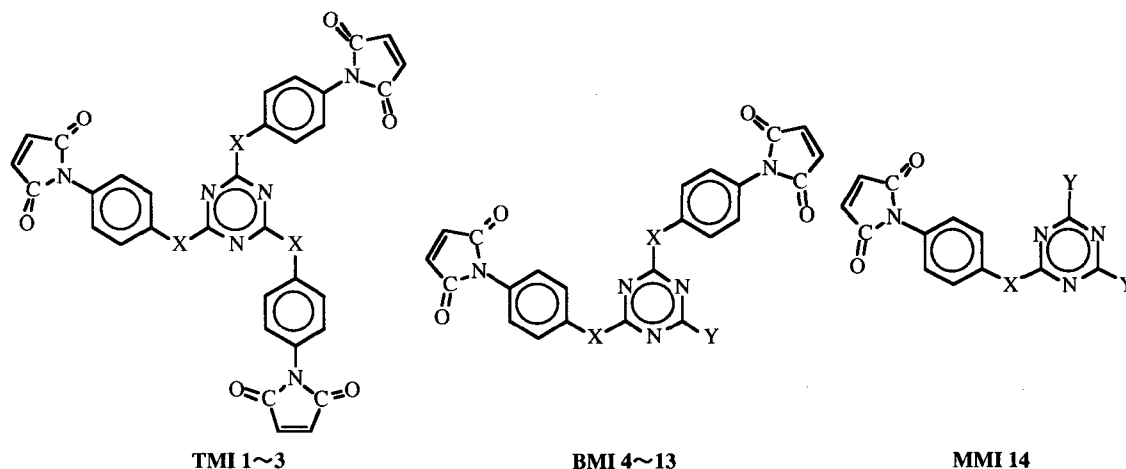


# マレイミド-*s*-トリアジン類の合成と熱硬化、硬化物の物性

神奈川工大工 三枝 康男、小林 直樹、浅子 雅俊  
荏原ユーザライト (株) 都木 新介、段 慶華

## 【緒言】

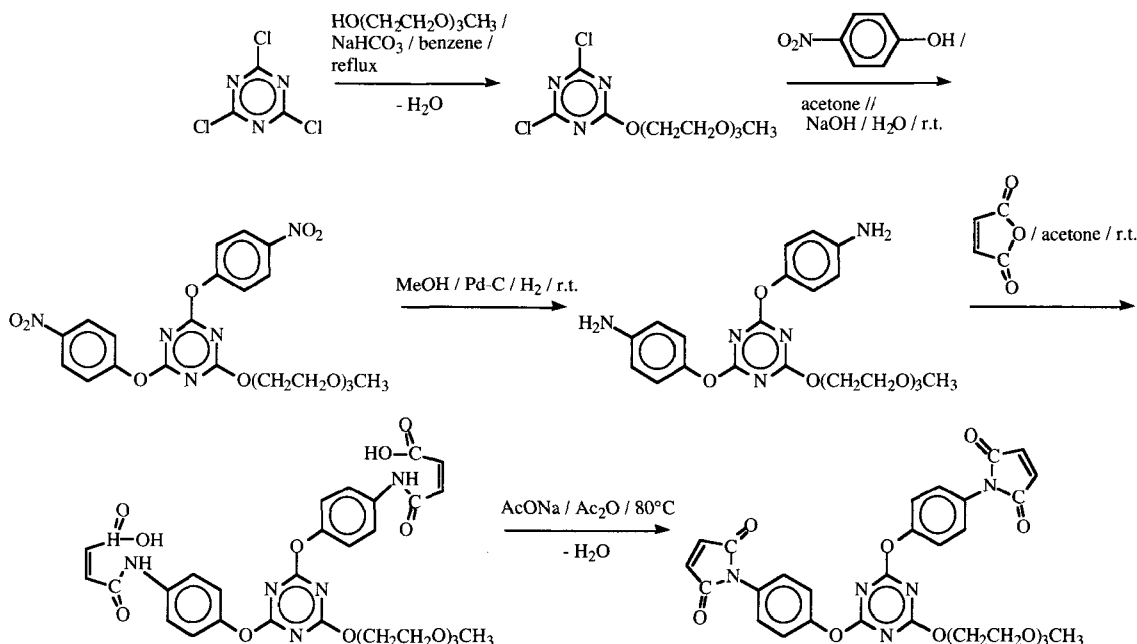
フレキシブルプリント配線基板 (FPC) 上に形成される銅回路パターンの高精細化が益々進んでいる。しかし、従来技術である銅箔表面粗化による銅と樹脂とのアンカー効果による接合では、配線の高密度化が困難であり、高速化に要する GHz 帯の高周波特性も悪いため、高集積化には限界があった。そこで、銅表面を平滑面のまま接合できる接着剤を開発することが課題となっている。他方、FPC 製造過程が関与する環境問題や作業従事者に対する安全性についての関心が高まるに連れ、環境に配慮しつつより高い作業安全性を確保しようとする要求が増している。本研究では、これらの観点から望ましくは硬化前には水溶性溶剤に可溶で、硬化した後は耐熱性が高く且つ強い接着強度を有する熱硬化性樹脂を探索した。中心骨格に窒素含有複素環である *s*-トリアジン環を、スパーサーにはエーテルやチオエーテル結合を導入して銅箔への密着性を高め、末端にポリイミド基材との構造類似性を有する熱硬化性マレイミド基を導入した一連の熱硬化性化合物 (TMI 1~3, BMI 4~13, MMI 14, Scheme 1) を合成して、その熱硬化挙動並びに硬化物の熱安定性と接着強度を評価した。



Scheme 1 Thermally curable maleimido-*s*-triazine resins.

## 【実験】

熱硬化性化合物の合成法の一例として、**BMI 9** の合成操作 (Scheme 2) を示す。ジクロロ体の合成：等モル量の塩化シアヌル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルと炭酸水素ナトリウムの混合物にベンゼンを加え、生成する水を共沸除去しながら 24 時間還流させた。ろ過、溶媒留去、減圧蒸留して淡黄色の粘性液体を得た。収率：62%。b.p.: 198~202°C/2.5 mmHg。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 4.66 (2H, *t*, *J*=5.0 Hz, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88 (2H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.72-3.54 (8H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.38 ppm (3H, *s*, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ 172.5, 171.1, 71.9, 70.8, 70.6, 70.6, 69.3, 68.4, 59.0 ppm。 ジニトロ体の合成：ジクロロ化合物のアセトン溶液に、これに対して 2 倍モル量の *p*-ニトロフェノールと水酸化ナトリウムから調製したナトリウム塩の水/アセトン溶液を室温で滴下して加えた。24 時間かき混ぜた後、静置して分離した下層が



Scheme 2 Synthetic route to BMI 9.

ら酢酸エチルで抽出して黄色の粘性液体を得た。収率：75%。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 8.32 (4H, *d*, *J*=8.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.56 (4H, *d*, *J*=8.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.36 (2H, *t*, *J*=4.6 Hz, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.67 (2H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.51-3.25 (8H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.21 ppm (3H, *s*, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz): δ 173.1, 172.3, 156.1, 145.2, 125.4, 123.0, 71.3, 69.8, 69.8, 69.6, 68.0, 67.9, 58.1 ppm。 ジアミン体の合成：ジニトロ化合物のメタノール溶液に 5%パラジウム活性炭を加えて、水素圧下、室温で 7 日間かき混ぜた。ろ過、溶媒留去して淡褐色の粘性液体を得た。収率：73%。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 6.84 (4H, *d*, *J*=8.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.53 (4H, *d*, *J*=8.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.30 (2H, *t*, *J*=4.8 Hz, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.55 (2H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.50-3.22 (8H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.19 ppm (3H, *s*, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz): δ 173.7, 173.0, 146.7, 142.0, 121.8, 114.3, 71.4, 69.9, 69.9, 69.8, 68.1, 67.3, 58.2 ppm。 アミド酸体の合成：ジアミン化合物のアセトン溶液にこれに対して 2.5 倍モル量の無水マレイン酸を加え、室温で 6 時間かき混ぜた。ジエチルエーテルに再沈殿させて茶色の粉末を得た。収率：76%。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 10.50 (2H, *s*, NH), 7.68 (4H, *d*, *J*=8.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.22 (4H, *d*, *J*=8.7 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.49 (2H, *d*, *J*=12.4 Hz, -CH=), 6.32 (2H, *d*, *J*=12.4 Hz, -CH=), 4.32 (2H, *t*, *J*=4.4 Hz, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.56 (2H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.50-3.22 (8H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.21 ppm (3H, *s*, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz): δ 173.1, 173.0, 166.8, 163.3, 147.3, 136.4, 131.7, 130.5, 121.9, 120.5, 71.3, 69.8, 69.8, 69.6, 67.9, 67.5, 58.1 ppm。 BMI 9 の合成：アミド酸化合物に過剰量の無水酢酸と酢酸ナトリウムを加え、80℃で 24 時間かき混ぜた。水に再沈殿させて灰色の粉末を得た。収率：77%。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz): δ 7.41 (4H, *d*, *J*=8.8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.37 (4H, *d*, *J*=8.8 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.18 (4H, *s*, -CH=), 4.39 (2H, *t*, *J*=4.4 Hz, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.56 (2H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.55-3.35 (8H, *m*, O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 3.22 ppm (3H, *s*, CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz): δ 173.1, 172.9, 169.9, 150.4, 134.8, 129.3, 128.0, 122.2, 71.3, 69.8, 69.8, 69.6, 68.0, 67.7, 58.1 ppm。

熱硬化性樹脂の密着性評価は次のように行った。マレイミド試料の 1 wt-%濃度の DMF 溶液を表面を塩酸処理した銅箔 GTS-MP (古河電工製) のシャイニー面に塗布し、これ

にエポキシ樹脂プリプレグ GEA-67N (日立化成製) の塗布面を貼り合わせた。これをホットプレスを用いて圧力 30 kg/cm<sup>2</sup>、温度 180℃で 1 時間圧着させた。ピール強度は JIS C6481 に準拠して測定した。マレイミド樹脂の DMF 溶液を塗布せずに、銅箔のシャイニー面とエポキシ樹脂プリプレグ表面とを直接貼り合わせた試料を作成して、比較例とした。

#### 【結果、考察とまとめ】

一連の熱硬化性マレイミド-*s*-トリアジン樹脂、**TMI 1~3**、**BMI 4~13**、**MMI 14** を、塩化シアヌルから数工程で合成した。これらの構造は <sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR で確認した。その熱硬化挙動、硬化物の熱安定性とピール強度を **Table 1** にまとめる。

**Table 1** Characterization of **TMI 1-3**, **BMI 4-13** and **MMI 14**

Deriv.	Y-	-X-	T <sub>g</sub> <sup>a)</sup> in °C	T <sub>ci</sub> <sup>b)</sup> in °C	T <sub>ct</sub> <sup>c)</sup> in °C	T <sub>ce</sub> <sup>d)</sup> in °C	DT <sub>5</sub> <sup>e)</sup> in °C	DT <sub>10</sub> <sup>f)</sup> in °C	90° Peel strength in kN/m
<b>1</b> <sup>g)</sup>	-	NH	172	188	211	259	292	352	-
<b>2</b>	-	O	175	193	221	292	379	404	-
<b>3</b>	-	S	176	194	241	313	> 400	> 400	-
<b>4</b>	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	123	154	206	224	304	354	0.81
<b>5</b>	-OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	O	128	150	199	224	296	320	0.80
<b>6</b>	-O- <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O	150	181	201	225	332	394	0.78
<b>7</b>	-O- <i>m</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	O	132	155	206	232	278	303	0.81
<b>8</b>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	O	121	163	273	> 300	362	365	0.71
<b>9</b>	-O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	O	118	150	262	> 300	303	330	0.62
<b>10</b>	-OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	S	Nil	172	272	> 300	339	353	0.69
<b>11</b>	-O- <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S	123	188	273	> 300	401	407	0.64
<b>12</b>	-S- <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NHCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	S	Nil	160	212	260	317	330	0.51
<b>13</b>	-O- <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>3</sub> Na	O	Nil	> 250	> 300	> 300	342	394	0.65
<b>14</b>	-O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	O	55	160			301	310	0.82
-	reference								0.25

a) Softening temperature by DSC (ΔT=10K/min). b) The onset temperature of curing. c) The exothermic peak temperature. d) The temperature for completion of curing. e) A 5%-weight-loss temperature in nitrogen (ΔT=10K/min). f) A 10%-weight-loss temperature. g) Ref. 1.

熱硬化性樹脂、**TMI**、**BMI** および **MMI** に関して、次が明らかとなった。

1. 非プロトン性極性溶媒にはすべての樹脂が、汎用溶媒には **BMI** の多くと **MMI 14** が溶解した。トリエチレングリコール鎖を有する **BMI 9** は 0.1 wt-%まで、同 **MMI 14** と解離性のスルホン酸ナトリウム基を有する **BMI 13** では 2 wt-%以上の濃度で、水単独に溶解した。
2. **TMI** はどれも流動性を持った融液を生成せず、硬化温度も高かった。
3. **BMI** の多くと **MMI 14** は 150℃以下の温度で熔融し、熱硬化した。
4. イオウを有する **BMI 10** と同 **11**、エチレングリコール鎖を有する **BMI 8** と同 **9** は、何れも硬化速度が遅かった (T<sub>ci</sub>~T<sub>ce</sub>の温度範囲が広い)。
5. 比較的低い温度で熔融し、融液状態をある温度範囲 (T<sub>g</sub>~T<sub>ci</sub>) に亘って安定に保つものが接着ムラを生じず、ピール強度が大きかった。
6. 剥離面の観察から、剥離が主に樹脂の凝集破壊であることがわかった。

#### 【参考文献】

- 1) A. P. Melissaris and J. A. Mikroyannidis, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 1885 (1988).