

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3735911号

(P3735911)

(45) 発行日 平成18年1月18日(2006.1.18)

(24) 登録日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 59/06 (2006.01)

C O 8 G 59/06

B 3 2 B 27/38 (2006.01)

B 3 2 B 27/38

C O 8 G 59/14 (2006.01)

C O 8 G 59/14

B 2 9 C 70/06 (2006.01)

B 2 9 C 67/14

G

B 2 9 K 105/06 (2006.01)

B 2 9 K 105:06

請求項の数 3 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-312374
 (22) 出願日 平成7年11月30日(1995.11.30)
 (65) 公開番号 特開平9-151236
 (43) 公開日 平成9年6月10日(1997.6.10)
 審査請求日 平成14年11月5日(2002.11.5)

(73) 特許権者 000002886
 大日本インキ化学工業株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 小椋 一郎
 千葉県市原市辰巳台東4-4-436
 (72) 発明者 高橋 勝治
 千葉県佐倉市染井野5-21-2

審査官 加賀 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた積層板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビナフトール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂、ビナフトール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂を多価フェノールで変性したエポキシ樹脂、又は、エポキシ樹脂とビナフトール化合物との反応により得られるエポキシ樹脂であって、その数平均分子量が700～2000であり、かつ、該エポキシ樹脂中のビナフチル構造の占める割合が10～70重量%のエポキシ樹脂(A)と、硬化剤(B)とを必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】

エポキシ樹脂(A)が、その全量に対して10～30重量%のハロゲン原子を含有する
 ことを特徴とする請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。 10

【請求項3】

請求項1～2の何れか1つに記載されたエポキシ樹脂組成物を基材に含浸してプリプレグとし、次いでこのプリプレグの複数枚を積層、加熱加圧して得られ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】

本発明はスルーホールメッキの耐熱衝撃信頼性に優れる高多層プリント配線基板を提供するエポキシ樹脂組成物並びに積層板に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

コンピューター等の情報処理用機器は小型化、高速化及び大容量化が求められている。LSI等の電子部品を搭載するプリント板においても信号伝送速度の高速化が要求されている。このため、プリント配線板に使用する積層板材料においては高密度実装可能な、耐熱性、寸法安定性、特に厚さ方向の低線膨張係数が要求されている。代表的なプリント配線板はエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をガラス布に含浸したプリプレグの積層板から成っており、特に耐熱性に優れるエポキシ樹脂として、例えば特開平6 - 184131号公報には、ビナフトールのジグリシジルエーテルを用いる技術が開示されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記特開平6 - 184131号公報に記載されたエポキシ樹脂は、確かに耐熱性に優れ、得られる積層板の耐ハンダクラック性等の特性には優れるものの、積層板の厚さ方向の線膨張係数が大きく、プリント配線板、特に多層プリント配線板にした場合に、温度サイクルテストなどの信頼性試験においてスルーホール導通部分にクラックが発生するなど、所謂寸法安定性に劣るといって課題を有していた。

【 0 0 0 4 】

本発明が解決しようとする課題は、積層板に用いた場合に、耐熱性に優れ、かつ、積層板厚さ方向の線膨張係数が小さく、プリント配線板にした場合の寸法安定性を飛躍的に改善でき、前記のスルーホール導通部分におけるクラックを防止できるエポキシ樹脂組成物並びに積層板を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、分子構造中にビナフチル構造を有する所定の構造のエポキシ樹脂であって、その数平均分子量が700～2000であり、かつ、該エポキシ樹脂中のビナフチル構造の占める割合が10～70重量%のエポキシ樹脂を用いることにより、優れた耐熱性を有し、かつ、低膨張係数を達成できる積層板が得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 6 】

即ち、本発明は、ビナフトール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂、ビナフトール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂を多価フェノールで変性したエポキシ樹脂、又は、エポキシ樹脂とビナフトール化合物との反応により得られるエポキシ樹脂であって、その数平均分子量が700～2000であり、かつ、該エポキシ樹脂中のビナフチル構造の占める割合が10～70重量%のエポキシ樹脂(A)と、硬化剤(B)とを必須成分とすることを特徴とするエポキシ樹脂組成物、及び、該エポキシ樹脂組成物を無機質基材に含浸してプリプレグとし、次いでこのプリプレグの複数枚を積層、加熱加圧して得られることを特徴とする積層板に関する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

本発明で用いるエポキシ樹脂(A)とは、ビナフトール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂、ビナフトール化合物とエピハロヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂を多価フェノールで変性したエポキシ樹脂、又は、エポキシ樹脂とビナフトール化合物との反応により得られるエポキシ樹脂であって、分子構造中にビナフチル構造を有し、かつ、その数平均分子量が700～2000のものであって、かつ、該エポキシ樹脂中のビナフチル構造の占める割合が10～70重量%のものである。ここでビナフチル構造は、その芳香核にアルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、以下の構造のものが挙げられる。

【 0 0 0 8 】

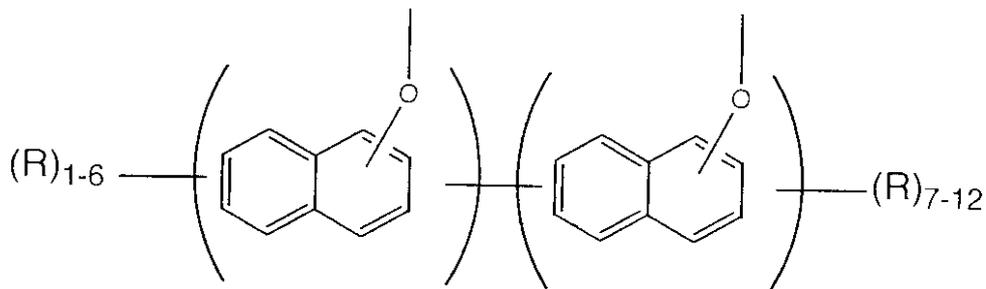
【化1】

10

20

30

40



R₁₋₁₂は各々独立した水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基

10

【0009】

また、本発明におけるエポキシ樹脂(A)の数平均分子量は700～2000の範囲である。即ち、数平均分子量が700より低い場合は、架橋密度が高くなりすぎ脆くなる他、線膨張係数が大きくなる為、寸法安定性が悪くなる。一方、2000より高い場合は、粘度が高くなり、含浸性を低下させる他、樹脂自体の耐熱性も悪くなり、耐ハンダクラック性に劣る。また、エポキシ樹脂(A)における数平均分子量は、例えば、エポキシ当量から計算する方法によって得られる。

20

【0010】

上記の特定分子量を有するエポキシ樹脂(A)は、前記したとおり、1)ビナフトール化合物とエピハロヒドリンとを反応させて高分子量化したもの、2)ビナフトール化合物とエピハロヒドリンとの反応させて得られるエポキシ樹脂を多価フェノール化合物で変性したもの、或いは、3)エポキシ樹脂をビナフトール化合物で変性したもの、である。

【0011】

このようなエポキシ樹脂を得る方法として特に制限されないが、例えば 1 のエポキシ樹脂を得る具体的な方法としては、ビナフトール化合物と水酸基に対して当量以下のエピハロヒドリンを用いて反応させて一気に所定の分子量のエポキシ樹脂を得る方法が挙げられる。その際、ビナフトール化合物に加えて、ビスフェノールAやテトラプロモビスフェノールA、或いはそれらの混合物等の多価フェノールを添加して2成分以上の共縮エポキシ樹脂としてもよい。

30

【0012】

次に、2 のエポキシ樹脂を得る方法としては、まず、ビナフトール化合物と該化合物中の水酸基に対して過剰当量のエピハロヒドリンを用いて反応させて得られるビナフトール化合物のジグリシジルエーテルの含有量が70重量%以上であるベースエポキシ樹脂を得、次いで、ビスフェノールA或いはテトラプロモビスフェノールA、或いはそれらの混合物等の多価フェノールで変性する方法が挙げられる。

40

【0013】

次に、3 のエポキシ樹脂を得る方法としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、或いはそれらの混合物等のエポキシ樹脂とビナフトール化合物を反応させる方法が挙げられる。

【0014】

これらの方法において使用するビナフトール化合物としては特に限定されるものではないが、耐熱性並びに寸法安定性の点から1, 1'-ビ-2-ナフトールが好ましい。また、多価フェノールとしては特に制限されるものではないが、積層板の難燃性の点からハロゲン原子を含有するものが好ましく、具体的にはテトラプロモビスフェノールAが好ましい。また、テトラプロモビスフェノールAは適宜、ビスフェノールA等の多価フェノールと

50

併用することによりハロゲン含有量を調節することができる。

【0015】

また、3のエポキシ樹脂を製造する方法において使用するエポキシ樹脂も、同様に難燃性の点からテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

【0016】

この様にして得られるエポキシ樹脂(A)は、ビナフチル構造の占める割合が10~70重量%である。即ち、10重量%以上の場合は、低線膨張係数の効果がより顕著なものとなり、一方、70重量%以下の場合は、硬化物の強度に優れたものとなり、ドリル加工性がより改善される。さらには難燃効果を得るためには、既述の通り、エポキシ樹脂(A)中にハロゲン原子を含有することが好ましく、10~30重量%の割合でハロゲン原子を含有させることが好ましい。即ち、10重量%以上の場合、難燃効果が顕著なものとなり、一方、30重量%以下の場合は気中耐熱性が良好なものとなる。ハロゲン原子としては、特に限定されるものではないが、臭素、塩素を挙げることができるが、難燃効率が高い点から臭素が特に好ましい。

10

【0017】

硬化剤(B)としては、公知の硬化剤を組み合わせられ、特に限定されるものではないが、例示するならばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、C1~C10のモノ或いはジアルキル置換フェノールノボラック樹脂、フェノールとC1~C10のモノ或いはジアルキル置換フェノール共縮ノボラック樹脂、フェノール類とジシクロペンタジエン、リモネン、ピネン等の環状ジエンとの重付加物、フェノール類とジビニルベンゼンの重付加物等の多価フェノール化合物や、ジシアンジアミド、芳香族アミン、脂肪族アミン等のアミン系硬化剤、酸無水物、ヒドラジド化合物、ルイス酸錯体等が挙げられる。好ましくはジシアンジアミドや多価フェノール化合物である。またその配合量は、アシル基がエポキシ基に対して、0.3~1.2当量になる範囲が好ましい。

20

【0018】

また本発明の効果を損なわない程度に、従来公知の2官能エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂、他の熱硬化性樹脂を併用することも可能である。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、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、C1~C10のモノ或いはジアルキル置換フェノールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールとC1~C10のモノ或いはジアルキル置換フェノール共縮ノボラック樹脂型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、シアネート樹脂等である。これらの中でも特に本発明の効果が顕著なものとなる点からビスフェノールA型エポキシ樹脂及びテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、特に難燃効果の点からテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。また、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いる場合には、組成物中の全エポキシ樹脂成分に対して10~30重量%の割合でハロゲン原子を含有する用にその使用量を調製することが好ましい。

30

【0019】

また上記された如き各化合物を硬化剤として用いる際は、硬化促進剤を適宜使用することができる。硬化促進剤としては公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、第3級アミン類、イミダゾール類、有機酸金属塩類、アミン錯塩、トリフェニルホスフィン等のリン系化合物等が挙げられ、これらは単独のみならず2種以上の併用も可能である。

40

【0020】

本発明の積層板は、上記各成分を含有する組成物をメチルエチルケトン、エチレングリコール等の溶剤を用いて均一に溶解させたものを基材に含浸し、加熱乾燥して得たプリプレグとし、次いで、このプリプレグの複数枚を積層、加熱加圧することにより目的とする積層板が得られる。

【0021】

50

ここで用いられる基材としては、特に制限されないが、ガラス繊維、ポリエステル繊維、アルミナ繊維、ポリアミド繊維等の有機、無機繊維からなる織布、紙、マットあるいはこれらの組み合わせからなる基材が挙げられる。

【0022】

また、溶剤の使用量は特に制限されないが、基材への含浸性の点から不揮発分で35～65重量%であることが好ましく、また、基材へ含浸させる際の組成物の使用量は、プリプレグ中の樹脂量が30～70重量%となる割合が好ましい。また、積層するプリプレグの枚数は特に制限されず、例えば1～15枚の範囲が挙げられる。

【0023】

また、本発明の積層板からプリント配線板を製造した場合、本発明の積層板は、線膨張係数が小さい為、寸法安定性に優れたものとなり、更に、多層のプリント配線板、具体的には6層以上さらには10層以上の高多層のプリント配線板としても優れた寸法安定性を発現する。

【0024】

【実施例】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1

コンデンサーと攪拌器を設置した2リットルのガラス製ビーカーに1,1'-ビ-2-ナフトール286gをエピクロルヒドリン925gに溶解し、攪拌しながら次いで20%NaOH水溶液440gを50において3時間要して滴下した。その後1時間その温度で攪拌を続け、攪拌を停止し水層を棄却した。次いで過剰のエピクロルヒドリンを蒸留回収した後、MIBK600gと水150gを添加して、無機塩を除去したのち、共沸脱水工程を経て、その後濾過した。そして濾液を蒸留回収することにより358gのエポキシ当量229g/eqのエポキシ樹脂を得た。次にこのエポキシ樹脂229gにテトラプロモビスフェノールA118gを加え、トリフェニルフォスフィン0.18gを添加して、130において3時間反応させて目的のエポキシ樹脂(a)322gを得た。このエポキシ樹脂のエポキシ当量は610gであり、エポキシ当量から計算した数平均分子量は1220であった。またこのエポキシ樹脂中のピナフチル構造の占める割合は、48重量%であり、臭素原子含有量は20重量%であった。

【0025】

合成例2

合成例1と同様な反応器に1,1'-ビ-2-ナフトール286gとエピクロルヒドリン130gとMIBK100gを仕込み、溶解したのち、20%NaOH水溶液420gを50で3時間要して攪拌しながら滴下した。その後1時間攪拌を続けた後、攪拌を停止して水層を棄却した。その後脱水工程を経て、濾過した後、MIBKを蒸留回収することによりエポキシ当量620g/eqのエポキシ樹脂305gを得た。次いでこのエポキシ樹脂100gとエポキシ当量400g/eq、臭素原子含有量48重量%のテトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂71gをブレンドすることによりエポキシ当量504g/eqの目的のエポキシ樹脂(b)152gを得た。このエポキシ樹脂のエポキシ当量から計算した数平均分子量は1008、ピナフチル構造の占める割合は42重量%、臭素原子含有量は20重量%であった。

【0026】

合成例3

合成例1と同様な反応器に、エポキシ当量184g/eqの液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂184gと1,1'-ビ-2-ナフトール100gを仕込み、トリフェニルフォスフィン0.22gを添加し、130で5時間反応させることにより、エポキシ当量949g/eqの目的のエポキシ樹脂(c)267gを得た。このエポキシ樹脂のエポキシ当量から計算した数平均分子量は1898、ピナフチル構造の占める割合は30重量%であった。

【0027】

10

20

30

40

50

上記各合成例 1 ~ 3 で得られたエポキシ樹脂 (a) ~ (c) の数平均分子量、ビナフチル構造含有量および臭素含有量を以下の表 1 にまとめて示す。

【 0 0 2 8 】

【 表 1 】

表 1

エポキシ樹脂	(a)	(b)	(c)
数平均分子量	1220	1008	1898
ビナフチル構造含有量 (%)	48	42	30
臭素含有量 (%)	20	20	-

10

【 0 0 2 9 】

混合例 1 (エポキシ樹脂 (A) を他のエポキシ樹脂と混合した例)

合成例 3 で得られたエポキシ樹脂 (c) の 2 0 0 g とエポキシ当量 4 0 0 g / e q のテトラプロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1 4 3 g をブレンドして全体としてエポキシ当量 6 0 6 g / e q となるエポキシ樹脂混合物 (d) 3 3 0 g を得た。このエポキシ樹脂混合物のエポキシ当量から計算した数平均分子量は 1 2 1 2 で、ビナフチル構造の占める割合は 1 8 重量%、臭素原子含有量は 2 0 重量%であった。

20

【 0 0 3 0 】

比較混合例 1 (比較例として使用するエポキシ樹脂成分の調製例)

合成例 1 と同様にして 1 , 1 ' - ビ - 2 - ナフトールとエピクロルヒドリンとを反応させて得られたエポキシ当量 2 2 9 g / e q のエポキシ樹脂 2 2 9 g (エポキシ当量から計算した数平均分子量は 4 5 8) を、エポキシ当量 4 0 0 g / e q のテトラプロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂 1 6 4 g とブレンドしてエポキシ当量 2 7 8 g / e q のエポキシ樹脂混合物 (e) 3 8 7 g を得た。このエポキシ樹脂のエポキシ当量から計算した数平均分子量は 5 5 6 で、ビナフチル構造の占める割合は 3 5 重量%、臭素原子含有量は 2 0 重量%であった。

30

【 0 0 3 1 】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 4

表 2 および表 3 の配合に従って、エポキシ樹脂 (a)、エポキシ樹脂 (b)、エポキシ樹脂混合物 (d)、エポキシ樹脂 (e)、及び、比較に用いる臭素含有量 2 0 重量%の難燃エポキシ樹脂「E P I C L O N 1 1 2 0」(大日本インキ化学工業(株)製)をメチルエチルケトンで溶解させ、次いで予めメチルセロソルブに溶解させておいた硬化剤としてジシアンジアミド或いは B P A ノボラック樹脂(軟化点 1 0 5)と硬化促進剤 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール(2 E 4 M Z)を加えて、不揮発分(N V)が 5 5 % なる混合溶液を調製した。この際の硬化剤の量はエポキシ基に対して 0 . 5 当量となるような割合にし、また硬化促進剤量はエポキシ樹脂に対して 0 . 5 重量部になる割合にした。

40

【 0 0 3 2 】

次にそれぞれの混合溶液を用い、基材であるガラスクロス W E - 1 8 K - 1 0 4 - B Z 2 (日東紡(株)製)に含浸させ、5 0 で 4 分乾燥させて樹脂分 4 0 % のプリプレグを作製した。

【 0 0 3 3 】

次いで、得られたプリプレグを 4 枚用い、その両表面に 1 . 8 μ m 厚の銅箔各 1 枚を積層し、接触圧下(1 K g / c m ²)で 1 7 0 で 3 分間、次いで 4 0 K g / c m ² で圧力下で 1 7 0 で 9 0 分間というプレス条件で成形し、厚さ約 5 m m の銅張積層板を得た。この

50

積層板の表面銅箔をエッチング除去した後、121 で圧力2.0気圧のプレッシャークッカー条件下で20時間処理し重量増加率を測定した。また、厚み方向の線膨張係数をTMA(熱機械分析)で測定し、50 から120 の平均値を求めた。また、プリプレグ3枚とその両面に35 μ m厚の銅箔各1枚を用いて、175、60分間、50Kg/cm²の条件で積層成形して銅張積層板を得て、内層回路加工を施した。この内層回路3枚を用い、その間にプリプレグ各3枚を配して6層配線板を作成し、以下の評価基準に従って各種試験を行なった。

【0034】

測定方法は次の通りである。

(1) 吸水率：プレッシャークッカーテスト処理(121、2.0気圧、飽和水蒸気圧)を20時間行い、重量増加率を算出した。 10

(2) 線膨張係数：50から120までの、平均線膨張係数。

(3) ドリル加工性：1mmのドリルで1万個の穴をあけ、そのうち100個を選び、スミア発生率を求めドリル加工性とした。

(4) ハンダ耐熱性：260のハンダ浴に360秒間浮かべた後、外観を調べ、ふくれのないものを、ふくれのあるものを \times とした。プレッシャークッカーテスト処理条件は、121、2.0気圧の飽和水蒸気圧下で3時間処理した。

(5) 外層銅箔引き剥し強さ：外層銅箔の引き剥し強さをJIS C 6481に従って測定した。

(6) 耐バレルクラック性：ドリル加工した6層配線板にスルーホールメッキを施した後、スルーホール抵抗を計測し、初期抵抗値より10%増加していた場合を \times 、10%未満の場合をとした。 20

【0035】

以上の測定結果を表2及び表3に示した。

【0036】

【表2】

表 2

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
エポキシ樹脂 (a) (部)	100	100	—	—	—	—
(b) (g)	—	—	100	100	—	—
エポキシ樹脂混合物(d) (g)	—	—	—	—	100	100
ジシアジアミド (g)	3.4	—	4.1	—	3.5	—
BPA/ポラク樹脂 (g)	—	18	—	22	—	18
2 E 4 M Z (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
5 mm厚積層板						
吸水率 (%)	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5
線膨張係数 (ppm)	40	42	48	45	46	41
6層積層板						
ドリル加工性(スミ発生率)(%)	3	2	3	2	3	2
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	○
耐ハレクラック性 1000サイクル	○	○	○	○	○	○

10

20

30

【 0 0 3 7 】

【 表 3 】

表 3

	比較例			
	1	2	3	4
エポキシ樹脂混合物(e) (部)	100	100	—	—
EPICLON 1120 (g)	—	—	100	100
ジソジソアミド (g)	7.5	—	4.3	—
BPA/ホスラック樹脂 (g)	—	40	—	23
2E4MZ (g)	0.5	0.5	0.5	0.5
5mm厚積層板				
吸水率 (%)	0.6	0.9	0.9	0.9
線膨張係数 (ppm)	45	45	77	77
6層積層板				
ドリル加工性(スミア発生率)(%)	13	10	22	19
ハンダ耐熱性	○	○	×	×
耐ハレルクラック性 1000サイクル	×	×	×	×

10

20

30

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、積層板に用いた場合に、耐熱性に優れ、かつ、積層板厚さ方向の線膨張係数が小さく、プリント配線板にした場合の寸法安定性を飛躍的に改善でき、スルーホール導通部分におけるクラックを防止できるエポキシ樹脂組成物並びに積層板を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
B 2 9 L 9/00 (2006.01) B 2 9 L 9:00

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

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 59/00-59/72

B29C 70/06-70/24

B32B 27/38