

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月26日(26.04.2018)



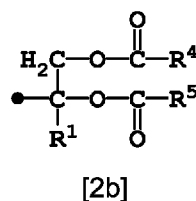
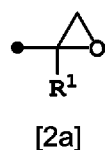
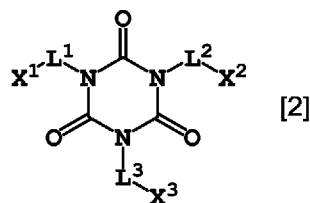
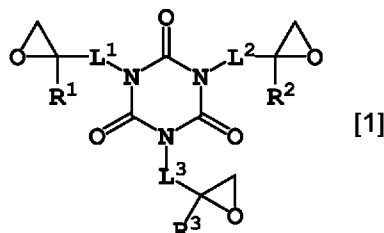
(10) 国際公開番号

WO 2018/074517 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037708
- (22) 国際出願日: 2017年10月18日(18.10.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-204690 2016年10月18日(18.10.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社
(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/
- JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町
三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 平佐田 一樹 (HIRASADA, Kazuki);
〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番
地 6 日産化学工業株式会社 材料科
学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標
事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK
OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田
駿河台3 丁目2 番地 新御茶ノ水アーバ
ントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR FORMING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: プリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物



(57) **Abstract:** [Problem] To provide an epoxy resin composition that has a low loss tangent and a low dielectric constant and that is suitable for forming printed wiring boards. [Solution] An epoxy resin composition for forming printed wiring boards, containing (a) a mixture containing an epoxy compound A represented by formula [1] and a possibly epoxy group-bearing compound B represented by formula [2] and (b) a curing agent. (In the formula, R^1 to R^3 each independently represent a hydrogen atom or methyl group, and L^1 to L^3 each independently represent an alkylene group having 1 to 10 carbon atoms.) (In the formulas, L^1 to L^3 and R^1 are defined as above; X^1 to X^3 each independently represent a group represented by formula [2a] or formula [2b] (however, at least one of X^1 to X^3 represents a group represented by formula [2b]); R^4 and R^5 each independently represent a possibly substituted alkyl group having 1 to 20 carbon atoms or a possibly substituted aryl group having 6 to 10 carbon

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

atoms; and the black dot represents a bond.)

(57) 要約: 【課題】 低誘電正接かつ低誘電率であり、プリント配線板を形成するために好適な、エポキシ樹脂組成物を提供すること。【解決手段】 (a) 式[1]で表されるエポキシ化合物Aと式[2]で表されるエポキシ基を有していてもよい化合物Bとを含む混合物、及び(b)硬化剤を含む、プリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物。(式中、 R^1 乃至 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 L^1 乃至 L^3 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至10のアルキレン基を表す。)(式中、 L^1 乃至 L^3 及び R^1 は前記と同じ意味を表し、 X^1 乃至 X^3 はそれぞれ独立して、式[2a]又は式[2b]で表される基を表し(ただし、 X^1 乃至 X^3 のうち少なくとも一つは式[2b]で表される基を表す。)、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、置換されていてもよい炭素原子数1乃至20のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素原子数6乃至10のアリール基を表し、黒点は結合手を表す。)

明 細 書

発明の名称：プリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ化合物の混合物を含むプリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物の発明に関する。より詳しくは、低誘電正接かつ低誘電率のエポキシ樹脂を得るためのエポキシ樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、エポキシ樹脂は、硬化剤又は硬化触媒と組み合わせたエポキシ樹脂組成物として、接着剤、反射防止膜（液晶ディスプレイ用の反射防止膜等）の高屈折率層、光学薄膜（反射板等）、電子部品用封止材、プリント配線基板、層間絶縁膜材料（ビルドアッププリント基板用層間絶縁膜材料等）などの用途で幅広く用いられている。このような電子材料分野のうち、プリント配線基板、層間絶縁膜材料などの用途では、基材に対する高い密着性、ハードコート性、耐熱性、可視光に対する高透明性などが求められている。

[0003] また、これらの分野では、近年、大量のデータを高速で処理するため、データ伝送量の増大が求められている。その一環として、電気信号の高周波化が進行している。しかし、電気信号に高周波数成分が増えると、伝送経路に遅延が生じることにより信号波形が歪むこと、信号強度が減衰しやすくなり伝送経路での損失が増えること、信号の反射が増えること、伝送経路での不要な輻射が増えることなどの問題がある。そのため、高周波帯の利用を進めるためには、プリント配線基板材料の誘電特性を制御（低誘電率化、低誘電正接化）して、信号強度の損失や信号反射を低減させることが必要となっている。しかしながら、従来のエポキシ樹脂は一般的に極性が高く、十分な低誘電率化、低誘電正接化が困難であった。

[0004] これまで、エポキシ樹脂硬化物の誘電率を低下させる方法として、エポキシ樹脂組成物中に中空粒子を添加し、該組成物から得られる硬化物に空気層を含ませることで硬化物を低誘電率化させる方法が知られている（例えば特

許文献 1)。

[0005] また、エポキシ樹脂硬化物の誘電正接を低下させる方法として、エポキシ樹脂組成物中に誘電正接の低い誘電体セラミックス粉末を添加する方法が知られている（例えば特許文献 2）。

[0006] また、特許文献 3 には、結晶性のエポキシ樹脂であるトリグリシジルイソシアヌレートを変性することで、液状又は固体で、優れた吸水防止性、機械物性などの硬化物性が向上したエポキシ樹脂組成物が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：特開 2010-285624 号公報

特許文献 2：特開 2004-221572 号公報

特許文献 3：国際公開第 2006/035641 号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献 1 に記載の方法では、組成物中に中空粒子を添加するため、ベース樹脂の光学特性、力学物性、熱物性などが変化してしまい、材料設計に悪影響を与える虞があった。特許文献 2 に記載の方法では、誘電正接は低下するが、比誘電率が上昇してしまうために、プリント配線基板用途に好適ではない。また、特許文献 3 においては、開示されたエポキシ樹脂組成物から得られる硬化物の誘電率や誘電正接に関して、一切言及されていない。

本発明は、この事情を考慮したものであって、低誘電正接かつ低誘電率であり、プリント配線板を形成するために好適な、エポキシ樹脂組成物、及びその硬化物からなるプリント配線板を提供することを目的とする。

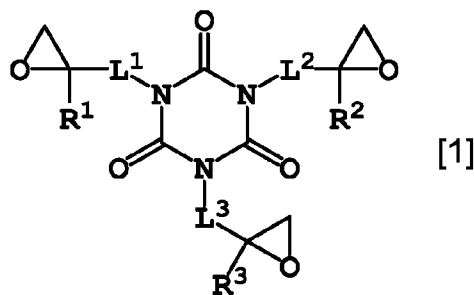
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定の構

造を有するエポキシ化合物の混合物を含むエポキシ樹脂組成物から得られる硬化物が、低誘電正接及び低誘電率を発現し、プリント配線板形成に適用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

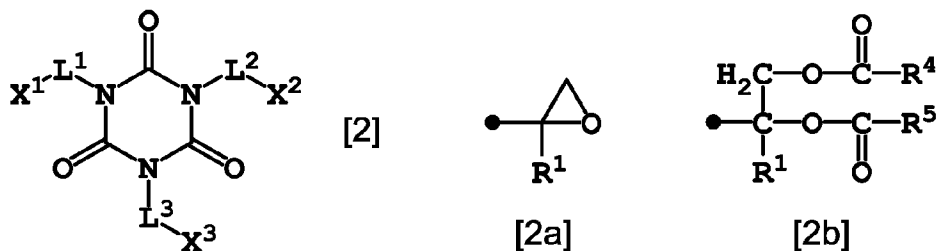
[0010] すなわち、本発明は、第1観点として、(a) 式[1]で表されるエポキシ化合物Aと式[2]で表されるエポキシ基を有していてもよい化合物Bとを含む混合物、及び(b) 硬化剤を含む、プリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物、

[化1]



(式中、 R^1 乃至 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 L^1 乃至 L^3 はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至10のアルキレン基を表す。)

[化2]



(式中、 L^1 乃至 L^3 及び R^1 は前記と同じ意味を表し、 X^1 乃至 X^3 はそれぞれ独立して、式[2a]又は式[2b]で表される基を表し(ただし、 X^1 乃至 X^3 のうち少なくとも一つは式[2b]で表される基を表す。)、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、置換されていてもよい炭素原子数1乃至20のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素原子数6乃至10のアリール基を表し、黒点は結合手を表す。)、

第2観点として、前記 L^1 乃至 L^3 が、メチレン基、トリメチレン基、及び

ヘキサメチレン基からなる群から選ばれるアルキレン基である、第1観点に記載のエポキシ樹脂組成物、

第3観点として、前記R⁴及びR⁵が置換されていてもよい炭素原子数1乃至10のアルキル基である、第1観点又は第2観点に記載のエポキシ樹脂組成物、

第4観点として、前記R⁴及びR⁵が炭素原子数2乃至10のアルキル基である、第1観点乃至第3観点のうち何れか一つに記載のエポキシ樹脂組成物、

第5観点として、前記R⁴及びR⁵が置換されていてもよいフェニル基である、第1観点又は第2観点に記載のエポキシ樹脂組成物、

第6観点として、前記エポキシ化合物A 1モルに対して、0.2～20モルの前記化合物Bを含む、第1観点乃至第5観点のうち何れか一つに記載のエポキシ樹脂組成物、

第7観点として、前記(b)硬化剤が、酸無水物、アミン、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、及びポリメルカプタンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、第1観点乃至第6観点のうち何れか一つに記載のエポキシ樹脂組成物、

第8観点として、前記(a)エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して、0.5～1.5当量の前記(b)硬化剤を含む、第1観点乃至第7観点のうち何れか一つに記載のエポキシ樹脂組成物、

第9観点として、第1観点乃至第8観点のうち何れか一つに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物からなる、プリント配線板に関する。

発明の効果

[0011] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、その硬化物が、高いガラス転移温度(T_g)を維持しつつ、低誘電正接及び低誘電率を有し、また、低吸水性を有する。

したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物は、プリント配線板形成用のエ

ポキシ樹脂組成物として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のプリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物は、(a) 式 [1] で表されるエポキシ化合物 A と式 [2] で表されるエポキシ基を有していてもよい化合物 B とを含む混合物、及び (b) 硬化剤を含む。

[0013] [式 [1] で表されるエポキシ化合物 A]

本発明の (a) 混合物は、上記式 [1] で表されるエポキシ化合物 A を含む。

上記式 [1] 中、 R^1 乃至 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 L^1 乃至 L^3 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキレン基を表す。

[0014] L^1 乃至 L^3 が表す炭素原子数 1 乃至 10 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、1-メチルエチレン基、テトラメチレン基、1-メチルトリメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1, 1-ジメチルトリメチレン基、1, 2-ジメチルトリメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、1-エチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1, 1-ジメチルテトラメチレン基、1, 2-ジメチルテトラメチレン基、2, 2-ジメチルテトラメチレン基、1-エチルテトラメチレン基、1, 1, 2-トリメチルトリメチレン基、1, 2, 2-トリメチルトリメチレン基、1-エチル-1-メチルトリメチレン基、1-エチル-2-メチルトリメチレン基、シクロヘキサン-1, 4-ジイル基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、2-メチルオクタメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。好ましくは、メチレン基、トリメチレン基、ヘキサメチレン基である。

[0015] 本発明において、式 [1] で表されるエポキシ化合物は、市販のエポキシ化合物を使用するか、又は公知の方法で製造したイソシアヌレート環含有エ

ポキシ化合物を使用できる。例えば、TEPIC（登録商標）〔日産化学工業（株）製、トリグリシジルイソシアヌレート〕、トリス（3，4－エポキシブチル）イソシアヌレート、TEIC-VL（登録商標）〔日産化学工業（株）製、トリス（4，5－エポキシペンチル）イソシアヌレート〕、トリス（5，6－エポキシヘキシル）イソシアヌレート、TEIC-FL（登録商標）〔日産化学工業（株）製、トリス（7，8－エポキシオクチル）イソシアヌレート〕等を用いることができる。

イソシアヌレート環含有エポキシ化合物を用いることにより、耐光性、耐侯性、耐熱性、透明性等に優れたエポキシ樹脂が得られる。

[0016] [式〔2〕で表される化合物B]

また、本発明の（a）混合物は、上記式〔2〕で表されるエポキシ基を有していてもよい化合物Bを含む。

上記式〔2〕中、 L^1 乃至 L^3 は前記と同じ意味を表し、 X^1 乃至 X^3 はそれぞれ独立して、上記式〔2a〕又は上記式〔2b〕で表される基を表すが、ただし、 X^1 乃至 X^3 のうち少なくとも一つは式〔2b〕で表される基を表す。

上記式〔2a〕中、 R^1 は前記と同じ意味を表し、黒点は結合手を表す。

上記式〔2b〕中、 R^1 及び黒点は前記と同じ意味を表し、 R^4 及び R^5 は置換されていてもよい炭素原子数1乃至20のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素原子数6乃至10のアリール基を表す。

[0017] R^4 及び R^5 が表す置換されていてもよい炭素原子数1乃至20の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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、sec-イソアミル基、イソヘキシル基、テキシル基、4-メチ

ルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、ヘプタン-3-イル基、ヘプタン-4-イル基、4-メチルヘキサ-2-イル基、3-メチルヘキサ-3-イル基、2,3-ジメチルペンタン-2-イル基、2,4-ジメチルペンタン-2-イル基、4,4-ジメチルペンタン-2-イル基、6-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクタン-2-イル基、6-メチルヘプタン-2-イル基、6-メチルオクチル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、ノナン-4-イル基、2,6-ジメチルヘプタン-3-イル基、3,6-ジメチルヘプタン-3-イル基、3-エチルヘプタン-3-イル基、3,7-ジメチルオクチル基、8-メチルノニル基、3-メチルノナン-3-イル基、4-エチルオクタン-4-イル基、9-メチルデシル基、ウンデカン-5-イル基、3-エチルノナン-3-イル基、5-エチルノナン-5-イル基、2,2,4,5,5-ペンタメチルヘキサ-4-イル基、10-メチルウンデシル基、11-メチルドデシル基、トリデカン-6-イル基、トリデカン-7-イル基、7-エチルウンデカン-2-イル基、3-エチルウンデカン-3-イル基、5-エチルウンデカン-5-イル基、12-メチルトリデシル基、13-メチルテトラデシル基、ペンタデカン-7-イル基、ペンタデカン-8-イル基、14-メチルペンタデシル基、15-メチルヘキサデシル基、ヘプタデカン-8-イル基、ヘプタデカン-9-イル基、3,13-ジメチルペンタデカン-7-イル基、2,2,4,8,10,10-ヘキサメチルウンデカン-5-イル基、16-メチルヘプタデシル基、17-メチルオクタデシル基、ノナデカン-9-イル基、ノナデカン-10-イル基、2,6,10,14-テトラメチルペンタデカン-7-イル基、18-メチルノナデシル基等の分枝アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、1,6-ジメチルシクロヘキシル基、メンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、ボルニル基、イソボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-4-

イル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル基、シクロドデシル基等の環状アルキル基が挙げられる。好ましくは、それぞれ、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数 2 乃至 10 のアルキル基である。

これらのアルキル基は、例えば、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。

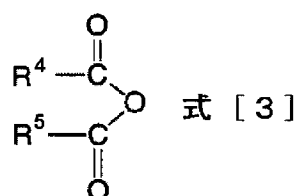
ハロゲン原子としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等が挙げられる。

[0018] R⁴ 及び R⁵ が表す置換されていてもよい炭素原子数 6 乃至 10 の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。好ましくは、それぞれ、フェニル基である。

これらのアリール基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよい。

[0019] 本発明において、式 [2] で表される化合物は、市販のエポキシ化合物を使用するか、又は公知の方法で製造したものを使用できる。例えば、式 [1] で表されるエポキシ化合物 A のエポキシ基の一部又は全部を、酸無水物と反応させて、式 [2 b] で表される基で置き換えたものを好ましく用いることができる。例えば、化合物 B は、エポキシ化合物 A のエポキシ基に、式 [3]

[化3]



(式中、R⁴ 及び R⁵ は前記と同じ意味を表す。) で表される酸無水物が 1 分子付加した化合物 (1 モル付加体)、2 分子付加した化合物 (2 モル付加体)、3 分子付加した化合物 (3 モル付加体) の混合物であるのが好ましい。

[0020] 上記式 [3] で表される酸無水物は、いわゆる 2 分子のモノカルボン酸が

ら得られる酸無水物であって、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられるジカルボン酸から得られる酸無水物とは異なり、エポキシ樹脂の硬化剤としての機能は有しない。

また、エポキシ化合物と酸無水物を反応させて得られる化合物Bは水酸基がないため、未反応の酸無水物が存在していてもゲル化等することなく保存安定性が高い。

酸無水物は特に限定されるものではないが、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水イソ酪酸、無水吉草酸、無水ヘキサン酸、無水オクタン酸、無水トリフルオロ酢酸、無水安息香酸などが挙げられる。

[0021] 例えば、式〔1〕で表されるエポキシ化合物Aと、式〔3〕で表される酸無水物との反応により、未反応のエポキシ化合物（エポキシ化合物A）と、酸無水物が1分子付加した化合物、酸無水物が2分子付加した化合物及び酸無水物が3分子付加した化合物（化合物B）とを含む混合物を得ることができる。エポキシ化合物Aのモル数に対して、反応させる酸無水物のモル数を調整することにより、酸無水物の付加した化合物の存在量を調整できる。

[0022] 本発明の（a）混合物は、エポキシ化合物A：酸無水物を、（エポキシ化合物Aのエポキシ基）：（酸無水物）のモル比で、1：0、1～1：1、好ましくは1：0、4～1：0、8の割合で反応して得ることができる。

[0023] 反応生成物は、HPLC分析などにより、未反応のエポキシ化合物Aと、エポキシ化合物Aのエポキシ基に式〔3〕で表される酸無水物が1個付加した化合物、2個付加した化合物、及び3個付加した化合物（化合物B）のモル比を求めることができる。

[0024] 反応に用いられる溶媒は、反応に対し不活性であるものであればよい。これら溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；アセトニトリル等のニトリル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル等のエステル類；クロロベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。単独で又はこれらを混合溶媒として用い、トリグリシジルイソ

シアヌレート等のエポキシ化合物Aを溶解させる。

また、必要に応じて、触媒としてトリエチルアミン、トリプロピルアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカン-7-エン等の3級アミン類や、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド等に代表されるハロゲン化モノアルキルトリフェニルホスホニウム等の第4級ホスホニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、臭化テトラエチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン等のリン化合物等を用いることができる。

[0025] 反応温度は、例えば、溶媒の還流温度で行われ、0. 1 N過塩素酸／酢酸溶液で滴定されるエポキシ基含量が理論値（添加した酸無水物が反応により消滅する値）になるまで行われる。反応終了後、溶媒を留去して（a）混合物を得ることができる。

[0026] <（a）混合物>

本発明の混合物において、式[1]で表されるエポキシ化合物Aと、式[2]で表される化合物Bとの含有量は、特に制限されないが、例えば、エポキシ化合物A 1モルに対して、化合物Bを0. 2～20モル、好ましくは0. 7～4モル含む。

化合物Aのエポキシ基と化合物Bのエポキシ基の総和は、平均して、1分子に換算して（総エポキシ基数を総分子数で割る）2個以上であるのが好ましい。2個未満では硬化物の物性、特に耐熱性が低下して好ましくない。

[0027] また、本発明の混合物は、本発明の効果を損なわない範囲で、式[1]で表されるエポキシ化合物A及び式[2]で表される化合物Bと、それ以外のエポキシ化合物とを併用することができる。

上記式[1]で表されるエポキシ化合物A及び式[2]で表される化合物Bと、それ以外のエポキシ化合物とは、エポキシ基のモル比で、例えば1：0～1：20の範囲で用いることが可能である。

上記それ以外のエポキシ化合物としては、特に限定されることなく市販さ

れている種々の多官能のエポキシ化合物を使用することができる。

[0028] 本発明で使用可能なエポキシ化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-4-(エポキシエチル)シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニル=グリシジル=エーテル、1, 1, 3-トリス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジル、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンジグリシジルエーテル、トリス(2-グリシジルオキシエチル)イソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、N, N'-ジグリシジルN''-(2, 3-ジプロピオニルオキシプロピル)イソシアヌレート、N, N'-ビス(2, 3-ジプロピオニルオキシプロピル)N''-グリシジルイソシアヌレート、トリス(2, 2-ビス(グリシジルオキシメチル)ブチル)3, 3', 3''-(2

、4,6-トリオキソ-1,3,5-トリアジン-1,3,5-トリイル)
トリプロパノエート、ソルビトールポリグリシジルエーテル、アジピン酸ジ
グリシジル、*o*-フタル酸ジグリシジル、ジブロモフェニルグリシジルエー
テル、1,2,7,8-ジエポキシオクタン、1,6-ジメチロールパーフ
ルオロヘキサンジグリシジルエーテル、4-(スピロ[3,4-エポキシシ
クロヘキサン-1,5'-[1,3]ジオキサン]-2'-イル)-1,2-
エポキシシクロヘキサン、1,2-ビス(3,4-エポキシシクロヘキシ
ルメトキシ)エタン、4,5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボ
ン酸4',5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル、エチレン
グリコールビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ビ
ス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(2,3-
エポキシシクロペンチル)エーテル等が挙げられるが、これらに限定される
ものではない。

これらのエポキシ化合物は単独で又は二種以上の混合物として使用するこ
とができる。

[0029] なお上記エポキシ化合物の一例として、以下の市販品を挙げることができ
る。

液状エポキシ化合物としては、TEPIC（登録商標）-UC [日産化学
工業（株）製]、JER（登録商標）828、同YX8000 [何れも三菱
化学（株）製]、リカレジン（登録商標）DME100 [新日本理化（株）
製]、セロキサイド2021P [(株)ダイセル製]等が挙げられる。

[0030] <(b) 硬化剤>

本発明のプリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物は、(b) 硬化剤を含
む。

硬化剤としては、特に限定されることはないが、例えば酸無水物、アミン
、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ポリメルカプタン又
はこれらの混合物を用いることができる。これらの中でも、特に酸無水物及
びアミンが好ましい。これら硬化剤は、固体であっても溶剤に溶解すること

によって使用することができる。しかし、溶剤の蒸発により硬化物の密度低下や細孔の生成により強度低下、耐水性の低下を生ずるため、硬化剤自体が常温、常圧下で液状のものが好ましい。

硬化剤は、エポキシ化合物のエポキシ基 1 当量に対して 0.5 ～ 1.5 当量、好ましくは 0.8 ～ 1.2 当量の割合で含有することができる。エポキシ化合物に対する硬化剤の当量は、エポキシ基に対する硬化剤の硬化性基の当量比で示される。なお、上記式〔1〕で表されるエポキシ化合物及び式〔2〕で表される化合物を含む混合物（a）と、それ以外のエポキシ化合物を併用する場合には、それら全エポキシ化合物のエポキシ基に対する当量が前記範囲となる。

[0031] 酸無水物としては一分子中に複数のカルボキシル基を有する化合物の無水物が好ましい。これらの酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、クロレンド酸無水物等が挙げられる。

これらの中でも常温、常圧で液状であるメチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（メチルナジック酸無水物、無水メチルハイミック酸）、水素化メチルナジック酸無水物、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸との混合物が好ましい。これら液状の酸無水物は粘度が 25℃での測定で 10 ～ 1,000 mPa・s 程度である。酸無水物基において、1つの酸無水物基は 1 当量として計算される。

[0032] アミンとしては、例えば、ピペリジン、N, N' -ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、2, 4, 6 -トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、2 -（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N -アミノエチルピペラジン、ジ（1 -メチルー2 -アミノシクロヘキシル）メタン、メントンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 3 -ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、キシレンジアミン、メタフェニレンジアミン、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等が挙げられる。これらの中でも、液状であるジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N -アミノエチルピペラジン、ビス（1 -メチルー2 -アミノシクロヘキシル）メタン、メントンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン等を好ましく用いることができる。

[0033] フェノール樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

[0034] ポリアミド樹脂は、ダイマー酸とポリアミンの縮合により生成するもので、分子中に一級アミンと二級アミンを有するポリアミドアミンである。

[0035] イミダゾール類としては、例えば、2 -メチルイミダゾール、2 -エチルー4 -メチルイミダゾール、1 -シアノエチルー2 -ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、エポキシイミダゾールアダクト等が挙げられる。

[0036] ポリメルカプタンは、例えば、ポリプロピレングリコール鎖の末端にメルカプタン基が存在するものや、ポリエチレングリコール鎖の末端にメルカプタン基が存在するものであり、液状のものが好ましい。

[0037] <硬化促進剤>

また、本発明のプリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物から硬化物を得る際、適宜、硬化剤に加えて、硬化促進剤（硬化助剤ともいう）が併用されてもよい。

硬化促進剤としては、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機リン化合物；エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウム〇，〇ージエチルホスホロジチオエート等の第４級ホスホニウム塩；１，８ージアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデカー７ーエン、１，８ージアザビシクロ〔５．４．０〕ウンデカー７ーエンとオクチル酸との塩、オクチル酸亜鉛、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第４級アンモニウム塩などが挙げられる。また前述の硬化剤として挙げた２ーメチルイミダゾール、２ーエチルー４ーメチルイミダゾール等のイミダゾール類や、２，４，６ートリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類も他の種類の硬化剤に対する硬化促進剤として用いることができる。

これらの硬化促進剤は、硬化剤１質量部に対して、０．００１～０．１質量部の割合で用いることができる。

[0038] <<プリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物>>

本発明では、上記式〔１〕で表されるエポキシ化合物Ａ及び式〔２〕で表される化合物Ｂと、上記硬化剤と、所望により硬化促進剤を混合することにより、プリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物が得られる。これら混合物を減圧下で攪拌混合し、脱泡することが好ましい。

エポキシ樹脂組成物から得られる硬化物は、該エポキシ樹脂組成物を基材に塗布、もしくは離型剤を塗布した注型板に注ぎ込んで、例えば１００～１２０℃の温度で予備硬化し、そして１２０～２００℃の温度で本硬化（後硬化）することにより得られる。そして、本発明のエポキシ樹脂組成物から得られる硬化物は、プリント配線基板に好適に用いることができる。

加熱時間はエポキシ樹脂の大きさや厚みにより適宜調節できる。例えば、例えば予備硬化及び本硬化ともにそれぞれ１～１２時間、例えば２～５時間程度である。

[0039] 本発明のエポキシ樹脂組成物を基材上に塗布する方法としては、例えば、フローコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、

スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、キャスト法、バーコーティング法、カーテンコーティング法、ロールコーティング法、グラビアコーティング法、ディッピング法、スリット法などを挙げることができる。

[0040] < (c) 硬化触媒 >

本発明では、硬化触媒、例えば (c 1) 酸発生剤及び／又は (c 2) 塩基発生剤を使用することができる。これにより、本発明のエポキシ化合物と硬化触媒とを混合しても直ちに硬化が生じないため、保存安定性に優れ、また十分な作業時間が得られる。

[0041] [(c 1) 酸発生剤]

(c 1) 酸発生剤としては、光酸発生剤又は熱酸発生剤を用いることができる。光酸発生剤又は熱酸発生剤は、光照射又は加熱により直接又は間接的に酸（ルイス酸あるいはブレンステッド酸）を発生するものであれば特に限定されない。熱酸発生剤を配合したエポキシ樹脂組成物は、加熱により短時間で硬化させることができる。また、光酸発生剤を配合したエポキシ樹脂組成物は、加熱によらず、光照射で硬化するので、耐熱性の低い基板及び部位に使用することができる。

[0042] 光酸発生剤の具体例としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレニウム塩等のオニウム塩、メタロセン錯体化合物、鉄アレーン錯体化合物、ジスルホン系化合物、スルホン酸誘導体化合物、トリアジン系化合物、アセトフェノン誘導体化合物、ジアゾメタン系化合物などを挙げることができる。

[0043] 上記ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジクロロジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジメトキシジフェニルヨードニウム、4, 4'-ジ-tert-ブチルジフェニルヨードニウム、4-メチルフェニル（4-（2-メチルプロピル）フェニル）ヨードニウム、3, 3'-ジニトロフェニルヨードニウム、4-（1-エトキシカルボニルエトキシ）フェニル（2, 4, 6-トリメチルフェニル）ヨードニウム、4

ーメトキシフェニル（フェニル）ヨードニウム等のヨードニウムの、クロリド、ブロミド、メシレート、トシレート、トリフルオロメタンスルホネート、テトラフルオロボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネートなどのジアリールヨードニウム塩等が挙げられる。

[0044] 上記スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル（4-tert-ブチルフェニル）スルホニウム、トリス（4-tert-ブチルフェニル）スルホニウム、ジフェニル（4-メトキシフェニル）スルホニウム、トリス（4-メチルフェニル）スルホニウム、トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウム、トリス（4-エトキシフェニル）スルホニウム、ジフェニル（4-（フェニルチオ）フェニル）スルホニウム、トリス（4-（フェニルチオ）フェニル）スルホニウム等のスルホニウムの、クロリド、ブロミド、トリフルオロメタンスルホネート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネートなどのトリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。

[0045] 上記ホスホニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、テトラ（p-メトキシフェニル）ホスホニウム、エチルトリ（p-メトキシフェニル）ホスホニウム、ベンジルトリフェニルホスホニウム等のホスホニウムの、クロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネートなどのアリールホスホニウム塩等が挙げられる。

[0046] 上記セレニウム塩としては、例えば、トリフェニルセレニウムヘキサフルオロホスフェートなどのトリアリールセレニウム塩等が挙げられる。

[0047] 上記鉄アレーン錯体化合物としては、例えば、ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）（ η^6 -イソプロピルベンゼン）鉄（II）ヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0048] これらの光酸発生剤は単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることが

できる。

[0049] 熱酸発生剤としては、スルホニウム塩及びホスホニウム塩が挙げられ、スルホニウム塩が好ましく用いられる。

これらの例示化合物としては、上述の光酸発生剤において各種オニウム塩の例示として挙げた化合物を挙げることができる。

これらの熱酸発生剤は単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0050] これらの中でも、(c 1) 酸発生剤として、スルホニウム塩化合物又はヨードニウム塩化合物が好ましく、例えば強酸性を示すヘキサフルオロホスフェートやヘキサフルオロアンチモネート等のアニオン種を有する化合物が好ましい。

本発明のエポキシ樹脂組成物における(c 1) 酸発生剤の含有量は、(a) エポキシ化合物100質量部に対して、0.1～20質量部、又は0.1～10質量部、さらに好ましくは0.5～10質量部とすることができる。なお、上記式[1]で表されるエポキシ化合物と、それ以外のエポキシ化合物を併用する場合には、それら全エポキシ化合物100質量部に対する含有量が前記範囲となる。

[0051] [(c 2) 塩基発生剤]

(c 2) 塩基発生剤としては、光塩基発生剤又は熱塩基発生剤を用いることができる。光塩基酸発生剤又は熱塩基発生剤は、光照射又は加熱により直接又は間接的に塩基(ルイス塩基あるいはブレンステッド塩基)を発生するものであれば特に限定されない。熱塩基発生剤を配合したエポキシ樹脂組成物は、加熱により短時間で硬化させることができる。また、光塩基発生剤を配合したエポキシ樹脂組成物は、加熱によらず、光照射で硬化するので、耐熱性の低い基板及び部位に使用することができる。

[0052] 光塩基発生剤としては、例えば、9-アントリルメチル=N, N-ジエチルカルバメート等のアルキルアミン系光塩基発生剤; 9-アントリル=N, N-ジシクロヘキシルカルバメート、1-(9, 10-アントラキノ-2

ーイル) エチル=N, N-ジシクロヘキシルカルバメート、ジシクロヘキシルアンモニウム=2-(3-ベンゾイルフェニル) プロピオネート、9-アントリル=N-シクロヘキシルカルバメート、1-(9, 10-アントラキノン-2-イル) エチル=N-シクロヘキシルカルバメート、シクロヘキシルアンモニウム=2-(3-ベンゾイルフェニル) プロピオネート、(E)-N-シクロヘキシル-3-(2-ヒドロキシフェニル) アクリルアミド等のシクロアルキルアミン系光塩基発生剤；9-アントリルメチル=ピペリジン-1-カルボキシレート、(E)-1-ピペリジノ-3-(2-ヒドロキシフェニル)-2-プロペン-1-オン、(2-ニトロフェニル) メチル=4-ヒドロキシピペリジン-1-カルボキシレート、(2-ニトロフェニル) メチル=4-(メタクリロイルオキシ) ピペリジン-1-カルボキシレート等のピペリジン系光塩基発生剤；グアニジニウム=2-(3-ベンゾイルフェニル) プロピオネート、1, 2-ジイソプロピル-3-(ビス(ジメチルアミノ) メチレン) グアニジニウム=2-(3-ベンゾイルフェニル) プロピオネート、1, 2-ジシクロヘキシル-4, 4, 5, 5-テトラメチルビグアニジウム=n-ブチルトリフェニルボラート、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0] デカ-5-エニウム=2-(9-オキソキサンテン-2-イル) プロピオネート等のグアニジン系光塩基発生剤；1-(9, 10-アントラキノン-2-イル) エチル=イミダゾール-1-カルボキシレート等のイミダゾール系光塩基発生剤等が挙げられる。

これら光塩基発生剤は、一種を単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

また、光塩基発生剤は市販品として入手可能であり、例えば、和光純薬工業(株)製の光塩基発生剤WPBGシリーズ(WPBG-018、同027、同082、同140、同266、同300など)等を好適に用いることができる。

[0053] 熱塩基発生剤としては、例えば、1-メチル-1-(4-ビフェニリル)エチルカルバメート、2-シアノ-1, 1-ジメチルエチルカルバメート等

のカルバメート類；尿素、N，N－ジメチル－N’－メチル尿素等の尿素類；トリクロロ酢酸グアニジン、フェニルスルホニル酢酸グアニジン、フェニルプロピオール酸グアニジン等のグアニジン類；1，4－ジヒドロニコチンアミド等のジヒドロピリジン類；N－（イソプロポキシカルボニル）－2，6－ジメチルピペリジン、N－（tert－ブトキシカルボニル）－2，6－ジメチルピペリジン、N－（ベンジルオキシカルボニル）－2，6－ジメチルピペリジン等のジメチルピペリジン類；フェニルスルホニル酢酸テトラメチルアンモニウム、フェニルプロピオール酸テトラメチルアンモニウム等の四級化アンモニウム塩；ジシアンジアミドなどが挙げられる。また、1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデカ－7－エン（DBU）の塩である、U－CAT（登録商標）SA810、同SA831、同SA841、同SA851〔以上、サンアプロ（株）製〕等が挙げられる。

これら熱塩基発生剤は、一種を単独で、又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0054] 本発明のエポキシ樹脂組成物における（c2）塩基発生剤の含有量は、（a）エポキシ化合物100質量部に対して、0.1～20質量部、又は0.1～10質量部、さらに好ましくは0.5～10質量部とすることができる。なお、上記式〔1〕で表されるエポキシ化合物及び式〔2〕で表される化合物を含む混合物（a）と、それ以外のエポキシ化合物を併用する場合には、それら全エポキシ化合物100質量部に対する含有量が前記範囲となる。

[0055] 本発明では、上記（a）混合物と上記硬化触媒とを混合することにより、エポキシ樹脂組成物が得られる。該エポキシ樹脂組成物を得るための混合の操作条件は前述したとおりである。

[0056] 本発明では、上記（a）混合物及び光酸発生剤又は光塩基発生剤を含むエポキシ樹脂組成物を基板上に塗布し光照射により硬化することができる。また光照射の前後に加熱することもできる。

また、本発明では、上記（a）混合物及び熱酸発生剤又は熱塩基発生剤を含むエポキシ樹脂組成物を基板上に塗布し加熱により硬化することができる。

。

さらに、上記（a）混合物及び熱酸発生剤と光酸発生剤もしくは熱塩基発生剤と光塩基発生剤を含むエポキシ樹脂組成物を基板上に塗布し、加熱後に光照射により硬化することができる。

[0057] 本発明のエポキシ樹脂組成物から形成される塗膜の厚みは、硬化物の用途に応じて、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 程度の範囲から選択でき、例えば、フォトレジストに用いる場合は $0.05\sim 10\mu\text{m}$ （特に $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ）程度とすることができ、プリント配線基板に用いる場合は $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ （特に $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ ）程度とすることができ、光学薄膜に用いる場合は $0.1\sim 100\mu\text{m}$ （特に $0.3\sim 50\mu\text{m}$ ）程度とすることができる。

[0058] 光酸発生剤又は光塩基発生剤を用いる場合の照射又は露光する光としては、例えば、ガンマー線、X線、紫外線、可視光線などが挙げられ、通常、可視光線又は紫外線、特に紫外線が用いられる場合が多い。

光の波長は、例えば、 $150\sim 800\text{nm}$ 、好ましくは $150\sim 600\text{nm}$ 、さらに好ましくは $200\sim 400\text{nm}$ 、特に $300\sim 400\text{nm}$ 程度である。

照射光量は、塗膜の厚みにより異なるが、例えば、 $2\sim 20,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $5\sim 5,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度とすることができる。

光源としては、露光する光線の種類に応じて選択でき、例えば、紫外線の場合は低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、重水素ランプ、ハロゲンランプ、レーザー光（ヘリウム・カドミウムレーザー、エキシマレーザーなど）、UV-LEDなどを用いることができる。このような光照射により、前記組成物の硬化反応が進行する。

[0059] 熱酸発生剤又は熱塩基発生剤を用いる場合や、光酸発生剤又は光塩基発生剤を用い光照射後に必要により行われる塗膜の加熱は、例えば、室温（およそ 23°C ） $\sim 250^{\circ}\text{C}$ 程度で行われる。加熱時間は、3秒以上（例えば、3秒 ~ 5 時間程度）の範囲から選択でき、例えば、5秒 ~ 2 時間程度である。

[0060] さらに、パターンや画像を形成する場合（例えば、プリント配線基板など

を製造する場合）、基材上に形成した塗膜をパターン露光してもよい。このパターン露光は、レーザー光の走査により行ってもよく、フォトマスクを介して光照射することにより行ってもよい。このようなパターン露光により生成した非照射領域（未露光部）を現像液で現像（又は溶解）することによりパターン又は画像を形成できる。

[0061] 現像液としては、アルカリ水溶液や有機溶剤を用いることができる。

アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化四級アンモニウムの水溶液；エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液などを挙げることができる。

[0062] 前記アルカリ現像液は、10質量%以下の水溶液であることが一般的で、好ましくは0.1～3質量%の水溶液などが用いられる。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもでき、これらの添加量はそれぞれ、現像液100質量部に対して、好ましくは0.05～10質量部である。具体的には、0.1～2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液等を用いることができる。

[0063] また、現像液としての有機溶剤は、一般的な有機溶剤を用いることが可能であり、例えば、トルエン等の芳香族炭化水素類；乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル類；N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）等のアミド類；アセトニトリル等のニトリル類；アセトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のアルコール類などが挙げられる。これらは、単独で又は二

種以上の混合物として用いることができる。

中でも、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）等を好ましく使用することができる。

[0064] <溶剤>

上記のエポキシ樹脂組成物は、必要により溶剤を含むことができる。

溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類；ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル等のヒドロキシエステル類；メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3

ーエトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノブチルエーテルプロピオネート等のエーテルエステル類；メチルエチルケトン（MEK）、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のアルコール類；テトラヒドロフラン（THF）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル等のエーテル類などが挙げられる。

[0065] <その他硬化性モノマー>

本発明では、エポキシ樹脂組成物の粘度調整や硬化性の向上を目的として、カチオン硬化性モノマーとして、ビニル基含有化合物、オキセタニル基含有化合物等を用いることができる。

[0066] ビニル基含有化合物としては、ビニル基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル（HEVE）、ジエ

チレングリコールモノビニルエーテル（DEGV）、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）、トリエチレングリコールジビニルエーテル等のビニルエーテル化合物などが挙げられる。また、 α 位及び／又は β 位にアルキル基、アリル基等の置換基を有するビニル化合物も使用することができる。また、エポキシ基及び／又はオキセタニル基等の環状エーテル基を含むビニルエーテル化合物を使用することができ、例えば、オキシノルボルネンジビニルエーテル、3、3-ジメタノールオキセタンジビニルエーテル等が挙げられる。

また、ビニル基と（メタ）アクリル基を有する化合物を使用することができ、例えば、（メタ）アクリル酸2-（2-ビニルオキシエトキシ）エチル等が挙げられる。

これらビニル基含有化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0067] オキセタニル基含有化合物としては、オキセタニル基を有する化合物であれば特に限定されず、3-エチル-3-（ヒドロキシメチル）オキセタン（OXA）、3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン（POX）、ビス（（3-エチル-3-オキセタニル）メチル）エーテル（DOX）、1,4-ビス（（（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシ）メチル）ベンゼン（XDO）、3-エチル-3-（2-エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン（EHOX）、3-エチル-3-（（3-トリエトキシシリルプロポキシ）メチル）オキセタン（TESOX）、オキセタニルシルセスキオキサン（OX-SQ）、フェノールノボラックオキセタン（PNOX-1009）等のオキセタン化合物などが挙げられる。

また、オキセタニル基と（メタ）アクリル基を有する化合物を使用することができ、例えば、（メタ）アクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチル等が挙げられる。

これらのオキセタニル基含有化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0068] <その他成分>

上記の組成物は、必要に応じて慣用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、増粘剤、増感剤、消泡剤、レベリング剤、塗布性改良剤、潤滑剤、安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、耐光安定剤など）、可塑剤、界面活性剤、溶解促進剤、充填剤、帯電防止剤、硬化剤などが挙げられる。これらの添加剤は単独で又は二種以上組み合わせてもよい。

[0069] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、塗布性を向上させる目的で界面活性剤を添加してもよい。このような界面活性剤は、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。前記界面活性剤は、単独で又は二種類以上を組み合わせて用いることができる。

これらの界面活性剤の中で、塗布性改善効果の高さからフッ素系界面活性剤が好ましい。フッ素系界面活性剤の具体例としては、例えば、エフトップ（登録商標）EF-301、同EF-303、同EF-352〔何れも三菱マテリアル電子化成（株）製〕、メガファック（登録商標）F-171、同F-173、同F-482、同R-08、同R-30、同R-90、同BL-20〔何れもDIC（株）製〕、フロラードFC-430、同FC-431〔何れもスリーエムジャパン（株）製〕、アサヒガード（登録商標）AG-710〔旭硝子（株）製〕、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106〔何れもAGCセイミケミカル（株）製〕等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明のエポキシ樹脂組成物における界面活性剤の添加量は、該エポキシ樹脂組成物の固形分の含有量に基づいて、0.01～5質量%、好ましくは0.01～3質量%、より好ましくは0.01～2質量%である。

[0070] 本発明のエポキシ樹脂組成物には、現像後の基板との密着性を向上させる目的で、密着促進剤を添加することができる。これらの密着促進剤としては、例えば、クロロトリメチルシラン、トリクロロ（ビニル）シラン、クロロ

(ジメチル) (ビニル) シラン、クロロ (メチル) (ジフェニル) シラン、クロロ (クロロメチル) (ジメチル) シラン等のクロロシラン類；メトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、エトキシ (ジメチル) (ビニル) シラン、ジメトキシジフェニルシラン、トリエトキシ (フェニル) シラン、3-クロロ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- (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシ (3- (N-ピペリジニル) プロピル) シラン等のアルコキシシラン類；ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス (トリメチルシリル) ウレア、ジメチル (トリメチルシリル) アミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類；イミダゾール、インダゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾトリアゾール、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、ウラゾール、チオウラシル等の含窒素ヘテロ環化合物；1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素類又はチオ尿素類などを挙げることができる。これら密着促進剤は、単独で又は二種類以上を組み合わせる用いることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物における密着促進剤の添加量は、該エポキシ樹脂組成物の固形分の含有量に基づいて、通常20質量%以下、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～5質量%である。

[0071] 本発明のエポキシ樹脂組成物は、増感剤を含んでいてもよい。使用できる増感剤としては、アントラセン、フェノチアゼン、ペリレン、チオキサントン、ベンゾフェノンチオキサントン等が挙げられる。更に、増感色素としては、チオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントニン系色素、キサントニン系色素、オキソノール系色素、シアニン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム塩系色素等が例示される。特に好ましいのは、アントラセン系の増感剤であり、カチオン硬化触媒 (感放射性カチオン重合開始剤) と併用する

事により、感度が飛躍的に向上すると共に、ラジカル重合開始機能も有しており、例えば、カチオン硬化システムとラジカル硬化システムを併用するハイブリッドタイプを採用する場合には、触媒種をシンプルにできる。具体的なアントラセンの化合物としては、ジブトキシアントラセン、ジプロポキシアントラキノン等が有効である。

また、硬化触媒として塩基発生剤を用いる場合の増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、キサントン類、チオキサントン類、ケタール類、3級アミン類等を挙げることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物における増感剤の添加量は、該エポキシ樹脂組成物の固形分の含有量に基づいて、0.01～20質量%、好ましくは0.01～10質量%である。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の(a)混合物及び(b)硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物は、光及び熱硬化性を有し、接着剤、反射防止膜(液晶ディスプレイ用の反射防止膜等)の高屈折率層、光学薄膜(反射板等)、電子部品用封止材、プリント配線基板、層間絶縁膜材料(ビルドアッププリント基板用層間絶縁膜材料等)などの電子材料分野において幅広く利用できる。特に、プリント配線基板、層間絶縁膜材料などの低誘電正接かつ低誘電率であることが求められている電子材料として、幅広く利用できる。

実施例

[0073] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下のとおりである。

[0074] (1) ガスクロマトグラフィー(GC)

装置：(株)島津製作所製 GC-2010 Plus

検出器：FID

カラム：アジレント・テクノロジー（株）製 Agilent J&W GCカラム HP-5（長さ30m、内径0.32mm、膜厚0.25 μ m）

注入量：1.0 μ L

注入口温度：250℃

カラム温度：40℃（5分間）、20℃/分で300℃まで昇温、300℃（12分間）

（2）高速液体クロマトグラフィー（HPLC）

装置：アジレント・テクノロジー（株）製 1200 Infinity LCシステム

検出器：UV（205nm）

カラム温度：40℃

カラム：ジールサイエンス（株）製 Inertsil（登録商標）ODS-4（粒径5 μ m、内径4.6mm、長さ250mm）

注入量：10 μ L

移動相組成：アセトニトリル／純水（体積比）＝4／96～90／10（リニアグラジエント、30分）

流量：1.5mL／分

（3）ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

装置：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

カラム：昭和電工（株）製 Shodex（登録商標）GPC KF-804L、同KF-805L

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

（4）エポキシ当量

装置：京都電子工業（株）製 電位差自動滴定装置AT-510

（5）誘電正接、比誘電率

装置：キーサイト・テクノロジーズ社製 E4980A プレシジョンLCRメータ

サンプルホルダー：（株）東陽テクニカ製 12962型室温サンプルホルダー

（６）ガラス転移温度 T_g

装置：TA Instrument社製 動的粘弾性測定装置（DMA）Q800

変形モード：デュアルカンチレバー

周波数：1 Hz

歪：0.05%

掃引温度：30～300℃

昇温速度：5℃/分

（７）曲げ弾性率、撓み

装置：（株）島津製作所製 卓上形精密万能試験機オートグラフAGS-5kNX

（８）オープン

装置：ヤマト科学（株）製 送風低温恒温器DNF400

[0075] また、略記号は以下の意味を表す。

BA：無水酪酸〔東京化成工業（株）製〕

BzA：無水安息香酸〔東京化成工業（株）製〕

iBA：無水イソ酪酸〔東京化成工業（株）製〕

OA：無水オクタン酸〔東京化成工業（株）製〕

PA：無水プロピオン酸〔（株）ダイセル製 APA〕

P3EPB：エチルトリフェニルホスホニウムブロミド〔北興化学工業（株）製〕

P4PB：テトラフェニルホスホニウムブロミド〔東京化成工業（株）〕

BPA：ビスフェノールA型エポキシ樹脂〔三菱化学（株）製 jER（登録商標）828〕

T G I C : トリグリシジルイソシアヌレート [日産化学工業 (株) 製 T E P I C (登録商標) - S]

M H 7 0 0 : 4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 / ヘキサヒドロ無水フタル酸混合物 (モル比 7 0 : 3 0) [新日本理化 (株) 製 リカシッド (登録商標) M H - 7 0 0]

P X 4 E T : テトラブチルホスホニウム O , O - ジエチルホスホロジチオエート [日本化学工業 (株) 製 ヒシコーリン (登録商標) P X - 4 E T]

[0076] [製造例 1] T G I C 無水プロピオン酸変性物 (P A - T G I C) の製造

反応フラスコに、T G I C 60.0 g (202 mmol)、及びトルエン 54 g を仕込んだ。この混合物を還流させながら、P A 21.2 g (162 mmol)、及び P 3 E P B 0.06 g (0.156 mmol) の混合物を滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間還流させた。この反応混合物からトルエンを減圧留去することで、T G I C 無水プロピオン酸変性物 (P A - T G I C) を液状物として得た。得られた P A - T G I C の、J I S K 7236 : 2009 に準じて測定したエポキシ当量は 181 であった (理論値 182)。また、H P L C 分析における、T G I C (非付加体) : 1 モル付加体 : 2 モル付加体 : 3 モル付加体 (面積比) は、33 : 45 : 19 : 3 であった。

[0077] [製造例 2] T G I C 無水酪酸変性物 (B A - T G I C) の製造

反応フラスコに、T G I C 40.0 g (135 mmol)、及びアセトニトリル 14 g を仕込んだ。この混合物を還流させながら、B A 17.0 g (108 mmol)、P 4 P B 0.026 g (0.062 mmol)、及びアセトニトリル 0.4 g の混合物を滴下した。滴下終了後、さらに 24 時間還流させた。この反応混合物からアセトニトリルを減圧留去することで、T G I C 無水酪酸変性物 (B A - T G I C) を液状物として得た。得られた B A - T G I C のエポキシ当量は 192 であった (理論値 193)。また、H P L C 分析における、T G I C (非付加体) : 1 モル付加体 : 2 モル付加体 : 3 モル付加体 (面積比) は、33 : 52 : 14 : 0.1 であった。

[0078] [製造例3] T G I C無水イソ酪酸変性物 (i B A - T G I C) の製造

B A を i B A に替えた以外は製造例2と同様に操作し、T G I C無水イソ酪酸変性物 (i B A - T G I C) を液状物として得た。得られた i B A - T G I C のエポキシ当量は192であった (理論値193)。また、H P L C分析における、T G I C (非付加体) : 1モル付加体 : 2モル付加体 : 3モル付加体 (面積比) は、30 : 52 : 17 : 1であった。

[0079] [製造例4] T G I C無水オクタン酸変性物 (O A - T G I C) の製造

B A を O A 29.1 g (108 mmol) に替えた以外は製造例2と同様に操作し、T G I C無水オクタン酸変性物 (O A - T G I C) を液状物として得た。得られた O A - T G I C のエポキシ当量は234であった (理論値234)。また、H P L C分析における、T G I C (非付加体) : 1モル付加体 : 2モル付加体 : 3モル付加体 (面積比) は、29 : 43 : 24 : 4であった。

[0080] [製造例5] T G I C無水安息香酸変性物 (B z A - T G I C) の製造

B A を B z A 24.4 g (108 mmol) に替えた以外は製造例2と同様に操作し、T G I C無水安息香酸変性物 (B z A - T G I C) を液状物として得た。得られた B z A - T G I C のエポキシ当量は217であった (理論値217)。また、H P L C分析における、T G I C (非付加体) : 1モル付加体 : 2モル付加体 : 3モル付加体 (面積比) は、15 : 43 : 35 : 7であった。

[0081] [実施例1～5、比較例1～2]

表1に記載のエポキシ化合物100質量部に、硬化剤としてM H 7 0 0をエポキシ化合物のエポキシ基と等モル量、及び硬化促進剤としてP X 4 E T 1質量部を加えた。この混合物を、減圧下、室温 (およそ23℃) で30分間攪拌することで脱泡し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

各組成物を、厚さ3mmのコの字型のシリコーンゴム製スペーサーとともに、予めオプツール (登録商標) D S X [ダイキン工業 (株) 製] で離型処理したガラス基板2枚で挟み込んだ。これを、100℃のオーブンで2時間

加熱（予備硬化）し、その後150℃まで昇温して5時間加熱（本硬化）した。徐冷した後、ガラス基板を取り去り、厚さ3mmの各硬化物を得た。

得られた硬化物について、誘電正接、比誘電率、ガラス転移温度、吸水率、曲げ弾性率、及び撓みを評価した。なお、各物性値は以下の手順で測定した。結果を表1に併せて示す。

[0082] [誘電正接]

ホルダーの電極間に挟み込んだ試験片に、1V、1MHzの電圧を印加した際の誘電正接を測定した。

[0083] [比誘電率]

ホルダーの電極間に挟み込んだ試験片に、1V、1MHzの電圧を印加した際の静電容量 C_p を測定し、同条件で測定した空気の静電容量 C_0 で除して算出した。

[0084] [ガラス転移温度（ T_g ）]

DMAにより貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' を測定し、これらから求められる $\tan \delta$ （損失弾性率 E'' ／貯蔵弾性率 E' ）の値が極大を示す温度を T_g とした。

[0085] [吸水率]

JIS K-6911：2006に準じて測定した。具体的には、まず、前処理として、オイルバスで50℃に保ったガラス容器中で試験片（30×30×3mm）を24時間乾燥した。この試験片をデシケーター内で20℃まで冷却し、その質量（ W_1 [g]）を量った。次に、この試験片を沸騰した蒸留水中に100時間浸漬してから取り出し、20℃の流水中で30分間冷却して水分を拭き取った後、直ちに吸水後の質量（ W_2 [g]）を量った。これらの値から、以下の式によって吸水率を算出した。

$$\text{吸水率} [\%] = (W_2 - W_1) \div W_1 \times 100$$

[0086] [曲げ弾性率]

JIS K-6911：2006に準じて測定した。具体的には、支点間距離64mmで支えた試験片（80×10×3mm）の中央に加圧くさびで

荷重を加え、荷重－撓み曲線の直線部分の勾配 F/Y [N/mm] を求めた。
これと、支点間距離 L [mm]、試験片の幅 W [mm] 及び厚さ h [mm]
の値から、以下の式によって曲げ弾性率を算出した。

$$\text{曲げ弾性率 [MPa]} = (L^3 \div 4 W h^3) \times (F/Y)$$

[0087] [撓み]

破断点の撓み（押し込み距離）。> 30 は破断前に落下。

[0088] [表1]

表 1

	エポキシ化合物		MH700 [部]	PX4ET [部]	誘電 正接	比 誘電率	Tg [°C]	吸水率 [%]	弾性率 [MPa]	撓み [mm]
		[部]								
実施例1	PA-TGIC	100	91	1	0.009	3.30	177	3.4	3,063	21
実施例2	BA-TGIC	100	86	1	0.010	3.33	171	2.3	2,703	20
実施例3	iBA-TGIC	100	86	1	0.010	3.28	178	2.3	2,864	15
実施例4	OA-TGIC	100	71	1	0.010	3.10	150	1.3	1,754	>30
実施例5	BzA-TGIC	100	76	1	0.010	3.12	177	1.7	3,659	8
比較例1	TGIC	100	167	1	0.019	3.56	246	5.4	3,835	9
比較例2	BPA	100	89	1	0.013	3.22	164	0.9	2,909	27

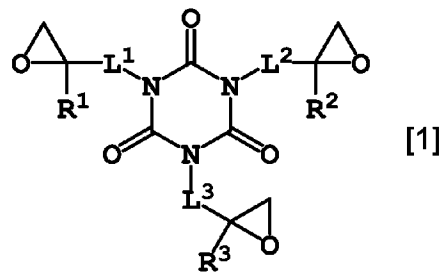
[部]：質量部

[0089] 表 1 に示すように、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いて得られる硬化物（実施例 1 ～ 5）は、プリント配線板形成用途で汎用に用いられるエポキシ化合物である BPA（比較例 2）と比較して、極めて低い誘電正接を示した。中でも、芳香族カルボン酸無水物で変性したエポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物は、高い Tg を維持しつつ、低吸水率、低比誘電率を実現しており、プリント配線板形成用の樹脂として好適であることが確認された。

請求の範囲

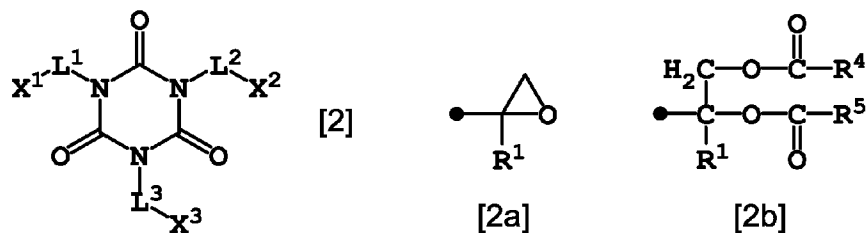
[請求項1] (a) 式 [1] で表されるエポキシ化合物 A と式 [2] で表されるエポキシ基を有していてもよい化合物 B とを含む混合物、及び (b) 硬化剤を含む、プリント配線板形成用エポキシ樹脂組成物。

[化1]



(式中、 R^1 乃至 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表し、 L^1 乃至 L^3 はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキレン基を表す。)

[化2]



(式中、 L^1 乃至 L^3 及び R^1 は前記と同じ意味を表し、 X^1 乃至 X^3 はそれぞれ独立して、式 [2a] 又は式 [2b] で表される基を表し (ただし、 X^1 乃至 X^3 のうち少なくとも一つは式 [2b] で表される基を表す。)、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、置換されていてもよい炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素原子数 6 乃至 10 のアリール基を表し、黒点は結合手を表す。)

[請求項2] 前記 L^1 乃至 L^3 が、メチレン基、トリメチレン基、及びヘキサメチレン基からなる群から選ばれるアルキレン基である、請求項 1 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 前記 R^4 及び R^5 が置換されていてもよい炭素原子数 1 乃至 10 のア

ルキル基である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。
。

[請求項4] 前記 R⁴ 及び R⁵ が炭素原子数 2 乃至 10 のアルキル基である、請求項 1 乃至請求項 3 のうち何れか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 前記 R⁴ 及び R⁵ が置換されていてもよいフェニル基である、請求項 1 又は請求項 2 に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項6] 前記エポキシ化合物 A 1 モルに対して、0.2～20 モルの前記化合物 B を含む、請求項 1 乃至請求項 5 のうち何れか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項7] 前記 (b) 硬化剤が、酸無水物、アミン、フェノール樹脂、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、及びポリメルカプタンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 乃至請求項 6 のうち何れか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項8] 前記 (a) エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して、0.5～1.5 当量の前記 (b) 硬化剤を含む、請求項 1 乃至請求項 7 のうち何れか一項に記載のエポキシ樹脂組成物。

[請求項9] 請求項 1 乃至請求項 8 のうち何れか一項に記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物からなる、プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/20 (2006.01) i, C08G59/16 (2006.01) i, H05K1/03 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G59/20, C08G59/16, H05K1/03

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/035641 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 06 April 2006, entire text, in particular, claims, examples & US 2007/0249760 A1, entire text, in particular, claims, examples & EP 1795558 A1 & DE 602005018079 D & KR 10-2007-0072861 A & CN 101027359 A & KR 10-1162134 B1 & TW 200619260 A	1-9
A	WO 2009/069429 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04 June 2009, entire text, in particular, claims, examples & US 2010/0305237 A1, entire text, in particular, claims, examples & EP 2216355 A1 & CN 101878240 A & KR 10-2010-0099122 A & TW 200940590 A	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 November 2017 (30.11.2017)

Date of mailing of the international search report
12 December 2017 (12.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037708

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/008509 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 15 January 2009, entire text, in particular, claims, examples & US 2010/0137475 A1, entire text, in particular, claims, examples & EP 2166037 A1 & CN 101688051 A & KR 10-2010-0037616 A & TW 200923006 A	1-9
A	WO 2012/124390 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 20 September 2012, entire text, in particular, claims, examples & JP 2014-111675 A & TW 201249886 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/20(2006.01)i, C08G59/16(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/20, C08G59/16, H05K1/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/035641 A1 (日産化学工業株式会社) 2006.04.06, 全文、特に、特許請求の範囲、実施例 & US 2007/0249760 A1、全文、特に、特許請求の範囲、実施例 & EP 1795558 A1 & DE 602005018079 D & KR 10-2007-0072861 A & CN 101027359 A & KR 10-1162134 B1 & TW 200619260 A	1-9
A	WO 2009/069429 A1 (日産化学工業株式会社) 2009.06.04, 全文、特に、特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0305237 A1、全文、特に、特許請求の範囲、実施例	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.11.2017

国際調査報告の発送日

12.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	& EP 2216355 A1 & CN 101878240 A & KR 10-2010-0099122 A & TW 200940590 A	1 — 9
	WO 2009/008509 A1 (日産化学工業株式会社) 2009. 01. 15, 全文、特に、特許請求の範囲、実施例 & US 2010/0137475 A1、全文、特に、特許請求の範囲、実施例 & EP 2166037 A1 & CN 101688051 A & KR 10-2010-0037616 A & TW 200923006 A	
A	WO 2012/124390 A1 (日産化学工業株式会社) 2012. 09. 20, 全文、特に、特許請求の範囲、実施例 & JP 2014-111675 A & TW 201249886 A	1 — 9