

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4478095号
(P4478095)

(45) 発行日 平成22年6月9日 (2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日 (2010.3.19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 18/34 (2006.01)

C O 8 G 18/34

C O 8 L 79/08 (2006.01)

C O 8 L 79/08

C

C O 8 L 101/00 (2006.01)

C O 8 L 101/00

C O 8 K 3/00 (2006.01)

C O 8 K 3/00

C O 8 G 59/40 (2006.01)

C O 8 G 59/40

請求項の数 14 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-311390 (P2005-311390)
 (22) 出願日 平成17年10月26日 (2005.10.26)
 (65) 公開番号 特開2006-257389 (P2006-257389A)
 (43) 公開日 平成18年9月28日 (2006.9.28)
 審査請求日 平成17年10月26日 (2005.10.26)
 (31) 優先権主張番号 094107970
 (32) 優先日 平成17年3月16日 (2005.3.16)
 (33) 優先権主張国 台湾 (TW)

(73) 特許権者 595009383
 長春人造樹脂廠股▲分▼有限公司
 台湾台北市松江路301號7樓
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (74) 代理人 100107043
 弁理士 高畑 ちより
 (74) 代理人 100110917
 弁理士 鈴木 亨
 (72) 発明者 黄 坤 源
 台湾新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號
 (72) 発明者 杜 安 邦
 台湾新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號
 (72) 発明者 巫 勝 彦
 台湾新竹縣湖口鄉新竹工業區中華路8號
 最終頁に続く

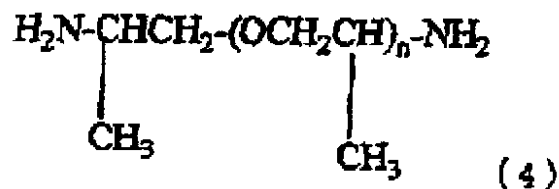
(54) 【発明の名称】 ポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂とその組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (4) で表わされるポリオキシアルキレンアミン；

【化 1】

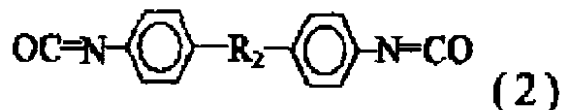


(式 (4) 中、n は 2 ~ 3 の整数である)、

および、ポリフェニルジアミン類化合物のみからなる混合物と、トリメリット酸無水物との反応により得られるジイミドジカルボン酸、

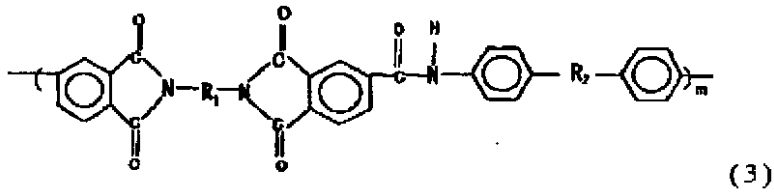
および一般式 (2) で表わされるジイソシアン酸エステル；

【化 2】

(式 (2) 中、R₂ は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を示す) のみを反応せしめて得ら

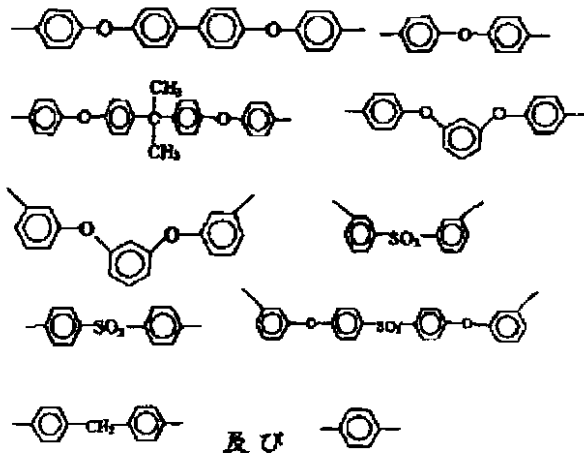
れる次式(3)で表わされることを特徴とするポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂；

【化3】



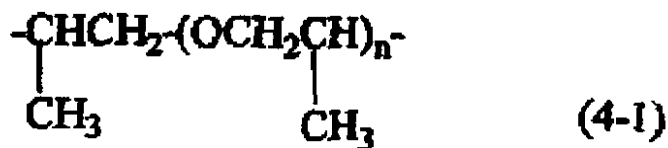
〔ただし、式(3)中、 R_1 は、ポリフェニルジアミン類化合物由来の基およびポリオキシアルキレンアミン由来の基の両者の基を表し、 R_1 が、ポリフェニルジアミン類化合物由来の基であるときは、

【化4】



よりなる群から選ばれる少なくとも一つの基を表し、 R_1 が、ポリオキシアルキレンアミン由来の基を表すときは、次式

【化5】



〔ただし、式(4-1)において n は2～3の整数を示す〕であり、 R_2 は、炭素数1～3のアルキレン基を表し、 m は、25～150の整数を表す。〕。

【請求項2】

前記の R_2 がメチレン基であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂。

【請求項3】

フェニレン基が下記式よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基であるポリフェニルジアミン類化合物(5)；

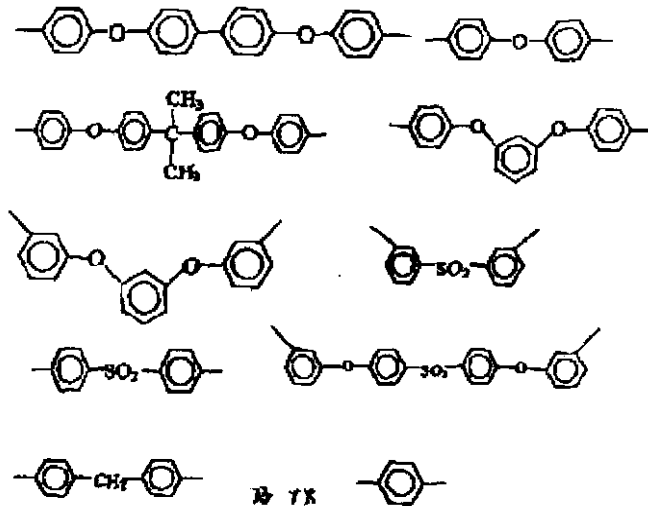
10

20

30

40

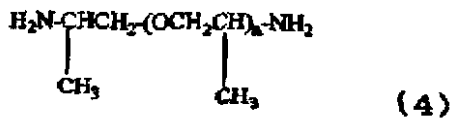
【化 6】



10

および下記一般式(4)で表わされるポリオキシアルキレンアミンのみからなる混合物と、

【化 7】

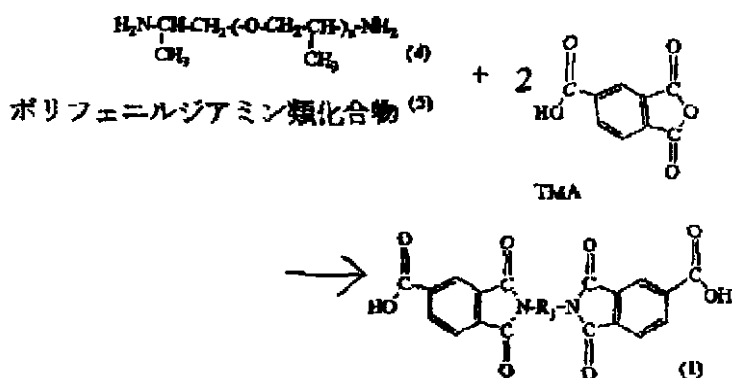


20

(上記式(4)において、nは、2～3の整数を表す。)

トリメリット酸無水物(TMA)のみの下記反応式1により示される一般式(1)で表わされるジイミドジカルボン酸を得；

【化 8】

反応式 1

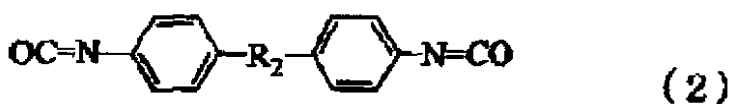
30

(上記反応式1においてnおよびR₁は、前記と同じ意味である。)

40

次いで、下記反応式2により、上記一般式1で表わされるジイミドジカルボン酸と下記一般式(2)で表わされるジイソシアン酸エステル；

【化 9】

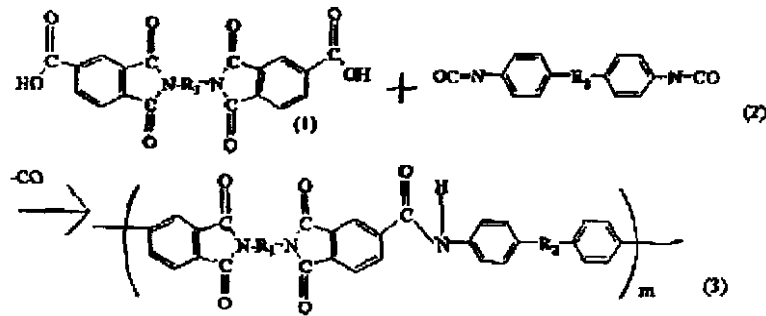


(式〔2〕中、R₂は、炭素数1～3のアルキル基を表す)

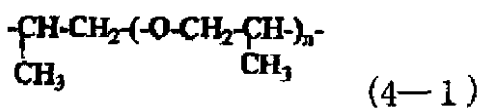
のみを反応させて得られる一般式(3)で表わされることを特徴とする請求項1に記載のポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂；

50

【化 1 0】

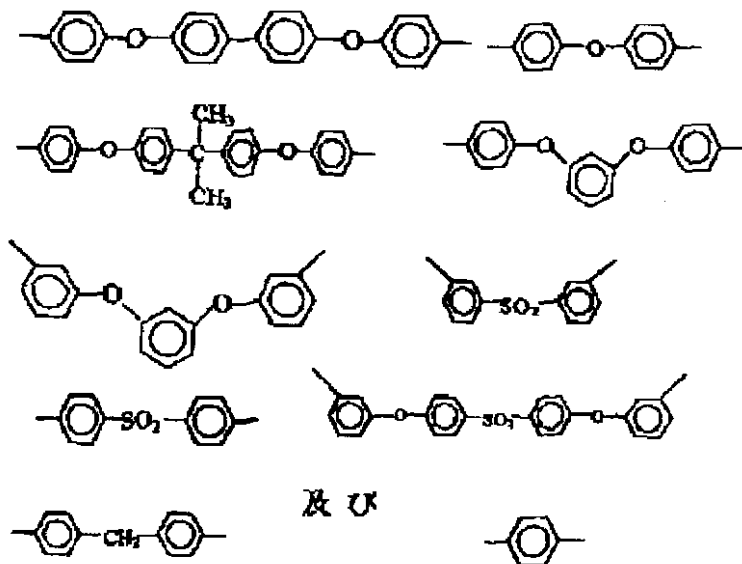
反応式 2

(ただし反応式 2 において、 R_1 は、
【化 1 1】



(ただし、式 (4-1) において、 n は上記と同じ意味である) とともに、式 (1) において、 R_1 は、下記式で表わされる群から選ばれる少なくとも 1 種類の基であり、

【化 1 2】



式 (3) において、 m は、25 ~ 150 の整数を示し、式 (2)、式 (3) において、 R_2 は、前記と同じ意味である。)。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のポリオキシアルキレンアミンより変性されたポリアミドイミド樹脂 40 ~ 80 重量部と、熱硬化性樹脂 20 ~ 45 重量部と、ゴム弾性体 5 ~ 20 重量部とを含むことを特徴とするポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項 5】

無機充填剤 0 ~ 15 重量部を更に含むことを特徴とする請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

前記の熱硬化性樹脂は、二つのエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記の熱硬化性樹脂は、含燐エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ブロム系エポキシ樹脂及びその混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 4 又

40

30

50

は 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記のゴム弾性体が、アクリロニトリルゴム、ブタジエンゴム、末端がカルボキシル基であるアクリロニトリル-ブタジエンゴム、末端がアミノ基であるアクリロニトリル-ブタジエンゴム、末端がエポキシ基であるアクリロニトリル-ブタジエンゴム、シロキサンゴムとその混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

前記の無機充填剤は、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化アンチモン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、タルク、マイカ、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェートとその混合物からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 5 に記載の樹脂組成物。

10

【請求項 10】

前記樹脂組成物が、さらに硬化剤を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

前記の硬化剤は、2-エチル-4-メチルイミダゾール又は 2-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項 10 に記載の樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 4 に記載のポリオキシアルキレンアミンより変性されたポリアミドイミド樹脂組成物を用い、軟質の回路基板を製造する方法において、

20

ポリオキシアルキレンアミンにより変性されるポリアミドイミド樹脂組成物を金属箔上に塗布する工程と、

加熱して溶剤を除去する工程とを含むことを特徴とする軟質の回路基板を製造する方法。

【請求項 13】

金属箔のないポリオキシアルキレンアミンより変性されるポリアミドイミド樹脂組成物の塗層の表面に、加圧下で他の金属箔を粘着せしめる工程と、

窒素ガス雰囲気中、加熱により樹脂組成物を硬化させて、金属箔/樹脂層/金属箔から構成される軟質の両面回路基板を製造する工程とを更に含むことを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

30

【請求項 14】

前記の金属箔は、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔およびこれらの金属を含む合金箔よりなる群から選ばれる一種類の金属箔であることを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミドイミド樹脂に関するものであり、更に詳しくは、ポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂組成物に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

近年、電子および通信装置の薄型化と微小化の要望に伴い、装置内の集積回路のパッケージ体積も微小化と薄型化に発展し、これに使用される配線回路基板の回路も、更に微細化している。各種の配線回路基板において、軟質のプリント基板は、大幅に電子デバイスの体積および重量を少なくすることができるので、配線回路基板として常用されている。

【0003】

通常、軟質のプリント基板の構造としては、絶縁基材と金属導体層より構成され、接着剤により絶縁基材と金属導体層とを粘着して集積回路基板とする。その金属導体層の材料としては、通常、銅箔が用いられている。ポリイミド樹脂は、優れた耐熱性、耐薬品性が

50

あり、更に機械的性質と電氣的性質が優れているので、絶縁基材の材料として常用されている。金属導体層と絶縁基材とを粘着するために使用される接着剤としては、エポキシ樹脂又はアクリル樹脂接着剤が通常用いられる。しかるに、これら接着剤の耐熱性は良くなく、続く樹脂の熱硬化過程で割れやすく、軟質プリント基板のサイズ安定性を低下させ問題となっている。

【 0 0 0 4 】

また、ポリアミドイミド樹脂は、優れた電氣的性質、機械的性質を有し、耐熱性も高いので、プリント基板の耐熱性接着剤として多く用いられている。例えば、プリント回路積層板の層間接着剤は、ポリアミドイミド樹脂と熱硬化性樹脂との混合物を適当な基材上に施すことにより形成される。このような層間接着層は、積層板内の絶縁基材と銅箔とを接着するためには、樹脂が所定の流動性を有すること必要であり、これにより、絶縁基材に粘着すると共に、銅箔回路中の空隙をも充満させることができる。層間接着層に所定の流動性を保持させるためには、絶縁基材に塗布された接着層をより低い温度で乾燥させることが好ましい。これにより、樹脂は加熱により硬化反応が進行せず流動性を保持することができるので、次の工程において銅箔との貼合が困難となることを防止することができる。

10

【 0 0 0 5 】

また、プリント基板の外、大型集積回路のパッケージにおいて、C S P (チップサイズパッケージ) は、パッケージに必要とする面積を少なくする事ができるので、広く使用されている。C S P パッケージは、導線が短く、導線インダクタンスも少なく、大型集積回路の利点を有効に活用することができるので、携帯電話やカメラなどのパッケージに用いられている。また、D R A M にもこのようなパッケージ技術は使用されている。

20

【 0 0 0 6 】

C S P パッケージ分野において、ワイヤボンディング (Wire-bonding type) 型パッケージがある。この種の C S P パッケージにおいて、ワイヤボンディングにより、ポリイミド樹脂製の回路基板と素子とを相互接続し、次いで樹脂により密封されている。このような C S P パッケージは、構造が簡単であり、しかも周知のボールグリッドアレー (B G A) 技術を修飾応用して、生産されることが可能なので、現在広く利用されている。

【 0 0 0 7 】

C S P パッケージの工程では、まず、ポリイミド基材に穴をあける。例えば、こうして穴を形成したポリイミド基板の上に、加熱により銅箔を粘着できる接着層を塗布し、次に、加圧など周知の方法により積層板を形成し、更に回路を形成して、金をめっきする。ポリイミド基材と銅箔との接着工程において、通常、ポリアミドイミド樹脂を導線の塗布材料として主に使用するが、それは優れた電氣的性質、機械的特性および耐熱性が高いことに由来する。

30

【 0 0 0 8 】

C S P パッケージの体積の縮小に伴い、C S P の回路基板は精密化され、接着剤の耐熱性と銅に対する粘着性の要望が高くなっている。周知の接着剤中、エポキシ樹脂接着剤は、耐熱性が低いので、溶接剤に対する忍耐度が高くなく、リフローソルダーリング工程における耐熱度に欠ける。ポリアミド酸、またはそれとジマレイミドの混合物は優れた熱安定性を有するが、300~400 の高温で接着しなければならず、しかも銅箔又は樹脂に対する接着性が良くないという問題がある。又、高温接着工程は銅箔の酸化を引き起しやすく、さらに設備がコスト高になるとの問題がある。

40

【 0 0 0 9 】

日立化成工業 (株) (Hitachi Chemical Co.) は、シロキサン (siloxane) を用いて、ポリアミドイミド樹脂を変性し、その熱安定性を高めることを提案しているが、シロキサンと樹脂との反応が難しく、しかもコスト高になるとの問題がある。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

50

ポリアミドイミド樹脂組成物は、ポリイミド基材と銅箔との間に強力な粘着性を与えるため、層間接着層として利用できる。かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、パッケージ分野で利用できる必要とする高耐熱性又はより低い温度で粘着できる特性を有し、かつより低いコストで製造できるポリアミドイミド樹脂系接着剤として提供することにある。

【0011】

すなわち、本発明の目的は、粘着性の優れたポリアミドイミド樹脂とその組成物及びこれによる回路基板の製造方法を提供するものである。

又、本発明の目的は、耐熱性の高いポリアミドイミド樹脂とその組成物及びこれによる回路基板の製造方法を提供するものである。

10

【0012】

更に、本発明の目的は、より低温で粘着できるポリアミドイミド樹脂とその組成物及びこれによる回路基板の製造方法を提供するものである。

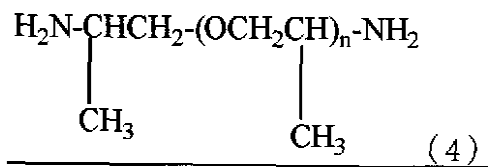
またさらに、本発明は、ポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、一般式(4)で表わされるポリオキシアルキレンアミン；

【化13】



20

(式(4)中、nは2～3の整数である)、

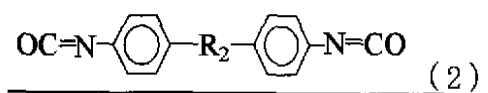
および、

ポリフェニルジアミン類化合物の混合物と、トリメリット酸無水物との反応により得られるジイミドジカルボン酸と、

一般式(2)で表わされるジイソシアン酸エステル；

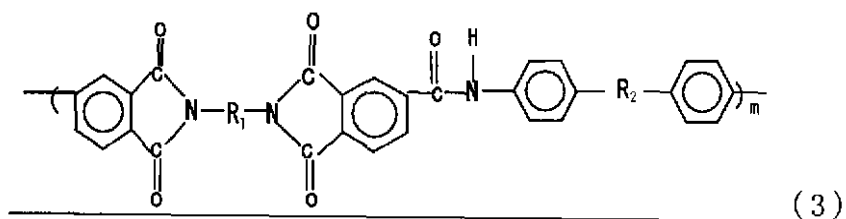
30

【化14】



(式(2)中、R₂は、炭素数1～3のアルキレン基を示す)とを反応せしめて得られる次式(3)で表わされることを特徴とするポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリイミドイミド樹脂；

【化15】

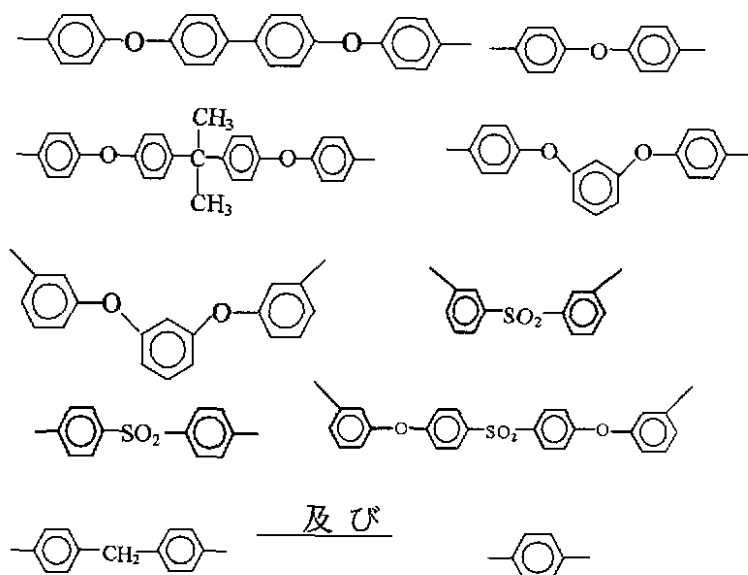


40

(ただし、式(3)中、R₁は、ポリフェニルジアミン類化合物由来の基およびポリオキシアルキレンアミン由来の基の両者の基を表し、

R₁が、ポリフェニルジアミン類化合物由来の基であるときは、

【化 16】

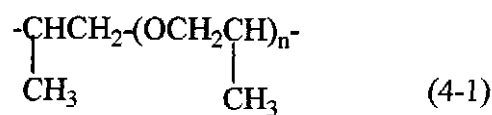


10

よりなる群から選ばれる少なくとも一つの基を表し、 R_1 が、ポリオキシアルキレンアミン由来の基を表すときは、次式

【化 17】

20



(ただし、式(4-1)においてnは2～3の整数を示す)であり、

R_2 は、炭素数1～3のアルキレン基を表し、mは、25～150の整数を表す。]

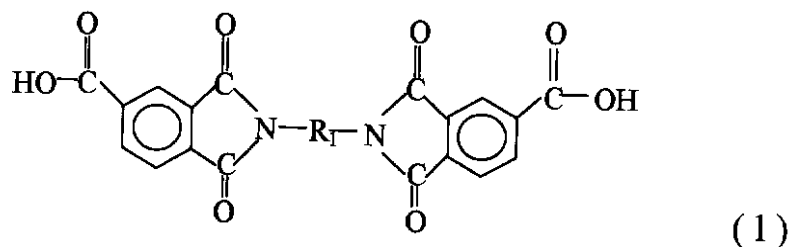
【0014】

すなわち、本発明では、ポリオキシアルキレンアミンとポリフェニルジアミン類との混合物を、トリメリット酸無水物(trimellitic anhydride)と反応させ、下記式(1)で示されるジイミドジカルボン酸を得る。

30

【0015】

【化 7】



(1)

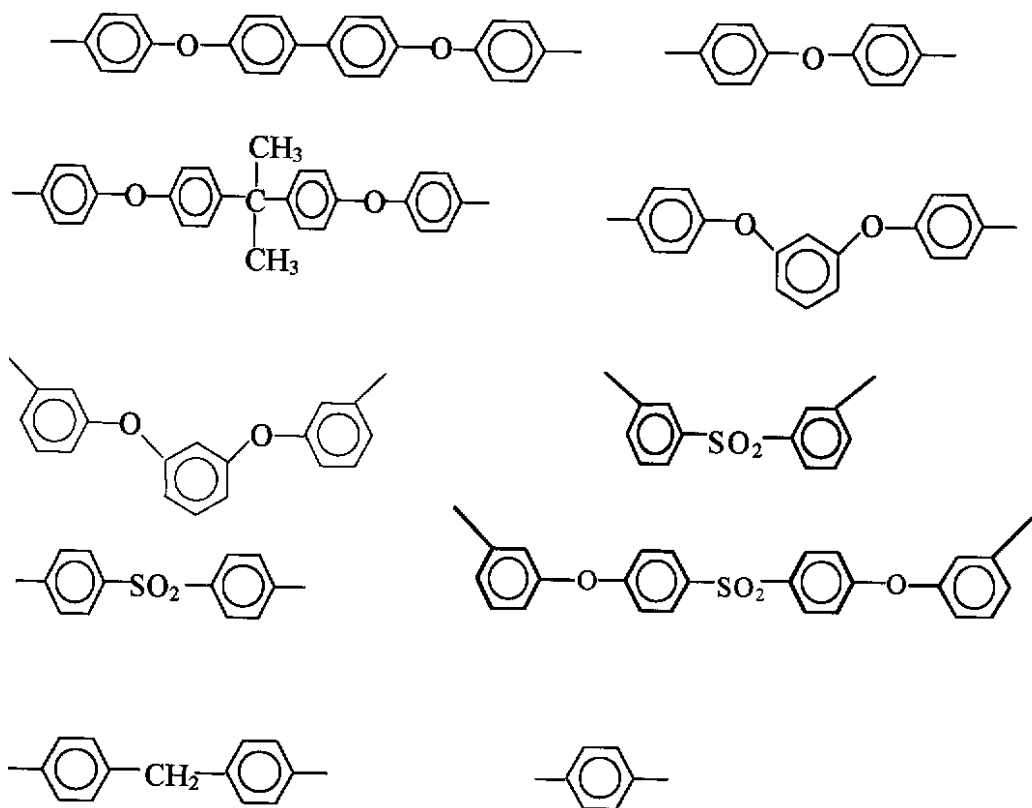
40

【0016】

[ただし式(1)中、 R_1 は、ポリフェニルジアミン類化合物由来の基およびポリオキシアルキレンアミン由来の基の両者の基を表し、

【0017】

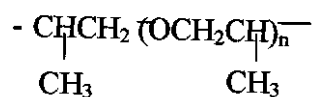
【化 8】



10

20

或いは



【 0 0 1 8 】

を示す。

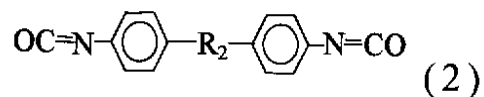
ただし、上記式において n は 2 又は 3 を示す。

30

次に、式 (1) のジイミドカルボン酸と下記式 (2) で示されるジイソシアン酸エステルとを反応させることによって

【 0 0 1 9 】

【化 9】



【 0 0 2 0 】

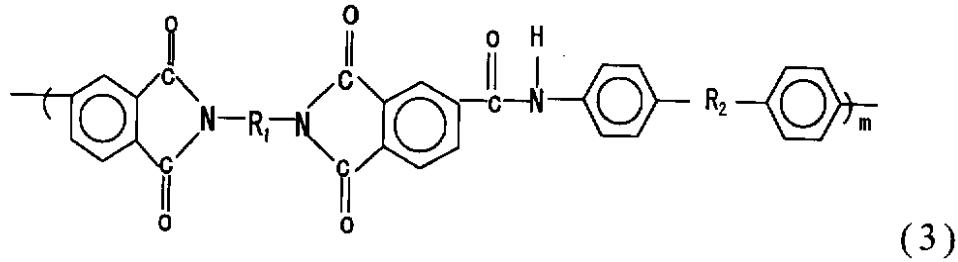
(式 (2) 中、 R_2 は、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基を示し)、

40

下記式 (3) により示されるポリオキシアリキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂を得る。

【 0 0 2 1 】

【化 10】



【0022】

10

また、本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、上記のポリオキシアルキレンアミンより変性されたポリアミドイミド樹脂40～80重量部と、熱硬化性樹脂20～45重量部と、ゴム弾性体5～20重量部とを含むことを特徴としている。

【0023】

すなわち、本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、上記のポリオキシアルキレンアミンより変性されたポリアミドイミド樹脂と、熱硬化性樹脂と、ゴム弾性体とを含むものであり、必要であれば、無機充填剤を含有しても良い。本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、高い耐熱性および粘着性を有し、より低温で充分に粘着することができるので、回路基板と集積回路素子との接着に利用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

20

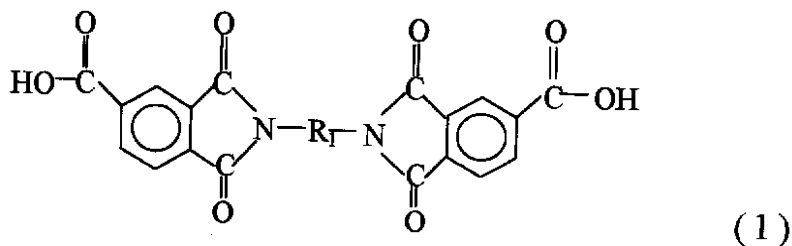
【0024】

以下、特定する実施例により本発明を具体的に説明する。

本発明のポリオキシアルキレンアミンより変性されたポリアミドイミド樹脂は、ジイミドカルボン酸化合物とジイソシアン酸エステルにより製造される。本発明において、ジイミドカルボン酸化合物は、一般式(1)で示される構造を有する。

【0025】

【化 11】



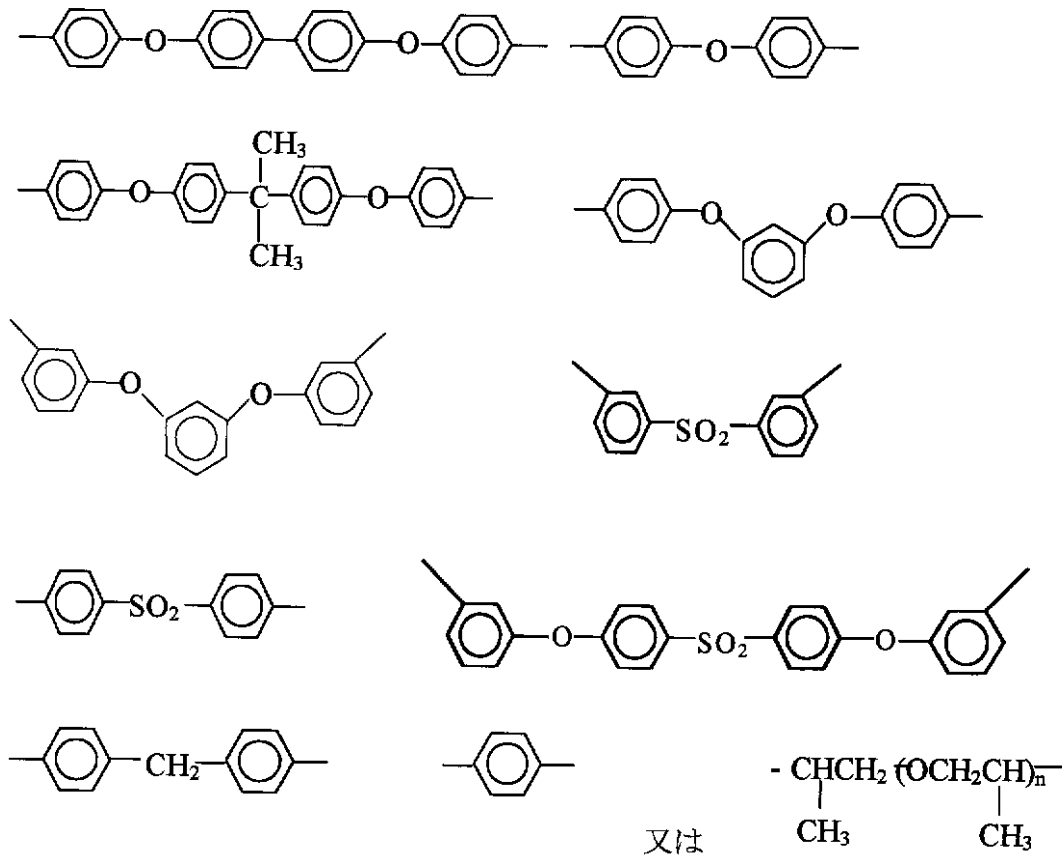
30

【0026】

上記式(1)中、 R_1 は、ポリフェニルジアミン類化合物由来の基およびポリオキシアルキレンアミン由来の基の両者の基を表し、

【0027】

【化 1 2】



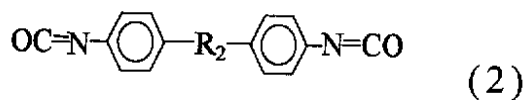
【 0 0 2 8】

を表す（ただし、 n は、2～3を示す）。

又、ジイソシアン酸エステルは、一般式（2）で示される構造を有する。

【 0 0 2 9】

【化 1 3】



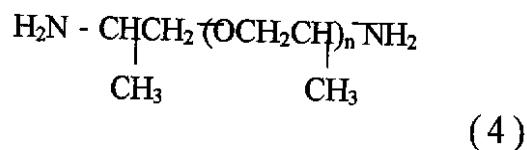
【 0 0 3 0】

式（2）中、 R_2 は、炭素数1～3のアルキレン基を示し、より好ましくはメチレン基である。

本発明の実施例の一つに、一般式（1）で示されるポリアミド酸化合物は、下記一般式（4）で示されるポリオキシアルキレンアミンと、

【 0 0 3 1】

【化 1 4】



【 0 0 3 2】

（式中、 n は2～3を示す。）

ポリフェニルジアミン類化合物である、一般式（5）で示される2,2-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパン（BAPP）と、

【 0 0 3 3】

10

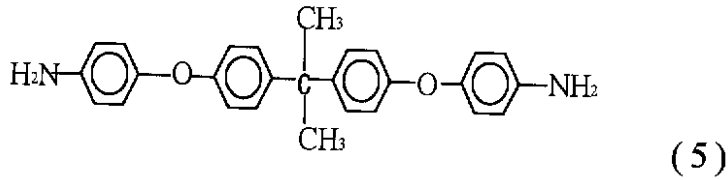
20

30

40

50

【化 1 5】



【 0 0 3 4 】

トリメリット酸無水物 (TMA) との反応により得られる。

その内、原料化合物であるポリオキシアルキレンアミンとしては市販品があり、例えば、一般式 (4) (式中、 n は 2 ~ 3 を示す。) で示される化合物 (分子量は、230 である) にあたる、ジェファミン D 230 (米国ハンツマン (株)) が挙げられる。

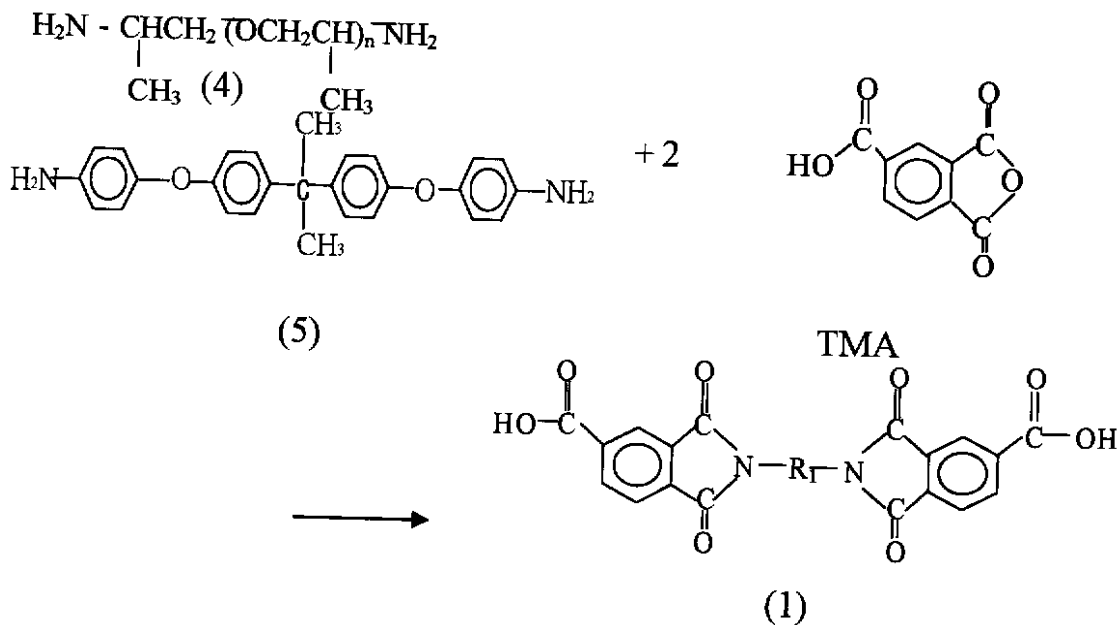
10

【 0 0 3 5 】

上記のジイミドカルボン酸化合物の製造方法については、下記反応式 1 により示される。

【 0 0 3 6 】

【化 1 6】

反応式 1

20

30

【 0 0 3 7 】

上記式中、 R_1 は、前記と同じ意味を有する。

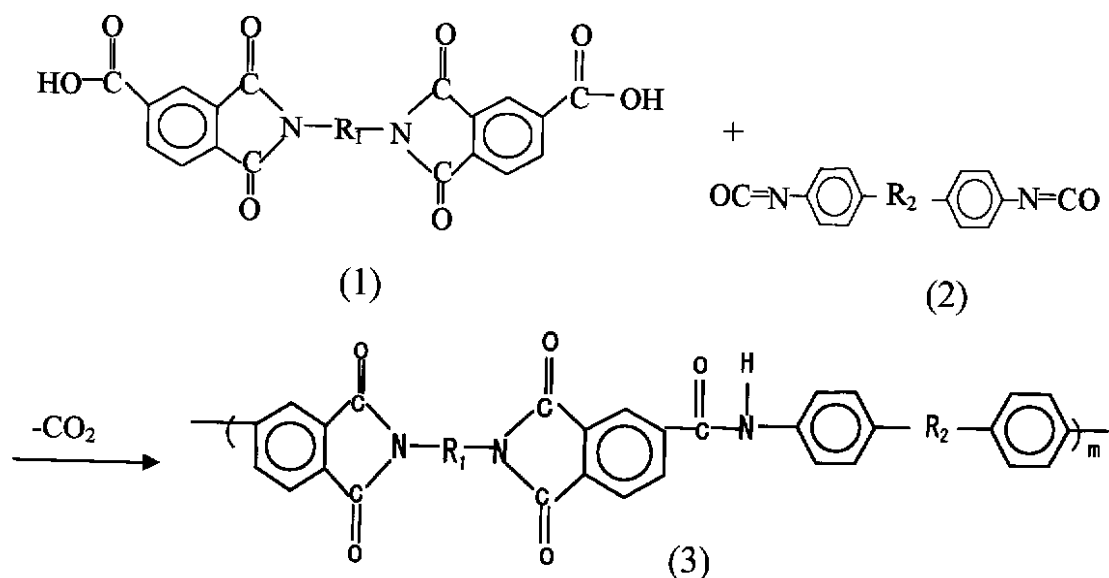
次に、下記の反応式 2 により、一般式 (1) で示されるジイミドカルボン酸と一般式 (2) で示されるジイソシアン酸エステルとを反応させることにより、一般式 (3) のポリオキシアルキレンアミンより変性されたポリアミドイミド樹脂を得る。

40

【 0 0 3 8 】

【化 17】

反応式 2



10

【0039】

上記式中、 R_1 と R_2 は、それぞれ前記と同じ意味を示す。

20

本発明において、ポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂の分子量は、約25,000～150,000であり、好ましくは、約50,000～120,000である。

【0040】

本発明の他の実施例において、ポリオキシアルキレンアミンで変性されたポリアミドイミド樹脂の製造方法として、下記の方法が挙げられる。

まず、BAPPのようなポリフェニルジアミン類化合物とポリオキシアルキレンアミンとを、非プロトン性溶媒に溶解させる。該非プロトン性溶媒の具体例として、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルホルムアミド(DMF)および上記の混合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。次に、トリメリト酸無水物(TMA)を加えて、加熱反応せしめ、有機溶剤を加え還流しながら副生成物の水を反応系外に除去する。ここで有機溶剤としては、例えば、トルエンが使用されるが、これに限定されない。この際、閉環、脱水の反応により、ジイミドカルボン酸化合物を得る。更に反応を続け、水の留出が止まるのを確認した後、溶剤のトルエンを留去して反応を終え、反応混合物の温度を室温にまで戻す。

30

【0041】

次に、ジイソシアン酸エステルとして、例えば、4,4'-ジフェニルマタンジイソシアナート(MDI)を前記の反応混合物に加え、徐々に昇温しながら反応せしめ、炭酸ガスの発生に注意して2時間反応することで、反応生成物としてポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂(PAI)を得る。

【0042】

本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、ポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂40～80重量部、熱硬化性樹脂20～45重量部から構成される。該熱硬化性樹脂としては、エポキシ基二つを有するエポキシ樹脂であっても良く、その具体例として、例えば、含燐エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、プロム系エポキシ樹脂、上記樹脂の混合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0043】

本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、更に5～30重量部のゴム弾性体を含んでもよく、又、0～15重量部の無機充填剤を含んでも良い。該ゴム弾性体の具体例としては、例えば、アクリロニトリルゴム、ブタジエンゴム、末端がカルボキシル基であるアクリ

50

ロニトリル—ブタジエンゴム、末端がアミノ基であるアクリロニトリル—ブタジエンゴム、末端がエポキシ基であるアクリロニトリル—ブタジエンゴム、シロキサンゴムとその近縁体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記の無機充填剤の具体例としては、例えば、シリカ（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）、水酸化マグネシウム（ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ）、酸化アンチモン（ Sb_2O_5 ）、炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）、炭酸マグネシウム（ MgCO_3 ）、珪酸カルシウム、酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、タルク、マイカ、メラミンピロホスフェート、メラミンポリホスフェートとその近縁化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0044】

10

本発明のポリアミドイミド樹脂は、更に硬化剤を含んでいても良く、その硬化剤の具体例としては、例えば、2-エチル—4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール（2-MI）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

上記の組成により構成される本発明のポリアミドイミド樹脂組成物は、銅箔に対して高い粘着性を示し、しかも耐熱性に優れ、より低温（例えば160～180℃）で粘着できるので、プリント基板の樹脂基板と銅箔との粘着時の接着剤、更にCSPパッケージ時の半導体素子の接着剤として利用可能である。前記のように低温で粘着処理（温度160～180℃、圧力50～200kg/cm²）を行うことにより、従来の高温粘着処理（温度300～380℃、圧力50～200kg/cm²）と比べ、銅箔が酸化しにくくなり、さらに高価の設備も要らなくなった。又、樹脂基板は銅箔と粘着した後、通常の窒素雰囲気下のオーブン中で、例えば、約260℃で1時間、次いで約280℃で2時間それぞれ加熱するポストキュアリングを実施することにより、高耐熱性のフレキシブルプリント基板が得られる。

20

【0046】

本発明のポリアミドイミド樹脂組成物の特性は、下記の実施例とその詳しい説明により明示される。

【実施例】

【0047】

以下、具体的な実施例によって、本発明の特性と効果をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

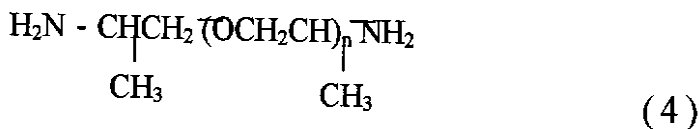
30

原料化合物についての説明

ポリオキシアルキレンアミン：一般式（4）で表される化合物。

【0048】

【化18】



【0049】

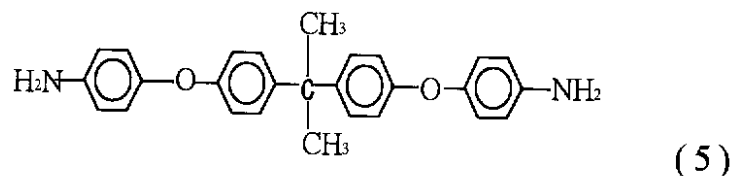
40

上記式（4）中、nは2～3を示す。

BAPP：下記的一般式（5）で表される、2,2'-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパン。

【0050】

【化19】



50

【 0 0 5 1 】

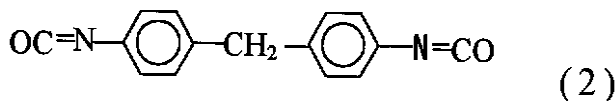
TMA：トリメリト酸無水物。

MDI：下記の一般式（ 2 ）で表される 4 , 4 ' ジフェニルメタンジイソシアナート

。

【 0 0 5 2 】

【 化 2 0 】



10

【 0 0 5 3 】

NMP：N - メチル - 2 - ピロリドン。

BE501：ビスA型エポキシ樹脂、エポキシ当量500、台湾長春人造樹脂（株）製品。

【 0 0 5 4 】

ゴム：日本ゼオン1072（末端がカルボキシルであるブタジェン-アクリロニトリルゴム）。

2-MI：2 - メチルイミダゾール。

合成例

攪拌機を備えた四口反応容器に、BAPP（13.12g、0.032mol）とポリオキシアルキレンアミン（1.84g、0.008mol）、及び溶媒としてNMP（65g）を加え、攪拌してBAPPおよびポリオキシアルキレンアミンを溶媒に溶解させる。

20

【 0 0 5 5 】

次に、TMA（16.13g、0.084mol）およびNMP（25g）を上記の四口反応容器に入れ、80℃に保ち、反応を1時間続ける。反応容器には、ディーンスターク（Dean stark）除水装置を備えられており、トルエン（30g）を反応容器に注入し、190℃に昇温し、トルエンと共に沸・還流することにより水分を反応系より除去する。この際、閉環・脱水の反応により、ジイミドジカルボン酸が生成される。水の留出が止まる迄反応を続けた後、トルエンを留去し、反応混合物の温度を室温に下げる。

【 0 0 5 6 】

上記の反応混合物に、MDI（12g、0.048mol）を計量して加え、徐々に温度を190℃に上げながら、反応系内に炭酸ガスが発生することに注意して、2時間反応を行い、反応性生成物として、ポリオキシアルキレンアミンより変性されたポリアミドイミド樹脂（PAI）を得る。

30

実施例 1

上記の合成例で得たポリオキシアルキレンアミンにより変性されたポリアミドイミド樹脂73g（固形分は、30%）、ゴム6g（日本ゼオン1072をNMPに溶解し、ゴム固形分は、20%）、BE501（21g）、および、2-MI（0.5g）をそれぞれフラスコに加え、攪拌機で、500rpmで20分間攪拌して均一に分散させる。この際のワニスの固形分は41.4%となる。次に、ワニス固形分に対して、10%の重量比のタルク（4.14g）を加えた後、500rpmで30分間攪拌し、その後、4時間静置して脱気する。

40

【 0 0 5 7 】

上記の如く調製したワニスを銅箔上に塗布し、オープン中、130℃で5時間、次いで180℃で10分間加熱して溶媒を除去し、樹脂の厚さ12.5mmの樹脂を得る。次に、160℃、100kg/cm²の圧力下、銅箔をはり合わせて、中間が樹脂層よりなり両面が銅箔のシートを得る。このシートを窒素ガスで充満した高温オープンに入れ、260℃で1時間、更に280℃で2時間が熱硬化せしめて、高い粘着性と耐熱性を有する軟質の両面回路基板を得る。

実施例 2 ~ 8

50

実施例 1 に示す方法で、軟質の両面回路基板を製造する、但し、各実施例の組成は表 1 に示された通りに変更して行われる。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

表 1

組成分 (g)	変性 PAI	熱硬化性樹脂 BE501	ゴム (g)	2-MI (g)	ワニス 総部量	ワニス 固形分 (%)	タルク (g)
実施例 1	73.0	21.0	6.0	0.5	100	44.1%	4.41
実施例 2	67.0	25.4	7.6	0.5	100	47.0%	4.70
実施例 3	63.0	21.0	16.0	0.5	100	43.1%	4.31
実施例 4	57.5	35.9	6.6	0.8	100	54.5%	5.45
実施例 5	52.5	31.5	16.0	0.8	100	50.5%	5.05
実施例 6	51.5	35.9	12.6	0.8	100	53.9%	5.39
実施例 7	48.0	42.0	10.0	1.0	100	58.4%	5.84
実施例 8	42.0	42.0	16.0	1.0	100	57.8%	5.78

【 0 0 5 9 】

比較例 1

日立化成（株）の製品 K S 6 5 0 0 樹脂を使用して、実施例 1 と同じ方法で軟質の両面回路基板を製造した。

【 0 0 6 0 】

下記の方法により測定し、その結果を表 2 に示す。

(1) 銅箔接着強度：I P C T M - 6 5 0 2 . 4 . 9 法により測定される。

(2) 耐熱試験：I P C T M - 6 5 0 2 . 4 . 1 3 法により測定される。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

表 2

	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
銅箔接着 強度 (kg/cm)	1.32	1.28	1.33	1.59	1.67	1.74	1.83	1.94	1.01
耐熱試験 (288°C 30 秒)	パス	パス	パス	パス	パス	パス	パス	パス	パス
耐熱試験 (340°C 10 秒)	パス	パス	パス	パス	パス	パス	パス	パス	パス

【産業上の利用可能性】

【0062】

表2より、本発明の樹脂は、より優れた銅箔接着強度を示すことが判り、耐熱試験にも合格することが明らかにされた。

上記の実施例は、本発明の原理とその効果を示すに留まり、本発明を限定するものではない。本発明の精神とその範囲を逸脱しない限り、この領域に熟知するものにとっては、上記の実施例に何らかの修飾と変更を与えることができるが、これらはすべて本発明の範囲に入り、下記の請求範囲でその権利が保護される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 2 X
H 0 5 K	1/03	(2006.01)	H 0 5 K	1/03	6 1 0 N
C 0 9 D	179/08	(2006.01)	C 0 9 D	179/08	B

審査官 久保田 英樹

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)