

-1-

明 細 書

ハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物

技術分野

本発明は、ハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を含有するプリプレグ、並びにこれらプリプレグを用いて製造された積層板、銅張積層板及びプリント配線板に関する。

背景技術

近年、世界的な環境問題や人体に対する安全性についての関心の高まりとともに、電気・電子製品については、難燃性という要求に加えて、より少ない有害性、より高い安全性という要求が増大している。すなわち、電気・電子製品は、単に燃えにくいだけでなく、有害性ガスや発煙の発生が少ないことが要望されている。従来、電気・電子部品を搭載するプリント配線板は、通常ガラスエポキシからなる基板を有するが、そこに使用されているエポキシ樹脂としては、難燃剤として作用する臭素を含有する臭素化エポキシ、特にテトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂が一般に使用されている。

このような臭素化エポキシ樹脂は、良好な難燃性を有するものの、燃焼時に有害なハロゲン化水素（臭化水素）ガスを発生するため、その使用が抑制されつつある。そのため、通常のエポキシ樹脂に非ハロゲン系難燃剤、例えば、窒素化合

-2-

物、リン化合物、無機化合物等を配合した組成物が開発されている（例えば、英国特許第1, 112, 139号、日本国特開平2-269730号参照）。しかしながら、これら難燃付与性添加剤は、エポキシ樹脂の硬化に悪影響を及ぼしたり、硬化組成物の耐湿性を低下させたり、あるいは組成物のガラスクロスへの含浸性を低下させる等の問題がある。

また、上記難燃性と同様に安全性の向上の観点からプリント配線板が持つべき重要な特性として、耐トラッキング性がある。耐トラッキング性は、特に、空気調和機やテレビ用のプリント配線板等高電圧回路を有する基板に特に求められている。

従来、耐トラッキング性を提供するために、プリント配線板に使用される樹脂組成物中に、炭化され難い物質として、鎖状炭化水素類、環式化合物または無機材料が配合されていたが、鎖状炭化水素類や環式化合物は、プリント配線板の耐熱性を低下させ、また無機材料は、多量に用いなければならないという不都合があった。

したがって、本発明は、ハロゲンを含まずに良好な難燃性を示すとともに、良好な耐トラッキング性をも示すエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、そのようなエポキシ樹脂で含浸されたプリプレグ、並びにこれらプリプレグを用いて製造された積層板、銅張積層板及びプリント配線板を提供することも目的とする。

-3-

発明の開示

本発明は、上記目的を達成するために、(A)ビスフェノールA型エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)それぞれが被覆層で被覆され、その被覆層の少なくとも最外層が樹脂により構成されている赤リン粒子、及び(D)無機充填剤を包含するハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらに、上記本発明ハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物で含浸されたプリプレグ、並びにこれらプリプレグを用いて製造された積層板、銅張積層板、及びプリント配線板をも提供する。本発明のプリプレグは、ガラス基材に本発明のエポキシ樹脂組成物を含浸させてなる。また、本発明の積層板は、本発明のプリプレグが複数重ね合わされ、エポキシ樹脂組成物が硬化されている。本発明の銅張積層板は、本発明の積層板の少なくとも一方の面に銅箔を有する。また、本発明のプリント配線板は、本発明の銅張積層板の銅箔に配線層が形成されているものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のエポキシ樹脂組成物は、成分(A)として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含有する。ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、当該技術分野において周知のように、ビスフェノールAとエピクロロヒドリン等との反応生成物である。本発明において使用するビスフェノールA型エポキシ樹脂は、通常、170以上のエポキシ当量を有する。エポキシ当量が1000を超えると、得られる組成物はガラスクロス

-4-

中への含浸性が低下するので好ましくない。このようなビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、市販されており、例えば、エピコート (EPIKOTE) シリーズとして日本国の油化シェル社から、またアラルダイト (ARALDITE) シリーズとしてチバーガイギー社から入手できる。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、単独で、又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物の成分 (B) は、硬化剤である。この硬化剤 (B) は、エポキシ樹脂の硬化に通常使用される硬化剤であればよい。そのような硬化剤には、アミン系硬化剤及びフェノール系硬化剤が含まれる。アミン系硬化剤の例を挙げると、ジシアンジアミド、芳香族アミン (例えば、ベンジルアミン類) である。また、フェノール系硬化剤の例を挙げると、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 型ノボラック樹脂等である。

本発明のエポキシ樹脂組成物の特徴的な成分 (成分 (C)) は、少なくとも樹脂被覆された赤リン粒子である。被覆された赤リン粒子は、本発明のエポキシ樹脂組成物において、難燃性付与剤として作用するばかりでなく、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて製造されたプリント配線板に耐トラッキング性を付与することがわかった。これら赤リン粒子は、平均粒径 $200\ \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、その形状は、球状であることが好ましい。各赤リン粒子を被覆する被覆層は、少なくとも最外層が樹脂、特に熱硬化された樹脂により構成されている。この樹脂被覆により赤リン粒子の耐湿性が向上

-5-

する。好ましくは、各赤リン粒子は、赤リン粒子表面に付着された無機材料粒子からなる第1の層と、この第1の層を覆う樹脂特に熱硬化樹脂からなる第2の層により二重に被覆されている。第1の層を構成する無機粒子は、好ましくは、水酸化アルミニウム及び／または水酸化亜鉛粒子により構成される。また、第2の層を構成する熱硬化樹脂は、フェノール／ホルムアルデヒド樹脂、尿素／ホルムアルデヒド樹脂、メラミン／ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール／ホルマリン樹脂、アニリン／ホルミアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂により構成される。このような被覆された赤リン粒子自体は、その製造方法を含めて、日本国特公平4-37862号及び特公平6-27217号に記載されている。簡単に述べると、例えば、黄リンを加熱処理により赤リンに転化して球状赤リン粒子を得、これを水中に懸濁させ、その水懸濁液にアルミニウムまたは亜鉛の水溶性塩（例えば、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸亜鉛、塩化亜鉛）の水溶液を加え、水酸化ナトリウムによる中和または重炭酸アンモニウムによる複分解によって水酸化アルミニウムまたは水酸化亜鉛を赤リン粒子上に吸着させる。水酸化物の量は赤リン100重量当たり1～30重量部であることが好ましい。水酸化物により被覆された赤リン粒子の水懸濁液に上記熱硬化性樹脂の原料を添加するか、またはそれらの初期縮合物を添加し、加熱処理して硬化樹脂からなる第2の層を形成する。樹脂被覆層の量的割合は、赤リン粒子100重量部に対して1～30重量部であることが好ましい。

-6-

本発明のエポキシ樹脂組成物に含まれる成分(D)は、無機充填剤であり、エポキシ樹脂組成物に付加的な難燃性、耐熱性、耐湿性を付与する。これら充填剤には、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム粉末等が含まれ、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物において、樹脂分(成分(A) + 成分(B))は、成分(A)、成分(B)、成分(C)及び成分(D)の合計重量の50ないし90重量%の割合で用いることが好ましい。従って、成分(C)と成分(D)との合計重量は、成分(A)、成分(B)、成分(C)及び成分(D)の合計重量の50～10重量%であることが好ましい。そして、被覆赤リンである成分(C)は、成分(A)、成分(B)、成分(C)及び成分(D)の合計重量の0.5ないし20重量%の割合で用いることが好ましい。

エポキシ樹脂の硬化剤である成分(B)がフェノール樹脂系硬化剤である場合、エポキシ樹脂成分(成分(A))とフェノール樹脂系硬化剤とは、フェノール樹脂系硬化剤の水酸基当量1に対してエポキシ当量が0.8ないし1.2、好ましくは0.95ないし1.05となるように配合することが望ましい。エポキシ樹脂の硬化剤である成分(B)がアミン系硬化剤である場合、アミン系硬化剤は、エポキシ樹脂成分(A)の重量の1ないし10重量%の範囲内で用いることが望ましく、特に、アミン系硬化剤がジシアンジアミドである場合、その量はエポキシ樹脂成分(A)の重量の2ないし3

-7-

重量%の範囲内で用いることが好ましい。

なお、本発明のエポキシ樹脂組成物には、組成物の硬化時間を短縮するために、硬化促進剤を含めることができる。そのような硬化促進剤としては、エポキシ樹脂の硬化促進に通常使用されているものを用いることができ、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物が含まれる。これら硬化促進剤は、単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂の硬化を促進するに十分な少量で用いられる。

以上述べた本発明のエポキシ樹脂組成物は、これをプロピレングリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶媒で希釈してワニスとなし、これをガラス不織布、ガラス織布等の多孔質ガラス基材に塗布・含浸させ、加熱するという通常の方法によりプリプレグを製造することができる。また、このプリプレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面又は両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の方法で加熱・加圧してガラスエポキシ銅張積層板を得ることができる。このとき、銅箔を用いなければ、積層板が得られる。多層板は、銅張積層板（内層板）に回路を形成し、ついで銅箔をエッチング処理した後、内層板の少なくとも片面にプリプレグ及び銅箔を重ね合わせ、これを例えば170℃、40kg/cm²の圧力で90分間加熱・加圧するという通常の方法により製造することができる。さらに、プリント配線板は、銅張積層板もしくは多層板にスルーホールを形成し、スルーホールメ

-8-

ッキを行った後、所定の回路を形成するという通常の方法により製造することができる。

以下、本発明を実施例により説明する。

実施例 1

260重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート1001（油化シェル社製、エポキシ当量456、樹脂固形分70重量%）、65重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂YDCN-704P（東都化成社製、エポキシ当量210、固形分70重量%）、25重量部の被覆赤リン粒子（水酸化アルミニウム及びフェノール樹脂で被覆、赤リン含有率85重量%）、104重量部のビスフェノールA型ノボラック樹脂（水酸基価118、固形分70重量%）、175重量部の水酸化アルミニウム、及び0.1重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物に溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）を加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

実施例 2

260重量部ビスフェノールA型エポキシ樹脂エピコート1001（前出）、65重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂YDCN-704P（前出）、50重量部の被覆赤リン粒子（水酸化アルミニウム及びフェノール樹脂で被覆、赤リン含有率85重量%）、104重量部のビスフェノールA型ノボラック樹脂（水酸基価118、固形分70重量%）、100重量部の水酸化アルミニウム、及び0.1重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物にPGM

-9-

を加えて樹脂固形分 65 重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

実施例 3

260 重量部のビスフェノール A 型エポキシ樹脂エピコート 1001 (前出)、65 重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂 YCDN-704P (前出)、35 重量部の被覆赤リン粒子 (水酸化アルミニウム及びフェノール樹脂で被覆、赤リン含有率 85 重量%)、115 重量部の水酸化アルミニウム、及び 6 重量部のジシアンジアミドからなる混合物に PGM を加えて樹脂固形分 65 重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

比較例 1

283 重量部の臭素化エポキシ樹脂 (大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 490、固形分 75 重量%)、34 重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂 YCDN-704P (前出)、92 重量部のビスフェノール A 型ノボラック樹脂 (大日本インキ化学工業社製、水酸基価 118、固形分 70 重量%)、200 重量部の水酸化アルミニウム、及び 0.1 重量部の 2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物に PGM を加えて樹脂固形分 65 重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

比較例 2

360 重量部の比較例 1 で用いた臭素化エポキシ樹脂、43 重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂 YCDN-704P (前出)、7.5 重量部のジシアンジアミド、200

-10-

重量部の水酸化アルミニウム、及び0.1重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾールからなる混合物にジメチルホルムアミドを加えて樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調製した。

実施例1ないし3及び比較例1ないし2で得たエポキシ樹脂ワニスの各々をガラス不織布又はガラス織布に連続的に塗布・含浸させ、160℃の温度で乾燥してプリプレグを製造した。こうして得られたプリプレグ8枚を重ね合せ、この積層体の両面に厚さ18 μ mの銅箔を重ね合せて170℃の温度、40kg/cm²の圧力で90分間加熱・加圧し、厚さ1.6mmのガラスエポキシ銅張積層板を得た。

得られた銅張積層板について、難燃性、耐トラッキング性、絶縁抵抗、初期及び長期経過後の銅箔引剥がし強さ、耐熱性及び耐湿性を測定した。結果を表1に示す。

表 1

組成物 特性	実 施 例			比 較 例	
	1	2	3	1	2
難燃性 ^{*1}	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
耐トラッキング 性 ^{*2}	600V	600V	600V	200V	200V
絶縁抵抗 (Ω) ^{*3}	8.0 ×10 ¹²	4.0 ×10 ¹²	1.0 ×10 ¹²	2.0 ×10 ¹²	2.0 ×10 ¹²
引き剥がし 強さ ^{*4}	初期	1.50	1.50	1.55	1.50
	長期	1.45	1.40	1.45	0.90
耐熱性 ^{*5}	5分間	◎	◎	◎	◎
	10分間	◎	◎	◎	◎
	15分間	◎	◎	◎	○
	20分間	◎	◎	◎	△
耐湿性 ^{*6}	条件A	◎	◎	◎	◎
	条件B	◎	◎	◎	○

注：

*1：UL94 難燃性試験に準じて測定。

*2：IEC-PB112に準じて測定。

*3：JIS-C-6481に準じて測定。

*4：JIS-C-6481に準じて測定。単位は、KN
/m。

*5：260℃の半田浴上に、表に示した各時間試料を浮かべ、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。

◎印…膨れなし；○印…一部に膨れあり；

△…大部分に膨れあり；×…全面に膨れあり

-12-

* 6 : 試料を条件A (煮沸6時間) 又は条件B (120℃、2気圧の水蒸気中7時間放置) で処理した後、260℃の半田浴中に30秒間浸漬した後、膨れの有無を観察し、以下の基準で評価した。

◎印…膨れなし；○印…一部に膨れあり；

△…大部分に膨れあり；×…全面に膨れあり

実施例 4

実施例2で得たエポキシ樹脂ワニスをガラス不織布又はガラス織布に連続的に塗布・含浸させ、160℃の温度で乾燥してプリプレグを製造した。こうして得られたプリプレグ8枚を重ね合せ、170℃の温度、40kg/cm²の圧力で90分間加熱・加圧し、ガラスエポキシ積層板を得た。

実施例 5

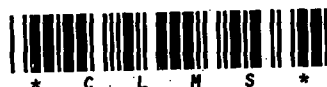
実施例4と同様にしてプリプレグを製造した。このプリプレグを重ね合せ、その両側に厚さ35μmの銅箔を重ね合せて同様に加熱・加圧して板厚0.8mmの内層板を製造した。この内層板の両面に上記プリプレグを重ね合せ、その上にそれぞれ厚さ18μmの銅箔を重ね合せて同様に加熱・加圧して板厚1.6mmの多層板を製造した。

以上述べたように、本発明によれば、ハロゲンを含有しないで優れた難燃性を示すとともに、耐熱性、耐湿性、耐トラッキング性に優れたガラスエポキシ銅張積層板を与えるエポキシ樹脂が提供される。このようなガラスエポキシ銅張積層板を用いて種々の特性に優れたプリント配線板を製造することができる。

-13-

請求の範囲

1. (A) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) それぞれが被覆層で被覆され、その被覆層の少なくとも最外層が樹脂により構成されている赤リン粒子、及び(D) 無機充填剤を包含するハロゲンフリーの難燃性エポキシ樹脂組成物。
2. ビスフェノール A 型エポキシ樹脂が、170 ないし 1000 のエポキシ当量を有する請求項 1 記載の組成物。
3. 各赤リン粒子が、水酸化アルミニウムまたは水酸化亜鉛からなる第 1 の層と、該第 1 の層上に形成され、フェノール樹脂からなる第 2 の層とにより二重に被覆されている請求項 1 又は 2 記載の組成物。
4. 成分 (A) 及び成分 (B) が、合計で、成分 (A)、成分 (B)、成分 (C) 及び成分 (D) の合計重量の 50 ないし 90 重量%の割合で含まれる請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項記載の組成物。
5. 成分 (C) が、成分 (A)、成分 (B)、成分 (C) 及び成分 (D) の合計重量の 0.5 ないし 20 重量%の割合で含まれる請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項記載の組成物。
6. 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項記載のエポキシ樹脂組成物で含浸されたガラス基材を包含するプリプレグ。
7. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された、重ね合わされた複数の請求項 6 記載のプリプレグからなる積層板。
8. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された請求項 6 のプリプレグからなる基板、及び該基板の少なくとも片面に接合され



-14-

た銅箔を備えた銅張積層板。

9. 当該エポキシ樹脂組成物が硬化された請求項6のプリブレグからなる基板、及び該基板の少なくとも片面に形成された配線層を備えたプリント配線板。

