

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-89562

(P2005-89562A)

(43) 公開日 平成17年4月7日(2005.4.7)

(51) Int.Cl.⁷

C08J 3/24

C08K 5/14

C08L 71/12

F I

C08J 3/24

C08K 5/14

C08L 71/12

テーマコード (参考)

4F070

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-322903 (P2003-322903)

(22) 出願日 平成15年9月16日 (2003.9.16)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 峯岸 知典

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立

化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 上田 充

東京都江東区越中島1-3-17-603

(72) 発明者 芝崎 祐二

東京都目黒区原町2-14-12

(72) 発明者 福原 敏明

神奈川県大和市西鶴間 2-8-13

(72) 発明者 安藤 慎治

東京都大田区石川町2-2-16-409

最終頁に続く

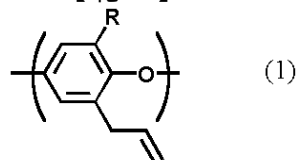
(54) 【発明の名称】 耐熱性樹脂の架橋形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低温で加熱しても十分な耐熱性と耐溶剤性を有するポリフェニレンエーテル硬化物とその架橋形成方法を提供すること。

【解決手段】 熱架橋性の置換基を有するポリフェニレンエーテルと過酸化物を含有してなる耐熱性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、加熱する工程を含むポリフェニレンエーテルの架橋形成方法であり、ポリフェニレンエーテルが、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するものである前記耐熱性樹脂の架橋形成方法。

【化1】



(式中、R は、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を表す。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

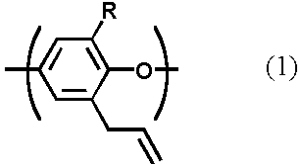
【請求項 1】

熱架橋性の置換基を有するポリフェニレンエーテルと過酸化物を含有してなる耐熱性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、加熱する工程を含むポリフェニレンエーテルの架橋形成方法。

【請求項 2】

ポリフェニレンエーテルが、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するものである請求項 1 記載の耐熱性樹脂の架橋形成方法。

【化 1】



10

(式中、R は、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を表す。)

【請求項 3】

過酸化物が、脂肪族有機過酸化物である請求項 1 または 2 記載の耐熱性樹脂の架橋形成方法。

【請求項 4】

請求項 1、2 又は 3 に記載の耐熱性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥した後、100 ~ 200 で加熱することを特徴とするポリフェニレンエーテルの架橋形成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性に優れた樹脂の架橋形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンエーテル)(PPE)、ポリ(2,6-ジフェニルフェニレンエーテル)などのポリフェニレンエーテルは、強靱で寸法安定性が良く、また大きな絶縁性など優れた物性を持つ熱可塑性樹脂として知られている。さらにPPEとポリスチレンとの混合物(通称ノリル)は機械的強度、成形性、価格の面で一段と優れたプラスチック材料である。しかしPPEはプリント基板として利用しようとした場合、極めて高いハンダ耐熱性が要求されるため、PPE本来の耐熱性は必ずしも満足のいくものではない。またPPEには酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を示すが、芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物などの有機溶剤に対する抵抗性が弱いという欠点があった。これらの課題を解決すべく、無置換のフェノール重合体であるPPEを酸素の存在下で熱処理する方法が報告されている。(例えば、特許文献 1 参照。)しかしながら、この方法では、熱処理に際し、酸素との接触が不可欠であることから処理するPPEの形態がフィルム状または金属、ガラス等へのコート物に限られるという欠点があり、さらに、耐熱性、耐薬品性が不十分であるという欠点があった。またPPEの耐熱性と耐薬品性を改善する方法として、PPEの側鎖にアルコキシシリル基やビニル基を導入して、更に架橋させて硬化PPEとして利用する方法が提案されているが(例えば、特許文献 2 ~ 4 参照。)、成形品にボイドが発生しやすいことや合成法が煩雑であることや取り扱いの難しい高価なメタル化剤を大量に用いるなど、十分に満足のいくものではなかった。また2-アリル-6-メチルフェノールと2,6-キシレノールの共重合によってアリル基を含むPPEを製造し、これを硬化させるものも提案されているが、これを十分に硬化させるのに必要な温度では、熱による主鎖の分解も併行して起きるので、硬化温度を低くせざるを得なく、十分な硬化物は得られていない。(例えば、特許文献 5 参照。)これに対し、特定量のアリル基を側鎖に有するPPEをガラス転位温度の±50 の範囲で溶融形成した後に、250 以上の高温で加熱処理する架橋

30

40

50

形成方法も知られているが、温度が高すぎるためにガス化した成分によるボイドが発生するなど課題が残っていた。(例えば、特許文献6参照。)

【0003】

【特許文献1】米国特許3455736号明細書

【特許文献2】米国特許3417053号明細書

【特許文献3】米国特許4634742号明細書

【特許文献4】特開昭64-69628号公報

【特許文献5】米国特許3422062号明細書

【特許文献6】特開平4-183707号公報

【特許文献7】米国特許3306874号明細書

【特許文献8】米国特許3306875号明細書

【特許文献9】米国特許3257257号明細書

【特許文献10】米国特許3257358号明細書

【特許文献11】特開昭58-27719号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、低温で加熱しても十分な耐熱性と耐溶剤性を有するポリフェニレンエーテル硬化物とその架橋形成方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

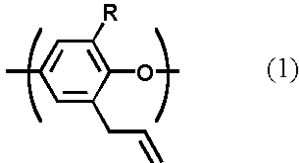
本発明は、次の発明に関する。

<1>熱架橋性の置換基を有するポリフェニレンエーテルと過酸化物を含有してなる耐熱性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する工程、加熱する工程を含むポリフェニレンエーテルの架橋形成方法

<2>ポリフェニレンエーテルが、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するものである前記<1>記載の耐熱性樹脂の架橋形成方法。

【0006】

【化1】



【0007】

(式中、Rは、ハロゲン原子又は炭素数1～9のアルキル基を表す)

<3>過酸化物が、脂肪族有機過酸化物である前記<1>、<2>記載の耐熱性樹脂の架橋形成方法。

<4>前記<1>、<2>又は<3>に記載の耐熱性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥した後、100～200℃で加熱することを特徴とするポリフェニレンエーテルの架橋形成方法

【発明の効果】

【0008】

本発明のポリフェニレンエーテルの架橋形成方法を用いることで、低誘電かつ耐熱性に優れるポリフェニレンエーテル硬化膜を、より低温下での加熱硬化により得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明の耐熱性樹脂の架橋形成方法について詳細に説明する。

【0010】

本発明に用いる熱架橋性の置換基を有するポリフェニレンエーテルは、特にその構造に

10

20

30

40

50

制限はないが、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するものが合成が簡便かつ、硬化物の耐熱性や絶縁性に優れ好ましい。

【0011】

本発明のポリフェニレンエーテルの分子量に特に制限はないが、膜物性等の面で、重量平均分子量で4千～30万が好ましく、1万～15万がより好ましい。なお、本発明において分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求めることができる。

【0012】

本発明のポリフェニレンエーテルの製造方法に特に制限はなく、種々の方法が使用できる。たとえば、米国特許3422062号、同第3306874号、同第3306875号、同第3257257号、同第3257358号および特開昭58-27719号各明細書、公報に記載されている方法を採用することが出来る。酸化重合に用いることのできる触媒としては、所望の重合度が得られる限り制限はなく、例えば、第1銅塩-アミン、第2銅塩-アミン-アルカリ金属水酸化物、マンガン塩-第1アミンなどを挙げることが出来る。

10

【0013】

本発明において、ポリフェニレンエーテルの原料として用いられるフェノール誘導体としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、o-エチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,5-キシレノールなどの無置換あるいはアルキル基置換体、カテコール、3-メチルカテコール、3-エチルカテコール、3-プロピルカテコール、3-クロロカテコール、3-プロモカテコール、3-フルオロカテコール、3-ヨードカテコール、4-メチルカテコール、4-エチルカテコール、3,4-ジメチルカテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノールなどのヒドロキシ置換体があげられ、これらと併用する熱架橋性の置換基を有するフェノール類としては、o-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、o-アリルフェノール、m-アリルフェノール、2-ビニル-6-メチルフェノール、3-ビニル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、3-アリル-6-メチルフェノール、2-ビニル-6-エチルフェノール、3-ビニル-6-エチルフェノール、2-アリル-6-エチルフェノール、3-アリル-6-エチルフェノールなどがあげられる。これら熱架橋性の置換基を有するフェノール類の中で好ましいのは重合反応の反応性や架橋反応の反応性に優れる2-アリル-6-メチルフェノールである。

20

30

【0014】

本発明のポリフェニレンエーテルの架橋形成法は過酸化物を添加することに特徴を有する。これらの過酸化物の例としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセトパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルヒドロパーオキサイド、キュメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ブテン、アセチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トルイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチレンパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキサイド等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、複数のものを組み合わせて用いても良い。これらの中でも脂肪族有機過酸化物が硬化温度を大きく下げることができ好ましい。特に好ましいのは、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3-ブテンである。これらの添加量は過酸化物の総量でポリマー重量100に対し、0.01～20重量部とするのが好ましく、0.05～10重量部

40

50

とするのがより好ましく、0.1～10重量部とするのが特に好ましい。過酸化物の総量が0.01重量部未満だと低温での硬化が不十分となる傾向があり、20重量部より多いと膜質が劣化する傾向がある。また必要に応じて、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ化合物やジクミル、2,3-ジフェニルブタンなどのラジカル開始剤を存在させることもできる。

【0015】

本発明においてはこれらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコールアセテート、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等があり、単独でも混合して用いてもよい。

10

【0016】

本発明のポリフェニレンエーテルの架橋形成法は、まず該組成物を適当な支持体、例えば、シリコンウエハ、セラミック、アルミ基板等に塗布する。塗布方法としてはスピナ-を用いた回転塗布、スプレーコータを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等があげられる。次に、好ましくは60～120 でプリベ-クあるいは好ましくは40～100 で減圧下乾燥して塗膜を得ることができる。これを空气中または好ましくは窒素ガスオーブン中で加熱することで所望の硬化物を得ることができる。この加熱温度は50～400 であることが好ましく、100～300 であることがより好ましく、100～200 であることが特に好ましい。

20

【実施例】

【0017】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

〔実施例1〕

【0018】

〔アリル基を有するポリフェニレンエーテルの合成〕

30

ニトロベンゼン40ml中に硫酸マグネシウム2.4g、塩化銅0.264g(2.48mmol)、ピリジン21.6ml(0.267mol)をいれ、酸素をふきつけながら室温で30分撹拌した。ニトロベンゼン25mlに溶解させた2,6-ジメチルフェノール、4.40g(36mmol)と2-アリル-6-メチルフェノール0.59ml(3.96mmol)を加え、引き続き酸素をふきつけながら室温で90分間撹拌した。その後、大過剰の塩酸/メタノール中に反応溶液を投入しポリマーを沈殿させ、メタノールで数回洗った後、クロロホルムに溶解させ、ろ過した。再び大過剰の塩酸/メタノール中に再沈殿させる別し、メタノールで数回洗い、80 で6時間、減圧乾燥することで2,6-ジメチルフェノールと2-アリル-6-メチルフェノールの90:10コポリマーを得た。

【0019】

40

〔評価用サンプルの作製〕

合成したポリフェニレンエーテル100重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン3重量部をトルエンに溶解した後、0.2μmのポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過し、樹脂組成物を得た。

【0020】

〔特性評価〕

この樹脂組成物をシリコンウエハ上にスピンコーターを用いて塗布した後、90 で3分間乾燥し、膜厚約3μmの塗膜を得た。この塗膜をオーブンにより窒素気流下で180にて60分間加熱を行い硬化膜を得た。この硬化膜の誘電率、ガラス転移点(Tg)を求めた。

50

〔実施例 2〕

【0021】

実施例 1 におけるコポリマーの 2,6 - ジメチルフェノールと 2 - アリル - 6 - メチルフェノールの割合を 95 : 5 に替えた以外は実施例 1 と同様に合成、評価用サンプルの作成、及び特性評価した。

〔比較例 1〕

【0022】

実施例 1 において過酸化物を添加しないこと以外は、実施例 1 と同様に評価した。その結果、硬化不十分のため耐熱性が $T_g = 198$ と実施例 1, 2 に比して低く、満足のいく硬化膜は得られなかった。

10

〔比較例 2〕

【0023】

実施例 1 におけるポリフェニレンエーテルを 2,6 - ジメチルフェノール単独の重合体とした以外は、実施例 1 と同様に評価した。その結果、 T_g が 210 と実施例 1, 2 に比して低く不十分であった。

【0024】

以上の実施例 1、2 及び比較例 1、2 の評価結果を表 1 にまとめた。

【0025】

【表 1】

	誘電率	T_g (°C)
実施例1	2.5	235
実施例2	2.6	229
比較例1	2.6	198
比較例2	2.5	210

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA52 AB09 AB10 AC56 AE08 GA05 GA06 GB02 GC02 GC09
4J002 CH071 EK006 FD146 GQ00