

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4986725号  
(P4986725)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012.5.11)

(51) Int. Cl.

F I

**B 3 2 B** 27/34 (2006.01)  
**C 0 8 G** 59/62 (2006.01)  
**C 0 8 K** 5/5399 (2006.01)  
**C 0 8 L** 63/00 (2006.01)  
**C 0 8 K** 7/18 (2006.01)

B 3 2 B 27/34  
C 0 8 G 59/62  
C 0 8 K 5/5399  
C 0 8 L 63/00  
C 0 8 K 7/18

Z

請求項の数 9 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-156893 (P2007-156893)  
(22) 出願日 平成19年6月13日 (2007.6.13)  
(65) 公開番号 特開2008-307762 (P2008-307762A)  
(43) 公開日 平成20年12月25日 (2008.12.25)  
審査請求日 平成22年2月15日 (2010.2.15)

(73) 特許権者 000000387  
株式会社 A D E K A  
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号  
(74) 代理人 100076532  
弁理士 羽鳥 修  
(72) 発明者 森 貴裕  
埼玉県南埼玉郡菫蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内  
(72) 発明者 福田 芳弘  
埼玉県南埼玉郡菫蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内  
(72) 発明者 高畑 義徳  
埼玉県南埼玉郡菫蒲町昭和沼20番地 株式会社 A D E K A 内

最終頁に続く

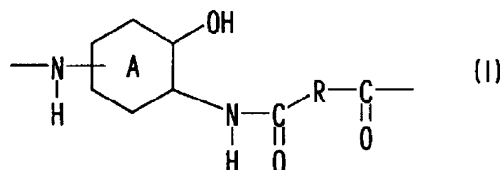
(54) 【発明の名称】 複合材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

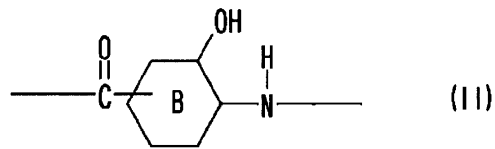
(A) 繰り返し単位中に、下記一般式(I)又は(II)で表される、フェノール性水酸基を有する構造を有するポリアミド化合物、及び、1,6-ナフタレン型エポキシ樹脂、下記【化2A】で表される4,4'-ビフェニルエポキシ樹脂又は下記【化2B】で表される脂環式エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂硬化性組成物からなる層及び(B)ポリアミドからなる層を積層して得られる複合材料。

【化1】



(式中、環Aはフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1~4のアルキル基で置換されていてもよく、Rはフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1~4のアルキル基で置換されていてもよい。)

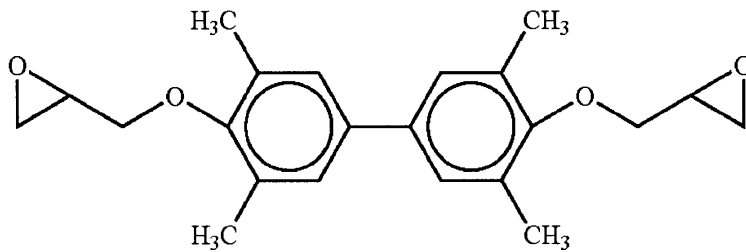
## 【化 2】



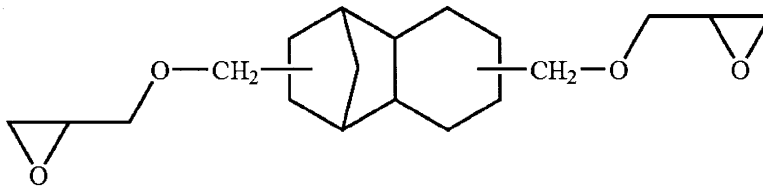
(式中、環 B は炭素原子数 6 ~ 18 のアリーレン基又は炭素原子数 13 ~ 25 のアルキリデンジアリール基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。)

10

## 【化 2 A】



## 【化 2 B】



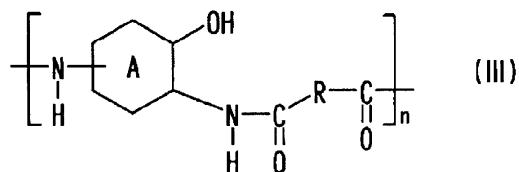
20

## 【請求項 2】

前記ポリアミド化合物が、下記一般式 (III) 又は (IV) で表されるフェノール性水酸基を有する構造を有する請求項 1 記載の複合材料。

30

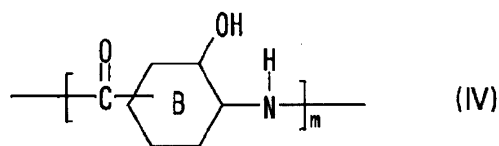
## 【化 3】



(式中、環 A はフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよく、R はフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。n は正数である。)

40

## 【化 4】



(式中、環 B は炭素原子数 6 ~ 18 のアリーレン基又は炭素原子数 13 ~ 25 のアルキリ

50

デンジアリール基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。m は正数である。)

【請求項 3】

前記 (A) 層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物を、前記 (B) 層であるポリイミドからなるフィルム又はシートの片面又は両面に塗布して前記 (A) 層を形成してなる、請求項 1 又は 2 に記載の複合材料。

【請求項 4】

膜厚 0.1 ~ 100 μm の前記 (A) 層と、膜厚 0.1 ~ 100 μm の前記 (B) 層とからなるプリプレグ化物である請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 5】

前記ポリアミド化合物が、エポキシ樹脂硬化性組成物の硬化剤である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 6】

前記 (A) 層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物が、更に充填剤を含有する請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 7】

前記充填剤が、平均粒径 0.1 ~ 20 μm の球状シリカである請求項 6 記載の複合材料。

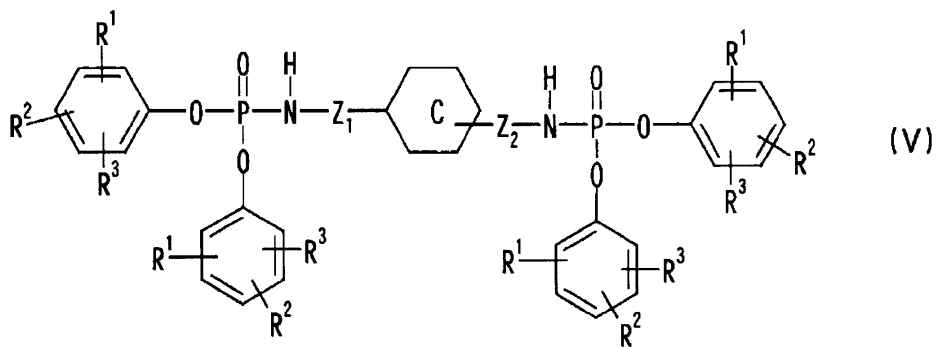
【請求項 8】

前記 (A) 層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物に、リン系難燃剤を、エポキシ樹脂と硬化剤の配合量の合計 100 重量部に対して 5 ~ 100 重量部配合してなる請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 9】

前記リン系難燃剤が、下記一般式 (V) で表されるリン酸アמיד化合物である請求項 8 記載の複合材料。

【化 5】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、各々独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基、シクロアルキル基又はハロゲン原子を表し、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>は、各々独立して、直接結合、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基、アルキリデン基を表し、環Cは炭素原子数 6 ~ 18 のアリーレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン - アルキレン (アルキリデン) - アリーレン基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は複合材料に関し、詳しくは、特定のポリアミド化合物を硬化剤として得られるエポキシ樹脂からなる層と、ポリイミドからなる層とを積層して得られる複合材料であって、該エポキシ樹脂からなる層と該ポリイミドからなる層との界面における接着性に優れた複合材料に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

プリント配線基板にはその特性からエポキシ樹脂が広く用いられており、近年の小型軽量化に伴う高密度化においてもエポキシ樹脂による対応が検討されている。

## 【 0 0 0 3 】

上記エポキシ樹脂として、2, 2 - ビス ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) プロパンと酸無水物による硬化物 ( 特許文献 1 参照 ) や、カルボン酸成分にフェノール性水酸基を有するポリアミドを配合したエポキシ樹脂 ( 特許文献 2 、 特許文献 3 及び特許文献 4 参照 ) 等が提案されている。

## 【 0 0 0 4 】

これらのエポキシ樹脂、特にプリプレグ等に用いられるエポキシ樹脂には、線膨張を低減して、温度による変形を抑制するために種々の無機フィラーを大量に配合することが行なわれている。しかし、無機フィラーを大量に配合すると引張り強度や伸びが低減したり、凝集によりショートして回路の信頼性を損なう等の問題がある。

10

## 【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】ドイツ特許 1 0 7 7 9 8 号明細書

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 3 1 7 8 4 号公報の特許請求の範囲及び第 6 頁左欄 4 0 行目から第 8 頁末尾までの実施例

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 4 9 0 8 2 号公報の特許請求の範囲

【特許文献 4】特開 2 0 0 5 - 2 9 7 2 0 号公報の特許請求の範囲

## 【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

本出願人は、上述のような事情に鑑み、特願 2 0 0 6 - 0 7 1 4 1 6 号において、プリント配線基板等に用いる材料として効果的な特定のポリアミド化合物を配合したエポキシ樹脂組成物を提案している。

ところで、プリント配線基板においては、低熱膨張性、可とう性、基板強度及び加工性等が要求されるが、これらをすべて満足させる事は困難である。そこで、低熱膨張高強度のポリイミドフィルムとポリアミド樹脂、エポキシ樹脂接着層を有する複合材料を開発することで、それらの欠点を補うことが検討されている。この複合材料には、接着層によって成型を可能とすることが要求されている。

30

## 【 0 0 0 7 】

しかし、ポリイミド単体では接着性がない為に複合材料として用いるのは不適當である。

また、ポリイミドの接着剤には可溶化ポリイミド接着剤、エポキシ樹脂接着剤等があるが、高温を要する硬化プロセスが必要であったり、接着界面の強度が十分に得られていなかったり、耐吸湿性の悪化等の欠点等を有する。

従って、本発明の課題は、ポリイミドフィルムとポリアミド樹脂、エポキシ樹脂接着層を有する複合材料において、ポリイミド層とエポキシ樹脂層との界面における接着性に優れた複合材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

## 【 0 0 0 8 】

本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、特定のポリアミド化合物を硬化剤として得られるエポキシ樹脂層及びポリイミド層を積層して得られる複合材料が上記目的を達成し得ることを見出し、本願発明に到達した。

## 【 0 0 0 9 】

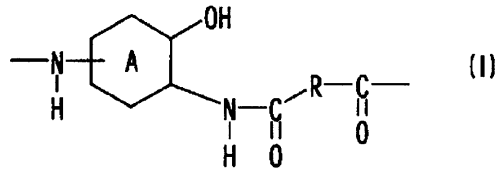
即ち、本発明は、( A ) 繰り返し単位中に、下記一般式 ( I ) 又は ( II ) で表される、フェノール性水酸基を有する構造を有するポリアミド化合物、及び、1, 6 - ナフタレン型エポキシ樹脂、及び、下記 [ 化 2 A ] で表される 4, 4 ' - ビフェニルエポキシ樹脂又は下記 [ 化 2 B ] で表される脂環式エポキシ樹脂を含有するエポキシ樹脂硬化性組成物からなる層及び ( B ) ポリイミドからなる層を積層して得られる複合材料を提供するもので

50

ある。

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】

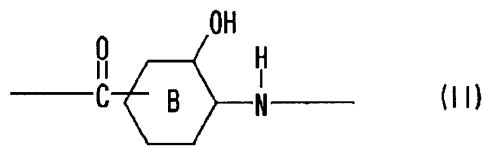


10

(式中、環 A はフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよく、R はフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。)

【 0 0 1 1 】

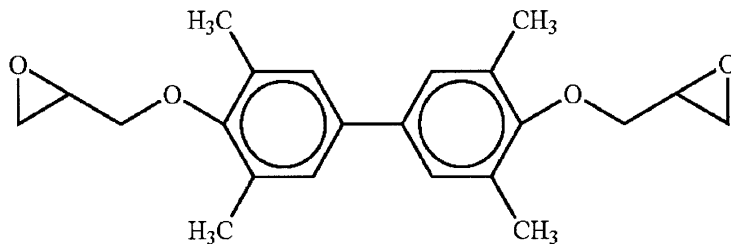
【 化 2 】



20

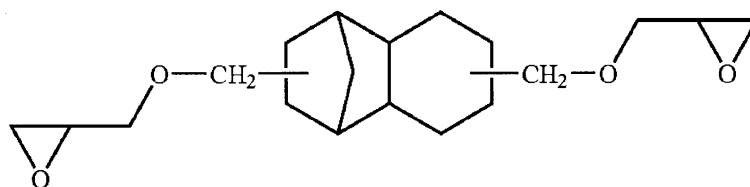
(式中、環 B は炭素原子数 6 ~ 18 のアリーレン基又は炭素原子数 13 ~ 25 のアルキリデンジアリール基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。)

【 化 2 A 】



30

【 化 2 B 】



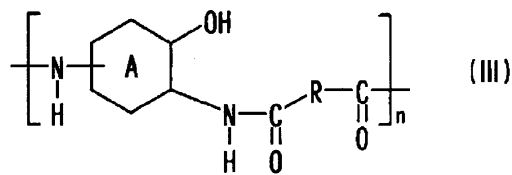
40

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、前記ポリアミド化合物が、下記一般式 (III) 又は (IV) で表されるフェノール性水酸基を有する構造を有する前記複合材料を提供するものである。

【 0 0 1 3 】

## 【化3】

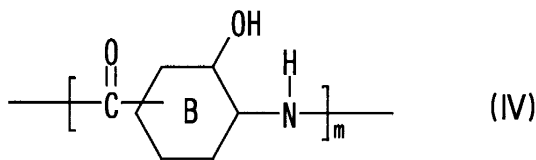


(式中、環Aはフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルキル基で置換されていてもよく、Rはフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。nは正数である。)

10

【0014】

【化4】



(式中、環Bは炭素原子数6～18のアリーレン基又は炭素原子数13～25のアルキリデンジアリーレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。mは正数である。)

20

【0017】

また、本発明は、前記(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物を、前記(B)層であるポリイミドからなるフィルム又はシートの片面又は両面に塗布して前記(A)層を形成してなる、前記複合材料を提供するものである。

【0018】

また、本発明は、膜厚0.1～100μmの前記(A)層と、膜厚0.1～100μmの前記(B)層とからなるプリプレグ化物である前記複合材料を提供するものである。

【0019】

また、本発明は、前記ポリアミド化合物が、エポキシ樹脂硬化性組成物の硬化剤である前記複合材料を提供するものである。

30

【0020】

また、本発明は、前記(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物が、更に充填剤を含有する前記複合材料を提供するものである。

【0021】

また、本発明は、前記充填剤が、平均粒径0.1～20μmの球状シリカである前記複合材料を提供するものである。

【0022】

また、本発明は、前記(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物に、リン系難燃剤を、エポキシ樹脂と硬化剤の配合量の合計100重量部に対して5～100重量部配合してなる前記複合材料を提供するものである。

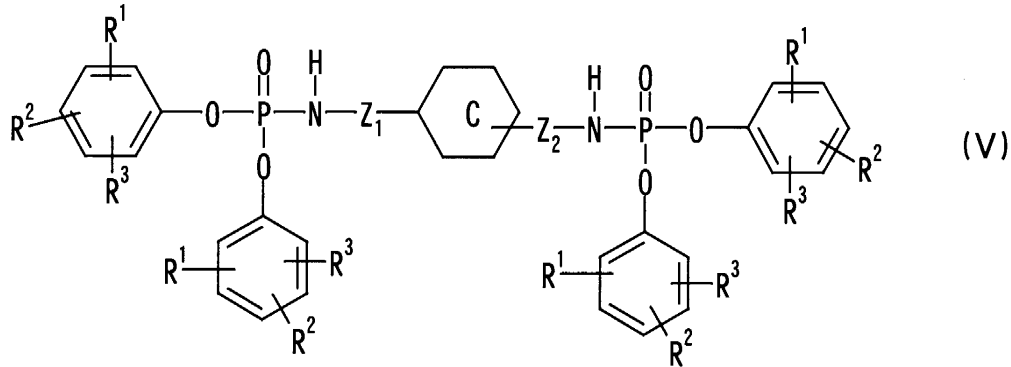
40

【0023】

また、本発明は、前記リン系難燃剤が、下記一般式(V)で表されるリン酸アמיד化合物である前記複合材料を提供するものである。

【0024】

## 【化5】



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、各々独立して、水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、シクロアルキル基又はハロゲン原子を表し、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、各々独立して、直接結合、炭素原子数1～4のアルキレン基、アルキリデン基を表し、環Cは炭素原子数6～18のアリーレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン-アルキレン(アルキリデン)-アリーレン基を表す。)

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明の複合材料は、ポリイミドとポリアミド樹脂、エポキシ樹脂からなり、ポリイミド層とエポキシ樹脂層との界面における接着性に優れた複合材料であり、多層プリント配線版、半導体インターポザー、半導体パッシベーション膜等の電気・電子材料絶縁樹脂、航空宇宙用耐熱複合材料等を提供することができる。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0026】

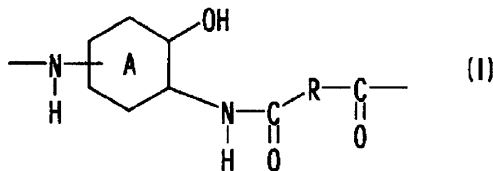
以下、本発明の複合材料について詳細に説明する。

## 【0027】

本発明で使用されるポリアミド化合物は、その繰り返し単位中に、下記一般式(I)又は(II)で表される構造を有し、その構造中に、フェノール性水酸基をアミノ基と隣接する位置に有していることに特徴がある。

## 【0028】

## 【化6】

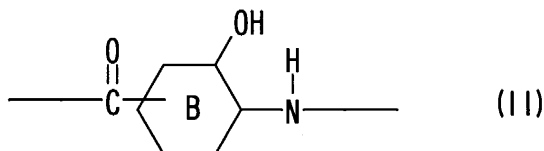


(式中、環Aはフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルキル基で置換されていてもよく、Rはフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。)

40

## 【0029】

## 【化7】



(式中、環Bは炭素原子数6～18のアリーレン基又は炭素原子数13～25のアルキリ

50

デンジアリール基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。)

【0030】

前記一般式(II)における環Bで表される、炭素原子数 6 ~ 18 のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、1,5-ナフチレン基、2,5-ナフチレン基、アントラセン-ジイル、4,4'-ビフェニレン基、4,4'-p-ターフェニレン基、4,4'-m-ターフェニレン基、2-フル-1,4-オロフェニレン基、2,5-ジメチル-1,4-フェニレン基等が挙げられる。

【0031】

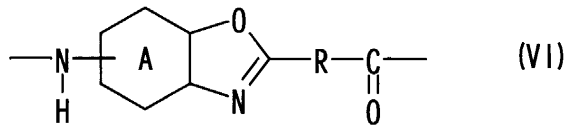
前記一般式(II)における環Bで表される炭素原子数 13 ~ 25 のアルキリデンジアアリーレン基としては、メチリデンジフェニレン基、エチリデンジフェニレン基、プロピリデンジフェニレン基、イソプロピリデンジフェニレン基、ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェニレン基、プロピリデン-3,3',5,5'-テトラフルオロジフェニレン基、フルオレン-9-イリデンジフェニレン基等が挙げられる。

【0036】

本発明で使用される前記一般式(I)のポリアミド化合物の構造には、フェノール性水酸基と、該フェノール性水酸基に隣接するアミド基とで、脱水閉環した、下記一般式(VI)の構造が含まれていてもよい。

【0037】

【化8】



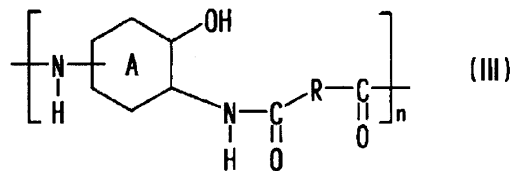
(式中、環A及びRは、前記一般式(I)と同様である。)

【0038】

本発明で使用されるポリアミド化合物は、その硬化物の物性(高ガラス転移温度、低線膨張係数、引張強度、伸び、可撓性)の点から、繰り返し単位中に、前記一般式(I)又は一般式(II)の構造のみのもを含む、下記一般式(III)又は下記一般式(IV)の構造を有するものが好ましい。

【0039】

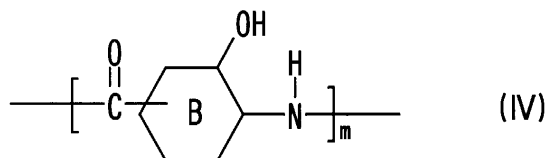
【化9】



(式中、環Aはフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよく、Rはフェニレン基又はナフチレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されていてもよい。nは正数である。)

【0040】

【化10】



10

20

30

40

50

(式中、環Bは炭素原子数6～18のアリーレン基又は炭素原子数13～25のアルキリデンジアリーレン基を表し、これらの基はハロゲン原子、水酸基、炭素原子数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。mは正数である。)

【0047】

前記一般式(IV)における環Bで表されるアリーレン基としては、前記一般式(II)におけるものと同様の基が挙げられる。

【0048】

前記一般式(IV)における環Bで表されるアルキリデンジアリーレン基としては、前記一般式(II)におけるものと同様の基が挙げられる。また、前記一般式(IV)におけるmとしては2～100であるものが、溶媒、エポキシ樹脂、その他配合物との溶解性及び硬化後のフィルム特性の点から好ましい。

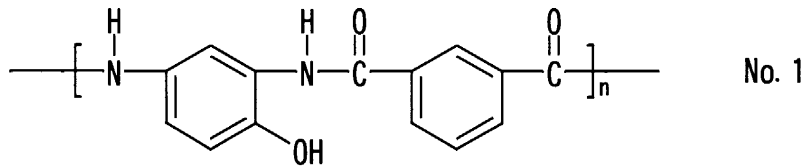
10

【0049】

本発明で使用されるポリアミド化合物のより具体的な構造としては、例えば、以下のNo. 1～No. 11の構造が挙げられる。ただし、本発明は以下の構造によりなんら制限を受けるものではない。尚、No. 3、No. 4、No. 7、No. 8及びNo. 11の構造を有するポリアミド化合物は、参考化合物である。

【0050】

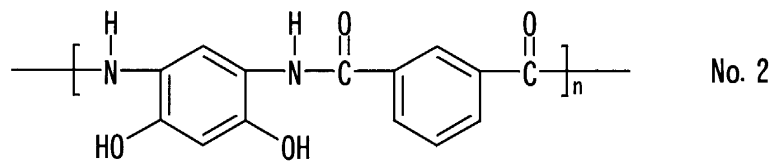
【化11】



20

【0051】

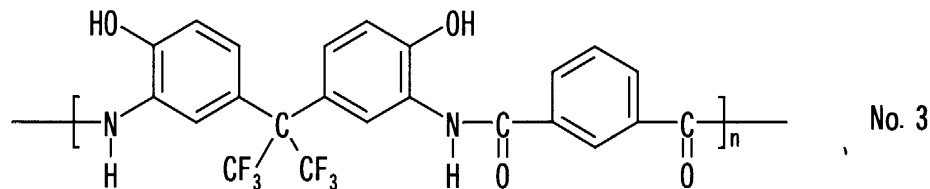
【化12】



30

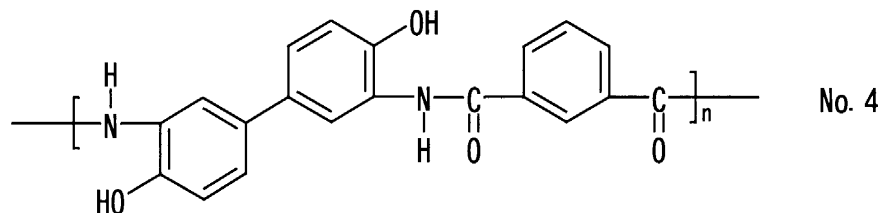
【0052】

【化13】



【0053】

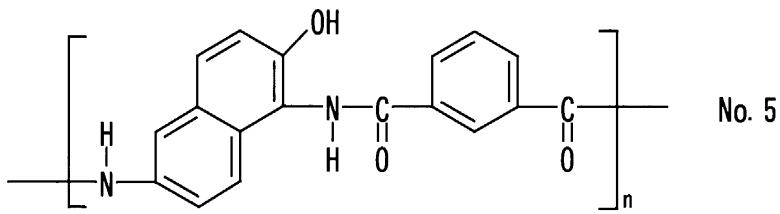
【化14】



40

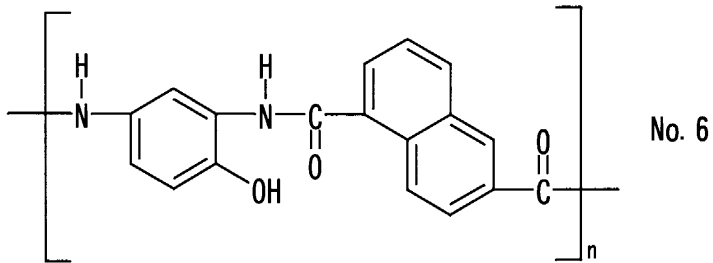
【0054】

【化15】



【0055】

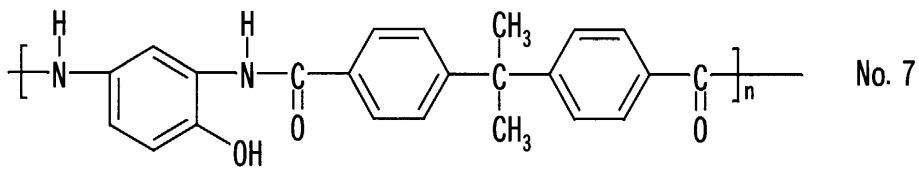
【化16】



10

【0056】

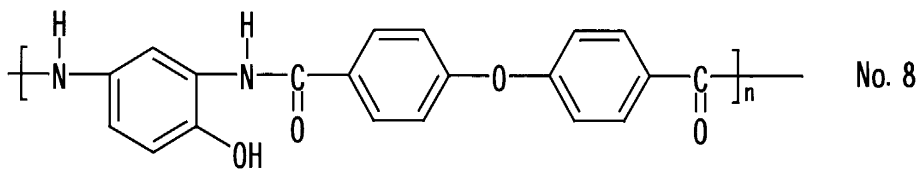
【化17】



20

【0057】

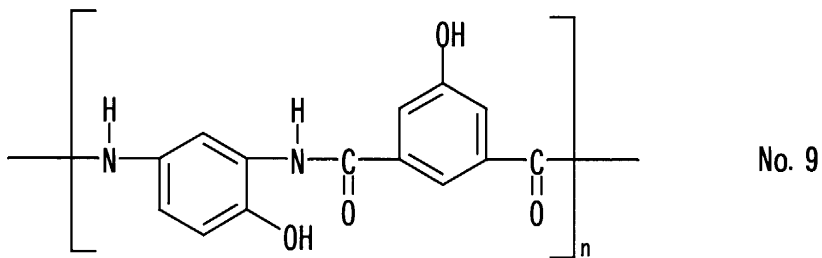
【化18】



30

【0058】

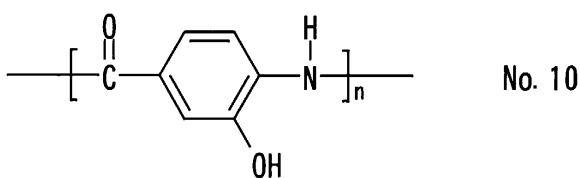
【化19】



40

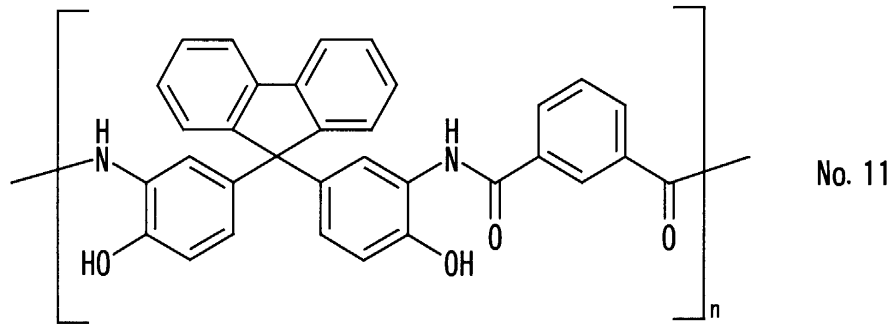
【0059】

【化20】



【0060】

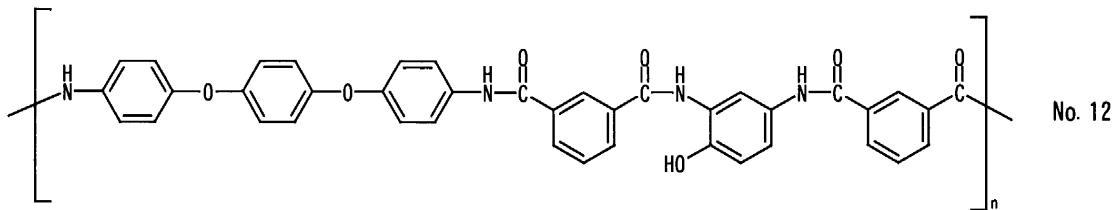
## 【化21】



10

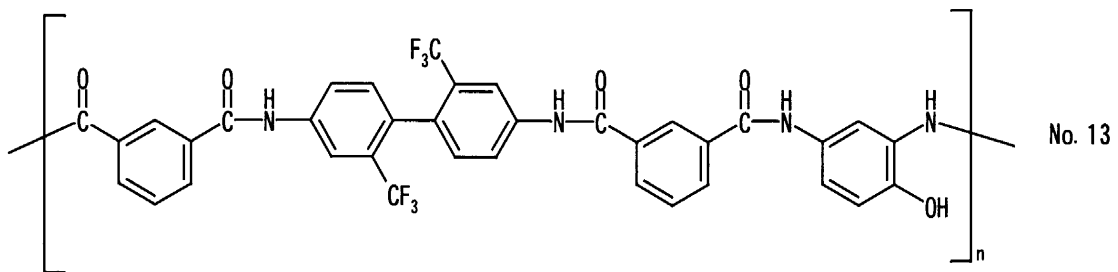
## 【0061】

## 【化22】



## 【0062】

## 【化23】



20

## 【0063】

本発明で使用されるポリアミド化合物は、フェノール性水酸基をアミノ基と隣接する位置に有する、フェノール性水酸基含有芳香族ジアミンから得ることができる。すなわち本ポリアミド化合物は、フェノール性水酸基をアミノ基と隣接する位置に有する、フェノール性水酸基含有芳香族ジアミンと、ジカルボン酸類（各種芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸等）とを原料として、構成されるポリアミド化合物である。アミノ基と隣接する位置につく、フェノール性水酸基の数は、特に限定されず、例えば原料の芳香族ジアミン1分子について、1個～4個である。

30

## 【0064】

もちろん本ポリアミド化合物は、フェノール性水酸基をアミノ基と隣接する位置に有するジアミン以外のジアミン化合物（各種芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン等）をさらに原料として、構成成分としてもよいし、フェノール性水酸基を含有するジカルボン酸をさらに使用してもかまわない。

40

## 【0065】

フェノール性水酸基をアミノ基と隣接する位置に有する、フェノール性水酸基含有芳香族ジアミンの例としては、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、*m*-トリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-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チオエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-

50

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、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフォキサイド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ベンチジン、3, 3'-ジメチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-キシリレンジアミン、2, 2'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、1, 3'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジプロピルフェニル)メタン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミンの、アミノ基と隣接する位置に、水酸基が1個~4個結合しているものが挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。またこれらは1種又は2種以上混合して用いても良いし、水酸基の結合していない芳香族ジアミンと併用してもよい。水酸基の結合していない芳香族ジアミンの例は上記したものが挙げられる。

10

## 【0066】

また、フェノール性水酸基をアミノ基と隣接する位置に有する、フェノール性水酸基含有芳香族ジアミンと反応し、本発明のポリアミド化合物を構成する、ジカルボン酸類の例としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-オキシニ安息香酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-メチレンニ安息香酸、4, 4'-メチレンニ安息香酸、4, 4'-チオニ安息香酸、3, 3'-カルボニルニ安息香酸、4, 4'-カルボニルニ安息香酸、4, 4'-スルフォニルニ安息香酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシイソフタル酸、2-ヒドロキシテレフタル酸、2, 2'-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられるが、これらに限定

20

30

## 【0067】

本発明の(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物に用いられるエポキシ樹脂は、1, 6-ナフタレン型エポキシ樹脂、4, 4'-ビフェニルエポキシ樹脂又は脂環式エポキシ樹脂である。

前記(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物において、本ポリアミド化合物はエポキシ樹脂の硬化剤として作用する。該(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物における本ポリアミド化合物(硬化剤)の使用量は、特に限定されず、通常は、エポキシ化合物の全エポキシモル数と硬化剤の官能基数の比が0.9/1.0~1.0/0.9であるが、好ましくは、エポキシ化合物の使用量が前記(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物において10~80重量%、硬化剤の使用量が前記(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物において5~90重量%となる範囲から、上記の比を満足するように選択する。また、フッ素置換された硬化剤は吸水率の低いエポキシ樹脂なるので好ましいが、フッ素置換化合物は一般に高価であり、他の特性値等も含め、用途に応じて適宜選択される。

40

## 【0068】

さらに、前記(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物には、本ポリアミド化合物以外のエポキシ樹脂硬化剤を用いることもできる。他の硬化剤と組み合わせて使用することで得られる硬化性組成物の粘度や硬化特性、また、硬化後の物性等を制御することが期待できる。他の硬化剤としては、潜在性硬化剤、ポリアミン化合物、ポリフェノール化合

50

物及びカチオン系光開始剤等が挙げられる。これら他の硬化剤は、全硬化剤中、好ましくは0.1～40重量%、さらに好ましくは0.1～10重量%となるように用いる。

【0069】

前記潜在性硬化剤としては、ジシアンジアミド、ヒドラジド、イミダゾール化合物、アミンダクト、スルホニウム塩、オニウム塩、ケチミン、酸無水物、三級アミン等が挙げられる。これら潜在性硬化剤は、一液型の硬化性組成物を与え、取り扱いが容易なので好ましい。

【0070】

前記酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物等が挙げられる。

10

【0071】

前記ポリアミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等の脂環族ポリアミン、m-キシレンジアミン等の芳香環を有する脂肪族アミン、m-フェニレンジアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 $\alpha,\omega$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ポリアミンが挙げられる。

20

前記ポリフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、t-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール、テルペンジフェノール、テルペンジカテコール、1,1,3-トリス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、ブチリデンビス(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。フェノールノボラックは得られるエポキシ樹脂の電気特性、機械強度が積層板に適しているので好ましい。

30

【0072】

前記イミダゾール化合物としては、例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル,4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類が挙げられる。

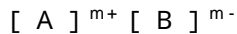
40

【0073】

本発明で使用し得るカチオン系光開始剤とは、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出させることが可能な化合物であり、特に好ましいものは、照射によってルイス酸を放出するオニウム塩である複塩又はその誘導体である。かかる化合物の代

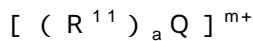
50

表的なものとしては、下記の一般式、



で表される陽イオンと陰イオンの塩を挙げることができる。

ここで陽イオン  $[A]^{m+}$  は、オニウムであるのが好ましく、その構造は、例えば、下記の一般式、



で表すことができる。

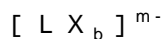
【0074】

前記一般式において、 $R^{11}$  は炭素数が 1 ~ 60 であり、炭素原子以外の原子をいくつ含んでもよい有機の基である。a は 1 ~ 5 の整数である。a 個の  $R^{11}$  は各々独立で、同一でも異なってもよい。また、少なくとも 1 つは、芳香環を有する上記の如き有機の基であることが好ましい。Q は S、N、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl、F 及び N = N からなる群から選ばれる原子あるいは原子団である。また、陽イオン  $[A]^{m+}$  中の Q の原子価を q としたとき、 $m = a - q$  なる関係が成り立つことが必要である (但し、N = N は原子価 0 として扱う)。

10

【0075】

また、陰イオン  $[B]^{m-}$  は、ハロゲン化物錯体であるのが好ましく、その構造は、例えば、下記一般式、



で表すことができる。

20

【0076】

前記一般式において、L はハロゲン化物錯体の中心原子である金属又は半金属 (Metalloid) であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co 等である。X はハロゲン原子である。b は 3 ~ 7 の整数である。また、陰イオン  $[B]^{m-}$  中の L の原子価を p としたとき、 $m = b - p$  なる関係が成り立つことが必要である。

【0077】

前記一般式で表される陰イオン  $[LX_b]^{m-}$  の具体例としては、テトラフルオロボレート ( $BF_4$ )<sup>-</sup>、ヘキサフルオロフォスフェート ( $PF_6$ )<sup>-</sup>、ヘキサフルオロアンチモネート ( $SbF_6$ )<sup>-</sup>、ヘキサフルオロアルセネート ( $AsF_6$ )<sup>-</sup>、ヘキサクロロアンチモネート ( $SbCl_6$ )<sup>-</sup> 等が挙げられる。

30

【0078】

また、陰イオン  $[B]^{m-}$  は、



で表される構造のものも好ましく用いることができる。L、X、b は上記と同様である。また、その他用いることができる陰イオンとしては、過塩素酸イオン ( $ClO_4$ )<sup>-</sup>、トリフルオロメチル亜硫酸イオン ( $CF_3SO_3$ )<sup>-</sup>、フルオロスルホン酸イオン ( $FSO_3$ )<sup>-</sup>、トルエンスルホン酸陰イオン、トリニトロベンゼンスルホン酸陰イオン等が挙げられる。

【0079】

40

本発明では、この様なオニウム塩の中でも、下記のイ) ~ 八) の芳香族オニウム塩を使用するのが特に有効である。これらの中から、その 1 種を単独で、又は 2 種以上を混合して使用することができる。

イ) フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4 - メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4 - メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩

ロ) ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ (4 - メチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ (4 - tert - ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩

ハ) 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、トリス (4 - メトキシ

50

フェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4,4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4,4'-ビス[ジ( -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4,4'-ビス[ジ( -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ-(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ-(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩等が好ましい。

10

## 【0080】

また、その他のカチオン系光開始剤として好ましいものは、(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1,2,3,4,5,6,-)- (1-メチルエチル)ベンゼン]-アイアン-ヘキサフルオロホスフェート等の鉄-アレーン錯体や、トリス(アセチルアセトナト)アルミニウム、トリス(エチルアセトナトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウム等のアルミニウム錯体とトリフェニルシラノール等のシラノール類との混合物等も挙げられる。

## 【0081】

20

これらのカチオン系光開始剤の中でも実用面と光感度の観点から、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩又は鉄-アレーン錯体を用いることが好ましい。

## 【0082】

これらのカチオン系光開始剤は、安息香酸系又は第三級アミン系等の公知の光重合促進剤の1種又は2種以上と組み合わせて用いても良い。前記カチオン系光開始剤は、本発明の(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物中、0.1~30重量%含有していることが好ましい。0.1重量%未満では添加効果が得られないことがあり、30重量%より多いと硬化物の機械強度が低下することがある。

前記カチオン系光開始剤を用いる場合の重合に用いる光源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の公知の光源を用い、紫外線、電子線、X線、放射線、高周波等の活性エネルギー線の照射により前記カチオン系光開始剤からルイス酸を放出することで、上記エポキシ化合物を硬化させる。前記光源としては、400nm以下の波長を有する光源が有効である。

30

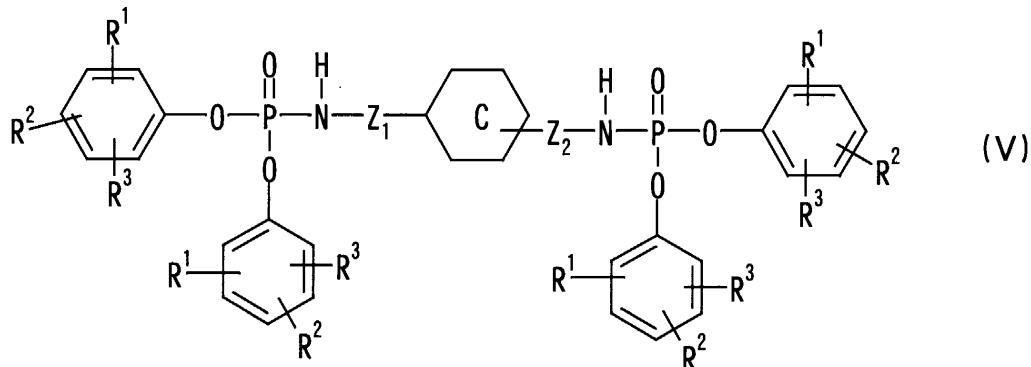
## 【0083】

本発明の(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物には、リン系難燃剤等の難燃剤を配合することができる。該難燃剤の配合量は、エポキシ樹脂と硬化剤の配合量の合計100重量部に対して、好ましくは5~100重量部、より好ましくは5~20重量部である。該難燃剤としては、下記一般式(V)で表されるリン酸アמיד化合物が好ましい。

## 【0084】

## 【化24】

40



50

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、各々独立して、水素原子、炭素原子数1～8のアルキル基、シクロアルキル基又はハロゲン原子を表し、 $Z_1$ 及び $Z_2$ は、各々独立して、直接結合、炭素原子数1～4のアルキレン基、アルキリデン基を表し、環Cは炭素原子数6～18のアリーレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン-アルキレン(アルキリデン)-アリーレン基を表す。)

**【0085】**

本発明の(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物は、充填剤を使用せずとも、その硬化物の物性(高ガラス転移温度、低線膨張係数、引張強度、伸び及び可とう性)は優れたものであるが、さらに充填剤(フィラー)を好ましく用いることもできる。

前記充填剤としては、ガラス繊維、ホウ酸アルミニウムウイスキー、窒化ホウ素ウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、酸化チタンウイスキー等の繊維状充填剤や、シリカ、溶融シリカ、アルミナ等の球状充填剤を用いることが好ましく、特に、硬化物の物性(高ガラス転移温度、低線膨張係数、引張強度、伸び及び可とう性)の点から球状シリカ又は球状の溶融シリカが好ましい。もちろん、繊維状、球状の形態に限らない、シリカ、アルミナ、ホウ酸アルミ、窒化アルミ、窒化ホウ素、チタン酸カリウム、酸化チタン等も用いることもでき、その他、充填剤として、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、マグネシア、フェライト、各種金属微粒子、黒鉛、カーボンや、炭素繊維、ガラス繊維、ボロン繊維、シリコンカーバイト繊維、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維等の無機系繊維、アラミド繊維、ポリエステル繊維、セルロース繊維、炭素繊維等の有機系繊維等が挙げられる。

**【0086】**

前記繊維状充填剤は長軸方向の長さやアスペクト比を用途に応じて適宜選択することが好ましく、球状充填剤は真球状で粒径が小さいものが好ましく、特に平均粒径が0.1～20 $\mu$ mの範囲内のものが好ましい。

**【0087】**

本発明の(A)成分を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物中の、前記充填剤の含有量は、硬化物の物性の点から、0.1～25重量%が好ましく、10～15重量%がより好ましい。

**【0088】**

本発明で用いられるエポキシ樹脂硬化性組成物には、必要に応じて、他の添加物を加えることができる。例えば天然ワックス類、合成ワックス類および長鎖脂肪族酸の金属塩類等の可塑剤、酸アミド類、エステル類、パラフィン類等の離型剤、ニトリルゴム、ブタジエンゴム等の応力緩和剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化錫、水酸化錫、酸化モリブデン、硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、赤燐、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、アルミン酸カルシウム等の無機難燃剤、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモ無水フタル酸、ヘキサプロモベンゼン、プロム化フェノールノボラック等の臭素系難燃剤、前記した以外のリン系難燃剤、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等のカップリング剤、染料や顔料等の着色剤、酸化安定剤、光安定剤、耐湿性向上剤、チキソトロピー付与剤、希釈剤、消泡剤、他の各種の樹脂、粘着付与剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、さらには、アルコール類、エーテル類、アセタール類、ケトン類、エステル類、アルコールエステル類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類やエステルエーテル類、芳香族系溶剤等の有機溶剤等を配合することもできる。本発明の(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物中の、これら他の添加物の含有量は、好ましくは合計で5重量%以下とする。

**【0089】**

本発明の(B)層を形成するポリイミドは特に制限されるものではないが、例えば、テトラカルボン酸無水物成分とジアミン成分とを有機溶媒中で反応させてポリイミド酸溶液を経て得ることができるものである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 0 】

前記ジアミン成分としては、例えば、1, 2 - フェニレンジアミン、1, 3 - フェニレンジアミン、1, 4 - フェニレンジアミン、3, 3' - ジアミノビフェニル、3, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3'' - ジアミノテルフェニル、4, 4'' - ジアミノテルフェニル、3, 3''' - ジアミノクァテルフェニル、4, 4''' - ジアミノクァテルフェニル、3, 3'''' - ジアミノキルクフェニル、4, 4'''' - ジアミノキルクフェニル、オキシ - 3, 3' - ジアニリン、オキシ - 4, 4' - ジアニリン、チオ - 3, 3' - ジアニリン、チオ - 4, 4' - ジアニリン、スルホニル - 3, 3' - ジアニリン、スルホニル - 4, 4' - ジアニリン、メチレン - 3, 3' - ジアニリン、メチレン - 4, 4' - ジアニリン、1, 2 - エチレン - 3, 3' - ジアニリン、1, 2 - エチレン - 4, 4' - ジアニリン、1, 1 - エチリデン - 3, 3' - ジアニリン、1, 1 - エチリデン - 4, 4' - ジアニリン、1, 3 - プロピリデン - 3, 3' - ジアニリン、1, 3 - プロピリデン - 4, 4' - ジアニリン、2, 2 - プロピリデン - 3, 3' - ジアニリン、2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ジアニリン、ジフルオロメチレン - 3, 3' - ジアニリン、ジフルオロメチレン - 4, 4' - ジアニリン、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1, 2 - エチレン - 3, 3' - ジアニリン、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1, 2 - エチレン - 4, 4' - ジアニリン、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1, 1 - エチリデン - 3, 3' - ジアニリン、2, 2, 2 - トリフルオロ - 1, 1 - エチリデン - 4, 4' - ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 3, 3' - ジアニリン、1, 1, 1, 3, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ジアニリン、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1, 3 - プロピレン - 3, 3' - ジアニリン、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1, 3 - プロピレン - 4, 4' - ジアニリン、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, 3 - ビス(3 - アミノフェニルチオ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェニルチオ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 3 - ビス[2 - (3 - アミノフェニル) - 2 - プロピル]ベンゼン、1, 3 - ビス[2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - プロピル]ベンゼン、1, 3 - ビス[2 - (3 - アミノフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル]ベンゼン、1, 3 - ビス[2 - (4 - アミノフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル]ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - 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、1, 4 - ビス(3 - アミノフェニルチオ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェニルチオ)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4 - ビス[2 - (3 - 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, 4 - ビス[2 - (3 - アミノフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル]ベンゼン、1, 4 - ビス[2 - (4 - アミノフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロピル]ベンゼン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、5 - フルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、2 - フルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 4, 5, 6 - ヘキサフルオロ - 1, 3 - フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6 - ヘキサフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、3, 3' - ジアミノ - 5, 5' - ジフルオロビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' -

10

20

30

40

50

ジフルオロピフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジフルオロピフェニル、3, 3' - ジアミノ - 2, 2', 4, 4', 5, 5', 6, 6' - オクタフルオロピフェニル、4, 4' - ジアミノ - 2, 2', 3, 3', 5, 5', 6, 6' - オクタフルオロピフェニル、オキシ - 5, 5' - ビス(3 - フルオロアニリン)、オキシ - 4, 4' - ビス(2 - フルオロアニリン)、オキシ - 4, 4' - ビス(3 - フルオロアニリン)、スルホニル - 5, 5' - ビス(3 - フルオロアニリン)、スルホニル - 4, 4' - ビス(2 - フルオロアニリン)、スルホニル - 4, 4' - ビス(3 - フルオロアニリン)、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 5 - フルオロベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 5 - フルオロフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノ - 5 - フルオロフェノキシ) - 5 - フルオロベンゼン、5 - (トリフルオロメチル) - 1, 3 - フェニレンジアミン、2 - (トリフルオロメチル) - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 5 - ビス(トリフルオロメチル) - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノピフェニル、3, 3' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノピフェニル、オキシ - 5, 5' - ビス[3 - (トリフルオロメチル)アニリン]、オキシ - 4, 4' - ビス[2 - (トリフルオロメチル)アニリン]、オキシ - 4, 4' - ビス[3 - (トリフルオロメチル)アニリン]、スルホニル - 5, 5' - ビス[3 - (トリフルオロメチル)アニリン]、スルホニル - 4, 4' - ビス[2 - (トリフルオロメチル)アニリン]、スルホニル - 4, 4' - ビス[3 - (トリフルオロメチル)アニリン]、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ) - 5 - (トリフルオロメチル)ベンゼン、1, 3 - ビス[3 - アミノ - 5 - (トリフルオロメチル)フェノキシ]ベンゼン、1, 3 - ビス[3 - アミノ - 5 - (トリフルオロメチル)フェノキシ] - 5 - (トリフルオロメチル)ベンゼン、3, 3' - ビス(トリフルオロメチル) - 5, 5' - ジアミノピフェニル、ビス(3 - アミノフェノキシ)ジメチルシラン、ビス(4 - アミノフェノキシ)ジメチルシラン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェニル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェニル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、メチレンジアミン、1, 2 - エタンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、1, 5 - ペンタンジアミン、1, 6 - ヘキサンジアミン、1, 7 - ヘプタンジアミン、1, 8 - オクタタンジアミン、1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - デカンジアミン、1, 2 - ビス(3 - アミノプロポキシ)エタン、1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、ビス(3 - アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、1, 2 - ビス(3 - アミノシクロヘキシル)エタン、1, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)エタン、2, 2 - ビス(3 - アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3 - アミノシクロヘキシル)エーテル、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)エーテル、ビス(3 - アミノシクロヘキシル)スルホン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)スルホン、2, 2 - ビス(3 - アミノシクロヘキシル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - キシリレンジアミン、1, 4 - キシリレンジアミン、1, 8 - ジアミノナフタレン、2, 7 - ジアミノナフタレン、2, 6 - ジアミノナフタレン、2, 5 - ジアミノピリジン、2, 6 - ジアミノピリジン、2, 5 - ジアミノピラジン、2, 4 - ジアミノ - s - トリアジン、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、1, 4 - ビス(3 - アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン及び1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシロキサン等が挙げられる。

【0091】

前記テトラカルボン酸成分としては、例えば、ピロメリト酸二無水物、3 - フルオロピロメリト酸二無水物、3, 6 - ジフルオロピロメリト酸二無水物、3 - (トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、3, 6 - ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸

10

20

30

40

50

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、3, 3'', 4, 4'' - テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3''', 4, 4''' - クアテルフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3''', 4, 4''' - キンクフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、メチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 1 - エチリデン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 2 - エチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 3 - トリメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 4 - テトラメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 5 - ペンタメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、ジフルオロメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 1, 2 - エチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1, 3 - トリメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4 - オクタフルオロ - 1, 4 - テトラメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - デカフルオロ - 1, 5 - ペンタメチレン - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、オキシ - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、チオ - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、スルホニル - 4, 4' - ジフタル酸二無水物、1, 3 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1, 3 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 4 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 3 - ビス[2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 2 - プロピル]ベンゼン二無水物、1, 4 - ビス[2 - (3, 4 - ジカルボキシフェニル) - 2 - プロピル]ベンゼン二無水物、ビス[3 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、2, 2 - ビス[3 - (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、2, 2 - ビス[4 - (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、2, 2 - ビス[3 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2 - ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジメチルシラン二無水物、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、2, 3, 6, 7 - 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、1, 2, 5, 6 - ナフタレ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、2, 3, 6, 7 - アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8 - フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、カルボニル - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、メチレン - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、1, 2 - エチレン - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、1, 1 - エチリデン - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、オキシ - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、チオ - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、スルホニル - 4, 4' - ビス(シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)二無水物、2, 2' - ジフルオロ - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5' - ジフルオロ - 3, 3', 4, 4' -

10

20

30

40

50

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 5, 5', 6, 6' - ヘキサフルオロ -  
 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' - ビス(トリフルオ  
 ロメチル) - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5' - ビス  
 (トリフルオロメチル) - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、6  
 , 6' - ビス(トリフルオロメチル) - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸  
 二無水物、2, 2', 5, 5' - テトラキス(トリフルオロメチル) - 3, 3', 4, 4' -  
 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 6, 6' - テトラキス(トリフルオロメ  
 チル) - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5, 5', 6, 6' -  
 テトラキス(トリフルオロメチル) - 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二  
 無水物、2, 2', 5, 5', 6, 6' - ヘキサキス(トリフルオロメチル) - 3, 3', 4  
 , 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、オキシ - 4, 4' - ビス(3 - フルオロフ  
 タル酸)二無水物、オキシ - 4, 4' - ビス(5 - フルオロフタル酸)二無水物、オキシ  
 - 4, 4' - ビス(6 - フルオロフタル酸)二無水物、オキシ - 4, 4' - ビス(3, 5,  
 6 - トリフルオロフタル酸)二無水物、オキシ - 4, 4' - ビス[3 - (トリフルオロメ  
 チル)フタル酸]二無水物、オキシ - 4, 4' - ビス[5 - (トリフルオロメチル)フタ  
 ル酸]二無水物、オキシ - 4, 4' - ビス[6 - (トリフルオロメチル)フタル酸]二無  
 水物、オキシ - 4, 4' - ビス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水  
 物、オキシ - 4, 4' - ビス[3, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物  
 、オキシ - 4, 4' - ビス[5, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、  
 オキシ - 4, 4' - ビス[3, 5, 6 - トリス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水  
 物、スルホニル - 4, 4' - ビス(3 - フルオロフタル酸)二無水物、スルホニル - 4,  
 4' - ビス(5 - フルオロフタル酸)二無水物、スルホニル - 4, 4' - ビス(6 - フルオ  
 ロフタル酸)二無水物、スルホニル - 4, 4' - ビス(3, 5, 6 - トリフルオロフタル  
 酸)二無水物、スルホニル - 4, 4' - ビス[3 - (トリフルオロメチル)フタル酸]二  
 無水物、スルホニル - 4, 4' - ビス[5 - (トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物  
 、スルホニル - 4, 4' - ビス[6 - (トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、スル  
 ホニル - 4, 4' - ビス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、ス  
 ルホニル - 4, 4' - ビス[3, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、  
 スルホニル - 4, 4' - ビス[5, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物  
 、スルホニル - 4, 4' - ビス[3, 5, 6 - トリス(トリフルオロメチル)フタル酸]  
 二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4'  
 - ビス(3 - フルオロフタル酸)二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ -  
 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ビス(5 - フルオロフタル酸)二無水物、1, 1, 1,  
 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ビス(6 - フルオロ  
 フタル酸)二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン  
 - 4, 4' - ビス(3, 5, 6 - トリフルオロフタル酸)二無水物、1, 1, 1, 3, 3,  
 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ビス[3 - (トリフルオロメ  
 チル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピ  
 リデン - 4, 4' - ビス[5 - (トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1,  
 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ビス[6 - (トリフ  
 ルオロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2  
 - プロピリデン - 4, 4' - ビス[3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無  
 水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ビ  
 ス[3, 6 - ビス(トリフルオロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3  
 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プロピリデン - 4, 4' - ビス[5, 6 - ビス(トリフルオ  
 ロメチル)フタル酸]二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2, 2 - プ  
 ロピリデン - 4, 4' - ビス[3, 5, 6 - トリス(トリフルオロメチル)フタル酸]二  
 無水物、9 - フェニル - 9 - (トリフルオロメチル)キサンテン - 2, 3, 6, 7 - テト  
 ラカルボン酸二無水物、9, 9 - ビス(トリフルオロメチル)キサンテン - 2, 3, 6,  
 7 - テトラカルボン酸二無水物及びビシクロ[2, 2, 2]オクト - 7 - エン - 2, 3,

10

20

30

40

50

5, 6 - テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

【0092】

前記ポリアミド酸を得るためには、有機溶媒中、前記ジアミン成分の使用量が、前記テトラカルボン酸無水物成分のモル数に対する比として好ましくは0.90～1.10であり、より好ましくは0.95～1.05で反応させてポリアミド酸とすることが好ましい。

【0093】

このポリアミド酸においては、ポリマーの末端を封止することが好ましい。末端封止剤を用いて封止する場合、その末端封止剤としては無水フタル酸及びその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びその置換体、無水コハク酸及びその置換体、アミン成分としてはアニリン及びその置換体が挙げられるがこれに限るものではない。

10

【0094】

前記有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドンおよび1, 3 - ジメチルイミダゾリジン等が用いられる。これらの溶媒は、単独であるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0095】

前記ポリアミド酸溶液は、好ましくは、固形分濃度1～15重量%、より好ましくは3～10重量%のポリアミド酸の溶液が調製される。

【0096】

上記得られたポリアミド酸溶液を賦形して加熱脱水することによって(B)層を形成するポリイミドのフィルムあるいはシートを作成することができる。

20

【0097】

本発明に使用される(B)層を形成するポリイミドは上記方法によって特に制限されるものではなく、通常知られた方法で製造することができ、さらに通常市販されているものを組成物として使用することもできる。このような市販品としては、例えば、宇部興産「ユープレックス」、東レ・デュポン「カプトン」、カネカ「アピカル」等があげられる。

【0098】

前記(A)層を形成するエポキシ硬化性樹脂組成物と前記(B)層を形成するポリイミドとから本発明の複合材料を製造する方法は、例えば、以下の1)～3)の方法が挙げられる。

30

1) ポリイミドフィルム又はシートにエポキシ樹脂硬化性樹脂組成物を任意の厚みで塗布し、熱乾燥又はUV照射によってB-ステージ状態にしたプリプレグを得る方法。

2) ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン等のキャリアーフィルム上にエポキシ樹脂硬化性組成物を任意の厚みで塗布し、熱乾燥又はUV照射によってB-ステージ状態にしたドライフィルムを作成し、使用前にポリイミドフィルムへ熱転写ラミネートしプリプレグを得る方法。

3) 積層成型時に2)で作成したドライフィルムとポリイミドを一括積層する方法。

【0099】

前記(A)層であるエポキシ樹脂層及び(B)層であるポリイミド層の膜厚は任意であるが、好ましくは、共に0.1～100μmである。

40

【0100】

以上述べた本発明の(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物は、これをN-メチルピロリドン、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の好適な有機溶媒で希釈してワニスとなし、これを(B)層であるポリイミドからなるフィルムに塗布させ、加熱するという通常の方法によりプリプレグを製造することができる。また、このプリプレグを複数枚重ね合わせ、その積層構造の片面又は両面に銅箔を重ね合わせた後、これを通常の方法で加熱・加圧することにより、ポリイミド・ポリアミド・エポキシ樹脂複合体を得ることができる。このとき、銅箔を用いなければ、積層板が得られる。また、該銅張積層板(内

50

層板)に回路を形成し、ついで銅箔をエッチング処理した後、内層板の少なくとも片面にプリプレグ及び銅箔を重ね合わせ、これを例えば170、40kg/cm<sup>2</sup>の圧力で90分間加熱・加圧するという通常の方法により、多層板を製造することができる。さらに、該銅張積層板もしくは該多層板にスルーホールを形成し、スルーホールメッキを行った後、所定の回路を形成するという通常の方法により、プリント配線板を製造することができる。

【0101】

本発明の(A)層及び(B)層からなる複合材料は、多層プリント配線版、半導体インターポザー、半導体パッシベーション膜等の電気・電子材料絶縁樹脂、航空宇宙用耐熱複合材料等の用途に使用することができる。

10

【実施例】

【0102】

以下に合成例及び実施例により本発明を詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本発明はなんら制限を受けるものではない。尚、実施例1、4、7、10、13及び16は参考例である。

【0103】

〔合成例1〕実施ポリマー(No.1の構造を有するポリアミドの合成)

【0104】

2,4-ジアミノフェノール5.49g(0.045モル)をN-メチルピロリドン(以下NMP)40g及びピリジン15.33gの混合物に溶かした溶液に、イソフタロイルクロライド10.05g(0.0495モル)をNMP40gに溶かした溶液を-15~0で滴下した。-15~0を保持したまま2時間反応させ、さらに室温で2時間反応させた。この反応溶液を、約2リットルのイオン交換水で再沈後、ろ過して150で3時間減圧乾燥して白色粉末(実施ポリマー1)15g(収率79.1%)を得た。

20

得られた化合物は、赤外吸収スペクトルによりアミド結合の形成を確認し、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより重量平均分子量の7000のポリマーであることを確認した。

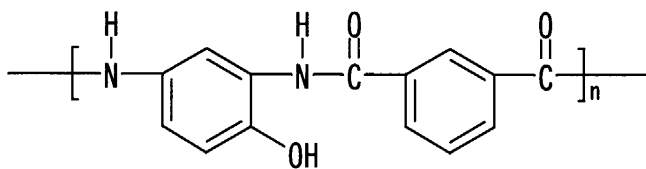
また、分析により粘度は270cps(25、30重量%NMP溶液)でOH当量は289g/eqであった。

【0105】

30

【化25】

実施ポリマー1(No.1の構造を有するポリアミド)



【0106】

40

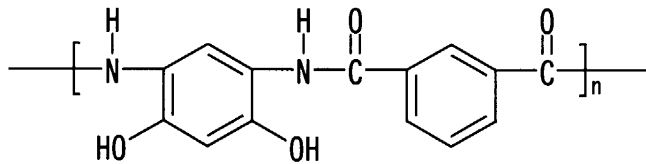
〔合成例2~17〕

合成例1と同様にして下記の実施ポリマー2~17を合成した。得られた実施ポリマーの重量平均分子量、粘度、OH当量を下記に示す。

【0107】

## 【化26】

実施ポリマー2 (No. 2の構造を有するポリアミド)



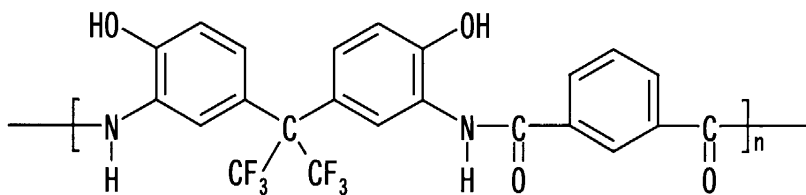
粘度：200cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：1500  
 OH当量：150g/eq

10

## 【0108】

## 【化27】

実施ポリマー3 (No. 3の構造を有するポリアミド)



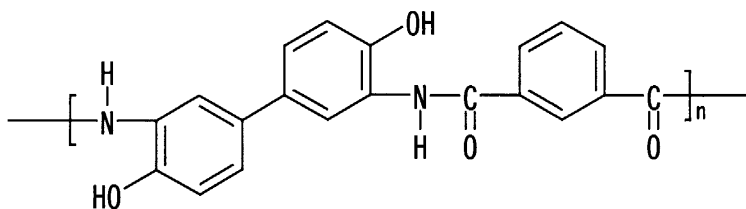
粘度：250cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：2600  
 OH当量：260g/eq

20

## 【0109】

## 【化28】

実施ポリマー4 (No. 4の構造を有するポリアミド)



粘度：350cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：1900  
 OH当量：190g/eq

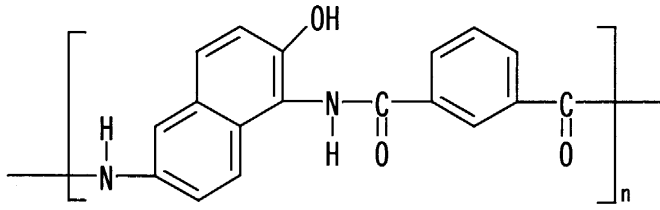
30

40

## 【0110】

## 【化29】

実施ポリマー5 (No. 5の構造を有するポリアミド)



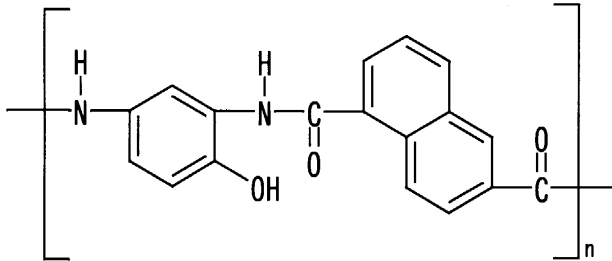
10

粘度：300cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：1700  
 OH当量：335g/eq

## 【0111】

## 【化30】

実施ポリマー6 (No. 6の構造を有するポリアミド)



20

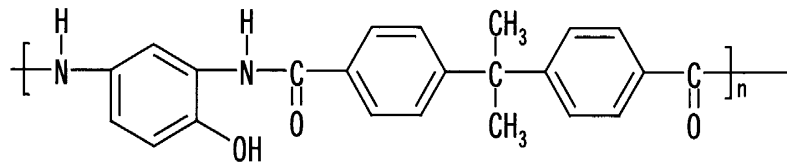
粘度：400cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：3300  
 OH当量：335g/eq

30

## 【0112】

## 【化31】

実施ポリマー7 (No. 7の構造を有するポリアミド)



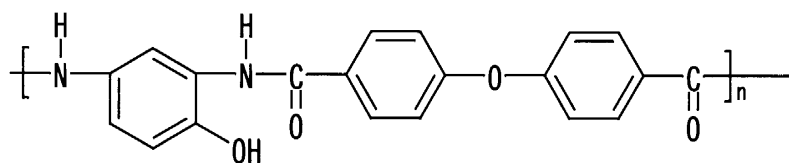
40

粘度：350cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：4000  
 OH当量：405g/eq

## 【0113】

## 【化32】

実施ポリマー8 (No. 8の構造を有するポリアミド)



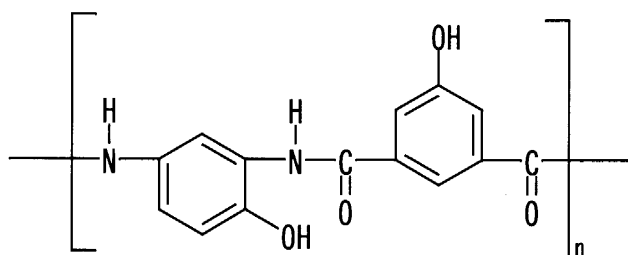
粘度：350cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：3750  
 OH当量：375g/eq

10

## 【0114】

## 【化33】

実施ポリマー9 (No. 9の構造を有するポリアミド)



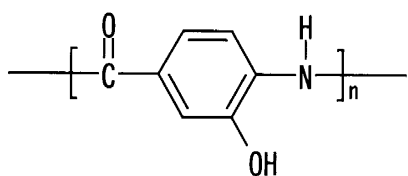
粘度：450cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：3300  
 OH当量：165g/eq

20

## 【0115】

## 【化34】

実施ポリマー10 (No. 10の構造を有するポリアミド)



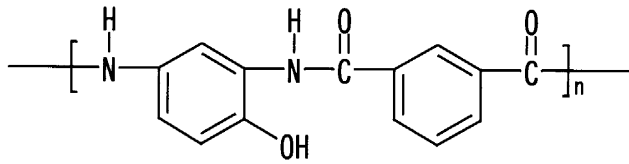
粘度：200cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：1700  
 OH当量：165g/eq

40

## 【0116】

## 【化35】

実施ポリマー11 (No. 1の構造を有するポリアミド)



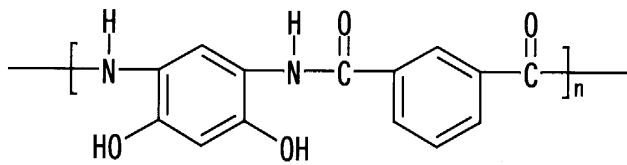
粘度：300cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：14000  
 OH当量：285g/eq

10

## 【0117】

## 【化36】

実施ポリマー12 (No. 2の構造を有するポリアミド)



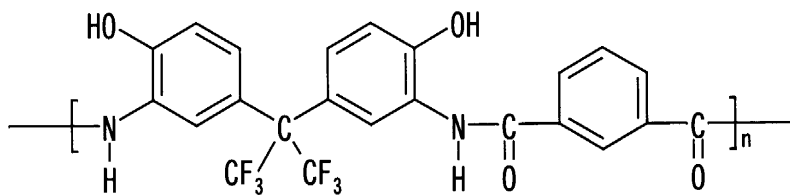
粘度：400cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：10000  
 OH当量：150g/eq

20

## 【0118】

## 【化37】

実施ポリマー13 (No. 3の構造を有するポリアミド)



粘度：350cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：12000  
 OH当量：260g/eq

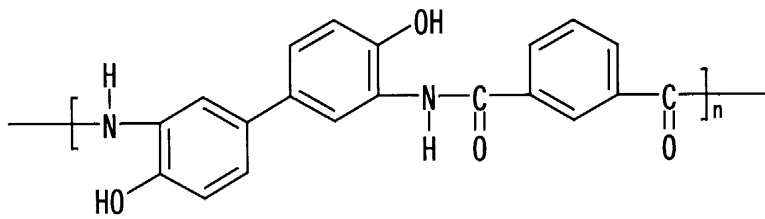
30

## 【0119】

40

## 【化38】

実施ポリマー14 (No. 4の構造を有するポリアミド)



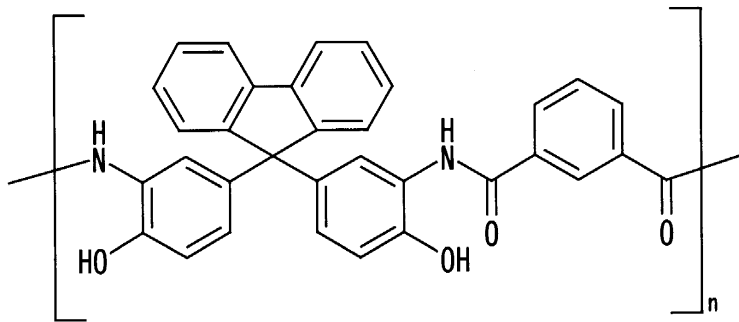
粘度：280cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：13500  
 OH当量：190g/eq

10

## 【0120】

## 【化39】

実施ポリマー15 (No. 11の構造を有するポリアミド)



粘度：260cps  
 (25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：14800  
 OH当量：255g/eq

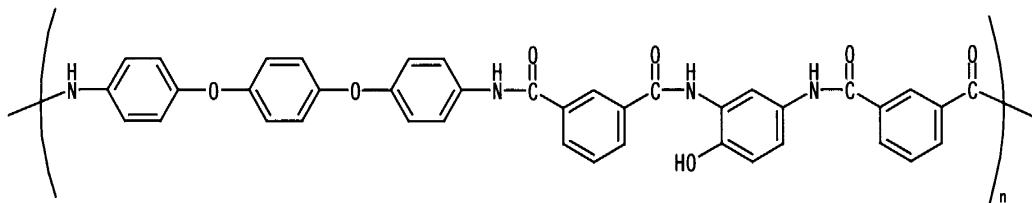
20

30

## 【0121】

## 【化40】

実施ポリマー16 (No. 12の構造を有するポリアミド)



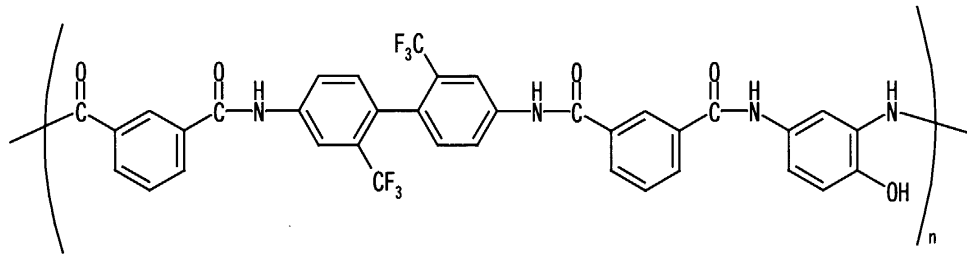
粘度：280cps  
 25℃、30wt%NMP 溶液)  
 重量平均分子量：17000  
 OH当量：676g/eq

40

## 【0122】

## 【化 4 1】

実施ポリマー17 (No. 13の構造を有するポリアミド)



粘度：285cps  
(25℃、30wt%NMP溶液)  
重量平均分子量：16300  
OH当量：704g/eq

10

## 【0123】

〔実施例1～18〕

前記合成例で得られた実施ポリマーを用いて表1又は表2に記載の配合により、(A)層を形成するエポキシ樹脂硬化性組成物をそれぞれ調製した。配合量は重量部を示す。(B)層であるポリアミドからなるフィルム(厚み25μm)に、前記エポキシ樹脂硬化性樹脂組成物を15μmの厚みで塗布し、熱乾燥によってB-ステージ状態にしたプリプレグを得た。得られたプリプレグをガラスエポキシ基板に真空熱プレスで180℃、1時間貼付硬化し、密着強度測定用試験片を得た。

20

フィルムピール強度はJIS-C6481に基づき1cm幅パターンの90度剥離試験によって調べた。

同様に、80℃温水(イオン交換水)に24時間浸漬した後の測定と、室温でプロピレンカーボネート(PC)に24時間浸漬した後の測定とを行なった。

## 【0124】

〔比較例1～5〕

表3に記載の配合により、エポキシ樹脂硬化性組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして、密着強度測定用試験片を得た。得られた試験片を実施例1と同様にして評価した。

30

## 【0125】

【表 1】

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
実施ホ <sup>○</sup> リマー									
10	50	50	50	50	50	50			
11							50	50	50
17									
エポキシ樹脂									
EP-1	50						50		
EP-2		50				40		50	
EP-3			50						50
EP-4				50					
EP-5					50				
2E4MZ	3	3	3	3	3	3	3	3	3
化合物 (V1)						10			
シリカフィラー	10	10	10	10	10	10	10	10	10
評価結果									
フィルムビ <sup>○</sup> ール強度	0.7	1.7	1.4	0.7	1.8	1.8	0.8	2.0	1.8
温水浸漬後	0.6	1.5	1.4	0.7	1.7	1.8	0.7	2.0	1.8
PC 液浸漬後	0.7	1.6	1.3	0.6	1.7	1.7	0.7	2.0	1.8

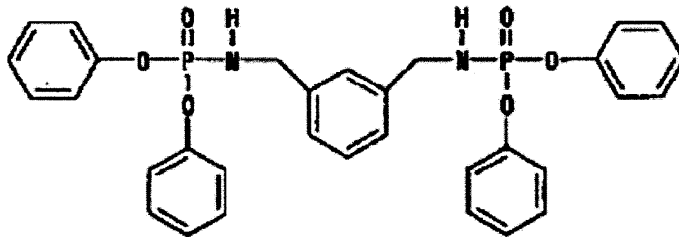
EP-1 : EP-4100E ; (株)ADEKA製ビスフェノールA型エポキシ樹脂  
 EP-2 : 1, 6-NDE ; (株)ADEKA製1, 6-ナフタレン型エポキシ樹脂  
 EP-3 : YX-4000H ; ジャパンエポキシレジン(株)製4, 4'-ビフェニルエポキシ樹脂

EP-4 : N-665 ; 大日本インキ化学(株)製ノボラックフェノールエポキシ樹脂

EP-5 : EP-4088 ; (株)ADEKA製脂環式エポキシ樹脂

2E4MZ : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

化合物(V1) :



シリカフィラー : 球状シリカ 平均粒径  $0.5 \mu\text{m}$

【 0 1 2 6 】

【表 2】

	実施例								
	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
実施ポリマー									
1 0									
1 1	50	50	50						
1 7				50	50	50	50	50	50
エポキシ樹脂									
EP-1				50					
EP-2			40		50				40
EP-3						50			
EP-4	50						50		
EP-5		50						50	
2E4MZ	3	3	3	3	3	3	3	3	3
化合物 (V1)			10						10
シカチン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
評価結果									
フィルムビール強度	0.9	2.1	2.1	1.0	2.1	1.8	0.7	1.9	2.2
温水浸漬後	0.8	2.0	2.0	0.8	2.0	1.6	0.6	1.8	2.1
PC 液浸漬後	0.7	2.0	2.0	0.9	1.9	1.6	0.6	1.7	2.0

10

20

【 0 1 2 7 】

【表 3】

	比較例				
	1	2	3	4	5
実施ポリマー					
1 0					
1 1					
1 7					
エポキシ樹脂					
EP-1	50				
EP-2		50			
EP-3			50		
EP-4				50	
EP-5					50
2E4MZ	3	3	3	3	3
化合物(V1)					
シカチン	10	10	10	10	10
評価結果					
フィルムビール強度	0.6	1.3	1.0	0.3	1.5
温水浸漬後	0.1	0.6	0.7	剥離	1.0
PC 液浸漬後	膨潤	剥がれ	膨潤	剥がれ	剥がれ

30

40

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
B 3 2 B 27/38 (2006.01) B 3 2 B 27/38  
H 0 5 K 1/03 (2006.01) H 0 5 K 1/03 6 1 0 L

審査官 前田 知也

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 1 2 9 4 8 0 ( W O , A 1 )  
特開平 0 9 - 1 7 6 4 8 5 ( J P , A )

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2