(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年3月9日(09.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/032723 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/031479

(22) 国際出願日： 2022年8月22日(22.08.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-143094 2021年9月2日(02.09.2021) JP

(71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (**SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 増井 良平 (**MASUI, Ryohei**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 竹田 幸平 (**TAKEDA, Kohei**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 林 達史 (**HAYASHI, Tatsushi**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 大當 悠太 (**OATARI, Yuta**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 釜我 圭 (**KAMAGA, Kei**); 〒3004292 茨城県つくば市和台３２ 積水化学工業株式会社内 Ibaraki (JP). 脇岡 さやか (**WAKIOKA, Sayaka**); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ (**WISEPLUS IP FIRM**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** CURABLE RESIN COMPOSITION AND INTERLAYER INSULATING MATERIAL

(54) 発明の名称： 硬化性樹脂組成物及び層間絶縁材料

(57) **Abstract:** The present invention provides a curable resin composition excellent in terms of dielectric characteristics after curing and adhesiveness. Also provided is an interlayer insulating material obtained from the curable resin composition. This curable resin composition comprises a curable resin, a hardener, an inorganic filler, and a dispersant and has a complex viscosity, as measured at 90°C, 5% strain, and 1 rad/sec, of 8,000 Pa·s or less.

(57) 要約：本発明は、硬化後の誘電特性及び接着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供する。また、該硬化性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁材料を提供することを目的とする。本発明は、硬化性樹脂と、硬化剤と、無機充填剤と、分散剤とを含有し、９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度が８０００Ｐａ・ｓ以下である硬化性樹脂組成物である。

WO 2023/032723 A1

明　細　書

発明の名称 ： 硬化性樹脂組成物及び層間絶縁材料

技術分野

[0001] 本発明は、硬化後の誘電特性及び接着性に優れる硬化性樹脂組成物に関する。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁材料に関する。

背景技術

[0002] 低収縮であり、接着性、絶縁性、及び、耐薬品性に優れるエポキシ樹脂等の硬化性樹脂は、多くの工業製品に使用されている。特に、プリント配線板の層間絶縁材料等に用いられる硬化性樹脂組成物には、低誘電率、低誘電正接といった誘電特性が必要となる。このような誘電特性に優れる硬化性樹脂組成物として、例えば、特許文献１、２には、硬化性樹脂と、硬化剤として特定の構造を有する化合物とを含有する硬化性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１７－１８６５５１号公報

特許文献2：国際公開第２０１６／１１４２８６号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 硬化性樹脂組成物について、硬化後の誘電正接を低くするためには、シリカ等の無機充填剤を多量に配合することが考えられるが、無機充填剤を多量に配合した場合、銅等の金属からなる被着体に剥がれが生じることがあった。本発明は、硬化後の誘電特性及び接着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該硬化性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示１は、硬化性樹脂と、硬化剤と、無機充填剤と、分散剤とを含有し、

９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度が８０００Ｐａ・ｓ以下である硬化性樹脂組成物である。

本開示２は、上記無機充填剤は、シリカである本開示１の硬化性樹脂組成物である。

本開示３は、上記硬化性樹脂組成物の固形分全体１００重量部中における上記無機充填剤の含有量が６５重量部以上である本開示１又は２の硬化性樹脂組成物である。

本開示４は、上記分散剤は、ポリウレタン系分散剤である本開示１、２又は３の硬化性樹脂組成物である。

本開示５は、更に、ポリマー成分を含有する本開示１、２、３又は４の硬化性樹脂組成物である。

本開示６は、本開示１、２、３、４又は５の硬化性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁材料である。

以下に本発明を詳述する。

[0006] 本発明者らは、無機充填剤を多量に配合した場合に被着体に剥がれが生じる原因が、硬化性樹脂組成物中の無機充填剤の分散状態が不均一となったことで、硬化物の表面に僅かな凹凸が生じていることにあると考えた。そこで本発明者らは、硬化性樹脂組成物の溶融粘度を調整することを検討したが、溶融粘度を低くしても充分に被着体の剥がれを抑制することができなかった。そこで本発明者らは、硬化性樹脂組成物の９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度を特定値以下となるようにすることを検討した。その結果、得られる硬化性樹脂組成物中の無機充填剤の分散状態を均一にすることができ、誘電特性及び接着性に優れる硬化物を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 本発明の硬化性樹脂組成物は、９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度の上限が８０００Ｐａ・ｓである。上記９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度が８０００Ｐａ・ｓ以下であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、無機充填剤の分散状態が均一となって、硬化後の

接着性に優れるものとなる。上記９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度の好ましい上限は７５００Ｐａ・ｓ、より好ましい上限は７０００Ｐａ・ｓである。

また、上記９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度の好ましい下限は特にないが、実質的な下限は５００Ｐａ・ｓである。

なお、上記９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度は、硬化性樹脂組成物フィルムについて、回転式レオメーターを用いて、周波数０．０１Ｈｚから１Ｈｚ、９０℃の条件で測定することができる。上記硬化性樹脂組成物フィルムは、硬化性樹脂組成物を基材フィルム上に塗工し、乾燥させることにより得ることができる。上記回転式レオメーターとしては、例えば、ＨＡＡＫＥ　ＭＡＲＳシリーズ（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）、ＶＡＲ－１００（レオロジカ社製）、ＡＲＥＳ（ＴＡインスツルメント社製）等が挙げられる。

[0008] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂を含有する。

上記硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、マレイミド樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。なかでも、上記硬化性樹脂は、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、及び、マレイミド樹脂からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、エポキシ樹脂を含むことがより好ましい。上記硬化性樹脂は、単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わせて用いられてもよい。

[0009] 上記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Ｅ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、２，２’－ジアリルビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、プロピレンオキシド付加ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スルフィド型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂

、フルオレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンフェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、アルキルポリオール型エポキシ樹脂、ゴム変性型エポキシ樹脂、グリシジルエステル化合物等が挙げられる。

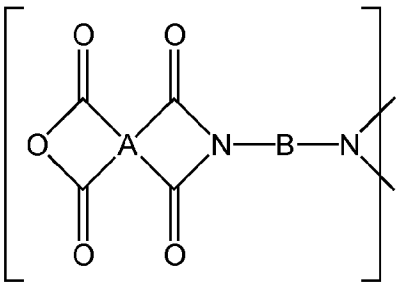
[0010] 本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、硬化剤を含有する。

上記硬化剤としては、例えば、主鎖にイミド骨格、末端に架橋性官能基を有するイミドオリゴマー、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、チオール系硬化剤、アミン系硬化剤、シアネート系硬化剤、活性エステル系硬化剤等が挙げられる。なかでも、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の接着性及び長期耐熱性の観点から、上記硬化剤は、上記イミドオリゴマーを含むことが好ましい。

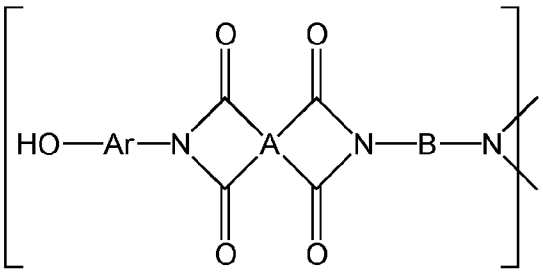
[0011] 上記イミドオリゴマーは、上記架橋性官能基を含む構造として、下記式（１－１）若しくは下記式（１－２）、又は、下記式（２－１）若しくは下記式（２－２）で表される構造を有することが好ましい。下記式（１－１）若しくは下記式（１－２）、又は、下記式（２－１）若しくは下記式（２－２）で表される構造を有することにより、上記イミドオリゴマーは、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂との反応性及び相溶性により優れるものとなる。

[0012]

[化1]



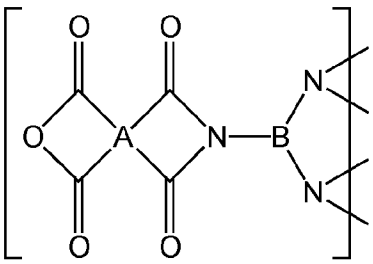
（１－１）



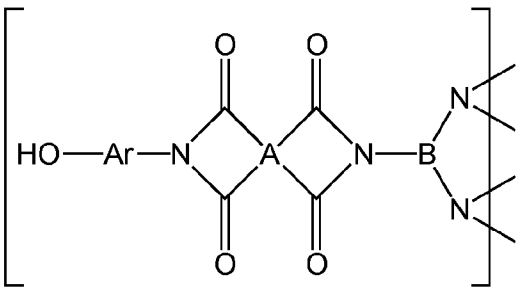
（１－２）

[0013] 式（１－１）及び式（１－２）中、Ａは、酸二無水物残基であり、Ｂは、脂肪族ジアミン残基又は芳香族ジアミン残基であり、式（１－２）中、Ａｒは、置換されていてもよい２価の芳香族基である。

[0014] [化2]



（２－１）



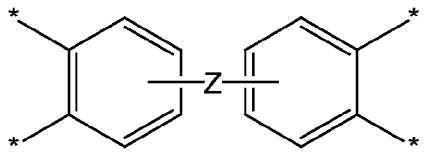
（２－２）

[0015] 式（２－１）及び式（２－２）中、Ａは、酸二無水物残基であり、Ｂは、脂肪族トリアミン残基又は芳香族トリアミン残基であり、式（２－２）中、Ａｒは、置換されていてもよい２価の芳香族基である。

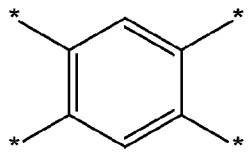
[0016] 上記酸二無水物残基は、下記式（３－１）又は下記式（３－２）で表される

４価の基であることが好ましい。

[0017] [化3]



（３－１）



（３－２）

[0018] 式（３－１）及び式（３－２）中、＊は、結合位置であり、式（３－１）中、Ｚは、結合手、酸素原子、カルボニル基、硫黄原子、スルホニル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の２価の炭化水素基、又は、芳香環を有する２価の基である。Ｚが炭化水素基である場合、該炭化水素基と式（３－１）中の各芳香環との間に酸素原子を有していてもよく、Ｚが芳香環を有する２価の基である場合、該芳香環を有する２価の基と式（３－１）中の各芳香環との間に酸素原子を有していてもよい。式（３－１）及び式（３－２）中における芳香環の水素原子は置換されていてもよい。

[0019] 上記式（３－１）中のＺが、直鎖状若しくは分岐鎖状の２価の炭化水素基、又は、芳香環を有する２価の基である場合、これらの基は、置換されていてもよい。

上記直鎖状若しくは分岐鎖状の２価の炭化水素基、又は、上記芳香環を有する２価の基が置換されている場合の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基、脂環式基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

[0020] 上記酸二無水物残基の由来となる酸二無水物としては、例えば、後述する式（９）で表される酸二無水物等が挙げられる。

[0021] 上記式（１－１）、上記式（１－２）、上記式（２－１）、又は、上記式（２－２）中のＢが上記脂肪族ジアミン残基及び／又は上記脂肪族トリアミン

残基である場合の該脂肪族ジアミン残基及び該脂肪族トリアミン残基の炭素数の好ましい下限は４である。上記脂肪族ジアミン残基及び上記脂肪族トリアミン残基の炭素数が４以上であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が、硬化前における可撓性及び加工性、及び、硬化後の誘電特性により優れるものとなる。上記脂肪族ジアミン残基及び上記脂肪族トリアミン残基の炭素数のより好ましい下限は５、更に好ましい下限は６である。

また、上記脂肪族ジアミン残基及び上記脂肪族トリアミン残基の炭素数の好ましい上限は特にないが、実質的な上限は６０である。

[0022] 上記脂肪族ジアミン残基の由来となる脂肪族ジアミンとしては、例えば、ダイマー酸から誘導される脂肪族ジアミンや、直鎖状若しくは分岐鎖状脂肪族ジアミンや、脂肪族エーテルジアミンや、脂肪族脂環式ジアミン等が挙げられる。

上記ダイマー酸から誘導される脂肪族ジアミンとしては、例えば、ダイマージアミン、水添型ダイマージアミン等が挙げられる。

上記直鎖状若しくは分岐鎖状脂肪族ジアミンとしては、例えば、１，４－ブタンジアミン、１，６－ヘキサンジアミン、１，８－オクタンジアミン、１，９－ノナンジアミン、１，１０－デカンジアミン、１，１１－ウンデカンジアミン、１，１２－ドデカンジアミン、１，１４－テトラデカンジアミン、１，１６－ヘキサデカンジアミン、１，１８－オクタデカンジアミン、１，２０－エイコサンジアミン、２－メチル－１，８－オクタンジアミン、２－メチル－１，９－ノナンジアミン、２，７－ジメチル－１，８－オクタンジアミン等が挙げられる。

上記脂肪族エーテルジアミンとしては、例えば、２，２’－オキシビス（エチルアミン）、３，３’－オキシビス（プロピルアミン）、１，２－ビス（２－アミノエトキシ）エタン等が挙げられる。

上記脂肪族脂環式ジアミンとしては、例えば、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン等

が挙げられる。

なかでも、上記脂肪族ジアミン残基は、上記ダイマー酸から誘導される脂肪族ジアミン残基であることが好ましい。

[0023] 上記脂肪族トリアミン残基の由来となる脂肪族トリアミンとしては、例えば、トリマー酸から誘導される脂肪族トリアミンや、直鎖状若しくは分岐鎖状脂肪族トリアミンや、脂肪族エーテルトリアミンや、脂肪族脂環式トリアミン等が挙げられる。

上記トリマー酸から誘導される脂肪族トリアミンとしては、例えば、トリマートリアミン、水添型トリマートリアミン等が挙げられる。

上記直鎖状若しくは分岐鎖状脂肪族トリアミンとしては、例えば、３，３’－ジアミノ－Ｎ－メチルジプロピルアミン、３，３’－ジアミノジプロピルアミン、ジエチレントリアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、２，２’－ビス（メチルアミノ）－Ｎ－メチルジエチルアミン等が挙げられる。

なかでも、上記脂肪族トリアミン残基は、上記トリマー酸から誘導される脂肪族トリアミン残基であることが好ましい。

[0024] また、上記脂肪族ジアミン及び／又は上記脂肪族トリアミンとして、上記ダイマージアミン及び上記トリマートリアミンの混合物を用いることもできる。

[0025] 上記ダイマー酸及び／又は上記トリマー酸から誘導される脂肪族ジアミン及び／又は脂肪族トリアミンの市販品としては、例えば、ＢＡＳＦ社製の脂肪族ジアミン及び／又は脂肪族トリアミンや、クローダ社製の脂肪族ジアミン及び／又は脂肪族トリアミン等が挙げられる。

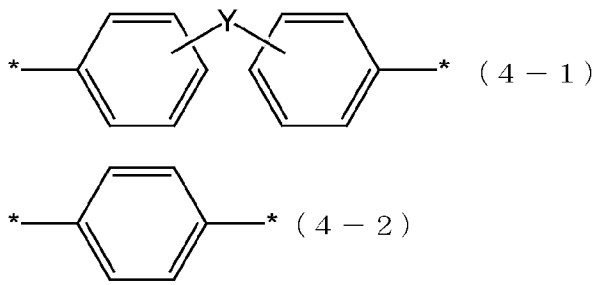
上記ＢＡＳＦ社製の脂肪族ジアミン及び／又は脂肪族トリアミンとしては、例えば、バーサミン５５１、バーサミン５５２等が挙げられる。

上記クローダ社製の脂肪族ジアミン及び／又は脂肪族トリアミンとしては、例えば、プリアミン１０７１、プリアミン１０７３、プリアミン１０７４、プリアミン１０７５等が挙げられる。

[0026] 上記式（１－１）、上記式（１－２）、上記式（２－１）、又は、上記式（

２－２）中のＢが上記芳香族ジアミン残基である場合の該芳香族ジアミン残基は、下記式（４－１）又は下記式（４－２）で表される２価の基であることが好ましい。

[0027] [化4]



（４－１）

（４－２）

[0028] 式（４－１）及び式（４－２）中、＊は、結合位置であり、式（４－１）中、Ｙは、結合手、酸素原子、カルボニル基、硫黄原子、スルホニル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の２価の炭化水素基、又は、芳香環を有する２価の基である。Ｙが炭化水素基である場合、該炭化水素基と式（４－１）中の各芳香環との間に酸素原子を有していてもよく、Ｙが芳香環を有する２価の基である場合、該芳香環を有する２価の基と式（４－１）中の各芳香環との間に酸素原子を有していてもよい。式（４－１）及び式（４－２）中における芳香環の水素原子は置換されていてもよい。

[0029] 上記式（４－１）中のＹが、直鎖状若しくは分岐鎖状の２価の炭化水素基、又は、芳香環を有する２価の基である場合、これらの基は、置換されていてもよい。

上記直鎖状若しくは分岐鎖状の２価の炭化水素基、又は、上記芳香環を有する２価の基が置換されている場合の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基、脂環式基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

[0030] 上記芳香族ジアミン残基の由来となる芳香族ジアミンとしては、例えば、後述する式（１０）で表されるジアミンが芳香族ジアミンである場合のもの等が挙げられる。

[0031] また、上記イミドオリゴマーは、構造中にシロキサン骨格を有する場合、構造中にシロキサン骨格を有する場合、硬化後のガラス転移温度を低下させたり、被着体を汚染し接着不良の原因となり得ることから、構造中にシロキサン骨格を有さないイミドオリゴマーであることが好ましい。

[0032] 上記イミドオリゴマーの数平均分子量は、５０００以下であることが好ましい。上記イミドオリゴマーの数平均分子量が５０００以下であることにより、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物が長期耐熱性により優れるものとなる。上記イミドオリゴマーの数平均分子量のより好ましい上限は４０００、更に好ましい上限は３０００である。

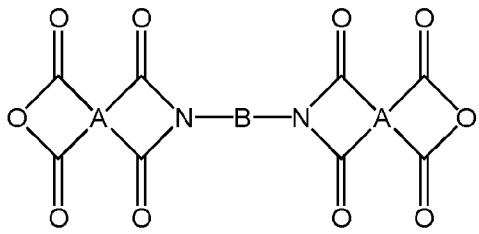
特に、上記イミドオリゴマーの数平均分子量は、上記式（１－１）、上記式（２－１）で表される構造を有する場合は９００以上５０００以下であることが好ましく、上記式（１－２）、上記式（２－２）で表される構造を有する場合は５５０以上４０００以下であることが好ましい。上記式（１－１）、上記式（２－１）で表される構造を有する場合の数平均分子量のより好ましい下限は９５０、更に好ましい下限は１０００である。上記式（１－２）、上記式（２－２）で表される構造を有する場合の数平均分子量のより好ましい下限は５８０、更に好ましい下限は６００である。

なお、本明細書において上記「数平均分子量」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定を行い、ポリスチレン換算により求められる値である。ＧＰＣによってポリスチレン換算による数平均分子量を測定する際に用いるカラムとしては、例えば、ＪＡＩＧＥＬ－２Ｈ－Ａ（日本分析工業社製）等が挙げられる。

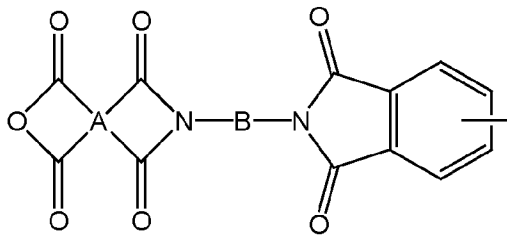
[0033] 上記イミドオリゴマーは、具体的には、下記式（５－１）、下記式（５－２）、下記式（５－３）、下記式（５－４）、若しくは、下記式（５－５）で表されるイミドオリゴマー、又は、下記式（６－１）、下記式（６－２）、下記式（６－３）、下記式（６－４）、若しくは、下記式（６－５）で表されるイミドオリゴマーであることが好ましい。

[0034]

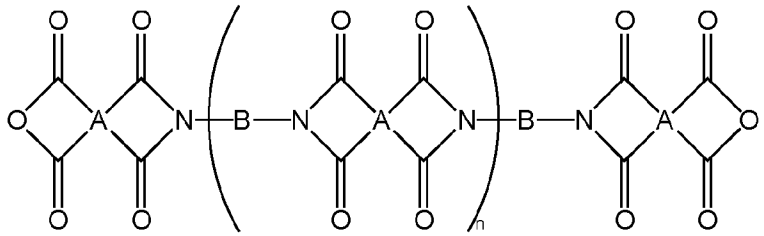
[化5]



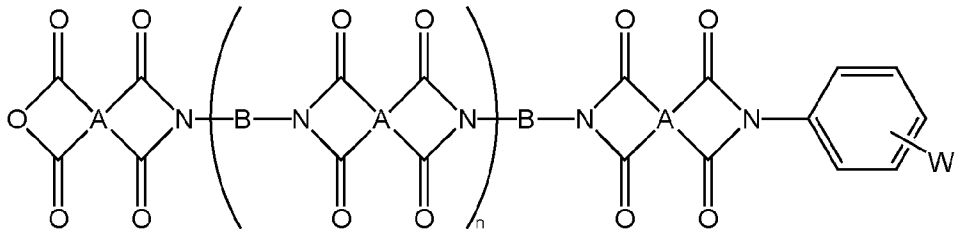
（５－１）



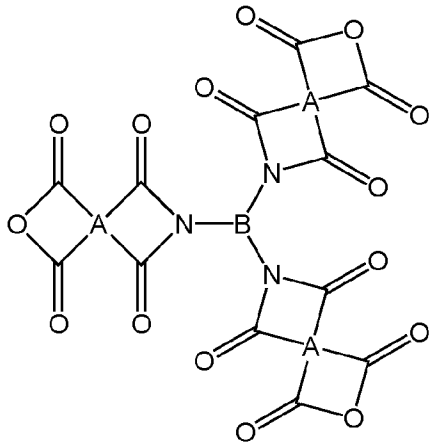
（５－２）



（５－３）



（５－４）



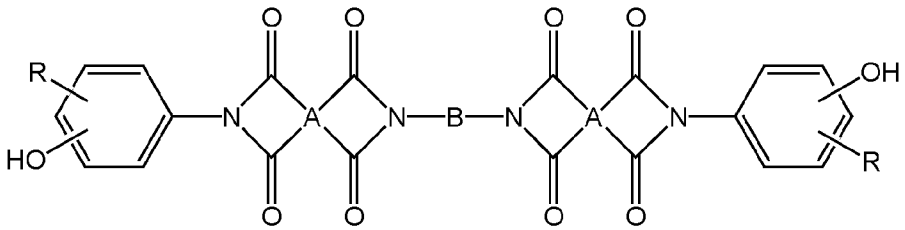
（５－５）

[0035] 式（５－１）～（５－５）中、Ａは、上記酸二無水物残基であり、式（５－１）～（５－５）中、Ａは、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。式（５－１）～（５－５）中、Ｂは、上記脂肪族ジアミン残基若し

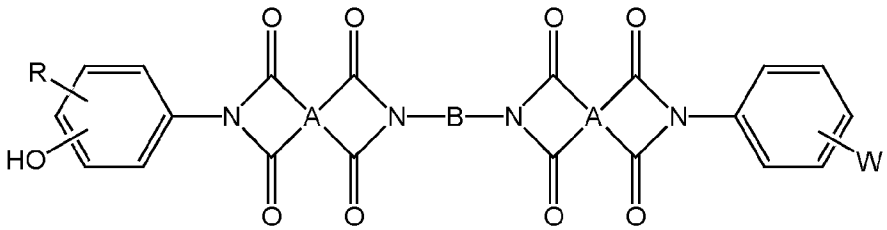
くは上記芳香族ジアミン残基、又は、上記脂肪族トリアミン残基若しくは上記芳香族トリアミン残基であり、式（５－３）及び式（５－４）中、Ｂは、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。式（５－２）中、Ｘは、水素原子、ハロゲン原子、又は、置換されていてもよい１価の炭化水素基であり、式（５－４）中、Ｗは、水素原子、ハロゲン原子、又は、置換されていてもよい１価の炭化水素基である。式（５－３）及び式（５－４）中、ｎは、繰り返し数である。

[0036]

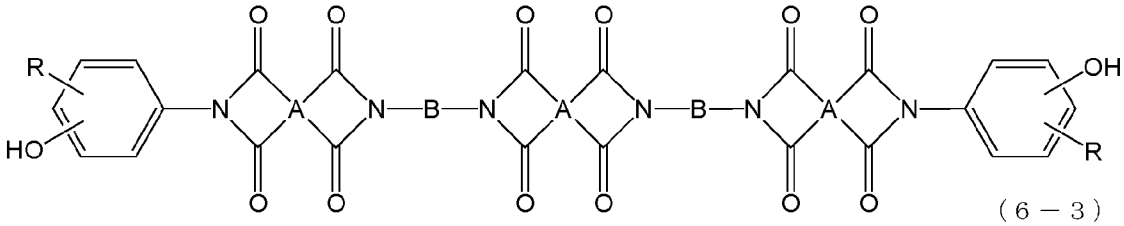
[化6]



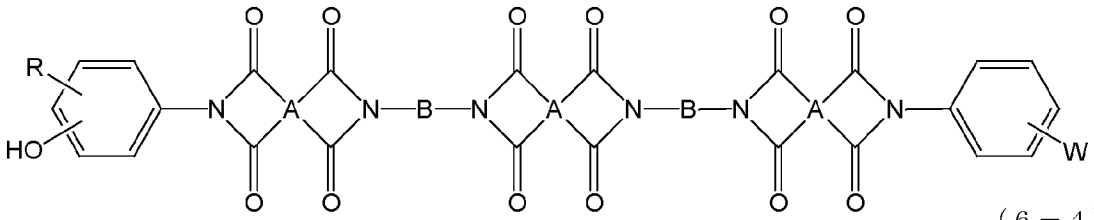
(6－1)



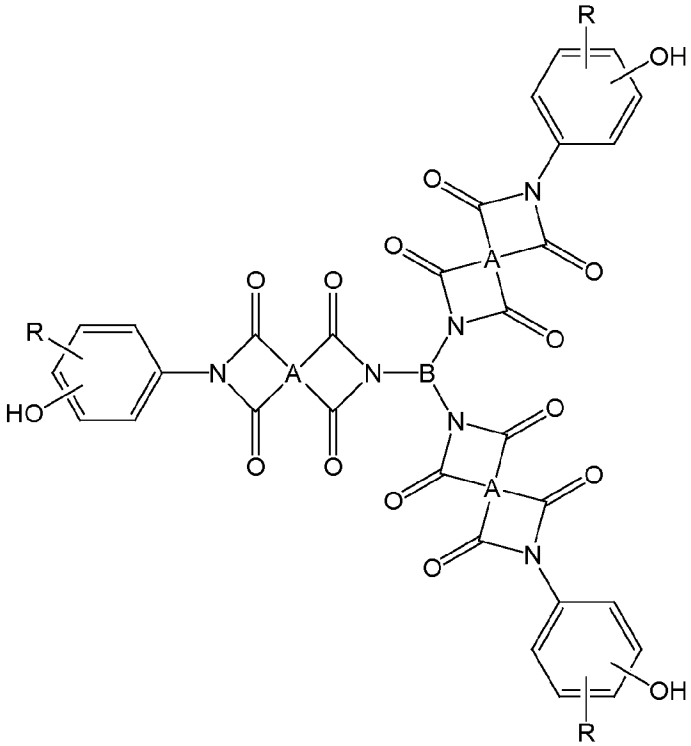
(6－2)



(6－3)



(6－4)

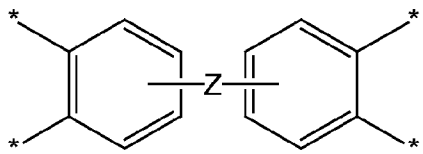


(6－5)

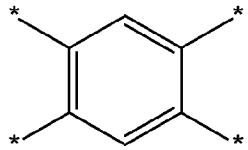
[0037] 式（６－１）～（６－５）中、Ａは、上記酸二無水物残基であり、式（６－１）～（６－５）中、Ａは、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。式（６－１）～（６－５）中、Ｒは、水素原子、ハロゲン原子、又は、置換されていてもよい１価の炭化水素基であり、式（６－１）、式（６－３）、及び、式（６－５）中、Ｒは、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。式（６－２）及び式（６－４）中、Ｗは、水素原子、ハロゲン原子、又は、置換されていてもよい１価の炭化水素基である。式（６－１）～（６－５）中、Ｂは、上記脂肪族ジアミン残基若しくは上記芳香族ジアミン残基、又は、上記脂肪族トリアミン残基若しくは上記芳香族トリアミン残基であり、式（６－３）及び式（６－４）中、Ｂは、それぞれ同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0038] 上記式（５－１）～（５－５）、及び、上記式（６－１）～（６－５）中のＡは、下記式（７－１）又は下記式（７－２）で表される４価の基であることが好ましい。

[0039] [化7]



（７－１）



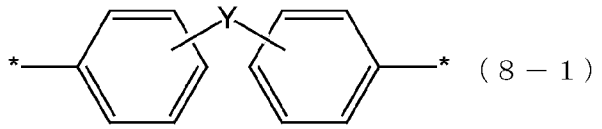
（７－２）

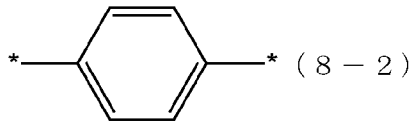
[0040] 式（７－１）及び式（７－２）中、＊は、結合位置であり、式（７－１）中、Ｚは、結合手、酸素原子、カルボニル基、硫黄原子、スルホニル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の２価の炭化水素基、又は、芳香環を有する２価の基である。Ｚが炭化水素基である場合、該炭化水素基と式（７－１）中の各芳香環との間に酸素原子を有していてもよく、Ｚが芳香環を有する２価の基である場合、該芳香環を有する２価の基と式（７－１）中の各芳香環との間に酸

素原子を有していてもよい。式（７－１）及び式（７－２）中における芳香環の水素原子は置換されていてもよい。

[0041] 上記式（５－１）～（５－５）、及び、上記式（６－１）～（６－５）中のＢは、下記式（８－１）又は下記式（８－２）で表される２価の基であることが好ましい。

[0042] [化8]


（８－１）

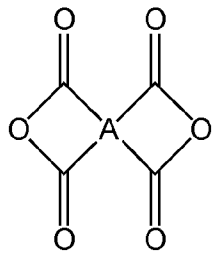

（８－２）

[0043] 式（８－１）及び式（８－２）中、＊は、結合位置であり、式（８－１）中、Ｙは、結合手、酸素原子、カルボニル基、硫黄原子、スルホニル基、直鎖状若しくは分岐鎖状の２価の炭化水素基、又は、芳香環を有する２価の基である。Ｙが炭化水素基である場合、該炭化水素基と式（８－１）中の各芳香環との間に酸素原子を有していてもよく、Ｙが芳香環を有する２価の基である場合、該芳香環を有する２価の基と式（８－１）中の各芳香環との間に酸素原子を有していてもよい。式（８－１）及び式（８－２）中における芳香環の水素原子は置換されていてもよい。

[0044] 上記式（１－１）で表される構造を有するイミドオリゴマーを製造する方法としては、例えば、下記式（９）で表される酸二無水物と下記式（１０）で表されるジアミンとを反応させる方法等が挙げられる。また、下記式（１０）で表されるジアミンに代えて脂肪族トリアミン又は芳香族トリアミンを用いることにより、上記式（２－１）で表される構造を有するイミドオリゴマーを製造することができる。

[0045]

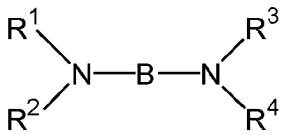
[化9]



（９）

[0046] 式（９）中、Ａは、上記式（１－１）中のＡと同じ４価の基である。

[0047] [化10]



（１０）

[0048] 式（１０）中、Ｂは、上記式（１－１）中のＢと同じ２価の基であり、R^1～R^4は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の炭化水素基である。

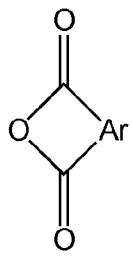
[0049] 上記式（９）で表される酸二無水物と上記式（１０）で表されるジアミンとを反応させる方法の具体例を以下に示す。

まず、予め上記式（１０）で表されるジアミンを、反応により得られるアミック酸オリゴマーが可溶な溶媒（例えば、Ｎ－メチルピロリドン等）に溶解させ、得られた溶液に上記式（９）で表される酸二無水物を添加して反応させてアミック酸オリゴマー溶液を得る。次いで、加熱や減圧等により溶媒を除去し、更に、約２００℃以上で１時間以上加熱してアミック酸オリゴマーを反応させる方法等が挙げられる。上記式（９）で表される酸二無水物と上記式（１０）で表されるジアミンとのモル比、及び、イミド化条件を調整することにより、所望の数平均分子量を有し、両末端に上記式（１－１）で表される構造を有するイミドオリゴマーを得ることができる。

また、上記式（９）で表される酸二無水物の一部を下記式（１１）で表される酸無水物に置き換えることにより、所望の数平均分子量を有し、一方の末端に上記式（１－１）で表される構造を有し、他方の末端に下記式（１１）で表される酸無水物に由来する構造を有するイミドオリゴマーを得ることができる。この場合、上記式（９）で表される酸二無水物と下記式（１１）で

表される酸無水物とは、同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。更に、上記式（１０）で表されるジアミンの一部を下記式（１２）で表されるモノアミンに置き換えることにより、所望の数平均分子量を有し、一方の末端に上記式（１－１）で表される構造を有し、他方の末端に下記式（１２）で表されるモノアミンに由来する構造を有するイミドオリゴマーを得ることができる。この場合、上記式（１０）で表されるジアミンと下記式（１２）で表されるモノアミンとは、同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。

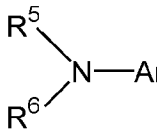
[0050] [化11]



（１１）

[0051] 式（１１）中、Ａｒは、置換されていてもよい２価の芳香族基である。

[0052] [化12]



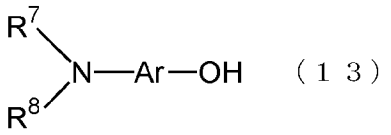
（１２）

[0053] 式（１２）中、Ａｒは、置換されていてもよい１価の芳香族基であり、R^5及びR^6は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の炭化水素基である。

[0054] 上記式（１－２）で表される構造を有するイミドオリゴマーを製造する方法としては、例えば、上記式（９）で表される酸二無水物と上記式（１０）で表されるジアミンと下記式（１３）で表されるフェノール性水酸基含有モノアミンとを反応させる方法等が挙げられる。また、上記式（１０）で表されるジアミンに代えて脂肪族トリアミン又は芳香族トリアミンを用いることにより、上記式（２－２）で表される構造を有するイミドオリゴマーを製造することができる。

[0055]

[化13]



（１３）

[0056] 式（１３）中、Ａｒは、置換されていてもよい２価の芳香族基であり、Ｒ^{7}及びＲ^{8}は、それぞれ独立に、水素原子又は１価の炭化水素基である。

[0057] 上記式（９）で表される酸二無水物と上記式（１０）で表されるジアミンと上記式（１３）で表されるフェノール性水酸基含有モノアミンとを反応させる方法の具体例を以下に示す。

まず、予め上記式（１３）で表されるフェノール性水酸基含有モノアミン及び上記式（１０）で表されるジアミンを、反応により得られるアミック酸オリゴマーが可溶な溶媒（例えば、Ｎ－メチルピロリドン等）に溶解させ、得られた溶液に上記式（９）で表される酸二無水物を添加して反応させてアミック酸オリゴマー溶液を得る。次いで、加熱や減圧等により溶媒を除去し、更に、約２００℃以上で１時間以上加熱してアミック酸オリゴマーを反応させる方法等が挙げられる。上記式（９）で表される酸二無水物と上記式（１０）で表されるジアミンと上記式（１３）で表されるフェノール性水酸基含有モノアミンとのモル比、及び、イミド化条件を調整することにより、所望の数平均分子量を有し、両末端に上記式（１－２）で表される構造を有するイミドオリゴマーを得ることができる。

また、上記式（１３）で表されるフェノール性水酸基含有モノアミンの一部を上記式（１２）で表されるモノアミンに置き換えることにより、所望の数平均分子量を有し、一方の末端に上記式（１－２）で表される構造を有し、他方の末端に上記式（１２）で表されるモノアミンに由来する構造を有するイミドオリゴマーを得ることができる。この場合、上記式（１３）で表されるフェノール性水酸基含有モノアミンと上記式（１２）で表されるモノアミンとは、同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。

[0058] 上記式（９）で表される酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸無水

物、３，３’－オキシジフタル酸無水物、３，４’－オキシジフタル酸無水物、４，４’－オキシジフタル酸無水物、４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物、４，４’－ビス（２，３－ジカルボキシルフェノキシ）ジフェニルエーテルの酸二無水物、ｐ－フェニレンビス（トリメリテート無水物）、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

なかでも、溶解性及び耐熱性により優れるものとなることから、上記イミドオリゴマーの原料に用いる酸二無水物としては、融点が２４０℃以下の芳香族性酸二無水物が好ましく、融点が２２０℃以下の芳香族性酸二無水物がより好ましく、融点が２００℃以下の芳香族性酸二無水物が更に好ましく、３，４’－オキシジフタル酸二無水物（融点１８０℃）、４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物（融点１９０℃）が特に好ましい。

なお、本明細書において上記「融点」は、示差走査熱量計を用いて、１０℃／ｍｉｎにて昇温した際の吸熱ピークの温度として測定される値を意味する。上記示差走査熱量計としては、例えば、ＥＸＴＥＡＲ　ＤＳＣ６１００（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）等が挙げられる。

[0059] 上記式（１０）で表されるジアミンのうち、芳香族ジアミンとしては、例えば、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、ｏ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、３，３’－ジアミノジフェニルスルフォン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフォン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）メタン、２，２－ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）プロパン、１，３－ビス（２－（４－アミノフェニル）－２－プロ

ピル）ベンゼン、１，４－ビス（２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシフェニルメタン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシフェニルエーテル、ビスアミノフェニルフルオレン、ビストルイジンフルオレン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジヒドロキシフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジヒドロキシビフェニル等が挙げられる。なかでも、入手性に優れることから、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、１，３－ビス（２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、１，４－ビス（２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンが好ましく、更に溶解性及び耐熱性に優れることから、１，３－ビス（２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、１，４－ビス（２－（４－アミノフェニル）－２－プロピル）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼンがより好ましい。

[0060] 上記式（１１）で表される酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、３－メチルフタル酸無水物、４－メチルフタル酸無水物、１，２－ナフタル酸無水物、２，３－ナフタル酸無水物、１，８－ナフタル酸無水物、２，３－アントラセンジカルボキシ酸無水物、４－ｔｅｒｔ－ブチルフタル酸無水物、４－エチニルフタル酸無水物、４－フェニルエチニルフタル酸無水物、４－フルオロフタル酸無水物、４－クロロフタル酸無水物、４－ブロモフタル酸無水物、３，４－ジクロロフタル酸無水物等が挙げられる。

[0061] 上記式（１２）で表されるモノアミンとしては、例えば、アニリン、ｏ－トルイジン、ｍ－トルイジン、ｐ－トルイジン、２，４－ジメチルアニリン、

３，４－ジメチルアニリン、３，５－ジメチルアニリン、２－ｔｅｒｔ－ブチルアニリン、３－ｔｅｒｔ－ブチルアニリン、４－ｔｅｒｔ－ブチルアニリン、１－ナフチルアミン、２－ナフチルアミン、１－アミノアントラセン、２－アミノアントラセン、９－アミノアントラセン、１－アミノピレン、３－クロロアニリン、ｏ－アニシジン、ｍ－アニシジン、ｐ－アニシジン、１－アミノ－２－メチルナフタレン、２，３－ジメチルアニリン、２，４－ジメチルアニリン、２，５－ジメチルアニリン、３，４－ジメチルアニリン、４－エチルアニリン、４－エチニルアニリン、４－イソプロピルアニリン、４－（メチルチオ）アニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－１，４－フェニレンジアミン等が挙げられる。

[0062] 上記式（１３）で表されるフェノール性水酸基含有モノアミンとしては、例えば、３－アミノフェノール、４－アミノフェノール、４－アミノ－ｏ－クレゾール、５－アミノ－ｏ－クレゾール、４－アミノ－２，３－キシレノール、４－アミノ－２，５－キシレノール、４－アミノ－２，６－キシレノール、４－アミノ－１－ナフトール、５－アミノ－２－ナフトール、６－アミノ－１－ナフトール、４－アミノ－２，６－ジフェニルフェノール等が挙げられる。なかでも、入手性及び保存安定性に優れ、硬化後に高いガラス転移温度が得られることから、４－アミノ－ｏ－クレゾール、５－アミノ－ｏ－クレゾールが好ましい。

[0063] 上述した製造方法で上記イミドオリゴマーを製造した場合、上記イミドオリゴマーは、上記式（１－１）で表される構造を有する複数種のイミドオリゴマー又は上記式（１－２）で表される構造を有する複数種のイミドオリゴマーと、各原料との混合物（イミドオリゴマー組成物）に含まれるものとして得られる。上記式（１０）で表されるジアミンに代えて脂肪族トリアミン又は芳香族トリアミンを用いた場合は、上記イミドオリゴマーは、上記式（２－１）で表される構造を有する複数種のイミドオリゴマー又は上記式（２－２）で表される構造を有する複数種のイミドオリゴマーと、各原料との混合物（イミドオリゴマー組成物）に含まれるものとして得られる。該イミドオ

リゴマー組成物は、イミド化率が７０％以上であることにより、硬化剤として用いた場合に高温での機械的強度及び長期耐熱性により優れる硬化物を得ることができる。

上記イミドオリゴマー組成物のイミド化率の好ましい下限は７５％、より好ましい下限は８０％である。また、上記イミドオリゴマー組成物のイミド化率の好ましい上限は特にないが、実質的な上限は９８％である。

なお、上記「イミド化率」は、フーリエ変換赤外分光光度計（ＦＴ－ＩＲ）を用いて全反射測定法（ＡＴＲ法）にて測定を行い、アミック酸のカルボニル基に由来する１６６０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク吸光度面積から下記式にて導出することができる。上記フーリエ変換赤外分光光度計としては、例えば、ＵＭＡ６００（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製）等が挙げられる。なお、下記式中における「アミック酸オリゴマーのピーク吸光度面積」は、酸二無水物とジアミン又はフェノール性水酸基含有モノアミンとを反応させた後、イミド化工程を行わずに溶媒をエバポレーション等により除去することで得られるアミック酸オリゴマーの吸光度面積である。

イミド化率（％）＝１００×（１－（イミド化後のピーク吸光度面積）／（アミック酸オリゴマーのピーク吸光度面積））

[0064] 上記イミドオリゴマー組成物は、硬化性樹脂組成物中における溶解性の観点から、２５℃においてテトラヒドロフラン１０ｇに対して３ｇ以上溶解することが好ましい。

[0065] 上記硬化性樹脂と上記硬化剤（後述する硬化促進剤を含有する場合は更に硬化促進剤）との合計１００重量部中における上記硬化剤の含有量の好ましい下限は２０重量部、好ましい上限は８０重量部である。上記硬化剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が、硬化性及び保存安定性により優れるものとなる。上記硬化剤の含有量のより好ましい下限は２５重量部、より好ましい上限は７５重量部である。

[0066] 本発明の硬化性樹脂組成物は、無機充填剤を含有する。

上記無機充填剤を含有することにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化

物が誘電特性に優れるものとなる。

[0067] 上記無機充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、窒化ホウ素、酸化マグネシウム、ベーマイト等が挙げられる。なかでも、シリカが好ましい。

[0068] 上記無機充填剤の平均粒子径の好ましい下限は０．２μｍ、好ましい上限は５μｍである。上記無機充填剤の平均粒子径がこの範囲であることにより、塗工性等を悪化させることなく、硬化性樹脂組成物中における分散性により優れるものとなり、硬化物の誘電特性と接着性とを両立する効果により優れるものとなる。上記無機充填剤の平均粒子径のより好ましい下限は０．５μｍ、より好ましい上限は２μｍである。

なお、上記無機充填剤の平均粒子径は、粒度分布測定装置を用いて、上記無機充填剤を溶媒（水、有機溶媒等）に分散させて測定することができる。上記粒度分布測定装置としては、例えば、ＮＩＣＯＭＰ　３８０ＺＬＳ（ＰＡＲＴＩＣＬＥ　ＳＩＺＩＮＧ　ＳＹＳＴＥＭＳ社製）等が挙げられる。

[0069] 上記硬化性樹脂組成物の固形分全体１００重量部中における上記無機充填剤の含有量の好ましい下限は６５重量部である。上記無機充填剤の含有量が６５重量部以上であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化後の誘電特性により優れるものとなる。上記無機充填剤の含有量のより好ましい下限は７０重量部である。

また、塗工性及び接着性の観点から、上記硬化性樹脂組成物の固形分全体１００重量部中における上記無機充填剤の含有量の好ましい上限は７３重量部、より好ましい上限は７１重量部である。

なお、本明細書において、上記「硬化性樹脂組成物の固形分全体」とは、硬化性樹脂組成物が後述する溶剤を含む場合は該溶剤以外の成分全体を意味する。

[0070] 本発明の硬化性樹脂組成物は、分散剤を含有する。

上記分散剤を含有することにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、上記無機充填剤の分散状態を均一にすることができ、硬化物が接着性に優れるものとなる。

[0071] 上記分散剤としては、例えば、ポリウレタン系分散剤、脂肪酸系分散剤、ポリアミノ系分散剤、ポリアクリレート系分散剤等が挙げられる。なかでも、９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度を上述した範囲とすることが特に容易となることから、ポリウレタン系分散剤が好ましい。

[0072] 上記硬化性樹脂組成物の固形分全体１００重量部中における上記分散剤の含有量の好ましい下限は０．０５重量部、好ましい上限は１．０重量部である。上記分散剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化後の誘電特性と接着性とを両立する効果により優れるものとなる。上記分散剤の含有量のより好ましい下限は０．１重量部、より好ましい上限は０．７重量部である。

[0073] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化促進剤を含有することが好ましい。上記硬化促進剤を含有することにより、硬化時間を短縮させて生産性を向上させることができる。

[0074] 上記硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール系硬化促進剤、３級アミン系硬化促進剤、ホスフィン系硬化促進剤、リン系硬化促進剤、光塩基発生剤、スルホニウム塩系硬化促進剤等が挙げられる。なかでも、保存安定性に優れることから、イミダゾール系硬化促進剤が好ましい。上記硬化促進剤は、単独で用いられてもよいし、２種類以上が組み合わせて用いられてもよい。

[0075] 上記硬化促進剤の含有量は、上記硬化性樹脂と上記硬化剤と上記硬化促進剤との合計１００重量部に対して、好ましい下限が０．０１重量部、好ましい上限が１０重量部である。上記硬化促進剤の含有量がこの範囲であることにより、優れた接着性等を維持したまま、硬化時間を短縮させる効果により優れるものとなる。上記硬化促進剤の含有量のより好ましい下限は０．０５重量部、より好ましい上限は５重量部である。

[0076] 本発明の硬化性樹脂組成物は、応力緩和、靭性付与等を目的として有機充填剤を含有してもよい。

上記有機充填剤としては、例えば、シリコーンゴム粒子、アクリルゴム粒子、ウレタンゴム粒子、ポリアミド粒子、ポリアミドイミド粒子、ポリイミド

粒子、ベンゾグアナミン粒子、及び、これらのコアシェル粒子等が挙げられる。なかでも、ポリアミド粒子、ポリアミドイミド粒子、ポリイミド粒子が好ましい。

[0077] 上記有機充填剤の含有量は、上記硬化性樹脂と上記硬化剤（上記硬化促進剤を含有する場合は更に上記硬化促進剤）との合計１００重量部に対して、好ましい上限が３００重量部である。上記有機充填剤の含有量がこの範囲であることにより、優れた接着性等を維持したまま、得られる硬化物が靭性等により優れるものとなる。上記有機充填剤の含有量のより好ましい上限は２００重量部である。

[0078] 本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲でポリマー成分を含有してもよい。上記ポリマー成分は、造膜成分としての役割を果たす。

[0079] 上記ポリマー成分の数平均分子量の好ましい下限は３０００、好ましい上限は１０万である。上記ポリマー成分の数平均分子量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が硬化前における可撓性及び加工性、及び、硬化後の耐熱性により優れるものとなる。上記ポリマー成分の数平均分子量のより好ましい下限は５０００、より好ましい上限は８万である。

[0080] 上記ポリマー成分としては、例えば、ポリイミド、フェノキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリマレイミド、シアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル等が挙げられる。なかでも、耐熱性の観点から、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリマレイミドが好ましく、ポリイミドがより好ましい。

[0081] 上記ポリマー成分の含有量は、上記硬化性樹脂と上記硬化剤（上記硬化促進剤を含有する場合は更に上記硬化促進剤）との合計１００重量部に対して、好ましい下限が０．５重量部、好ましい上限が２０重量部である。上記ポリマー成分の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物が耐熱性により優れるものとなる。上記ポリマー成分の含有量のより好ましい下限は１重量部、より好ましい上限は１０重量部である。

[0082] 本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で難燃剤を含有してもよい。

上記難燃剤としては、例えば、ベーマイト型水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水和物、ハロゲン系化合物、りん系化合物、窒素化合物等が挙げられる。なかでも、ベーマイト型水酸化アルミニウムが好ましい。

[0083] 上記難燃剤の含有量は、上記硬化性樹脂と上記硬化剤（上記硬化促進剤を含有する場合は更に上記硬化促進剤）との合計１００重量部に対して、好ましい上限が２００重量部である。上記難燃剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が優れた接着性等を維持したまま、難燃性に優れるものとなる。上記難燃剤の含有量のより好ましい上限は１５０重量部である。

[0084] 上記硬化性樹脂組成物は、塗工性等の観点から溶剤を含有してもよい。

上記溶剤としては、塗工性や貯蔵安定性等の観点から、沸点が２００℃未満の溶剤が好ましい。

上記沸点が２００℃未満の溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤、ハロゲン系溶剤、エーテル系溶剤、含窒素系溶剤等が挙げられる。

上記アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ノルマルブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、２－エチエルヘキサノール等が挙げられる。

上記ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等が挙げられる。

上記エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸メトキシブチル、酢酸アミル、酢酸ノルマルプロ

ピル、酢酸イソプロピル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等が挙げられる。

上記炭化水素系溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、イソオクタン、ノルマルデカン、ノルマルヘプタン等が挙げられる。

上記ハロゲン系溶剤としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン等が挙げられる。

上記エーテル系溶剤としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、３－メトキシ－３－メチル－１－ブタノール、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、３－メトキシブタノール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、４－メチルアニソール等が挙げられる。

上記含窒素系溶剤としては、例えば、アセトニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

なかでも、取り扱い性やイミドオリゴマーの溶解性等の観点から、沸点が６０℃以上２００℃未満のケトン系溶剤、沸点が６０℃以上２００℃未満のエステル系溶剤、及び、沸点が６０℃以上２００℃未満のエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種が好ましい。このような溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソブチル、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール等が挙げられる。

なお、上記「沸点」は、１０１ｋＰａの条件で測定される値、又は、沸点換

算図表等で１０１ｋＰａに換算された値を意味する。

[0085] 上記溶剤を含む硬化性樹脂組成物１００重量部中における上記溶剤の含有量の好ましい下限は２０重量部、好ましい上限は９０重量部である。上記溶剤の含有量がこの範囲であることにより、得られる硬化性樹脂組成物が塗工性等により優れるものとなる。上記溶剤の含有量のより好ましい下限は３０重量部、より好ましい上限は８０重量部である。

[0086] 本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で反応性希釈剤を含有してもよい。

上記反応性希釈剤としては、接着信頼性の観点から、１分子中に２つ以上の反応性官能基を有する反応性希釈剤が好ましい。

[0087] 本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、カップリング剤、貯蔵安定化剤、ブリード防止剤、フラックス剤、レベリング剤等の添加剤を含有してもよい。

[0088] 本発明の硬化性樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、混合機を用いて、硬化性樹脂と、硬化剤と、無機充填剤と、分散剤と、ポリマー成分等とを混合する方法等が挙げられる。上記混合機としては、例えば、ホモディスパー、万能ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー等が挙げられる。

[0089] 本発明の硬化性樹脂組成物を基材フィルム上に塗工し、乾燥させることにより、本発明の硬化性樹脂組成物からなる硬化性樹脂組成物フィルムを得ることができ、該硬化性樹脂組成物フィルムを硬化させて硬化物を得ることができる。

[0090] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の２３℃における誘電正接の好ましい上限が０．００４５である。上記硬化物の２３℃における誘電正接がこの範囲であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物は、多層プリント配線板等の層間絶縁材料に好適に用いることができる。上記硬化物の２３℃における誘電正接のより好ましい上限は０．００４０、更に好ましい上限は０．００３５である。

なお、上記「誘電正接」は、誘電率測定装置及びネットワークアナライザーを用いて１．０ＧＨｚの条件で測定される値である。なお、上記「誘電正接

」を測定する硬化物は、厚さを４０～２００μｍとした上記硬化性樹脂組成物フィルムを１９０℃で９０分間加熱することにより得ることができる。

[0091] 本発明の硬化性樹脂組成物は、広い用途に用いることができる。例えば、プリント配線基板用接着剤、フレキシブルプリント回路基板のカバーレイ用接着剤、銅張積層板、半導体接合用接着剤、層間絶縁材料、プリプレグ、ＬＥＤ用封止剤、構造材料用接着剤等に用いることができる。

特に、本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物が低誘電率、低誘電正接であり、誘電特性に優れるため、多層プリント配線板等の層間絶縁材料に好適に用いることができる。本発明の硬化性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁材料もまた、本発明の１つである。

発明の効果

[0092] 本発明によれば、硬化後の誘電特性及び接着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁材料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0093] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0094] （合成例１（イミドオリゴマー組成物の作製））

４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物（東京化成工業社製）１０４重量部をＮ－メチルピロリドン（富士フイルム和光純薬社製、「ＮＭＰ」）３００重量部に溶解させた。得られた溶液にダイマージアミンであるプリアミン１０７４（クローダ社製）２８重量部をＮ－メチルピロリドン１００重量部で希釈した溶液を添加し、２５℃で２時間撹拌して反応させてアミック酸オリゴマー溶液を得た。得られたアミック酸オリゴマー溶液からＮ－メチルピロリドンを減圧除去した後、３００℃で２時間加熱することにより、イミドオリゴマー組成物（イミド化率９３％）を得た。

なお、得られたイミドオリゴマー組成物は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＧＰＣ、及び、Ｆ

Ｔ－ＩＲ分析により、上記式（５－１）又は（５－３）で表される構造を有する脂肪族ジアミン残基含有イミドオリゴマー（Ａは４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物残基、Ｂはダイマージアミン残基）を含むことを確認した。また、該イミドオリゴマー組成物の重量平均分子量は２２００であった。

[0095]（合成例２（ポリイミド樹脂溶液の作製））

撹拌機、分水器、及び、窒素ガス導入管を備えた反応容器に４，４’－（４，４’－イソプロピリデンジフェノキシ）ジフタル酸無水物（東京化成工業社製）５４．６重量部、及び、シクロヘキサノン２００重量部を仕込み、溶解させた。得られた溶液に、ダイマージアミンであるプリアミン１０７４（クローダ社製）５６．１重量部とシクロヘキサノン５５．０重量部の混合溶液を滴下した後、１５０℃で８時間かけてイミド化反応を行い、ポリイミド樹脂溶液を得た。なお、得られたポリイミド樹脂溶液の固形分濃度は３０重量％、ポリイミド樹脂の数平均分子量は２５０００であった。

[0096]（実施例１～７、比較例１～４）

表１に記載された配合比に従い、各材料を撹拌混合し、実施例１～７、比較例１～４の各硬化性樹脂組成物を作製した。

得られた各硬化性樹脂組成物を厚みが約２０μｍとなるように基材ＰＥＴフィルム上に塗工し、乾燥させることにより、基材ＰＥＴフィルム上に硬化性樹脂組成物フィルムを作製した。得られた硬化性樹脂組成物フィルムからＰＥＴフィルムを剥離し、厚み５００μｍになるようにラミネーターにより積層し、積層体を得た。得られた積層体について、回転式レオメーターを用いて、周波数０．０１Ｈｚから１．０Ｈｚの条件で９０℃まで加熱し、９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度を測定した。また、同様にして得られた積層体について、回転式レオメーターを用いて、周波数１．０Ｈｚ、歪２１％、４０℃から１２０℃まで加熱し、９０℃における溶融粘度を測定した。上記回転式レオメーターとしては、ＡＲＥＳ（ＴＡインスツルメント社製）を用いた。複素粘度及び溶融粘度の測定結果を表１に示した。

[0097] ＜評価＞

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物について以下の評価を行った。結果を表１に示した。

[0098] （誘電特性）

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を基材ＰＥＴフィルム上に塗工し、乾燥させることにより、基材ＰＥＴフィルムと、該基材ＰＥＴフィルム上に厚さが４０μｍの硬化性樹脂組成物層とを有する未硬化積層フィルムを得た。得られた未硬化積層フィルムを幅２ｍｍ、長さ８０ｍｍの大きさに裁断した。裁断後の未硬化積層フィルムの硬化性樹脂組成物層から基材ＰＥＴフィルムを剥離し、ラミネーターを用いて硬化性樹脂組成物層を５層重ね合わせて厚さ約２００μｍの積層体を得た。得られた積層体を１９０℃で９０分間加熱して、硬化体を得た。得られた硬化体について、空洞共振摂動法誘電率測定装置ＣＰ５２１（関東電子応用開発社製）及びネットワークアナライザーＮ５２２４Ａ　ＰＮＡ（キーサイトテクノロジー社製）を用いて、空洞共振法で２３℃にて、周波数１．０ＧＨｚにて誘電正接を測定した。誘電正接が０．００３５以下であった場合を「◎」、誘電正接が０．００３５を超え０．００４０以下であった場合を「〇」、誘電正接が０．００４０を超え０．００４５以下であった場合を「△」、誘電正接が０．００４５を超えた場合を「×」として誘電特性を評価した。

[0099] （銅箔に対する接着性）

実施例及び比較例で得られた各硬化性樹脂組成物を、厚みが約２０μｍとなるようにポリイミド基材（東レ・デュポン社製、「カプトン１００Ｈ」、厚さ２５μｍ）上に塗工し、乾燥させることにより、ポリイミド基材上に硬化性樹脂組成物フィルムを有する積層体を得た。得られた積層体を１ｃｍ幅にカットし、硬化性樹脂組成物面側に厚さ３５μｍの銅箔（福田金属箔粉工業社製、電解銅箔の光沢面、「ＣＦ－Ｔ８Ｇ－ＵＮ－３５」）を積層して、１９０℃、３ＭＰａ、１時間の条件で熱プレスを行い、硬化性樹脂組成物層を硬化させ試験片を得た。作製後２４時間以内の試験片について、引張試験機

（ＯＲＩＥＮＴＥＣ社製、「ＵＣＴ－５００」）により、２５℃において剥離速度５０ｍｍ／ｍｉｎで９０°ピール試験を行って剥離強度を測定した。初期接着力が５Ｎ／ｃｍ以上であった場合を「◎」、４Ｎ／ｃｍ以上５Ｎ／ｃｍ未満であった場合を「〇」、３Ｎ／ｃｍ以上４Ｎ／ｃｍ未満であった場合を「△」、３Ｎ／ｃｍ未満であった場合を「×」として銅箔に対する接着性を評価した。

[0100]

[表1]

			実施例							比較例			
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
組成（重量部）	硬化性樹脂	ビスフェノールF型エポキシ樹脂（DIC社製、「EPICLON EXA－830CRP」）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	硬化剤	イミドオリゴマー組成物	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	無機充填剤	シリカ粒子スラリー（アドマテックス社製、「SC4050HOA」、平均粒子径1μm、75重量%）	727	573	840	－	727	727	727	727	727	960	727
		シリカ粒子スラリー（アドマテックス社製、「SC2050HNF」、平均粒子径0.5μm、75重量%）	－	－	－	727	－	－	－	－	－	－	－
	分散剤	ポリウレタン系分散剤（BYK社製、「BYK－9077」）	0.8	0.7	0.9	0.8	0.4	7.9	－	－	－	1.0	9.0
		ポリアミノ系分散剤（BYK社製、「DISPERBYK－140」）	－	－	－	－	－	－	0.8	－	－	－	－
		リン酸エステル系分散剤（BYK社製、「DISPERBYK－111」）	－	－	－	－	－	－	－	－	0.8	－	－
	ポリマー成分	ポリイミド樹脂溶液（固形分濃度30重量%、数平均分子量25000）	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	硬化促進剤	2,4－ジアミノ－6－（2'－メチルイミダゾリル－（1'））－エチル－s－トリアジン（四国化成工業社製、「2MZ－A」）	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	溶剤	シクロヘキサノン（富士フイルム和光純薬社製、「シクロヘキサノン」）	80	80	90	80	80	80	80	80	80	250	80
硬化性樹脂組成物の固形分全体100重量部中における無機充填剤の含有量（重量部）			70	65	73	70	70	70	70	70	70	75	70
硬化性樹脂組成物の固形分全体100重量部中における分散剤の含有量（重量部）			0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	1.0	0.1	－	0.1	0.1	1.1
90℃、歪5%、1rad／secにおける複素粘度（Pa・s）			7200	6800	7900	7500	7400	7600	7600	12000	15000	17000	8500
90℃における溶融粘度（Pa・s）			900	1000	900	800	900	1000	900	1000	1000	1100	1100
評価		誘電特性	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	◎	○
		銅箔に対する接着性	◎	◎	△	◎	○	○	○	×	×	×	×

産業上の利用可能性

[0101] 本発明によれば、硬化後の誘電特性及び接着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該硬化性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁材料を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 硬化性樹脂と、硬化剤と、無機充填剤と、分散剤とを含有し、
９０℃、歪５％、１ｒａｄ／ｓｅｃにおける複素粘度が８０００Ｐａ・ｓ以下である
ことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項2] 前記無機充填剤は、シリカである請求項１記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記硬化性樹脂組成物の固形分全体１００重量部中における前記無機充填剤の含有量が６５重量部以上である請求項１又は２記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記分散剤は、ポリウレタン系分散剤である請求項１、２又は３記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 更に、ポリマー成分を含有する請求項１、２、３又は４記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１、２、３、４又は５記載の硬化性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/031479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 101/00(2006.01)i; ***C08K 3/013***(2018.01)i
FI: C08L101/00; C08K3/013

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00; C08K3/013

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-70748 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 06 May 2021 (2021-05-06) claims, paragraphs [0053]-[0057], examples, all drawings	1-2, 5-6
X	JP 2020-522593 A (LG CHEM, LTD.) 30 July 2020 (2020-07-30) claims, paragraphs [0046]-[0050], examples	1-3, 5-6
X	JP 2013-241321 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 05 December 2013 (2013-12-05) claims, paragraphs [0165]-[0180], examples	1-6
Y		1-6
Y	JP 2015-65368 A (NITTO DENKO CORP.) 09 April 2015 (2015-04-09) claims, paragraphs [0042]-[0052], [0064], examples	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 October 2022	**25 October 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/031479

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-70748 A	06 May 2021	US 2021/0130603 A1 claims, paragraphs [0062]-[0066], examples, all drawings	
JP 2020-522593 A	30 July 2020	US 2021/0114348 A1 claims, paragraphs [0076]-[0079], examples	
JP 2013-241321 A	05 December 2013	US 2014/0349105 A1 claims, paragraphs [0323]-[0345], examples	
JP 2015-65368 A	09 April 2015	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/031479

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 101/00(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i
FI: C08L101/00; C08K3/013

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L101/00; C08K3/013

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2021-70748 A (三菱電機株式会社) 06.05.2021 (2021-05-06) 請求の範囲,段落0053-0057,実施例,図面	1-2,5-6
X	JP 2020-522593 A (エルジー・ケム・リミテッド) 30.07.2020 (2020-07-30) 請求の範囲,段落0046-0050,実施例	1-3,5-6
X	JP 2013-241321 A (三菱化学株式会社) 05.12.2013 (2013-12-05) 請求の範囲,段落0165-0180,実施例	1-6
Y		1-6
Y	JP 2015-65368 A (日東電工株式会社) 09.04.2015 (2015-04-09) 請求の範囲,段落0042-0052,0064,実施例	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
13.10.2022	25.10.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
加賀　直人 4J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/031479

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-70748 A	06.05.2021	US 2021/0130603 A1 請求の範囲,段落0062-0066, 実施例,図面	
JP 2020-522593 A	30.07.2020	US 2021/0114348 A1 請求の範囲,段落0076-0079, 実施例	
JP 2013-241321 A	05.12.2013	US 2014/0349105 A1 請求の範囲,段落0323-0345, 実施例	
JP 2015-65368 A	09.04.2015	（ファミリーなし）	