E4MZ) *14	0	0	0	0	1.1
	硬化促進剤 (1B2MZ) *15	0	0	0	0	1.1
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂*16	0	0	0	0	210
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂*17	0	200	0	117	0
	最終リン濃度 (質量%)	0.7	8.0	1.5	4.5	2.2
試料		CCL	CCL	CCL	CCL	フィルム
難燃性 (UL94)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
Tg (°C)		208	198	190	178	200
密着性 (N/cm)		8.7	9.1	9.3	9.6	8.5

10

20

【0046】

【表3】

30

		(配合量は質量部)				
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
A群	多官能エポキシ樹脂*1	700	0	0	505	700
	多官能エポキシ樹脂*2	0	0	0	0	0
	多官能エポキシ樹脂*3	0	0	0	0	0
	フェナントリン型リン化合物 (PHQ)*4	0	0	0	0	0
	フェナントリン型リン化合物 (HCA)*5	0	136	136	185	0
	HCA/エポキシ樹脂	0	0.2	0.2	0.35	0
	リン含有量 (質量%)	0	2.8	2.8	4.0	2.3
A群合成条件	ポリアリレート型エポキシ樹脂*6	0	564	564	0	0
	リン化合物 (添加型)*7	0	0	0	800	233
	溶媒 (DMF)*8	-	10	10	20	-
	溶媒 (PC)*9	-	280	280	280	-
	反応温度 (°C)	-	100	100	110	-
	反応時間 (時間)	-	4	4	5	-
	触媒*10	-	0	0	0	-
B群	触媒*11	-	0.05	0.05	0.05	-
	硬化剤 (tris-P-HAP)*12	0	0	0	0	0
	硬化剤 (DICY)*13	48	31	38	27	48
	溶媒 (DMF)*8	336	217	266	189	336
	溶媒 (PC)*9	161	270	245	440	287
	硬化促進剤 (2E4MZ)*14	1.8	1.8	1.9	1.9	1.8
	硬化促進剤 (1B2MZ)*15	0	0	0	0	0
B群	ビスフェノールA型エポキシ樹脂*16	0	0	210	0	0
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂*17	175	175	0	200	175
	最終リン濃度 (質量%)	0	2.2	2.0	8.6	2.0
	試料	CCL	CCL	フィルム	CCL	CCL
難燃性 (UL94)		完全燃焼	V-0	V-1	V-0	V-0
Tg (°C)		210	190	182	140	170
密着性 (N/cm)		8.7	6.7	7.1	6.4	6.9

10

20

【0047】

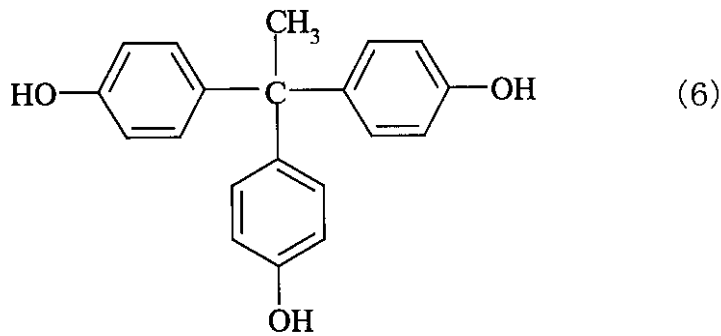
- *1：日本化薬社製「EPPN-502H」（エポキシ当量169）、式（3）
- *2：三井石油化学社製「VG3101」（エポキシ当量219）、式（4）
- *3：住友化学社製「FSX-220」（エポキシ当量220）、式（5）
- *4：三光化学社製10-（2，5-ジヒドロキシルフェニル）-10H-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキシド「PHQ」、式（2）
- *5：三光化学社製9，10-ジヒドロ-9-オキサー10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド「HCA」、式（1）
- *6：大日本インキ化学工業社製「N-730」（エポキシ当量180）
- *7：大八化学社製「PX-200」（リン含有添加型難燃剤）
- *8：ジメチルホルムアミド（DMF）
- *9：ダイセル化学社製プロピルセロソルブ（PC）
- *10：トリフェニルホスフィン
- *11：ジメチルアンモニウムクロライド
- *12：本州化学社製「tris-P-HAP」、下記式（6）

30

40

【0048】

【化11】



10

【0049】

＊13：日本カーバイド社製ジシアンジアミド

＊14：四国化成社製2-エチル-4-メチルイミダゾール

＊15：四国化成社製1-ブチル-2-メチルイミダゾール

＊16：大日本インキ化学工業社製「850」（エポキシ当量190）

＊17：油化シェルエポキシ社製「エピコート1001」（エポキシ当量500）

ここで、表1～3中のリン含有量とは、A群の原材料中のリン濃度を示し、最終リン濃度とは、A群とB群とを合わせた全原材料中のリン濃度を示すものである。

表1，2に示す実施例1～6，11，12から、式(3)～(5)で表される多官能エポキシ樹脂であれば、いずれかを単独で又は複数混合して配合してもTgの上昇や密着性の向上に有効であることが分かる。

20

【0050】

また表2に示す実施例7，8から、難燃性の向上はリン濃度0.5～8.0質量%の範囲において有効であることが分かる。

【0051】

また表2に示す実施例9から、式(1)で表されるフェナントレン型リン化合物の代わりに式(2)で表されるものを単独で配合しても難燃性の向上に有効であることが分かる。

【0052】

また表2に示す実施例10では、多官能エポキシ樹脂の全エポキシ基をフェナントレン型リン化合物と反応させたベースワニス自体が添加型難燃剤となって、エポキシ樹脂組成物に十分な難燃性を付与していることが分かる。

30

【0053】

また表3に示す比較例1から、リンを全く含有しないものは難燃性が著しく低下することが分かる。

【0054】

また表3に示す比較例2，3から、多官能エポキシ樹脂を含有せずにノボラック型エポキシ樹脂を含有したものは密着性が低下することが分かる。

【0055】

また表3に示す比較例4から、リン濃度が8.0質量%を超えたものは、Tg、密着性共に低下することが分かる。

40

【0056】

また表3に示す比較例5から、難燃剤としてフェナントレン型リン化合物のような反応型ではなく、添加型のリン化合物を使用したものは、Tg、密着性共に低下することが分かる。

【0057】

【発明の効果】

上記のように本発明の請求項1に係るエポキシ樹脂組成物は、1分子内にエポキシ基を平均3個以上含み、メチレン結合以外の結合でベンゼン環が連結されている多官能エポキシ樹脂、フェナントレン型リン化合物、硬化剤を必須成分として含有し、リン濃度がエポキシ樹脂組成物全体の0.5～8.0質量%であるので、燃焼時に発生する有害物質の原因

50

となる臭素等のハロゲン系化合物を含有することなく難燃性を向上させることができ、またフェナントレン型リン化合物と多官能エポキシ樹脂とを硬化剤で反応させることによって、Tgが高く、耐熱性、接着性等に優れたエポキシ樹脂組成物を得ることができるものである。

【0058】

また請求項1の発明は、フェナントレン型リン化合物として式(1)又は(2)のいずれかで表されるものを単独又は混合して配合して成るので、ハロゲン系化合物を含有することなく難燃性を向上させることができることは勿論、反応型難燃剤として樹脂分子内で強固に結合していることによって、このような樹脂を用いて製造されたプリント配線板を埋め立てて廃棄しても、難燃剤等の樹脂成分の土中への流出が非常に少なくなり自然環境を害するおそれなくなるものである。

10

【0059】

また請求項1の発明は、多官能エポキシ樹脂として式(3)乃至(5)のいずれかで表されるものを単独又は複数混合して配合して成るので、Tgが高く、耐熱性、接着性等に優れたエポキシ樹脂組成物が得られることは勿論、樹脂骨格の炭化率が高く、燃焼時には固相での炭化促進によって難燃性を示して自然環境への負荷が少なくなるものである。

【0060】

また本発明の請求項2に係るフィルムは、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて成るので、ビルドアップ多層用材料としての信頼性、特に難燃性、耐熱性、密着性等の性能に優れるものである。

20

【0061】

また本発明の請求項3に係るプリプレグは、請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて成るので、積層板用材料としての信頼性、特に難燃性、耐熱性、密着性等の性能に優れるものである。

【0062】

そして本発明の請求項4に係る積層板は、請求項2に記載のフィルム又は請求項3に記載のプリプレグを用いて成るので、高密度実装用積層板としての信頼性、特に難燃性、耐熱性、密着性等の性能に優れるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 59/32 (2006.01) C 0 8 G 59/32
H 0 5 K 1/03 (2006.01) H 0 5 K 1/03 6 1 0 L

(72)発明者 中村 善彦
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内
(72)発明者 伊藤 直樹
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内
(72)発明者 藤原 弘明
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内
(72)発明者 浅野 卓也
大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地松下電工株式会社内

審査官 守安 智

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

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
C08L
C08K
C08G