

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4095381号
(P4095381)

(45) 発行日 平成20年6月4日 (2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日 (2008.3.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 69/32 (2006.01)

C O 8 G 69/32

C O 8 G 59/62 (2006.01)

C O 8 G 59/62

C O 8 K 3/00 (2006.01)

C O 8 K 3/00

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00

C

C O 8 L 77/10 (2006.01)

C O 8 L 77/10

請求項の数 12 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-257935 (P2002-257935)

(22) 出願日 平成14年9月3日 (2002.9.3)

(65) 公開番号 特開2004-91735 (P2004-91735A)

(43) 公開日 平成16年3月25日 (2004.3.25)

審査請求日 平成17年1月20日 (2005.1.20)

(73) 特許権者 000165000

群栄化学工業株式会社

群馬県高崎市宿大類町700番地

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100107836

弁理士 西 和哉

最終頁に続く

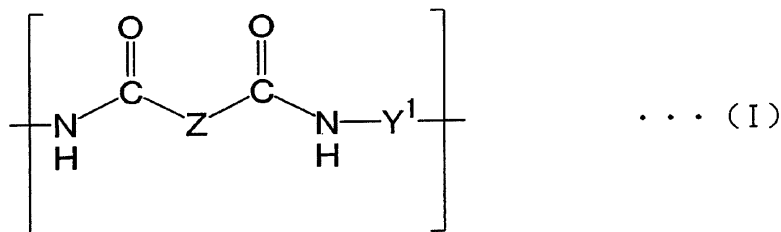
(54) 【発明の名称】 芳香族ポリアミド樹脂、これを含有する樹脂組成物、電子部品用被覆材料及び電子部品用接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

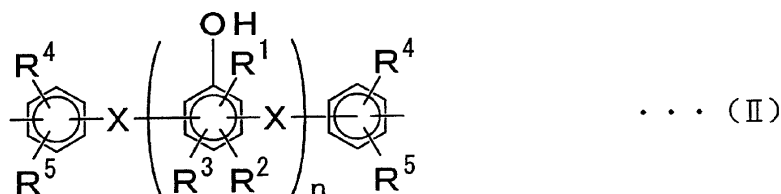
下記一般式 (I)

【化1】



[式中、Zは芳香族ジカルボン酸残基である2価の芳香族基、Y¹は下記一般式 (II) で表される芳香族ジアミン残基

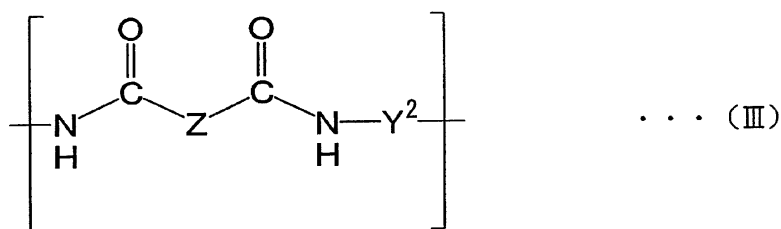
【化 2】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、炭素数 1 ~ 9 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、 COOR (R は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を示す) または水素であり、相互に異なっているいても同一でもよく; R^4 、 R^5 は炭素数 1 ~ 9 のアルキル基または水素であり、相互に異なっているいても同一でもよく; X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、または $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を示し; n は 1 以上の整数である。) を示す。] で表される繰返し単位 1 種以上と、下記一般式 (III))

10

【化 3】



20

(式中、 Z は芳香族ジカルボン酸残基である 2 価の芳香族基、 Y^2 はシロキサンジアミン残基または非フェノール性芳香族ジアミン残基を示す。) で表される繰返し単位 1 種以上とからなる芳香族ポリアミド樹脂。

【請求項 2】

前記一般式 (I) で表される繰返し単位が 10 ~ 90 モル% であり、前記一般式 (III) で表される繰返し単位が 90 ~ 10 モル% である請求項 1 記載の芳香族ポリアミド樹脂。

30

【請求項 3】

重量平均分子量が 5,000 ~ 150,000 である請求項 1 または 2 記載の芳香族ポリアミド樹脂。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 記載の芳香族ポリアミド樹脂からなる (A) 成分と、エポキシ樹脂からなる (B) 成分とを含有してなる樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (B) 成分をなすエポキシ樹脂が 1 分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂を少なくとも含有することを特徴とする請求項 4 記載の樹脂組成物。

40

【請求項 6】

前記 (B) 成分をなすエポキシ樹脂の 25 における粘度が $20 \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{sec}$ 以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の質量比 (A) / (B) が $20 / 80 \sim 80 / 20$ であることを特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

さらに (C) 成分として無機充填材を含有する請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

50

さらに (D) 成分として、硬化剤を含有する請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

溶剤として、非含窒素系極性溶媒を含有する請求項 4 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 4 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含有する電子部品用被覆材料。

【請求項 12】

請求項 4 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含有する電子部品用接着剤。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族ポリアミド樹脂、これを含有する樹脂組成物、電子部品用被覆材料及び電子部品用接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子部品の一つである多層プリント配線板は、両面銅張り積層板に回路加工を施した内層回路板と、外層銅箔又は外層回路板とを積層したものである。この積層にあたっては、通常、接着用のガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグやガラス布基材ポリイミド樹脂プリプレグが用いられている。

20

また、フレキシブルプリント配線板は、例えば、銅箔を貼り合わせたポリイミドフィルムやポリエステルフィルムに回路加工を施した配線板の表面を、カバーレイと呼ばれる接着剤付きフィルムで被覆したものである。カバーレイフィルムは通常、ポリイミドフィルムが用いられ、接着剤としてはアクリル樹脂が用いられている。即ち、フレキシブルプリント配線板の銅箔光沢面とポリイミドフィルムとをアクリル樹脂で接着している。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 7 - 8 2 3 4 4 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

30

多層プリント配線板においては、内層回路板と外層銅箔又は外層回路板とを樹脂プリプレグを用いて単に熱圧着しただけでは、内層回路板の銅導体表面と接着用プリプレグは接着しない。そこで、亜塩素酸などで銅導体表面を酸化処理して、内層回路の銅導体表面微細な凹凸を作ることによってプリプレグとの接着性を向上させている。しかし、この酸化処理工程は人手がかかる上に、スルーホール形成時に、酸化処理した銅表面がめっき液によって還元され、いわゆるピンクリングを形成し、接着不良の原因になる。また、この酸化工程を省略できれば、大幅に多層プリント配線板の製造合理化を達成できる。

一方、フレキシブルプリント配線板においては、従来の接着剤でも銅箔光沢面と良好な接着性を示す。しかし、従来の接着剤はアクリル樹脂を主成分とする接着剤であるため、本質的に耐熱性に乏しい。そのため、フレキシブルプリント配線板の基材であるポリイミドの耐熱性の良好な点を活かしていない。

40

【0005】

本発明は、耐熱性が良好で、銅箔光沢面との接着性のよい樹脂組成物、この樹脂組成物に適した芳香族ポリアミド樹脂、電子部品用被覆材料及び接着剤を提供することを目的とする。

【0006】

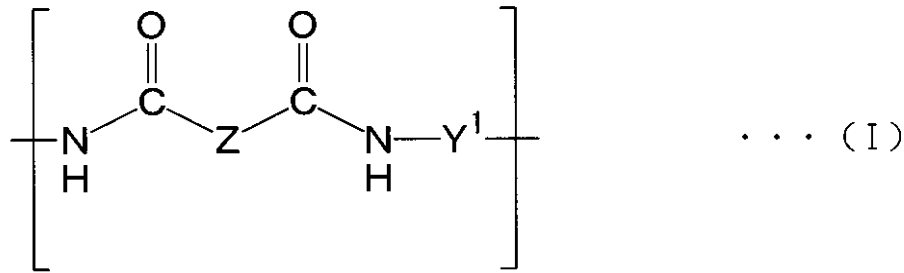
【課題を解決するための手段】

本発明の芳香族ポリアミド樹脂は、下記一般式 (I)

【0007】

【化 4】

50



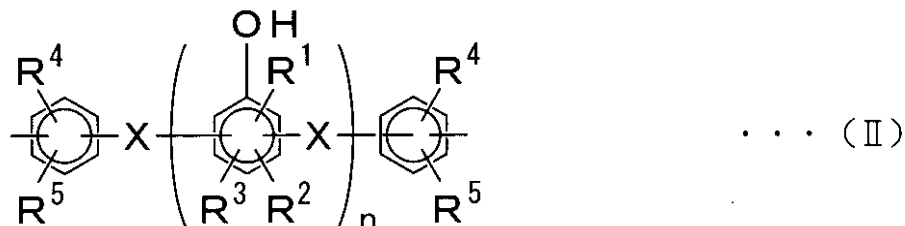
【0008】

10

〔式中、Zは芳香族ジカルボン酸残基である2価の芳香族基、Y¹は下記一般式(II)で表される芳香族ジアミン残基

【0009】

【化5】



20

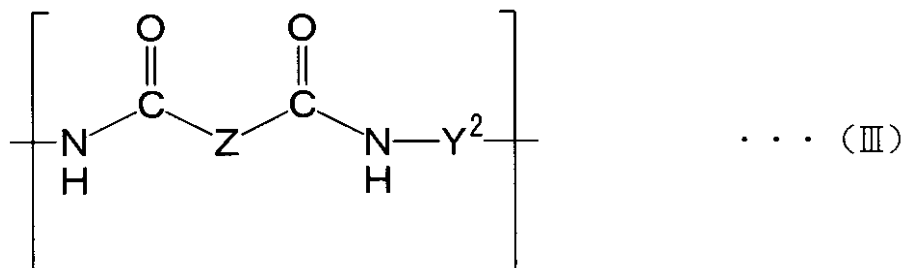
【0010】

(式中、R¹、R²及びR³は、炭素数1~9のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、COOR(Rは炭素数1~6のアルキル基を示す)または水素であり、相互に異なっても同一でもよく；R⁴、R⁵は炭素数1~9のアルキル基または水素であり、相互に異なっても同一でもよく、Xは-O-、-S-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、-C(CH₃)(C₂H₅)-、または-C(CF₃)₂-を示し；nは1以上の整数である。)を示す。〕で表される繰り返し単位1種以上と、下記一般式(III)

30

【0011】

【化6】



40

【0012】

(式中、Zは芳香族ジカルボン酸残基である2価の芳香族基、Y²はシロキサンジアミン残基または非フェノール性芳香族ジアミン残基を示す。)で表される繰り返し単位1種以上とからなることを特徴とする。

【0013】

又、本発明の樹脂組成物は、前記芳香族ポリアミド樹脂からなる(A)成分と、エポキシ樹脂からなる(B)成分とを含有してなることを特徴とする。

又、本発明の電子部品用被覆材料は、前記樹脂組成物を含有することを特徴とする。

50

又、本発明の電子部品用接着剤は、前記樹脂組成物を含有することを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

まず、芳香族ポリアミド樹脂につき説明する。

本発明の芳香族ポリアミド樹脂は上記一般式(I)で表される繰り返し単位1種以上と、上記一般式(III)で表される繰り返し単位1種以上とからなる。

上記一般式(I)及び上記一般式(III)におけるZは芳香族ジカルボン酸残基である2価の芳香族基であり、芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。これらの芳香族ジカルボン酸の芳香環に結合した水素は、ハロゲンやメチル基で置換されていてもよい。

これらの芳香族ジカルボン酸の中では、特に、イソフタル酸、テレフタル酸が接着強さの点で好ましい。

【0015】

上記一般式(I)におけるY¹は上記一般式(II)で示されるフェノール性ヒドロキシ基を有する2価の芳香族ジアミン残基である。上記一般式(II)におけるR¹、R²、R³は炭素数1~9、好ましくは1~4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数1~10、好ましくは1~4のアルコキシ基、COOR(Rは炭素数1~6のアルキル基を示す)または水素である。このアルコキシ基におけるアルキル残基は直鎖又は分岐鎖状のいずれでもよい。R¹、R²、R³は相互に異なっても同一でもよい。

【0016】

このうち、R¹、R²、R³がアルキル基の場合は、芳香族ポリアミド樹脂の耐水性が向上する。アルコキシ基又はアルコキシカルボニル基の場合は、この芳香族ポリアミド樹脂を含有する組成物を電子部品用の被覆材料、接着剤として用いた場合、基材との密着性が向上する。

よって、R¹、R²、R³は用途に応じて適宜選択することが好ましい。

特に、R¹、R²、R³のうち、1つ又は2つが水素で、残りが水素以外であることが、特性上好ましい。この水素以外のものがメチル基であると耐湿性が向上するので好ましい。

【0017】

上記一般式(II)において、R⁴、R⁵は炭素数1~9、好ましくは1~4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基又は水素であり、相互に異なっても同一でもよい。R⁴、R⁵にアルキル基を導入することにより耐水性を向上させることができる。

一般式(II)において、Xは-O-、-S-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-CH₂-、-C(CH₃)(C₂H₅)-、または-C(CF₃)₂-であるが、Xが-CH₂-であると、このジアミン合成プロセスが容易になるので好ましい。

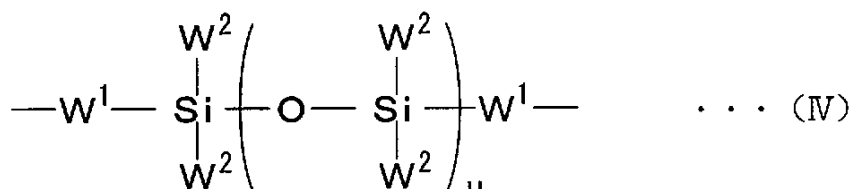
【0018】

上記一般式(III)において、Y²はシロキサンジアミン残基または非フェノール性芳香族ジアミン残基である。Y²が非フェノール性芳香族ジアミン残基である場合、この芳香族ジアミンは非フェノール性であれば特に限定されるものではないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジフェニレンジアミン、3,3'-ジフェニレンジアミン、3,4'-ジフェニレンジアミン、各種ビス(アミノフェニル)エーテル、各種ビス(アミノフェニルオキシ)ベンゼン、各種2,2-ビス(アミノフェニルオキシフェニル)プロパン、1,3-ビス-(2-(4-アミノフェニル)イソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス-(2-(4-アミノフェニル)イソプロピル)ベンゼン、2,2-ビス-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス-[3,5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス-(4-アミノフェノキシ)

ベンゼン、1,3-ビス-(4-アミノベンジル)ベンゼン、1,4-ビス-(4-アミノベンジル)ベンゼン、1,3-ビス-(4-アミノチオフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス-(4-アミノチオフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス-((4-アミノフェニル)スルホニル)ベンゼン、1,4-ビス-((4-アミノフェニル)スルホニル)ベンゼンを例示できる。これらの中では特に接着強さの点から、1,3-ビス-(2-(4-アミノフェニル)イソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス-(2-(4-アミノフェニル)イソプロピル)ベンゼンが好ましい。また、 Y^2 がシロキサンジアミン残基である場合、下記一般式(IV)で示されるシロキサンジアミン残基を例示でき、これを用いると接着性、機械特性の向上に有効である。

【0019】

【化7】



【0020】

上記一般式(IV)において、 W^1 は炭素数1~6、好ましくは3のアルキレン基であり、 W^2 は炭素数1~10、好ましくは1~8の非置換又は水素がハロゲン原子で置換された1価の炭化水素基である。 W^2 の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基；これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素などのハロゲン原子で置換したハロゲン置換炭化水素基を例示できる。これらの炭化水素基の中ではメチル基が特に好ましい。 u は1~120の整数であり、特に、1~80の整数であることが好ましい。 u が120より大きいと未硬化物中の芳香族ポリアミド樹脂が溶剤に十分に溶解しなくなるおそれがある。

【0021】

本発明の芳香族ポリアミド樹脂においては、上記一般式(I)で表される繰り返し単位が10~90モル%であり、上記一般式(III)で表される繰り返し単位が90~10モル%であることが好ましい。上記一般式(I)で表される繰り返し単位が10モル%未満であると硬化物の架橋密度が低くなり、耐溶剤性、接着性が低下するおそれがあり、又、硬化物の機械強度に支障をきたすおそれがある。上記一般式(I)で表される繰り返し単位が90モル%を超えると、基材への接着性や硬化物の低応力化といった改質が不十分となる。

又、本発明の芳香族ポリアミド樹脂の重量平均分子量(GPC法で測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて算出)が5,000~150,000であることが好ましく、20,000~100,000であることがより好ましい。重量平均分子量が5,000未満であると、硬化物の機械強度に支障をきたすおそれがある。又、150,000より大きいと、芳香族ポリアミド樹脂の末端のカルボキシル基や、末端のアミノ基の量が減り、エポキシ樹脂との架橋密度が下がって、芳香族ポリアミド樹脂の耐溶剤性が低下するおそれがある。

【0022】

本発明の芳香族ポリアミド樹脂は、溶剤中で前記芳香族ジアミンと前記芳香族ジカルボン酸のジクロライドとを反応させることにより得られる。

この反応にあたって、芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸ジクロライドとのモル比は、

10

20

30

40

50

芳香族ジアミン 1 モルに対して芳香族ジカルボン酸ジクロライド 0.9 ~ 1.1 モルとするのが好ましい。特に 0.95 ~ 1.05 であることが、良好な高分子量の芳香族ポリアミド樹脂を得るために好ましい。なお、芳香族ポリアミド樹脂の分子量調整のために、アニリン等の 1 官能のアミンを添加してもよい。この場合の添加量は芳香族ポリアミド樹脂に対して 2 モル% 以下であることが望ましい。

本発明の芳香族ポリアミド樹脂と後述のエポキシ樹脂とを含有する樹脂組成物を、電子部品用被膜形成材料、電子部品用接着剤として用いる場合にも溶剤に溶解した溶液として用いられる。従って、芳香族ポリアミド樹脂合成時には、前記樹脂組成物との相溶性に優れる溶剤を用いることが好ましい。

このような溶剤としては、テトラヒドロフラン、アニソール、ジグライム、トリグライム等のエーテル類；シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン、2 - オクタノン、アセトフェノン等のケトン類；酢酸ブチル、安息香酸メチル、 γ - ブチロラクトン、2 - ヒドロキシプロパン酸メチル等のエステル類；ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらの中では、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、 γ - ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましく用いられる。

【0023】

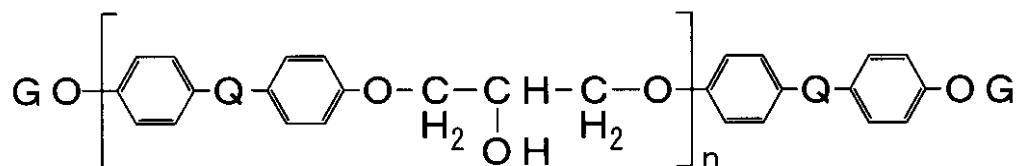
次に、本発明の樹脂組成物について説明する。この樹脂組成物は、前記芳香族ポリアミド樹脂からなる (A) 成分と、エポキシ樹脂からなる (B) 成分とを含有してなる。

本発明において用いられるエポキシ樹脂は、その構造や分子量等が特に制限されるものではない。ただし、
1 芳香族ポリアミド樹脂とエポキシ樹脂とを含有する樹脂組成物が低粘度のワニス状態で使用されること、
2 芳香族ポリアミド樹脂とエポキシ樹脂とで架橋構造が形成されること、
3 低温、短時間で接着や効果が可能であること、の 3 点を考慮すると、エポキシ樹脂としては、軟化点が低いものが好ましく、又、1 分子中に 2 個以上のグリシジル基を有するものが好ましい。

エポキシ樹脂の具体例としては、下記一般式 (V) で示されるエポキシ樹脂、

【0024】

【化 8】



【0025】

(上記式において、G はグリシジル基を示し、Q は直接結合、メチレン基、ジメチルメチレン基、ジ(トリフルオロメチル)メチレン基、エーテル結合、カルボニル基、チオエーテル結合又はスルホニル基を示し、n は 0 ~ 10 の数を示す。)、2 価のフェノールのジグリシジルエーテル、3 価フェノールのトリグリシジルエーテル；テトラプロモビスフェノール A、F のジグリシジルエーテル；フェノールノボラック、クレゾールノボラック、臭素化ノボラック、フェノール - ナフトール - ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール - ナフトール - ホルムアルデヒド樹脂の多価グリシジルエーテル；m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサンのテトラグリシジリアミンを例示できる。これらの中では、グリシジリアミン化合物や多官能エポキシ樹脂が、接着力の点で優れるので好ましい。

【0026】

このエポキシ樹脂としては、低温短時間での被膜硬化、あるいは低温短時間、且つ低加重での接着を可能にする点から、25 における粘度が 20 Pa · sec 以下であるものが

10

20

30

40

50

好ましく、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下であるものがより好ましく、 $5 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下であるものが特に好ましい。このような低粘度のエポキシ樹脂を用いると、例えば接着剤として用いる場合、低荷重で接着させても、前記樹脂組成物がその上に塗布された樹脂テープと、接着対象である被着体との濡れ性が良好に確保され、接着性、その他の信頼性を高めることができ、チップ等の被着体を破壊するおそれがない。

なお、エポキシ樹脂が上記一般式 (V) で示されるものである場合、25 における粘度が $20 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ 以下とするためには、上記一般式 (V) における x が $0 \sim 2$ 、より好ましくは $0 \sim 0.1$ のものが用いられる。

【0027】

本発明の樹脂組成物における (A) 成分と (B) 成分の配合比は質量比で $80/20 \sim 20/80$ が好ましく、 $75/25 \sim 25/75$ がより好ましく、 $60/40 \sim 40/60$ が特に好ましい。(A) 成分が上記範囲より多いと、特に凹凸構造を有する基材面に対して良好な接着性を示さないおそれがあり、このため、耐溶剤性、耐湿性不良となるおそれがある。また、(B) 成分が上記範囲より多いと、耐熱性不良となるおそれがある。

【0028】

本発明の樹脂組成物には、その用途に応じて無機充填材を配合することができる。この無機充填材の具体例としては、結晶シリカ、非結晶シリカ等の天然シリカ、合成高純度シリカ、合成球状シリカ、タルク、マイカ、炭化珪素、アルミナ等の非導電性粒子、銀粉のような導電性粒子を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。例えば、半導体デバイスのダイボンド材の場合は、熱伝導性の高いアルミナや銀粉等が好ましく用いられる。無機充填材の配合量は特に制限されるものではなく、用途に応じて適宜選択されるが、組成物全体に対して、通常、85質量%以下(即ち、 $0 \sim 85$ 質量%)が好ましく、 $5 \sim 80$ 質量%がより好ましい。

無機充填材の形状も特に制限されるものではなく、球状、破碎物状、無定型等、用途に応じて適宜選択される。

【0029】

エポキシ樹脂は自己縮合型エポキシのようにそれ自体で硬化することも可能であるので、本発明の樹脂組成物は必ずしも硬化剤を必要とするものではないが、エポキシ樹脂用硬化剤を用いることができる。エポキシ樹脂用硬化剤の具体例としては、フェノール樹脂、酸無水物類、アミン類、イミダゾール類を挙げることができる。

【0030】

フェノール樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；トリスヒドロキシフェニルプロパン型フェノール樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型樹脂等のトリスヒドロキシフェニルアルカン型フェノール樹脂；ナフタレン型フェノール樹脂；シクロペンタジエン型フェノール樹脂；フェノールアルキル樹脂等が挙げられる。

【0031】

酸無水物類の具体例としては、ドデセニル無水コハク酸、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物等の脂肪酸酸無水物；メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキサジカルボン酸無水物等の脂環式酸無水物；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテートアンハイドライド、グリセロールトリメリテートアンハイドライド等の芳香族酸無水物等が挙げられる。

【0032】

アミン類としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、プロピレンジアミン、ジプロピレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族アミン；メンタレンジアミン、イソホロレンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノ

10

20

30

40

50

ジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等の脂環式アミン;メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジエチルジフェニルメタン等の芳香族アミンが挙げられる。

【0033】

イミダゾール類としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられる。硬化剤としてはこれらの中から1種または2種以上を用いることができる。

10

【0034】

これらの硬化剤の配合量は、硬化剤がフェノール樹脂、酸無水物類またはアミン類である場合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基と、それぞれの硬化剤中の官能性基(フェノール性水酸基、酸無水物基及びアミノ基)との当量比がエポキシ基/硬化剤官能基で0.5~1.5であることが好ましく、0.6~1.2であることがより好ましい。なお、官能基が酸無水物基である硬化剤の酸無水物基1モルはエポキシ基1モルに対して2当量に相当する。

エポキシ基と硬化剤官能基の当量比が上記範囲内でない場合は、樹脂組成物を硬化させたときの硬化が不充分となり、硬化物の耐熱性、耐湿性に支障をきたすおそれがある。また、前記イミダゾール類はこれらのフェノール樹脂、酸無水物類、アミン類からなる硬化剤の硬化促進剤として併用することができる。

20

【0035】

イミダゾール類の配合量は、芳香族ポリアミド樹脂100質量部に対して0~5質量部であることが好ましく、より好ましくは0.05~5質量部、さらに好ましくは0.1~1質量部である。イミダゾールの配合量が5質量部より多くなると、樹脂組成物の保存性、硬化物の耐熱性に支障をきたすおそれがある。

【0036】

本発明の樹脂組成物は前述の無機充填材、硬化剤の他、塗工時の作業性、被膜の特性向上のため、必要に応じて消泡剤、レベリング剤等の界面活性剤類;染料、顔料等の着色剤;硬化促進剤、熱安定剤、酸化防止剤、難燃剤、滑剤等を添加することができる。

30

本発明の樹脂組成物は溶液として好ましく用いられ、この溶液に用いられる溶剤は、芳香族ポリアミド樹脂合成時の溶剤として説明した溶剤を用いることができる。樹脂組成物溶液における固形分濃度は10~40質量%、であることが好ましく、15~30質量%がより好ましい。

【0037】

芳香族ポリアミド樹脂とエポキシ樹脂の配合にあたっては芳香族ポリアミド樹脂溶液に直接エポキシ樹脂を添加してもよく、芳香族ポリアミド樹脂を溶解している溶剤と同一の溶剤にエポキシ樹脂を溶解し、芳香族ポリアミド樹脂溶液に、このエポキシ樹脂溶液を添加してもよい。

40

【0038】

本発明の樹脂組成物は電子部品用被覆材料として好適に用いられる。

本発明の樹脂組成物は、例えば、半導体素子や各種電子部品用オーバーコート剤、硬質またはフレキシブル基板分野などにおける層間絶縁膜、表面保護膜、ソルダレジスト層、液状封止剤、耐熱塗料、エナメル線用ワニス、電気絶縁用含浸ワニス、注型ワニス、マイカ、ガラスクロス等の基材と組み合わせたシート用ワニス、MCL積層板用ワニス、摩擦材料用ワニス等として使用する、被覆材料として特に好適に用いられる。

【0039】

また、本発明の樹脂組成物は、例えば銅張積層板、フレキシブルプリント配線板等、各種基板積層用接着剤等の電子部品用接着剤として好適に用いられる。

50

【0040】

本発明の樹脂組成物を用いた接着剤ワニスを、ガラス布基材に塗布し、Bステージ化してプリプレグして、多層プリント配線板製造時の接着プリプレグとして用いてもよい。そうすると、内層プリントを形成した配線板を、そのまま酸化処理しないで外層銅箔と内層回路板の銅箔を接着することができる。また、ポリイミドフィルムに該接着剤ワニスを塗布すれば、フレキシブルプリント配線板用カバーレイフィルムとして用いることができる。フレキシブル多層プリント配線板にも応用することができ、従来の接着剤では耐熱性に乏しいため、接続信頼性が劣る欠点を解消することができる。

【0041】

また、この接着剤ワニスを被着体に塗布し、加熱乾燥してBステージ化した後、被着体同士を重ねて加熱圧着して接着することもできる。更に、銅箔に塗布乾燥して接着剤付銅箔として使用することもできる。

【0042】

この接着工程においては、本発明の芳香族ポリアミド樹脂に含有されるフェノール性水酸基がエポキシ樹脂を開環させる反応が起こる。このため、耐熱性、接着性が良好になる。従って、本発明の電子部品用接着剤は耐熱性接着剤として機能する。

【0043】

【実施例】

以下に、実施例を用いて、本発明をさらに詳しく説明する。

〔合成例1〕芳香族ポリアミド樹脂aの合成

攪拌機、温度計及び滴下ロートを備えた2リットルフラスコに、純水250gと水酸化ナトリウム8.0g(0.20mol)を入れて水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この溶液に、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(3,5-ジメチル-4-アミノベンジル)フェノール]29.64g(0.060mol)と、ジアミノジフェニルエーテル8.00g(0.04mol)とを加えて激しく攪拌して分散させた。この分散液を10以下に保持しながら、シクロヘキサノン100gに塩化イソフタロイル10.0g(0.105mol)を溶解した溶液を滴下ロートからこの分散液に滴下した。

滴下終了後、そのまま、温度を10以下に保ちながら1時間反応させた。反応終了後、2リットルのメタノール中に反応液を投入した。析出した沈殿物をメタノールと水で洗浄した後、濾過し、真空乾燥機で乾燥して芳香族ポリアミド樹脂aを得た。

このポリアミド樹脂aの重量平均分子量(ポリスチレン換算)は18,000であった。得られたポリアミドの赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)を図1に示す。

【0044】

〔合成例2〕芳香族ポリアミド樹脂bの合成

攪拌機、温度計及び滴下ロートを備えた2リットルフラスコに、純水250gと水酸化ナトリウム8.0g(0.20mol)を入れて水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この溶液に、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-(3,5-ジメチル-4-アミノベンジル)フェノール]39.52g(0.080mol)と、アミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン(MW:840)16.8g(0.02mol)とを加えて激しく攪拌して分散させた。この分散液を10以下に保持しながら、シクロヘキサノン100gに塩化イソフタロイル10.0g(0.105mol)を溶解した溶液を滴下ロートからこの分散液に滴下した。

滴下終了後、そのまま、温度を10以下に保ちながら1時間反応させた。反応終了後、2リットルのメタノール中に反応液を投入した。析出した沈殿物をメタノールと水で洗浄した後、濾過し、真空乾燥機で乾燥して芳香族ポリアミド樹脂bを得た。

このポリアミド樹脂bの重量平均分子量(ポリスチレン換算)は21,000であった。得られたポリアミドの赤外線吸収スペクトル(IRスペクトル)を図2に示す。

【0045】

〔合成例3〕芳香族ポリアミド樹脂cの合成

攪拌機、温度計及び滴下ロートを備えた2リットルフラスコに、純水250gと水酸化ナ

10

20

30

40

50

トリウム 8.0 g (0.20 mol) を入れて水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この溶液に、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(3, 5-ジメチル-4-アミノベンジル)フェノール] 9.88 g (0.02 mol) と、アミノプロピル末端ポリジメチルシロキサン (MW: 840) 67.2 g (0.08 mol) とを加えて激しく攪拌して分散させた。この分散液を 10 以下に保持しながら、シクロヘキサノン 100 g に塩化イソフタロイル 10.0 g (0.105 mol) を溶解した溶液を滴下ロートからこの分散液に滴下した。

滴下終了後、そのまま、温度を 10 以下に保ちながら 1 時間反応させた。反応終了後、2 リットルのメタノール中に反応液を投入した。析出した沈殿物をメタノールと水で洗浄した後、濾過し、真空乾燥機で乾燥して芳香族ポリアミド樹脂 c を得た。

このポリアミド樹脂 c の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) は 19,000 であった。得られたポリアミドの赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル) を図 3 に示す。

【0046】

[合成例 4] 芳香族ポリアミド樹脂 d の合成

攪拌機、温度計及び滴下ロートを備えた 2 リットルフラスコに、純水 250 g と水酸化ナトリウム 8.0 g (0.20 mol) を入れて水酸化ナトリウム水溶液を調製した。この溶液に、ジアミノジフェニルエーテル 20.0 g (0.10 mol) を加えて激しく攪拌して分散させた。この分散液を 10 以下に保持しながら、シクロヘキサノン 100 g に塩化イソフタロイル 10.0 g (0.105 mol) を溶解した溶液を滴下ロートからこの分散液に滴下した。

滴下終了後、そのまま、温度を 10 以下に保ちながら 1 時間反応させた。反応終了後、2 リットルのメタノール中に反応液を投入した。析出した沈殿物をメタノールと水で洗浄した後、濾過し、真空乾燥機で乾燥して芳香族ポリアミド樹脂 d を得た。

このポリアミド樹脂 d の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) は 22,000 であった。得られたポリアミドの赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル) を図 4 に示す。

【0047】

[実施例、比較例]

接着剤ワニスの調製：ポリアミド樹脂 (a ~ d)、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量：188、25 における粘度：13.6 Pa·sec)、イミダゾール誘導体 (2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール：2 PHZ) 及びシクロヘキサノンを表 1 に示すように配合して熱硬化性樹脂組成物を得た。なお、表中の配合比を示す数字は重量部を表す。

これらの接着剤ワニスについて以下の諸試験を行った。

接着性試験：厚さ 35 μ m の電解銅箔のマット面に、皮膜厚さが 50 μ m になるように塗布乾燥し、この接着剤付き銅箔の接着剤面を同じ銅箔の光沢面に重ねて、140、40 MPa で、1 時間加熱加圧して、両面銅張フィルムを得た。得られた両面銅張フィルムについて、光沢面及びマット面の剥離試験を行い、接着強さを調べた。なお、処理条件 A は、室温で測定し、また、処理条件 E-1/150 は 150 で測定した。

ガラス転移温度：銅箔をエッチングして除去した硬化した接着剤について、粘弾性スペクトロメータによって $\tan \delta$ の値を求め、ガラス転移点 (T_g) を求めた。

試験の結果を表 1 に示す。

【0048】

【表 1】

成分(重量部)		実施例				比較例
		1	2	3	4	1
ポリアミド樹脂	a	70	20			
	b			40		
	c				60	
	d					40
エポキシ樹脂		30	80	60	40	60
2PHZ		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シクロヘキサノン		400	400	400	400	400
接着性Cu (kN/m)	条件A	2.0	2.3	2.5	2.5	1.2
	条件E-1/150	1.5	1.3	1.4	1.4	0.4
Tg(°C)		260	190	195	200	155

10

20

【0049】

【発明の効果】

本発明の芳香族ポリアミド樹脂は、その構造中にフェノール性ヒドロキシ基を有するので、エポキシ樹脂と組み合わせた場合、エポキシ樹脂と反応して架橋構造を形成するので、優れた耐熱性の硬化物となる。また、比較的低温で被膜を形成可能である。また、銅との接着性の良好なアミド結合をもつので、銅張積層板等の銅面との接着性に優れる。

本発明の樹脂組成物は、その構造中にフェノール性ヒドロキシ基とアミド結合をもつので、高い接着性を示し、フェノール性ヒドロキシ基とエポキシ樹脂と反応して架橋構造を形成するので、優れた耐熱性を示し、特に銅箔光沢面と良好な接着性を示すことから、多層配線板やフレキシブルプリント配線板用接着剤として最適である。なお、本発明になる熱硬化性樹脂組成物は、積層板のマトリックス樹脂としても有用である。

30

【図面の簡単な説明】

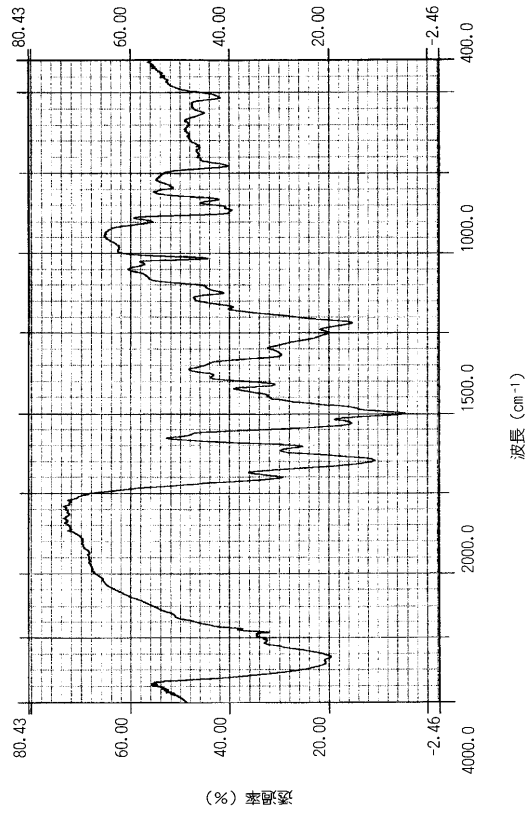
【図1】 合成例1の生成物のIRスペクトルである。

【図2】 合成例2の生成物のIRスペクトルである。

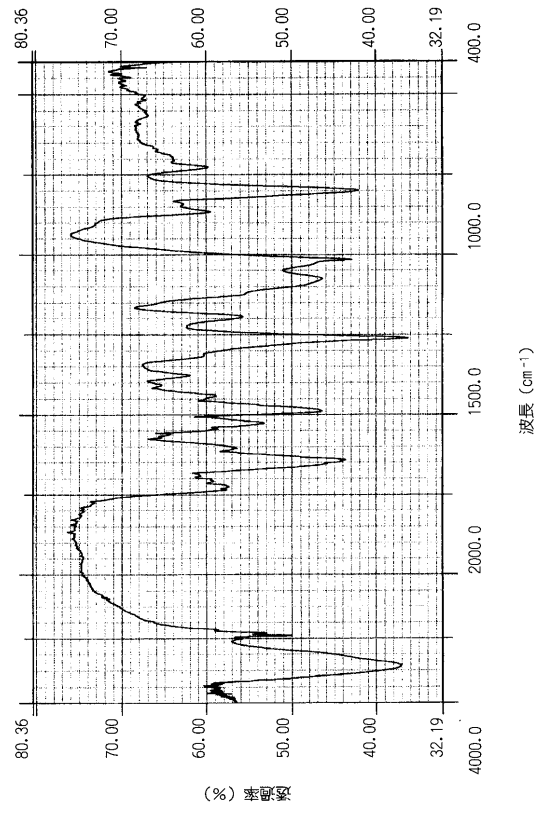
【図3】 合成例3の生成物のIRスペクトルである。

【図4】 合成例4の生成物のIRスペクトルである。

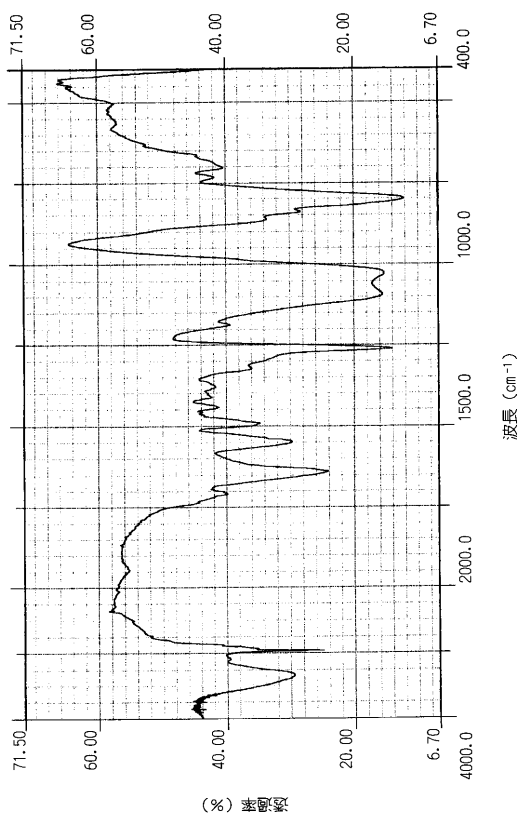
【図 1】



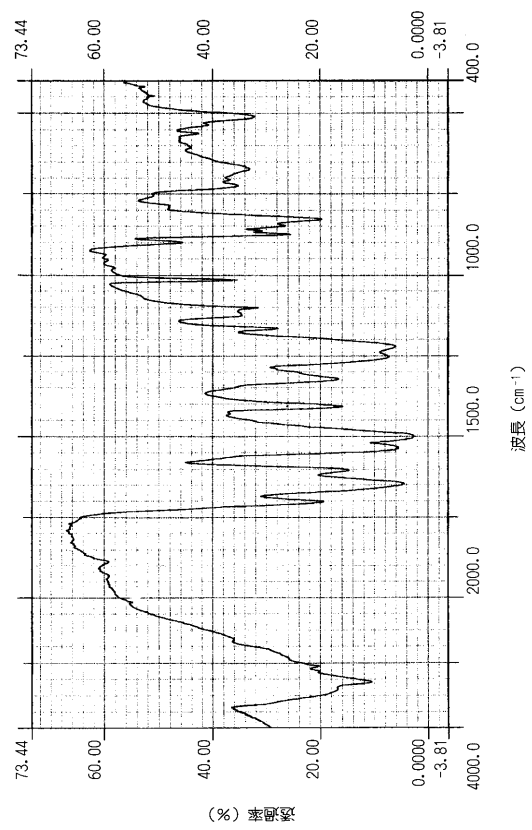
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D 163/00	(2006.01)	C 0 9 D 163/00
C 0 9 D 177/10	(2006.01)	C 0 9 D 177/10
C 0 9 J 163/00	(2006.01)	C 0 9 J 163/00
C 0 9 J 177/10	(2006.01)	C 0 9 J 177/10

(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 對比地 武志
群馬県高崎市宿大類町 7 0 0 番地 群栄化学工業株式会社内

(72)発明者 山崎 倫康
群馬県高崎市宿大類町 7 0 0 番地 群栄化学工業株式会社内

(72)発明者 青木 伸仁
群馬県高崎市宿大類町 7 0 0 番地 群栄化学工業株式会社内

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 2 9 0 6 1 (J P , A)
特開平 0 3 - 2 0 0 8 3 6 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 3 8 3 3 8 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 2 0 4 8 5 (J P , A)
特開平 0 3 - 0 3 7 2 2 8 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 4 8 3 6 7 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 2 3 8 6 4 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 7 8 4 7 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 1 7 6 4 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G 69/00 -69/50
C08G 59/62
C08K 3/00
C08L 63/00
C08L 77/10
C09D 163/00
C09D 177/10
C09J 163/00
C09J 177/10
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)