(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月11日(11.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/084013 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01) *C08L 79/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/038185

(22) 国際出願日： 2017年10月23日(23.10.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-216097 2016年11月4日(04.11.2016) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 神田 良輔 (KANDA, Ryosuke); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 石橋 美晴 (ISHIBASHI, Miharu); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 山根 遼平 (YAMANE, Ryohei); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 伊藤 武 (ITO, Takeshi); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 服部 貴洋 (HATTORI, Takahiro); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/084013 A1

(54) **Title:** POLYCARBONATE IMIDE RESIN AND RESIN COMPOSITION INCLUDING SAME

(54) 発明の名称： ポリカーボネートイミド樹脂及びそれを含む樹脂組成物

(57) **Abstract:** Provided are: a polycarbonate imide resin having, in addition to (1) adhesiveness, (2) insulation reliability, (3) humidified solder heat resistance, and (4) solvent solubility, (5) exceptional flame retardancy and (6) exceptional B-stage adhesive film embrittlement resistance; a resin composition including the polycarbonate imide resin; and electronic components having a solder resist layer, surface protective layer, interlayer insulating layer, or adhesive layer obtained by curing the resin composition. A polycarbonate imide resin (A) having a skeleton of a specific structure, wherein the polycarbonate imide resin (A) is characterized in that the urea structure content is 3 mol% or less, where the total of amide structures, imide structures, amic acid structures, and urea structures in the polycarbonate imide resin (A) is 100 mol%.

(57) 要約：（１）接着性（２）絶縁信頼性（３）加湿半田耐熱性（４）溶剤溶解性に加えて、（５）難燃性（６）Ｂステージ接着剤フィルム脆化耐性に優れるポリカーボネートイミド樹脂及びそれを含む樹脂組成物、並びに前記樹脂組成物を硬化して得られるソルダーレジスト層、表面保護層、層間絶縁層または接着層を有する電子部品を提供すること。 特定構造の骨格を有するポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）であって、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）中のアミド構造、イミド構造、アミド酸構造、及びウレア構造の合計を１００モル％としたときに、ウレア構造の含有量が３モル％以下であることを特徴とするポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリカーボネートイミド樹脂及びそれを含む樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネートイミド樹脂およびそれを用いた接着剤に関するものであり、さらに詳しくは、絶縁性・柔軟性・難燃性・流動性に優れ、カバーレイフィルム、接着剤フィルム、３層銅張り積層板などに好適な接着剤に関する。

背景技術

[0002] 一般に、フレキシブルプリント配線板（以下ＦＰＣともいう）は、柔軟性や小スペース性が必要な電子機器の配線板材料、実装用基板材料へ適用されている。例えば、液晶表示機器、プラズマディスプレイ、有機ＥＬディスプレイなどに使用される表示装置用デバイス実装基板や、スマートホン、タブレット機器端末、デジタルカメラ、携帯型ゲーム機などの基板間中継ケーブル、操作スイッチ部基板に広く使用されている。

[0003] 近年では、電子機器の小型化、薄型化、高機能化に伴い、電子回路の高集積化が進んでおり、ＦＰＣの小型化、薄型化に加えて、単層のＦＰＣを層間接着剤で積層した多層ＦＰＣの需要が高まっている。従って、ＦＰＣのカバーレイ（以下ＣＬともいう）や、層間に用いられる接着剤に対しても、より高度な接着性、絶縁信頼性、加湿半田耐熱性等が求められる。

[0004] 加湿半田耐熱性を向上させるための方策としては、一般に、樹脂を低極性化して樹脂組成物の吸水率を低減することが考えられる。しかしながら、樹脂極性を低下させると回路材（銅箔）への接着性が低下するため、これらの特性両立は難しいという問題があった。

[0005] ところで、ＦＰＣに用いられる接着剤は、液状の樹脂組成物を離型フィルム上に塗布し、溶剤を揮発させることによって得られたＢステージ接着剤フィルムをロール状に巻き取り、その後、離型フィルムから銅箔、ポリイミド

フィルム等の回路材料に仮付けして、熱圧着することにより使用される。一般的に、Ｂステージ接着剤フィルムの巻き取り工程では、接着剤フィルムに割れを生じさせないための柔軟性が求められ、熱圧着工程においては、ＣＬ端面からの接着剤の流れ出し量が小さいことが求められる。

[0006] ＣＬ、層間絶縁層に用いられる樹脂としては、耐熱性、絶縁性および、耐薬品性に優れ、溶剤可溶な閉環型ポリイミド樹脂が提案されている。しかしながら、一般に、芳香族系のモノマーのみから重合された全芳香族系ポリイミド系樹脂ワニスの溶媒としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等の高沸点溶媒が用いられているため、乾燥／硬化時には２００℃以上の高温長時間の硬化工程が必要となり、電子部品の熱劣化が生じる問題があった。

[0007] さらに、全芳香族系ポリイミド樹脂は一般的にガラス転移温度が高いため、ポリイミドフィルムや銅箔等の基材に接着剤を熱圧着する際の埋め込み性が悪くなり、接着強度が低下するという問題があった。

[0008] 一方で、かかる接着性低下という問題点を解消すべく、例えば、（特許文献１）、（特許文献２）等に、ポリシロキサン変性ポリイミド系樹脂が開示されている。

[0009] また、低沸点溶媒への溶剤溶解性改良については、例えば、（特許文献３）等に溶媒溶解性に優れる全芳香族系のポリアミドイミド系樹脂に反応性官能基を有するアクリロニトリルブタジエンを共重合する方法が提案されている。

[0010] 更に、例えば、（特許文献４）等に溶媒溶解性に優れる全芳香族系のポリイミド系樹脂に反応性官能基を有するポリカーボネートジオールを共重合する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平７－３０４９５０号公報

特許文献2：特開平８－３３３４５５号公報

特許文献3：特開２００３－２８９５９４号公報

特許文献4：特許第５７４８６３８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、特許文献１、２に記載されたポリシロキサン変性ポリイミド系樹脂は、高価なジメチルシロキサン構造を有するジアミンを出発原料として用いており、経済性に劣る。また、ポリシロキサン共重合量の増加に伴い、接着性が低下するという問題があった。また、特許文献３に記載されたポリアミドイミド樹脂では、アクリロニトリルブタジエンの共重合量を多くする必要があり、その結果として絶縁信頼性が低下する懸念があった。更に、特許文献４に記載されたポリイミド前駆体溶液は、アミド酸構造を多く有するため、樹脂溶液（以下ワニスともいう）の保存安定性が低下する懸念があった。

[0013] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものである。すなわち、本発明の目的は、（１）接着性（２）絶縁信頼性（３）加湿半田耐熱性（４）溶剤溶解性に加えて、（５）難燃性（６）Ｂステージ接着剤フィルム脆化耐性に優れるポリカーボネートイミド樹脂及びそれを含む樹脂組成物。並びに前記樹脂組成物を硬化して得られるソルダーレジスト層、表面保護層、層間絶縁層または接着層を有する電子部品を提供することにある。

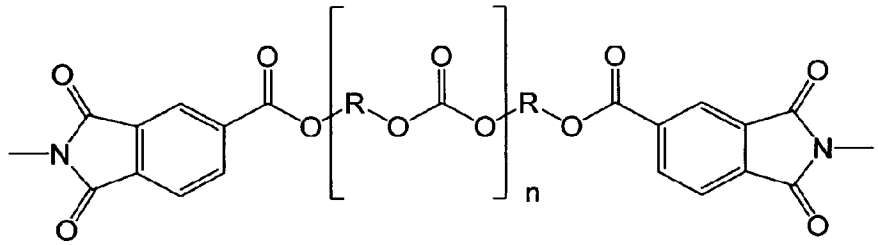
課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

[0015] 一般式［I］に記載の構造を有するポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）であって、前記ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）中のアミド構造、イミド構造、アミド酸構造、及びウレア構造の合計を１００モル％としたときに、ウレア構造の含有量が３モル％以下であることを特徴とするポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）。

[化1]



[I]

（一般式［I］において、複数個のＲはそれぞれ独立に、炭素数１以上の２価の有機基であり、ｎは１以上の整数である。）

[0016] ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の全構成成分を２００モル％としたとき、一般式［I］に記載の構造を１５モル％以上含有することが好ましい。

[0017] 前記ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）、および１分子あたり２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物。

[0018] 更にリン系難燃剤（Ｃ）を含むことが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明により、従来同時に満足することが困難であった（１）接着性（２）絶縁信頼性（３）加湿半田耐熱性（４）溶剤溶解性に加えて、（５）難燃性（６）Ｂステージ接着剤フィルム脆化耐性に優れるポリカーボネートイミド樹脂及びそれを含む樹脂組成物、並びに前記樹脂組成物を硬化して得られるソルダーレジスト層、表面保護層、層間絶縁層または接着層を有する電子部品を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を詳述する。本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）は、特定構造の骨格を有し、かつウレア構造が特定量以下の樹脂である。また、本発明の樹脂組成物は、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）、およびエポキシ樹脂（Ｂ）を含有し、必要に応じてリン系難燃剤（Ｃ）を含有する組成物である。

[0021] ＜ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）＞

本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）について説明する。ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）は、該樹脂の骨格中に一般式［Ｉ］に記載の構造を有する樹脂である。一般式［Ｉ］で示されるポリカーボネート骨格を有することで、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）が優れた接着性、および可とう性を発現することができる。

[0022] 一般式［Ｉ］において、複数個のＲはそれぞれ独立に、炭素数１以上の２価の有機基を示す。好ましい炭素数は２以上であり、より好ましくは４以上である。また、２０以下であることが好ましく、より好ましくは１０以下であり、さらに好ましくは８以下であり、特に好ましくは６以下である。炭素数１以上の２価の有機基の具体例としては、特に限定されず、置換基を有しても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基またはオクチレン基等の脂肪族基、フェニレン基、ビフェニレン基等の芳香族基、シクロヘキシレン基等の脂環族基が挙げられる。なかでも脂肪族基が好ましく、ｎ－ペンチレン基、ｎ－ヘキシレン基がより好ましい。また、ｎは１以上の整数であり、好ましくは２以上であり、さらに好ましくは４以上である。上限は特に限定されず、２０以下であることが好ましく、より好ましくは１５以下である。上記範囲内にすることで、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の優れた接着性および可とう性を発現することができる。

[0023] 一般式［Ｉ］で示されるポリカーボネート骨格（以下、一般式［Ｉ］において、ポリカーボネートジオールから水酸基を除いた部分の重量比率をポリカーボネートジオール含有率という。）は、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の全構成成分を２００モル％としたとき、一般式［Ｉ］に記載の構造を１５モル％以上含有することが好ましく、より好ましくは１６モル％以上であり、さらに好ましくは１７モル％以上である。少なすぎると接着性や可とう性が低下することがある。また、９０モル％以下であることが好ましく、より好ましくは７０モル％以下であり、さらに好ましくは５０モル％以下である。多すぎると難燃性が低下することがある。ここで、ポリカーボネートイミ

ド樹脂（Ａ）の構成成分（構成単位）とは、下記（ａ）酸無水物基を有する３価及び／または４価のポリカルボン酸誘導体、（ｂ）一般式［II］で示されるポリカーボネート骨格を有する酸二無水物、（ｃ）イソシアネート化合物、およびその他の酸成分もしくは可とう性成分とし、これらの構成成分の合計量を２００モル％とする。

[0024] ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）中のアミド構造、イミド構造、アミド酸構造およびウレア構造の合計を１００モル％としたときに、ウレア構造が３モル％以下であることが必要である。好ましくは２．８モル％以下であり、より好ましくは２．６モル％以下である。ウレア構造を３モル％以下とすることで優れた半田耐熱性を発現することができる。ウレア構造量は少ない方が好ましいため、下限は特に限定されないが、１モル％であれば十分である。ウレア構造量は重合系内の水分量やアミドイミド化反応速度に依存し、低吸湿溶媒での重合や重合触媒を添加することにより、低減することができる。なお、重合系内の水分量は、１０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、より好ましくは８００ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは６００ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは４００ｐｐｍ以下である。重合系内の水分量は、原料仕込み前に重合系内を１５０℃で２時間乾燥することにより低減することができる。

[0025] ウレア構造の定量は共鳴周波数５００ＭＨｚの^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定、および共鳴周波数１２５ＭＨｚの^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定にて行うことができる。測定液の調製方法は以下の通りに行うことができる。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に関しては、試料１０ｍｇを重クロロホルムと重ＤＭＳＯの混合溶媒（重クロロホルム／重ＤＭＳＯ＝１／１（体積比））０．６ｍＬ、または重ＤＭＳＯ　０．６ｍＬに溶解後、その溶液をＮＭＲチューブに充填し測定を行う。^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定に関しては、試料２００ｍｇを重ＤＭＳＯ　２，７ｍＬに溶解後、その溶液をＮＭＲチューブに充填し測定を行うことができる。いずれの測定においても、ロック溶媒には重ＤＭＳＯを用い、積算回数は６４回（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）または１０２４回（^{13}Ｃ－ＮＭＲ）行うことが好ましい。

[0026] ウレア構造の定量は以下の通り計算することができる。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の重クロロホルム／重ＤＭＳＯ混合溶媒において、重ＤＭＳＯのピークを２．５ｐｐｍとした時、７．４ｐｐｍ付近のピークがイミド構造のピーク（Ａ）、７．７ｐｐｍ付近のピークがアミド構造のピーク（Ｂ）である。Ａ、Ｂを各ピークの積分値とする。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の重ＤＭＳＯ溶媒において、重ＤＭＳＯのピークを２．５ｐｐｍとした時、１０．６ｐｐｍ付近のピークがアミド構造のピーク（Ｃ）、１０．４ｐｐｍ付近のピークがアミド酸構造のピーク（Ｄ）である。Ｃ、Ｄを各ピークの積分値とする。^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定において、重ＤＭＳＯのピークを４０．８ｐｐｍとした時、１２１．８ｐｐｍ付近のピークがアミド構造のピーク（Ｅ）、１１９．６ｐｐｍ付近のピークがウレア構造のピーク（Ｆ）である。Ｅ、Ｆを各ピークの積分値とする。各構造のピークの積分値を用いて、ウレア構造の濃度Ｘ（モル％）は下式で表す事ができる。

Ｘ＝｛（Ｂ×Ｆ／Ｅ）×１００｝／（Ａ／２＋Ｂ＋Ｂ×Ｄ／Ｃ＋Ｂ×Ｆ／Ｅ）

[0027] また、アミド酸構造は、樹脂ワニスの保存安定性の都合上、１０モル％以下であることが好ましく、８モル%以下であることがより好ましく、６モル％以下であることがさらに好ましい。

[0028] 本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）は、特に限定されないが、（ａ）酸無水物基を有する３価及び／または４価のポリカルボン酸誘導体、（ｂ）一般式［II］で示されるポリカーボネート骨格を有する酸二無水物、および（ｃ）イソシアネート化合物を共重合成分とする樹脂であることが好ましい。

[0029] ＜（ａ）酸無水物基を有する３価及び／または４価のポリカルボン酸誘導体＞

本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）を構成する（ａ）成分としては、一般にイソシアネート成分と反応してポリイミド系樹脂を形成する、酸無水物基を有する３価及び／４価のポリカルボン酸誘導体（以下、単に（ａ

）成分ともいう。）であることが好ましく、芳香族ポリカルボン酸誘導体、脂肪族ポリカルボン酸誘導体または脂環族ポリカルボン酸誘導体を用いることができる。

[0030] 芳香族ポリカルボン酸誘導体として、特に限定されないが、例えば、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、１，４－ブタンジオールビスアンヒドロトリメリテート、ヘキサメチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリプロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等のアルキレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、３，３’－４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’－４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５，６－ピリジンテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、m－ターフェニル－３，３’、４，４’－テトラカルボン酸二無水物、４，４’－オキシジフタル酸二無水物、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（２，３－又は３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－または３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、２，２－ビス[４－（２，３－または３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル]プロパン二無水物、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス[４－（２，３－または３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル]プロパン二無水物、または１，３－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン二無水物等が挙げられる。

[0031] また脂肪族あるいは脂環族ポリカルボン酸誘導体として、特に限定されないが、例えば、ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、ペンタン－１，２，４，５－テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカ

ルボン酸二無水物、ヘキサヒドロピロメリット酸二無水物、シクロヘキサ－１－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、３－エチルシクロヘキサ－１－エン－３－（１，２），５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－３－エチルシクロヘキサン－３－（１，２），５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－メチル－３－エチルシクロヘキサ－１－エン－３－（１，２），５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－エチルシクロヘキサン－１－（１，２），３，４－テトラカルボン酸二無水物、１－プロピルシクロヘキサン－１－（２，３），３，４－テトラカルボン酸二無水物、１，３－ジプロピルシクロヘキサン－１－（２，３），３－（２，３）－テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル－３，４，３‘，４’－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２，２，１］ヘプタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、１－プロピルシクロヘキサン－１－（２，３），３，４－テトラカルボン酸二無水物、１，３－ジプロピルシクロヘキサン－１－（２，３），３－（２，３）－テトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２，２，１］ヘプタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２，２，２］オクタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２，２，２］オクト－７－エン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、またはヘキサヒドロトリメリット酸無水物等が挙げられる。

[0032] これらの酸無水物基を有する３価および／または４価のポリカルボン酸誘導体は単独でも２種以上を組み合わせて用いても構わない。加湿半田耐熱性、接着性、溶解性、コスト面などを考慮すれば、ピロメリット酸無水物、トリメリット酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、３，３’－４、４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’、４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましく、トリメリット酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが更に好ましい。

[0033] （ａ）成分の共重合量は、反応対象の全酸成分を１００モル％とした場合

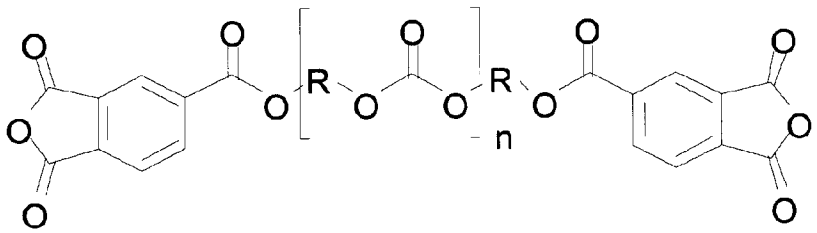
、１０モル％以上９０モル％以下であることが好ましく、２０モル％以上８０モル％以下であることが更に好ましく、３０モル％以上７０モル％以下であることが特に好ましい。１０モル％未満では加湿半田耐熱性や絶縁信頼性が得られないことがあり、９０モル％より多いと、後述する（ｂ）、（ｃ）成分を十分な量で共重合することができないことがある。そのため、接着性や溶剤溶解性が低下することがある。

[0034] ＜（ｂ）一般式［II］で示されるポリカーボネート骨格を有する酸二無水物＞

本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）を構成する、（ｂ）成分は、一般式［II］で示されるポリカーボネート骨格を有する酸二無水物（以下、単に（ｂ）成分ともいう。）であることが好ましい。一般式［II］の酸二無水物は、ポリカーボネートポリイミド系樹脂（Ａ）に接着性、仮付け性等を付与する可とう性成分として共重合される。

[0035] （ｂ）成分としては、一般式［II］で示されるポリカーボネート骨格を有する酸二無水物であることが好ましい。

[化2]



［Ⅱ］

一般式［II］において、複数個のＲはそれぞれ独立に、炭素数１以上の２価の有機基を示す。好ましい炭素数は２以上であり、より好ましくは４以上である。また、２０以下であることが好ましく、より好ましくは１０以下であり、さらに好ましくは８以下であり、特に好ましくは６以下である。炭素数１以上の２価の有機基の具体例としては、特に限定されず、置換基を有しても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン

基、ヘキシレン基、ヘプチレン基またはオクチレン基等の脂肪族基、フェニレン基、ビフェニレン基等の芳香族基、シクロヘキシレン基等の脂環族基が挙げられる。なかでも脂肪族基が好ましく、ｎ－ペンチレン基、ｎ－ヘキシレン基がより好ましい。また、ｎは１以上の整数であり、好ましくは２以上であり、さらに好ましくは４以上である。上限は特に限定されず、２０以下であることが好ましく、より好ましくは１０以下である。上記範囲内にすることで、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の優れた接着性および可とう性を発現することができる。

[0036] 本発明で用いられる（ｂ）成分を合成するためのジオール化合物としては、特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリカーボネートジオール類、芳香族ポリカーボネートジオール類およびその混合物（ダイセル化学工業（株）製、商品名ＰＬＡＣＣＥＬ（登録商標）－ＣＤ２２０、（株）クラレ製、商品名Ｃ－１０１５Ｎ等、宇部興産（株）製、商品名ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ（登録商標）－ＵＨ－１００等、三菱化学（株）製、商品名ＢＥＮＥＢｉＯＬ－ＮＬＤＢ等、旭化成ケミカルズ（株）製、商品名ＤＵＲＡＮＯＬ－Ｔ５６５１）が挙げられる。

[0037] （ｂ）成分を製造する方法としては、特に限定されないが、トリメリット酸無水物の塩化物と上述のジオール化合物とから公知の反応方法により合成できる。より具体的には、まず、溶媒へ溶解させたトリメリット酸無水物の塩化物溶液中へ、ジオール化合物と脱酸剤を投入し、０．５～２４時間攪拌する。反応温度は－２０～５０℃で行われるが、反応選択性の観点から、より好ましくは２０～４０℃で行うとよい。トリメリット酸無水物の塩化物とジオール化合物との反応比率としては、ジオール化合物１モルに対してトリメリット酸無水物の塩化物を２モル以上用いて反応させることが好ましい。反応における溶質の濃度は５～８０重量％が好ましく、より好ましくは４０～６０重量％の範囲で行うとよい。反応終了後、析出した塩酸塩を濾別し、溶媒を濃縮することで目的の一般式［Ｉ］で示されるポリカーボネート骨格を有する酸二無水物（以下、ポリカーボネート骨格含有テトラカルボン酸二無

水物ともいう。）を得ることができる。

[0038] （ｂ）成分の共重合量は、反応対象の全酸成分を１００モル％とした場合、１５モル％以上９０モル％以下であることが好ましく、１６モル％以上７０モル％以下であることが更に好ましく、１７モル％以上５０モル％以下であることが特に好ましい。１５モル％未満や９０モル％を超える場合、溶剤溶解性が低下するおそれがある。

[0039] また、（ｂ）成分中に含まれるカーボネートジオール重量比率は、接着剤固形分に対して、１８重量％～４０重量％にすることが好ましく、２０重量％～３５重量％にすることが更に好ましい。１８重量％未満の場合、接着剤の弾性率が十分に低下せずに接着性が低下することがある。一方で、４０重量％を超えると、接着剤の加湿半田耐熱性や絶縁信頼性が低下することがある。

[0040] ＜（ｃ）イソシアネート化合物＞

本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）を構成する、（ｃ）成分はイソシアネート化合物（以下、単に（ｃ）成分ともいう。）であれば特に限定されず、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、または脂環族ポリイソシアネートが挙げられる。好ましくは芳香族ポリイソシアネートが用いられる。特に限定されないが、具体的には、芳香族ポリイソシアネートでは例えば、ジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジメチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジエチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジメトキシジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，３’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，４’－ジイソシア

ネート、ジフェニルエーテル－４，４’－ジイソシアネート、ベンゾフェノン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルホン－４，４’－ジイソシアネート、トリレン－２，４－ジイソシアネート、トリレン－２，６－ジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、ナフタレン－２，６－ジイソシアネート、４，４’－［２，２ビス（４－フェノキシフェニル）プロパン］ジイソシアネート、３，３’または２，２’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－または２，２’－ジエチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメトキシビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジエトキシビフェニル－４，４’－ジイソシアネート等が挙げられる。耐熱性、密着性、溶解性、コスト面などを考慮すれば、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、トリレン－２，４－ジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、３，３’－または２，２’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネートが好ましく、３，３’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、トリレン－２，４－ジイソシアネートが更に好ましい。これらを単独で、または２種以上を併用することができる。

[0041] ＜その他の酸成分＞

本発明のポリカーボネートイミド系樹脂（Ａ）には、目的とする性能を損なわない範囲で必要に応じ、さらに脂肪族、脂環族、または芳香族ポリカルボン酸類を共重合しても構わない。脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン二酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸、２－メチルコハク酸、２－メチルアジピン酸、３－メチルアジピン酸、３－メチルペンタンジカルボン酸、２－メチルオクタンジカルボン酸、３，８－ジメチルデカンジカルボン酸、３，７－ジメチルデカンジカルボン酸、９，１２－ジメチルエイコサン二酸、フマル酸、マレイン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等、脂環族ジカルボン酸としては、例えば、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３－シクロヘキサンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、

４，４‘－ジシクロヘキシルジカルボン酸等、芳香族ジカルボン酸としては、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシジ安息香酸、スチルベンジカルボン酸等が挙げられる。これらのジカルボン酸類は単独でも二種以上を組み合わせて用いても構わない。耐熱性、密着性、溶解性、コスト面などを考慮すれば、セバシン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、またはイソフタル酸が好ましい。

[0042] また、（ｂ）成分の他に、目的とする性能を損なわない範囲で必要に応じ、さらに他の可とう性成分を共重合しても構わない。例えば、脂肪族／芳香族ポリエステルジオール類（東洋紡（株）製、商品名ＶＹＬＯＮ（登録商標）２００）、脂肪族／芳香族ポリカーボネートジオール類（ダイセル化学工業（株）製、商品名ＰＬＡＣＣＥＬ（登録商標）－ＣＤ２２０、（株）クラレ製、商品名Ｃ－２０１５Ｎ等）、ポリカプロラクトンジオール類（ダイセル化学工業（株）製、商品名ＰＬＡＣＣＥＬ（登録商標）-２２０等）、カルボキシ変性アクリロニトリルブタジエンゴム類（宇部興産（株）製、商品名ＨｙｐｒｏＣＴＢＮ１３００×１３等）、ポリジメチルシロキサンジオール、ポリメチルフェニルシロキサンジオール、カルボキシ変性ポリジメチルシロキサン類といったポリシロキサン誘導体等が挙げられる。

[0043] ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）を製造する方法としては、酸無水物基を有するポリカルボン酸成分（（ａ）成分および（ｂ）成分）とイソシアネート成分（（ｃ）成分）から製造する方法（イソシアネート法）、が好ましい。他に（ｃ）成分として、アミン化合物を使用する方法がある。すなわち、酸無水物基を有するポリカルボン酸成分（（ａ）成分および（ｂ）成分）とアミン成分（（ｃ）成分）を反応させアミック酸にした後、閉環させる方法（直接法）がある。イソシアネート法であれば、アミック酸の閉環工程が不要であり、反応時間を短くすることができることから工業的に有利である。

[0044] （ａ）成分、（ｂ）成分、および（ｃ）成分の配合量は、イソシアネート

基数と総酸無水物基数の比率（イソシアネート基数／総酸無水物基数）が１未満であることが好ましい。つまり、酸無水物基数に対して、イソシアネート基数を少なくすることが好ましい。イソシアネート基数を少なくすることでウレア構造の含有量３モル％以下にすることができる。すなわち、ウレア構造は、イソシアネート化合物が重合系内の水分で分解するとアミン化合物となり、該アミン化合物がさらにイソシアネート化合物と反応すると生成するものである。そのため、イソシアネート基数を酸無水物基数より少なくすることでイソシアネート化合物の分解を抑えることができる。イソシアネート基数と酸無水物基数の比率（イソシアネート基数／酸無水物基数）は０．９８以下がより好ましく、さらに好ましくは０．９５以下であり、特に好ましくは０．９以下である。また、下限は特に限定されないが、０．７以上であることが好ましく、より好ましくは０．７５以上であり、さらに好ましくは０．８以上である。０．７未満ではポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の分子量を高くすることが困難になり、塗膜が脆くなる場合がある。

[0045] 本発明で用いられるポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の重合反応は、１種以上の有機溶媒の存在下に、遊離発生する炭酸ガスを反応系より除去しながら加熱縮合させることにより行うことが好ましい。

[0046] 重合溶媒としては、イソシアネートとの反応性が低いものであれば使用することができ、例えば、アミン等の塩基性化合物を含まない溶剤が好ましい。このような溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルム

アミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム及び塩化メチレン等を挙げることができる。

[0047] 乾燥時の揮発性とポリマー重合性、溶解性の良さから、重合溶媒は、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、γ－ブチロラクトンが好ましい。より好ましくは、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、γ－ブチロラクトンである。

[0048] 溶媒の使用量は、生成するポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の０．８～５．０倍（質量比）とすることが好ましく、０．９～２．０倍とすることがより好ましい。０．８倍未満では、合成時の粘度が高すぎて、撹拌不能により合成が困難となる傾向があり、５．０倍を超えると、反応速度が低下する傾向がある。

[0049] 反応温度は６０～２００℃とすることが好ましく、１００～１８０℃とすることがより好ましい。６０℃未満では反応時間が長くなりすぎ、２００℃を超えると反応中に、モノマー成分の分解が生じる場合がある。また、三次元化反応が生じてゲル化が起こりやすい。反応温度は多段階で行ってもよい。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件、特に反応濃度により適宜選択することができる。

[0050] 反応を促進するためにトリエチルアミン、ルチジン、ピコリン、ウンデセン、トリエチレンジアミン（１，４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン）、DBU（１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン）等のアミン類、リチウムメチラート、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムブトキサイド、フッ化カリウム、フッ化ナトリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属化合物あるいはチタン、コバルト、スズ、亜鉛、アルミニウムなどの金属、半金属化合物などの触媒の存在下に行っても良い。

[0051] ＜ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の製造＞

ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の製造方法の一例を挙げるならば、（

ａ）成分と（ｂ）成分、（ｃ）成分とを縮合反応（ポリイミド化）させて得ることができる。以下、本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の製造方法を例示するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

[0052] 反応容器に（ａ）成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分、重合触媒、重合溶媒を加え、溶解した後、窒素気流下、撹拌しながら、８０～１９０℃、好ましくは１００～１６０℃で５時間以上反応させた後、重合溶媒で適当な溶剤粘度まで希釈し、冷却することで目的のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）を得ることができる。

[0053] 本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）は、３０℃で０．３から２．０ｄｌ／ｇの対数粘度に相当する分子量を有するものが好ましく、より好ましくは、０．４から１．５ｄｌ／ｇの対数粘度に相当する分子量を有するものである。対数粘度が０．３ｄｌ／ｇ未満ではＢステージ接着剤フィルムが脆化する場合がある。また、一方、２．０ｄｌ／ｇを越えると溶媒に溶解しにくくなり、重合中に不溶化しやすい。また、ワニスの粘度が高くなりハンドリングが困難になることがある。

[0054] 本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）のガラス転移温度は好ましくは０℃以上であり、さらに好ましくは２０℃以上である。０℃未満では加湿半田耐熱性が低下するおそれがある。上限は、一般的なプレスラミネート温度条件下において、接着性を付与する必要があることから２００℃以下が好ましい。

[0055] 本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の酸価は、１５０ｅｑ／ｔ以上が好ましく、より好ましくは１６０ｅｑ／ｔ以上であり、さらに好ましい１８０ｅｑ／ｔ以上である。小さすぎると熱硬化後の塗膜の架橋密度が不十分となり、加湿半田耐熱性や絶縁信頼性が低下することがある。また、４００ｅｑ／ｔ以下が好ましく、より好ましくは３８０ｅｑ／ｔ以下であり、さらに好ましくは３５０ｅｑ／ｔ以下である。大きすぎると分子量を高くすることが困難になり、塗膜が脆くなる場合がある。

[0056] ＜エポキシ樹脂（Ｂ）成分＞

本発明で用いられる（Ｂ）成分のエポキシ樹脂は、１分子あたり２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であれば特に限定されない。エポキシ樹脂（Ｂ）としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン、ウレタン、ポリイミド、ポリアミド等で変性されていてもよく、また分子骨格内に硫黄原子、窒素原子等を含んでいてもよい。例えば、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、ビスフェノールＳ 型、またはそれらに水素添加したもの、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等のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル系エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等の線状脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。これらの市販品としては、例えば、三菱化学（ 株） 製の商品名ｊＥＲ８２８、１００１等のビスフェノールＡ 型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学（株）製の商品名ＳＴ－２００４、２００７等の水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ＤＩＣ（株）製のＥＸＡ－９７２６、新日鉄住金化学（株）製の商品名ＹＤＦ－１７０、２００４等のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製の商品名ｊＥＲ１５２、１５４、ダウケミカル社製の商品名ＤＥＮ－４３８、ＤＩＣ（株）製の商品名ＨＰ７２００、ＨＰ７２００Ｈ等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学（株）製の商品名ＹＤＣＮ－７００シリーズ、日本化薬（株）製の商品名ＥＯＣＮ－１２５Ｓ、１０３Ｓ、１０４Ｓ等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、新日鉄住金化学（株）製の商品名ＹＤ－１７１等の可撓性エポキシ樹脂、三菱化学（株）製の商品名Ｅｐｏｎ１０３１Ｓ 、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製の商品名アラルダイト０１６３、ナガセケムテック（株）製の商品名デナコールＥＸ－６１１、ＥＸ－６１４、ＥＸ－６２２、ＥＸ－５１２、ＥＸ－５２１、ＥＸ－４２１、ＥＸ－４１１、ＥＸ－３２１等の多官能エポキシ樹脂、三菱化学（株）製の商品名エピコート６０４ 、新日鉄住金化学（株）製の商品名ＹＨ－４３４、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製の商品名アラルダイトＰ

Ｔ８１０等の複素環含有エポキシ樹脂、ダイセル化学工業（株）製の商品名セロキサイド２０２１、ＥＨＰＥ３１５０、ＵＣＣ社製のＥＲＬ４２３４等の脂環式エポキシ樹脂、ＤＩＣ（株）製の商品名エピクロンＥＸＡ－１５１４等のビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、日産化学工業（株）製のＴＥＰＩＣ等のトリグリシジルイソシアヌレート、三菱化学（株）製の商品名ＹＸ－４０００等のビキシレノール型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製の商品名ＹＬ－６０５６等のビスフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用しても構わない。

[0057] これらのエポキシ樹脂のうち、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、１分子中にエポキシ基を２個より多く有するフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ｏ－クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

[0058] 本発明で用いられるエポキシ樹脂（Ｂ）には、希釈剤としてさらに、１分子中にエポキシ基を１個だけ有するエポキシ化合物を含んでいても構わない。

[0059] 本発明で用いられるエポキシ樹脂（Ｂ）の使用量は、以下の計算式１において、１．１～５．０が好ましく、１．２～４．０にすることが更に好ましい。

式１

エポキシ樹脂固形分（質量部）の接着剤固形分（質量部）に対する配合比率×エポキシ当量[eq/t]／｛ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）固形分（質量部）の接着剤固形分（質量部）に対する配合比率×ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の酸価[eq/t]｝

[0060] また、リン系難燃剤等の水酸基を有する化合物を併用する場合、エポキシ樹脂（Ｂ）の使用量は、下記式２において、１．１～５．０が好ましく、１．２～４．０であることが更に好ましい。

式２

エポキシ樹脂固形分（質量部）の接着剤固形分（質量部）に対する配合比

率×エポキシ当量[eq/t]／｛ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）固形分（質量部）の接着剤固形分（質量部）に対する配合比率×ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の酸価[eq/t]＋水酸基を有する化合物固形分の接着剤固形分（質量部）に対する配合比率×水酸基価[eq/t]｝

[0061] 上記の計算式において、エポキシ樹脂（Ｂ）の配合量が１．１未満、または５．０を超える場合では、熱硬化後の塗膜の架橋密度が不十分となり、加湿半田耐熱性や絶縁信頼性が低下することがある。

[0062] エポキシ樹脂（Ｂ）のエポキシ当量は、上記計算式１または計算式２を満足するものであれば特に限定されないが、３０００ｅｑ／ｔ以上であることが好ましく、より好ましくは３５００ｅｑ／ｔ以上であり、さらに好ましくは４０００ｅｑ／ｔ以上である。小さすぎると熱硬化後の塗膜の架橋密度が不十分となり、加湿半田耐熱性や絶縁信頼性が低下することがある。また、１００００ｅｑ／ｔ以下が好ましく、より好ましくは９０００ｅｑ／ｔ以下であり、さらに好ましくは８０００ｅｑ／ｔ以下である。大きすぎると、Ｂステージ接着剤フィルムの熱硬化反応が進み易くなり、保存安定性が低下する恐れがある。

[0063] エポキシ樹脂（Ｂ）は、一般的にその製造過程において不純物として塩素を含む。しかしながら、環境負荷低減の観点からハロゲン量を低下することが求められており、また、塩素、特に加水分解性塩素が多いと絶縁性が低下することが知られている。従って、エポキシ樹脂（Ｂ）に含まれる全塩素量は２０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１５００ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは１０００ｐｐｍ以下である。また、接着剤の不揮発成分中の全塩素量は５００ｐｐｍ以下であることが好ましい。

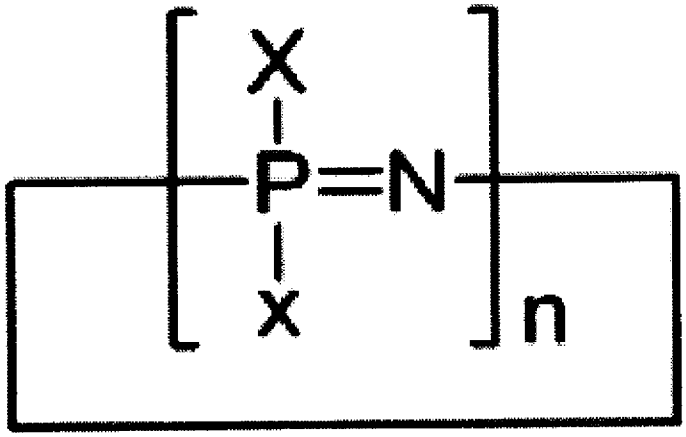
[0064] ＜リン系難燃剤（Ｃ）成分＞

本発明の樹脂組成物は、さらにリン系難燃剤（Ｃ）を配合することが好ましい。リン系難燃剤（Ｃ）を配合することで、本発明の接着剤の難燃性を向上することができる。本発明で用いられるリン系難燃剤（Ｃ）としては、構造中にリン原子を含むものであれば特に限定されないが、耐加水分解性、耐

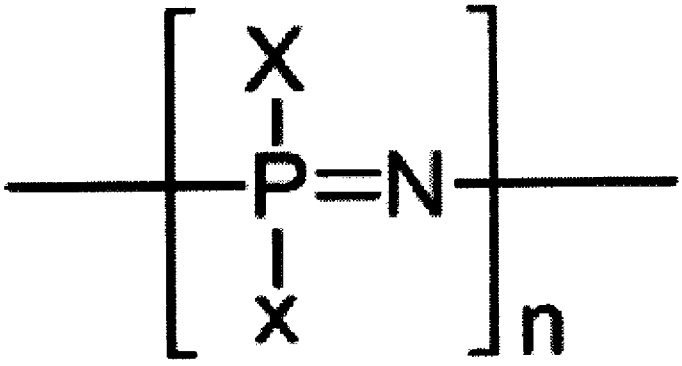
熱性、ブリードアウトといった点から、ホスファゼン、またはホスフィン酸誘導体が好ましい。これらは単独でまたは２ 種類以上組み合わせて用いても構わない。

[0065] ホスファゼン化合物は下記一般式［III］、又は一般式［IV］で示される（式中Ｘは同一又は異なり、水素、水酸基、アミノ基、アルキル基、アリール機、有機基を表し、有機基としては、例えば、アルコール基、フェノキシ基、アリル基、シアノフェノキシ基、ヒドロキシフェノキシ基等が挙げられ、ｎは３～ ２５の整数である）。

[化3]



［Ⅲ］



［Ⅳ］

[0066] これらホスファゼンの市販品としては、例えば、環状フェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：ＳＰＢ－１００、ＳＰＥ－１００）、環状シアノフェノキシホスファゼン（（株）伏見製薬所製、商品名：ＦＰ－３００）、環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：ＳＰＨ－１００）等が挙げられる。これらは、ｎ＝３のものが主成分であり、エポキシ基と反応する官能基を３個有するものである。また、エポキシ樹脂（Ｂ）との反応性官能基を有さないホスファゼンは、経時でブリードアウトを生じ、過酷な使用条件下で加水分解などの影響を受けて遊離のリンを溶出し、電気絶縁性が低下する場合がある。よって、エポキシ樹脂（Ｂ）と反応する官能基を有する反応型ホスファゼンが好ましい。具体的には、フェノール性水酸基を有する環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン等が挙げられる。

[0067] ホスフィン酸誘導体としては、フェナントレン型のホスフィン酸誘導体が好ましく、例えば、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０ホスファフェナントレン－１０－オキシド（三光（株）製、商品名：ＨＣＡ）、１０－ベンジル－１０－ヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド（三光（株）製、商品名：ＢＣＡ）１０－（２，５－ジヒドロキシフェニル）－１０－Ｈ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド（三光（株）製、商品名ＨＣＡ－ＨＱ）等が挙げられる。上述したホスフィン酸誘導体のうち、ＨＣＡはエポキシ樹脂（Ｂ）との反応性を有するが、ブリードアウトを生じ、耐高温高湿性に劣る場合があるため、性能を考慮して適宜その配合量を選択する必要がある。上記のリン化合物のほかに、難燃性、半田耐熱性、ブリードアウトを損なわない範囲で必要に応じ、他のリン化合物を単独または２種以上組み合わせて用いても構わない。

[0068] リン系難燃剤が水酸基を有する場合、リン系難燃剤の水酸基価は上記計算式２を満足するものであれば特に限定されない。好ましい水酸基価は、４００ｅｑ／ｔ以上であり、より好ましくは４２００ｅｑ／ｔであり、さらに好ましくは４５００ｅｑ／ｔである。また、７０００ｅｑ／ｔ以下が好まし

く、より好ましくは６８００ｅｑ／ｔ以下であり、さらに好ましくは６５００ｅｑ／ｔ以下である。

[0069] リン系難燃剤（Ｃ）としては、（ｉ）エポキシ基と反応する官能基を有さないリン系難燃剤と、（ｉｉ）エポキシ基と反応する官能基を２個以上、特に３個有するリン系難燃剤を併用することが好ましい。（ｉ）と（ｉｉ）のリン系難燃剤の割合は、質量比で好ましくは１：９～９：１、より好ましくは２：８～８：２である。（ｉ）のリン系難燃剤が多いと絶縁信頼性が低下するおそれがあり、（ｉｉ）のリン系難燃剤が多いと接着性が低下することがある。

[0070] （ｉ）エポキシ基と反応する官能基を有さないリン系難燃剤は、熱硬化時に架橋構造に取り込まれないために熱硬化後の接着剤に柔軟性を付与する役割を有する。例えば、前述の環状フェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：ＳＰＢ－１００、ＳＰＥ－１００）、環状シアノフェノキシホスファゼン（（株）伏見製薬所製、商品名：ＦＰ－３００）、１０－ベンジル－１０－ヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド（三光（株）製、商品名：ＢＣＡ）や、リン酸エステル系（大八化学製、商品名：ＰＸ－２００）などがこれに該当する。（ｉｉ）エポキシ基と反応する官能基を２個以上有するリン系難燃剤は、熱硬化時に架橋構造に取り込まれることでブリードアウトが抑制されるとともに耐熱性を低下させない役割を有する。例えば、前述の環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン（大塚化学（株）製、商品名：ＳＰＨ－１００）、１０－（２，５－ジヒドロキシフェニル）－１０－Ｈ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド（三光（株）製、商品名ＨＣＡ－ＨＱ）などがこれに該当する。ここで、エポキシと反応する官能基が１個のものについては、架橋構造の末端となり、ネットワークを切断してしまうために（ｉｉ）の耐熱性を低下させない効果が不十分になる可能性がある。

[0071] 本発明で用いられるリン系難燃剤（Ｃ）の配合量は、接着剤固形分のリン含有率が１．１～５．０となるように使用すること好ましく、１．２～４．

０となることが更に好ましい。接着剤固形分のリン含有率が１．１未満の場合、難燃性が低下するおそれがあり、５．０を超える場合、Ｂステージ接着剤フィルム脆化耐性が低下することがある。

[0072] ＜その他の配合成分＞

本発明の樹脂組成物には、前記ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）およびリン系難燃剤（Ｃ）の他に、密着性、耐薬品性、耐熱性等の特性をよりいっそう向上するために、硬化促進剤（重合触媒）を添加することができる。本発明で用いられる硬化促進剤としては、上記のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）の硬化反応を促進できるものであればよく、特に制限はない。

[0073] このような硬化促進剤の具体例としては、例えば、四国化成工業（株）製、２ＭＺ、２Ｅ４ＭＺ、Ｃ１１Ｚ、Ｃ１７Ｚ、２ＰＺ、１Ｂ２ＭＺ、２ＭＺ－ＣＮ、２Ｅ４ＭＺ－ＣＮ、Ｃ１１Ｚ－ＣＮ、２ＰＺ－ＣＮ、２ＰＨＺ－ＣＮ、２ＭＺ－ＣＮＳ、２Ｅ４ＭＺ－ＣＮＳ、２ＰＺ－ＣＮＳ、２ＭＺ－ＡＺＩＮＥ、２Ｅ４ＭＺ－ＡＺＩＮＥ、Ｃ１１Ｚ －ＡＺＩＮＥ、２ＭＡ－ＯＫ、２Ｐ４ＭＨＺ、２ＰＨＺ、２Ｐ４ＢＨＺ等のイミダゾール誘導体、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類、ジアミノジフェニルメタン、ｍ－フェニレンジアミン、ｍ－キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類、これらの有機酸塩および／またはエポキシアダクト、三フッ化ホウ素のアミン錯体、エチルジアミノ－Ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－Ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－キシリル－Ｓ－トリアジン等のトリアジン誘導体類、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルオクチルアミン、Ｎ－ベンジルジメチルアミン、ピリジン、Ｎ－メチルモルホリン、ヘキサ（Ｎ－メチル）メラミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノフェノール）、テトラメチルグアニジン、ＤＢＵ（１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン）、ＤＢＮ（１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノネン）等の三級アミン類、これら

の有機酸塩及び／又はテトラフェニルボロエート、ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス－２－シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類、トリ－ｎ－ブチル（２，５－ジヒドロキシフェニル）ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボロエート等の四級ホスホニウム塩類、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩類、前記ポリカルボン酸無水物、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボロエート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、２，４，６－トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェート、イルガキュアー２６１（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製）、オプトマーＳＰ－１７０（ＡＤＥＫＡ（株）製）等の光カチオン重合触媒、スチレン－無水マレイン酸樹脂、フェニルイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物や、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の有機ポリイソシアネートとジメチルアミンの等モル反応物等が挙げられる。これらを単独で又は２種類以上組み合わせて用いても構わない。好ましくは潜在硬化性を有する硬化促進剤であり、ＤＢＵ、ＤＢＮの有機酸塩及び／又はテトラフェニルボロエートや、光カチオン重合触媒等が挙げられる。

[0074] 硬化促進剤の使用量は、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）を１００質量部とした場合、０～２０質量部が好ましい。２０質量部を超えると、樹脂組成物の保存安定性や塗膜の加湿半田耐熱性が低下することがある。

[0075] 本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、より高いレベルでの高温高湿下での絶縁信頼性を高めるために、高耐熱性樹脂を添加することができる。高耐熱性樹脂としては、ガラス転移温度が２００℃以上の樹脂であることが好ましく、より好ましくは２５０℃以上の樹脂である。具体的には、特に限定されないが、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂などが挙げられ

る。また、高耐熱性樹脂は、溶剤に溶解することが好ましい。これらの条件を満たすものとしては、全酸成分に由来する構成単位を１００モル％とした場合に芳香環を有するポリカルボン酸の無水物が９０モル％以上である樹脂が好ましく、なかでもポリアミドイミド樹脂が最も好ましい。具体的な原料については、前述のとおりである。これらの高耐熱性樹脂の配合量としては、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～８０質量部が好ましく、さらに好ましくは２０～６０質量部である。配合量が少なすぎる場合は効果が得られにくく、また多すぎる場合はラミネートがしにくくなり、接着性が低下することがある。

[0076] 本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、ラミネート時の接着剤の流れ出し低減の目的で前述のエポキシ樹脂（Ｂ）に加えてグリシジルアミンを加えることができる。添加するグリシジルアミンの量は、接着剤中のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｂ）の合計重量に対して、０．０１質量％ ～５質量％が好ましく、０．０５質量％～２質量％がさらに好ましい。グリシジルアミンの添加量が多すぎるとラミネート時の接着剤の流動性が少なくなりすぎ回路の埋め込み性が低下する可能性があり、添加量が少なすぎると十分な流動性抑制の効果を得ることができない可能性がある。グリシジルアミンとしては、三菱ガス化学（株） 製の商品名ＴＥＴＲＡＤ－Ｘ、ＴＥＴＲＡＤ－Ｃ、日本化薬（株）製の商品名ＧＡＮ 、住友化学（株）製の商品名ＥＬＭ－１２０等が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用しても構わない。

[0077] 本発明の樹脂組成物には、接着性向上の目的でシランカップリング剤を加えることができ、従来公知のシランカップリング剤であれば特に限定されない。その具体例としては、アミノシラン、メルカプトシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、イソシアネートシラン、ケチミンシランもしくはこれらの混合物もしくは反応物、または、これらとポリイソシアネートとの反応により得られる化合物等が挙げられる。このようなシランカップリング剤としては、例えば、３－アミノプロピルトリメトキシシラン

、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、３－アミノプロピルエチルジエトキシシラン、ビストリメトキシシリルプロピルアミン、ビストリエトキシシリルプロピルアミン、ビスメトキシジメトキシシリルプロピルアミン、ビスエトキシジエトキシシリルプロピルアミン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルエチルジエトキシシラン等のアミノシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルエチルジエトキシシラン等のメルカプトシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス－（２－メトキシエトキシ）ビニルシラン等のビニルシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリルシラン、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネートシラン、ケチミン化プロピルトリメトキシシラン、ケチミン化プロピルトリエトキシシラン等のケチミンシランが挙げられ、これらを単独、又は２種類以上併用して用いても構わない。これらのシランカップリング剤のうちエポキシシランは、反応性のエポキシ基を有するため、ポリカーボネートイミド樹脂と反応することができ、耐熱性、耐湿熱性向上の点で好ましい。

シランカップリング剤の配合量は、樹脂剤組成物の不揮発分全体を１００質量％とした場合、好ましくは０～３質量％であり、より好ましくは０～ ２質量％である。配合量が上記範囲を超えると加湿半田耐熱性が低下することがある。

[0078] 本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、半田耐熱性を向上させる目的で有機・無機フィラーを添加することができる。無機フィラーとしては、例えば、シリカ（SiO_2、日本アエロジル（株）製の商品名アエロジェル）、アルミナ（Al_2O_3）、チタニア（TiO_2）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、ジルコニア（ZrO_2）、窒化ケイ素（Si_3N_4）、チタン酸バリウム（$BaO \cdot TiO_2$）、炭酸バリウム（$BaCO_3$）、チタン酸鉛（$PbO \cdot TiO_2$）、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛（PLZT）、酸化ガリウム（Ga_2O_3）、スピネル（$MgO \cdot Al_2O_3$）、ムライト（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、コーディエライト（$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$）、タルク（$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$）、チタン酸アルミニウム（$TiO_2-Al_2O_3$）、イットリア含有ジルコニア（$Y_2O_3-ZrO_2$）、ケイ酸バリウム（$BaO \cdot 8SiO_2$）、窒化ホウ素（BN）、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）、硫酸カルシウム（$CaSO_4$）、酸化亜鉛（ZnO）、チタン酸マグネシウム（$MgO \cdot TiO_2$）、硫酸バリウム（$BaSO_4$）、有機化ベントナイト、カーボン（C）、有機化スメクタイト（コープケミカル（株）製の商品名ルーセンタイト（登録商標）STN、ルーセンタイトSPN、ルーセンタイトSAN、ルーセンタイトSEN）などを使用することができ、これらは単独でも二種以上を組み合わせて用いても構わない。

[0079] 本発明に用いられる無機フィラーとしては、平均粒子径５０μｍ以下、最大粒子径１００μｍ以下の粒子径のものが好ましく、平均粒子径２０μｍ以下が更に好ましく、平均粒子径１０μｍ以下が最も好ましい。ここでいう平均粒子径（メジアン径）は、レーザ回折・散乱式粒度分布測定装置を用いて体積基準で求められる値である。平均粒子径が５０μｍを超えると、Ｂステージ接着剤フィルムが脆化するおそれや、外観不良が発生する場合がある。

[0080] 本発明に用いられる有機フィラーとしては、ポリイミド樹脂粒子、ベンゾ

グアナミン樹脂粒子、エポキシ樹脂粒子等が挙げられる。

[0081] 本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、塗布時のレベリング性や脱泡性を向上させる目的でシリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤、レベリング剤添加することができる。

[0082] ＜樹脂組成物（接着剤）＞

本発明のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）を含有する樹脂組成物（接着剤）は、前述したポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）成分、エポキシ樹脂（Ｂ）成分、リン系難燃剤（Ｃ）成分を含有する組成物である。さらに必要に応じて、その他の配合成分を好ましくは前記の割合で配合することができる。これにより、フレキシブルプリント配線板に好適な接着剤として用いることができる。

[0083] 樹脂組成物の固形分全体におけるポリカーボネートジオール含有率は、１０重量％以上であることが好ましく、より好ましくは１１重量％以上であり、さらに好ましくは１２重量％以上である。また、６０重量％以下であることが好ましく、より好ましくは５０重量％以下であり、さらに好ましくは４０重量％以下である。

[0084] カーボネートジオール含有率Ｙ（質量％）は、以下の通り計算することができる。すなわち、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の質量を（Ｇ）とし、ポリカーボネートイミド樹脂に含まれる（ｂ）成分の質量比を（Ｈ）とし、（ｂ）成分の分子量を（Ｊ）とし、（ｂ）成分中のポリカーボネート骨格の分子量を（Ｋ）としたとき、下式で表すことができる。

Ｙ＝Ｇ×Ｈ×Ｋ／Ｊ

[0085] ＜接着剤溶液＞

本発明における接着剤溶液は、前記樹脂組成物（接着剤）を前記重合溶媒に溶解したものである。接着剤溶液は、Ｂ型粘度計での粘度が２５℃で５ｄＰａ・ｓ～３０ｄＰａ・ｓの範囲が好ましく、８ｄＰａ・ｓ～２０ｄＰａ・ｓの範囲がさらに好ましい。粘度が５ｄＰａ・ｓ未満であると、塗布時の溶液の流れ出し量が大きくなり、膜厚が薄膜化する傾向がある。粘度が３０ｄＰａ・ｓを超え

ると塗布の際、基材へのレベリング性が低下する傾向がある。

[0086] ＜接着剤フィルム＞

本発明の接着剤溶液は、例えば、次のようにして溶剤を留去し、接着剤フィルムを得ることができる。即ち、離型フィルムに、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により５～８０μｍの膜厚で本発明のポリカーボネートイミド樹脂組成物溶液を塗布し、塗膜を６０～１５０℃で３～１０分間乾燥し、溶剤を留去する。乾燥は空気中でも不活性雰囲気中でもよい。

[0087] また、熱圧着時の接着剤の流動性を調整する目的で、溶剤乾燥後に加熱処理を行いポリカーボネートイミド樹脂とエポキシ樹脂を一部反応させることもある。また、熱圧着前の状態をＢステージと呼ぶ。

[0088] ＦＰＣにおいて接着剤が使われる部位としては、ＣＬフィルム、接着剤フィルム、３層銅張り積層板が挙げられる。

[0089] ＣＬフィルムおよび接着剤フィルムにおいては、Ｂステージ状態で巻き取り、保存、切断、打ち抜きなどの加工を行うことが一般的であり、Ｂステージ状態での柔軟性も必要である。一方、３層銅張り積層板においては、Ｂステージ状態形成後にすぐに熱圧着及び熱硬化を行うことが一般的である。

[0090] また、上記のいずれの用途においても、Ｂステージ接着剤フィルムを被着体と熱圧着し、熱硬化処理を行って使用する。

[0091] ＣＬフィルムは、絶縁性プラスチックフィルム／接着剤層もしくは絶縁性プラスチックフィルム／接着剤層／保護フィルムからなる。絶縁性プラスチックフィルムとは、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、アラミド、ポリカーボネート、ポリアリレート等のプラスチックからなる厚さ１～２００μｍのフィルムであり、これらから選ばれる複数のフィルムを積層してもよい。保護フィルムは、接着剤の特性を損なうことなく剥離可能であれば特に制限はないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ

フッ化ビニリデン、ポリフェニレンスルフィド等のプラスチックフィルム、及びこれらをシリコーンあるいはフッ化物あるいはその他の離型剤をコーティング処理したフィルム、これらをラミネートした紙、剥離性のある樹脂を含浸あるいはコーティングした紙などが挙げられる。

[0092] 接着剤フィルムは、接着剤からなる接着剤層の少なくとも片面に保護フィルムを設けた構造であり、保護フィルム／接着剤層、もしくは保護フィルム／接着剤／保護フィルムの構成である。接着剤層の中に絶縁性プラスチックフィルム層を設ける場合もある。接着フィルムは多層プリント基板に使用することができる。

[0093] ３層銅張り積層板は、接着剤によって絶縁性プラスチックフィルムの少なくとも片面に銅箔を貼り合わせた構成である。銅箔は、特に制限されないが、フレキシブルプリント配線板に従来用いられている圧延銅箔、電解銅箔を使用することができる。

[0094] このようにして得られたＦＰＣのポリカーボネートイミド樹脂層は、フレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト層、表面保護層、層間絶縁層または接着層となる。このように本発明のポリカーボネートイミド樹脂組成物は、被膜形成材料として、半導体素子や各種電子部品用オーバーコートインキ、ソルダーレジストインキ、層間絶縁膜に有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。ここで、ソルダーレジスト層とは、回路導体のはんだ付けする部分を除いた全面に皮膜形成されるもので、プリント配線板に電子部品を配線する際、はんだが不必要な部分に付着するのを防ぐとともに、回路が直接空気に暴露されるのを防止する保護皮膜として使用されるものである。表面保護層とは、回路部材の表面に貼り付けて加工工程や使用環境から電子部材を機械的、化学的に保護するために使用されるものである。層間絶縁層とは、パッケージ基板中の微細配線が形成されている層の間で通電するのを防ぐために使用されるものである。接着層とは、主に金属層とフィルム層を接着し、貼り合わせ加工を行う場合に使用されるものである。

実施例

[0095] 本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例になんら限定されるものではない。なお、実施例に記載された測定値は以下の方法によって測定されたものである。

[0096] ＜対数粘度＞

ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）を、ポリマー濃度が０．５ｇ／ｄｌとなるようにＮ－メチル－２－ピロリドンに溶解した。その溶液の溶液粘度及び溶媒粘度を３０℃で、ウベローデ型粘度管により測定して、下記の式で計算した。

対数粘度（ｄｌ／ｇ）＝［ｌｎ（V1／V2）］／V3

上記式中、V1はウベローデ型粘度管により測定した溶媒粘度を示すが、V1及びV2はポリマー溶液及び溶媒（Ｎ－メチル－２－ピロリドン）が粘度管のキャピラリーを通過する時間から求めた。また、V3はポリマー濃度（ｇ／ｄｌ）である。

[0097] ＜酸価＞

ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）０．２ｇを２０ｍｌのＮ－メチルピロリドンに溶解し、０．１Ｎの水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、（Ａ）成分１０＾６ｇあたりの当量（当量／１０＾６ｇ）を求めた。

[0098] ＜構造組成・ポリカーボネートジオール含有率＞

ウレア構造の定量は、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）ワニスをＣＤＣｌ３／ＤＭＳＯ－ｄ（１／１ｖｏｌ％）に溶解し、共鳴周波数５００ＭＨｚの^{1}Ｈ－ＮＭＲ及び共鳴周波数１２５ＭＨｚの^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定を行い求めた。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により、アミド構造比率、イミド構造比率を算出し、^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定により、アミド構造比率に対するウレア構造比率、アミド構造比率に対するアミド酸構造比率を算出した。同様に、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）中のポリカーボネートジオール含有率も、モル比を求め、含有率（質量％）に換算した。測定液の調製方法は以下の通りに行った。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定に関しては、試料１０ｍｇを重クロロホルムと重ＤＭＳＯの混合溶

媒（重クロロホルム／重ＤＭＳＯ＝１／１（体積比））０．６ｍＬ、または重ＤＭＳＯ　０．６ｍＬに溶解後、その溶液をＮＭＲチューブに充填し測定を行った。^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定に関しては、試料２００ｍｇを重ＤＭＳＯ　２，７ｍＬに溶解後、その溶液をＮＭＲチューブに充填し測定を行った。いずれの測定においても、ロック溶媒には重ＤＭＳＯを用い、積算回数は６４回（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）または１０２４回（^{13}Ｃ－ＮＭＲ）行った。測定装置はＢＲＵＫＥＲ社製ＮＭＲ装置ＡＶＡＮＣＥ－５００を用いた。

[0099] ＜ウレア構造濃度の計算方法＞

ウレア構造の定量は以下の通り計算した。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の重クロロホルム／重ＤＭＳＯ混合溶媒において、重ＤＭＳＯのピークを２．５ｐｐｍとした時、７．４ｐｐｍ付近のピークがイミド構造のピーク（Ａ）、７．７ｐｐｍ付近のピークがアミド構造のピーク（Ｂ）である。Ａ、Ｂを各ピークの積分値とする。^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定の重ＤＭＳＯ溶媒において、重ＤＭＳＯのピークを２．５ｐｐｍとした時、１０．６ｐｐｍ付近のピークがアミド構造のピーク（Ｃ）、１０．４ｐｐｍ付近のピークがアミド酸構造のピーク（Ｄ）である。Ｃ、Ｄを各ピークの積分値とする。^{13}Ｃ－ＮＭＲ測定において、重ＤＭＳＯのピークを４０．８ｐｐｍとした時、１２１．８ｐｐｍ付近のピークがアミド構造のピーク（Ｅ）、１１９．６ｐｐｍ付近のピークがウレア構造のピーク（Ｆ）である。Ｅ、Ｆを各ピークの積分値とする。各構造のピークの積分値を用いて、ウレア構造の濃度Ｘ（モル％）は下式で表す事ができる。

Ｘ＝｛（Ｂ×Ｆ／Ｅ）×１００｝／（Ａ／２＋Ｂ＋Ｂ×Ｄ／Ｃ＋Ｂ×Ｆ／Ｅ）

[0100] ＜カーボネートジオール含有率の計算方法＞

カーボネートジオール含有率Ｙ（質量％）は、以下の通り計算した、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の質量（Ｇ）、ポリカーボネートイミド樹脂に含まれる（ｂ）成分の質量比（Ｈ）、（ｂ）成分の分子量（Ｊ）、（ｂ）成分中のポリカーボネート骨格の分子量（Ｋ）としたとき、下式で表すこと

ができる。

Ｙ＝Ｇ×Ｈ×Ｋ／Ｊ

[0101] ＜溶剤溶解性＞

ポリカーボネートイミド系樹脂（Ａ）重合時、反応容器内に(ａ)成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分および重合溶媒を加えて昇温し、内温１４０℃で５時間反応させた時点で原料（（ａ）成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分）を含む溶液が透明か霞みを生じたかどうかで評価した。

〇：透明

×：霞みを生じる

[0102] ＜接着性＞

接着剤溶液をポリイミドフィルム（カネカ製　アピカル１２．５ＮＰＩ）に乾燥後の厚みが２０μｍとなるように塗布し、１４０℃、３分間熱風乾燥機で乾燥させ、Ｂステージ接着剤フィルムを得た。このＢステージ接着剤フィルムの接着剤塗布面と銅箔（ＪＸ日鉱日石製　ＢＨＹ 厚み１８μｍ）の光沢面を真空プレスラミネート機で、１６０℃、３ＭＰａ、３０秒間減圧下で熱圧着させ、その後、１５０℃、４時間加熱硬化した。硬化後の積層材を、引っ張り試験機（島津製オートグラフＡＧ－Ｘ ｐｌｕｓ）を用いて２５℃の雰囲気下でポリイミドフィルムを９０°の方向に５０ｍｍ／ｍｉｎの速度で引き剥がし、接着強度を測定した。

◎：接着強度１．０Ｎ／ｍｍ以上

〇：接着強度０．８Ｎ／ｍｍ以上１．０Ｎ／ｍｍ未満

△：接着強度０．６Ｎ／ｍｍ以上０．８Ｎ／ｍｍ未満

×：接着強度０．６Ｎ／ｍｍ未満

[0103] ＜絶縁信頼性＞

接着性評価と同様にＢステージ接着剤フィルムを作製し、Ｌ／Ｓ＝５０／５０μｍのくし型パターンに真空プレスラミネート機を用いて、１６０℃、３ＭＰａ、３０秒間減圧下で熱圧着させ、その後、１５０℃ で４時間加熱硬化した。温度８５℃ 、湿度８５％の環境下、２００Ｖの電圧を２５０ 時間

印加した。

○：２５０時間後の抵抗値１×１０^{8}Ω以上かつデンドライトなし

×：２５０時間後の抵抗値が１×１０^{8}Ω 未満もしくはデンドライトあり

[0104] ＜加湿半田耐熱性＞

接着性の評価と同様に加熱硬化させた積層材を作製し、２０ｍｍ角に切断し、温度４０℃、湿度８０％ＲＨの環境下に２日間静置後、２８０℃の半田浴にポリイミド面を上にしてフロートさせた。

○：膨れや剥がれなし、

×：膨れもしくは剥がれあり

[0105] ＜難燃性＞

接着性の評価と同様にＢステージ接着剤フィルムを調製し、接着剤塗布面とポリイミドフィルム（カネカ製　アピカル１２．５ＮＰＩ）とを真空プレスラミネート機を用いて、１６０℃、３ＭＰａ、３０秒間減圧下で熱圧着させ、その後、１５０℃で４時間加熱硬化した。硬化後のサンプルをＵＬ－９４ＶＴＭ規格に準拠して、難燃性を評価した。

○：ＶＴＭ－０相当

×：ＶＴＭ－０を満足しない

[0106] ＜Ｂステージ接着剤フィルム脆化＞

接着剤の溶液をＰＥＴフィルム（東洋紡製　Ｅ５１０１　厚み５０μｍ）に乾燥後の厚みが２０μｍとなるように塗布し、１４０℃で３分間熱風乾燥機で乾燥させ、Ｂステージ接着剤フィルムを得た。接着剤面を巻き外側にして１８０°折り曲げて、１ｋｇの鐘を乗せた。

○：接着剤フィルムに割れが発生しない

×：接着剤フィルムに割れが発生

[0107] （製造例１）（ｂ）一般式［II］で示される酸二無水物の合成

反応容器にトリメリット酸無水物１６７ｇ（０．８７モル）と塩化チオニルとを仕込み、反応させてトリメリット酸無水物の塩化物を合成した。次いでトリメリット酸無水物の塩化物１８３ｇ（０．８７モル）とジオール化合

物としてＤＵＲＡＮＯＬ－Ｔ５６５１（旭化成（製）、分子量１０００）４３４ｇ（０．４３モル）とをトルエン中で、３０℃でエステル化させることでポリカーボネート骨格含有テトラカルボン酸二無水物を合成した。

[0108]（製造例２）

製造例１で合成した、（ｂ）成分１１０．７ｇ（０．０８モル）、トリメリット酸無水物２２．６７ｇ（０．１２モル）、ジイソシアネートとして４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）４７．５５ｇ（０．１９モル）、重合触媒として１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン０．３０ｇを入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２４６．２９ｇに溶解した。その後、窒素気流下、撹拌しながら、１４０℃で５時間反応させた後、ジメチルアセトアミド１３６．８３ｇ加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分３０質量％の褐色で粘調なポリカーボネートイミド樹脂溶液Ａ－１を得た。

[0109]（製造例３）

製造例１で合成した、（ｂ）成分１１０．７ｇ（０．０８モル）、トリメリット酸無水物２２．６７ｇ（０．１２モル）、ジイソシアネートとして４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）４６．５５ｇ（０．１９モル）、重合触媒として１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン０．３０ｇを入れ、γ－ブチロラクトン２４５．３２ｇに溶解した。その後、窒素気流下、撹拌しながら、１４０℃で５時間反応させた後、γ－ブチロラクトン１３６．２９ｇ加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分３０質量％の褐色で粘調なポリカーボネートイミド樹脂溶液Ａ－２を得た。

[0110]（製造例４）

製造例１で合成した、（ｂ）成分１１０．７ｇ（０．０８モル）、トリメリット酸無水物２２．６７ｇ（０．１２モル）、ジイソシアネートとして４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）５１．５５ｇ（０．２１モル）、重合触媒として１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－

ウンデセン０．３０ｇを入れ、ジメチルアセトアミド２５０．１９ｇに溶解した。その後、窒素気流下、撹拌しながら、１４０℃で５時間反応させた後、ジメチルアセトアミド１３８．９９ｇ加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分３０質量％の褐色で粘調なポリカーボネートイミド樹脂溶液Ａ－３を得た。

[0111] （製造例５）

製造例１で合成した、（ｂ）成分１１０．７ｇ（０．０８モル）、トリメリット酸無水物２２．６７ｇ（０．１２モル）、ジイソシアネートとして４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）５２．０５ｇ（０．２１モル）を入れ、ジメチルアセトアミド２５０．６７ｇに溶解した。その後、窒素気流下、撹拌しながら、１４０℃で５時間反応させた後、ジメチルアセトアミド１３９．２６ｇ加えて希釈し、室温まで冷却することにより、不揮発分３０質量％の褐色で粘調なポリカーボネートイミド樹脂溶液Ａ－４を得た。

[0112] （比較製造例１）

製造例１で合成した、（ｂ）成分３７．８０ｇ（０．０３モル）、トリメリット酸無水物３３．０５ｇ（０．１７モル）、ジイソシアネートとして４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）４７．５５ｇ（０．１９モル）を入れ、γ－ブチロラクトン１５２．５１ｇに溶解した。その後、窒素気流下、撹拌しながら、１４０℃で反応させたところ、γ－ブチロラクトンに溶解せず、溶液にかすみが生じた。

[0113] （実施例１～６）

ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）、エポキシ樹脂（Ｂ）、難燃剤（Ｃ）を表２に記載の割合で混合し、接着剤溶液を調製し、上記の特性評価を行った。

[0114] （比較例１～２）

実施例１と同様にして、接着剤溶液を調製し、上記の特性評価を行った。比較例１、比較例２は共に、ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）中に含まれ

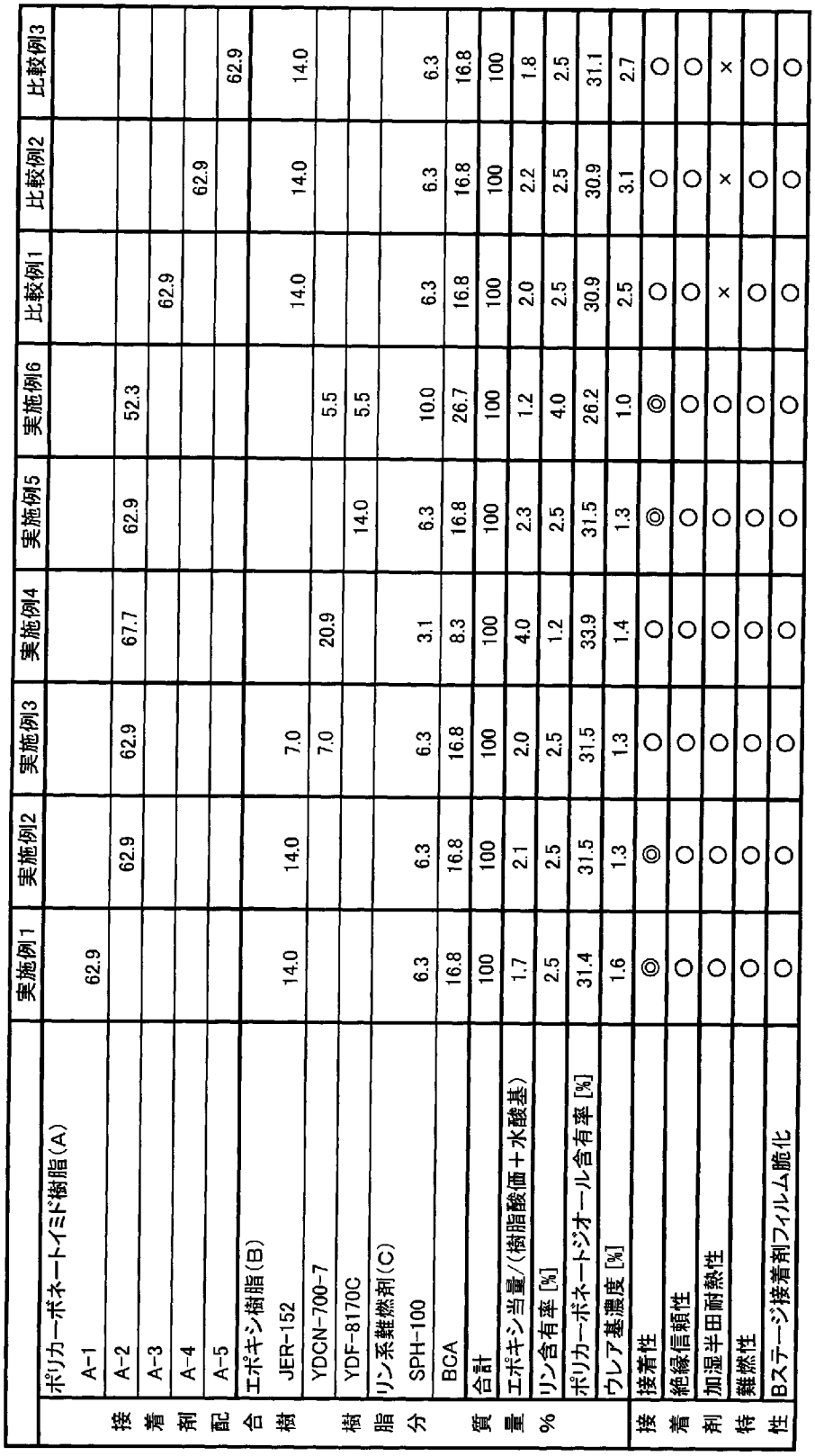
るウレア基濃度が３モル％超と高い。吸湿性が高く、耐熱性が低いウレア構造比率の増加に伴って、加湿半田耐熱性が低下した。評価結果を表２に示す。

[0115]

[表1]

ポリカーボネートイミド樹脂(A)	NCO/Acid	重合溶媒	重合触媒	系内の水分量 (ppm)	ポリカーボネートジオール含有率 [%]	結合組成 [mol%]					対数粘度 [dl/g]	酸価 [eq/t]	溶剤溶解性
						アミド	イミド	ウレア	アミック酸	合計			
製造例2(A-1)	0.95	NMP	DBU	313	49.9	29.8	62.1	2.6	5.5	100	0.51	335	○
製造例3(A-2)	0.93	GBL	DBU	200	50.1	33.1	63.8	2	1.1	100	0.54	198	○
製造例4(A-3)	1.03	DMAc	DBU	430	49.2	29.6	64.4	3.9	2.1	100	0.5	218	○
製造例5(A-4)	1.04	DMAc	なし	570	49.1	27.9	67.1	5	0	100	0.55	155	○
製造例6(A-5)	1.00	DMAc	DBU	720	49.5	28.4	65.2	4.3	2.1	100	0.47	297	○
比較製造例1	0.95	GBL	DBU	170	27.5	—					—	—	×

[0116] [表2]



		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
接着剤配合樹脂分質量%	ポリカーボネートイミド樹脂(A) A-1	62.9								
	A-2		62.9	62.9	67.7	62.9	52.3			
	A-3							62.9		
	A-4								62.9	
	A-5									62.9
	エポキシ樹脂(B) JER-152	14.0	14.0	7.0				14.0	14.0	14.0
	YDCN-700-7			7.0	20.9		5.5			
	YDF-8170C					14.0	5.5			
	リン系難燃剤(C) SPH-100	6.3	6.3	6.3	3.1	6.3	10.0	6.3	6.3	6.3
	BCA	16.8	16.8	16.8	8.3	16.8	26.7	16.8	16.8	16.8
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	エポキシ当量/(樹脂酸価＋水酸基)	1.7	2.1	2.0	4.0	2.3	1.2	2.0	2.2	1.8
	リン含有率 [%]	2.5	2.5	2.5	1.2	2.5	4.0	2.5	2.5	2.5
	ポリカーボネートジオール含有率 [%]	31.4	31.5	31.5	33.9	31.5	26.2	30.9	30.9	31.1
	ウレア基濃度 [%]	1.6	1.3	1.3	1.4	1.3	1.0	2.5	3.1	2.7
接着剤特性	接着性	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	○
	絶縁信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	加湿半田耐熱性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	難燃性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Bステージ接着剤フィルム脆化	○	○	○	○	○	○	○	○	○

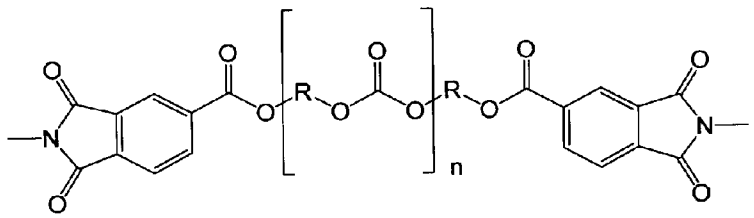
産業上の利用可能性

[0117] 本発明により得られたポリカーボネートイミド系樹脂ペーストは、被膜形成材料として優れた耐熱性、柔軟性を併せ持つ。このため、フレキシブルプリント配線板などの各種電子部品用オーバーコートインキ、ソルダーレジストインキ、層間絶縁膜に有用である他、塗料、コーティング剤、接着剤等として電子機器の幅広い分野で使用できるため、産業界に大きく寄与することが期待される。

請求の範囲

[請求項1] 一般式［I］に記載の構造を有するポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）であって、前記ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）中のアミド構造、イミド構造、アミド酸構造、及びウレア構造の合計を１００モル％としたときに、ウレア構造の含有量が３モル％以下であることを特徴とするポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）。

[化1]



［Ｉ］

（一般式［I］において、複数個のＲはそれぞれ独立に、炭素数１以上の２価の有機基であり、ｎは１以上の整数である。）

[請求項2] ポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）の全構成成分を２００モル％としたとき、一般式［I］に記載の構造を１５モル％以上含有することを特徴とする請求項１に記載のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）。

[請求項3] 請求項１または２に記載のポリカーボネートイミド樹脂（Ａ）、および１分子あたり２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（Ｂ）を含む樹脂組成物。

[請求項4] 更にリン系難燃剤（Ｃ）を含む請求項３に記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/038185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08G18/34(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L79/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08G73/10, C08G18/34, C08L63/00, C08L79/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/067925 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 06 May 2016, claim 1, paragraphs [0030], [0062], examples & CN 106715590 A & KR 10-2017-0077060 A	1-4
X	JP 2013-095894 A (ASAHI KASEI E MATERIALS CORPORATION) 20 May 2013, claims 1, 5, paragraph [0036], examples (Family: none)	1-4
A	JP 2014-180846 A (TOYOBO CO., LTD.) 29 September 2014 (Family: none)	1-4
P, A	WO 2017/068999 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 27 April 2017 & JP 6098776 B1	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 05 January 2018	Date of mailing of the international search report 16 January 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３８１８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10(2006.01)i, C08G18/34(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L79/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10, C08G18/34, C08L63/00, C08L79/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2016/067925 A1 (東洋紡株式会社) 2016.05.06, [請求項 1]、[0030]、[0062]、実施例 & CN 106715590 A & KR 10-2017-0077060 A	1-4
X	JP 2013-095894 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2013.05.20, [請求項 1]、[請求項 5]、[0036]、実施例（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2014-180846 A (東洋紡株式会社) 2014.09.29 (ファミリーなし)	1-4
P,A	WO 2017/068999 A1 (東洋紡株式会社) 2017.04.27 & JP 6098776 B1	1-4

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０１．２０１８	１６．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　７８８４
藤井　勲

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７