

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5672701号
(P5672701)

(45) 発行日 平成27年2月18日(2015.2.18)

(24) 登録日 平成27年1月9日(2015.1.9)

(51) Int.Cl.	F 1	
CO8G 18/34 (2006.01)	CO8G 18/34	
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	
CO8G 59/40 (2006.01)	CO8G 59/40	
CO9K 21/12 (2006.01)	CO9K 21/12	
CO9J 179/08 (2006.01)	CO9J 179/08	
	B	
	請求項の数 15 (全 33 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2009-545746 (P2009-545746)
 (86) (22) 出願日 平成21年9月24日 (2009.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2009/066486
 (87) 国際公開番号 W02010/038644
 (87) 国際公開日 平成22年4月8日 (2010.4.8)
 審査請求日 平成24年4月24日 (2012.4.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-256289 (P2008-256289)
 (32) 優先日 平成20年10月1日 (2008.10.1)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-256290 (P2008-256290)
 (32) 優先日 平成20年10月1日 (2008.10.1)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 (72) 発明者 冢根 武久
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内
 (72) 発明者 南原 慎太郎
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内
 (72) 発明者 伊藤 武
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社 総合研究所内

審査官 久保田 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドイミド樹脂、該樹脂組成物、難燃性接着剤組成物並びに該組成物からなる接着剤シート、カバーレイフィルム及びプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(a)~(c)の酸成分と芳香環を有するジイソシアネートもしくはジアミンとを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、該ポリアミドイミド樹脂の全酸成分を100mol%とした場合の各酸成分の割合が、(a)3~10mol%、(b)10~80mol%、(c)10~87mol%であることを特徴とするポリアミドイミド樹脂。

(a) カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム

(b) 炭素数が4から12である脂肪族ジカルボン酸

(c) 芳香環を有するポリカルボン酸の酸無水物

10

【請求項2】

ポリアミドイミド樹脂が、エタノール、トルエン、キシレン及びメチルエチルケトンよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶剤60質量とジメチルアセトアミド40質量からなる混合溶剤に25で、10質量%以上溶解する請求項1に記載のポリアミドイミド樹脂。

【請求項3】

請求項2に記載のポリアミドイミド樹脂に熱硬化性成分を加えたポリアミドイミド樹脂組成物。

【請求項4】

熱硬化性成分がエポキシ樹脂である請求項3に記載のポリアミドイミド樹脂組成物。

20

【請求項 5】

請求項 3 または 4 に記載のポリアミドイミド樹脂組成物を接着剤として用いたプリント配線板。

【請求項 6】

(A) ポリアミドイミド樹脂、(B) リン含有エポキシ樹脂、(C) リン化合物を含有し、(A) ポリアミドイミド樹脂が、下記 (a) ~ (c) の酸成分と芳香環を有するジイソシアネートもしくはジアミンとを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、該ポリアミドイミド樹脂の全酸成分を 100 モル%とした場合の各酸成分の割合が、(a) 3 ~ 10 モル%、(b) 10 ~ 80 モル%、(c) 10 ~ 87 モル%であり、(A) ~ (C) 成分の合計質量に対するリン含有率が 2.0 ~ 5.0 質量%であることを特徴とする難燃性接着剤組成物。

10

(a) カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル - ブタジエンゴム

(b) 炭素数が 4 ~ 12 である脂肪族ジカルボン酸

(c) 芳香環を有するポリカルボン酸の無水物

【請求項 7】

(C) リン化合物がホスファゼン及び/またはホスフィン酸誘導体である請求項 6 に記載の難燃性接着剤組成物。

【請求項 8】

(D) エポキシ樹脂硬化剤をさらに含有する請求項 6 又は 7 に記載の難燃性接着剤組成物。

20

【請求項 9】

(E) リンを含まないエポキシ樹脂をさらに含有する請求項 6 ~ 8 の何れかに記載の難燃性接着剤組成物。

【請求項 10】

(F) シランカップリング剤をさらに含有する請求項 6 ~ 9 の何れかに記載の難燃性接着剤組成物。

【請求項 11】

(A) ポリアミドイミド樹脂、(B) リン含有エポキシ樹脂、(C) リン化合物を含有し、(A) ポリアミドイミド樹脂が、下記 (a) ~ (c) の酸成分と芳香環を有するジイソシアネートもしくはジアミンとを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、該ポリアミドイミド樹脂の全酸成分を 100 モル%とした場合の各酸成分の割合が、(a) 3 ~ 10 モル%、(b) 10 ~ 80 モル%、(c) 10 ~ 87 モル%であり、(A) ~ (C) 成分の合計質量に対するリン含有率が 2.0 ~ 5.0 質量%であり、

30

(a) カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル - ブタジエンゴム

(b) 炭素数が 4 ~ 12 である脂肪族ジカルボン酸

(c) 芳香環を有するポリカルボン酸の無水物

(D) エポキシ樹脂硬化剤を含有し、

(E) リンを含まないエポキシ樹脂を含有し、

(F) シランカップリング剤を含有し、

前記 (A) ~ (F) 成分が全て、ジメチルアセトアミド、エタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンの何れかの溶剤に 25、固形分濃度 25 質量%で溶解する難燃性接着剤組成物。

40

【請求項 12】

前記 (A) ~ (F) 成分の合計質量に対するリン含有率が、2.0 ~ 5.0 質量%である請求項 11 に記載の難燃性接着剤組成物。

【請求項 13】

請求項 6 ~ 12 の何れかに記載の難燃性接着剤組成物からなる接着剤層と剥離可能な保護フィルム層とが積層されてなる接着剤シートであって、接着剤層の片面又は両面に剥離可能な保護フィルム層を有する接着剤シート。

【請求項 14】

50

請求項 6 ~ 12 の何れかに記載の難燃性接着剤組成物からなる接着剤層と絶縁性プラスチックフィルム層とが積層されてなるカバーレイフィルム。

【請求項 15】

請求項 6 ~ 12 の何れかに記載の難燃性接着剤組成物を用いて形成された絶縁層を含むフレキシブルプリント配線板。

【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および該樹脂を用いた熱硬化性樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、柔軟性・耐熱性・溶剤溶解性・絶縁性・接着性に優れ、銅張積層板やカバーレイ、接着剤シート、樹脂付き銅箔、オーバーコートインキ、プリプレグなどのプリント配線板に好適な接着剤樹脂組成物に関するものである。

10

また、本発明は、プリント配線板特に柔軟性を必要とするフレキシブルプリント配線板用途において優れた性能を発揮し、難燃性、半田耐熱性、接着性、電気絶縁性に優れた難燃性接着剤組成物、並びに該組成物を用いた銅張り積層板、接着剤シート、カバーレイフィルム、樹脂つき銅箔、プリプレグ、オーバーコートインキなどのプリント配線板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリアミドイミド樹脂は芳香族系のモノマーからなり、ポリイミドに並ぶ耐熱性、耐薬品性、および耐摩耗性などの特性を示し、またポリイミドより優れる特性としてN-メチル-2-ピロリドン等の高沸点で特殊なアミド系の溶剤へ溶解性を示すという点があるため、成形材料や耐熱絶縁塗料等に応用されている。しかしながら、芳香族系のポリアミドイミド樹脂は一般的なポリイミド系樹脂と同様に、一般的に弾性率が高く硬くてもろく、また低沸点溶剤に対する溶解性が低いために接着剤等の柔軟性や溶剤の易乾燥性を必要とする用途への使用は難しかった。

20

【0003】

ところで、フレキシブルプリント配線板は柔軟性や省スペース性が求められる電子機器部品、たとえば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどの表示装置用デバイス基板や、携帯電話、デジタルカメラ、携帯型ゲーム機などの基板中継ケーブル、操作スイッチ部基板などに広く使用されており、さらなる用途の拡大が見込まれている。

30

【0004】

このような用途に用いられる接着剤としては、従来はエポキシ系樹脂やアクリル系樹脂が使用されてきたが、近年の配線の高密度化や鉛フリー半田志向に対応するには耐熱性が不十分であり、それらにかわる耐熱性を有した接着剤として、ポリイミド系樹脂が検討されてきた。従来のポリイミド系樹脂の弾性率が高く、硬く脆くて接着性発現が難しいおよび高沸点の溶剤にしか溶解しないという欠点の解決の為に、長鎖のモノマーやオリゴマーをポリイミド系樹脂に共重合する検討がなされている。例えば、特許文献1、2には、可とう性付与、低弾性率化の手法として、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。

40

【0005】

しかしながら、ポリシロキサン変性ポリイミド系樹脂は、可とう性付与及び低弾性率化のために非常に高価なジメチルシロキサン結合を有する出発原料を用いる必要があり、経済性に劣る。また、ポリシロキサンの共重合量の増加に伴い、樹脂の接着性、溶解性が低下する問題がある。

この問題点の解決法として、特許文献3、特許文献4には、ポリカーボネート変性ポリイミド系樹脂を用いた組成物が開示され、低い溶解性や経済性といった欠点が改良されているが、十分な可とう性と低弾性率化のためには、ポリカーボネート変性量を多くする必要があり、その場合、耐薬品性や耐湿熱性が低下する傾向にある。

【0006】

50

また、特許文献5には、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール・ポリテトラメチレングリコールなどのポリオールをポリアミドイミド樹脂に共重合する方法が開示されている。しかしながら、これらの変性ポリアミドイミドは、長鎖のポリオールが耐熱性に劣るウレタン結合で共重合されるため、耐熱性が低下する問題がある。

【0007】

また、特許文献6においては、ダイマー酸をポリアミドイミドに共重合する方法が開示されている。この方法においても、可とう性付与はある程度可能であるが、ダイマー酸の分子量が比較的低いため、十分な可とう性を発現させるためには共重合量を多くする必要があり、その場合、樹脂中の芳香族基の割合が著しく低下するために耐熱性が低下する。また、樹脂中への導入量を高くすることによりガラス転移温度が低下し、また接着性や溶解性の低下をもたらす問題がある。

10

【0008】

特許文献7および8においては、ポリアミドイミド樹脂に分子両末端にカルボキシル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開示されている。この方法によっても、可とう性付与とある程度の接着性の向上が可能であるが、この方法で十分な接着性を発現させるためには、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し、また溶剤溶解性が低下してN-メチル-2-ピロリドンなどの高沸点溶剤以外への溶解が困難となる。接着剤として好適に用いるためには、ジメチルアセチアミド、トルエンのような低沸点溶剤に溶解することが必要であり、プリント配線板の用途では、耐熱性、可とう性、絶縁信頼性、接着性及び溶剤溶解性の全てに優れた樹脂の出現が望まれている。

20

【0009】

現在、フレキシブルプリント配線板は柔軟性や省スペース性を要する電子機器部品、例えば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどの表示装置用デバイス実装基板や、携帯電話、デジタルカメラ、携帯型ゲーム機、パーソナルコンピュータ等の基板間中継ケーブル、操作スイッチ部基板等に広く使用されている。近年、これらの電子機器部品はますます小型化、高密度化が進行し、フレキシブルプリント配線板のファインパターン化、高性能化の要求が強くなっており、特に、難燃性、半田耐熱性、接着性、電気絶縁性等の一層の向上が必要となってきた。

【0010】

これらの電子機器部品の難燃性は火災に対する安全性の確保が目的であり、従来は難燃性付与剤として臭素系難燃剤が使用されてきた。しかし、環境への影響が社会問題として重要視される中、臭素を主としたハロゲン化合物は時間の経過に伴い腐食性を有するハロゲン化水素ガスを発生する恐れや、燃焼時には同様のガス、ダイオキシン、フラン等の人体に悪影響を及ぼす物質を発生させる恐れがある。このため、ハロゲン化合物の使用を抑制する動きが高まり、ハロゲンフリー難燃性接着剤が求められている。

30

【0011】

上記のような背景により、最近ではハロゲン化合物に変わる難燃剤として、リン化合物、金属水和物等の充填材、窒素含有化合物等を使用して難燃化する方法が提案されている。しかし、非ハロゲン系難燃剤は有害なハロゲンを含まないものの、ハロゲン系難燃剤と比較して難燃効果が劣るため、多量の難燃剤を必要とする傾向にある。多量の難燃剤の添加は、難燃剤のブリードアウトや接着剤の機械特性の低下などを引き起こすため、難燃性と諸特性を両立させるのが難しい。

40

【0012】

さらに、上述した金属水和物等の充填材は、接着剤組成物中に充填材を均一に分散させるための工程が必要となり、充填材を含まない場合と比較して工程が増え経済性に劣る。また、充填材が沈降するため接着剤組成物成分の不均一化が生じやすく、組成物のワニス可使用期間が短く品質管理が困難であり、塗膜を作成する際は薄膜化が困難であり、フレキシブルプリント配線板の加工面でも、エッチング液等の薬剤に流出するなどして、性能を低下させる等さまざまな問題がある。

50

【 0 0 1 3 】

リン化合物においても、難燃剤としてしばしば利用されるリン酸エステルは加水分解を受けやすいものが多く、リン酸エステルを難燃剤として用いる場合はその添加量、構造に注意しなければならない。例えば、特許文献 9 ~ 11 等にリン酸エステルを含有した樹脂組成物が提案されているが、高温高湿条件化においてリン酸イオン成分を生じ、電気絶縁性の低下、接着性、耐溶剤性が低下し、満足な特性は得られない。

【 0 0 1 4 】

このような問題に対し、エポキシ樹脂、硬化剤、ホスフィンオキไซด์を含有する難燃性樹脂組成物（特許文献 12）が提案されており、ホスフィンオキไซด์を使用することで耐薬品性の改良がなされている。しかしながら、該組成物から成る積層板の難燃性評価において、その試験片は最表面が共に銅箔からなり、酸素と組成物の接触面が少なく容易に難燃性 UL - 94 V 0 が得られる構成になっている。また、半田耐熱性も 260 と低く、フレキシブルプリント配線板の高性能化が要求されている今日、ここに開示されている組成物は十分な耐熱性、難燃性を有しているとはいえない。

【 0 0 1 5 】

また、リン含有エポキシ樹脂、硬化剤を含有する樹脂組成物（特許文献 13）が提案されており、反応型のリン化合物をエポキシ樹脂と反応させることによって、添加型のリン化合物で問題であった積層体からのブリードアウトによる電気特性の低下等の問題を解消することができる。しかしながら、フレキシブルプリント配線板に実用的に用いられるリン含有エポキシ樹脂のリン含有率は 3 質量% 前後と低いため、十分な難燃性は得られない。該組成物（特許文献 13）においても上述したような、容易に難燃性が得られるような構成で難燃性を評価しているため、十分な難燃性を有しているとはいえない。また、難燃性を向上させるためにリン含有率を上げると、エポキシ基当量が減少し十分な架橋構造が得られず、耐熱性に劣るといった問題や、溶剤への溶解性が悪くなるといった問題が生じる。

上述した他にも反応型リン化合物、リン含有エポキシ樹脂を用いる難燃化の提案は多く、例えば、リン系難燃剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂を含有する接着剤組成物（特許文献 14）、窒素含有化合物、エポキシ樹脂、リン原子含有非エポキシ化合物、硬化剤を含有する接着剤組成物からなるカバーレイ（特許文献 15）等が提案されている。しかしながら、どちらの実施例においても全て無機系の充填材が添加されており、充填材無しでは難燃性、耐熱性等の諸特性を満足することができないことが伺える。充填材の添加は上述したような問題があり、かつ特許文献 14 では充填材を添加しているにもかかわらず、半田耐熱性が不十分であり、特許文献 15 においても、添加型のリン酸エステルを添加しているため、耐加水分解性に劣る。

以上のように、ハロゲンフリーの難燃性接着剤においては、難燃性と諸特性を両立させるのが難しいのが現状である。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 6 】

- 【 特許文献 1 】 特開平 5 - 2 5 4 5 2 号公報
- 【 特許文献 2 】 特開平 7 - 3 0 4 9 5 0 号公報
- 【 特許文献 3 】 特開平 1 1 - 1 2 5 0 0 号公報
- 【 特許文献 4 】 特許 3 9 2 8 3 2 9 号公報
- 【 特許文献 5 】 特許第 3 7 2 9 2 9 1 号公報
- 【 特許文献 6 】 特開平 3 - 5 4 6 9 0 号公報
- 【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 3 - 2 8 9 5 9 4 号公報
- 【 特許文献 8 】 特許第 3 9 3 1 3 8 7 号公報
- 【 特許文献 9 】 特開 2 0 0 0 - 3 4 5 0 3 5 号公報
- 【 特許文献 1 0 】 特開 2 0 0 1 - 3 3 9 1 3 1 号公報
- 【 特許文献 1 1 】 特開 2 0 0 1 - 3 3 9 1 3 2 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献12】特開2001-200140号公報

【特許文献13】特開2001-288247号公報

【特許文献14】特開2002-146310号公報

【特許文献15】特開2004-87923号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

上記のように、従来の技術では、耐熱性、可とう性、接着性、絶縁信頼性、溶剤溶解性を同時に満足する、プリント配線板などの用途に用いることのできる耐熱性接着剤として好適なポリイミド系樹脂は得られていなかった。本発明は、上記の従来技術の問題点を解決し、プリント配線板などの用途に好適なポリアミドイミド樹脂および該樹脂を用いた接着剤樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

10

さらには、ノンハロゲンであり、充填材等を含まず汎用溶剤に全て可溶性成分からなって安定した特性を示すのみならず、フレキシブルプリント配線板などに用いて、優れた難燃性、半田耐熱性、接着性、電気絶縁性を示すことができる難燃性接着剤組成物を提供することであり、さらには該組成物を用いた銅張り積層板、接着剤シート、カバーレイフィルム、プリプレグ、樹脂つき銅箔、オーバーコートインキ等のプリント配線板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

20

本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、以下の構成からなる。

(1)

下記(a)~(c)の酸成分と芳香環を有するジイソシアネートもしくはジアミンとを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、該ポリアミドイミド樹脂の全酸成分を100mol%とした場合の各酸成分の割合が、(a)3~10mol%、(b)10~80mol%、(c)10~87mol%であることを特徴とするポリアミドイミド樹脂

(a)カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム

(b)炭素数が4から12である脂肪族ジカルボン酸

(c)芳香環を有するポリカルボン酸の酸無水物

30

(2)

ポリアミドイミド樹脂が、エタノール、トルエン、キシレン及びメチルエチルケトンよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶剤60質量とジメチルアセトアミド40質量からなる混合溶剤に25で、10質量%以上溶解する前記(1)に記載のポリアミドイミド樹脂。

(3)

前記(2)に記載のポリアミドイミド樹脂に熱硬化性成分を加えたポリアミドイミド樹脂組成物。

(4)

熱硬化性成分がエポキシ樹脂である前記(3)に記載のポリアミドイミド樹脂組成物。

40

(5)

前記(3)または(4)に記載のポリアミドイミド樹脂組成物を接着剤として用いたプリント配線板。

(6)

(A)ポリアミドイミド樹脂、(B)リン含有エポキシ樹脂、(C)リン化合物を含有し、(A)ポリアミドイミド樹脂が、下記(a)~(c)の酸成分と芳香環を有するジイソシアネートもしくはジアミンとを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、該ポリアミドイミド樹脂の全酸成分を100mol%とした場合の各酸成分の割合が、(a)3~10mol%、(b)10~80mol%、(c)10~87mol%であり、(A)~(C)成分の合計質量に対するリン含有率が2.0~5.0質量%であることを特徴とする難

50

燃性接着剤組成物。

(a) カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム

(b) 炭素数が4~12である脂肪族ジカルボン酸

(c) 芳香環を有するポリカルボン酸の無水物

(7)

(C) リン化合物がホスファゼン及び/またはホスフィン酸誘導体である前記6に記載の難燃性接着剤組成物。

(8)

(D) エポキシ樹脂硬化剤をさらに含有する前記6又は7に記載の難燃性接着剤組成物。

(9)

(E) リンを含まないエポキシ樹脂を含有する前記6~8の何れかに記載の難燃性接着剤組成物。

(10)

(F) シランカップリング剤をさらに含有する前記6~9の何れかに記載の難燃性接着剤組成物。

(11)

前記(A)~(F)成分が全て、ジメチルアセトアミド、エタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンの何れかの溶剤に25、固形分濃度25質量%で溶解する前記6~10の何れかに記載の難燃性接着剤組成物。

(12)

前記(A)~(F)成分の合計質量に対するリン含有率が、2.0~5.0質量%である前記6~11の何れかに記載の難燃性接着剤組成物。

(13)

前記6~12の何れかに記載の難燃性接着剤組成物を接着剤層とし、何れかに記載の難燃性接着剤組成物からなる接着剤層が剥離可能な保護フィルムに積層されてなる層を有する接着剤シート。

(14)

前記6~12の何れかに記載の難燃性接着剤組成物からなる接着剤層と絶縁性プラスチックフィルムとが積層されてなるカバーレイフィルム。

(15)

前記6~12の何れかに記載の難燃性接着剤組成物を用いて形成された絶縁層を含むフレキシブルプリント配線板。

【発明の効果】

【0019】

本発明のポリアミドイミド樹脂は、酸成分として、カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴムと炭素数が4~12の脂肪族ジカルボン酸とを特定範囲で共重合しているため、低沸点溶剤にも溶解可能であるのみならず、ポリアミドイミド樹脂自体の接着性が著しく向上する。このため、従来同時に満足することが困難であった耐熱性・可とう性・接着性・絶縁信頼性・溶剤溶解性を同時に満足することができ、プリント配線板用に好適な耐熱性接着剤を提供することができる。

また、本発明の難燃性接着剤組成物は、ノンハロゲンで、水酸化アルミニウムのような無機充填材を含まずにUL94 VTM-0の難燃性を達成でき、しかも、汎用溶剤に全て可溶な成分からなるため、組成物の分散に関わる問題の心配がなく安定性に優れ、安定した特性の薄膜の製造が容易である。さらに、低沸点の汎用溶剤に溶解した組成物であるため、乾燥が容易で難燃性接着剤として好適である。

さらに、本発明の難燃性接着剤組成物をプリント配線板の接着剤として使用すると、優れた難燃性、半田耐熱性、接着性、電気絶縁性を示す。しかも、高温高湿下で放置されて吸湿した状態であっても、従来になく優れた半田耐熱性を示すことができる。また、高温高湿条件のPCT試験後においても、高い接着性を維持することができる。さらに、回路上に設けたカバーレイは、高度な耐マイグレーション性を示すことができる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を詳しく説明する。

1. ポリアミドイミド樹脂

本発明のポリアミドイミド樹脂は、下記 (a) ~ (c) の酸成分と芳香環を有するジイソシアネートもしくはジアミンとを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、該ポリアミドイミド樹脂の全酸成分を100mol%とした場合の各酸成分の割合が、(a) 3~10mol%、(b) 10~80mol%、(c) 10~87mol%である。

(a) カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム

(b) 炭素数が4から12である脂肪族ジカルボン酸

(c) 芳香環を有するポリカルボン酸の酸無水物

10

【0021】

本発明における(a)カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴムは、ポリアミドイミド樹脂に可とう性や接着性を付与するために、全酸成分の3~10mol%共重合する。好ましくは3~8mol%であり、共重合量が3mol%未満であると可とう性や接着性が発現できず、10mol%を超えると絶縁信頼性および低沸点溶剤への溶解性が低下する傾向がある。

本発明における(a)カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴムとしては、アクリロニトリル部位とブタジエン部位を有し、重量平均分子量が500~5000であることが好ましい。この範囲より分子量が小さいと、可とう性や接着性が発現できず、また分子量が大きいと、ポリアミドイミド樹脂中に共重合しにくくなる。また、アクリロニトリル部位の割合は、10~50質量%の範囲であることが好ましい。10質量%未満であると、低沸点溶剤への溶解性が低下する傾向があり、50質量%を超えると、絶縁信頼性が低下する傾向がある。

20

これらを満足する市販のカルボキシル基を量末端に有するアクリロニトリルブタジエンゴムとしては、例えばエメラルドパフォーマンスマテリアルズ社Hypro(商標名)CTBNシリーズなどが挙げられる。しかしながら、(a)成分を共重合するだけでは可とう性や接着性および溶解性が十分ではない。

【0022】

本発明における(b)炭素数が4~12である脂肪族ジカルボン酸は、ポリアミドイミド樹脂に可とう性、接着性及び溶剤溶解性を向上させるために共重合する。共重合量は、全酸成分の10~80mol%共重合であり、好ましくは20~60mol%である。10mol%未満である場合には、十分な接着性と可とう性が得られず、また溶解性向上の効果も少ない。80mol%を超える場合には、ポリアミドイミド樹脂中の芳香族構造の割合が低下することにより、耐熱性が低下する。

30

既に述べたように、(a)成分カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴムの導入量には制限があり、(a)成分のみでは十分な接着性や可とう性、さらに低沸点溶剤への溶解性を発現できない。そこで、(b)成分を共重合する必要がある。

【0023】

ここで、(b)成分のジカルボン酸の炭素数は、カルボン酸部分の炭素も含めた数であり、よって、例えばセバシン酸の場合は10であるとする。また、この炭素数が12より大きい場合は、ポリアミドイミド樹脂中に極性の低い部分が多くなり、樹脂の溶解性や接着性が低下するといった問題が生じる。

40

【0024】

本発明における(b)炭素数が4から12である脂肪族ジカルボン酸としては、直鎖の脂肪族ジカルボン酸や分岐構造を有する脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。例えば、直鎖構造のものとしては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカ二酸、ドデカン二酸などが、分岐構造を有するものとしては、2-メチルコハク酸など上記ジカルボン酸に炭化水素の置換基を有するものが

50

挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、複数を組合して使用してもかまわない。

【 0 0 2 5 】

本発明においてイミド環形成の役割をはたす (c) 芳香環を有するポリカルボン酸の酸無水物としては、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 - 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 [4 - (2, 3 - 又は 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 - 又は 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, 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、これらは単独で使用してもよいし、複数を組合して使用してもかまわない。

【 0 0 2 6 】

本発明の酸成分として、既に説明した (a) ~ (c) 成分の他に、本発明の効果を損なわない程度にその他の酸成分として、脂肪族あるいは脂環族の酸無水物や脂環族のジカルボン酸を用いることができる。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 - 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 - 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 - 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 - 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、ビスクロ [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 - 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 - 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、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ [2 . 2 . 2] オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ [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、ヘキサヒドロトリメリット酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、複数を組合して使用してもかまわない。これらの成分は、得られるポリアミドイミド樹脂の耐熱性およびそれを用いた接着剤樹脂組成物の難燃性の観点から、酸成分中で 2 0 m o l % 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明で用いる芳香環を有するジイソシアネートもしくはジアミンとしては、ジ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

10

20

30

40

50

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
 エニルメタン - 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
 ネット、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' - ジメチルピフ
 エニル - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - または 2, 2' - ジエチルピフェニル
 - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - ジメトキシピフェニル - 4, 4' - ジイソシ
 アネート、3, 3' - ジエトキシピフェニル - 4, 4' - ジイソシアネート等がジアミン
 としてはこれらのジイソシアネートに対応するジアミンが挙げられ、これらは単独で使用
 してもよいし、複数を組合して使用してもかまわない。

10

【0028】

本発明の効果を損なわない程度に、イソシアネートもしくはアミン成分として脂肪族も
 しくは脂環族構造を用いることができる。例えば、前項で挙げた成分のいずれかを水素添
 加したジイソシアネートもしくはジアミンを用いることができる。また、イソホロンジイ
 ソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサンジイ
 ソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、エチレンジイソシア
 ネット、プロピレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびそれらに
 対応するジアミンなども挙げられる。

20

【0029】

本発明のポリアミドイミド樹脂には、耐熱性向上を目的として官能基を3個以上有する
 化合物を共重合することが可能である。例えばトリメシン酸等の多官能カルボン酸、5 -
 ヒドロキシイソフタル酸等の水酸基を有するジカルボン酸、5 - アミノイソフタル酸等の
 アミノ基を有するジカルボン酸、グリセリン、ポリグリセリン等の水酸基を3個以上有す
 るもの、トリス(2 - アミノエチル)アミン等のアミノ基を3個以上有するものが挙げら
 れ、これらの中で反応性、溶解性の点から5 - ヒドロキシイソフタル酸等の水酸基を有す
 るジカルボン酸、トリス(2 - アミノエチル)アミン等のアミノ基を3個以上有するもの
 が好ましく、その量は酸成分又はアミン成分に対して20 mol %以下が好ましい。20
 mol %を超えると架橋点が多くなりポリアミド製造時にゲル化したり、不溶物を生成し
 たりする恐れがある。

30

【0030】

本発明のポリアミドイミド樹脂には、本発明の効果を損なわない程度に、アクリロニト
 リル-ブタジエンゴムや炭素数が4 ~ 12の脂肪族ジカルボン酸以外の可とう性や接着性
 付与成分として、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ダイマー酸、ポリシ
 ロキサンなどを用いることができる。その場合、ポリアミドイミド樹脂への共重合量が多
 いと、耐熱性や溶解性、接着性といった本発明の効果が損なわれる恐れがあるため、これ
 らの成分は、全酸成分もしくはアミン成分に対して10 mol %以下であることが好まし
 い。

40

【0031】

本発明のポリアミドイミド樹脂を得る方法としては、酸成分とイソシアネート成分から
 製造する方法(イソシアネート法)、または、酸成分とアミン成分とを反応させてアミッ
 ク酸を形成させた後、閉環させる方法(直接法)、または、酸無水物および酸クロライド
 を有する化合物とジアミンとを反応させる方法などの公知の方法で製造される。工業的に

50

は、イソシアネート法が有利である。

ポリアミドイミド樹脂の重合は、溶媒中で酸成分とイソシアネートもしくはアミン成分を溶解させ、加熱することで得られる。このとき、酸成分とイソシアネートもしくはアミン成分の比率が100:91~100:109であることが好ましい。この範囲を外れると、分子量が十分に上がらずに機械強度が不足したり重合中にゲル化したりする恐れがある。また、本発明によって得られるポリアミドイミド樹脂のイミド環部分は、樹脂および樹脂ワニス安定性の面から90%以上閉環していることが好ましい。そのためには、ポリアミドイミド樹脂の重合時に十分に反応させる必要があり、反応温度を高くしたり触媒を添加したりするといった方法がある。

【0032】

本発明のポリアミドイミド樹脂の重合に用いることのできる溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-エチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、テトラヒドロフランなどが挙げられ、この中では、沸点の低さと重合の効率の良さから、ジメチルアセトアミドが好ましい。また重合後は重合に用いた溶剤もしくは他の低沸点溶剤で希釈して不揮発分濃度や溶液粘度を調整することができる。

【0033】

低沸点溶剤としては、トルエン、キシレン、などの芳香族系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤などが挙げられる。

【0034】

また、反応を促進するためにフッ化ナトリウム、フッ化カリウム、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属類、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン等のアミン類やジブチル錫ジラウレート等の触媒を用いることができる。

【0035】

2. ポリアミドイミド樹脂組成物

本発明によって得られるポリアミドイミド樹脂溶液は、熱硬化性成分を加えて接着剤（熱硬化性樹脂組成物）として使用することができる。該熱硬化性樹脂組成物を接着剤として使用する場合、乾燥温度を低くし、また乾燥時に硬化反応が進まないようにするために、樹脂溶液中に乾燥性のよい低沸点溶剤を含んでいることが好ましい。接着剤（熱硬化性樹脂組成物）に適した低沸点溶剤としては、エタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンなどが挙げられ、乾燥性で優位性を見出すには、これらよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶剤を60質量とジメチルアセトアミド40質量含有する混合溶剤にポリアミドイミド樹脂が10質量%以上溶解することが好ましい。この溶解性を有することにより、乾燥性に優れるのみならず、熱硬化性成分を加えて接着剤（熱硬化性樹脂組成物）とした場合、熱硬化性成分の溶剤によって不溶化することがなく、また、熱硬化性樹脂組成物としての経時安定性、貯蔵安定性に優れる。

【0036】

ここで、本発明における溶解とは、25 雰囲気中で溶液が透明であり固形物が析出していない状態を24時間以上保持しており、かつその間の溶液の粘度上昇が1.5倍未満であることを示す。

【0037】

本発明によって得られるポリアミドイミド樹脂をプリント配線板、特に柔軟性を必要とするフレキシブルプリント配線板に使用する場合、ポリアミドイミド樹脂は、対数粘度が

10

20

30

40

50

0.2 dl/g以上、ガラス転移温度が80以上、引張弾性率が2000MPa未満であることが好ましい。対数粘度が0.2 dl/g未満である場合には、ポリアミドイミド樹脂の分子量が低いために機械強度が低下することが、ガラス転移温度が80未満である場合にはポリアミドイミド樹脂の耐熱性が不足することが、引張弾性率が2000MPa以上である場合には樹脂が硬く脆いために接着強度が低くなり、また塗布や乾燥工程での塗膜や基材にカールが発生することが問題となることがある。

【0038】

本発明によって得られるポリアミドイミド樹脂を使用した熱硬化性樹脂組成物に用いることのできる熱硬化性成分としては、エポキシ樹脂、イソシアネート化合物、メラミン樹脂、シアネート化合物、フェノール樹脂、マレイミド化合物などが挙げられ、この中では、硬化塗膜の物性や加工適性からエポキシ化合物が好ましい。エポキシ樹脂としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(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、東都化成(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、東都化成(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、東都化成(株)製の商品名YDB-400、600等の臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン(株)製の商品名JER152、154、日本化薬(株)製の商品名EPPN-201、BREN、ダウケミカル社製の商品名DEN-438等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、東都化成(株)製の商品名YDCN-702、703、日本化薬(株)製の商品名EOCN-125S、103S、104S等のo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、東都化成(株)製の商品名YD-171等の可撓性エポキシ樹脂、DIC(株)製の商品名HP-7200、HP-7200Hなどのシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(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、油化シェルエポキシ(株)製の商品名エピコート604、東都化成(株)製の商品名YH-434、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等のアミン型エポキシ樹脂、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PT810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、大日本インキ化学工業(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、油化シェルエポキシ(株)製の商品名YX-4000等のビシレノール型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(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。

【0039】

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、アミン型エポキシ樹脂は、非ハロゲン系であり、本発明によって得られるポリアミドイミド樹脂との相溶性、耐溶剤性、耐薬品性、耐湿性の向上の点で好ましい。

【0040】

本発明のポリアミドイミド樹脂とエポキシ樹脂との溶剤溶液は、接着性に優れ、ポリイミドフィルムと銅箔とを強固に接着することができる。得られる銅ポリイミドフィルム積層体は、半田耐熱性に優れ、回路上にカバーレイとして使用した場合には、絶縁信頼性(耐マイグレーション性)に優れる。この理由は、アクリロニトリル-ブタジエンゴムと炭素数が4~12の脂肪族ジカルボン酸とを特定範囲で共重合したポリアミドイミド樹脂において、脂肪族基の導入が溶剤溶解性を高めるとともに、脂肪族基の鎖長が短くも長くもなく、ポリアミドイミド中に適度に分散しているため、アクリロニトリル-ブタジエンゴ

10

20

30

40

50

ムによる接着性と脂肪族ジカルボン酸の柔軟性と極性の高いアミド基の導入によって、相乗的に接着性が向上するものと考えられる。

【0041】

本発明のポリアミドイミド樹脂を用いた熱硬化性樹脂組成物には、特性を損なわない範囲でエポキシ樹脂の硬化剤や硬化促進剤を加えることができる。硬化剤としてはエポキシ樹脂と反応する化合物であれば特に制限は無いが例えば、アミン系硬化剤、フェノール性水酸基を有する化合物、カルボン酸を有する化合物、酸無水物を有する化合物などが挙げられる。硬化触媒としてはエポキシ樹脂とポリアミドイミド樹脂および上記硬化剤との反応を促進するものであれば特に制限は無いが、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)ホスホニウムプロマイド、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-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。これらの硬化剤および硬化促進剤は、単独で用いることもできるし、又は2種類以上組み合わせて用いても構わない。

【0042】

本発明のポリアミドイミド樹脂を用いた熱硬化性樹脂組成物には、特性を損なわない範囲で、無機あるいは有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(SiO₂)、アルミナ(Al₂O₃)、チタニア(TiO₂)、酸化 tantalum (Ta₂O₅)、ジルコニア(ZrO₂)、窒化硅素(Si₃N₄)、チタン酸バリウム(BaO·TiO₂)、炭酸バリウム(BaCO₃)、チタン酸鉛(PbO·TiO₂)、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(Ga₂O₃)、スピネル(MgO·Al₂O₃)、ムライト(3Al₂O₃·2SiO₂)、コーディエライト(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)、タルク(3MgO·4SiO₂·H₂O)、チタン酸アルミニウム(TiO₂-Al₂O₃)、イットリア含有ジルコニア(Y₂O₃-ZrO₂)、硅酸バリウム(BaO·8SiO₂)、窒化ホウ素(BN)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、硫酸カルシウム(CaSO₄)、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 ($BaSO_4$)、有機ベントナイト、カーボン (C) 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。これらのフィラーを添加する場合においては、分散の作業工程が必要であり、また本発明の樹脂組成物を使用する用途によっては、本来樹脂組成物が有していた柔軟性や加工性が損なわれる可能性があるため、フィラーを添加する場合は使用するフィラーの種類や加える量を調整することが好ましい。

【0043】

本発明のポリアミドイミド樹脂を用いた熱硬化性樹脂組成物には、特性を損なわない範囲で、難燃剤を添加することができる。難燃剤は、環境面への配慮から非ハロゲン系であることが好ましく、本発明で用いられる非ハロゲン系難燃剤としては、上記のポリアミドイミド樹脂組成物中に溶解するものであればよく、特に制限はないが、耐加水分解性、耐熱性や塗膜表面への難燃剤のブリードアウト防止の点から、ホスファゼン、ホスフィン酸誘導体が好ましい。これらは単独で又は2種類以上組み合わせて用いても構わない。

10

【0044】

ホスファゼンとしては、例えば、大塚化学(株)製の商品名SPE-100等の環状フェノキシホスファゼン、(株)伏見製薬所製の商品名FP-300等の環状シアノフェノキシホスファゼン、大塚化学(株)製の商品名SPH-100等の環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン、その他、鎖状フェノキシホスファゼン、架橋フェノキシホスファゼン等が挙げられるが、鎖状ホスファゼンは分子末端に置換基を有するため、一般に感情ホスファゼンに比較してリン含有量が低下する。したがって本発明においては、環状ホスファゼンが好ましく、環状三量体及び/又は四量体ホスファゼンが更に好ましい。

20

【0045】

また、非反応性ホスファゼンは経時的に、表面にブリードを生じたり、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たり、分解物により絶縁特性が低下する場合があるため、最も好ましくは、エポキシ樹脂と反応する官能基を有する反応性ホスファゼンを選択する。具体的にはヒドロキシル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。

【0046】

ホスフィン酸誘導体としては、例えば三光(株)のHCA(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)、HCA-HQ(10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-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)、10-(2,5-ジヒドロキシナフチル)-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、BCA(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)、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸等が挙げられる。

30

【0047】

上記の非ハロゲン系難燃剤のほかに、低そり性、耐熱性、ブリードを損なわない範囲で必要に応じ、他の非ハロゲン系難燃剤を併用しても構わない。例えば、HCA骨格を共重合したリン含有エポキシ樹脂、リン含有ポリエステル樹脂、レゾルシルジフェニルフォスフェートのような縮合リン酸エステルなどがあげられるが、これらに限定されるものではなく、2種類以上組み合わせて用いても構わない。

40

【0048】

3. 難燃性接着剤組成物

本発明の難燃性接着剤組成物は、(A)ポリアミドイミド樹脂、(B)リン含有エポキシ樹脂、(C)リン化合物を含有し、(A)~(C)成分の合計質量に対するリン含有率が2.0~5.0質量%であることを特徴とする。

(A)ポリアミドイミド樹脂

本発明で用いられる(A)ポリアミドイミド樹脂は、前述のポリアミドイミド樹脂であり、下記(a)~(c)の酸成分と芳香環を有するジイソシアネートもしくはジアミンとを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂であり、該ポリアミドイミド樹脂の全酸成

50

分を100モル%とした場合の各酸成分の割合が、(a)3~10モル%、(b)10~80モル%、(c)10~87モル%である。

(a)カルボキシ基を両末端に有するアクリロニトリル-ブタジエンゴム

(b)炭素数が4から12である脂肪族ジカルボン酸

(c)芳香環を有するポリカルボン酸の酸無水物

【0049】

(A)ポリアミドイミド樹脂は、熱硬化性成分を加えて溶剤溶液にして接着剤(熱硬化性樹脂組成物)として使用することができる。該熱硬化性樹脂組成物を接着剤として使用する場合、乾燥温度を低くし、乾燥時に硬化反応があまり進まないようにするために、樹脂溶液中に乾燥性のよい低沸点溶剤を含んでいることが好ましい。接着剤(熱硬化性樹脂組成物)に適した低沸点溶剤としては、エタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンなどが挙げられ、乾燥性で優位性を見出すには、これらよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の溶剤を60質量%以上含有する混合溶剤にポリアミドイミド樹脂が10質量%以上溶解することが好ましい。

10

この溶解性を有することにより、乾燥性に優れるのみならず、下記の(B)リン含有エポキシ樹脂、(C)リン化合物、(D)エポキシ樹脂硬化剤、(E)リンを含まないエポキシ樹脂、(F)シランカップリング剤などを加えて接着剤(熱硬化性樹脂組成物)とした場合、熱硬化性樹脂組成物としての経時安定性、貯蔵安定性に優れる。

【0050】

ここで、本発明における溶解とは、25 雰囲気で溶液が透明であり固形物が析出していない状態を24時間以上保持しており、かつその間の溶液の粘度上昇が1.5倍未満であることを示す。

20

【0051】

本発明におけるポリアミドイミド樹脂は、対数粘度が0.2dl/g以上、ガラス転移温度が80~200、引張弾性率が2000MPa未満であることが好ましい。対数粘度が0.2dl/g未満である場合には、ポリアミドイミド樹脂の分子量が低いために機械強度が低下することが、ガラス転移温度が80 未満である場合にはポリアミドイミド樹脂の耐熱性が不足することが、引張弾性率が2000MPa以上である場合には樹脂が硬く脆いために接着強度が低くなり、また塗布や乾燥工程でのカールが発生することが問題となることがある。また、ガラス転移温度が200 より大きくなると、フレキシブルプリント配線板として、被着体を貼り合わせる際、十分に貼り合わせるための熱ラミネート(熱圧着)温度が高くなり、生産性、作業性が低下し、また溶剤溶解性に劣る。

30

【0052】

本発明における(A)ポリアミドイミド樹脂は、下記の(B)~(F)成分とともに溶剤に溶解され、難燃性接着剤組成物として、接着性に優れ、ポリイミドフィルムと銅箔とを強固に接着することができる。得られる銅ポリイミドフィルム積層体は、半田耐熱性に優れ、回路上にカバーレイとして使用した場合には、絶縁信頼性(耐マイグレーション性)に優れる。この理由は、アクリロニトリル-ブタジエンゴムと炭素数が4~12の脂肪族ジカルボン酸とを特定範囲で共重合したポリアミドイミド樹脂において、脂肪族基の導入が溶剤溶解性を高めるとともに、脂肪族基の鎖長が短くも長くもなく、ポリアミドイミド中に適度に分散しているため、アクリロニトリル-ブタジエンゴムによる接着性と脂肪族ジカルボン酸の柔軟性と極性の高いアミド基の導入によって、相乗的に接着性が向上するものと考えられる。

40

【0053】

(B)リン含有エポキシ樹脂

本発明で用いられる(B)リン含有エポキシ樹脂は反応性リン化合物を用いてリン原子を化学結合で取り込んだエポキシ樹脂であり、一分子中にエポキシ基を2個以上有するものであれば良く、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化したもの、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、

50

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、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂、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。

【0054】

また、リン含有エポキシ樹脂に用いられる反応型リン化合物としては、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-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-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: HCA-HQ)等が挙げられ、上述したエポキシ樹脂と反応させることによりリン含有エポキシ樹脂が得られる。これらの市販品としては、例えば、エピクロンEXA9710(DIC(株)製、リン含有率: 3質量%)、EXA9748(DIC(株)製、リン含有率: 4.5質量%)、FX305(東都化成(株)製、リン含有率: 3質量%)等が挙げられる。

10

【0055】

本発明で用いられるリン含有エポキシ樹脂の配合量は、(A)ポリアミドイミド樹脂100質量部に対し1~200質量部であり、好ましくは3~160質量部であり、より好ましくは5~120質量部であり、さらに好ましくは10~80質量部である。リン含有エポキシ樹脂が1質量部より少ないと、難燃性に劣り、200質量部より多くなると、耐熱性、接着性に劣り、また機械的強度が低下してシート状にした時に割れが起き易くなる。

20

【0056】

(C)リン化合物

本発明で用いられる(C)リン化合物は特に限定はされないが、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、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かまわない。

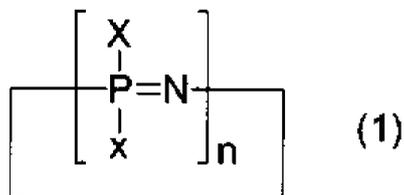
【0057】

ホスファゼン化合物は下記一般式(1)又は(2)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)。

30

【0058】

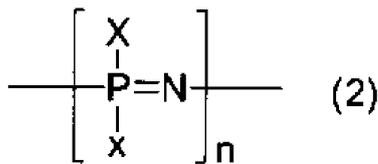
【化1】



40

【0059】

【化2】



【0060】

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。

【0061】

また、添加型ホスファゼンは経時的に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、好ましくはエポキシ樹脂と反応する官能基を有する反応型ホスファゼンを選択する。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。

【0062】

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）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。

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かまわない。

【0063】

本発明の難燃性接着剤組成物中のリン含有率は2.0～5.0質量%であり、好ましくは2.2～4.5質量%であり、さらに好ましくは2.5～4.0質量%である。リン含有率が2.0質量%より少ないと、良好な難燃性が得られず、5.0質量%を超えると耐熱性、接着性、電気絶縁性が低下する傾向にある。

【0064】

(D) エポキシ樹脂硬化剤

本発明で用いられる(D)エポキシ樹脂硬化剤は、エポキシ樹脂の硬化剤として通常使用されるものであれば特に限定されない。この(D)エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、ポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、三フッ化ホウ素アミン錯塩、フェノール樹脂等が挙げられる。ポリアミン系硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、テトラエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、イソホロンジアミン、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等が挙げられる。酸無水物系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、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-

10

20

30

40

50

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、ビスシクロ[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、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[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、ヘキサヒドロトリメリット酸無水物等が挙げられる。上記硬化剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用しても構わない。

10

【0065】

(D) エポキシ樹脂硬化剤の配合量は、難燃性接着剤組成物の不揮発分全体を100質量%とした場合、0~5質量%であり、好ましくは0~3質量%である。配合量が5質量%を超えると耐熱性が低下する傾向にある。

【0066】

20

(E) リンを含まないエポキシ樹脂

本発明で用いられる(E) リンを含まないエポキシ樹脂は、その分子内にリン原子を含まないエポキシ樹脂であれば特に限定されない。このエポキシ樹脂は、シリコン、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。

【0067】

このようなエポキシ樹脂としては、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、トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂、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、ジャパンエポキシレジン(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、東都化成(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、東都化成(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、ジャパンエポキシレジン(株)製の商品名jER152、ダウケミカル社製の商品名DEN-438等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、東都化成(株)製の商品名YDCN-702、703、日本化薬(株)製の商品名EOCN-125S、103S、104S等のo-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、DIC(株)製の商品名HP-7200、HP-7200Hなどのシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、東都化成(株)製の商品名YD-171等の可撓性エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製の商品名Epon1031S、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の商品名アラルライト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、油化シェルエポキシ(株)製の商品名エピコート604、東都化成(株)製の商品名YH-434、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等のアミン型エポキシ樹脂、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の商品名アラルライトPT810等の複素環含有エポキシ樹脂、ダイセル化

30

40

50

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、油化シェルエポキシ(株)製の商品名YX-4000等のピキシレノール型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(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、これらを1種単独、又は2種類以上併用して用いても構わない。

【0068】

(E)リンを含まないエポキシ樹脂の配合量は、難燃性接着剤組成物の不揮発分全体を100質量%とした場合、0~20質量%であり、好ましくは0~15質量%である。配合量が20質量%を超えると十分な難燃性が得られない傾向にある。

10

【0069】

(F)シランカップリング剤

本発明で用いられる(F)シランカップリング剤は、接着付与剤として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ず、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。

【0070】

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、ピストリメトキシシリルプロピルアミン、ピストリエトキシシリルプロピルアミン、ピスメトキシジメトキシシリルプロピルアミン、ピ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、 γ -(3,4-エポキシクロヘキシル)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、 γ -(3,4-エポキシクロヘキシル)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1種単独、又は2種類以上併用して用いても構わない。

20

30

40

【0071】

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、(A)ポリアミドイミド樹脂、(B)リン含有エポキシ樹脂、(D)エポキシ樹脂硬化剤、(E)リンを含まないエポキシ樹脂等と反応できるため、耐熱性、耐湿熱性向上の点で好ましい。

【0072】

(F)シランカップリング剤の配合量は、難燃性樹脂組成物の不揮発分全体を100質量%とした場合、0~3質量%であり、好ましくは0~2質量%である。配合量が3質量%

50

を越えると耐熱性が低下する傾向にある。

【0073】

本発明に用いられる(A)～(F)成分は全てジメチルアセトアミド、エタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンの何れかの溶剤に25、固形分濃度25質量%で溶解することが好ましい。これにより、充填材のような均一分散工程が不要になり、上述した問題点である経済性、不均一化、ワニス可使用期間の低下、耐薬品性の低下等の問題点を回避することが出来る。

【0074】

また、本発明では必要に応じて硬化促進剤を用いることができる。硬化促進剤は、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂と反応しうる各種成分との反応を促進するために用いられ、ハロゲン原子を含まないものであれば特に限定されない。硬化促進剤としては、第三級アミン、第四級アンモニウム塩、ホスフィン類、イミダゾール類、オクチル酸塩等が挙げられ、1種単独で用いても、2種以上を併用しても構わない。

10

【0075】

本発明の難燃性樹脂組成物に対して、その特性を損なわない範囲で有機フィラーおよび無機フィラーなどの充填材やその分散剤を添加することができるが、添加することでプリント配線板の加工性や性能が低下する恐れがあるので、その用途や充填材の種類・量を十分に考慮する必要がある。

【0076】

本発明に用いられる(A)～(F)成分は、有機溶剤に溶解し、該組成物を溶液として調整して用いられる。この有機溶剤としては、ジメチルアセトアミド、エタノール、メタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン、イソプロパノール、アセトン等が挙げられ、好ましくは、ジメチルアセトアミド、エタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンが挙げられる。これらの有機溶剤は、1種単独で用いても、2種以上を併用しても構わない。

20

【0077】

該組成物を有機溶剤に溶解して用いる場合、溶剤の乾燥時に硬化反応をあまり進めないために、乾燥温度を低くすることが望まれる。よって樹脂溶液中に乾燥性のよい低沸点溶剤を多く含んでいることが好ましい。該組成物の溶液に適した低沸点溶剤としては、エタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン等が挙げられ、乾燥性で優位性を見出すには、これらよりなる群から選ばれる1種類の溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤に該組成物が30質量%以上溶解することが好ましい。

30

【0078】

上記接着剤溶液中の(A)～(F)成分の合計濃度(固形分濃度)は、通常10～45質量%であり、好ましくは、15～40質量%であり、さらに好ましくは、20～35質量%である。この濃度が10質量%未満であると、接着剤の厚みが薄くなり、耐熱性、接着強度が低下し、45質量%より大きくなると、溶液の粘度が高くなりすぎるために、均一に塗工することが困難になる。

【0079】

40

4. 接着剤シート

本発明の電子部品用接着剤シートとは、本発明の難燃性接着剤組成物を接着剤層とし、かつ少なくとも1層以上の剥離可能な保護フィルム層を有する構成のものをいう。例えば、保護フィルム層/接着剤層の2層構成、あるいは保護フィルム層/接着剤層/保護フィルム層の3層構成がこれに該当する。ここでいう保護フィルム層とは、接着剤層の形態を損なうことなく剥離できれば特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、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ンあるいはフッ素化合物等でコーティング処理を施したフィルム、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等が挙げられる。また、金属、セラミックス等

50

も用いることが可能であり、表面の絶縁性、耐環境性の目的での保護のみならず、放熱、電磁的シールド、補強、識別等の新たな機能を付与できる利点がある。

【0080】

接着剤シートの製造方法は、本発明の難燃性接着剤組成物を溶剤に溶解した接着剤溶液を、離型性を有する上述したフィルムに塗工し、50～200の温度、好ましくは70～160、さらに好ましくは100～130で2～10分間程度乾燥させ、接着剤層を形成する。上記接着剤層の乾燥後の厚さは、5～40μmであり、好ましくは10～25μmである。なお、3層構成にする場合はさらに離型性保護フィルムをラミネートし、積層する。

【0081】

5. カバーレイフィルム

本発明のカバーレイフィルムとは、本発明の難燃性接着剤組成物を接着剤層とし、絶縁性プラスチックフィルム層/接着剤層の2層構成、あるいは絶縁性プラスチックフィルム層/接着剤層/保護フィルム層の3層構成からなる。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5～200μm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良い。保護フィルムは、上述した接着剤シートの保護フィルムとして説明したものをを用いることができる。

【0082】

カバーレイフィルムの製造方法は、本発明の難燃性接着剤組成物を溶剤に溶解した接着剤溶液を、上述した絶縁性プラスチックフィルムに塗工し、50～200の温度、好ましくは70～160、さらに好ましくは100～130で2～10分間程度乾燥させ、接着剤層を形成する。上記接着剤層の乾燥後の厚さは、5～40μmであり、好ましくは10～25μmである。なお、保管等のため、3層構成にする場合はさらに離型性保護フィルムをラミネートし、積層する。

【0083】

6. フレキシブルプリント配線板

本発明のフレキシブルプリント配線板とは、本発明の難燃性接着剤組成物を接着剤層とし、該接着層で絶縁性プラスチックフィルムと銅箔を貼り合せた構成のものをいう。例えば、絶縁性フィルムの片面又は両面に上に設けられた該接着剤層と、一層又は二層の該接着剤層の接着された一層又は二層の銅箔とを有するフレキシブルプリント配線板が挙げられる。上記銅箔には、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出来る。絶縁性プラスチックフィルムは、上述したカバーレイフィルムの絶縁性プラスチックフィルムとして説明したものをを用いることができる。

【0084】

フレキシブルプリント配線板の製造方法は、本発明の難燃性接着剤組成物を溶剤に溶解した接着剤溶液を、上述した絶縁性プラスチックフィルムに塗工し、50～200の温度、好ましくは70～160、さらに好ましくは100～130で2～10分間程度乾燥させ、接着剤層を形成する。上記接着剤層の乾燥後の厚さは、5～40μmであり、好ましくは10～25μmである。次いで、接着剤層上に銅箔を配し、80～150、好ましくは110～130の温度で熱ラミネートすることにより、積層体が得られる。本発明で用いられるポリアミドイミド樹脂は耐熱性の観点からTgが高く、ラミネート温度が100より低いとうまく熱圧着させることが出来ないが、150より大きくなると作業性が低下する傾向にある。この積層体をさらに120～200、好ましくは140～170において、加熱硬化させることにより、該接着剤を完全に硬化させフレキシブルプリント配線板が得られる。

【0085】

本発明で得られるフレキシブルプリント配線板は、330の半田浴中に30秒間浸漬しても、剥がれ、膨れ、変色等の外観異常のいずれも生じないほどに優れた半田耐熱性を

10

20

30

40

50

示すことができる。また、40℃、相対湿度90%の雰囲気下に24時間放置して、吸湿させた後、速やかに300℃の半田浴中に30秒間浸漬しても、剥がれ、膨れ、変色等の外観異常のいずれも生じない半田耐熱性は、従来技術では容易にはなし得なかったことである。

【実施例】

【0086】

本発明をさらに詳細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。

1. ポリアミドイミド樹脂及び概樹脂組成物について

実施例中の樹脂の特性は、以下の方法で測定及び評価した。

10

(対数粘度)

乾燥した固形状ポリマー0.5gを100mlのNMPに溶解した溶液を30℃でウベローデ粘度管を用いて測定した。

【0087】

(引張弾性率)

得られたポリアミドイミド樹脂溶液を銅箔上に乾燥後の膜厚が20μmとなるように塗布し、熱風乾燥機にて150℃で10分間乾燥させた後、イナートオープンにて200℃で5時間乾燥させ、銅箔をエッチングして除去することにより、ポリアミドイミド樹脂フィルムを作成し、これらのフィルムから幅10mmの短冊を作り、東洋ポールドウイン社のテンシロンを用いて、引張り速度20mm/分で測定した。

20

【0088】

(ガラス転移温度)

引張弾性率の測定に用いたものと同じポリアミドイミド樹脂フィルムを、アイテイ計測制御社製の粘弾性測定装置DVA-220を用いて、周波数110Hzで動的粘弾性の測定を行い、その貯蔵弾性率の変曲点から求めた。

【0089】

(溶解性)

引張弾性率の測定に用いたものと同じポリアミドイミド樹脂フィルムを、ジメチルアセトアミド40質量部と、トルエン60質量部とを混合した溶剤に、不揮発分が10質量%となるように溶解させた。25℃雰囲気中で溶液が透明であり固形物が析出していない状態を24時間保持して、完全に溶解したものを○、そうでないものを×とした。

30

【0090】

(接着剤樹脂組成物の調整)

得られたポリアミドイミド樹脂溶液100gに対して、エポキシ樹脂(jER152、ジャパンエポキシレジン社製フェノールノボラック型エポキシ樹脂)の不揮発分30質量%のトルエン溶液50gおよび4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(和歌山精化社製SEIKACURE-S)の不揮発分15質量%のメチルエチルケトン溶液4gを加えて、接着剤樹脂組成物を得た。

【0091】

(接着強度)

接着剤樹脂組成物を、厚さが25μmのポリイミドフィルム(アピカルNPI)に、乾燥後の膜厚が15μmとなるように塗布し、熱風乾燥機にて130℃で5分間溶剤を乾燥させた。その後、電解銅箔(18μm厚 日本電解社製USLP)の処理面と130℃で貼り合わせ、さらに170℃で3時間加熱することで硬化させた。

40

次いで、得られた銅張り積層版を1.0mm幅に切断し、室温で東洋ポールドウイン社製テンシロンを用いて、引張り速度50mm/分で90℃剥離を行い、剥離強度を測定した。

【0092】

(半田耐熱性)

接着力を測定した銅張り積層版を300℃の半田浴に60秒間フロートさせたときの状態を観察した。剥がれや膨れの無いものを○、それ以外を×とした。

50

【0093】

(絶縁信頼性：耐マイグレーション性)

東洋紡社製2層CCL(商品名バイロフレックス)上に線間50 μ mの櫛型パターン(回路)を作成し、3%塩酸洗浄した後、水洗乾燥した。得られた回路上に接着剤樹脂組成物を乾燥後の膜厚が20 μ mとなるように全面塗布し、接着剤層を170、180分間の条件で加熱硬化させた。その後、直流電圧50Vを印加し、500hr後の絶縁抵抗値が 1×10^8 を上回ったものを、下回ったものもしくは配線間にデンドライトが見られたものを \times とした。

【0094】

・実施例1(ポリアミドイミド樹脂1)：

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた4ツ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸105.67g(0.55mol)、セバシン酸80.09g(0.40mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム(CTBN1300 \times 13、数平均分子量3500、アクリロニトリル部位の割合26wt%)175g(0.05mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート252.75g(1.0mol)、ジメチルアセトアミド526gを仕込み、窒素気流下100まで昇温し、2時間反応させた。次いでジメチルアセトアミド117gを加えて、さらに150で5時間反応させた後、トルエン439gとジメチルアセトアミド146gを加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色であるが全く濁りがないポリアミドイミド樹脂溶液1を得た。

樹脂溶液から得られたポリマーについて、対数粘度、ガラス転移温度、引張弾性率を測定して得られた結果を表1に示す。

また、前記のように、ポリアミドイミド樹脂溶液から接着剤樹脂組成物を調整し、該接着剤樹脂組成物を用いて銅張積層板を製造し、該銅張積層板について、接着強度、半田耐熱性を評価した。また、前項に記載の方法でカバーレイとしての必要特性である耐マイグレーション性を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0095】

・実施例2(ポリアミドイミド樹脂2)：

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた4ツ口の2リットルセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸142.18g(0.74mol)、セバシン酸40.45g(0.20mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム(CTBN1300 \times 13)210.0g(0.06mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート125.13g(0.5mol)、トリレンジイソシアネート87.08g(0.5mol)ジメチルアセトアミド517gを仕込み、窒素気流下100まで昇温し、2時間反応させた。次いで150で5時間反応させた後、トルエン431gとジメチルアセトアミド258gを加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色であるが全く濁りがないポリアミドイミド樹脂溶液2を得た。

実施例1と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表1に示す。

【0096】

・実施例3(ポリアミドイミド樹脂3)：

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた4ツ口の2リットルセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸105.67g(0.55mol)、ドデカン二酸92.12g(0.4mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム(CTBN1300 \times 13)175g(0.05mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート250.25g(1.0mol)、ジメチルアセトアミド535gを仕込み、窒素気流下100まで昇温し、2時間反応させた。次いで150で5時間反応させた後、トルエン594gとジメチルアセトアミド119gを加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色であるが全く濁りがないポリアミドイミド樹脂溶液3を得た。

実施例1と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表1に示す。

【0097】

・実施例4(ポリアミドイミド樹脂4)：

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた4ツ口の2リットルセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸105.67g(0.55mol)、アジピン酸58.46g(0.4mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム(CTBN1300×13)175g(0.05mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート250.25g(1.0mol)、ジメチルアセトアミド501gを仕込み、窒素気流下100℃まで昇温し、2時間反応させた。次いで150℃で5時間反応させた後、トルエン418gとジメチルアセトアミド251gを加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色であるが全く濁りがないポリアミドイミド樹脂溶液4を得た。

実施例1と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表1に示す。

【0098】

・実施例5(ポリアミドイミド樹脂5)：

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた4ツ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸67.25g(0.35mol)、セバシン酸121.34g(0.60mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム(CTBN1300×13)175g(0.05mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート252.75g(1.0mol)、ジメチルアセトアミド526gを仕込み、窒素気流下100℃まで昇温し、2時間反応させた。さらに150℃で5時間反応させた後、トルエン438gとジメチルアセトアミド263gを加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色であるが全く濁りがないポリアミドイミド樹脂溶液5を得た。

実施例1と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表1に示す。

【0099】

・比較例1(ポリアミドイミド樹脂6)：

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた4ツ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸89.15g(0.58mol)、セバシン酸64.72g(0.40mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム(CTBN1300×13)56g(0.02mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート201.2g(1mol)、ジメチルアセトアミド423.31gを仕込み、窒素気流下100℃まで昇温し、2時間反応させた。次いで150℃で5時間反応させた後、トルエン353gとジメチルアセトアミド212gを加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色であるが全く濁りがないポリアミドイミド樹脂溶液6を得た。

実施例1と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表1に示す。

【0100】

・比較例2(ポリアミドイミド樹脂7)：

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた4ツ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸172.92g(0.90mol)、セバシン酸10.11g(0.05mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム(CTBN1300×13)175g(0.05mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート247.75g(0.99mol)、ジメチルアセトアミド518gを仕込み、窒素気流下100℃まで昇温し、2時間反応させた。次いで150℃で5時間反応させた後、トルエン431gとジメチルアセトアミド259gを加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色のポリアミドイミド樹脂溶液7を得たが濁っていた。

実施例1と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表1に示す。

【0101】

・比較例3(ポリアミドイミド樹脂8)：

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた4ツ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸9.61g(0.05mol)、セバシン酸182.02g(0.90mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム(CTBN1300×13)175g(0.05mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート252.75g(1.0mol)、ジメチルアセトアミド529gを仕込み、窒素気流下100℃まで昇温し、2時間反応させた。さらに150℃で5時間反応させた後、トルエン441gとジメチルア

10

20

30

40

50

セトアミド 264 g を加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色であるが濁りのないポリアミドイミド樹脂溶液 8 を得た。

実施例 1 と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表 2 に示す。

【0102】

・比較例 4 (ポリアミドイミド樹脂 9) :

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた 4 つ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸 105.67 g (0.55 mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN1300×13) 175 g (0.05 mol)、エイサコニ酸 (岡村油脂社製) 137 g (40 mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 125.13 g (0.5 mol)、トリレンジイソシアネート 87.08 g (0.5 mol)、ジメチルアセトアミド 542 g を仕込み、窒素気流下 100 まで昇温し、2 時間反応させた。次いで 150 で 5 時間反応させた後、トルエン 452 g とジメチルアセトアミド 271 g を加えて希釈し、室温まで冷却したが、ポリアミドイミド樹脂の溶解性が不足しており、樹脂溶液は著しく濁っていたので、その後の測定結果及び評価は中止した。

10

【0103】

・比較例 5 (ポリアミドイミド樹脂 10) :

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた 4 つ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸 86.4 g (0.45 mol)、セバシン酸 80.09 g (0.40 mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN1300×13) 525 g (0.15 mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 252.75 g (1.0 mol)、ジメチルアセトアミド 854 g を仕込み、窒素気流下 100 まで昇温し、2 時間反応させた。次いでジメチルアセトアミド 190 g を加えて、さらに 150 で 5 時間反応させた後、トルエン 712 g とジメチルアセトアミド 237 g を加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色でややかすみのあるポリアミドイミド樹脂溶液 10 を得た。

20

実施例 1 と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表 2 に示す。

【0104】

・比較例 6 (ポリアミドイミド樹脂 11) :

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた 4 つ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸 182.4 g (0.95 mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN1300×13) 175 g (0.05 mol)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 252.75 g (1.0 mol)、ジメチルアセトアミド 519 g を仕込み、窒素気流下 100 まで昇温し、2 時間反応させた。次いでジメチルアセトアミド 115 g を加えて、さらに 150 で 5 時間反応させた後、トルエン 433 g とジメチルアセトアミド 144 g を加えて希釈し、室温まで冷却することで、褐色のポリアミドイミド樹脂溶液 11 を得た。溶液はやや霞んでいた。

30

実施例 1 と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表 2 に示す。

【0105】

・比較例 7 (ポリアミドイミド樹脂 12) :

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を備えた 4 つ口のセパラブルフラスコに、無水トリメリット酸 91.2 g (0.475 mol)、両末端がカルボン酸のアクリロニトリルブタジエンゴム (CTBN1300×13) 175 g (0.05 mol)、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 81.7 g (0.475 mol)、イソホロンジイソシアネート 222 g (1.0 mol)、1,8-ジアザビシクロ [5,4,0] -7-ウンデセン 1.52 g (0.01 mol)、ジメチルアセトアミド 482 g を仕込み、窒素気流下 100 まで昇温し、2 時間反応させた。さらに 150 で 5 時間反応させた後、ジメチルアセトアミド 241 g とトルエン 402 g を加えて希釈し、室温まで冷却し、黄色で濁りのないポリアミドイミド樹脂溶液 12 を得た。

40

実施例 1 と同様にして得られた測定結果及び評価結果を表 2 に示す。

【0106】

【表 1】

	項目	実施例				
		1	2	3	4	5
樹脂	ポリアミドイミド樹脂. No	1	2	3	4	5
	対数粘度	0.52	0.70	0.51	0.55	0.43
	T _g (°C)	145	155	135	150	115
	引張弾性率(MPa)	950	1100	900	1000	800
	溶解性	○	○	○	○	○
組成物	接着強度 (N/cm)	16.5	16	16	15.5	13
	半田耐熱性	○	○	○	○	○
	耐マイグレーション性	○	○	○	○	○

10

【0107】

【表 2】

	項目	比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
樹脂	ポリアミドイミド樹脂. No	6	7	8	9	10	11	12
	対数粘度	0.38	0.40	0.40	—	0.41	0.52	0.31
	T _g (°C)	165	170	85	—	135	180	80
	引張弾性率(MPa)	1300	1200	700	—	800	1200	650
	溶解性	○	×	○	×	×	×	○
組成物	接着強度 (N/cm)	10	8	14	—	14.5	6.5	8
	半田耐熱性	×	○	○	—	○	○	○
	耐マイグレーション性	○	×	×	—	×	○	×

20

30

【0108】

以上のように、炭素数が4～12の脂肪族成分とアクリロニトリルブタジエンゴム成分とを特定の範囲で導入したポリアミドイミドは、ポリアミドイミドの低沸点溶剤に対する溶解性が向上するのみならず、接着性が著しく向上し、本発明の接着剤組成物は、半田耐熱性や耐マイグレーション性に優れ、プリント配線板の用途に好適なことがわかる。

一方、比較例1では、アクリロニトリルブタジエンゴム成分が少ないため、接着性、半田耐熱性が悪く、比較例2では、脂肪族成分が少ないため溶解性、接着性が悪く、樹脂性能が発揮されない。比較例3では、脂肪族成分が多いとともにアミド成分も多くなるため、樹脂の吸水性が高くなってしまい、耐マイグレーション性が悪く、比較例4では、脂肪族鎖長が長すぎるため、比較例5では、アクリロニトリルブタジエンゴム成分が多すぎるため、比較例6では、炭素数が4～12の脂肪族成分を持たないため、それぞれ溶解性が著しく悪い。比較例7では、反応性が低い欠点があり、脂環族成分を導入できれば溶解性は良くなるが、接着性が劣り耐マイグレーション性が悪い。

40

【0109】

2. 難燃性樹脂組成物、接着剤シート、カバーレイフィルム及びフレキシブルプリント配線板について

実施例に記載された測定値は以下の方法によって測定したものである。なお、実施例中単に部とあるのは質量部を示す。

<対数粘度>

乾燥した固形状ポリマー0.5gを100mlのNMPに溶解した溶液を30 でウベ

50

ローデ粘度管を用いて測定した。

【0110】

<引張弾性率>

得られたポリアミドイミド樹脂溶液を銅箔上に乾燥後の膜厚が20 μmとなるように塗布し、熱風乾燥機にて150 で10分間乾燥させた後、イナートオーブンにて200 で5時間乾燥させ、銅箔をエッチングして除去することにより、ポリアミドイミド樹脂フィルムを作成し、これらのフィルムから幅10mmの短冊を作り、東洋ポールドウイン社のテンシロンを用いて、引張り速度20mm/分で測定した。

【0111】

<ガラス転移温度>

引張弾性率の測定に用いたものと同じポリアミドイミド樹脂フィルムを、アイテイ計測制御社製の動的粘弾性測定装置DVA-220を用いて、周波数110Hzで動的粘弾性の測定を行い、その貯蔵弾性率の変曲点から求めた。

【0112】

<溶解性>

引張弾性率の測定に用いたものと同じポリアミドイミド樹脂フィルムを、ジメチルアセトアミド40質量部と、エタノール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトンよりなる群から選ばれる1種類の溶剤60質量部とを混合した溶剤に、不揮発分が10質量%となるように溶解させた。25 雰囲気中で24時間放置し、溶液が透明であるか、固形物が析出してないかを調べた。

(判定) : 溶液が透明で、固形物の析出もなく完全に溶解したもの

x : 溶解しなかったもの、または、固形物の析出が認められたもの

【0113】

<ポリアミドイミド樹脂の合成例1~5、比較合成例1~6>

実施例1と同様にして、ポリアミドイミド樹脂の合成例1~5、比較合成例1~6の作成を行った。このようにして得られたポリアミドイミド樹脂の物性値、特性評価結果を表3に示す。

【0114】

【表3】

樹脂組成モル%	成分	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	比較	比較	比較	比較	比較	比較	
		1	2	3	4	5	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	
樹脂組成モル%	酸成分	無水トリメリット酸	55	74	55	55	35	90	5	65	58	97	95
		アジピン酸				40							
		セバシン酸	40	20			60	5	90		40		
		ドデカン二酸			40								
		ダイマー酸								30			
	NBR	5	6	5	5	5	5	5	5	5	2	3	5
イソシアネート	MDI	100	100	100	50	100	100	100	100	100	100	100	
	TDI				50								
重合溶剤		ジメチルアセトアミド											
不揮発分濃度		30質量%											
最終溶剤組成(質量比)		ジメチルアセトアミド/トルエン=64/36											
樹脂物性及び特性	Tg(°C)	145	155	135	150	115	180	85	140	165	240	180	
	対数粘度	0.52	0.7	0.51	0.55	0.43	0.40	0.53	0.38	0.56	0.52		
	引張弾性率(Mpa)	950	1100	900	1000	800	1200	700	800	1300	1600	1200	
	溶解性	○	○	○	○	○	x	x	○	○	x	x	

(注) NBR: 向末端カルボキシル基アクリロニトリルブタジエンゴム
MDI: 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート
TDI: トリレンジイソシアネート

【0115】

<接着剤組成物の各種成分>

(B) リン含有エポキシ樹脂

(1) EXA-9710: Dic(株)製リン含有エポキシ樹脂(エポキシ当量: 490、リン含有量: 3.0質量%)のメチルエチルケトン溶解品(不揮発分濃度70質量%)

(C) リン化合物

(1) HCA: 三光(株)製フェナントレン型有機リン酸化合物、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(リン含有量:14.3質量%)

(2) BCA: 三光(株)製フェナントレン型有機リン酸化合物、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(リン含有量:10.1質量%)

(3) SPH-100: 大塚化学(株)製環状ヒドロキシフェノキシホスファゼン(リン含有量:12.5質量%)

(D) エポキシ樹脂硬化剤

DDS: 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

(E) リンを含まないエポキシ樹脂

JE152: ジャパンエポキシレジン(株)製フェノールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量175)

(F) シランカップリング剤

KBM-403: 信越化学工業(株)製3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(エポキシ当量283)

【0116】

<実施例6>

合成例1で得られた(A)ポリアミドイミド樹脂の溶液に、上記の各種成分を加えて実施例6の接着剤組成物1の溶液を得た。

すなわち、ガラス瓶に、合成例1で得られた(A)ポリアミドイミド樹脂の溶液を173.3部、EXA-9710を22.9部、BCAの不揮発分濃度25質量%のジメチルアセトアミド溶液を64.0部、SPH-100の不揮発分濃度30質量%のメチルエチルケトン溶液を20.0部、JE152の不揮発分50質量%のトルエン溶液を12.0部、DDSの不揮発分濃度15質量%のメチルエチルケトン溶液を20.0部、KBM-403の不揮発分濃度20質量%のトルエン溶液5.0部、希釈溶剤(ジメチルアセトアミド/トルエン=20/80)を16.1部仕込み、不揮発分濃度30質量%の実施例6の接着剤組成物溶液を得た。表4に固形分合計を100質量%とした固形分の配合比を示す。

【0117】

実施例6で得られた接着剤溶液を使用して、接着剤シート、カバーレイフィルム、フレキシブルプリント配線板を製造した。以下にこれらの製造方法を示す。

【0118】

<接着剤シート>

実施例6で得られた接着剤組成物溶液を用いて離型処理を施したポリエステルフィルム上に乾燥後の厚みが25 μ mとなるように塗布し、130 $^{\circ}$ Cで3分間、送風オープン内で乾燥し未硬化もしくは半硬化状態の接着剤シートを製造した。

【0119】

<カバーレイフィルム>

実施例6で得られた接着剤組成物の溶液を25 μ mのポリイミドフィルム((株)カネカ製、アピカル25NPI)上に乾燥後の厚みが25 μ mとなるように塗布し、130 $^{\circ}$ Cで3分間、送風オープン内で乾燥し未硬化もしくは半硬化状態のカバーレイフィルムを作成した。

【0120】

<フレキシブルプリント配線板>

実施例6で得られた接着剤組成物の溶液を25 μ mのポリイミドフィルム((株)カネカ製、アピカル25NPI)上に乾燥後の厚みが16 μ mとなるように塗布し、130 $^{\circ}$ Cで3分間、送風オープン内で乾燥し未硬化もしくは半硬化状態の接着剤付きフィルムを作成した。このようにして得られた接着剤付きフィルムの接着剤塗布面と電解銅箔(厚さ1

10

20

30

40

50

8 μm 、日本電解社製USLP)または圧延銅箔(厚さ18 μm 、日鉱金属性BHY)の粗化处理面とを(株)ナセック社製真空プレスラミネート機を用いて、ラミネート温度130、圧力3MPa、時間20秒間の条件にて熱圧着させた。これを、さらに170で3時間加熱硬化させることにより、フレキシブルプリント配線板を作成した。

【0121】

以上のようにして得られた接着剤シート、カバーレイフィルム、フレキシブルプリント配線板を、以下に示す通りの評価項目に従い評価を行った。

【0122】

<剥離強度>

JIS C6471に準拠して、上記フレキシブルプリント配線板にパターン幅1mmの回路を形成し、東洋ポールドウイン社製RTM100を用いて、25 雰囲気下で、銅箔を該配線板の90°の方向に50mm/minの引っ張り速度で引っ張り試験を行い、90°剥離強度を測定した。

(判定) : 15N/cm以上
 : 11N/cm以上15N/cm未満
 : 6N/cm以上11N/cm未満
 x : 6N/cm未満

10

【0123】

<半田耐熱性>

(1)常態: JIS C6471に準拠して、上記フレキシブルプリント配線板を25mm角に切断することにより試験片を作成し、その試験片を300以上の半田浴中に30秒間浸漬した。その試験片に剥がれ、膨れ、変色等の外観異常のいずれも生じない温度を測定した。

(判定) : 330 以上
 : 300 以上330 未満
 x : 300 未満

20

(2)吸湿: 前記の常態での測定と同様にして作成した試験片を40、相対湿度90%の雰囲気下に24時間放置した後、速やかにその試験片を280以上の半田浴中に30秒間浸漬した。その試験片に剥がれ、膨れ、変色等の外観異常のいずれも生じない温度を測定した。

(判定) : 300 以上
 : 280 以上300 未満
 x : 280 未満

30

【0124】

<難燃性>

実施例6で得られた接着剤組成物の溶液を12.5 μm のポリイミドフィルム((株)カネカ製、アピカル12.5NPI)の両面にそれぞれ乾燥後の厚みが16 μm となるように塗布し、130で3分間、送風オープン内で乾燥した後、170で3時間、加熱硬化させることによりサンプルを作成した。UL-94VTM難燃性規格に準拠して、難燃性を評価した。

(判定) : UL94 VTM-0相当であり、サンプル片の燃焼が半分より少なかったもの。

: UL94 VTM-0相当であり、サンプル片の燃焼が半分以上であったもの。

x : UL94 VTM-0を満足しないもの

40

【0125】

<絶縁信頼性:耐マイグレーション性>

東洋紡社製2層CCL(商品名バイロフレックス)上に線間70 μm の櫛型パターンを作成した。この回路上に実施例6で得られた接着剤組成物の溶液を乾燥後の厚みが25 μm となるように塗布し、130で3分間、送風オープン内で乾燥した後、170で3

50

時間、加熱硬化させることによりカバーレイを設けたサンプルを作成した。その後、温度 85、相対湿度 85% の条件化で、直流電圧 50 V を印加し、耐マイグレーション性を測定した。

(判定) : 500 hr 後の絶縁抵抗値が 1×10^8 を上回り且つデンドライトの成長が認められなかったもの。

x : 500 hr 後の絶縁抵抗値が 1×10^8 を下回った場合、もしくはデンドライトの成長が認められたもの。

【0126】

< PCT 処理後の剥離強度 >

上記フレキシブルプリント配線板をサンプル幅が 5 mm になるように切断しサンプルを作成した後、トミー精工社製オートクレーブを用いて、温度 121、湿度 100%、気圧 2 atm 条件化で 40 時間 PCT 試験を行った。これを JIS C 6471 に準拠して、東洋ポールドウイン社製 RTM 100 を用いて、25 雰囲気下で、銅箔を該配線板の 90° の方向に 50 mm/min の引っ張り速度で引っ張り試験を行い、90° 剥離強度を測定した。

(判定) : 10 N/cm 以上

: 6 N/cm 以上 10 N/cm 未満

: 4 N/cm 以上 6 N/cm 未満

x : 4 N/cm 未満

【0127】

以上の各評価方法で得られた結果を表 4、表 5 に示す。

【0128】

< 実施例 7 ~ 13、比較例 8 ~ 16 >

実施例 6 の難燃性接着剤組成物と同様に、(A) ポリアミドイミド樹脂の合成例 1 ~ 5、比較合成例 1 ~ 6 で得られた溶液を用いて、各種成分 (B) ~ (F) を配合し、希釈溶剤 (ジメチルアセトアミド/トルエン = 20/80) で不揮発分濃度 30% に調整された実施例 7 ~ 13、比較例 8 ~ 16 の難燃性接着剤組成物を得た。得られた各接着剤組成物について固形分合計を 100 質量% とした固形分の配合比を表 4 及び表 5 に示す。また、各種成分 (B) ~ (F) は予め溶剤に溶解して溶液として用いた。各種成分 (B) ~ (F) の不揮発分濃度と溶剤組成を以下に示す。

HCA : 不揮発分濃度 25 質量%、ジメチルアセトアミド溶液

BCA : 不揮発分濃度 25 質量%、ジメチルアセトアミド溶液

SPH-100 : 不揮発分濃度 30 質量%、メチルエチルケトン溶液

DDS : 不揮発分濃度 15 質量%、メチルエチルケトン溶液

jer152 : 不揮発分濃度 50 質量%、トルエン溶液

KBM-403 不揮発分濃度 20 質量%、トルエン溶液

【0129】

実施例 6 と同様に実施例 7 ~ 13、比較例 8 ~ 16 の接着剤組成物についても接着剤シート、カバーレイフィルム、フレキシブルプリント配線板を製造し、実施例 6 と同様に評価を行った。その結果を表 4、表 5 に示す。

【0130】

10

20

30

40

【表4】

接着剤組成物		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	
組成	ポリアミドイミド樹脂(A)	合成例1	52	54	50	46.5				
		合成例2					50			
		合成例3						52		
		合成例4							50	
		合成例5								46
	リン含有エポキシ樹脂(B)	EXA-9710	16	15	7	13	7	16	7	21
	リン化合物(C)	HCA		6	2	2	2		2	
		BCA	16	15	23	22	23	16	23	13
		SPH-100	6			8		6		7
	エポキシ樹脂硬化剤(D)	DDS	3	1	3	0.5	3	3	3	3
リン不含有エポキシ樹脂(E)	JER152	6	8	14	7	14	6	14	9	
シランカップリング剤(F)	KBM-403	1	1	1	1	1	1	1	1	
難燃性接着剤組成物中のリン含有率(%)		2.8	2.8	2.8	3.9	2.8	2.8	2.8	2.8	
特性	剥離強度(N/cm)		◎	○	◎	○	○	○	○	◎
	半田耐熱性(°C)	常態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		吸湿	◎	◎	◎	○	○	○	○	◎
	難燃性(UL94、VTM-0)		○	◎	◎	◎	○	○	◎	○
	耐マイグレーション性		○	○	○	○	○	○	○	○
	PCT処理後の剥離強度(N/cm)		◎	○	◎	○	○	◎	○	◎

10

【0131】

【表5】

接着剤組成物		比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	
組成	ポリアミドイミド樹脂(A)	合成例2	56	37	53						
		比較合成例1				50					
		比較合成例2					50				
		比較合成例3						50			
		比較合成例4							50		
		比較合成例5								50	
	比較合成例6									50	
リン含有エポキシ樹脂(B)	EXA-9710	20	11		7	7	7	7	7	7	
リン化合物(C)	HCA	5		18	2	2	2	2	2	2	
	BCA	6	24	5	23	23	23	23	23	23	
	SPH-100		20								
エポキシ樹脂硬化剤(D)	DDS	3	3	1	3	3	3	3	3	3	
リン不含有エポキシ樹脂(E)	JER152	9	4	22	14	14	14	14	14	14	
シランカップリング剤(F)	KBM-403	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
難燃性接着剤組成物中のリン含有率(%)		1.9	5.3	3.1	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	
特性	剥離強度(N/cm)		◎	○	○	△	◎	△	△	-	x
	半田耐熱性(°C)	常態	◎	x	○	◎	○	○	◎	-	◎
		吸湿	○	x	x	△	x	△	x	-	x
	難燃性(UL94、VTM-0)		x	○	x	○	○	○	○	-	○
	耐マイグレーション性		○	x	x	○	○	○	○	-	○
	PCT処理後の剥離強度(N/cm)		○	x	x	x	○	x	x	-	x

20

30

【0132】

上記のように本発明のカバーレイフィルム、フレキシブルプリント配線板は、剥離強度、半田耐熱性、難燃性及び耐マイグレーション性に優れ、高温高湿条件で処理した後も、上記特性に優れている。特に、半田耐熱性は、330 に耐えることができ、しかも、実施例6~8及び13に示されるように、吸湿後にも300 に耐えることができるような従来にない非常に優れた特性を示す。

【0133】

比較例8のリン含有率は2.0質量%未満で特許請求の範囲外であり、難燃性が劣る。
 比較例9のリン含有率は5.0質量%より大きく、特許請求の範囲外であり、半田耐熱性、耐マイグレーション性が劣る。
 比較例10は(b)リン含有エポキシ樹脂が含まれておらず、特許請求の範囲外であり、半田耐熱性、難燃性、耐マイグレーション性が劣る。
 比較例11は(b)炭素数が4~12である脂肪族ジカルボン酸の割合が10モル%未満である特許請求の範囲外のポリアミドイミド樹脂を使用しており、剥離強度が劣る。
 比較例12は(b)炭素数が4~12である脂肪族ジカルボン酸の割合が80モル%より多い特許請求の範囲外のポリアミドイミド樹脂を使用しており、吸湿後の半田耐熱性が劣る。
 比較例13は(b)炭素数が12より大きい脂肪族ジカルボン酸を使用している特許請

40

50

求の範囲外のポリアミドイミド樹脂を使用しており、剥離強度が劣る。

比較例 14 は (a) カルボキシル基を両末端に有するアクリロニトリル - ブタジエンゴムの割合が 3 モル % 未満のポリアミドイミド樹脂を使用しており、剥離強度が劣る。

比較例 15 は接着性に著しく劣るものであり、フレキシブルプリント配線板作成のラミネート条件 (温度 130 、 圧力 3 MP a、 時間 20 秒) では熱圧着させることができず、評価することができなかった。

比較例 16 は (b) 炭素数が 4 ~ 12 である脂肪族ジカルボン酸を共重合していない特許請求の範囲外のポリアミドイミド樹脂を使用しており、剥離強度が劣る。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 3 4 】

本発明のポリアミドイミド樹脂、さらに熱硬化剤を加えた接着剤樹脂組成物は、銅張積層板やカバーレイ、接着剤シート、樹脂付き銅箔、オーバーコートインキ、プリプレグなどのプリント配線板に有用である他、塗料、コーティング剤等として電子機器の幅広い分野で使用可能である。

また、本発明の難燃性接着剤組成物は、ノンハロゲンで、環境に優しく、作業性に優れ、フレキシブルプリント配線板の製造に好適である。さらに、本発明の難燃性接着剤組成物は、接着剤シート、カバーレイフィルム、フレキシブルプリント配線板の絶縁層などとして利用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 9 J 163/00	(2006.01)	C 0 9 J	163/00	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J	11/06	
C 0 9 J 7/02	(2006.01)	C 0 9 J	7/02	Z
C 0 8 L 79/08	(2006.01)	C 0 8 L	79/08	C

(56)参考文献 特開平03 - 166260 (JP, A)
 特開2007 - 277336 (JP, A)
 特開2003 - 292930 (JP, A)
 特開2006 - 143920 (JP, A)
 特開2008 - 208295 (JP, A)
 特開2008 - 274180 (JP, A)
 特開2006 - 047587 (JP, A)
 特開平11 - 021455 (JP, A)
 国際公開第2011/074439 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 18/00 - 18/87
 C 0 8 G 73/00 - 73/26
 C 0 8 L 1/00 - 101/14
 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)