

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7676106号
(P7676106)

(45)発行日 令和7年5月14日(2025.5.14)

(24)登録日 令和7年5月2日(2025.5.2)

(51)国際特許分類	F I
C 08 L 79/08 (2006.01)	C 08 L 79/08
C 08 G 59/30 (2006.01)	C 08 G 59/30
C 08 G 59/62 (2006.01)	C 08 G 59/62
C 08 K 3/013(2018.01)	C 08 K 3/013
C 08 L 63/00 (2006.01)	C 08 L 63/00
	A

請求項の数 19 (全38頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-167177(P2019-167177)	(73)特許権者	000000066 味の素株式会社 東京都中央区京橋1丁目15番1号
(22)出願日	令和1年9月13日(2019.9.13)	(74)代理人	110002147 弁理士法人酒井国際特許事務所
(65)公開番号	特開2021-42340(P2021-42340A)	(72)発明者	鶴井 一彦 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1-1 味 の素株式会社内
(43)公開日	令和3年3月18日(2021.3.18)	合議体	
審査請求日	令和4年4月5日(2022.4.5)	審判長	柴田 昌弘
審判番号	不服2023-13464(P2023-13464/J 1)	審判官	植前 充司
審判請求日	令和5年8月9日(2023.8.9)	審判官	宮久保 博幸

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体と、当該支持体上に設けられた樹脂組成物で形成された樹脂組成物層とを含む、樹脂シートであって、

樹脂組成物が、(A)エポキシ樹脂、(B)無機充填材、及び(C)ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物であり、

(A)成分が、(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂を含み、

(A-1)成分が、環状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂であり、

(A)成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、10質量%以上であり、

(A)成分全量を100質量%とした場合、(A-1)成分の含有量が、20質量%以上であり、

(B)成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、20質量%以上40質量%以下であり、

(C)成分が、(1)ジアミン化合物とテトラカルボン酸無水物とのイミド化を含む反応により得られる樹脂、或いは(2)ジイソシアネート化合物とテトラカルボン酸無水物とのイミド化を含む反応により得られる樹脂であり、

(C)成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、10質量%以上であり、

樹脂組成物をアルキド系離型剤で処理されたPETフィルムの離型処理面上に、乾燥後

10

20

の樹脂組成物層の厚さが 4.0 μm になるよう均一に塗布し、8.0 ~ 1.20 (平均 1.00) で 6 分間乾燥させてシートを形成した場合における、ガラスプローブの直径 5 mm、荷重 1 kgf/cm²、接触速度 0.5 mm/s、引張速度 0.5 mm/s、保持時間 1.0 秒、温度 80 の条件で測定した樹脂組成物層のタック力が、1.8 N 以下である、樹脂シート。

【請求項 2】

テトラカルボン酸無水物が、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、及びジフタル酸二無水物から選ばれるテトラカルボン酸無水物を含む、請求項 1 に記載の樹脂シート。

【請求項 3】

ジアミン化合物が、脂肪族ジアミン化合物、及びジアニリン化合物から選ばれるジアミン化合物を含み、

ジイソシアネート化合物が、脂肪族ジイソシアネート化合物、ビスイソシアナトベンゼン化合物、及び両末端イソシアナト基ポリウレタンから選ばれるジイソシアネート化合物を含む、請求項 1 に記載の樹脂シート。

【請求項 4】

テトラカルボン酸無水物が、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、及び骨格原子として酸素原子を含むジフタル酸二無水物から選ばれるテトラカルボン酸無水物を含み、

ジアミン化合物が、脂肪族ジアミン化合物、及びジアニリン化合物から選ばれるジアミン化合物を含み、

ジイソシアネート化合物が、脂肪族ジイソシアネート化合物、ビスイソシアナトベンゼン化合物、及び両末端イソシアナト基ポリウレタンから選ばれるジイソシアネート化合物を含む、請求項 1 に記載の樹脂シート。

【請求項 5】

ジアミン化合物が、脂肪族ジアミン化合物を含み、

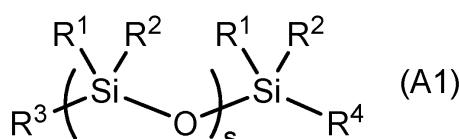
ジイソシアネート化合物が、脂肪族ジイソシアネート化合物、及び脂肪族ジイソシアネート化合物と、両末端ヒドロキシ基ポリマーとをウレタン化反応させて得られる両末端イソシアナト基ポリウレタンから選ばれるジイソシアネート化合物を含む、

請求項 3 に記載の樹脂シート。

【請求項 6】

(A-1) 成分が、式 (A1) :

【化 1】



[式中、R¹は、それぞれ独立して、エポキシアルキル基を示し；R²は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を示し；R³及びR⁴は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を示すか、或いはR³及びR⁴が一緒になって1個の-O-を示して互いに結合し、環状シロキサン骨格を形成し；sは、1以上の整数を示す。] で表される化合物である、請求項 1 ~ 5 の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項 7】

(A-1) 成分の分子量が、800 以下である、請求項 1 ~ 6 の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項 8】

(A-1) 成分のエポキシ当量が、150 g/eq. ~ 250 g/eq. である、請求項 1 ~ 7 の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

(A-1) 成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、5質量%以上である、請求項1～8の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項10】

(A-1) 成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、10質量%以下である、請求項1～9の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項11】

(B) 成分の平均粒径が、0.005μm以上1μm以下である、請求項1～10の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項12】

(B) 成分が、シリカである、請求項1～11の何れか1項に記載の樹脂シート。

10

【請求項13】

(C) 成分の重量平均分子量が、1,000以上100,000以下である、請求項1～12の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項14】

(C) 成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、20質量%以上である、請求項1～13の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項15】

(C) 成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、30質量%以下である、請求項1～14の何れか1項に記載の樹脂シート。

【請求項16】

さらに(D)硬化剤を含む、請求項1～15の何れか1項に記載の樹脂シート。

20

【請求項17】

(D) 成分が、フェノール系硬化剤、ナフトール系硬化剤、活性エステル系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、シアネットエステル系硬化剤及びカルボジイミド系硬化剤から選ばれる硬化剤を含む、請求項16に記載の樹脂シート。

【請求項18】

(D) 成分が、活性エステル系硬化剤を含む、請求項16に記載の樹脂シート。

【請求項19】

多層フレキシブル基板の絶縁層形成用である、請求項1～18の何れか1項に記載の樹脂シート。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物に関する。さらには、当該樹脂組成物を用いて得られる硬化物、樹脂シート、多層フレキシブル基板、及び半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、より薄型かつ軽量で実装密度の高い半導体部品への要求が高まっている。この要求に応えるため、フレキシブル基板を、半導体部品に用いるサブストレート基板として利用することが注目されている。フレキシブル基板は、リジッド基板と比べて薄くかつ軽量にすることができる。更に、フレキシブル基板は、柔軟で変形可能であるので、折り曲げて実装することが可能である。

40

【0003】

フレキシブル基板の絶縁材料には、一般には、ポリイミド樹脂等の柔軟性樹脂を配合することが必要であるが、ポリイミド樹脂を配合するとタック性(粘着性)が上昇して取り扱い性に劣る場合がある。無機充填材を配合することでタック性を抑えることは可能であるが(特許文献1)、無機充填材の配合率が高くなると柔軟性との両立が困難となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【文献】特開 2014 - 95047 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、無機充填材が低配合であるにもかかわらずタック性を低く抑えることができ、且つ優れた柔軟性及び優れた絶縁信頼性を備える硬化物を得ることができる樹脂組成物等を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の課題を達成すべく、本発明者らは鋭意検討した結果、(A)エポキシ樹脂、(B)無機充填材、及び(C)ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物であって、(A)成分が、(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂を含む樹脂組成物を用いることにより、(B)無機充填材の含有量が40質量%以下と低配合であってもタック性を低く抑えることができ、且つ優れた柔軟性及び優れた絶縁信頼性を備える硬化物を得ることを達成することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は以下の内容を含む。

[1] (A)エポキシ樹脂、(B)無機充填材、及び(C)ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物であって、

(A)成分が、(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂を含み、

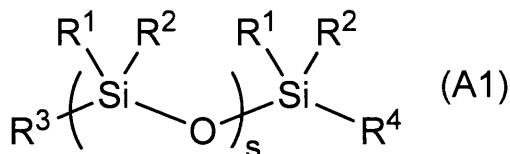
(B)成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、40質量%以下である、樹脂組成物。

[2] (A-1)成分が、環状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂である、上記[1]に記載の樹脂組成物。

[3] (A-1)成分が、式(A1)：

【0008】

【化1】



【0009】

[式中、R¹は、それぞれ独立して、エポキシアルキル基を示し；R²は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を示し；R³及びR⁴は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を示すか、或いはR³及びR⁴が一緒になって1個の-O-を示して互いに結合し、環状シロキサン骨格を形成し；sは、1以上の整数を示す。]で表される化合物である、上記[1]又は[2]に記載の樹脂組成物。

[4] (A-1)成分の分子量が、800以下である、上記[1]～[3]の何れかに記載の樹脂組成物。

[5] (A-1)成分のエポキシ当量が、150g/eq.～250g/eq.である、上記[1]～[4]の何れかに記載の樹脂組成物。

[6] (A-1)成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、5質量%以上である、上記[1]～[5]の何れかに記載の樹脂組成物。

[7] (A-1)成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、10質量%以下である、上記[1]～[6]の何れかに記載の樹脂組成物。

[8] (B)成分の平均粒径が、1μm以下である、上記[1]～[7]の何れかに記載の樹脂組成物。

10

20

30

40

50

[9] (B) 成分が、シリカである、上記 [1] ~ [8] の何れかに記載の樹脂組成物。
 [10] (C) 成分の重量平均分子量が、1,000 以上 100,000 以下である、
 上記 [1] ~ [9] の何れかに記載の樹脂組成物。

[11] (C) 成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量 % とした場合
 、20 質量 % 以上である、上記 [1] ~ [10] の何れかに記載の樹脂組成物。

[12] (C) 成分の含有量が、樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量 % とした場合
 、30 質量 % 以下である、上記 [1] ~ [11] の何れかに記載の樹脂組成物。

[13] さらに (D) 硬化剤を含む、上記 [1] ~ [12] の何れかに記載の樹脂組成物。

[14] (D) 成分が、活性エステル系硬化剤を含む、上記 [13] に記載の樹脂組成物。

[15] 多層フレキシブル基板の絶縁層形成用である、上記 [1] ~ [14] の何れかに記載の樹脂組成物。

[16] 上記 [1] ~ [15] の何れかに記載の樹脂組成物の硬化物。

[17] 支持体と、当該支持体上に設けられた上記 [1] ~ [15] の何れかに記載の樹脂組成物で形成された樹脂組成物層とを含む、樹脂シート。

[18] 上記 [1] ~ [15] の何れかに記載の樹脂組成物を硬化して形成される絶縁層を含む多層フレキシブル基板。

[19] 上記 [18] に記載の多層フレキシブル基板を備える、半導体装置。

【発明の効果】

【0010】

本発明の樹脂組成物によれば、無機充填材が低配合であるにもかかわらずタック性を低く抑えることができ、且つ優れた柔軟性及び優れた絶縁信頼性を備える硬化物を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は、下記実施形態及び例示物に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲及びその均等の範囲を逸脱しない範囲において任意に変更して実施され得る。

【0012】

<樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) 無機充填材、及び(C) ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物であって、(A) 成分が、(A - 1) シロキサン骨格含有エポキシ樹脂を含み、(B) 成分の含有量が、40 質量 % 以下である。このような樹脂組成物を用いることにより、無機充填材が低配合であるにもかかわらずタック性を低く抑えることができ、且つ優れた柔軟性及び優れた絶縁信頼性を備える硬化物を得ることができる。

【0013】

本発明の樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) 無機充填材、及び(C) ポリイミド樹脂の他に、さらに任意の成分を含んでいてもよい。任意の成分としては、例えば、(D) 硬化剤、(E) 硬化促進剤、(F) その他の添加剤、及び(G) 有機溶剤が挙げられる。以下、樹脂組成物に含まれる各成分について詳細に説明する。

【0014】

< (A) エポキシ樹脂 >

本発明の樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂を含む。(A) エポキシ樹脂とは、エポキシ基を有する硬化性樹脂を意味する。(A) エポキシ樹脂には、変性エポキシ樹脂も含まれる。

【0015】

樹脂組成物中の(A) エポキシ樹脂の含有量は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量 % とした場合、好ましくは 10 質量 % 以上、より好ましくは 20 質量 % 以上、さらに好ましくは 25 質量 % 以上、特に好ましくは 30 質量 % 以

10

20

30

40

50

上である。樹脂組成物中の(A)エポキシ樹脂の含有量の上限は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下、特に好ましくは40質量%以下である。

【0016】

<(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂>

(A)エポキシ樹脂は、(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂を含む。(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂とは、2個以上のエポキシ基を有し且つシロキサン(Si-O-Si)結合を有する化合物をいう。

【0017】

(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂は、環状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂であっても、鎖状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂であってもよいが、環状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂であることが好ましい。

10

【0018】

(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂におけるシロキサン結合を形成するケイ素原子の数は、特に限定されないが、1分子中、好ましくは3個以上あり得、好ましくは10個以下、より好ましくは8個以下、さらに好ましくは6個以下、さらにより好ましくは5個以下あり得る。特に好ましくは、4個である。

【0019】

(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂におけるエポキシ基の数は、特に限定されないが、1分子中、好ましくは3個以上あり得、好ましくは10個以下、より好ましくは8個以下、さらに好ましくは6個以下、さらにより好ましくは5個以下あり得る。特に好ましくは、4個である。

20

【0020】

(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂におけるケイ素原子は、全ての置換可能部位が、エポキシ基を有するか又は有さないアルキル基、アルケニル基、アリール基等の炭化水素基で置換されていることが好ましい。当該炭化水素基は、エポキシ基以外の置換基を有していてもよい。

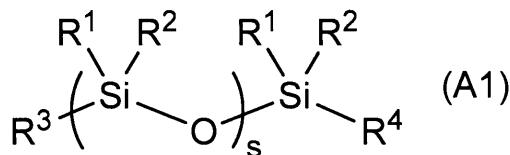
【0021】

(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂は、好ましくは、式(A1)：

30

【0022】

【化2】



【0023】

[式中、R¹は、それぞれ独立して、エポキシアルキル基を示し；R²は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を示し；R³及びR⁴は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を示すか、或いはR³及びR⁴が一緒になって1個の-O-を示して互いに結合し、環状シロキサン骨格を形成し；sは、1以上の整数を示す。]で表される化合物である。

40

【0024】

「アルキル(基)」とは、直鎖、分枝鎖及び/又は環状の1価の脂肪族飽和炭化水素基をいう。「アルキル(基)」は、炭素原子数1~10のアルキル基が好ましい。「アルキル(基)」としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、シクロペンチル基

50

、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、2-シクロヘキシルメチル基、2-シクロペンチルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。

【0025】

「エポキシアルキル基」とは、アルキル基の異なる炭素原子に結合した2個の水素原子が1個の酸素原子に置換され、オキサシクロプロパン(酸化エチレン)環を形成している基をいう。「エポキシアルキル基」は、炭素原子数2~10のエポキシアルキル基が好ましい。「エポキシアルキル基」としては、例えば、2,3-エポキシプロピル基、3,4-エポキシブチル基、4,5-エポキシペンチル基、5,6-エポキシヘキシル基等の直鎖エポキシアルキル基；2,3-エポキシ-2-メチルプロピル基、3,4-エポキシ-3-メチルブチル基等の分枝鎖エポキシアルキル基；2,3-エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、2,3-エポキシシクロヘキシル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基等の環状エポキシアルキル基；2,3-エポキシシクロペンチルメチル基、3,4-エポキシシクロペンチルメチル基、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル基、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基、2-(2,3-エポキシシクロペニチル)エチル基、2-(3,4-エポキシシクロペニチル)エチル基、2-(2,3-エポキシシクロヘキシル)エチル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(2,3-エポキシシクロペニチル)プロピル基、3-(3,4-エポキシシクロペニチル)プロピル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基、4-(2,3-エポキシシクロペニチル)ブチル基、4-(3,4-エポキシシクロペニチル)ブチル基、4-(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチル基等の環状エポキシアルキル基を末端に有する直鎖アルキル基等が挙げられる。

10

【0026】

「アルケニル(基)」とは、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する直鎖、分枝鎖及び/又は環状の1価の脂肪族不飽和炭化水素基をいう。「アルケニル(基)」は、炭素原子数2~10のアルケニル基が好ましい。「アルケニル(基)」としては、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

20

【0027】

「置換又は無置換のアルキル基」におけるアルキル基、及び「置換又は無置換のアルケニル基」におけるアルケニル基の置換基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル-オキシ基、アルキル-カルボニル基、アルキル-オキシ-カルボニル基、アルキル-カルボニル-オキシ基、アルケニル-オキシ基、アルケニル-カルボニル基、アルケニル-オキシ-カルボニル基、アルケニル-カルボニル-オキシ基、アリール基、アリール-オキシ基、アリール-カルボニル基、アリール-オキシ-カルボニル基、アリール-カルボニル基、アリール-カルボニル-オキシ基等、或いはこれらの組み合わせが挙げられる。置換基数としては、1~3個であることが好ましく、1個であることがより好ましい。

30

【0028】

「アリール(基)」とは、1価の芳香族炭化水素基をいう。「アリール(基)」は、炭素原子数6~14のアリール基が好ましい。「アリール(基)」としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

40

【0029】

「置換又は無置換のアリール基」におけるアリール基の置換基としては、特に限定されるものではないが、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルキル-オキシ基、アルキル-カルボニル基、アルキル-オキシ-カルボニル基、アルキル-カルボニル-オキシ基、アルケニル基、アルケニル-オキシ基、アルケニル-カルボニル基、アルケニル-オキシ-カルボニル基、アルケニル-カルボニル-オキシ基等が挙げられる。

50

、アルケニル-オキシ-カルボニル基、アルケニル-カルボニル-オキシ基、アリール基、アリール-アルキル基、アリール-アルケニル基、アリール-オキシ基、アリール-カルボニル基、アリール-オキシ-カルボニル基、アリール-カルボニル-オキシ基等、或いはこれらの組み合わせが挙げられる。置換基数としては、1～3個であることが好ましく、1個であることがより好ましい。

【0030】

「ハロゲン原子」としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0031】

式(A1)において、R¹は、それぞれ独立して、エポキシアルキル基を示し、好ましくは環状エポキシアルキル基を末端に有する直鎖アルキル基であり、さらに好ましくは環状エポキシアルキル基を有するメチル基、又は環状エポキシアルキル基を末端に有するエチル基であり、特に好ましくは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基である。

10

【0032】

式(A1)において、R²は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を示し、好ましくは置換又は無置換のアルキル基であり、より好ましくは(無置換)アルキル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、又はイソプロピル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0033】

式(A1)において、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、又は置換又は無置換のアリール基を示すか、或いはR³及びR⁴が一緒になって1個の-O-を示して互いに結合し、環状シロキサン骨格を形成する。R³及びR⁴は、好ましくは、それらが一緒になって1個の-O-を示して互いに結合し、環状シロキサン骨格を形成する。

20

【0034】

式(A1)において、sは、1以上の整数を示し、好ましくは2以上の整数である。sは、好ましくは9以下の整数、より好ましくは7以下の整数、さらに好ましくは5以下の整数、さらにより好ましくは4以下の整数である。特に好ましくは、sは、3である。

【0035】

(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の具体例としては、1,3,5-トリス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-1,1,3,5,5-ペンタメチルトリシロキサン等の鎖状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂；2,4,6,8-テトラキス(4-(3,4-エポキシシクロペンチル)ブチル)-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2,4,6,8-テトラキス(3-(3,4-エポキシシクロペンチル)プロピル)-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2,4,6,8-テトラキス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2,4,6,8,10-ペンタキス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-2,4,6,8-テトラメチルシクロペンタシロキサン等の環状シロキサン骨格含有エポキシ樹脂が挙げられ、中でも、2,4,6,8-テトラキス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサンが特に好ましい。

30

【0036】

(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、信越化学社製の「KR-470」(主成分：2,4,6,8-テトラキス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-2,4,6,8-テトラメチルシクロテトラシロキサン)、「X-40-2667」(主成分：1,3,5-トリス(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル)-1,1,3,5,5-ペンタメチルトリシロキサン)等が挙げられる。

40

【0037】

(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の分子量は、好ましくは2,000以下、より好ましくは1,500以下、さらに好ましくは1,000以下、特に好ましくは80

50

0以下である。下限は、例えば、200以上、400以上、600以上等とし得る。

【0038】

(A-1) シロキサン骨格含有エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは1,000 g / eq. 以下、より好ましくは500 g / eq. 以下、さらに好ましくは300 g / eq. 以下、特に好ましくは250 g / eq. 以下である。下限は、好ましくは50 g / eq. 以上、より好ましくは100 g / eq. 以上、さらに好ましくは130 g / eq. 以上、特に好ましくは150 g / eq. 以上である。

【0039】

(A-1) シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の粘度(25)は、好ましくは100 mPa·s ~ 10,000 mPa·s、より好ましくは1,000 mPa·s ~ 5,000 mPa·s である。

10

【0040】

樹脂組成物中の(A-1) シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の含有量は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは4質量%以上、特に好ましくは5質量%以上である。樹脂組成物中の(A-1) シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の含有量の上限は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。

【0041】

20

<(A-1) 成分以外の任意のエポキシ樹脂>

(A) エポキシ樹脂は、(A-1) シロキサン骨格含有エポキシ樹脂に加えて、さらにその他の任意のエポキシ樹脂を含んでいてもよい。

【0042】

(A-1) 成分以外の任意のエポキシ樹脂としては、例えば、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、tert-ブチル-カテコール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、シクロヘキサン型エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、イソシアヌラート型エポキシ樹脂、グリシジルシクロヘキサン型エポキシ樹脂等が挙げられる。任意のエポキシ樹脂は、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

30

【0043】

樹脂組成物は、(A-1) 成分以外の任意のエポキシ樹脂として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を含むことが好ましい。(A-1) 成分以外の任意のエポキシ樹脂の不揮発成分100質量%に対して、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂の割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上である。

40

【0044】

エポキシ樹脂には、温度20で液状のエポキシ樹脂(以下「液状エポキシ樹脂」ということがある。)と、温度20で固体状のエポキシ樹脂(以下「固体状エポキシ樹脂」ということがある。)がある。本発明の樹脂組成物は、(A-1) 成分以外の任意のエポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂のみを含んでいてもよく、或いは固体状エポキシ樹脂のみを含んでいてもよいが、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを組み合わせて

50

含んでいることが好ましい。

【0045】

液状エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する液状エポキシ樹脂が好ましい。

【0046】

液状エポキシ樹脂としては、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AF型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂、シクロヘキサン型エポキシ樹脂、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、及びブタジエン構造を有するエポキシ樹脂が好ましい。

10

【0047】

液状エポキシ樹脂の具体例としては、D I C社製の「HP4032」、「HP4032D」、「HP4032SS」(ナフタレン型エポキシ樹脂)；三菱ケミカル社製の「828US」、「828EL」、「jER828EL」、「825」、「エピコート828EL」(ビスフェノールA型エポキシ樹脂)；三菱ケミカル社製の「jER807」、「1750」(ビスフェノールF型エポキシ樹脂)；三菱ケミカル社製の「jER152」(フェノールノボラック型エポキシ樹脂)；三菱ケミカル社製の「630」、「630LSD」、「604」(グリシジルアミン型エポキシ樹脂)；ADEKA社製の「ED-523T」(グリシロール型エポキシ樹脂)；ADEKA社製の「EP-3950L」、「EP-3980S」(グリシジルアミン型エポキシ樹脂)；ADEKA社製の「EP-4088S」(ジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂)；新日鉄住金化学社製の「ZX1059」(ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂の混合品)；ナガセケムテックス社製の「EX-721」(グリシジルエステル型エポキシ樹脂)；ダイセル社製の「セロキサイド2021P」(エステル骨格を有する脂環式エポキシ樹脂)；ダイセル社製の「PB-3600」、日本曹達社製の「JP-100」、「JP-200」(ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂)；新日鉄住金化学社製の「ZX1658」、「ZX1658GS」(シクロヘキサン型エポキシ樹脂)等が挙げられる。これらは、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0048】

固体状エポキシ樹脂としては、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する固体状エポキシ樹脂が好ましく、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する芳香族系の固体状エポキシ樹脂がより好ましい。

30

【0049】

固体状エポキシ樹脂としては、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレン型4官能エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂が好ましい。

40

【0050】

固体状エポキシ樹脂の具体例としては、D I C社製の「HP4032H」(ナフタレン型エポキシ樹脂)；D I C社製の「HP-4700」、「HP-4710」(ナフタレン型4官能エポキシ樹脂)；D I C社製の「N-690」(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)；D I C社製の「N-695」(クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)；D I C社製の「HP-7200」、「HP-7200HH」、「HP-7200H」(ジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂)；D I C社製の「EXA-7311」、「EXA-7311-G3」、「EXA-7311-G4」、「EXA-7311-G4S」、「HP6000」(ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂)；日本化薬社製の「EPPN-502H」(トリスフェノール型エポキシ樹脂)；日本化薬社製の「NC7000L」(ナフト-

50

ルノボラック型エポキシ樹脂) ; 日本化薬社製の「NC3000H」、「NC3000」、「NC3000L」、「NC3000FH」、「NC3100」(ビフェニル型エポキシ樹脂) ; 日鉄ケミカル&マテリアル社製の「ESN475V」(ナフタレン型エポキシ樹脂) ; 日鉄ケミカル&マテリアル社製の「ESN485」(ナフトール型エポキシ樹脂) ; 日鉄ケミカル&マテリアル社製の「ESN375」(ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「YX4000H」、「YX4000」、「YX4000HK」、「YL7890」(ビキシレノール型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「YL6121」(ビフェニル型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「YX8800」(アントラセン型エポキシ樹脂) ; 三菱ケミカル社製の「YX7700」(キシレン構造含有ノボラック型エポキシ樹脂) ; 大阪ガスケミカル社製の「PG-100」、「CG-500」；三菱ケミカル社製の「YL7760」(ビスフェノールAF型エポキシ樹脂)；三菱ケミカル社製の「YL7800」(フルオレン型エポキシ樹脂)；三菱ケミカル社製の「jER1010」(固体状ビスフェノールA型エポキシ樹脂)；三菱ケミカル社製の「jER1031S」(テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂)等が挙げられる。これらは、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0051】

(A-1)成分以外の任意のエポキシ樹脂として、液状エポキシ樹脂と固体状エポキシ樹脂とを併用する場合、それらの質量比(液状エポキシ樹脂:固体状エポキシ樹脂)は、100:1~1:100の範囲が好ましく、10:1~1:40の範囲がより好ましく、1:1~1:20の範囲がさらに好ましい。

【0052】

(A-1)成分以外の任意のエポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは50g/eq.~5,000g/eq.、より好ましくは60g/eq.~2,000g/eq.、さらに好ましくは70g/eq.~1,000g/eq.、さらにより好ましくは80g/eq.~500g/eq.である。エポキシ当量は、エポキシ基1当量あたりの樹脂の質量である。このエポキシ当量は、JIS K7236に従って測定することができる。

【0053】

(A-1)成分以外の任意のエポキシ樹脂の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは100~5,000、より好ましくは250~3,000、さらに好ましくは400~1,500である。樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、ポリスチレン換算の値として測定できる。

【0054】

樹脂組成物が(A-1)成分以外の任意のエポキシ樹脂を含む場合、樹脂組成物中の(A-1)成分以外の任意のエポキシ樹脂の含有量は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、特に好ましくは20質量%以上である。樹脂組成物中の(A-1)成分以外の任意のエポキシ樹脂の含有量の上限は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下、特に好ましくは30質量%以下である。

【0055】

樹脂組成物が(A-1)成分以外の任意のエポキシ樹脂を含む場合、(A)エポキシ樹脂中の(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の含有量は、特に限定されるものではないが、(A)エポキシ樹脂全量を100質量%とした場合、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、特に好ましくは20質量%以上である。(A)エポキシ樹脂中の(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂の含有量の上限は、特に限定されるものではないが、(A)エポキシ樹脂全量を100質量%とした場合、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下、特に好ましくは25質量%以下である。

【0056】

10

20

30

40

50

< (B) 無機充填材 >

本発明の樹脂組成物は、(B)無機充填材を含む。(B)無機充填材は、粒子の状態で樹脂組成物に含まれる。

【0057】

(B)無機充填材の材料としては、無機化合物を用いる。(B)無機充填材の材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、ガラス、コーディエライト、シリコン酸化物、硫酸バリウム、炭酸バリウム、タルク、クレー、雲母粉、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、ベーマイト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化マンガン、ホウ酸アルミニウム、炭酸ストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ビスマス、酸化チタン、酸化ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、リン酸ジルコニア、及びリン酸タンゲステン酸ジルコニア等が挙げられる。これらの中でも、シリカが特に好適である。シリカとしては、例えば、無定形シリカ、溶融シリカ、結晶シリカ、合成シリカ、中空シリカ等が挙げられる。また、シリカとしては球形シリカが好ましい。(B)無機充填材は、1種類単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

10

【0058】

(B)無機充填材の市販品としては、例えば、新日鉄住金マテリアルズ社製の「SP60-05」、「SP507-05」；アドマテックス社製の「YC100C」、「YA050C」、「YA050C-MJE」、「YA010C」；トクヤマ社製の「シルフィル NSS-3N」、「シルフィル NSS-4N」、「シルフィル NSS-5N」；アドマテックス社製の「SC2500SQ」、「SO-C4」、「SO-C2」、「SO-C1」；デンカ社製の「UFP-30」、「DAW-03」、「FB-105FD」などが挙げられる。

20

【0059】

(B)無機充填材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。(B)無機充填材の平均粒径の下限は、特に限定されるものではないが、好ましくは $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。(B)無機充填材の平均粒径は、ミー(Mie)散乱理論に基づくレーザー回折・散乱法により測定することができる。具体的には、レーザー回折散乱式粒径分布測定装置により、無機充填材の粒径分布を体積基準で作成し、そのメディアン径を平均粒径として測定することができる。測定サンプルは、無機充填材 100 mg 、メチルエチルケトン 10 g をバイアル瓶に秤取り、超音波にて10分間分散させたものを使用することができる。測定サンプルを、レーザー回折式粒径分布測定装置を使用して、使用光源波長を青色及び赤色とし、フローセル方式で無機充填材の体積基準の粒径分布を測定し、得られた粒径分布からメディアン径として平均粒径を算出した。レーザー回折式粒径分布測定装置としては、例えば堀場製作所社製「LA-960」等が挙げられる。

30

【0060】

(B)無機充填材の比表面積は、特に限定されるものではないが、好ましくは $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。(B)無機充填材の比表面積の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。無機充填材の比表面積は、BET法に従って、比表面積測定装置(マウンテック社製Macrosorb HM-1210)を使用して試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出することで得られる。

40

50

【0061】

(B) 無機充填材は、適切な表面処理剤で表面処理されていることが好ましい。表面処理されることにより、(B) 無機充填材の耐湿性及び分散性を高めることができる。表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル系シランカップリング剤；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ系シランカップリング剤；p-スチリルトリメトキシシラン等のスチリル系シランカップリング剤；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のメタクリル系シランカップリング剤；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル系シランカップリング剤；N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-8-アミノオクチルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ系シランカップリング剤；トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等のイソシアヌレート系シランカップリング剤；3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン等のウレイド系シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート系シランカップリング剤；3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物等の酸無水物系シランカップリング剤；等のシランカップリング剤；メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等の非シランカップリング-アルコキシシラン化合物等が挙げられる。中でもアミノ系シランカップリング剤が好ましい。表面処理剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0062】

表面処理剤の市販品としては、例えば、信越化学工業社製の「KBM-1003」、「KBE-1003」(ビニル系シランカップリング剤)；「KBM-303」、「KBM-402」、「KBM-403」、「KBE-402」、「KBE-403」(エポキシ系シランカップリング剤)；「KBM-1403」(スチリル系シランカップリング剤)；「KBM-502」、「KBM-503」、「KBE-502」、「KBE-503」(メタクリル系シランカップリング剤)；「KBM-5103」(アクリル系シランカップリング剤)；「KBM-602」、「KBM-603」、「KBM-903」、「KBE-903」、「KBE-9103P」、「KBM-573」、「KBM-575」(アミノ系シランカップリング剤)；「KBM-9659」(イソシアヌレート系シランカップリング剤)；「KBE-585」(ウレイド系シランカップリング剤)；「KBM-802」、「KBM-803」(メルカプト系シランカップリング剤)；「KBE-9007N」(イソシアネート系シランカップリング剤)；「X-12-967C」(酸無水物系シランカップリング剤)；「KBM-13」、「KBM-22」、「KBM-103」、「KBE-13」、「KBE-22」、「KBE-103」、「KBM-3033」、「KBE-3033」、「KBM-3063」、「KBE-3063」、「KBE-3083」、「KBM-3103C」、「KBM-3066」、「KBM-7103」(非シ

10

20

30

40

50

ランカップリング - アルコキシラン化合物) 等が挙げられる。

【0063】

表面処理剤による表面処理の程度は、無機充填材の分散性向上の観点から、所定の範囲に収まることが好ましい。具体的には、無機充填材 100 質量% は、0.2 質量% ~ 5 質量% の表面処理剤で表面処理されていることが好ましく、0.2 質量% ~ 3 質量% で表面処理されていることがより好ましく、0.3 質量% ~ 2 質量% で表面処理されていることがさらに好ましい。

【0064】

表面処理剤による表面処理の程度は、無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量によって評価することができる。無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、無機充填材の分散性向上の観点から、0.02 mg / m² 以上が好ましく、0.1 mg / m² 以上がより好ましく、0.2 mg / m² 以上がさらに好ましい。一方、樹脂組成物の溶融粘度やシート形態での溶融粘度の上昇を防止する観点から、1.0 mg / m² 以下が好ましく、0.8 mg / m² 以下がより好ましく、0.5 mg / m² 以下がさらに好ましい。

10

【0065】

(B) 無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量は、表面処理後の無機充填材を溶剤(例えば、メチルエチルケトン(MEK))により洗浄処理した後に測定することができる。具体的には、溶剤として十分な量の MEK を表面処理剤で表面処理された無機充填材に加えて、25℃で5分間超音波洗浄する。上澄液を除去し、固体分を乾燥させた後、カーボン分析計を用いて無機充填材の単位表面積当たりのカーボン量を測定することができる。カーボン分析計としては、堀場製作所社製「EMIA-320V」等を使用することができる。

20

【0066】

樹脂組成物中の(B)無機充填材の含有量は、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、40質量%以下であり、好ましくは38質量%以下、より好ましくは36質量%以下、さらに好ましくは34質量%以下、特に好ましくは32質量%以下である。樹脂組成物中の(B)無機充填材の含有量の下限は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上、特に好ましくは30質量%以上である。

30

【0067】

<(C)ポリイミド樹脂>

本発明の樹脂組成物は、(C)ポリイミド樹脂を含む。(C)ポリイミド樹脂は、繰り返し単位中にイミド結合を持つ樹脂である。(C)ポリイミド樹脂は、一般に、(1)ジアミン化合物とテトラカルボン酸無水物とのイミド化反応により得られる樹脂、或いは(2)ジイソシアネート化合物とテトラカルボン酸無水物とのイミド化反応により得られる樹脂を含み得る。(C)ポリイミド樹脂には、シロキサン変性ポリイミド樹脂などの変性ポリイミド樹脂も含まれる。

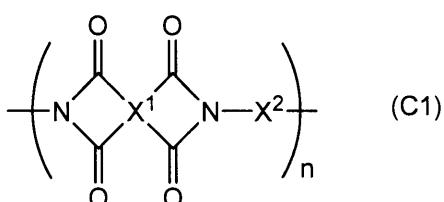
【0068】

(C)ポリイミド樹脂は、特に限定されるものではないが、例えば、式(C1)：

40

【0069】

【化3】



【0070】

(式中、X¹は、テトラカルボン酸二無水物から2個の-CO-O-CO-を除いた4価

50

の基を示し、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる2個以上（例えば2~3,000個、2~1,000個、2~100個、2~50個）の骨格原子からなる有機基であり得る。X²は、ジアミン化合物から2個の-NH₂を除いた2価の基、或いはジイソシアネート化合物から2個の-NC=Oを除いた2価の基を示し、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる2個以上（例えば2~3,000個、2~1,000個、2~100個、2~50個）の骨格原子からなる有機基であり得る。nは、2以上の整数を示す。】で表される構造を含み得る。式(C1)中のX¹及びX²の有機基は、化学的に安定な構造の範囲内であれば特に限定されず、当業者により適宜選択される構造であり、例えば、公知のポリイミド樹脂の構造であり得る。(C)ポリイミド樹脂が式(C1)で表される構造を含む場合、式(C1)で表される構造を60質量%以上含むことが好ましく、80質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことがさらに好ましく、95質量%以上含むことが特に好ましい。

【0071】

(C)ポリイミド樹脂を調製するためのジアミン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、脂肪族ジアミン化合物、及び芳香族ジアミン化合物を挙げができる。

【0072】

脂肪族ジアミン化合物としては、例えば、1,2-エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,5-ジアミノペンタン、1,10-ジアミノデカン等の直鎖状の脂肪族ジアミン化合物；1,2-ジアミノ-2-メチルプロパン、2,3-ジアミノ-2,3-ブタン、及び2-メチル-1,5-ジアミノペンタン等の分岐鎖状の脂肪族ジアミン化合物；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-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂環式ジアミン化合物；ダイマー酸型ジアミン（以下「ダイマージアミン」ともいう）等が挙げられる。

【0073】

ダイマー酸型ジアミンとは、ダイマー酸の二つの末端カルボキシ基(-COOH)が、アミノメチル基(-CH₂-NH₂)又はアミノ基(-NH₂)に置換されて得られるジアミン化合物を意味する。ダイマー酸は、不飽和脂肪酸（好ましくは炭素数11~22のもの、特に好ましくは炭素数18のもの）を二量化することにより得られる既知の化合物であり、その工業的製造プロセスは業界でほぼ標準化されている。ダイマー酸は、とりわけ安価で入手しやすいオレイン酸、リノール酸等の炭素数18の不飽和脂肪酸を二量化することによって得られる炭素数36のダイマー酸を主成分とするものが容易に入手できる。また、ダイマー酸は、製造方法、精製の程度等に応じ、任意量のモノマー酸、トリマー酸、その他の重合脂肪酸等を含有する場合がある。また、不飽和脂肪酸の重合反応後には二重結合が残存するが、本明細書では、さらに水素添加反応させて不飽和度を低下させた水素添加物もダイマー酸に含めるものとする。ダイマー酸型ジアミンは、市販品が入手可能であり、例えばクローダジャパン社製の「PRIAMINE 1073」、「PRIAMINE 1074」、「PRIAMINE 1075」、コグニスジャパン社製の「バーサミン551」、「バーサミン552」等が挙げられる。

【0074】

芳香族ジアミン化合物としては、例えば、1,4-フェニレンジアミン、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノビフェニル、2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン化合物；1,5-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレン等のナフタレンジアミン化合物；4,4'-ジアミノ-2,2'-ジトリフルオロメチル-1,1'-ビフェニル、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、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニル

10

20

30

40

50

スルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4-アミノフェニル4-アミノベンゾエート、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、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジアニリン、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-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,3-ジイソプロピルベンゼン、-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,4-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジアニリン、2,2-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)ベンゼン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-1,1'-ビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチル-1,1'-ビフェニル、9,9'-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン、5-(4-アミノフェノキシ)-3-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,3-トリメチルインダン、4-アミノ安息香酸5-アミノ-1,1'-ビフェニル-2-イル等のジアニリン化合物等が挙げられる。

【0075】

ジアミン化合物は、市販されているものを用いてもよいし、公知の方法により合成したものを使用してもよい。ジアミン化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0076】

(C)ポリイミド樹脂を調製するためのジイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、脂肪族ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物、両末端イソシアナト基ポリウレタン等を挙げることができる。

【0077】

脂肪族ジイソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート等の直鎖状の脂肪族ジイソシアネート化合物；2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタメチレンジイソシアネート等の分岐鎖状の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート(CHDI)、4-メチル-1,3-シクロヘキシレンジイソシアネート、2-メチル-1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、3a,4,5,6,7,7a-ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダン-1,8-イレンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；ダイマー酸型ジイソシアネート等が挙げられる。

【0078】

ダイマー酸型ジイソシアネートとは、上記で説明したダイマー酸型ジアミンのアミノ基(-NH₂)をイソシアナト基(-NCO)に置換して得られるジイソシアネート化合物を意味する。

【0079】

芳香族ジイソシアネート化合物としては、例えば、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-3,5-ジイソシアネート等のフェニレンジイソシアネート化合物；1,3-ナフタレンジイルジイソシアネート、1,6-ナフタレンジイルジイソシアネート、1,7-ナフタレンジイルジイソシアネート、1,8-ナフタレンジイルジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイルジイソシアネート、2,7-ナフタレンジイルジイソシアネート等のナフタレンジイソシアネート化合物；4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等のビスイソシアナトベンゼン化合物等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0080】

両末端イソシアナト基ポリウレタンは、上記で挙げたような脂肪族ジイソシアネート化合物及び／又は芳香族ジイソシアネート化合物と、両末端ヒドロキシ基ポリマーとをウレタン化反応させて得られるものであり得る。両末端ヒドロキシ基ポリマーとしては、例えば、両末端ヒドロキシ基ポリブタジエン、両末端ヒドロキシ基水素化ポリブタジエン、両末端ヒドロキシ基ポリイソブレン、両末端ヒドロキシ基水素化ポリイソブレン等の両末端ヒドロキシ基ポリオレフィン；両末端ヒドロキシ基ポリエチレングリコール、両末端ヒドロキシ基ポリプロピレングリコール、両末端ヒドロキシ基ポリテトラメチレングリコール等の両末端ヒドロキシ基ポリエーテル等であり得る。

【0081】

10

両末端ヒドロキシ基ポリマーの数平均分子量は、特に限定されるものではないが、好ましくは500以上、より好ましくは1,000以上、さらに好ましくは2,000以上である。両末端ヒドロキシ基ポリマーの数平均分子量の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは10,000以下、より好ましくは8,000以下である。ここにおける数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法(ポリスチレン換算)で測定した値である。

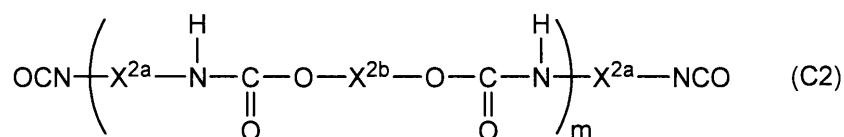
【0082】

両末端イソシアナト基ポリウレタンは、例えば、式(C2)：

【0083】

【化4】

20



【0084】

〔式中、 X^{2a} は、それぞれ独立して、脂肪族ジイソシアネート化合物又は芳香族ジイソシアネート化合物から2個の-NCOを除いた2価の基を示し、例えば、炭素原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子から選ばれる2~50個の骨格原子からなる有機基であり得る。 X^{2b} は、それぞれ独立して、両末端ヒドロキシ基ポリマーから2個の-OHを除いた2価の基を示し、例えば、炭素原子、及び酸素原子から選ばれる2個以上(例えば2~1,000個、2~500個)の骨格原子からなる有機基であり得る。mは、1~10の整数を示す。〕で表される両末端イソシアナト基ポリウレタンである。

30

【0085】

ジイソシアネート化合物は、市販されているものを用いてもよいし、公知の方法又はこれに準ずる方法により合成したものを使用してもよい。ジイソシアネート化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0086】

(C)ポリイミド樹脂を調製するためのテトラカルボン酸無水物としては、特に限定されるものではないが、例えば、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、及び芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

40

【0087】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、具体的に、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ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、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(

50

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)二無水物等が挙げられる。

【0088】

芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物等のベンゼンテトラカルボン酸二無水物；1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等のナフタ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等のアントラセ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、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシフェニル)スルホン二無水物、メチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1-エチニリデン-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-ペンタメチレン-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、1,3-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、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸二無水物等のジフタル酸二無水物等が挙げられる。

【0089】

テトラカルボン酸二無水物は、市販されているものを用いてもよいし、公知の方法又はこれに準ずる方法により合成したものを使用してもよい。テトラカルボン酸二無水物は1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0090】

(C)ポリイミド樹脂を構成するテトラカルボン酸二無水物に由来する全構造に対する芳香族テトラカルボン酸二無水物に由来する構造の含有率は、10モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましく、70モル%以上であることがなお一層好ましく、90モル%以上であることがなお一層より好ましく、100モル%であることが特に好ましい。

【0091】

(C)ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、好ましくは1,000以上、より好ましくは3,000以上、さらに好ましくは5,000以上、特に好ましくは7,000以上である。(C)ポリイミド樹脂の重量平均分子量の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは100,000以下、より好ましくは80,000以下、特に好ましくは60,000以下、特に好ましくは50,000以下である。

【0092】

(C)ポリイミド樹脂の数平均分子量は、特に限定されるものではないが、好ましくは1,000以上、より好ましくは3,000以上、さらに好ましくは5,000以上、特に好ましくは7,000以上である。(C)ポリイミド樹脂の数平均分子量の上限は、特に限定されるものではないが、好ましくは100,000以下、より好ましくは80,000以下、特に好ましくは60,000以下、特に好ましくは50,000以下である。

【0093】

30

40

50

樹脂組成物中の(C)ポリイミド樹脂の含有量は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量%とした場合、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 10 質量%以上、さらに好ましくは 15 質量%以上、特に好ましくは 20 質量%以上である。樹脂組成物中の(C)ポリイミド樹脂の含有量の上限は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量%とした場合、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下、さらに好ましくは 35 質量%以下、特に好ましくは 30 質量%以下である。

【 0 0 9 4 】

< (D) 硬化剤 >

本発明の樹脂組成物は、さらに(D)硬化剤を含み得る。(D)硬化剤は、(A)エポキシ樹脂を硬化する機能を有する。

10

【 0 0 9 5 】

(D)硬化剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェノール系硬化剤、ナフトル系硬化剤、酸無水物系硬化剤、活性エステル系硬化剤、ベンゾオキサジン系硬化剤、シアネートエステル系硬化剤及びカルボジイミド系硬化剤が挙げられる。硬化剤は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。(D)硬化剤は、フェノール系硬化剤、ナフトル系硬化剤、及び活性エステル系硬化剤から選ばれる硬化剤を含むことが好ましく、活性エステル系硬化剤を含むことが特に好ましい。

【 0 0 9 6 】

フェノール系硬化剤及びナフトル系硬化剤としては、耐熱性及び耐水性の観点から、ノボラック構造を有するフェノール系硬化剤、又はノボラック構造を有するナフトル系硬化剤が好ましい。また、被着体に対する密着性の観点から、含窒素フェノール系硬化剤又は含窒素ナフトル系硬化剤が好ましく、トリアジン骨格含有フェノール系硬化剤又はトリアジン骨格含有ナフトル系硬化剤がより好ましい。中でも、耐熱性、耐水性、及び密着性を高度に満足させる観点から、トリアジン骨格含有フェノールノボラック樹脂が好ましい。フェノール系硬化剤及びナフトル系硬化剤の具体例としては、例えば、明和化成社製の「MEH-7700」、「MEH-7810」、「MEH-7851」、日本化薬社製の「NHN」、「CBN」、「GPH」、日鉄ケミカル&マテリアル社製の「SN-170」、「SN-180」、「SN-190」、「SN-475」、「SN-485」、「SN-495」、「SN-375」、「SN-395」、DIC 社製の「LA-7052」、「LA-7054」、「LA-3018」、「LA-3018-50P」、「LA-1356」、「TD2090」、「TD-2090-60M」等が挙げられる。

20

【 0 0 9 7 】

酸無水物系硬化剤としては、1 分子内中に 1 個以上の酸無水物基を有する硬化剤が挙げられ、1 分子内中に 2 個以上の酸無水物基を有する硬化剤が好ましい。酸無水物系硬化剤の具体例としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンソフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸二無水物、3,3'-4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオン、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリート)、ステレンとマレイン酸とが共重合したステレン・マレイン酸樹脂などのポリマー型の酸無水物などが挙げられる。酸無水物系硬化剤の市販品としては、新日本理化社製の「HNA-100」、「MH-700」等が挙げられる。

30

【 0 0 9 8 】

活性エステル系硬化剤としては、特に制限はないが、一般にフェノールエステル類、チ

40

50

オフェノールエステル類、N-ヒドロキシアミンエステル類、複素環ヒドロキシ化合物のエステル類等の反応活性の高いエステル基を1分子中に2個以上有する化合物が好ましく用いられる。当該活性エステル系硬化剤は、カルボン酸化合物及び/又はチオカルボン酸化合物とヒドロキシ化合物及び/又はチオール化合物との縮合反応によって得られるものが好ましい。特に耐熱性向上の観点から、カルボン酸化合物とヒドロキシ化合物とから得られる活性エステル系硬化剤が好ましく、カルボン酸化合物とフェノール化合物及び/又はナフトール化合物とから得られる活性エステル系硬化剤がより好ましい。カルボン酸化合物としては、例えば安息香酸、酢酸、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピロメリット酸等が挙げられる。フェノール化合物又はナフトール化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノールフタリン、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、カテコール、-ナフトール、-ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゾフェノン、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログルシン、ベンゼントリオール、ジシクロペニタジエン型ジフェノール化合物、フェノールノボラック等が挙げられる。ここで、「ジシクロペニタジエン型ジフェノール化合物」とは、ジシクロペニタジエン1分子にフェノール2分子が縮合して得られるジフェノール化合物をいう。

【0099】

具体的には、ジシクロペニタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物、ナフタレン構造を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのアセチル化物を含む活性エステル化合物、フェノールノボラックのベンゾイル化物を含む活性エステル化合物が好ましく、中でもナフタレン構造を含む活性エステル化合物、ジシクロペニタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物がより好ましい。「ジシクロペニタジエン型ジフェノール構造」とは、フェニレン-ジシクロペニタレン-フェニレンからなる2価の構造単位を表す。

【0100】

活性エステル系硬化剤の市販品としては、ジシクロペニタジエン型ジフェノール構造を含む活性エステル化合物として、「EXB9451」、「EXB9460」、「EXB9460S」、「HPC-8000」、「HPC-8000H」、「HPC-8000-65T」、「HPC-8000H-65TM」、「EXB-8000L」、「EXB-8000L-65M」、「EXB-8000L-65TM」(DIC社製)；ナフタレン構造を含む活性エステル化合物として「EXB-9416-70BK」、「EXB-8150-65T」、「EXB-8100L-65T」、「EXB-8150L-65T」(DIC社製)；フェノールノボラックのアセチル化物である活性エステル系硬化剤として「DC808」(三菱ケミカル社製)；フェノールノボラックのベンゾイル化物である活性エステル系硬化剤として「YLH1026」(三菱ケミカル社製)、「YLH1030」(三菱ケミカル社製)、「YLH1048」(三菱ケミカル社製)；等が挙げられる。

【0101】

ベンゾオキサジン系硬化剤の具体例としては、JFEケミカル社製の「JBF-Z-OPI00D」、「ODA-B0Z」；昭和高分子社製の「HFB2006M」；四国化成工業社製の「P-d」、「F-a」などが挙げられる。

【0102】

シアネートエステル系硬化剤としては、例えば、ビスフェノールAジシアネート、ポリフェノールシアネート(オリゴ(3-メチレン-1,5-フェニレンシアネート))、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルフェニルシアネート)、4,4'-エチリデンジフェニルジシアネート、ヘキサフルオロビスフェノールAジシアネート、2,2-ビス(4-シアネート)フェニルプロパン、1,1-ビス(4-シアネートフェニルメタン)、ビス(4-シアネート-3,5-ジメチルフェニル)メタン、1,3-ビス(4-シアネ

ートフェニル - 1 - (メチルエチリデン)) ベンゼン、ビス (4 - シアネートフェニル) チオエーテル、及びビス (4 - シアネートフェニル) エーテル等の 2 官能シアネート樹脂、フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等から誘導される多官能シアネート樹脂、これらシアネート樹脂が一部トリアジン化したプレポリマーなどが挙げられる。シアネートエステル系硬化剤の具体例としては、ロンザジャパン社製の「PT30」及び「PT60」(いずれもフェノールノボラック型多官能シアネートエステル樹脂)、「BA230」、「BA230S75」(ビスフェノールAジシアネートの一部又は全部がトリアジン化され三量体となったプレポリマー)等が挙げられる。

【0103】

カルボジイミド系硬化剤の具体例としては、日清紡ケミカル社製の「V-03」、「V-07」等が挙げられる。

10

【0104】

樹脂組成物が (D) 硬化剤を含む場合、(A) エポキシ樹脂と (D) 硬化剤との量比は、[(A) エポキシ樹脂のエポキシ基数] : [(D) 硬化剤の反応基数] の比率で、1 : 0.2 ~ 1 : 2 が好ましく、1 : 0.3 ~ 1 : 1.5 がより好ましく、1 : 0.4 ~ 1 : 1.4 がさらに好ましい。ここで、(D) 硬化剤の反応基は、例えば、フェノール系硬化剤及びナフトール系硬化剤であれば芳香族水酸基、活性エステル系硬化剤であれば活性エステル基であり、硬化剤の種類によって異なる。

【0105】

(D) 硬化剤の反応基当量は、好ましくは 50 g / eq. ~ 3,000 g / eq.、より好ましくは 100 g / eq. ~ 1,000 g / eq.、さらに好ましくは 100 g / eq. ~ 500 g / eq.、特に好ましくは 100 g / eq. ~ 300 g / eq. である。反応基当量は、反応基 1 当量あたりの硬化剤の質量である。

20

【0106】

(D) 硬化剤に活性エステル系硬化剤が含まれる場合、その含有量は、特に限定されるものではないが、(D) 硬化剤の総量を 100 質量%とした場合、好ましくは 10 質量% 以上、より好ましくは 20 質量% 以上、さらに好ましくは 30 質量% 以上、特に好ましくは 40 質量% 以上である。

【0107】

樹脂組成物が (D) 硬化剤を含む場合、樹脂組成物中の (D) 硬化剤の含有量は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量% とした場合、好ましくは 1 質量% 以上、より好ましくは 3 質量% 以上、さらに好ましくは 4 質量% 以上、特に好ましくは 5 質量% 以上である。樹脂組成物中の (D) 硬化剤の含有量の上限は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を 100 質量% とした場合、好ましくは 20 質量% 以下、より好ましくは 15 質量% 以下、さらに好ましくは 10 質量% 以下、特に好ましくは 8 質量% 以下である。

30

【0108】

< (E) 硬化促進剤 >

本発明の樹脂組成物は、任意成分として (E) 硬化促進剤を含む場合がある。(E) 硬化促進剤は、(A) エポキシ樹脂の硬化を促進させる機能を有する。

40

【0109】

(E) 硬化促進剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、リン系硬化促進剤、ウレア系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、グアニジン系硬化促進剤、金属系硬化促進剤等が挙げられる。中でも、リン系硬化促進剤、アミン系硬化促進剤、イミダゾール系硬化促進剤、金属系硬化促進剤が好ましく、イミダゾール系硬化促進剤が特に好ましい。硬化促進剤は、1 種類単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0110】

リン系硬化促進剤としては、例えば、テトラブチルホスホニウムプロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラブチルホス

50

ホニウムデカノエート、テトラブチルホスホニウムラウレート、ビス(テトラブチルホスホニウム)ピロメリテート、テトラブチルホスホニウムハイドロジエンヘキサヒドロフタレート、テトラブチルホスホニウムクレゾールノボラック3量体塩、ジ-tert-ブチルメチルホスホニウムテトラフェニルボレート等の脂肪族ホスホニウム塩；メチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、プロピルトリフェニルホスホニウムプロマイド、ブチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、p-トリルトリフェニルホスホニウムテトラ-p-トリルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラp-トリルボレート、トリフェニルエチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリス(3-メチルフェニル)エチルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリス(2-メトキシフェニル)エチルホスホニウムテトラフェニルボレート、(4-メチルフェニル)トリフェニルホスホニウムチオシアネート、テトラフェニルホスホニウムチオシアネート、ブチルトリフェニルホスホニウムチオシアネート等の芳香族ホスホニウム塩；トリフェニルホスフィン・トリフェニルボラン等の芳香族ホスフィン・ボラン複合体；トリフェニルホスフィン・p-ベンゾキノン付加反応物等の芳香族ホスフィン・キノン付加反応物；トリブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、ジ-tert-ブチル(2-ブテニル)ホスフィン、ジ-tert-ブチル(3-メチル-2-ブテニル)ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等の脂肪族ホスフィン；ジブチルフェニルホスフィン、ジ-tert-ブチルフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ブチルジフェニルホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、トリス(4-エチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-プロピルフェニル)ホスフィン、トリス(4-イソプロピルフェニル)ホスフィン、トリス(4-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(4-tert-ブチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリス(2,6-ジメチル-4-エトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-エトキシフェニル)ホスフィン、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)ホスフィン、ジフェニル-2-ピリジルホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)アセチレン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)ジフェニルエーテル等の芳香族ホスフィン等が挙げられる。

【0111】

ウレア系硬化促進剤としては、例えば、1,1-ジメチル尿素；1,1,3-トリメチル尿素、3-エチル-1,1-ジメチル尿素、3-シクロヘキシル-1,1-ジメチル尿素、3-シクロオクチル-1,1-ジメチル尿素等の脂肪族ジメチルウレア；3-フェニル-1,1-ジメチル尿素、3-(4-クロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(3-クロロ-4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(4-メチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(3,4-ジメチルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(4-イソプロピルフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(4-メトキシフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-(4-ニトロフェニル)-1,1-ジメチル尿素、3-[4-(4-メトキシフェノキシ)フェニル]-1,1-ジメチル尿素、3-[4-(4-クロロフェノキシ)フェニル]-1,1-ジメチル尿素、3-[3-(トリフルオロメチル)フェニル]-1,1-ジメチル尿素、N,N-(1,4-フェニレン)ビス(N',N'-ジメチル尿素)、N,N-(4-メチル-1,3-フェニレン)ビス(N',N'-ジメチル尿素)〔トルエンビスジメチルウレア〕等の

10

20

30

40

50

芳香族ジメチルウレア等が挙げられる。

【0112】

アミン系硬化促進剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、ベンジルジメチルアミン、2,4,6,-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-ウンデセン等が挙げられ、4-ジメチルアミノピリジンが好ましい。

【0113】

イミダゾール系硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシリイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-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-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシリイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-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-ウンデシリイミダゾリウムトリメリテイト、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト、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、2,4-ジアミノ-6-[2'-ウンデシリイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物、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-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2,3-ジヒドロ-1H-ピロロ[1,2-a]ベンズイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-メチルイミダゾリン、2-フェニルイミダゾリン等のイミダゾール化合物及びイミダゾール化合物とエポキシ樹脂とのアダクト体が挙げられる。

【0114】

イミダゾール系硬化促進剤としては、市販品を用いてもよく、例えば、三菱ケミカル社製の「P200-H50」等が挙げられる。

【0115】

グアニジン系硬化促進剤としては、例えば、ジアンジアミド、1-メチルグアニジン、1-エチルグアニジン、1-シクロヘキシルグアニジン、1-フェニルグアニジン、1-(o-トリル)グアニジン、ジメチルグアニジン、ジフェニルグアニジン、トリメチルグアニジン、テトラメチルグアニジン、ペンタメチルグアニジン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、1-メチルビグアニド、1-エチルビグアニド、1-n-ブチルビグアニド、1-n-オクタデシルビグアニド、1,1-ジメチルビグアニド、1,1-ジエチルビグアニド、1-シクロヘキシルビグアニド、1-アリルビグアニド、1-フェニルビグアニド、1-(o-トリル)ビグアニド等が挙げられる。

【0116】

金属系硬化促進剤としては、例えば、コバルト、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン、スズ等の金属の、有機金属錯体又は有機金属塩が挙げられる。有機金属錯体の具体例としては、コバルト(II)アセチルアセトナート、コバルト(III)アセチルアセトナート等の有機コバルト錯体、銅(II)アセチルアセトナート等の有機銅錯体、亜鉛(II)アセチルアセトナート等の有機亜鉛錯体、鉄(III)アセチルアセトナート等の有機鉄錯体、ニッケル(II)アセチルアセトナート等の有機ニッケル錯体、マンガン(II)アセチルアセトナート等の有機マンガン錯体等が挙げられる。有機金属塩としては、例えば、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸スズ、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。

【0117】

10

20

30

40

50

樹脂組成物が(E)硬化促進剤を含む場合、樹脂組成物中の(E)硬化促進剤の含有量は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.05質量%以上、特に好ましくは0.1質量%以上である。樹脂組成物中の(E)硬化促進剤の含有量の上限は、特に限定されるものではないが、樹脂組成物中の不揮発成分を100質量%とした場合、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下、特に好ましくは0.5質量%以下である。

【0118】

< (F) その他の添加剤 >

本発明の樹脂組成物は、不揮発性成分として、さらに任意の添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、例えば、ゴム粒子、ポリアミド微粒子、シリコーン粒子等の有機充填材；フェノキシ樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂；有機銅化合物、有機亜鉛化合物、有機コバルト化合物等の有機金属化合物；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオディングリーン、ジアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤；ハイドロキノン、カテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の重合禁止剤；シリコーン系レベリング剤、アクリルポリマー系レベリング剤等のレベリング剤；ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤；シリコーン系消泡剤、アクリル系消泡剤、フッ素系消泡剤、ビニル樹脂系消泡剤の消泡剤；ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；尿素シラン等の接着性向上剤；トリアゾール系密着性付与剤、テトラゾール系密着性付与剤、トリアジン系密着性付与剤等の密着性付与剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤等の酸化防止剤；スチルベン誘導体等の蛍光増白剤；フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤；リン系難燃剤（例えばリン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、赤リン）、窒素系難燃剤（例えば硫酸メラミン）、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤（例えば三酸化アンチモン）等の難燃剤等が挙げられる。添加剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。(F) その他の添加剤の含有量は当業者であれば適宜設定できる。

【0119】

< (G) 有機溶剤 >

本発明の樹脂組成物は、上述した不揮発性成分以外に、揮発性成分として、さらに任意の有機溶剤を含有する場合がある。(G) 有機溶剤としては、公知のものを適宜用いることができ、その種類は特に限定されるものではない。(G) 有機溶剤としては、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、シクロヘキサン等のケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、-ブチロラクトン等のエステル系溶剤；テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール等のアルコール系溶剤；酢酸2-エトキシエチル、プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレンジコールモノエチルエーテルアセテート、エチルジグリコールアセテート、-ブチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル等のエーテルエステル系溶剤；乳酸メチル、乳酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステルアルコール系溶剤；2-メトキシプロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、プロピレンジコールモノメチルエーテル、ジエチレンジコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）等のエーテルアルコール系溶剤；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-2-ピロリドン等のアミド系溶剤；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶剤；ヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤

10

20

30

40

50

; ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤等を挙げることができる。(G) 有機溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0120】

<樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物は、例えば、任意の反応容器に(A)エポキシ樹脂、(B)無機充填材、(C)ポリイミド樹脂(予めイミド化されているもの)、必要に応じて(D)硬化剤、必要に応じて(E)硬化促進剤、必要に応じて(F)その他の添加剤、及び必要に応じて(G)有機溶剤を、任意の順で及び/又は一部若しくは全部同時に加えて混合することによって、製造することができる。また、各成分を加えて混合する過程で、温度を適宜設定することができ、一時的に又は終始にわたって、加熱及び/又は冷却してもよい。また、各成分を加えて混合する過程において、攪拌又は振盪を行ってもよい。また、加えて混合する際に又はその後に、樹脂組成物を、例えば、ミキサーなどの攪拌装置を用いて攪拌し、均一に分散させてもよい。

10

【0121】

<樹脂組成物の特性>

本発明の樹脂組成物は(A)エポキシ樹脂、(B)無機充填材、及び(C)ポリイミド樹脂を含み、(A)成分が、(A-1)シロキサン骨格含有エポキシ樹脂を含むため、(B)無機充填材の含有量が40質量%以下と低配合であってもタック性を低く抑えることができ、且つ優れた柔軟性及び優れた絶縁信頼性を備える硬化物を得ることができる。

20

【0122】

本発明の樹脂組成物の硬化物は、柔軟性に優れることから、例えば、下述する試験例1のように、厚さ40μm、幅15mm、長さ110mmの樹脂組成物の層状硬化物を、JIS C-5016に準拠して荷重2.5N、折り曲げ角度90度、折り曲げ速度175回/分、折り曲げ半径1.0mmに設定してMIT耐折性試験を行った場合の耐折回数が、好ましくは3,000回以上、より好ましくは5,000回以上、さらに好ましくは7,000回以上、特に好ましくは8,000回以上であり得る。

【0123】

本発明の樹脂組成物の硬化物は、絶縁信頼性に優れることから、例えば、下述する試験例3の方法で測定した評価用基板の絶縁層の絶縁抵抗値が、好ましくは 1.00×10^7 以上、より好ましくは 1.00×10^8 以上、更に好ましくは 1.00×10^9 以上、特に好ましくは 1.00×10^{10} 以上であり得る。

30

【0124】

本発明の樹脂組成物は、タック性を低く抑えることができることから、例えば、下述する試験例2のように、使用したガラスプローブの直径5mm、荷重1kgf/cm²、接触速度0.5mm/秒、引張速度0.5mm/秒、保持時間10秒、温度80°の条件で測定したタック力が、好ましくは1.8N以下、より好ましくは1.6N以下、さらに好ましくは1.4N以下、特に好ましくは1.2N以下である。

【0125】

<樹脂組成物の用途>

本発明の樹脂組成物は、プリント配線板、多層フレキシブル基板等の絶縁材料、ソルダーレジスト、アンダーフィル材、ダイボンディング材、半導体封止材、穴埋め樹脂、部品埋め込み樹脂等の広範囲に使用できる。プリント配線板、多層フレキシブル基板等は、例えば、樹脂シート、プリプレグ等のシート状積層材料を用いて製造することができる。

40

【0126】

<樹脂シート>

本発明の樹脂シートは、支持体と、当該支持体上に設けられた本発明の樹脂組成物で形成された樹脂組成物層を含む。

【0127】

樹脂組成物層の厚さは、好ましくは200μm以下、より好ましくは150μm以下、

50

さらに好ましくは100μm以下、特に好ましくは70μm以下である。樹脂組成物層の厚さの下限は、特に限定されないが、通常、1μm以上、1.5μm以上、2μm以上等とし得る。

【0128】

支持体としては、例えば、プラスチック材料からなるフィルム、金属箔、離型紙が挙げられ、プラスチック材料からなるフィルム、金属箔が好ましい。

【0129】

支持体としてプラスチック材料からなるフィルムを使用する場合、プラスチック材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（以下「P E T」と略称することがある。）、ポリエチレンナフタレート（以下「P E N」と略称することがある。）等のポリエチレン、ポリカーボネート（以下「P C」と略称することがある。）、ポリメチルメタクリレート（P M M A）等のアクリル、環状ポリオレフィン、トリアセチルセルロース（T A C）、ポリエーテルサルファイド（P E S）、ポリエーテルケトン、ポリイミド等が挙げられる。中でも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましく、安価なポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

10

【0130】

支持体として金属箔を使用する場合、金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられ、銅箔が好ましい。銅箔としては、銅の単金属からなる箔を用いてもよく、銅と他の金属（例えば、スズ、クロム、銀、マグネシウム、ニッケル、ジルコニウム、ケイ素、チタン等）との合金からなる箔を用いてもよい。

20

【0131】

支持体は、樹脂組成物層と接合する面にマット処理、コロナ処理、帯電防止処理を施してあってもよい。

【0132】

また、支持体としては、樹脂組成物層と接合する面に離型層を有する離型層付き支持体を使用してもよい。離型層付き支持体の離型層に使用する離型剤としては、例えば、アルキド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ウレタン樹脂、及びシリコーン樹脂からなる群から選択される1種以上の離型剤が挙げられる。離型層付き支持体は、市販品を用いてもよく、例えば、アルキド樹脂系離型剤を主成分とする離型層を有するP E Tフィルムである、リンテック社製の「S K - 1」、「A L - 5」、「A L - 7」、東レ社製の「ルミラーT 60」、帝人社製の「ピューレックス」、ユニチカ社製の「ユニピール」等が挙げられる。

30

【0133】

支持体の厚みとしては、特に限定されないが、5μm～75μmの範囲が好ましく、10μm～60μmの範囲がより好ましい。なお、離型層付き支持体を使用する場合、離型層付き支持体全体の厚さが上記範囲であることが好ましい。

【0134】

一実施形態において、樹脂シートは、さらに必要に応じて、その他の層を含んでいてもよい。斯かるその他の層としては、例えば、樹脂組成物層の支持体と接合していない面（即ち、支持体とは反対側の面）に設けられた、支持体に準じた保護フィルム等が挙げられる。保護フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、1μm～40μmである。保護フィルムを積層することにより、樹脂組成物層の表面へのゴミ等の付着やキズを抑制することができる。

40

【0135】

樹脂シートは、樹脂組成物をそのまま、或いは例えば有機溶剤に樹脂組成物を溶解して調製した樹脂ワニスを、ダイコータ等を用いて支持体上に塗布し、更に乾燥させて樹脂組成物層を形成させることにより製造することができる。

【0136】

支持体上に塗布する際に用いることができる有機溶剤としては、例えば、樹脂組成物の成分としての有機溶剤の説明で挙げたものと同様のものを挙げることができる。有機溶剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

50

【0137】

乾燥は、加熱、熱風吹きつけ等の公知の方法により実施してよい。乾燥条件は特に限定されないが、樹脂組成物層中の有機溶剤の含有量が10質量%以下、好ましくは5質量%以下となるように乾燥させる。樹脂組成物又は樹脂ワニス中の有機溶剤の沸点によっても異なるが、例えば30質量%～60質量%の有機溶剤を含む樹脂組成物又は樹脂ワニスを用いる場合、50～150で3分間～10分間乾燥させることにより、樹脂組成物層を形成することができる。

【0138】

樹脂シートは、ロール状に巻きとて保存することが可能である。樹脂シートが保護フィルムを有する場合、保護フィルムを剥がすことによって使用可能となる。

10

【0139】

<積層シート>

積層シートは、複数の樹脂組成物層を積層及び硬化して製造されるシートである。積層シートは、樹脂組成物層の硬化物としての絶縁層を複数含む。通常、積層シートを製造するために積層される樹脂組成物層の数は、積層シートに含まれる絶縁層の数に一致する。積層シート1枚当たりの具体的な絶縁層の数は、通常2以上、好ましくは3以上、特に好ましくは5以上であり、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、特に好ましくは10以下である。

【0140】

積層シートは、その一方の面が向かい合うように折り曲げて使用されるシートであり得る。積層シートの折り曲げの最低曲げ半径は、特に限定されるものではないが、好ましくは0.1mm以上、より好ましくは0.2mm以上、更に好ましくは0.3mm以上であり、好ましくは5mm以下、より好ましくは4mm以下、特に好ましくは3mm以下である。

20

【0141】

積層シートに含まれる各絶縁層には、ホールが形成されていてもよい。このホールは、多層フレキシブル基板においてビアホール又はスルーホールとして機能できる。

【0142】

積層シートは、絶縁層に加えて、更に任意の要素を含んでいてもよい。例えば、積層シートは、任意の要素として、導体層を備えていてもよい。導体層は、通常、絶縁層の表面、又は、絶縁層同士の間に、部分的に形成される。この導体層は、通常、多層フレキシブル基板において配線として機能する。

30

【0143】

導体層に使用する導体材料は特に限定されない。好適な実施形態では、導体層は、金、白金、パラジウム、銀、銅、アルミニウム、コバルト、クロム、亜鉛、ニッケル、チタン、タンゲステン、鉄、スズ及びインジウムからなる群から選択される1種以上の金属を含む。導体材料は、単金属であってもよく、合金であってもよい。合金としては、例えば、上記の群から選択される2種類以上の金属の合金（例えば、ニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金及び銅・チタン合金）が挙げられる。中でも、導体層形成の汎用性、コスト、パターニングの容易性等の観点から、単金属としてのクロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅；及び、ニッケル・クロム合金、銅・ニッケル合金、銅・チタン合金等の合金；が好ましい。その中でも、クロム、ニッケル、チタン、アルミニウム、亜鉛、金、パラジウム、銀若しくは銅の単金属；及び、ニッケル・クロム合金；がより好ましく、銅の単金属が更に好ましい。

40

【0144】

導体層は、単層構造であってもよく、異なる種類の金属若しくは合金からなる単金属層又は合金層を2層以上含む複層構造であってもよい。導体層が複層構造である場合、絶縁層と接する層は、クロム、亜鉛若しくはチタンの単金属層、又はニッケル・クロム合金の合金層であることが好ましい。

【0145】

50

導体層は、配線として機能させるために、パターン形成されていてもよい。

【0146】

導体層の厚みは、多層フレキシブル基板のデザインによるが、好ましくは $3 \mu\text{m} \sim 35 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $15 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0147】

積層シートの厚みは、好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $200 \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $2,000 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1,000 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下である。

【0148】

<積層シートの製造方法>

積層シートは、(a)樹脂シートを準備する工程、並びに、(b)樹脂シートを用いて樹脂組成物層を複数積層及び硬化する工程を含む製造方法によって、製造できる。樹脂組成物層の積層及び硬化の順番は、所望の積層シートが得られる限り、任意である。樹脂組成物の含有成分に応じて、例えば、複数の樹脂組成物層を全て積層した後で、積層された複数の樹脂組成物層を一括して硬化させてもよい。また、例えば、ある樹脂組成物層に別の樹脂組成物層を積層する都度、その積層された樹脂組成物層の硬化を行ってもよい。

【0149】

以下、工程 (b) の好ましい一実施形態を説明する。以下に説明する実施形態では、区別のために、適宜、樹脂組成物層に「第一樹脂組成物層」とび「第二樹脂組成物層」のように番号を付して示し、さらに、それらの樹脂組成物層を硬化させて得られる絶縁層にも当該樹脂組成物層と同様に「第一絶縁層」とび「第二絶縁層」のように番号を付して示す。

【0150】

好ましい一実施形態において、工程 (b) は、

(I I) 第一樹脂組成物層を硬化して、第一絶縁層を形成する工程と、

(V I) 第一絶縁層に、第二樹脂組成物層を積層する工程と、

(V I I) 第二樹脂組成物層を硬化して、第二絶縁層を形成する工程と、
を含む。また、工程 (b) は、必要に応じて、

(I) シート支持基材に第一樹脂組成物層を積層する工程、

(I I I) 第一絶縁層に、穴あけする工程、

(I V) 第一絶縁層に粗化処理を施す工程、

(V) 第一絶縁層上に導体層を形成する工程

等の任意の工程を含んでいてもよい。以下、各工程について説明する。

【0151】

工程 (I) は、工程 (I I) の前に、シート支持基材に第一樹脂組成物層を積層する工程である。シート支持基材は、剥離可能な部材であり、例えば、板状、シート状又はフィルム状の部材が用いられる。

【0152】

シート支持基材と第一樹脂組成物層との積層は、真空ラミネート法により実施してよい。真空ラミネート法において、加熱圧着温度は、好ましくは $60 \sim 160$ 、より好ましくは $80 \sim 140$ の範囲であり、加熱圧着圧力は、好ましくは $0.098 \text{ MPa} \sim 1.77 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $0.29 \text{ MPa} \sim 1.47 \text{ MPa}$ の範囲であり、加熱圧着時間は、好ましくは $20 \text{ 秒間} \sim 400 \text{ 秒間}$ 、より好ましくは $30 \text{ 秒間} \sim 300 \text{ 秒間}$ の範囲である。積層は、好ましくは圧力 26.7 hPa 以下の減圧条件下で実施する。

【0153】

積層は、市販の真空ラミネーターによって行うことができる。市販の真空ラミネーターとしては、例えば、名機製作所社製の真空加圧式ラミネーター、ニッコー・マテリアルズ社製のバキュームアップリケーター、バッチ式真空加圧ラミネーター等が挙げられる。

【0154】

樹脂シートを用いる場合、シート支持基材と第一樹脂組成物層との積層は、例えば、支

10

20

30

40

50

持体側から樹脂シートを押圧して、その樹脂シートの第一樹脂組成物層をシート支持基材に加熱圧着することにより、行うことができる。樹脂シートをシート支持基材に加熱圧着する部材（以下、適宜「加熱圧着部材」ともいうことがある。）としては、例えば、加熱された金属板（SUS鏡板等）又は金属ロール（SUSロール）等が挙げられる。加熱圧着部材を樹脂シートに直接プレスするのではなく、シート支持基材の表面凹凸に第一樹脂組成物層が十分に追随するよう、耐熱ゴム等の弾性材を介してプレスするのが好ましい。

【0155】

積層の後に、常圧下（大気圧下）、例えば、加熱圧着部材でプレスすることにより、第一樹脂組成物層の平滑化処理を行ってもよい。例えば、樹脂シートを用いた場合、支持体側から加熱圧着部材で樹脂シートをプレスすることにより、その樹脂シートの第一樹脂組成物層を平滑化できる。平滑化処理のプレス条件は、上記積層の加熱圧着条件と同様の条件とすることができます。平滑化処理は、市販のラミネーターによって行うことができる。積層と平滑化処理とは、上記の市販の真空ラミネーターを用いて連続的に行ってもよい。

10

【0156】

工程（II）は、第一樹脂組成物層を硬化して、第一絶縁層を形成する工程である。第一樹脂組成物層の硬化条件は特に限定されず、プリント配線板の絶縁層を形成するに際して採用される条件を任意に適用しうる。第一樹脂組成物層は、例えば、熱硬化させることにより硬化し得る。

【0157】

通常、具体的な熱硬化条件は、樹脂組成物の種類によって異なる。例えば、硬化温度は、好ましくは120～240、より好ましくは150～220、さらに好ましくは170～210である。また、硬化時間は、好ましくは5分間～120分間、より好ましくは10分間～110分間、さらに好ましくは20分間～100分間である。

20

【0158】

第一樹脂組成物層を熱硬化させる前に、第一樹脂組成物層を硬化温度よりも低い温度にて予備加熱してもよい。例えば、第一樹脂組成物層を熱硬化させるのに先立ち、50以上120未満（好ましくは60以上115以下、より好ましくは70以上110以下）の温度にて、第一樹脂組成物層を5分間以上（好ましくは5分間～150分間、より好ましくは15分間～120分間、さらに好ましくは15分間～100分間）予備加熱してもよい。

30

【0159】

工程（III）は、第一絶縁層に穴あけする工程である。この工程（III）により、第一絶縁層にピアホール、スルーホール等のホールを形成することができる。穴あけは、樹脂組成物の組成に応じて、例えば、ドリル、レーザー、プラズマ等を使用して実施してよい。ホールの寸法及び形状は、多層フレキシブル基板のデザインに応じて適宜設定してよい。

【0160】

工程（IV）は、第一絶縁層に粗化処理を施す工程である。通常、この工程（IV）において、スミアの除去も行われる。よって、粗化処理は、デスマニア処理と呼ばれることがある。粗化処理の例としては、膨潤液による膨潤処理、酸化剤による粗化処理、及び、中和液による中和処理をこの順に行う方法が挙げられる。

40

【0161】

膨潤液としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ水溶液が挙げられる。市販されている膨潤液としては、例えば、アトテックジャパン社製の「スウェーリング・ディップ・セキュリガスP」、「スウェーリング・ディップ・セキュリガスSBU」等が挙げられる。膨潤液による膨潤処理は、例えば、30～90の膨潤液に硬化体を1分間～20分間浸漬させることにより行うことができる。絶縁層の樹脂の膨潤を適度なレベルに抑える観点から、40～80の膨潤液に絶縁層を5分間～15分間浸漬させることが好ましい。

【0162】

50

酸化剤としては、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液に、過マンガン酸塩を溶解したアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。アルカリ性過マンガン酸溶液における過マンガン酸塩の濃度は、5質量%～10質量%が好ましい。市販されている酸化剤としては、例えば、アトックジャパン社製の「コンセントレート・コンパクトP」、「コンセントレート・コンパクトCP」、「ドージングソリューション・セキュリガスP」等のアルカリ性過マンガン酸溶液が挙げられる。酸化剤による粗化処理は、60～80に加熱した酸化剤溶液に硬化体を10分間～30分間浸漬させることにより行うことができる。

【0163】

また、中和液としては、酸性水溶液が用いられる。市販品としては、例えば、アトックジャパン社製の「リダクションソリューション・セキュリガントP」が挙げられる。中和液による処理は、硬化体を30～80の中和液に5分間～30分間浸漬させることにより行うことができる。作業性等の点から、硬化体を、40～70の中和液に5分間～20分間浸漬することが好ましい。

10

【0164】

粗化処理後の第一絶縁層の表面の算術平均粗さ(R_a)は、好ましくは400nm以下、より好ましくは300nm以下、さらに好ましくは200nm以下である。下限については特に限定されないが、30nm以上、40nm以上、50nm以上であり得る。

【0165】

工程(V)は、必要に応じて、第一絶縁層上に導体層を形成する工程である。導体層の形成方法は、例えば、めっき法、スパッタ法、蒸着法などが挙げられ、中でもめっき法が好ましい。好適な例としては、セミアディティブ法、フルアディティブ法等の適切な方法によって第一絶縁層の表面にめっきして、所望の配線パターンを有する導体層を形成する方法が挙げられる。中でも、製造の簡便性の観点から、セミアディティブ法が好ましい。

20

【0166】

以下、導体層をセミアディティブ法により形成する例を示す。まず、第一絶縁層の表面に、無電解めっきによりめっきシード層を形成する。次いで、形成されためっきシード層上に、所望の配線パターンに対応してめっきシード層の一部を露出させるマスクパターンを形成する。露出しためっきシード層上に、電解めっきにより金属層を形成した後、マスクパターンを除去する。その後、不要なめっきシード層をエッティング等の処理により除去して、所望の配線パターンを有する導体層を形成することができる。

30

【0167】

工程(II)で第一絶縁層を得て、必要に応じて工程(III)、工程(IV)、工程(V)を行った後に、工程(VI)を行う。工程(VI)は、第一絶縁層に第二樹脂組成物層を積層する工程である。第一絶縁層と第二樹脂組成物層との積層は、工程(I)におけるシート支持基材と第一樹脂組成物層との積層と同じ方法で行うことができる。

【0168】

ただし、樹脂シートを用いて第一樹脂組成物層を形成した場合には、工程(VI)よりも以前に、樹脂シートの支持体を除去する。支持体の除去は、工程(I)と工程(II)との間に行ってもよく、工程(II)と工程(III)との間に行ってもよく、工程(II)と工程(IV)の間に行ってもよく、工程(IV)と工程(V)との間に行ってもよい。

40

【0169】

工程(VI)の後で、工程(VII)を行う。工程(VII)は、第二樹脂組成物層を硬化して、第二絶縁層を形成する工程である。第二樹脂組成物層の硬化は、工程(II)における第一樹脂組成物層の硬化と同じ方法で行うことができる。これにより、第一絶縁層及び第二絶縁層という複数の絶縁層を含む積層シートを得ることができる。

【0170】

また、前記の実施形態に係る方法では、必要に応じて、(VIII)第二絶縁層に穴あけする工程、(IX)第二絶縁層に粗化処理を施す工程、及び(X)第二絶縁層上に導体

50

層を形成する工程、を行ってもよい。工程（VIII）における第二絶縁層の穴あけは、工程（II）における第一絶縁層の穴あけと同じ方法で行うことができる。また、工程（IX）における第二絶縁層の粗化処理は、工程（IV）における第一絶縁層の粗化処理と同じ方法で行うことができる。さらに、工程（X）における第二絶縁層上への導体層の形成は、工程（V）における第一絶縁層上への導体層の形成と同じ方法で行うことができる。

【0171】

前記の実施形態では、第一樹脂組成物層及び第二樹脂組成物層という2層の樹脂組成物層の積層及び硬化によって積層シートを製造する実施形態を説明したが、3層以上の樹脂組成物層の積層及び硬化によって積層シートを製造してもよい。例えば、前記の実施形態に係る方法において、工程（VI）～工程（VII）による樹脂組成物層の積層及び硬化、並びに、必要に応じて工程（VIII）～工程（X）による絶縁層の穴あけ、絶縁層の粗化処理、及び、絶縁層上への導体層の形成、を繰り返し実施して、積層シートを製造してもよい。これにより、3層以上の絶縁層を含む積層シートが得られる。

10

【0172】

さらに、前記の実施形態に係る方法は、上述した工程以外の任意の工程を含んでいてもよい。例えば、工程（I）を行った場合には、シート支持基材を除去する工程を行ってもよい。

【0173】

<多層フレキシブル基板>

20

多層フレキシブル基板は、積層シートを含む。多層フレキシブル基板は、積層シートのみを含んでいてもよく、積層シートに組み合わせて任意の部材を含んでいてもよい。任意の部材としては、例えば、電子部品、カバーレイフィルムなどが挙げられる。

【0174】

多層フレキシブル基板は、上述した積層シートを製造する方法を含む製造方法によって、製造できる。よって、多層フレキシブル基板は、（a）樹脂シートを準備する工程、並びに、（b）樹脂シートを用いて樹脂組成物層を複数積層及び硬化する工程、を含む製造方法によって、製造できる。

【0175】

多層フレキシブル基板の製造方法は、前記の工程に組み合わせて、更に任意の工程を含んでいてもよい。例えば、電子部品を備える多層フレキシブル基板の製造方法は、積層シートに電子部品を接合する工程を含んでいてもよい。積層シートと電子部品との接合条件は、電子部品の端子電極と積層シートに設けられた配線としての導体層とが導体接続できる任意の条件を採用できる。また、例えば、カバーレイフィルムを備える多層フレキシブル基板の製造方法は、積層シートとカバーレイフィルムとを積層する工程を含んでいてもよい。

30

【0176】

前記の多層フレキシブル基板は、通常、その多層フレキシブル基板が含む積層シートの一方の面が向かい合うように折り曲げて使用され得る。例えば、多層フレキシブル基板は、折り曲げてサイズを小さくした状態で、半導体装置の筐体に収納される。また、例えば、多層フレキシブル基板は、折り曲げ可能な可動部を有する半導体装置において、その可動部に設けられる。

40

【0177】

<半導体装置>

半導体装置は、前記の多層フレキシブル基板を備える。半導体装置は、例えば、多層フレキシブル基板と、この多層フレキシブル基板に実装された半導体チップとを備える。多くの半導体装置では、多層フレキシブル基板は、半導体装置の筐体に、その多層フレキシブル基板が含む積層シートの一方の面が向かい合うように折り曲げて収納され得る。

【0178】

半導体装置としては、例えば、電気製品（例えば、コンピューター、携帯電話、デジタ

50

ルカメラ及びテレビ等)及び乗物(例えば、自動二輪車、自動車、電車、船舶及び航空機等)等に供される各種半導体装置が挙げられる。

【0179】

前記の半導体装置は、例えば、多層フレキシブル基板を用意する工程と、この多層フレキシブル基板を積層シートの一方の面が向かい合うように折り曲げる工程と、折り曲げた多層フレキシブル基板を筐体に収納する工程と、を含む製造方法によって製造できる。

【実施例】

【0180】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、量を表す「部」及び「%」は、別途明示のない限り、それぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。また、以下に説明する操作は、別途明示の無い限り、常温常圧(25, 1 atm)の環境で行った。

10

【0181】

<合成例1：ポリイミド樹脂1の合成>

反応容器にG-3000(2官能性ヒドロキシル基末端ポリブタジエン、数平均分子量=5,047(GPC法)、ヒドロキシル基当量=1,798g/eq.、固形分100質量%：日本曹達(株)製)50gと、イブゾール150(芳香族炭化水素系混合溶媒：出光石油化学(株)製)23.5g、ジブチル錫ラウレート0.005gを混合し均一に溶解させた。均一になったところで50に昇温し、更に攪拌しながら、トルエン-2,4-ジイソシアネート(イソシアネート基当量=87.08g/eq.)4.8gを添加し約3時間反応を行った。次いで、この反応物を室温まで冷却してから、これにベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(酸無水物当量=161.1g/eq.)8.96gと、トリエチレンジアミン0.07gと、エチルジグリコールアセテート((株)ダイセル製)40.4gを添加し、攪拌しながら130まで昇温し、約4時間反応を行った。FTIRより2250cm⁻¹のNCOピークの消失の確認を行った。NCOピーク消失の確認をもって反応の終点とみなし、反応物を室温まで降温してから100メッシュの濾布で濾過して、イミド骨格、ウレタン骨格、ブタジエン骨格を有するポリイミド樹脂1を得た。

20

粘度：7.5Pa·s(25、E型粘度計)

酸価：16.9mg KOH/g

30

固形分：50質量%

数平均分子量：13,723

ガラス転移温度：-10

ポリブタジエン構造部分の含有率：50/(50+4.8+8.96)×100=78.4質量%

【0182】

<合成例2：ポリイミド樹脂2の合成>

窒素導入管、攪拌装置を備えた500mlセパラブルフラスコに、4-アミノ安息香酸5-アミノ-1,1'-ビフェニル-2-イル9.13g(30ミリモル)、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸二無水物15.61g(30ミリモル)、N-メチル-2-ピロリドン94.64g、ピリジン0.47g(6ミリモル)、トルエン10gを投入し、窒素雰囲気下、180で、途中トルエンを系外にのぞきながら4時間イミド化反応させることにより、ポリイミド樹脂2を含むポリイミド溶液(不揮発分20質量%)を得た。ポリイミド溶液において、合成したポリイミド樹脂2の析出は見られなかった。ポリイミド樹脂2の重量平均分子量は、45,000であった。

40

【0183】

<合成例3：ポリイミド樹脂3の合成>

攪拌機、分水器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、芳香族テトラカルボン酸二無水物(SABICジャパン社製「BisDA-1000」、4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸二無水物)65.0g、シクロヘキサン

50

ン 2 6 6 . 5 g、及びメチルシクロヘキサン 4 4 . 4 g を仕込み、溶液を 6 0 まで加熱した。次いで、ダイマージアミン（クローダジャパン社製「P R I A M I N E 1 0 7 5」）4 3 . 7 g、及び 1 , 3 - ビス（アミノメチル）シクロヘキサン 5 . 4 g を滴下した後、1 4 0 で 1 時間かけてイミド化反応させた。これにより、ポリイミド樹脂 3 を含むポリイミド溶液（不揮発分 3 0 質量%）を得た。また、ポリイミド樹脂 3 の重量平均分子量は、2 5 , 0 0 0 であった。

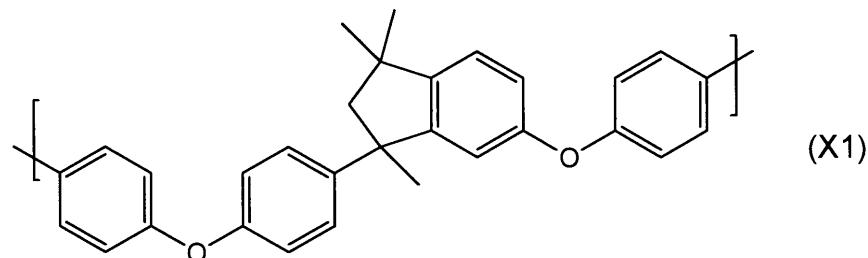
【0 1 8 4】

＜合成例 4：ポリイミド樹脂 4 の合成＞

環流冷却器を連結した水分定量受器、窒素導入管、及び攪拌器を備えた、5 0 0 m L のセパラブルフラスコを用意した。このフラスコに、4 , 4 ' - オキシジフタル酸無水物（O D P A）2 0 . 3 g、- ブチロラクトン 2 0 0 g、トルエン 2 0 g、及び、5 - (4 - アミノフェノキシ) - 3 - [4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル] - 1 , 1 , 3 - トリメチルインダン 2 9 . 6 g を加えて、窒素気流下で 4 5 にて 2 時間攪拌して、反応を行った。次いで、この反応溶液を昇温し、約 1 6 0 に保持しながら、窒素気流下で縮合水をトルエンとともに共沸除去した。水分定量受器に所定量の水がたまっていること、及び、水の流出が見られなくなっていることを確認した。確認後、反応溶液を更に昇温し、2 0 0 で 1 時間攪拌した。その後、冷却して、1 , 1 , 3 - トリメチルインダン骨格を有するポリイミド樹脂 4 を含むポリイミド溶液（不揮発分 2 0 質量%）を得た。得られたポリイミド樹脂 4 は、下記式（X 1）で表される繰り返し単位及び下記式（X 2）で示す繰り返し単位を有していた。また、前記のポリイミド樹脂 4 の重量平均分子量は、1 2 , 0 0 0 であった。

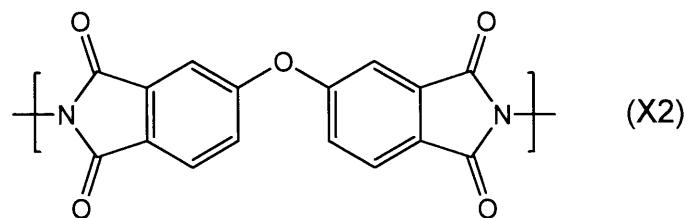
【0 1 8 5】

【化 5】



【0 1 8 6】

【化 6】



【0 1 8 7】

＜実施例 1：樹脂組成物 1 の調製＞

ビキシレノール型エポキシ樹脂（三菱化学社製「Y X 4 0 0 0 H K」、エポキシ当量約 1 8 5 g / e q . ）5 部、ナフタレン型エポキシ樹脂（新日鉄住金化学社製「E S N 4 7 5 V」、エポキシ当量約 3 3 2 g / e q . ）5 部、ビスフェノール A F 型エポキシ樹脂（三菱化学社製「Y L 7 7 6 0」、エポキシ当量約 2 3 8 g / e q . ）1 0 部、シクロヘキサン型エポキシ樹脂（三菱化学社製「Z X 1 6 5 8 G S」、エポキシ当量約 1 3 5 g / e q . ）2 部、及び合成例 1 で得たポリイミド樹脂 1（不揮発成分 5 0 質量%）4 0 部を、シクロヘキサン 1 0 部に攪拌しながら加熱溶解させた。室温にまで冷却した後、そこへ、トリアジン骨格含有クレゾールノボラック系硬化剤（D I C 社製「L A 3 0 1 8 - 5 0

10

20

30

40

50

P」、水酸基当量約151g / eq.、不揮発分50%の2-メトキシプロパノール溶液)4部、活性エステル系硬化剤(DIC社製「EXB-8000L-65M」、活性基当量約220g / eq.、不揮発成分65質量%のMEK溶液)6部、球形シリカ(アドマテックス社製「SC2500SQ」、平均粒径0.5μm、比表面積11.2m² / g、シリカ100部に対してN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製、KBM573)1部で表面処理したもの)25部、シロキサン骨格含有エポキシ樹脂(信越化学工業社製、「KR470」、エポキシ当量約200g / eq.)6部、アミン系硬化促進剤(4-ジメチルアミノピリジン(DMAP))0.2部を混合し、高速回転ミキサーで均一に分散した後に、カートリッジフィルター(ROKITECHNO社製「SHP020」)で濾過して、樹脂組成物1を得た。

10

【0188】

<実施例2：樹脂組成物2の調製>

合成例1で得たポリイミド樹脂1(不揮発成分50質量%)40部を使用する代わりに、合成例2で得たポリイミド樹脂2(不揮発成分20質量%)100部を使用したこと以外、実施例1と同じ操作を行って、樹脂組成物2を調製した。

【0189】

<実施例3：樹脂組成物3の調製>

合成例1で得たポリイミド樹脂1(不揮発成分50質量%)40部を使用する代わりに、合成例3で得たポリイミド樹脂3(不揮発成分30質量%)66.7部を使用したこと以外、実施例1と同じ操作を行って、樹脂組成物3を調製した。

20

【0190】

<実施例4：樹脂組成物4の調製>

合成例1で得たポリイミド樹脂1(不揮発成分50質量%)40部を使用する代わりに、合成例4で得たポリイミド樹脂4(不揮発成分20質量%)100部を使用したこと以外、実施例1と同じ操作を行って、樹脂組成物4を調製した。

【0191】

<比較例1：樹脂組成物5の調製>

シロキサン骨格含有エポキシ樹脂(信越化学工業社製、「KR470」、エポキシ当量約200g / eq.)6部を使用しなかったこと以外、実施例1と同じ操作を行って、樹脂組成物5を調製した。

30

【0192】

<比較例2：樹脂組成物6の調製>

合成例1で得たポリイミド樹脂1(不揮発成分50質量%)40部を使用する代わりに、フェノキシ樹脂(三菱ケミカル社製「YX7553BH30」、固形分30質量%)66部を使用したこと以外、実施例1と同じ操作を行って、樹脂組成物6を調製した。

【0193】

<試験例1：柔軟性(MIT耐折性)の評価>

各実施例及び比較例の樹脂組成物をアルキド系離型剤で処理されたPETフィルム(厚さ38μm)の離型処理面上に、乾燥後の樹脂組成物層の厚さが40μmになるよう、ダイコータにて均一に塗布し、80~120(平均100)で6分間乾燥させて、樹脂シート1を得た。

40

【0194】

得られた樹脂シート1を、バッチ式真空加圧ラミネーター((株)名機製作所製「MVL-P-500」)を用いて、ポリイミドフィルム(宇部興産(株)製、ユーピレックスS)にラミネートし、保護フィルム付き樹脂シートを得た。ラミネートは、30秒間減圧して気圧を13hPa以下とし後、120で30秒間、圧力0.74MPaにて圧着させた。その後、PETフィルムを剥離し、190、90分間の硬化条件で樹脂組成物を硬化させ、ポリイミドフィルムを剥離することにより硬化物サンプルを得た。

【0195】

得られた硬化物サンプルを、幅15mm、長さ110mmの試験片に切断し、MIT試

50

験装置（（株）東洋精機製作所製、M I T 耐折疲労試験機「M I T - D A」）を使用して、J I S C - 5 0 1 6 に準拠して、荷重 2 . 5 N、折り曲げ角 90 度、折り曲げ半径 1 . 0 mm、折り曲げ速度 175 回 / 分の測定条件にて硬化体の破断までの耐折回数を測定した。なお、測定は 5 サンプルについて行い、上位 3 点の平均値を算出した。耐折回数が 8,000 回未満の場合を「×」と評価し、8,000 回以上の場合を「○」と評価した。

【0196】

< 試験例 2 : タック性（粘着性）の評価 >

試験例 1 で得られた保護フィルム付き樹脂シートから保護フィルムを剥離し、樹脂組成物層について、プローブタックテスター（テスター産業社製、「T E - 6 0 0 2」）を用い、直径 5 mm のガラスプローブにて荷重 1 kgf / cm²、接触速度 0 . 5 mm / 秒、引張速度 0 . 5 mm / 秒、保持時間 10 秒、温度 80 °C でのタック力を測定した。タック力が 1 . 6 N を上回る場合を「×」と評価し、1 . 6 N 以下の場合を「○」と評価した。

10

【0197】

< 試験例 3 : 絶縁信頼性の評価 >

(1) 内層回路基板の下地処理

内層回路基板として、L / S = 10 μm / 10 μm の配線パターンにて形成された回路導体（銅）を両面に有するガラス布基材エポキシ樹脂両面銅張積層板（銅箔の厚さ 3 μm、基板厚み 0 . 15 mm、三菱ガス化学社製「H L 8 3 2 N S F L C A」、255 × 340 mm サイズ）を用意した。該内層回路基板の両面を、メッカ社製「F l a t B O N D - F T」にて銅表面の有機被膜処理を行った。

20

【0198】

(2) 樹脂シートのラミネート

試験例 1 で得られた保護フィルム付き樹脂シートから保護フィルムを剥がし、バッチ式真空加圧ラミネーター（ニッコー・マテリアルズ社製、2ステージビルドアップラミネーター、C V P 7 0 0）を用いて、樹脂組成物層が内層回路基板と接するように、内層回路基板の両面にラミネートした。ラミネートは、30 秒間減圧して気圧を 13 hPa 以下とし、130 °C、圧力 0 . 74 MPa にて 45 秒間圧着させることにより実施した。次いで、120 °C、圧力 0 . 5 MPa にて 75 秒間熱プレスを行った。

【0199】

(3) 樹脂組成物層の熱硬化

30

樹脂シートがラミネートされた内層回路基板を、100 °C のオーブンに投入後 30 分間、次いで 180 °C のオーブンに移し替えた後 30 分間、熱硬化して絶縁層を形成し、離形 P E T を剥離した。

【0200】

(4) 粗化処理

絶縁層を形成した内層回路基板に粗化処理としてのデスマニア処理を行った。なお、デスマニア処理としては、下記の湿式デスマニア処理を実施した。

湿式デスマニア処理 :

膨潤液（アトテックジャパン社製「スウェーリングディップ・セキュリガント P」、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及び水酸化ナトリウムの水溶液）に 60 °C で 5 分間、次いで酸化剤溶液（アトテックジャパン社製「コンセントレート・コンパクト C P」、過マンガン酸カリウム濃度約 6 %、水酸化ナトリウム濃度約 4 % の水溶液）に 80 °C で 10 分間、最後に中和液（アトテックジャパン社製「リダクションソリューション・セキュリガント P」、硫酸水溶液）に 40 °C で 5 分間、浸漬した後、80 °C で 15 分間乾燥した。これを「粗化基板 A」とした。

40

【0201】

(5) 導体層形成

(5 - 1) 無電解めっき

上記粗化基板 A の粗化処理を行った表面に導体層を形成するため、下記 1 ~ 6 の工程を含むめっき工程（アトテックジャパン社製の薬液を使用した銅めっき工程）を行って導体

50

層を形成した。

【0202】

1. アルカリクリーニング(絶縁層の表面の洗浄と電荷調整)

粗化基板Aの表面を、Cleaning Cleaner Securing anth 902(商品名)を用いて60で5分間洗浄した。

2. ソフトエッティング(ビアホール内の洗浄)

粗化基板Aの表面を、硫酸酸性ペルオキソニ硫酸ナトリウム水溶液を用いて、30で1分間処理した。

3. プレディップ(Pd付与のための絶縁層の表面の電荷の調整)

粗化基板Aの表面を、Pre. Dip Neoganth B(商品名)を用い、室温で1分間処理した。

4. アクティベーター付与(絶縁層の表面へのPdの付与)

粗化基板Aの表面を、Activator Neoganth 834(商品名)を用い、35で5分間処理した。

5. 還元(絶縁層に付与されたPdを還元)

粗化基板Aの表面を、Reducer Neoganth WA(商品名)とReducer Acceralator 810 mod.(商品名)との混合液を用い、30で5分間処理した。

6. 無電解銅めっき(Cuを絶縁層の表面(Pd表面)に析出)

Basic Solution Printganth MSK-DK(商品名)と、Copper solution Printganth MSK(商品名)と、Stabilizer Printganth MSK-DK(商品名)と、Reducer Cu(商品名)との混合液を用いて、粗化基板Aの表面を35で20分間処理して、無電解銅めっき層を形成した。形成された無電解銅めっき層の厚さは0.8μmであった。

【0203】

(5-2) 電解めっき

次いで、アトテックジャパン社製の薬液を使用して、ビアホール内に銅が充填される条件で電解銅めっき工程を行った。その後に、エッティングによるパターニングのためのレジストパターンとして、下層導体に導通された直径1mmのランドパターン及び、下層導体とは接続されていない直径10mmの円形導体パターンを用いて絶縁層の表面に10μmの厚さでランド及び導体パターンを有する導体層を形成した。次に、アニール処理を200にて90分間行った。この基板を「評価用基板A」とした。

【0204】

(6) 絶縁層の絶縁信頼性の評価

評価用基板Aの直径10mmの円形導体側を+電極とし、直径1mmのランドと接続された内層回路基板の格子回路導体(銅)側を-電極として、高度加速寿命試験装置(ETAC社製「PM422」)を使用し、110、85%相対湿度、20V直流電圧印加の条件で100時間経過させた際の絶縁抵抗値を、エレクトロケミカルマイグレーションスター(J-RAS社製「ECM-100」)にて測定した。この測定を6回行い、6点の試験ピース全てにおいてその抵抗値が 1.00×10^8 以上の場合を「」、1つでも 1.00×10^8 未満の場合は「×」とし、評価結果と絶縁抵抗値とを、下記表に示した。下記表1に記載の絶縁抵抗値は、6点の試験ピースの絶縁抵抗値の最低値である。

【0205】

実施例及び比較例の樹脂組成物の不揮発成分の使用量、試験例の測定結果、評価結果等を下記表1に示す。

【0206】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
(A)	(A-1) シロキサン骨格含有エポキシ樹脂	KR470	6	6	6	6	6
		YX4000HK	5	5	5	5	5
		ESN475V	5	5	5	5	5
	その他の任意のエポキシ樹脂	YL7760	10	10	10	10	10
(B)	ZX1658GS	2	2	2	2	2	2
	無機充填材	SC2500SQ	25	25	25	25	25
(C)	ポリイミド樹脂		合成例1	20	20	20	20
	合成例2		合成例3	20	20	20	20
	合成例4				20	20	20
	(D)	硬化剤	LA-3018-50P	2	2	2	2
(E)	硬化促進剤	EXB-8000L-65TM	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
	フェノキシ樹脂	DMP	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
不揮発成分合計		YX7553BH30					20
(A-1)成分の含有量(質量%)			79.1	79.1	79.1	79.1	79.1
(A)成分の含有量(質量%)			7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
(B)成分の含有量(質量%)			35.4	35.4	35.4	30.1	35.4
(C)成分の含有量(質量%)			31.6	31.6	31.6	34.2	31.6
(D)成分の含有量(質量%)			25.3	25.3	25.3	25.3	27.4
(E)成分の含有量(質量%)			7.5	7.5	7.5	8.1	7.5
特性	試験例1	柔軟性(MIT耐折性)	耐折回数(回)	8,500	9,000	27,000	11,000
	試験例2	タック性(粘着性)	評価	○	○	○	○
	試験例3	絶縁信頼性	抵抗値(Ω)	1.2×10^9	2.3×10^{10}	1.9×10^{10}	4.1×10^{10}
			評価	○	○	○	○

【0207】

(A) エポキシ樹脂、(B) 無機充填材、及び(C) ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物であって、(A) 成分が、(A-1) シロキサン骨格含有エポキシ樹脂を含む樹脂組成物を用いることにより、(B) 無機充填材の含有量が 40 質量% 以下と低配合であってもタック性を低く抑えることができ、且つ優れた柔軟性及び優れた絶縁信頼性を備える硬化物を得ることができることがわかった。

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 05 K 1/03 (2006.01)

F I

H 05 K 1/03 6 1 0 L
H 05 K 1/03 6 1 0 N

(56)参考文献

国際公開第2017/6898 (WO, A1)

特開平08-217960号公報 (JP, A)

特開2015-118363号公報 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 79/08

C08L 63/00

C08K 3/013

C08G 59/30

C08G 59/62

H05K 1/03