

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510056952.6

[51] Int. Cl.

*C08G 69/48 (2006.01)*

*C08L 77/02 (2006.01)*

*C08K 5/521 (2006.01)*

*C08J 5/12 (2006.01)*

[43] 公开日 2006年9月27日

[11] 公开号 CN 1837260A

[22] 申请日 2005.3.24

[21] 申请号 200510056952.6

[71] 申请人 长春人造树脂厂股份有限公司

地址 台湾省台北市

[72] 发明人 黄坤源 杜安邦 巫胜彦

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

权利要求书 4 页 说明书 11 页

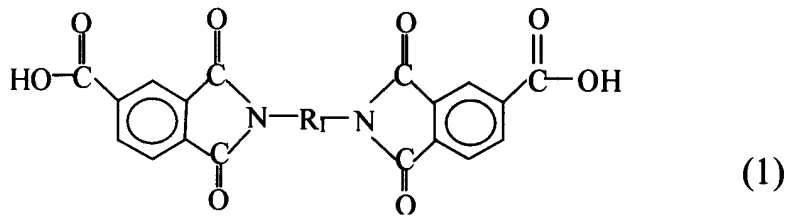
[54] 发明名称

经过聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂及其组成物

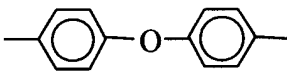
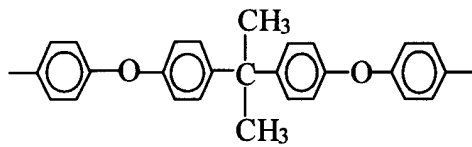
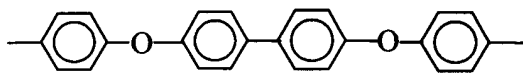
[57] 摘要

本发明是一种聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂是在制备时加入聚氧伸烷基胺改性；该聚氧化伸烷基胺改性的聚酰胺树脂组成物包括聚氧化伸烷基胺改性的聚酰胺树脂、热硬化树脂及橡胶弹性体，还包括无机填充剂；本发明的聚酰胺树脂组成物具有高耐热性及高接着性，不需高温贴合及可达到贴合的目的，可用于线路板及集成电路组件接着应用。

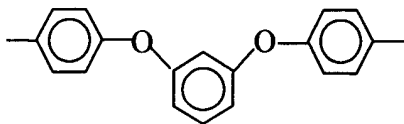
1.一种聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂,其特征在于,该树脂是由式(1)的聚酰胺酸:



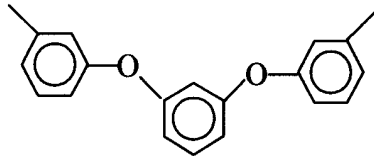
其中,  $R_1$  为



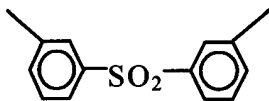
10



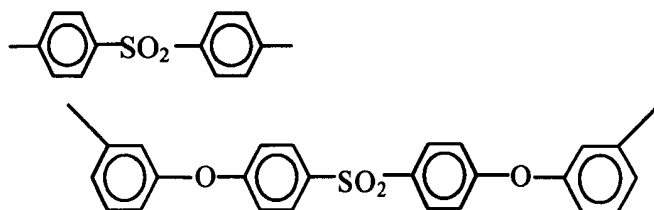
20

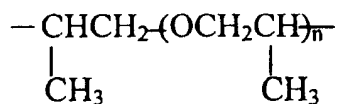
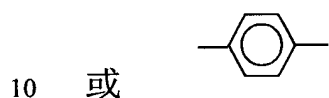
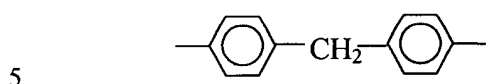


30



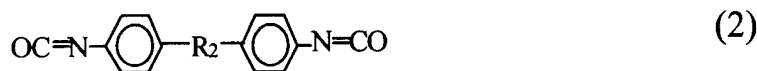
40





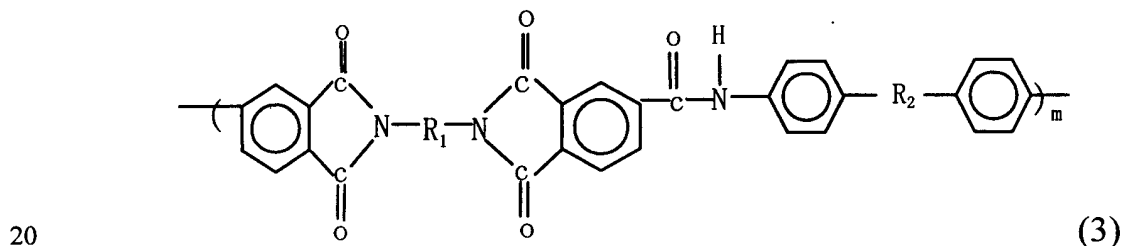
其中，n 为 2 至 3 的整数；

和式(2)的二异氰酸酯：



其中，R<sub>2</sub> 为 C<sub>1-3</sub> 的伸烷基；

反应获得如式(3)所示的聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂：



其中，R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 如上所定义，且 m 为 25 至 150 的整数。

2.如权利要求 1 所述的树脂，其特征在于，该 R<sub>2</sub> 为 C<sub>1</sub> 的伸烷基。

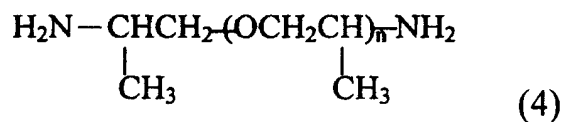
3.如权利要求 1 所述的树脂，其特征在于，该式(1)的聚酰胺酸是由聚氧伸烷基胺与多苯基二胺类化合物的混合物和三苯六酸酐反应获得。

25

4.如权利要求 3 所述的树脂，其特征在于，在该聚氧伸烷基胺与多苯基二胺类化合物的混合物中，该聚氧伸烷基胺是 99 至 80 的摩尔%，该多苯基二胺类化合物是 1 至 20 摩尔%。

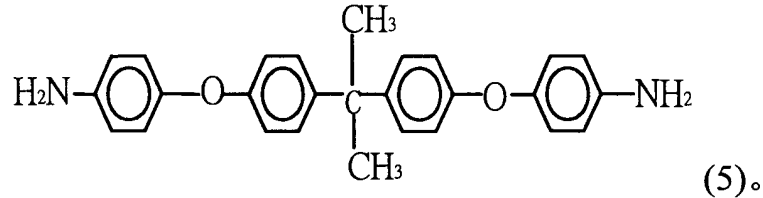
5.如权利要求 3 所述的树脂，其特征在于，该聚氧伸烷基胺是如式 (4)所示：

30



其中，n 为 2 至 3 的整数。

6.如权利要求 3 所述的树脂，其特征在于，该多苯基二胺类化合物是如式(5)所示：



7.如权利要求 1 所述的树脂，其特征在于，该式(3)表示的聚酰胺树脂的分子量范围为 25,000 至 150,000。

8.如权利要求 7 所述的树脂，其特征在于，该式(3)表示的聚酰胺树脂的分子量范围为 50,000 至 120,000。

10

9.一种聚酰胺树脂组成物，其特征在于，该树脂组成物包括：

40 至 80 重量份的如权利要求 1 所述的聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂；

20 至 45 重量份的热硬化树脂；以及

5 至 20 重量份的橡胶弹性体。

15

10.如权利要求 9 所述的树脂组成物，其特征在于，该树脂组成物还包括 0 至 15 重量份的无机填充剂。

11.如权利要求 9 所述的树脂组成物，其特征在于，该热硬化树脂是具有两个环氧基的环氧树脂。

12.如权利要求 9 或 11 所述的树脂组成物，其特征在于，该热硬化树脂是选自含磷氧化树脂、酚醛清漆、环氧树脂、溴系环氧树脂及其混合物中的一种。

20

13.如权利要求 9 所述的树脂组成物，其特征在于，该橡胶弹性体是丙烯腈橡胶、丁二烯橡胶、羧基末端的丙烯腈-丁二烯橡胶、胺基末端的丙烯腈-丁二烯橡胶、环氧基末端的丙烯腈-丁二烯橡胶、硅氧烷橡胶及其混合物中的一种。

25

14.如权利要求 10 所述的树脂组成物，其特征在于，该无机填充剂是选自氧化硅、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、氧化锑、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙、氧化镁、氧化锌、滑石、云母、三聚氰胺焦磷酸盐、三聚氰胺聚磷酸盐及其混合物中的一种。

30

15.如权利要求 9 所述的树脂组成物，其特征在于，该树脂组成物还包括硬化剂。

16.如权利要求 15 所述的树脂组成物，其特征在于，该硬化剂是 2-乙基-4-甲基咪唑或二甲咪唑。

5 17.一种使用如权利要求 9 所述的聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂组成物制备软性电路板的方法，其特征在于，该方法包括下列步骤：

将聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂组成物涂布于金属箔上；以及  
加热去除溶剂。

10 18.如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，该方法还包括下列步骤：

在聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂组成物未贴合金属箔的面以加压方式贴合另一金属箔；以及

在氮气下加热硬化树脂组成物，以制成金属箔—树脂—金属箔的双面软性电路板。

15 19.如权利要求 17 或 18 所述的方法，其特征在于，该金属箔是选自铜箔、铝箔、镍箔及合金箔所构成群组中的一种。

## 经过聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂及其组成物

### 5      技术领域

本发明是关于一种聚酰胺树脂组成物，特别是关于一种用聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂组成物。

### 背景技术

10       近年来由于电子及通信设备的薄型化与微小化的要求，设备中集成电路的封装体积也朝向微小化与薄型化发展，所使用的配线电路板的线路也愈趋向于细微化。在各种配线电路板中，软性印刷电路板可以大幅降低电子元件的体积与重量，是一种常用的配线电路板。

      通常软性印刷电路板的结构包括绝缘基材与金属导体层，将绝缘  
15    基材和金属导体层以粘着剂粘合形成电路积层板，通常使用铜箔作为金属层的材料。聚酰亚胺树脂具有优良的耐热性、抗化性、机械性及良好的电气性质，是一种常用的绝缘基材材料。金属层与绝缘基材接合使用的粘着剂通常是环氧树脂或压克力树脂接着剂。这些粘着剂的耐热性不佳，在后续树脂热硬化制作过程中容易破裂，降低软性印刷  
20    电路板尺寸的安定性。

      聚酰胺树脂具有优异的电气性质、机械性质及高耐热性，因此常作为印刷电路板的耐热接着剂使用。作为耐热接着剂的聚酰胺树脂是作为印刷电路积层板的层间粘着层，它是借由使用聚酰胺树脂与热硬化树脂混合物施于所需的基材上而形成的。层间粘着层将积层板中的  
25    绝缘基材与铜箔粘合，该层间粘着层可保有其树脂的流动性以达到粘着绝缘基材与铜箔，且能填满铜箔线路中的凹隙。为了让层间电路板保持所需的流动性，绝缘基材与铜箔的贴合温度最好能在较低温度进行，避免树脂因温度过高熟化后降低流动性而变硬。

      除了印刷电路板之外，在大规模集成电路封装技术中 CSP(chip size  
30    package)封装因为可以降低封装所需面积而被广泛使用。CSP 封装具有较短的引线长度，产生较少的电感，因此可提高大规模集成电路的效能，常用于手机或相机等的封装，甚至在动态随机存取存储器(DRAM)中也使用此类封装技术。

在 CSP 封装技术中，有一种焊线型(wire-bonding type)封装。接线型 CSP 封装使用焊线，将如聚酰亚胺树脂制的电路板与芯片电性连接，接着用树脂密封。此类 CSP 封装结构简单，且可由现有的球栅阵列(BGA)技术更改生产，因此现在得到广泛的使用。

- 5 CSP 封装制作首先在聚酰亚胺基材产生通孔，例如电镀通孔，其上涂布的粘着层可以与铜箔经由加热粘着，下一步使用如加压等现有方法生产积层板，接着形成线路，布植金凸块等。在聚酰亚胺基材与铜箔的粘着步骤中，通常使用聚酰胺树脂作为导线涂布材料，因其具有优异的电气性质、机械性质及高耐热性。环氧树脂、聚酰胺酸及聚
- 10 酰胺酸及双马来酰亚胺混合物也可作为其它部分的粘着剂使用。随着 CSP 封装体积的微缩，CSP 的电路板越见精细，粘着剂的耐热性及铜粘着性的要求也更高。

- 在现有的粘着剂中，环氧树脂粘着剂对焊接剂的耐受度不高，且缺乏可以耐受回焊 (reflow)制程的耐热度。使用热塑性聚酰亚胺树脂，
- 15 聚酰胺酸及其混合物具有优异的热安定性，需要如 300℃至 400℃的高温熟化加工，且其对铜箔或树脂的粘着性不佳。

为了强化对铜箔或树脂基材的粘着性，日立化学(Hitachi Chemical)公司提出使用硅氧烷(siloxane)将聚酰胺改性，以提高热安定性。然而硅氧烷与树脂的反应不易进行，且成本较高。

- 20 聚酰胺树脂组成物能提供聚亚酰胺基材层与铜箔间强力的粘着性，以作为层间粘着层。如何提供具有所需特性的聚酰胺树脂作为耐热粘着剂，是封装领域亟待解决的课题。

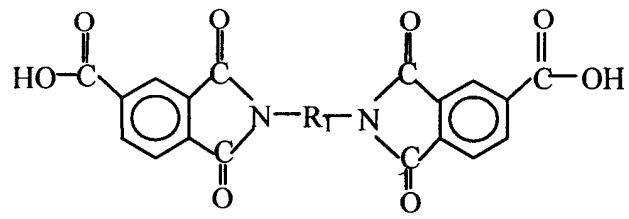
### 发明内容

- 25 为克服上述现有技术的缺点，本发明的主要目的在于提供一种接着性好的聚酰胺树脂及其组成物。

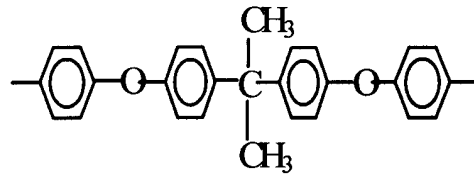
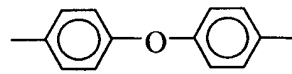
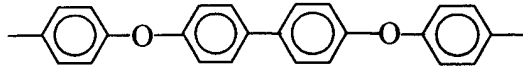
本发明的另一目的在于提供一种高耐热性的聚酰胺树脂及其组成物。

- 30 本发明的再一目的在于提供一种用于低温贴合的聚酰胺树脂及其组成物。

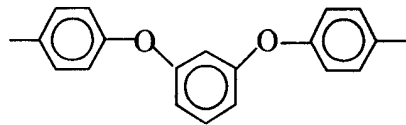
为达上述目的，本发明提供一种由聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂，它是由如聚氧伸烷基胺与多苯基二胺类化合物混合物和三苯六酸酐反应获得的如式(1)的聚酰胺酸：



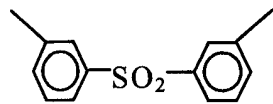
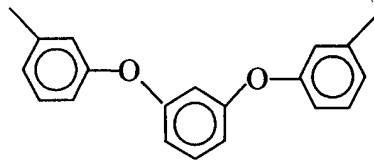
其中 R<sub>1</sub> 为



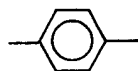
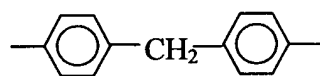
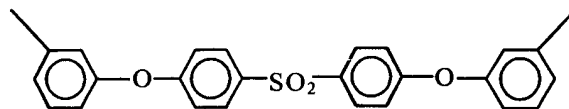
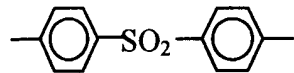
5



15

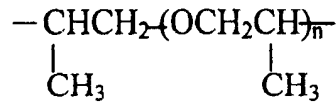


25



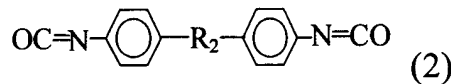


或

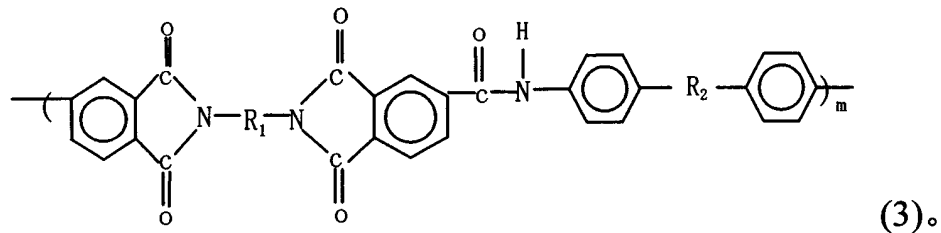


其中, n 为 2 至 3;

式(1)的聚酰胺酸和式(2)的二异氰酸酯反应获得如式(3)所示的聚  
5 氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂:



其中, R<sub>2</sub> 为 C<sub>1-3</sub> 的伸烷基;

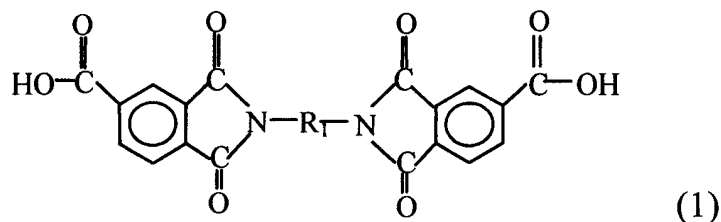


本发明还提供一种聚酰胺树脂组成物, 它包括上述聚氧化伸烷基  
10 胺改性的聚酰胺树脂、热硬化树脂及橡胶弹性体。该树脂组成物还包括无机填充剂。本发明的聚酰胺树脂组成物具有高耐热性及高接着性, 不需高温贴合即可实现贴合, 用于线路板及集成电路元件的接着。

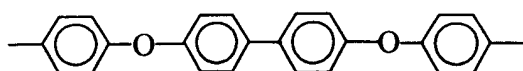
### 具体实施方式

15 以下通过特定的具体实例说明本发明的具体实施方式实施例。

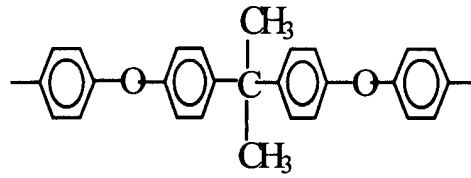
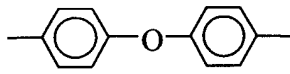
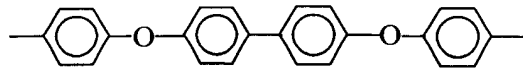
本发明的聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺树脂, 是由聚酰胺酸化合物与二异氰酯制备。本发明的聚酰胺酸化合物具有如式(1)的结构:



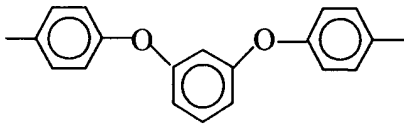
其中, R<sub>1</sub> 为



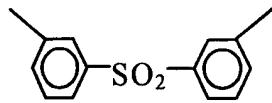
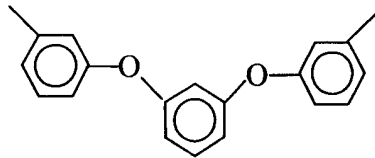
20



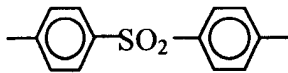
5



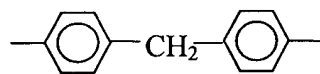
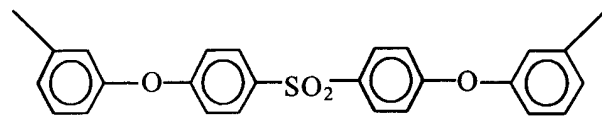
15



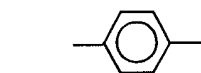
25



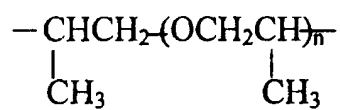
35



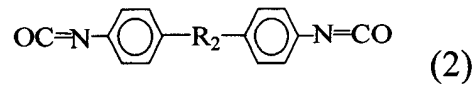
45



或



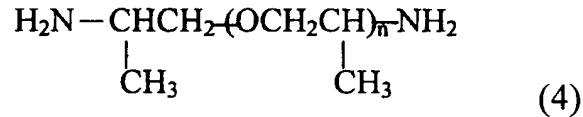
其中, n 为 2 至 3, 即 n=2~3;



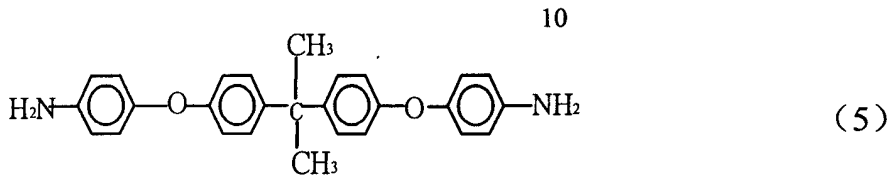
其中,  $\text{R}_2$  为  $\text{C}_{1-3}$  伸烷基, 且较佳为  $\text{C}_1$  的伸烷基。

在本发明的一个实施例中, 上述式(1)的聚酰胺酸化合物可由如式(4)的聚氧伸烷基胺(PolyoxyAlkylene Amine):

5



其中  $n$  为 2 至 3、如式(5)的 2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷(bis(4-(4-aminophenoxy)phenyl)propane, BAPP)的多苯基二胺类化合物:

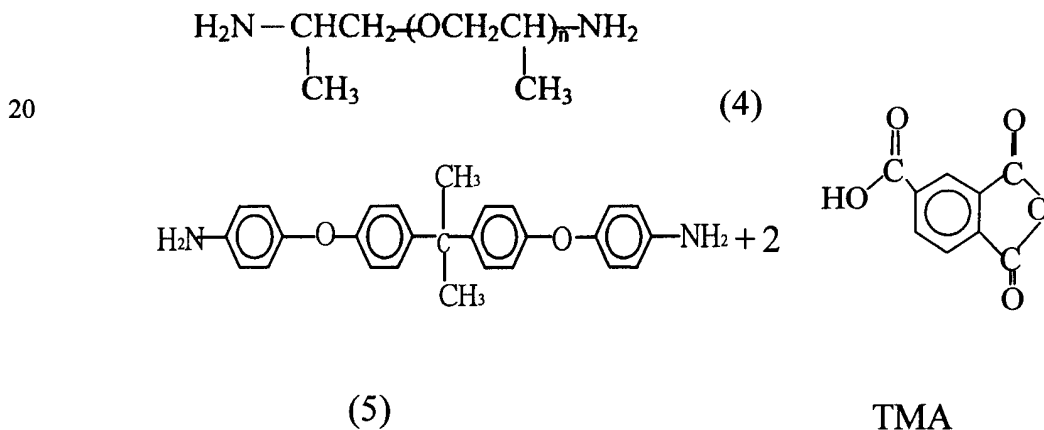


15

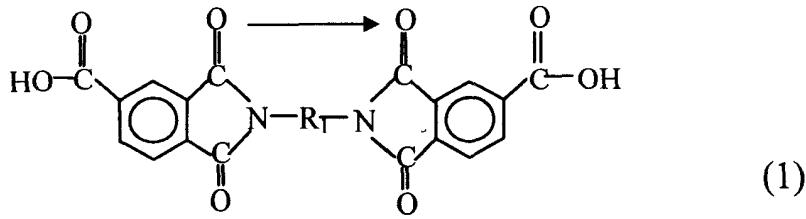
以及三苯六酸酐(trimellitic anhydride, TMA)反应而得。其中, 聚氧伸烷基胺可商业上获得, 如 Jeffamine D-230, 其代表式(4)中  $n$  为 2 至(即  $n=2\sim 3$ )且分子量 230, 由美国 Huntsman 公司出品。

上述制备聚酰胺酸化合物的方法可如反应式 1 所述:

反应式 1

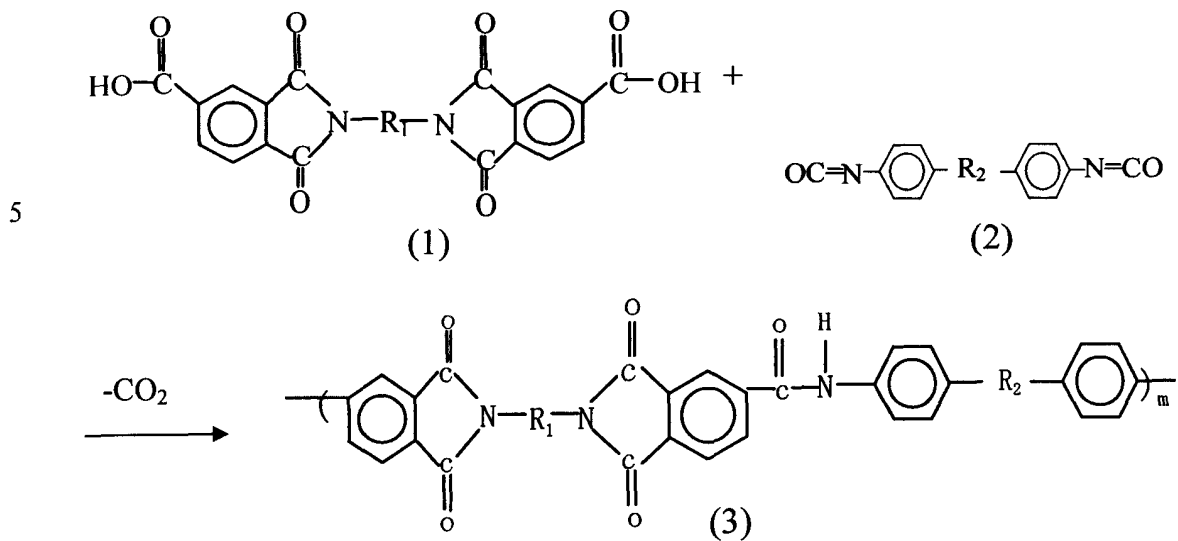


20



式中，R<sub>1</sub> 如上述所定义。接着由式(1)的聚酰胺酸与式(2)二异氰酯反应制备如式(3)的聚氧伸烷基改性的聚酰胺树脂，如反应式 2 所示：

反应式 2



式中，R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 如上述所定义。本发明的经聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺酰亚胺树脂分子量范围约 25,000 至 150,000，较优约为 50,000 至 120,000。

10 在本发明的实施例中，经聚氧伸烷基胺改性的聚酰胺酰亚胺树脂的制法如下所述。将如 BAPP 的多苯基二胺类化合物与聚氧伸烷基胺溶解于非质子性溶剂。该非质子性溶剂的实例包括但非限于 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基甲酰胺(DMF)及其混合物。接着加入三苯六酸酐(TMA)，加热进行反应。利用加入有机溶剂的回流将副产物水带出，有机溶剂包括但不限于甲苯。此时前驱物聚酰胺酸(PAA)死循环脱水成为末端含有 COOH 的聚酰亚胺树脂。持续反应直到确认无水被带出，将甲苯蒸出，停止反应，并将反应混合物温度降至室温。

20 接着取如 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的二异氰酸酯加入上述反应混合物中，缓慢将温度升高进行反应，注意反应时会有二氧化

碳气泡冒出。进行反应 2 小时，获得产物是经改性聚氧化仲烷基胺的聚酰胺树脂(PAI)。

本发明的聚酰胺树脂组成物包括 40 至 80 重量份的聚氧化仲烷基胺改性的聚酰胺树脂以及 20 至 45 重量份的热硬化树脂。该热硬化树脂可以是具有两个环氧基的环氧树脂。该热硬化树脂的实例包括但不限于，含磷氧化树脂、酚醛清漆(Cresol-novolac)环氧树脂、溴是环氧树脂，上述树脂的混合物等。

本发明的聚酰胺组成物还包括 5 至 30 重量份的橡胶弹性体以及 0 至 15 重量份的无机填充剂。该橡胶弹性体的实例包括但不限于，丙烯腈橡胶、丁二烯橡胶、羧基末端的丙烯腈-丁二烯橡胶、胺基末端的丙烯腈-丁二烯橡胶、环氧基末端的丙烯腈-丁二烯橡胶、硅氧烷橡胶及其相似物。该无机填充的实例包括但不限于，氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氢氧化铝(Al(OH)<sub>3</sub>)、氢氧化镁(Mg(OH)<sub>2</sub>)、氧化锑(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)、碳酸镁(MgCO<sub>3</sub>)、硅酸钙、氧化镁(MgO)、氧化锌(ZnO)、滑石(Talc)、云母(Mica)、三聚氰胺焦磷酸盐(melamine pyrophosphate)、三聚氰胺聚磷酸盐(melamine polyphosphate)及其相似物。

本发明的聚酰胺树脂组成物还包括硬化剂。该硬化剂的实例包括但不限于，2-乙基-4-甲基咪唑(2-Ethyl-4-Methyl Imidazole)、二甲基咪唑(2-Methylimidazole, 2-MI)。

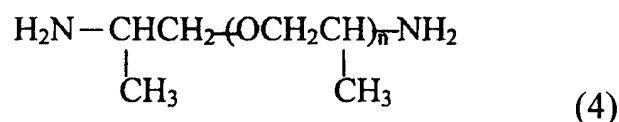
包括上述成分的本发明聚酰胺树脂组成物，可用于印刷电路板树脂基板与铜箔贴合时的粘着剂，也可用于如 CSP 封装时，作为接着半导体芯片的粘着剂。本发明的聚酰胺树脂组成物对铜箔具有高粘着性，且耐热性佳，并且在较低的反应温度即可完成粘着贴合。通过所附实施例及其说明，更能更清楚了解本发明的聚酰胺树脂组成物的优点。

25

### 实施例

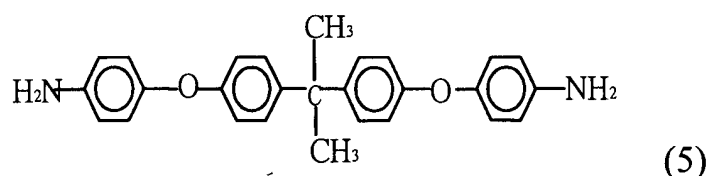
#### 原料说明

聚氧仲烷基胺：如式(4)所示，其中 n 为 2 至 3。



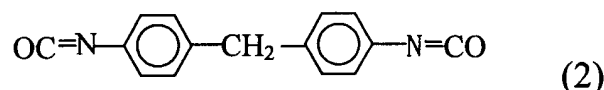
30

BAPP：2,2-双(4-4-胺基苯氧基)苯基)丙烷，如下式(5)所示。



TMA: 三苯六酸酐

MDI: 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 如下式(2)所示。



5

NMP: N-甲基-2-烷基吡咯烷酮。

BE501: Bis A Type 环氧树脂, 环氧当量 500, 长春人造树脂出品。

橡胶: Nippon Zeon 1072(羧基末端的丁二烯-丙烯腈, carboxy-end butadiene-acrylonitrile)。

10 2-MI: 二甲基咪唑。

### 合成例

在附有搅拌机的四颈反应釜中置入 13.12 克的 BAPP(0.032 摩尔)与聚氧伸烷基胺 1.84g(0.008 摩尔)及 65 克的 NMP 为溶剂, 搅拌使 BAPP 溶解。

取 16.13 克的 TMA(0.084 摩尔)与 25 克的 NMP 于四颈反应釜中, 温度维持于 80℃, 进行反应 1 小时。将反应釜装上 Dean stack 除水装置, 取 30 克甲苯置入反应釜中, 温度升至 190℃, 利用甲苯回流将水带出, 此时前区物聚酰胺酸(PAA)死循环脱水成为末端含有 COOH 的聚酰亚胺树脂。持续反应直到确认无水被带出, 将甲苯蒸出, 停止反应并将反应混合物温度降至室温。

称取 12 克的 MDI(0.048 摩尔)加入上述反应混合物中, 温度缓慢升至 190℃, 注意反应中有二氧化碳气泡产生。进行反应 2 小时, 获得产物是经聚氧化伸烷基胺改性的聚酰胺树脂(PAI)。

25

### 实施例 1

取上述合成例中 73 克的经聚氧伸烷基胺改性 PAI 树脂, 且其固型份为 30%, 取 6 克的橡胶清漆, 其是原料所述的橡胶溶于 NMP 中, 橡胶固型份为 20%。取 21 克的 BE-501 及 0.5 克的 2-MI 放于烧杯中, 使用搅拌机以 500rpm 搅拌 20 分钟使其分散均匀。此时清漆(varnish)的固型份为 41.4%, 接着添加以清漆固型份为基础计的 10%滑石, 即重

30

量为 4.14 克的滑石。加入滑石后搅拌机以 500rpm 搅拌 30 分钟。然后脱泡静置 4 小时。

将上述调制的清漆涂布于铜箔上，在烘箱以 130℃ 经 5 分钟、接着 180℃ 经 10 分钟加热将溶剂去除，获得树脂厚度为 12.5 微米。接着在 5 160℃ 及 100kg/cm<sup>2</sup> 压力下贴合铜箔，成为中间为树脂层，两侧铜箔的双面板。此双面板再进入充满氮气的高温烘箱 d 260℃ 经 1 小时以及 280℃ 经 2 小时加热硬化，制成性质优异、具有高接着强度及高耐热的双面软性电路板。

### 10 实施例 2 至实施例 8

实施例 2 至 8 是以实施例 1 所示的方法制备双面软性电路板，各实施例成分比例如表 1 所示。

表 1

组成(g)	改性 PAI	热硬化树脂 BE501	橡胶	2-MI	清漆总重	清漆固型份	滑石 (g)
实施例 1	73.0	21.0	6.0	0.5	100	44.1%	4.41
实施例 2	67.0	25.4	7.6	0.5	100	47.0%	4.70
实施例 3	63.0	21.0	16.0	0.5	100	43.1%	4.31
实施例 4	57.5	35.9	6.6	0.8	100	54.5%	5.45
实施例 5	52.5	31.5	16.0	0.8	100	50.5%	5.05
实施例 6	51.5	35.9	12.6	0.8	100	53.9%	5.39
实施例 7	48.0	42.0	10.0	1.0	100	58.4%	5.84
实施例 8	42.0	42.0	16.0	1.0	100	57.8%	5.78

### 比较例

15 比较例中使用日立化成(Hitachi Chemical)的 KS6500 树脂，以实施例 1 的方式制作双面软板。

利用下列方法进行测试，结果列于表 2。

(1)铜箔接着强度：依据 IPC TM-650 2.4.9

(2)耐热测试：依据 IPC TM-650 2.4.13

20

表 2

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	比较 例
铜箔接着强度 (kg/cm)	1.32	1.28	1.33	1.59	1.67	1.74	1.83	1.94	1.01
耐热测试 (288℃ 30 秒)	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过

---

耐热测试 (340°C 10 秒)	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过
----------------------	----	----	----	----	----	----	----	----	----

由表 2 可知本发明的树脂具有较佳的铜箔接着强度。并能通过耐热测试。