

# H種積層用新耐熱レジン

## New Class-H Heat-Resistant Resins for Laminates

Laminates, which are in extensive use in general electric and electronic equipment, are required today to have heat resistance as there is arising a strong demand for reduction of product size and improvement of reliability. In pursuit of high heat-resistant resins for laminates, the authors have developed a hetero cyclic resin, "IE", for use in printed circuit boards featuring flame resistance, rapid curability and low cost, and a new diphenylether resin, "HD", featuring high heat resistance, high strength and rapid curability. Outstanding also in electric and mechanical properties and moisture resistance they are expected to meet general acceptance in the industrial fields concerned.

横野 中\* *Hitoshi Yokono*  
沼田 俊一\* *Shunichi Numata*  
和嶋 元世\* *Motoyo Wajima*  
高橋 昭雄\* *Akio Takahashi*  
四十物 雄次\*\* *Yuji Aimono*  
間部 幹夫\*\*\* *Mikio Manabe*  
塚西 憲次\*\*\*\* *Kenji Tsukanishi*

### 1 緒 言

現在、電子機器用積層材料としては、印刷配線板用基板が主たるものであり、コンピュータ用印刷配線板のように高性能を要求される分野には、従来エポキシレジンを用いた積層材料 (NEMA規格, G-10) が使用されてきた。しかし、半導体の高集積化に伴い、例えば中規模集積回路 (MSI) や大規模集積回路 (LSI) などの印刷配線板への効率的な実装には、300℃以上でのリフローソルダ法が用いられるすう勢にあり<sup>(1)</sup>、高温に耐える基板が必要となっている。また印刷配線板上での実装密度も6年間に10倍の割合で増大しており<sup>(2)</sup>、高密度化に伴う発熱量の増加も大きな問題である。従って目下印刷配線板用材料である銅張り積層板 (以下、MCLと略す) は高耐熱性を指向しており<sup>(3)</sup>、これは同時に印刷配線板の信頼度の向上にもつながる。

将来、コンピュータの多層印刷配線板用MCLには、耐熱性の良いイミドレジンが使われるものと予想されており<sup>(4)</sup>、高信頼性を要求される宇宙、航空機産業などの一部の分野では既に実用に供されている<sup>(4)</sup>。しかし、イミドレジンには耐熱性に優れている反面、エポキシレジンに比べて価格が高いこと及び硬化性に問題があり<sup>(5)</sup>、汎用コンピュータの分野にまで普及させるにはこれらの問題点の解決が望まれる。

一方、電気機器の分野では、小形軽量化、高性能化などの観点から、機器の使用温度が高くなる傾向にあるが、それに伴い耐熱性の優れた有機絶縁材料が強く望まれている。

従来、重電機器用耐熱材料としては、シリコーン<sup>(6)</sup>、並びにジフェニルエーテル系レジン<sup>(7)</sup>が使われてきた。シリコーンは高温強度、耐溶剤性に難点があるため、これらの特性が問題となる分野ではジフェニルエーテル系レジンが使われる傾向にある。この系統のレジンには共通して硬化性が悪いという難点があり、厚物の大形積層品の製造が難しく、この点の改善が望まれていた。

### 2 印刷配線板用高耐熱、耐燃性 "IE" レジン

#### 2.1 "IE" レジンの開発

筆者らはイミドレジンの難点である価格、硬化性をできる

表1 "IE" レジンとイミドレジンの硬化条件の比較 "IE" レジンは、従来のイミドレジンに比べて速硬化性である。

Table 1 Cure Schedule of IE Resin Compared with Polyimide and Epoxide Resins

レジン	成形条件	アフタキュア条件
"IE" レジン	180℃ 60分	200℃以上 数時間
イミドレジン	180~360℃ 60分	250℃以上 数十時間
エポキシレジン (NEMA規格 G-10)	160~180℃ 60~120分	—

だけエポキシレジンに近づけることを目標として、耐熱レジンの開発に取り組んできた。

その結果、反応性の優れた数種の官能基を導入した付加重合型で、比較的安価な"IE"レジンを開発するに至った。表1が"IE"レジンとイミドレジン及びエポキシレジン (NEMA規格, G-10) を用いたMCLの成形条件、アフタキュア条件を比較したものである。"IE"レジンの硬化性はかなりエポキシレジンに近づいている。図1は"IE"レジンの空気中の加熱減量 (TGA) 曲線である。減量開始温度はイミドレジンに比べて低いですが、500℃での残量はほぼ等しく耐熱性に優れていることが分かる。

#### 2.2 "IE" レジンを用いた積層板, MCLの諸特性

##### 2.2.1 機械的性質

図2は,"IE"レジンを用いたガラス布基材積層板の曲げ強度の温度特性を示すものである。比較のために示したエポキシ積層板 (G-10) に比べて,"IE"積層板の高温強度が優れていることが分かる (比較に用いたエポキシ積層板, MCLはすべて日立化成工業株式会社製品)。

##### 2.2.2 熱劣化特性

"IE"積層板を240℃で劣化した場合の、180℃での曲げ強度、曲げ弾性率の経日変化は図3, 4に示すとおりである。

\* 日立製作所日立研究所

\*\* 日立化成工業株式会社山崎工場

\*\*\* 日立化成工業株式会社桜川工場

\*\*\*\* 日立化成工業株式会社下館工場

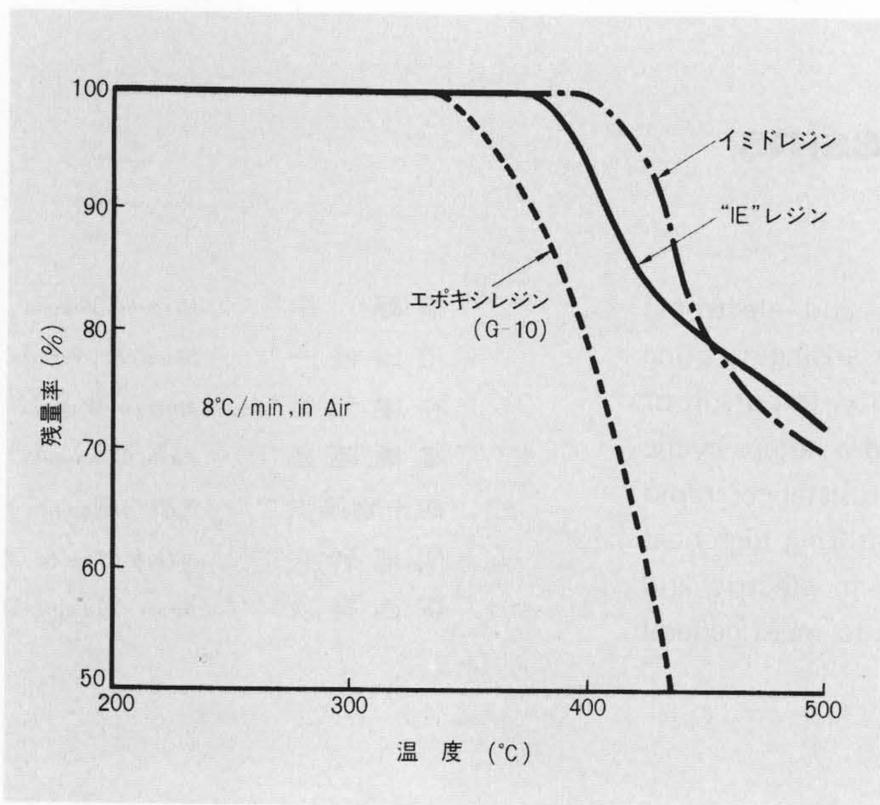


図1 “IE”レジンのTGA(熱重量分析)曲線 “IE”レジンは優れた耐熱性を示す。

Fig. 1 TGA Curve of IE Resin

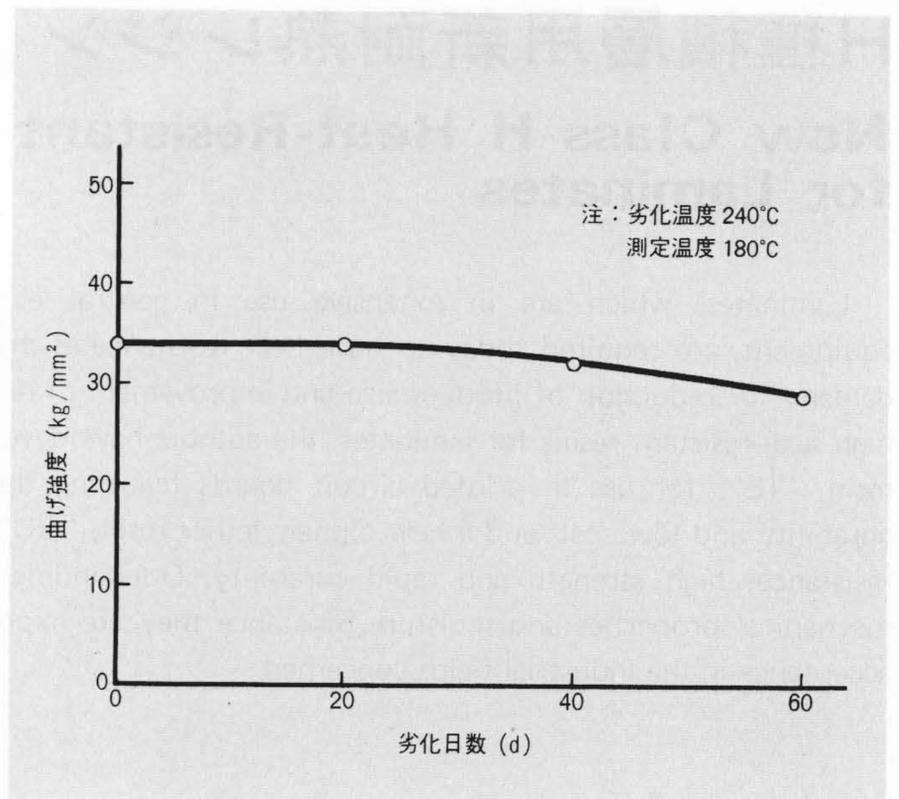


図3 “IE”積層板の熱劣化による曲げ強度の経日変化 “IE”レジンは加熱劣化により曲げ強度の低下はほとんどない。

Fig. 3 Flexural Strength of IE/Glasscloth Laminate vs. Aging Time

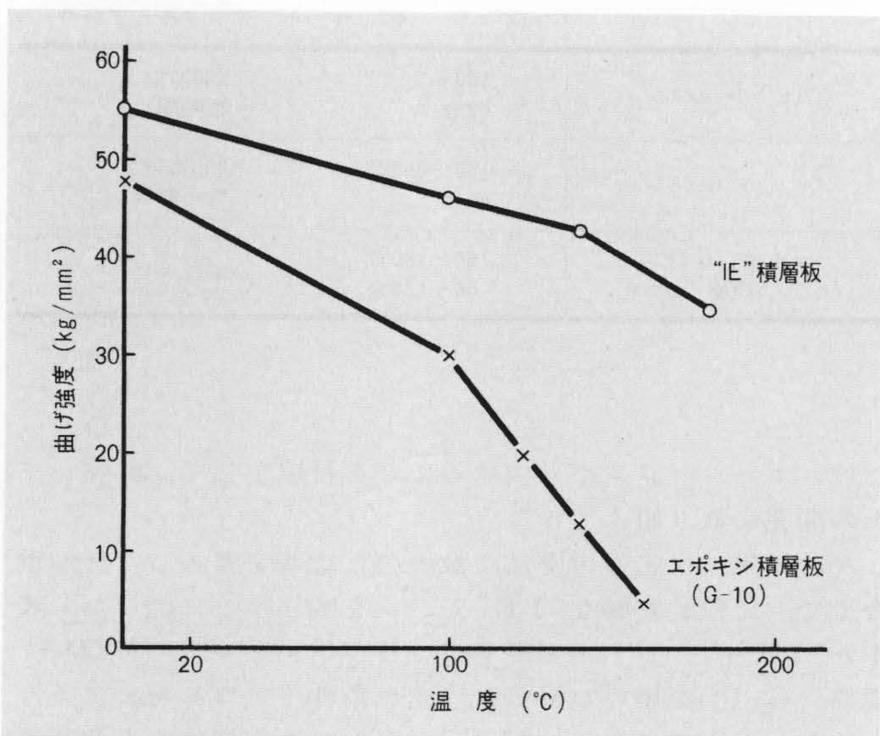


図2 “IE”積層板の曲げ強度の温度特性 “IE”レジンはエポキシに比べ、曲げ強度が高温まで優れている。

Fig. 2 Flexural Strength of IE/Glasscloth Laminate vs. Temperature

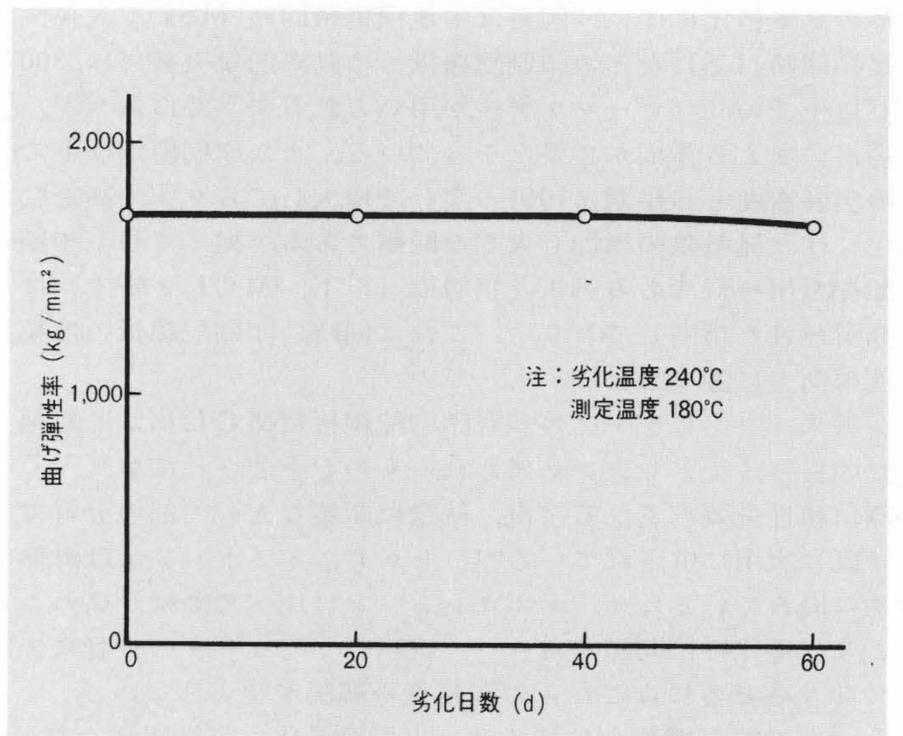


図4 “IE”積層板の熱劣化による曲げ弾性率の経日変化 “IE”レジンは加熱劣化により曲げ弾性率の変化はほとんどない。

Fig. 4 Flexural Modulus of IE/Glasscloth Laminate vs. Aging Time

60日劣化後でも変化は少なく熱劣化特性は良好で、H種として十分使用できる。

### 2.2.3 電気的性質

“IE”MCL(ガラス布基材, 厚さ1.6mm, 70 $\mu$ 両面銅はく付)の1MHzにおける誘電正接( $\tan\delta$ ), 誘電率( $\epsilon$ )の温度特性を, エポキシMCL(G-10)と比較して示したのが図5, 6である。

“IE”MCLの $\tan\delta$ ,  $\epsilon$ はともに180 $^{\circ}$ Cまで目立った立上りはなく良好である。

### 2.2.4 耐湿性

図7は, 耐湿性を評価するために, MCLから銅はくを除

去したものを試料として, 煮沸吸水率の時間変化を示したものである。“IE”MCLの吸水率は6時間煮沸後でもエポキシMCLとほぼ同程度で, 極めて高い耐湿性を示している。

### 2.2.5 耐燃性及びその他一般的性質

“IE”MCLの一般的性質をエポキシMCLと比較して示したのが表2である。“IE”MCLの耐燃性は, SE-1(UL94, 垂直着火方式による)である。また, 厚さ方向の熱膨張係数が小さく, 印刷配線板のスルーホール信頼性の向上が期待できる<sup>(8)(9)</sup>。更に酸, アルカリにも優れた耐性を示している。

以上のことから, 印刷配線板用耐熱材料に使用する目的で

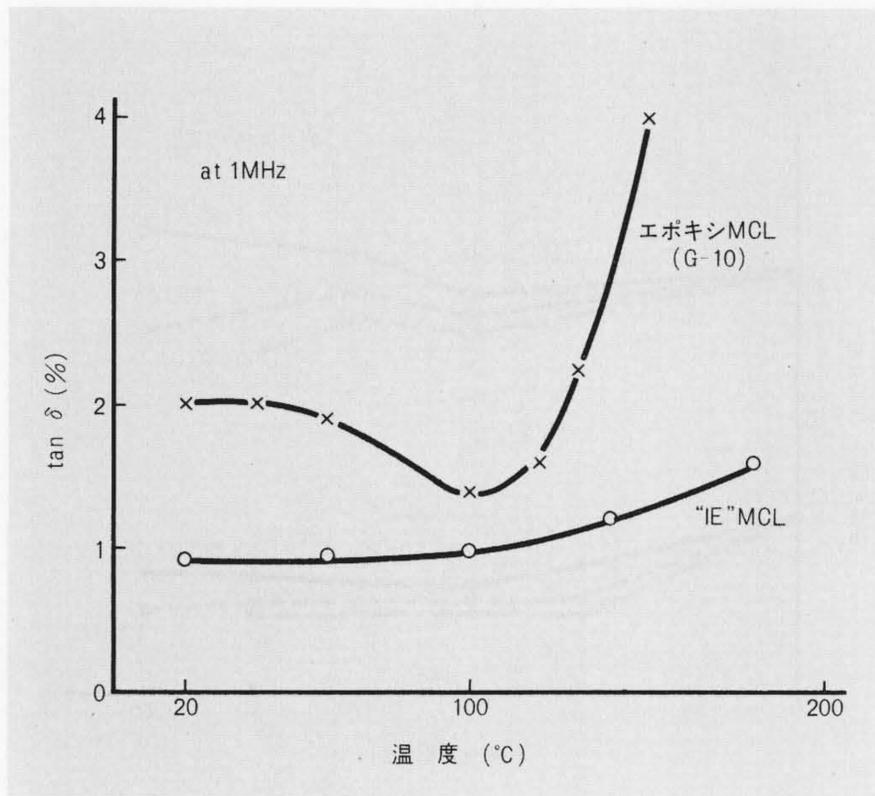


図5 “IE” MCLのtan δの温度特性 “IE”レジンはtan δの温度特性が優れている。

Fig. 5 Tan δ of IE MCL vs. Temperature

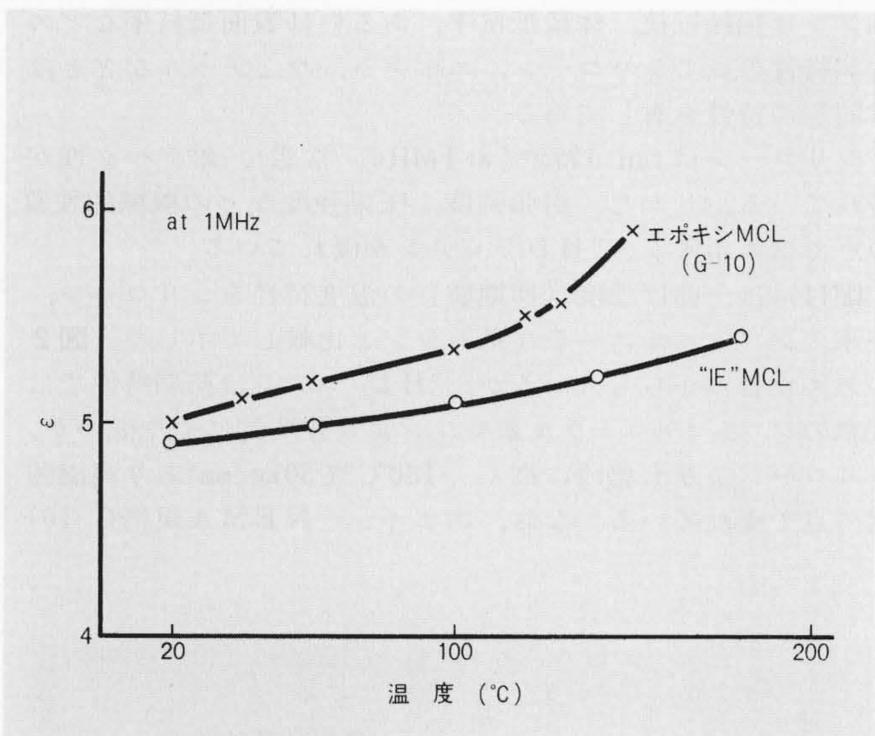


図6 “IE” MCLのεの温度特性 “IE”レジンはεの温度特性が優れている。

Fig. 6 ε of IE MCL vs. Temperature

新たに開発した“IE”レジンは、比較的安価であり、今後印刷配線板のより高密度化、高信頼化に伴い、有望な新材料として大きな期待がもてる。

### 3 重電機器用高耐熱、高強度“HD”レジ<sup>(10)</sup>

#### 3.1 “HD”レジンの硬化性

従来のジフェニルエーテルレジンの硬化性が悪い原因を考察すると、(1)ジフェニルエーテル核と官能基であるメチロール基との反応性が著しく小さいこと、(2)官能基であるメチロール基数が硬化性の優れた他の縮合型熱硬化性レジンと比べて少ないことなどが挙げられる。

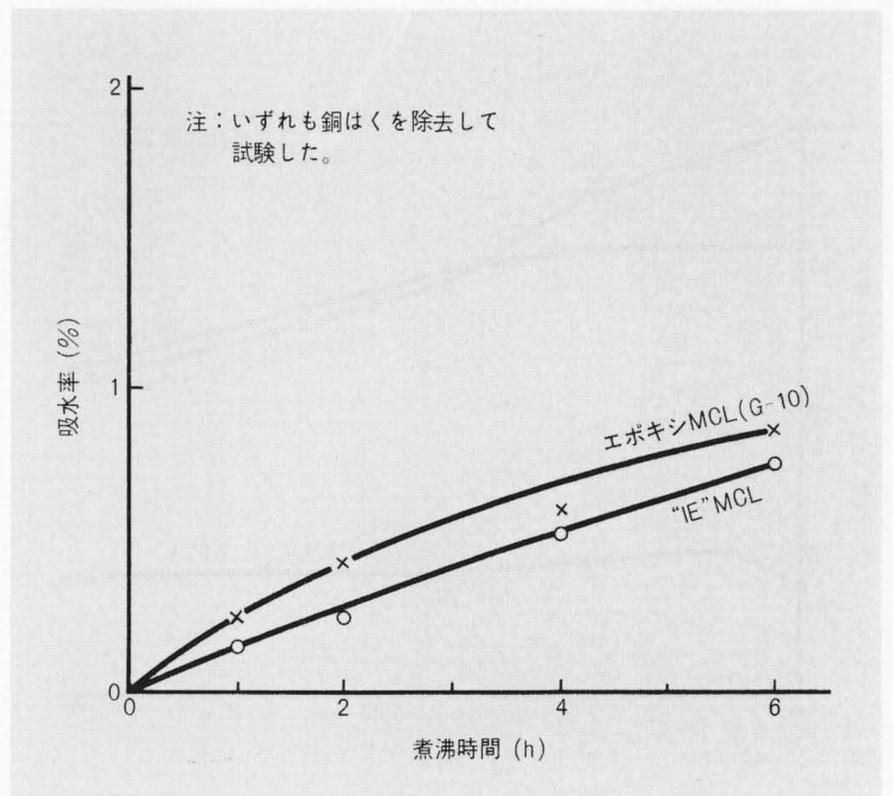


図7 “IE” MCLの煮沸吸水率の時間変化 “IE”レジンはエポキシと同等以上の耐水性を有する。

Fig. 7 Water Absorption of IE MCL in Boiling Water vs. Time

表2 “IE” MCLの一般特性 “IE”レジンは、エポキシに比べ同等以上の優れた一般的特性を有する。

Table 2 General Properties of IE MCL

特性	単位	IE MCL	エポキシMCL (G-10)
耐燃性*	—	SE-I	可燃
誘電率(at 1 MHz)	—	4.9	5.0
誘電正接(at 1 MHz)	—	0.009	0.020
表面抵抗	Ω	1.9×10 <sup>11</sup>	5.2×10 <sup>12</sup>
体積抵抗率	Ω-cm	5.3×10 <sup>14</sup>	4.7×10 <sup>14</sup>
破壊電圧	kV/mm	—	50
吸水率*	%	0.15	0.15
ピール強度	kg/cm	1.85	2.10
はんだ耐熱性	min at 300°C	5 <	—
厚さ方向の熱膨張係数*	/°C	3.07×10 <sup>-5</sup>	8.20×10 <sup>-5</sup>
耐硫酸性* (Conc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> RT, 10s浸せき)	外観	異常なし	異常なし
	重量増加率(%)	0.015	—
耐塩酸性* (1:1 HCl RT, 30min浸せき)	外観	異常なし	異常なし
	重量増加率(%)	0.025	—
耐カセイソーダ性* (10% NaOH RT, 5 min浸せき)	外観	異常なし	異常なし
	重量増加率(%)	0.050	—

注：1.6mm厚さ、70μ両面銅はく付MCLを使用。

\*は銅はくをすべて除去して試験。

この問題に対処して種々検討の結果、筆者らは速硬化型の新ジフェニルエーテル系レジ“HD”の開発に成功した。このレジンは、従来のジフェニルエーテル系レジ（日立化成工業株式会社製品）に比べて、官能基数が多く数倍になる。このような官能基数の増加は、積層品の層間の接着強度を上

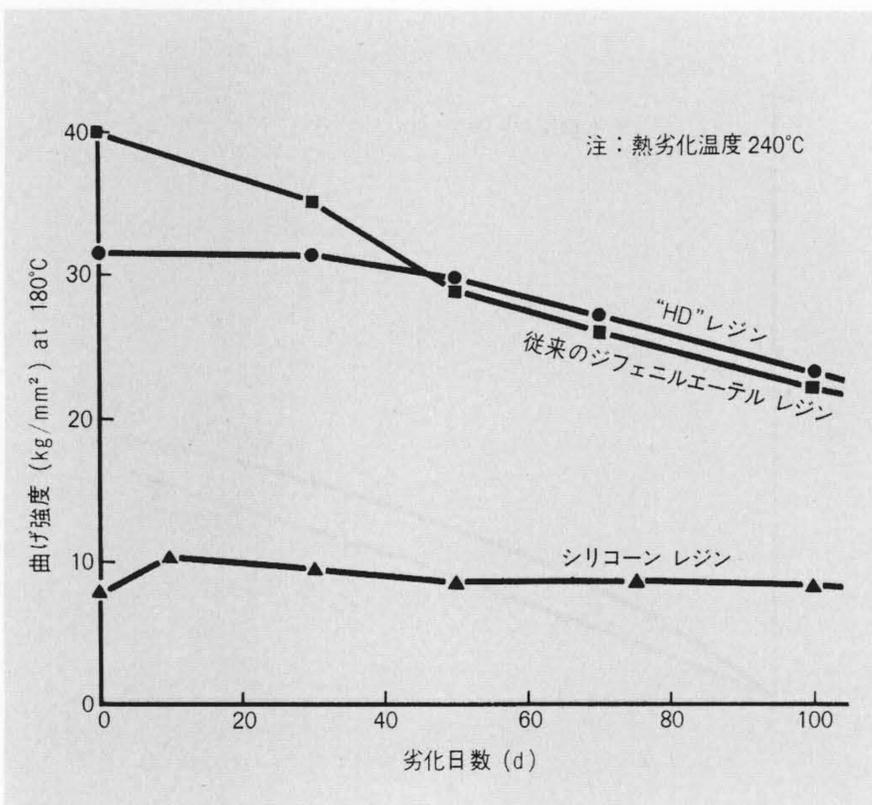


図8 “HD”ガラス布基材積層板の熱劣化による曲げ強度の経日変化 “HD”レジンの加熱劣化による曲げ強度の低下は従来のジフェニルエーテルレジンとほぼ同等である。

Fig. 8 Flexural Strength of HD/Glasscloth Laminate vs. Aging Time

げることにつながり、はく離や膨れの防止には有効である。しかし、一方では、硬化時の縮合ガスの発生量が多くなるデメリットも出てくる。これに対して、筆者らは適切な硬化触媒により、比較的低温短時間で硬化反応が完結するようにくふうし、副生ガスの内圧を下げ膨れやはく離の発生を防ぐことに成功した。

“HD”レジンの硬化性を、電気的性質、機械的性質などの諸特性を十分出すのに必要な積層板(5t)のアフタキュア時間で示すと、従来のジフェニルエーテル系レジンは、あるいは積層用シリコーンが20時間以上必要なのに対し、5時間以下で済み、硬化性が著しく優れている。

この新レジンによって、従来のジフェニルエーテル系レジンでは困難であった厚物(10~20t)の大形積層品の製造が容易にできるようになった。

### 3.2 “HD”積層品の諸性質

#### 3.2.1 熱劣化特性

耐熱性の目安としてガラス基材の“HD”積層板の機械的性質並びに電気的性質の熱劣化特性と、加熱減量を示す。図8は、240°Cの空气中で熱劣化したときの積層板の曲げ強度(測定180°C)の変化である。“HD”レジンは従来のジフェニルエーテル系レジンとほぼ同等の耐熱性を有し、シリコーンよりは強度が著しく大きい。

図9は、積層管の貫層耐電圧の熱劣化特性である。“HD”レジンはシリコーンに比べて耐電圧が大きいほか、加熱による特性の低下もほとんどみられない。

図10は、積層板の加熱減量を残量率と時間との関係で示したものである。“HD”レジンは、加熱減量に関してシリコーンと変わらない。

以上の点から、“HD”レジンは速硬化性で、しかも従来のジフェニルエーテル系レジンの特長である耐熱性及び高温強度を十分保持していることが明らかである。

#### 3.2.2 一般的性質

表3は、“HD”積層板の諸性質をシリコーン、エポキシなどと比較して示したものである。これで分かるように、“HD”

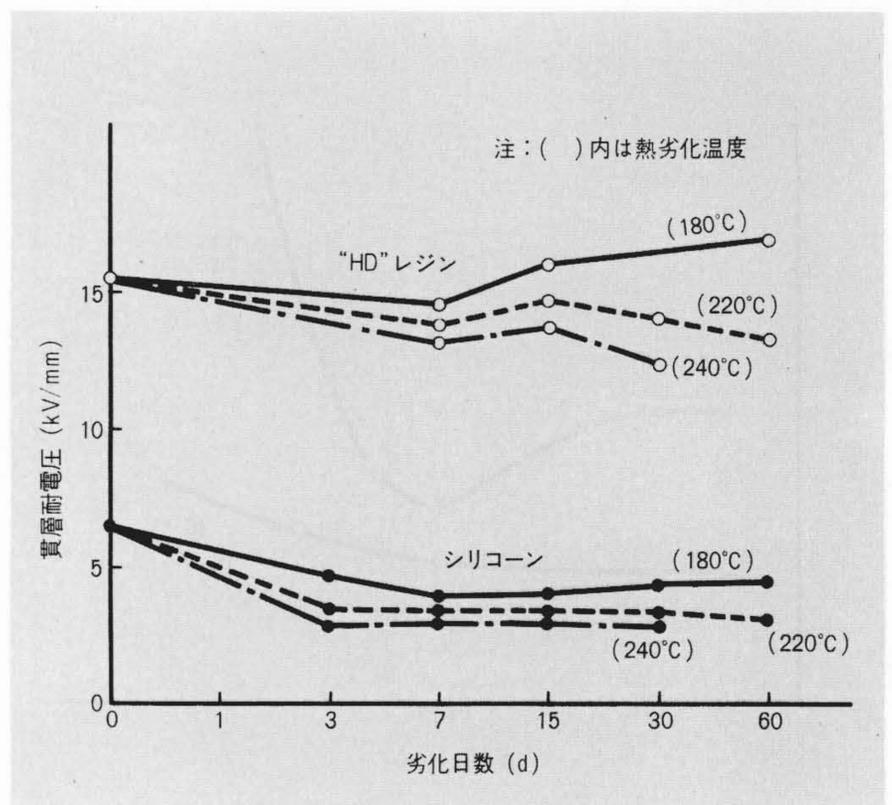


図9 “HD”ガラス布基材積層管の貫層耐電圧の熱劣化特性 “HD”レジンは、加熱劣化による耐電圧の低下がほとんどない。

Fig. 9 Electric Strength of HD/Glasscloth Laminating Tube vs. Aging Time

レジンは絶縁抵抗、体積抵抗率、あるいは表面抵抗率などの電気特性の点でシリコーン、エポキシ、フェノールなどとほぼ同等の特性を有している。

シリコーンはtan δ特性(at 1MHz, 常態)、耐アーク性が優れている。しかし、引張強度、圧縮強度などの機械的性質の点ではエポキシ、“HD”レジンが優れている。

図11には、曲げ強度(初期値)の温度特性をシリコーン、従来のジフェニルエーテル系レジンと比較して示した。図2の熱劣化特性からも分かるが、“HD”レジンは初期特性では従来のジフェニルエーテル系レジンより强度的にやや低いが、シリコーンよりも格段に高く、180°Cで30kg/mm²あり高温強度の点で優れている。なお、エポキシ(NEMA規格G-10)

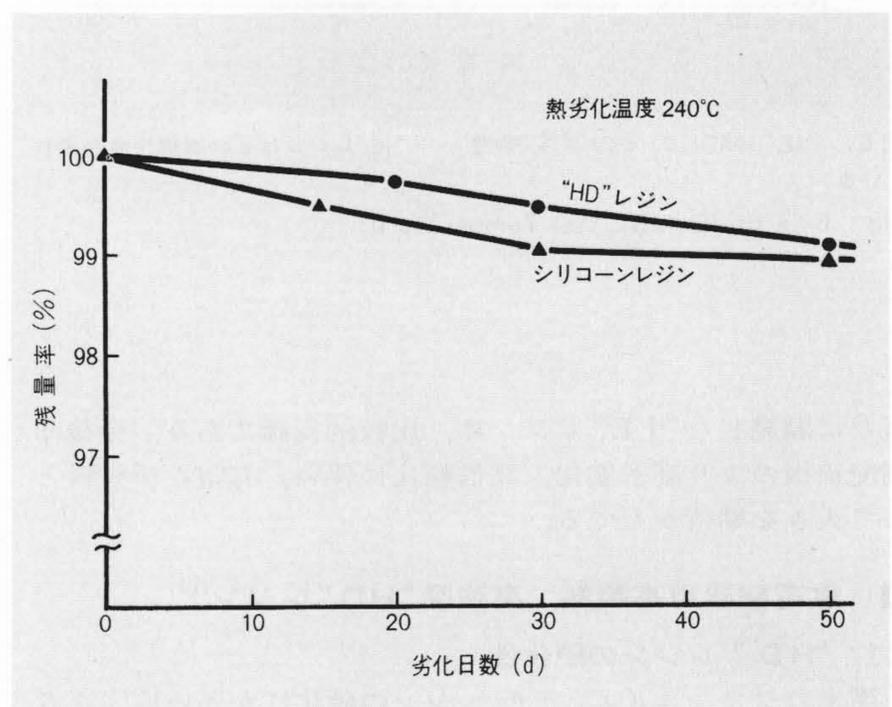


図10 “HD”ガラス布基材積層板の加熱減量 “HD”レジンの加熱劣化による重量減少は少なく、シリコーンと同等である。

Fig. 10 Residual Weight of HD/Glasscloth Laminate vs. Aging Time

表3 “HD”ガラス布基材積層板の一般的性質 “HD”レジンとは、従来の耐熱積層板、あるいは汎用積層板と比べて同等以上の優れた一般的性質を有する。

Table 3 General Properties of HD/Glasscloth Laminate

名称		“HD”積層板		シリコン積層板		フェノール積層板	エポキシ積層板
記号		SLH-61N	SLH-63N	LS-61N	LS-62N	LP-61N	SLC-61N
基材及び結合材		ガラス布・HDレジン	ガラス布・HDレジン	ガラス布・シリコン	ガラス布・シリコン	ガラス布・フェノール	ガラス布・エポキシ
比重		1.6~1.8	1.8~2.0	1.7~1.9	1.7~1.9	1.7~1.9	1.8~1.9
絶縁抵抗 $\Omega$	C-90/20/65	$10^{11} \sim 10^{13}$	$10^{11} \sim 10^{13}$	$10^{11} \sim 10^{13}$	$10^{11} \sim 10^{13}$	$10^{10} \sim 10^{13}$	$10^{12}$
	C-90/20/65 +D-2/100	$10^8 \sim 10^{10}$	$10^9 \sim 10^{10}$				
体積抵抗率 $\Omega\text{cm}$	C-90/20/65	$10^{14} \sim 10^{15}$	$10^{14} \sim 10^{15}$	$10^{14} \sim 10^{15}$	$10^{14} \sim 10^{15}$	$10^{12} \sim 10^{14}$	$10^{14} \sim 10^{15}$
表面抵抗率 $\Omega$	C-90/20/65	$10^{12} \sim 10^{13}$	$10^{12} \sim 10^{13}$	$10^{12} \sim 10^{13}$	$10^{12} \sim 10^{13}$	$10^{11} \sim 10^{13}$	$10^{12} \sim 10^{13}$
誘電正接 (1MHz)	C-90/20/65	0.010~0.020	0.010~0.020	0.002~0.004	0.005~0.007	0.020~0.030	0.010~0.025
	C-90/20/65 +D-24/23	0.020~0.030	0.020~0.030	0.020~0.030	0.020~0.030	0.025~0.035	0.015~0.030
誘電率 (1MHz)	C-90/20/65	4.3~4.8	4.3~4.8	4.0~4.5	4.2~4.7	5.0~5.5	4.7~5.3
	C-90/20/65 +D-24/23	4.5~5.0	4.5~5.0	4.2~5.0	4.5~5.0	5.5~6.0	5.0~5.5
耐アーク性 s	C-90/20/65	—	—	240~250	180~200	—	130~150
引張強度 $\text{kg}/\text{mm}^2$	A	20~30	25~40	15~20	15~20	20~30	35~45
圧縮強度 (層に垂直) $\text{kg}/\text{mm}^2$	A	30~50	45~65	18~25	—	35~40	40~60
衝撃強度 (層に垂直) $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$	A	70以上	70以上	70以上	—	70以上	70以上
へき開強度 kg	A	600~800	600~800	200~400	—	600~800	950~1,100
吸水率 (厚さ1.6mm) %	E-24/50 +D-24/23	0.2~0.3	0.2~0.4	0.2~0.3	0.2~0.3	0.2~0.4	0.1~0.2

注：表中の処理条件 C-90/20/65は、20℃65%RHの恒温恒湿の空气中で90時間処理した場合、Aは受理状態、E-24/50+D-24/23は、50℃の空气中で24時間処理後23℃の水中に24時間浸せきした場合を示す。

は、180℃で強度がほとんどない。

図12は、 $\tan\delta(\text{at } 50\text{Hz})$  の温度特性を示すもので、“HD”レジンとはシリコンとほぼ同等の優れた特性を有している。

表4は、耐化学薬品性、並びに耐溶剤性を示すものである。“HD”レジンと従来のジフェニルエーテル系レジンとは硫酸、アセトン、トルエンに浸せきしても全く影響を受けず、カセイソーダ溶液によってわずかに侵される。これに対し、シリコンはアセトン、トルエンなどの有機溶剤によって膨潤する。ところで、最近難燃化が強く要求されているが、“HD”レジンとは化学構造上本質的に燃えにくく、UL規格のSE-O (UL94, 垂直着火方式による) を満足する。これは、これからの電気絶縁材料、あるいは構造材料として大きな長所である。

以上のデータは主として積層板に関するものであるが、“HD”レジンとは硬化性が優れているため、積層管や積層棒などの

他の応用製品にも容易に適用される。そして、これらの各種積層品は、H種電動機、H種発電機、H種変圧器、航空機、あるいは自動車用耐熱部品、耐食材料などの分野に広い用途が考えられる。

#### 4 今後期待されるMCL用新レジン

既に新聞などで発表されているように、日立製作所日立研究所では耐熱グレードがC種の新無溶剤ワニス“IO”レジンの開発に成功した。このレジンとは、本来含浸や注型に適する低粘度のワニスとして開発したものであるが、これは機械的性質、電気的性質、耐湿性などの諸特性の調和がよくとれているうえ、従来の耐熱レジンに比べれば安価であるなどの多くの利点があるため、積層材料や成形材料など、その他の広い分野での使用が期待できる。

積層材料とするには、粘度、硬化性など主として作業性の

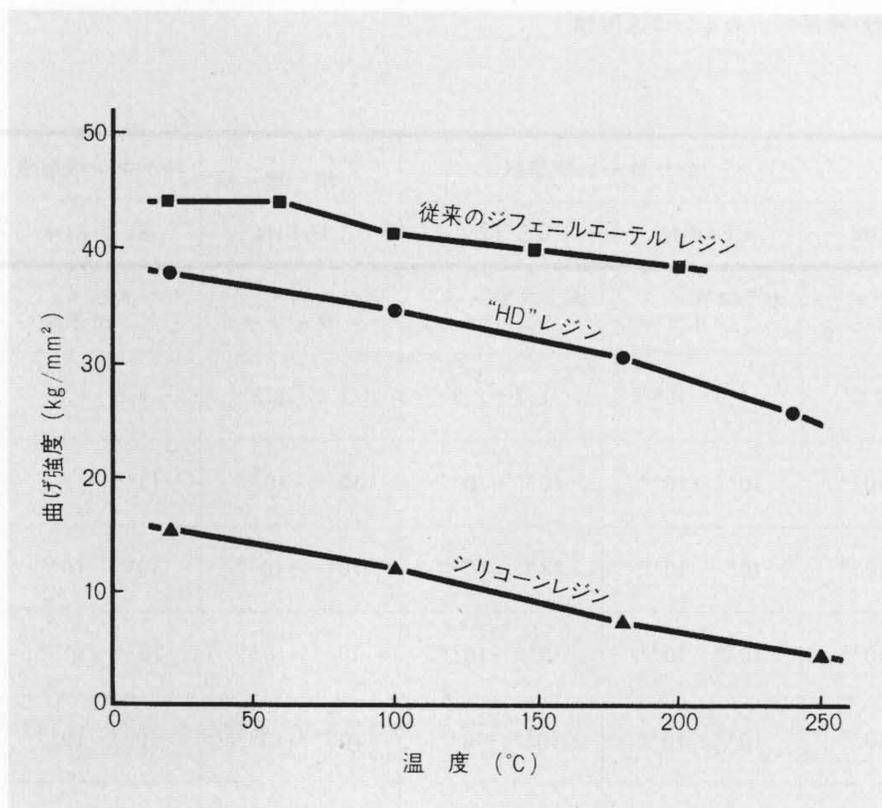


図11 "HD"ガラス布基材積層板の曲げ強度の温度特性 "HD"レジンには高温に至るまで優れた曲げ強度を有する。

Fig. 11 Flexural Strengths of HD/Glasscloth Laminate vs. Temperature

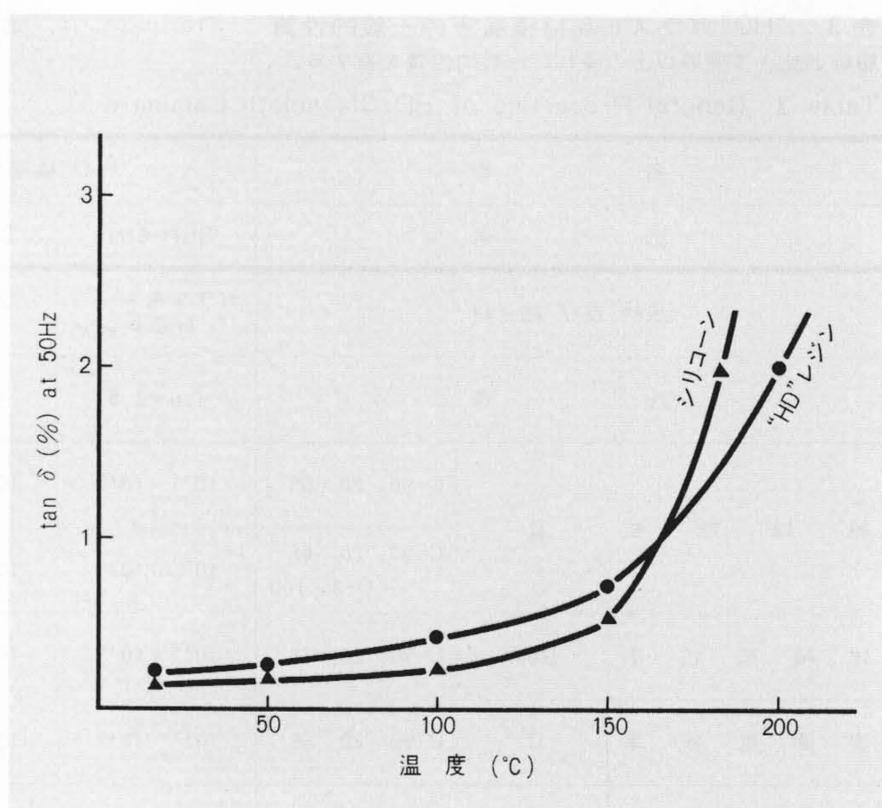


図12 "HD"ガラス布基材積層板のtan δの温度特性 "HD"レジンには、シリコンと同等以上の優れたtan δ特性を有する。

Fig. 12 tan δ of HD/Glasscloth Laminate vs. Temperature

コントロールが肝要であるので、現在そのための研究を鋭意進めている。

積層板、あるいはMCLとしての特性は、電気的性質、機械的性質、耐湿性、ドリル加工性、コストなど種々の点で従来のポリイミド、エポキシに勝るものがあり、明日の積層用新レジンとして大いに期待できる。

### 5 結 言

ヘテロ環系の新耐熱レジン"IE"及びジフェニルエーテル系の新耐熱レジン"HD"のそれぞれ特色のある2種類の耐熱レジンを開発し、これらを用いた耐熱性MCL、あるいは耐熱性積層板を開発した。これらは印刷配線用高耐熱基板あるいは重電用高耐熱絶縁板として今後大きく伸びるものと考えられる。また、最近開発したC種の耐熱性を有する無溶剤ワニス"IO"レジンに積層材料へ応用する見通しについても述べた。

終わりに臨み、本研究について多大の御援助を受けた、日立製作所及び日立化成工業株式会社の関係各位に対し深く謝意を表わす次第である。

表4 "HD"ガラス布基材積層板の耐化学薬品性 "HD"レジンには耐化学薬品、耐溶剤性が優れている。

Table 4 Resistance of HD/Glasscloth Laminate to Chemicals and Solvents

性質	レジン	"HD"レジン	従来のジフェニルエーテルレジン	シリコン
耐H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10%)性		影響なし	影響なし	影響なし
耐NaOH (10%)性		わずかに侵される	わずかに侵される	"
耐アセトン性		影響なし	影響なし	膨 潤
耐トルコン性		"	"	"

### 参考文献

- 柳原, ほか「プリント回路技術の新しい方向(2)」電子材料 12 8, p. 124 (1973)  
印刷配線板用の耐熱材料の開発の遅れが、電子機器実装の合理化の妨げになっていることが「新しい基板材料」の章で述べられている。
- K. Harmann, "Advances in Semi Conductor Devices and Their Impact on the Printed Circuit Technology" Proceedings IPC Technical Seminar p1 (1973-4)
- 川田, 「多層プリント配線基板に應用される最近の材料とメッキ技術」金属表面技術 22, 2, p. 41 (1971)  
LSIの実用期に入ると、印刷配線板上における部品の発熱量が問題となり、現在のガラスエポキシ材料に変わってポリイミド系材料が使われるであろうこと及びこの種の材料の持っている長所や問題点が述べられている。
- 中山, 「新しいプリント基板材料」電子材料 12, 12, p. 58 (1973)
- H. W. Markstein "Laminates: a widening choice" Electronic Packaging and Production 13, 12, p. 32 (1973)
- H. W. Post, "Silicones and other Organic Silicone Compounds," Reinhold Publishing Co. (1949)
- 神戸博太郎編「高分子の耐熱性」培風館(1970)
- R. N. Wild "Mechanical Properties of / and Thermal Effects on G-10 Multilayer Interconnection Boards (MIBs)" IBM No.69-825-2367 (1969)  
多層印刷配線板のスルーホール信頼性を向上させるためには、材料の厚さ方向の熱膨張率を小さくすること、スルーホールめっき厚さを大きくすることなどが重要であることが述べられている。
- H. C. Hurley, ほか "Reliability Investigation of Multilayer Interconnection Boards (MIBs)" RADC-TR-68-596, Final Technical Report (1969)
- 横野, ほか3 "New Heat Resistant "DP" Resin" 第11回 E I C 要旨集 p. 41 (1973)