片寄 照雄*

Thermosetting PPE Resin with Low Dielectric Constant

Teruo KATAYOSE*

*旭化成工業株式会社製品技術研究所 (〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光1-3-1)

*Designed Products Laboratory, Asahi Chemical Industry Co., Ltd. (1-3-1 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

低誘電率銅張積層板は、コンピュータの高速演算および高周波を用いる移動体通信機器の低伝送損失を達成するプリント配線板材料として注目されている。

著者らは、低誘電特性（低誘電率と低誘電正接）と耐熱性を兼備する新しい低誘電率銅張積層板用材料として熱硬化型ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂を開発したので、その特徴と銅張積層板への応用について紹介する。

1. 開発の背景

1.1 市場動向

高度情報社会の進展とともに、情報処理の高速化および情報処理量の増加が顕著になりつつある。コンピュータ分野においては、大型コンピュータの高速化が進み、一方、ダウンサイジングにより小型システムにも従来の大型機並みの処理能力が要求されており、CPU（Central Processing Unit）クロック周波数が高くなっている（図1）。そのため信号の伝播速度の高速化とクロック信号の立ち上がり（ライズタイム）の短縮が要求されている。信号の伝播速度 V は式（1）で表されるので、誘電率が小さいほど高速演算

とライズタイムの短縮に有利である。

$$V \propto C / \sqrt{\epsilon} \quad (\text{cm/n sec}) \quad (1)$$

C : 光速 (cm/n sec), ϵ : 誘電率

通信分野においては、携帯電話、自動車電話等の移動体通信機器の増大に伴い、使用する周波数は極超短波帯 (300MHz~1GHz) から準マイクロ波帯 (1GHz~3GHz) に移行しつつある（図2）。銅張積層板における信号の伝送損失 α は式（2）で表される。

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \quad (\text{dB/cm}) \quad (2)$$

ここで、 α_1 は導体損失、 α_2 は誘電損失であり、それぞれ式（3）および（4）で表される。

$$\alpha_1 \propto R(f) \cdot \sqrt{\epsilon} \quad (\text{dB/cm}) \quad (3)$$

ここで、 $R(f)$ は導体表皮抵抗、 ϵ は誘電率を表す。

$$\alpha_2 \propto \sqrt{\epsilon} \cdot \tan \delta \cdot f \quad (\text{dB/cm}) \quad (4)$$

ここで、 $\tan \delta$ は誘電正接、 f は周波数を表す。

式（2）～（4）から、低伝送損失の銅張積層板としては、低誘電特性（低誘電率と低誘電正接）が必要である。

また、部品実装の高密度化およびプリント配線板の薄形化に伴い、SMT（Surface Mount Technology）やCOB（Chip

図1. 各種コンピュータのCPUクロック周波数

(周波数)	300MHz	1GHz	2GHz	3GHz	10GHz	20GHz	30GHz
	極超短波(UHF)	準マイクロ波		マイクロ波(SHF)		ミリ波(EHF)	
(波長)	1m	30cm		10cm	3cm		1cm

基板特性(低 $\tan \delta$ 、低 ϵ)が不可欠な高周波帯

高周波を用いるシステム機器	現状						
	400M ポケットベル コードレス電話 バーンナル無線	800~900M 自動車電話 携帯電話 アンテナ	1.5G 自動車電話 アンテナ	1.6~2.5G GPS マイクロ回線 N T T	12G 衛星放送TV		
将来	1.9G PHSシステム			2.6G イリジウム計画 モトローラ社	3.7~8.4G 国際衛星通信 レーダー	14G 超小型局による 通信サービス	18G データ通信 「アルテア」 モトローラ社
						12~24G 衛星総合 デジタルTV ハイビジョン	

図2. 高周波を用いるシステム機器

On Board) 実装などの実装工程に適した耐熱性(以下耐熱性とはガラス転移温度)や高温下での剛性に優れた銅張積層板が求められている。

1.2 開発の狙い

PPE [Poly (2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Ether) の略称] 樹脂は表1に示される化学構造を有し、耐熱性、低誘電特性、低吸水性に優れた熱可塑性樹脂である。また、他の樹脂と比べても耐熱性と低誘電特性とを兼備するバランスのとれた樹脂である(図3)。PPE樹脂は通常、耐衝撃性ポリスチレンあるいはポリアミド等とアロイ化されて射出成形材料として、OA機器のハウジング、自動車部品用材料等に年間10万トン使用されている¹⁾。

PPE樹脂はハロゲン系あるいは芳香族溶媒に可溶であるため、電子材料への応用を考えると、その長所である低誘電特性、高耐熱性、低吸水性を損なうことなく、耐薬品性を向上させる必要がある。

表1. ポリフェニレンエーテル

poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) : PPE

主な物性	
ガラス転移温度	210℃
誘電率(1MHz)	2.45
誘電正接(1MHz)	0.0007
吸水率	0.05%以下
耐溶剤性	ハロゲン系、芳香族溶媒に可溶

2. 熱硬化型PPE樹脂の特徴

PPE樹脂の特徴を損なうことなく、耐薬品性を付与するために、独自の技術により熱硬化型PPE樹脂を開発した^{2), 3)}。触媒の存在下で180℃、1時間硬化した熱硬化型PPE樹脂の特性は、PPE樹脂の特徴である低誘電特性、高耐熱性、低吸水性等を損なわずに耐薬品性が大幅に向上している(表2)。そして、熱硬化型PPE樹脂はBMI (Bismaleimide) 系ポリイミドに匹敵する耐熱性とPTFE (Polytetrafluoroethylene) 並みの低誘電特性、低吸水性を兼備し、かつ電子材料としては重要な銅箔との接着性に優れた材料であることが理解できる。

熱硬化型PPE樹脂の硬化体の特徴をまとめると以下の通りである。

- ① 誘電率2.5, 誘電正接 0.001…PTFEに次いで低い

図3. 各種樹脂の誘電率とガラス転移温度

表 2. 各種樹脂の物性

項 目		単位	PPE	熱硬化型 PPE	BMI系 ポリイミド	シアネート 樹脂	PTFE
誘電特性	誘電率		2.45	2.50	3.8	2.9~3.1	2.1
	誘電正接		0.7×10^{-3}	1×10^{-3}	8×10^{-3}	$3 \sim 5 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-4}$
熱的性質	ガラス転移温度	℃	210	250	250~300	250	25
	10%重量損失温度	℃	436	420	400	400	—
耐薬品性	トリクロロエチレン		可溶	不溶	不溶	—	不溶
	酸		不溶	不溶	不溶	—	不溶
	アルカリ		不溶	不溶	可溶	—	不溶
機械的性質	引張強さ	kg/cm ²	730	700	—	—	140
	引張弾性率	kg/mm ²	240	240	—	—	41
吸水率		%	<0.05	<0.05	1.5~2	—	—
銅箔とのピール強度		kg/cm	1.7	1.7	—	—	—

- ② ガラス転移温度 250℃ …BMI系ポリイミドと同等である
- ③ 吸水率 0.05%以下 …電気特性の変化が小さく高信頼性
- ④ 耐薬品性に優れる …ハロゲン系溶剤、酸、アルカリに対して安定
- ⑤ 銅箔との接着強度に優れる 1.7kg/cm …接着剤なしで銅箔と接着する
- ⑥ 通常のエンジニアリングプラスチックと同レベルの機械的強度
- ⑦ 比重が小さい 1.06…エポキシ樹脂は1.4、PTFEは2.2であるから部品の軽量化に適する
- ⑧ 化審法に基づき新規化学物質として登録済み

3. 熱硬化型PPE樹脂銅張積層板

熱硬化型PPE樹脂をベースとして、各種銅張積層板用樹脂組成物の開発を進めている。今回は超多層板用U2100⁴⁾、多層板用S2100⁵⁾、両面板用S4100⁶⁾の特性を紹介する。

図4. 基材の誘電特性

図5. 熱硬化PPEプリプレグの溶融粘度

表 3. コア材の板厚精度

シリーズ	コア材厚み(mm)	板厚精度 R (%)
S2100	0.1	7
	0.8	8
S4100	0.8	7
	5.0	2
BMI系耐熱基板	0.1	17
	0.8	9
FR-4	0.1	15
	0.8	9

る。エポキシ樹脂に代表される熱硬化性樹脂のように低分子化合物を原料とし、次いでオリゴマー化する、いわゆるBステージ化することにより熔融粘度を制御する方法よりも、熱硬化型PPEを用いる方法のほうが安定した熔融粘度のプリプレグを得られると推測される。

一方、高熔融粘度に起因する多層配線板の内層回路の埋め込み性が懸念されるので、導体厚さ105 μ m、導体幅100 μ m、導体間隙200 μ mの回路パターンで回路の埋め込み性を検討したが、埋め込み不良はまったく見い出されず、埋め込み性は良好であった⁴⁾。また、IVH (Interstitial Via Hole)、SVH (Surface Via Hole) を有する配線板においてもIVH (径200 μ m、深さ100 μ m)、SVH (径400 μ m、深さ700 μ m) の埋め込み性は良好である。

3. 2 銅張積層板

3. 2. 1 基本特性

各種熱硬化PPEプリプレグと銅箔を、真空プレスでエポキシ銅張積層板の条件である180℃で1時間、積層圧力30 kg/cm²で成形して銅張積層板を作製した。ポストキュアは特に必要とせずに、目標とするガラス転移温度を達成できた。この特性を表4に示した。エポキシ基板と比較すれば、熱硬化PPE基板は誘電特性と耐熱性において優れている。また、BMI系ポリイミド基板よりも誘電特性が優れ、耐熱性は同等である。一方、PTFE基板は誘電特性は優れているものの、ガラス転移温度が25℃と低く、z方向線膨張率が高い。熱硬化PPE基板UおよびSシリーズの誘電率と誘電正接が、誘電率の高いEガラスを用いているにもかかわらず良好な値であることは、熱硬化型PPE樹脂が低誘電率樹脂として有望であることを示している。

3. 2. 2 誘電特性

信号の伝播速度は式(1)で計算し、その結果を図6に示した。伝播速度はエポキシ基板よりも20～30%向上している。誘電率と誘電正接の高周波領域における周波数依存性 (図7)、および1GHzにおける誘電率と誘電正接の温度依存性 (図8) はほとんどなく、かなり安定している。PTFE基板は低誘電特性を示すものの、室温付近で変化しているため、戸外で使用する自動車電話、携帯電話等においては実用に差し支える可能性があることを示唆する。

高周波領域におけるストリップラインの伝送損失を測定した結果を図9に示す。ストリップラインの特性インピーダンス Z_0 は式(5)で表される。

$$Z_0 = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \ln \frac{4b}{0.567W + 0.6t} \quad (\Omega) \quad (5)$$

W: 信号導体幅, t: 信号導体厚
b: 誘電体厚 ϵ_r : 実効誘電率

ここで、 Z_0 , b, tを一定とすると、エポキシ基板のような誘電率の大きい基板は導体幅が狭くなるために表皮抵抗が大きくなり、導体損失 (式3) が大きくなる。また、誘電率の異なる各種低誘電正接基板においては、誘電損失 (式4) は同等であっても導体損失は誘電率の小さい基板が有利である。伝送損失における導体損失の寄与は通常50%を越えるので、伝送損失への寄与は誘電率が最も大きく、

図6. 各種基板の信号伝播速度

表 4. 各種銅張積層板の特性例

	熱硬化型PPE樹脂			BMI系 ポリイミド	シアネート 樹脂	PTFE	エポキシ
	U2100	S2100	S4100				
ガラスクロス種類	E	E	E	E	E	E	E
誘電率 (1MHz)	3.2～3.5	3.4～3.6	3.4～3.6	4.6～4.7	3.8	2.5～2.7	4.7～5.0
誘電正接 (1MHz)	0.0025	0.0030	0.0017 ～0.0020	0.008～0.01	0.006	0.001～0.0015	0.015～0.019
ガラス転移温度 (DMA)	230～250	200～220	200	230	247	25	160
Z方向線膨張率 (30～150℃)	70～80	70～80	90～100	40～60	—	240	145
難燃性 (UL-94)	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0

図7. 誘電特性の周波数依存性(23℃)

図8. 誘電特性の温度依存性 (1GHz)

図9. 高周波帯における伝送損失

次いで誘電正接である。図9からも明らかなように、1GHzを越える領域においてはエポキシ基板は伝送損失が大きいため使いにくいことを示している。例えば、1GHzを越えるデジタル携帯電話 (1.5GHz)、パーソナルハンディフォン (PHS; 1.9GHz) では、従来からの携帯電話 (800-900MHz) に使用されているエポキシ基板に代わって熱硬化PPE基板が採用された⁷⁾。

熱硬化型PPE基板S4100は1~12GHzの領域でPTFE基板に迫る低伝送損失である。特に1~4GHzではほぼPTFE基板と同等の低伝送損失であるので、PTFE代替基板としても使用できることを示している。

クロストークを減少させるとき、低誘電率であるほど導体間隔を狭くすることができる。次世代の実装技術である

マルチチップモジュール (MCM) の1つであるプリント配線板タイプのMCM-Lでは、通常のプリント配線板よりも、より高密度の配線が形成され、導体幅、導体間隔は $50\mu\text{m}$ 以下が求められるので低誘電率材料が有利である。

3. 2. 3 耐熱性

高ガラス転移温度に起因する実用物性として硬度、銅箔とのピール強度の温度依存性を図10, 11に示した。約200℃まで、これらの物性の大幅な低下は認められないので、SMTやCOB実装などの実装工程に適する耐熱性を有すると言える。したがって、COB実装を必須とするBGA (Ball Grid Array) 基板やPGA (Pin Grid Array) 基板として有望である。

3. 2. 4 耐湿性

両面銅張積層板の121℃, RH100%におけるプレッシャーコッカー試験 (PCT) の結果を図12~14に示す。熱硬化型PPE基板S2100は1000時間後においても吸水率は0.3%と低くはんだ浸せき (260℃, 1分) しても異常は認められない。一方、FR-4やBMI系市販耐熱基板は数時間で吸水率は0.4%を越え、はんだ浸せきでブリストアが発生する。誘電率と誘電正接もS2100は安定でほとんど変化しないが、FR-4やBMI系市販耐熱基板は時間と共に大きく変化する。熱硬化型PPE基板S2100がこのように安定であるのは、表1に示された化学構造からも明らかなように吸湿性の分子や官能基を含まないためである。

図10. 硬度の温度依存性

図11. 銅箔ピール強度の温度依存性

X: はんだ浸せきによりブリスターが発生した時点

図12. プレッシャーコッカー加湿時間と吸湿率の関係

3.3 多層板

3.3.1 耐マイグレーション性

熱硬化型PPE基板の絶縁材料としての信頼性を確認するために4層配線板を作成し、耐マイグレーションの評価を行った。4層配線板の内層に100 μ m幅の対向櫛型パターンを導体間隙100 μ mで形成し、直流30Vの電圧を印加した。85°C、相対湿度85%で1000時間経過後の測定した結果(図15)から明らかなように、優れた耐マイグレーション性を

図13. プレッシャーコッカー加湿時間と誘電率(1MHz)の関係

図14. プレッシャーコッカー加湿時間と誘電正接(1MHz)の関係

図15. 耐マイグレーション

示した。

3.3.2 超多層プリント配線板

表5に示される仕様の40層の超多層プリント配線板を、汎用基板であるエポキシ配線板の製造装置を用いて試作した。コア材は0.1mm、層間絶縁層は0.06mmプリプレグを2枚使用して0.1mmとなるよう設計されているのでプリント配線板厚み5mmから1層当たり約0.1mmである。40層板の断面を観察した結果、プリプレグによる回路とIVHの埋め込み性、ドリル加工性、デスミア性、アスペクト比17のスルーホール部のめっき性ともに問題なかった。また、スルーホールの接続信頼性も冷熱衝撃試験(−65°C~125°C、100サイクル)で問題がないことを確認した。冷熱衝撃試験後の

表 5. 熱硬化型PPE樹脂40層プリント配線板の仕様

項目	仕 様
サイズ	315×315mm
層数	信号層(IVH 8層を含む) 20層 電源・アース層 20層
導体厚	0.035mm
導体幅	内層 0.080mm 外層 0.100mm
層間隔	全層 0.100mm
穴径	IVH 0.2mm φ PTH 0.3~0.8mm φ
板厚	約5mm

IVH ; Interstitial Via Hole
PTH ; Plated Through Hole

図16. 40層プリント配線板の断面図

スルーホール部の断面写真を図16に示す。

熱硬化型PPE樹脂の銅張積層板としての特徴をまとめると以下ようになる。

- ① 誘電率と誘電正接が低い…低誘電率基板，高周波用基板として優れている
- ② 耐熱性が高い …SMT，COB実装に適する
- ③ 耐湿性が優れている
- ④ 既存の汎用エポキシプリント配線板の製造プロセスが適用できる
- ⑤ プリプレグから樹脂粉末が発生しないのでプリント配線板の収率向上に寄与する
- ⑥ 軽いので（エポキシ基板の85%，PTFE基板の70%）機器の軽量化に適する

以上の特徴を生かせる分野としては，(1) PHS用端末機，移動体通信用基地局アンテナ，衛星通信用アンテナ，高周

波フィルタなどの高周波を用いる製品，(2) デジタル交換機，ATM（Asynchronous Transfer Mode）交換機，伝送装置などの大量の情報を高速で処理する機器，(3) ワークステーション，サーバ，大型コンピュータ，ICテストなどの高速演算機器，(4) BGA，PGAなどの耐熱性，耐湿性が要求されるLSI実装分野が考えられる。

4. 今後の展望

低誘電率積層板用材料としては，移動体通信時代の本格的な幕開けに伴う応用製品の拡大，コンピュータのより一層の高速化，コンピュータ，通信システム，AV機器の複合化によるマルチメディア時代を創出する基幹材料の1つとして大きな役割を果たすものと期待される。

さらに熱硬化型PPE樹脂の大きな魅力は，その基本特性に加えて汎用エンジニアリング樹脂を原料にしていることである。汎用電子材料であるエポキシ樹脂は日本で年間15万トン生産されているが，PPEも年間10万トン生産されているので，生産量の少ない特殊な樹脂とは異なり将来性の大きな材料と言える。

熱硬化型PPE樹脂の銅張積層板以外の用途として，フィルム，接着剤を使用しない2層型フレキシブルプリント配線板，封止材等の低誘電率，高耐熱性，低吸水性が要求される電子材料，および耐熱性と強靱性とが要求される宇宙・航空機の構造材料としての応用分野が期待される。

(1995.2.14—受理 1995.3.23—再受理)

文 献

- 1) 内山輝幸：化学経済 臨時増刊 No.3,143 (1994)。
- 2) Y.Ishii, Y.Tasugi, H.Oda, T.Arai, T.Katayose： “Syntheses and Properties of Allylated Polyphenylene Ether”，4th SPSJ International Polymer Conference, 422 (1992)。
- 3) H.Oda, T.Arai, H.Sasaki, T.Katayose： “Unique Allylated Polyphenylene Ether for Low Dielectric Printed Circuit Boards”，Proceedings of Printed Circuit World Convention VI, T6 (1993)。
- 4) 新井雄史，小田弘治，片寄照雄： “低誘電率プリント配線板用アリル化ポリフェニレンエーテル”，サーキットテクノロジー，Vol.9, No.6, 429 (1994)。
- 5) 新井雄史，石井義行，黒木正勝，横山秀久，木下昌三，片寄照雄： “高周波多層プリント配線板用熱硬化型ポリフェニレンエーテル樹脂の特性評価”，回路実装学会誌，Vol.10, No.3, 153 (1995)。
- 6) 新井雄史，横山秀久，木下昌三，片寄照雄： “熱硬化型PPE樹脂積層板の高周波領域の誘電特性の安定性”，回路実装学会誌，Vol.10, No.2, 113 (1995)。
- 7) 古川 巧： “多層プリント配線板の先端応用の現状—携帯電話”，サーキットテクノロジー，Vol.9, No.2, 83 (1994)。