

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5260400号
(P5260400)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月2日(2013.5.2)

(51) Int.Cl. F I
H05K 1/03 (2006.01) H05K 1/03 G10L

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-106935 (P2009-106935)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成21年4月24日(2009.4.24)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2010-254819 (P2010-254819A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成22年11月11日(2010.11.11)	(74) 代理人	100093230
審査請求日	平成22年6月24日(2010.6.24)		弁理士 西澤 利夫
		(72) 発明者	高橋 龍史
			大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電気株式会社内
		(72) 発明者	元部 英次
			大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電気株式会社内
		(72) 発明者	野上 晃一
			大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電気株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層プリント配線板を作製するための多層板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多層プリント配線板を作製するための多層板において、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機充填材、および樹脂成分であるエポキシ樹脂および硬化剤の合計量100質量部に対して0～50質量部のゴム成分を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂として、エポキシ当量150～250g/eqで且つ1分子内のエポキシ基の平均数2.8以上のハロゲン原子を含まない多官能エポキシ樹脂をエポキシ樹脂全量に対して50～100質量%含有し、硬化促進剤として脂肪族ジメチルウレア化合物を含有し、無機充填材として、50質量%以上が球状シリカであり、レーザ回折・散乱法による測定値である平均粒子径が0.1～5μmの無機充填材をエポキシ樹脂および硬化剤の合計量100質量部に対して100～250質量部含有するプリプレグ用エポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、乾燥することによりプリプレグを作製した後、このプリプレグを所要枚数だけ内層用回路板に重ねて加熱加圧し積層成形したものであることを特徴とする多層板。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層プリント配線板を作製するための多層板に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、プリプレグ用エポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、乾燥することによりプリプレグを作製した後、このプリプレグを所要枚数だけ内層用回路板に重ねて加熱加

20

押し積層成形することにより作製される多層板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板の材料として用いられるプリプレグは、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を主成分とする樹脂組成物を溶媒で希釈してワニスとし、このワニスをガラスクロス等の基材に含浸した後、これを乾燥して、樹脂を未硬化状態（A - ステージ）から半硬化状態（B - ステージ）にすることにより作製されている。

【0003】

そして、このようにして得たプリプレグを所定寸法に切断した後、所要枚数重ねると共にこの片面または両面に銅箔等の金属箔を重ね、これを加熱加圧して積層成形することによりプリント配線板に加工される金属張積層板を作製することができる。この段階において樹脂は、半硬化状態（B - ステージ）から完全硬化状態（C - ステージ）へと変化し、基材と共に絶縁層を形成する。

10

【0004】

近年ではプリント配線板の薄型化、微細配線化、環境対応化（ハロゲンフリー化、鉛半田フリー化）が進み、これに伴い多層プリント配線板用のプリプレグには回路埋め込み性、耐熱性、ハロゲンフリー化が要求されている。また、実装時の反りが問題となっており、これを低減するために熱膨張係数の低減が求められている。熱膨張係数を低減するための技術として、プリプレグ用のエポキシ樹脂組成物に無機充填材を添加することが知られている。また、プリプレグ用のエポキシ樹脂組成物に無機充填材とゴム成分を併用添加することも提案されている（特許文献1参照）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2006 - 143973号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、熱膨張係数を低減するために無機充填材を添加し、あるいは無機充填材およびゴム成分を併用添加した場合、熱膨張係数を低減できる一方で、エポキシ樹脂組成物の成形時の流動性が大きく低下し、その結果として回路埋め込み性が低下するという問題点があった。また、これを改善するために流動性の高い樹脂を用いると、回路埋め込み性は向上するがガラス転移温度が下がり耐熱性が低下するという問題点があった。

30

【0007】

本発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性、低熱膨張率、およびハロゲンフリー化を満足し、且つ、成形時の流動性が高く回路埋め込み性に優れた、エポキシ樹脂組成物を用いた多層板を提供することを課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するために、以下のことを特徴としている。

40

【0009】

本発明の多層板は、多層プリント配線板を作製するための多層板において、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機充填材、および樹脂成分であるエポキシ樹脂および硬化剤の合計量100質量部に対して0～50質量部のゴム成分を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であって、エポキシ樹脂として、エポキシ当量150～250g/eqで且つ1分子内のエポキシ基の平均数2.8以上のハロゲン原子を含まない多官能エポキシ樹脂をエポキシ樹脂全量に対して50～100質量%含有し、硬化促進剤として脂肪族ジメチルウレア化合物を含有し、無機充填材として、50質量%以上が球状シリカであり、レーザ回折・散乱法による測定値である平均粒子径が0.1～5μmの無機充填材をエポキシ樹脂および硬化剤の合計量100質量部に対して100～250質量部含有するプリプレグ用

50

エポキシ樹脂組成物を基材に含浸し、乾燥することによりプリプレグを作製した後、このプリプレグを所要枚数だけ内層用回路板に重ねて加熱加圧し積層成形したものであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の多層板によれば、上記の特定の多官能エポキシ樹脂を配合することで耐熱性とハロゲンフリー化を満足し、無機充填材単独または無機充填材およびゴム成分を配合することで熱膨張率を低減し、さらに、硬化促進剤として脂肪族ジメチルウレア化合物を配合することで、これらの物性を損なうことなく成形時の流動性を大幅に高めることができ、その結果として回路埋め込み性と耐熱性を向上させることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】

本発明ではエポキシ樹脂として、エポキシ当量150～250 g/e qで且つ1分子内のエポキシ基の平均数2.8以上のハロゲン原子を含まない多官能エポキシ樹脂がエポキシ樹脂全量に対して50～100質量%配合される。このような多官能エポキシ樹脂を当該範囲内の量で含有することで、他の物性を損なうことなく耐熱性を確保することができる。

【0019】

本発明において、硬化剤としては、例えば、ジシアンアミド、フェノール性水酸基を有する硬化剤等を用いることができる。フェノール性水酸基を有する硬化剤としては、多価フェノール化合物、多価ナフトール化合物等各種のものを用いることができるが、中でも水酸基当量80～150 g/e qの多官能フェノール樹脂を用いると耐熱性に優れたものとなる。

20

【0020】

本発明では、硬化促進剤として、脂肪族ジメチルウレア化合物が配合される。脂肪族ジメチルウレア化合物の配合量は、好ましくは0.01～5 phrである。当該範囲内で配合することで、他の物性を損なうことなく成形時の流動性を高めることができ、その結果として回路埋め込み性と耐熱性を向上させることができる。

30

【0021】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、脂肪族ジメチルウレア化合物と共に他の硬化促進剤を配合してもよい。このような他の硬化促進剤としては、例えば、2-エチル4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、無機充填材が配合される。無機充填材としては、例えば、水酸化アルミニウム、シリカ、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。無機充填材の粒子の大きさは、特に制限はないが、例えば、平均粒子径0.1～5 μmのものが用いられる。なお、ここで平均粒子径は、レーザ回折・散乱法による測定値である。

40

【0023】

中でも、成形時の流動性等の点からは、無機充填材の50質量%以上が球状シリカであることが好ましい。

【0024】

無機充填材の配合量は、好ましくはエポキシ樹脂組成物の樹脂成分であるエポキシ樹脂および硬化剤の合計量100質量部に対して100～250質量部である。無機充填材の配合量を当該範囲内とすることで、成形時の流動性等の他の物性を損なわずに熱膨張係数を低減することができる。

【0025】

50

本発明のエポキシ樹脂組成物には、ゴム成分を配合することができる。ゴム成分としては、エラストマー微粒子を用いることができ、例えば、コアシェル構造を有しシェル部がエポキシ樹脂と相溶するエラストマー微粒子を用いることができる。このようにエラストマー微粒子がエポキシ樹脂と相溶することで、積層板の面方向の線膨張を低減すると共に、厚み方向の線膨張も低減することができる。なお、コアシェル構造としては、比較的低いTgを有するゴム状重合体のコア相と、それよりも高いTgを有する重合体のシェル相とからなるものが挙げられる。このようなコアシェル構造をもつエラストマー微粒子は、例えば、異なる組成のモノマー混合物を複数段階にわけてシード重合することによって得ることができる。

【0026】

シェル相を構成する重合体としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等が挙げられる。また、コア相を構成する重合体としては、例えば、アクリル系重合体、シリコン系重合体、ブタジエン系重合体、イソプレン系重合体等が挙げられる。

【0027】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内において、上記のエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機充填材、ゴム成分に加えて、さらに他の成分を配合することができる。例えば、難燃剤としてリン化合物を配合することができ、その具体例としては、反応型のリン化合物としてHCA、HCA-HQ、HCA-NQ（三光（株）製）、添加型のリン化合物としてPX-200（大八化学（株）製）、OP935（クラリアントジャパン（株）製）等が挙げられる。

【0028】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記のエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機充填材、ゴム成分、および必要に応じて他の成分を配合し、ワニスとして調製することができる。ワニスとして調製する際には、溶媒で希釈してもよい。溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）等のアミド類、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

【0029】

本発明のプリプレグを作製する際には、ワニスとして調製したエポキシ樹脂組成物を基材に含浸する。そして、例えば乾燥機中で130～170℃、3～15分間の加熱乾燥をすることにより、半硬化状態（B-ステージ）にしたプリプレグを作製することができる。

【0030】

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を用いることができ、その他、クラフト紙、天然繊維布、有機合成繊維布等も用いることができる。

【0031】

本発明の積層板は、上記のようにして得られたプリプレグを所要枚数重ね、例えば140～250℃、0.5～5.0MPa、40～240分間の条件下で加熱加圧して積層成形することによって作製することができる。

【0032】

この際、片面側または両面側の最外層のプリプレグに金属箔を重ね、これらを加熱加圧して積層成形することにより、金属張積層板を作製することができる。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。

【0033】

本発明の多層板は、次のようにして作製することができる。予め積層板の片面または両面にアディティブ法やサブトラクティブ法等により内層用の回路を形成すると共に、酸溶液等を用いてこの回路の表面に黒化処理を施すことにより、内層用回路板を作製しておく。

【0034】

10

20

30

40

50

そして、この内層用回路板の片面または両面に、上記のプリプレグを所要枚数重ね、さらに必要に応じてその外面に金属箔を重ねて、これを加熱加圧して積層成形することにより多層板を作製することができる。

【 0 0 3 5 】

そして、上記のようにして作製した積層板や多層板の片面または両面にアディティブ法やサブトラクティブ法等によって回路を形成し、必要に応じて、レーザ加工やドリル加工等により穴あけを行い、この穴にめっきを施してバイアホールやスルーホールを形成する等の工程を行うことにより、プリント配線板や多層プリント配線板を作製することができる。

【実施例】

10

【 0 0 3 6 】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 3 7 】

実施例および比較例のエポキシ樹脂組成物の配合成分として以下のものを用いた。

(エポキシ樹脂)

エポキシ樹脂 1 : 日本化薬株式会社製「E P P N 5 0 2 H」(エポキシ基平均 2 . 8 個以上、エポキシ当量 1 7 0 g / e q)

エポキシ樹脂 2 : 株式会社プリンテック製「V G 3 1 0 1」(エポキシ基平均 2 . 8 個以上、エポキシ当量 2 1 0 g / e q)

20

エポキシ樹脂 3 : ジャパンエポキシレジン株式会社製「1 0 3 2 H 6 0」(エポキシ基平均 2 . 8 個以上、エポキシ当量 1 7 0 g / e q)

エポキシ樹脂 4 : ジャパンエポキシレジン株式会社製「Y X 4 0 0 0」(エポキシ基平均 2 個、エポキシ当量 1 8 5 g / e q)

(硬化剤)

硬化剤 1 : 明和化成株式会社製「M E H 7 6 0 0」(フェノール性水酸基当量 1 0 0 g / e q)

硬化剤 2 : 明和化成株式会社製「M E H 7 5 0 0 H」(フェノール性水酸基当量 1 0 0 g / e q)

硬化剤 3 : D I C 株式会社製「T D - 2 0 9 0」(フェノール性水酸基当量 1 0 5 g / e q)

30

硬化剤 4 : ジシアンジアミド

(硬化促進剤)

硬化促進剤 1 : 脂肪族ジメチルウレア化合物、サンアプロ株式会社製「U - C A T 3 5 0 3 N」

硬化促進剤 2 : 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、四国化成工業株式会社製「2 E 4 M Z」

(無機充填材)

無機充填材 1 : 水酸化アルミニウム、住友化学株式会社製「C 3 0 2 A」(平均粒子径 : 約 2 μ m)

40

無機充填材 2 : 球状シリカ、株式会社アドマテックス製「S O - C 2」(平均粒子径 : 約 0 . 5 μ m)

(ゴム成分)

ゴム成分 1 : シェル相がポリメタクリル酸メチルでありコア相が架橋アクリル重合体であるコアシェル型微粒子、ガンツ化成株式会社製「A C 3 8 1 6 N」

ゴム成分 2 : シェル相がポリメタクリル酸メチルでありコア相が架橋アクリル重合体であるコアシェル型微粒子、ガンツ化成株式会社製「A C 3 3 5 5」

(リン化合物)

リン化合物 1 : 三光株式会社製「H C A - H Q」(フェノール性水酸基当量約 1 6 2)

リン化合物 2 : クラリアントジャパン株式会社製「O P 9 3 5」

50

[樹脂ワニスの調製]

上記の配合成分を表1の配合量(質量部)で配合し、溶媒で希釈したものをディスパー等で攪拌、均一化した。このとき溶媒以外の配合成分(エポキシ樹脂、硬化剤を含む固形分)が60~75質量%となるように溶媒量を調整し、実施例および比較例のエポキシ樹脂組成物をワニスとして得た。

[プリプレグ作製条件]

基材として、ガラスクロス(日東紡績株式会社製「2116タイプクロス」)を用い、このガラスクロスにエポキシ樹脂組成物のワニスを室温にて含浸させ、その後、非接触タイプの加熱ユニットにより、約150℃で6分加熱することにより、ワニス中の溶媒を乾燥除去し、エポキシ樹脂組成物を半硬化させることによってプリプレグ1~10を作製した。プリプレグにおける樹脂量は、ガラスクロス100質量部に対して樹脂100質量部(樹脂50質量%)となるように調整した。

10

[銅張積層板成形条件]

上記において作製したプリプレグ8枚(340mm×510mm)を2枚の銅箔(厚み35μm、JTC箔、日鉱グールドフォイル株式会社製)の粗化面の間に挟んで200、2.94MPaで90分間積層成形して銅張積層板1~10を得た。

回路埋め込み性

銅張積層板1~10に残銅率50%となるように格子状の内層パターンを形成し、それぞれプリプレグ1~10を内層パターンを形成した内層用回路板に上下1枚ずつ重ねて加熱加圧することにより積層成形し、回路埋め込み性確認サンプル1~10を作製した。

20

【0038】

この回路埋め込み性確認サンプルについてボイドの有無を観察し、ボイドが観察された場合にはNGとして評価した。

半田耐熱性

回路埋め込み性確認サンプル1~10の外層銅箔を除去した後、50×50mmに切断し半田耐熱性試験用サンプル1~10を作製した。これを、それぞれ121℃/100%/6hrで吸湿処理した後、260℃の半田槽に30秒間浸け、剥離(デラミネーション)・白化の有無を確認した。

線膨張係数

上記において作製した銅張積層板について、IPC T M - 650に従ってTMA法によりT_g以下の温度域における線膨張係数を測定した。

30

【0039】

実施例および比較例について行った上記の各測定、評価結果を表1に示す。

【0040】

【表 1】

配合	製品名等	当量(g/eq)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
エポキシ樹脂1	EPPN502H	170	40	-	-	70	-	-	32	38	-	-
エポキシ樹脂2	VG3101	210	-	48.5	-	-	46	-	-	-	58	-
エポキシ樹脂3	1032H60	170	-	-	31	-	-	38	-	-	-	25
エポキシ樹脂4	YX4000	185	20	18.5	31	9	20	26	32	26	7	38
硬化剤1	MEH7600	100	30	-	-	-	-	-	36	36	-	-
硬化剤2	MEH7500H	100	-	33	-	-	-	36	-	-	25	-
硬化剤3	TD-2090	105	-	-	38	-	34	-	-	-	-	37
硬化剤4	シリアンジアミド	21	-	-	-	11	-	-	-	-	-	-
硬化促進剤1	U-CAT3503N		1	1	1	1	1	1	1	-	-	-
硬化促進剤2	2E4MZ		-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
無機充填材1	水酸化アルミニウム		50	20	-	40	-	-	50	50	20	50
無機充填材2	球状シリカ		100	80	100	90	120	250	180	100	80	180
ゴム成分1	AC3816N		10	-	-	15	-	-	-	15	-	-
ゴム成分2	AC3355		-	30	40	-	20	-	-	-	60	-
リン化合物1	HCA-HQ	162	10	-	-	10	-	-	-	-	10	-
リン化合物2	OP935		-	10	-	-	-	10	-	-	-	10
全エポキシ樹脂中における、エポキシ当量150~250g/eq で且つ1分子内のエポキシ基の平均数2.8以上の ハロゲン原子を含まない多官能エポキシ樹脂の量(質量%)			65	80	50	90	70	60	50	60	90	40
樹脂成分であるエポキシ樹脂および硬化剤の 合計量100質量部に対するゴム成分の量(質量部)			10	30	40	15	20	0	0	15	60	0
ブリブレグNo			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
銅張積層板No			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
回路埋め込み性確認サンプルNo			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
半田耐熱性試験用サンプルNo			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
回路埋め込み性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
半田耐熱性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
CTE(ppm) 測定範囲 Tg以下			11	12	12	11	11	11	12	11	12	11

表 1 より、実施例 1 ~ 7 では、エポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、無機充填材、および樹脂成分であるエポキシ樹脂および硬化剤の合計量 100 質量部に対して 0 ~ 50 質量部のゴム成分を必須成分とするエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂として、エポキシ当量 150 ~ 250 g / e q で且つ 1 分子内のエポキシ基の平均数 2 . 8 以上の八口ゲン原子を含まない多官能エポキシ樹脂をエポキシ樹脂全量に対して 50 ~ 100 質量%の量で用いると共に、硬化促進剤として脂肪族ジメチルウレア化合物を用いた結果、低熱膨張率を満足すると共に、耐熱性、回路埋め込み性も良好であった。

【 0 0 4 2 】

一方、比較例 1 ~ 3 では、硬化促進剤として脂肪族ジメチルウレア化合物の代わりに 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールを用いた以外は実施例 1 ~ 7 と類似の配合組成としたが、低熱膨張率は満足していたものの、耐熱性と回路埋め込み性が低下した。

フロントページの続き

- (72)発明者 有沢 達也
大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電工株式会社内
- (72)発明者 小泉 健
大阪府門真市大字門真1048番地 パナソニック電工株式会社内

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特開昭63-280725(JP,A)
特開2001-348418(JP,A)
特開平02-302426(JP,A)
特開2000-234048(JP,A)
特開2001-106771(JP,A)
特開平02-145676(JP,A)
特開2010-040232(JP,A)
特開2010-001350(JP,A)
特開2002-338790(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16
C08G 59/00 - 59/72