

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2010-18759
(P2010-18759A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 59/06 (2006.01)	C O 8 G 59/06	4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/088 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	R 4 J 0 3 6
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08	J

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 35 頁)

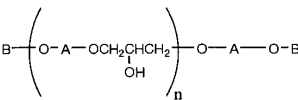
(21) 出願番号 特願2008-182763 (P2008-182763)	(71) 出願人 000246239
(22) 出願日 平成20年7月14日 (2008. 7. 14)	ジャパンエポキシレジン株式会社
(特許庁注：以下のものは登録商標)	東京都中央区日本橋二丁目 3 番 4 号
1. テフロン	(71) 出願人 000005968
	三菱化学株式会社
	東京都港区芝 4 丁目 1 4 番 1 号
	(74) 代理人 100086911
	弁理士 重野 剛
	(72) 発明者 平井 孝好
	三重県四日市市塩浜町 1 番地 ジャパン
	エポキシ レジン株式会社開発研究所内
	(72) 発明者 井村 哲朗
	三重県四日市市塩浜町 1 番地 ジャパン
	エポキシ レジン株式会社開発研究所内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イミド骨格樹脂、硬化性樹脂組成物、およびその硬化物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポリイミド樹脂並みの低線膨張率を有し、かつエポキシ樹脂のように成形加工性に優れ、電気積層板用樹脂組成物に有用なイミド骨格樹脂を提供する。

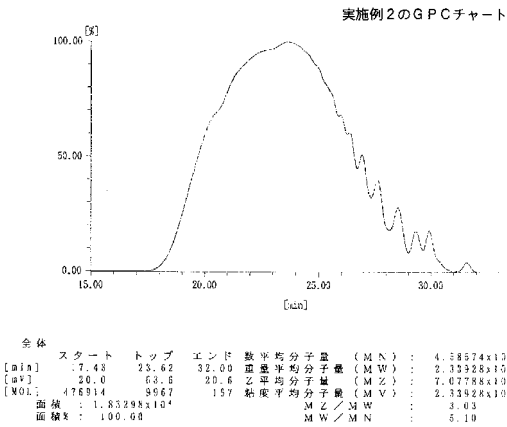
【解決手段】 下記一般式 (1) で表されるイミド骨格樹脂。



…式 (1)

(全 A 成分中の 5 モル%以上は、特定のイミド骨格を有する連結基。 B は、水素原子、グリシジル基。 n は、 0 ~ 2 0 0 の整数。但し、 B が両方とも水素原子である場合、 n は 1 以上の整数。)

【選択図】 図 2

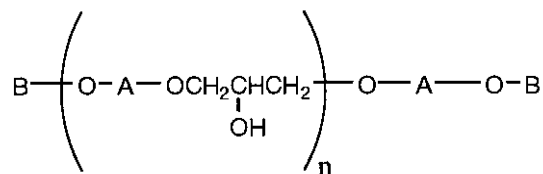


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるイミド骨格樹脂。

【化 1】



…式（１）

10

（式中、A は、下記一般式（２－１）、下記一般式（３－１）、または下記一般式（４－１）で表される連結基であり、 $n + 1$ 個の A は互いに同一であってもよく、異なってもよい。ただし、全 A 成分中の 5 モル % 以上は、下記一般式（４－１）で表される連結基である。

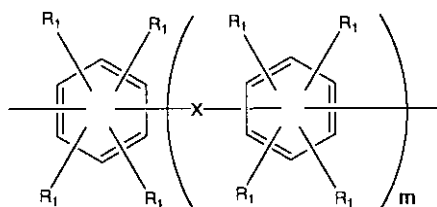
B は、水素原子、または下記構造式（５）で表される基であり、２個の B は互いに同一であっても、異なってもよい。

n は、０～２００の整数である。

但し、B が両方とも水素原子である場合、 n は１以上の整数である。）

【化 2】

20



…式（２－１）

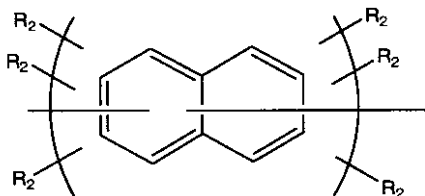
30

（式中、 R_1 は、水素原子、炭素数 １～１０の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_1 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した２個の R_1 は、互いに結合して炭素数 ４～２０の芳香環を含む環状基を形成してもよい。

m は、０または１である。

X は、単結合、或いは炭素数 １～２０の２価の炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または $\text{CO}-$ である。）

【化 3】

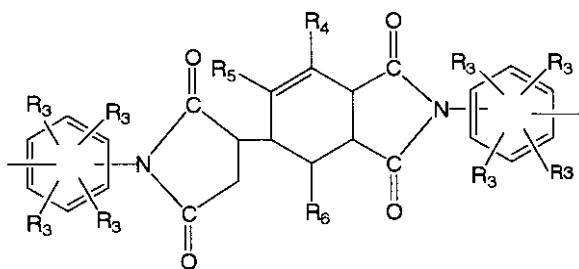


40

…式（３－１）

（式中、 R_2 は、水素原子、炭素数 １～１０の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_2 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ナフタレン環上の隣接した炭素原子に結合した２個の R_2 は、互いに結合して炭素数 ４～２０の芳香環を含む環状基を形成してもよい。）

【化 4】



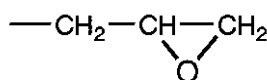
…式 (4-1)

10

(式中、 R_3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_3 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_3 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。)

R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。)

【化 5】



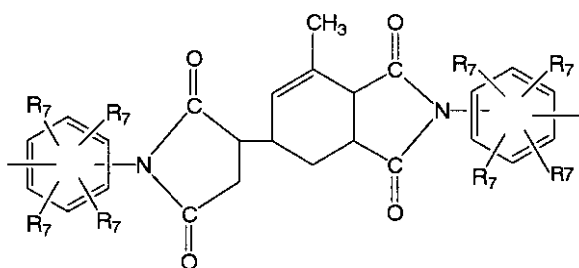
…式 (5)

20

【請求項 2】

請求項 1 において、前記一般式 (4-1) で表される連結基が、下記一般式 (6-1) で表されることを特徴とするイミド骨格樹脂。

【化 6】



…式 (6-1)

30

(式中、 R_7 は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_7 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_7 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。)

40

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、エポキシ当量が、250 g / eq. 以上であることを特徴とするイミド骨格樹脂。

【請求項 4】

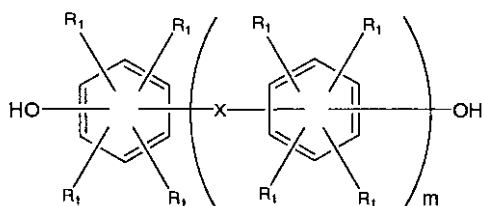
請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、硬化剤と硬化促進剤のみを配合してなる硬化物のガラス転移温度が 100 以上で、ガラス転移温度以下における線膨張係数が 75 ppm / °C 未満であることを特徴とするイミド骨格樹脂。

【請求項 5】

50

下記一般式(2-2)、下記一般式(3-2)、および下記一般式(4-2)のいずれかで表される2価フェノール化合物と、エピハロヒドリンとを、アルカリの存在下で反応させることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のイミド骨格樹脂の製造方法。

【化7】

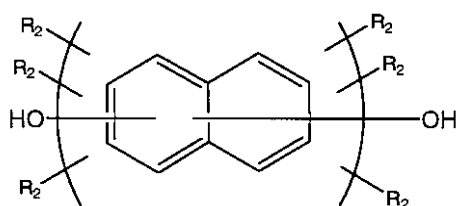


10

…式(2-2)

(式中、 R_1 、 X 、 m は、それぞれ前記一般式(2-1)におけると同義である。)

【化8】

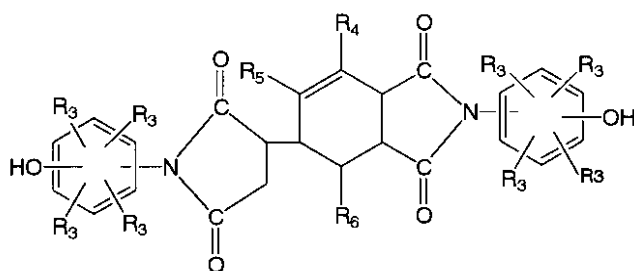


20

…式(3-2)

(式中、 R_2 は、前記一般式(3-1)におけると同義である。)

【化9】



30

…式(4-2)

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ前記一般式(4-1)におけると同義である。)

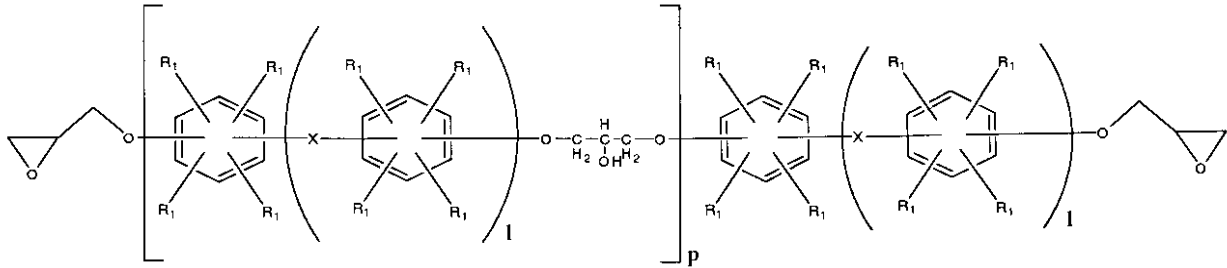
40

【請求項6】

下記一般式(7)、下記一般式(8)、および下記一般式(9)のいずれかで表される2官能エポキシ樹脂と、下記一般式(2-2)、下記一般式(3-2)、および下記一般式(4-2)のいずれかで表される2価フェノール化合物とを、触媒の存在下で反応させることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載のイミド骨格樹脂の製造方法。

。

【化 1 0】

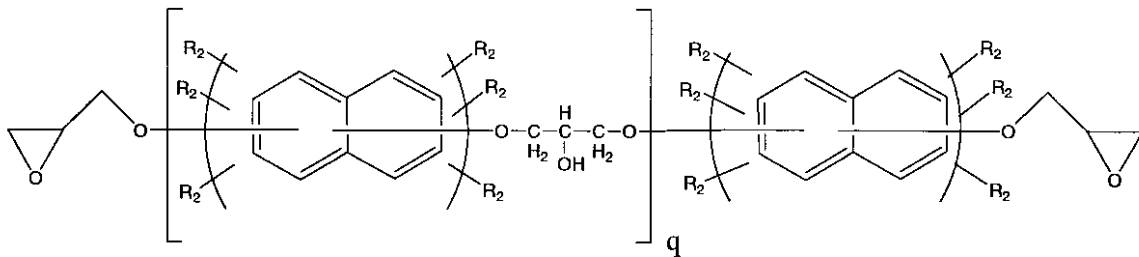


…式 (7)

10

(式中、 R_1 、 X は、それぞれ前記一般式(2-1)におけると同義である。 l は0または1であり、 p は0~10の整数である。)

【化 1 1】

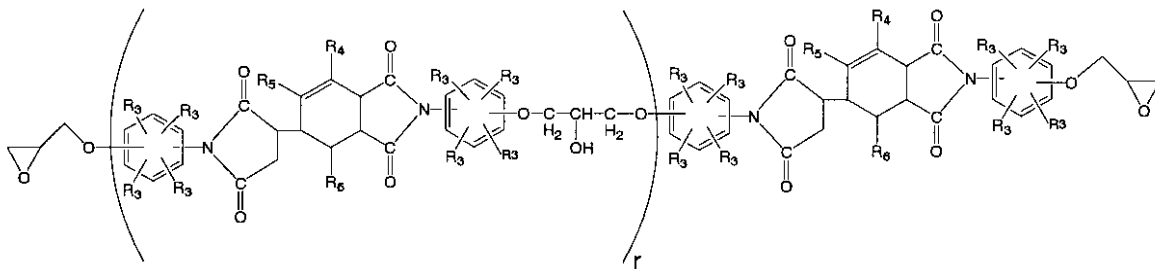


…式 (8)

20

(式中、 R_2 は前記一般式(3-1)におけると同義である。 q は0~10の整数である。)

【化 1 2】



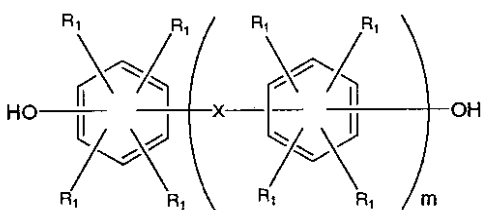
…式 (9)

30

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ前記一般式(4-1)におけると同義である。 r は0~10の整数である。)

40

【化 1 3】

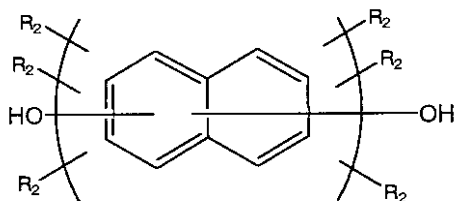


…式 (2-2)

50

(式中、 R_1 、 X 、 m は、それぞれ前記一般式(2-1)におけると同義である。)

【化14】

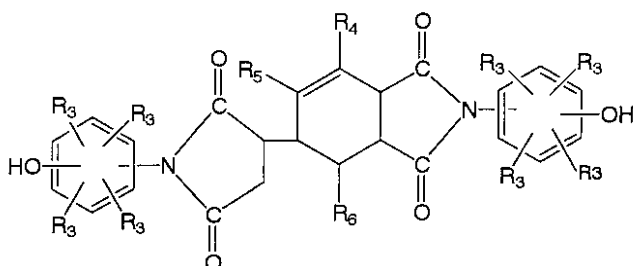


…式(3-2)

10

(式中、 R_2 は、前記一般式(3-1)におけると同義である。)

【化15】



…式(4-2)

20

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ前記一般式(4-1)におけると同義である。)

【請求項7】

請求項1ないし4のいずれか1項に記載のイミド骨格樹脂を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項8】

請求項7において、更に、硬化剤および硬化促進剤を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項9】

請求項7または8において、更に、前記イミド骨格樹脂以外のエポキシ樹脂、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂、および無機充填剤よりなる群から選ばれる1種または2種以上を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項10】

請求項7ないし9のいずれか1項において、プリント配線板に使用されることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項11】

請求項7ないし10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物。

【請求項12】

請求項11に記載の樹脂硬化物と導電性金属との積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イミド骨格構造を必須成分として含有する樹脂と、該樹脂を含む硬化性樹脂組成物、その硬化物ならびにこの硬化物を含む積層体に関する。

【0002】

30

40

50

本発明のイミド骨格樹脂は、ガラス転移温度が高く、熱膨張係数が低いプリント配線板等の電気積層板の構成材料として好適な硬化性樹脂組成物を提供し得る。なお、ここでいう電気積層板とは、プリント配線板、ビルドアップ積層板やフレキシブル積層板やレジスト材やシール材などを含む、絶縁基板に用いられる積層板をさす。

【背景技術】

【0003】

エポキシ樹脂は、耐熱性、接着性、耐水性、機械的強度および電気特性等に優れていることから、接着剤、塗料、土木建築用材料、電気・電子部品の絶縁材料等、様々な分野で使用されている。特に、電気・電子分野では、絶縁注型、積層材料、封止材料等において幅広く使用されている。

10

【0004】

近年、電気・電子機器に使用されるプリント配線板は、機器の小型化、軽量化および高機能化が進んでおり、特に多層プリント配線板に対し、更なる高多層化、高密度化、薄型化、軽量化と、信頼性および成形加工性の向上等が要求されている。

このように、配線の微細化が進んでいく中で、基板材料となる樹脂側への特性としては、より一層の耐熱性の向上と、低線膨張率性が特に要求されてくる。

【0005】

現在、低線膨張製の熱硬化性樹脂としては、ポリイミド樹脂が挙げられ、フレキシブルプリント配線板分野では主流になっている。しかし、ポリイミド樹脂は、高耐熱性であるがゆえに成形加工が難しく、また、特殊な極性溶媒にしか溶解しないため、加工時の取り扱い性も非常に難しく、様々な制約を受けるものである。

20

【0006】

これに対して、エポキシ樹脂は、ポリイミド樹脂よりも成形加工性に優れているものの、線膨張係数については、十分に満足のいくものではない。

従来、線膨張係数の低いエポキシ樹脂として、アントラセン骨格エポキシ樹脂、ビスフェノールS骨格エポキシ樹脂、ナフタレン骨格エポキシ樹脂があるが、その線膨張係数は未だポリイミド樹脂には及ばない。

【0007】

特開2006-83128号公報には、イミド骨格のエポキシ樹脂が記載され、フェノール・エポキシ樹脂等の高分子材料の原料モノマーとして有用であるとの記載があるが、その活用法等、具体的な処方についての記載なされていない。

30

【特許文献1】特開2006-83128号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来のエポキシ樹脂を電気積層板用樹脂組成物に使用した場合、ポリイミド樹脂並の低線膨張率を達成することはできない。一方、ポリイミド樹脂では成形加工性が十分ではない。

【0009】

従って、本発明は、ポリイミド樹脂並みの低線膨張率を有し、かつエポキシ樹脂のように成形加工性に優れ、電気積層板用樹脂組成物に有用なイミド骨格樹脂を提供することを目的とする。

40

本発明はまた、このイミド骨格樹脂を含む硬化性樹脂組成物、その硬化物並びにこの硬化物を含む積層体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】

【0010】

本発明は以下の発明を包含する。

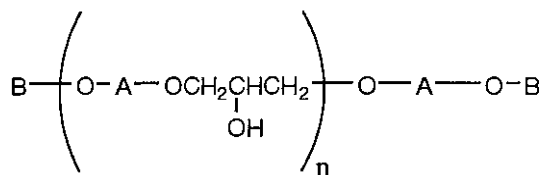
【0011】

[1] 下記一般式(1)で表されるイミド骨格樹脂。

【0012】

50

【化 1 6】



…式 (1)

【 0 0 1 3】

(式中、A は、下記一般式 (2 - 1)、下記一般式 (3 - 1)、または下記一般式 (4 - 1) で表される連結基であり、 $n + 1$ 個の A は互いに同一であってもよく、異なってもよい。ただし、全 A 成分中の 5 モル % 以上は、下記一般式 (4 - 1) で表される連結基である。)

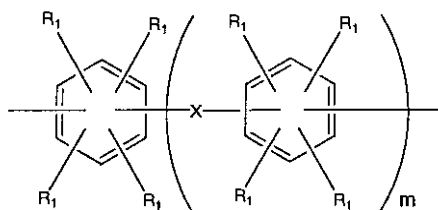
B は、水素原子、または下記構造式 (5) で表される基であり、2 個の B は互いに同一であっても、異なってもよい。

n は、0 ~ 200 の整数である。

但し、B が両方とも水素原子である場合、 n は 1 以上の整数である。)

【 0 0 1 4】

【化 1 7】



…式 (2 - 1)

【 0 0 1 5】

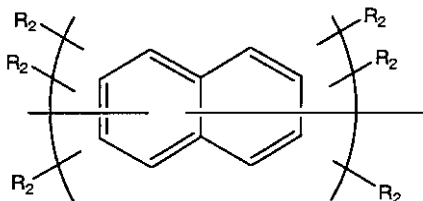
(式中、 R_1 は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_1 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_1 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。)

m は、0 または 1 である。

X は、単結合、或いは炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または $\text{CO}-$ である。)

【 0 0 1 6】

【化 1 8】



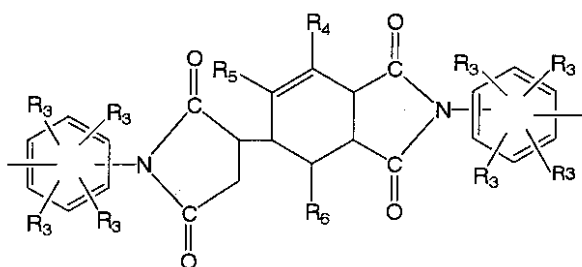
…式 (3 - 1)

【 0 0 1 7】

(式中、 R_2 は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_2 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ナフタレン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_2 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。)

【 0 0 1 8 】

【 化 1 9 】



10

…式 (4-1)

【 0 0 1 9 】

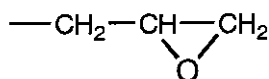
(式中、 R_3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_3 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_3 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。)

R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。)

20

【 0 0 2 0 】

【 化 2 0 】



…式 (5)

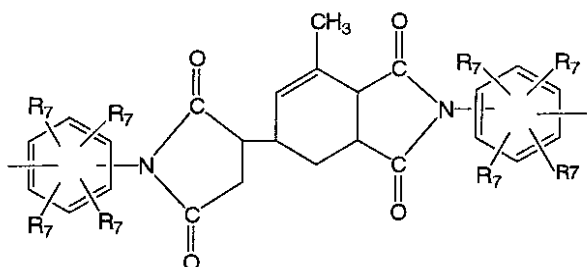
【 0 0 2 1 】

[2] [1] において、前記一般式 (4 - 1) で表される連結基が、下記一般式 (6 - 1) で表されることを特徴とするイミド骨格樹脂。

30

【 0 0 2 2 】

【 化 2 1 】



40

…式 (6-1)

【 0 0 2 3 】

(式中、 R_7 は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_7 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_7 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。)

【 0 0 2 4 】

[3] [1] または [2] において、エポキシ当量が、250 g / eq. 以上であるこ

50

とを特徴とするイミド骨格樹脂。

【 0 0 2 5 】

[4] [1] ないし [3] のいずれかにおいて、硬化剤と硬化促進剤のみを配合してなる硬化物のガラス転移温度が 1 0 0 以上で、ガラス転移温度以下における線膨張係数が 7 5 p p m / 未満であることを特徴とするイミド骨格樹脂。

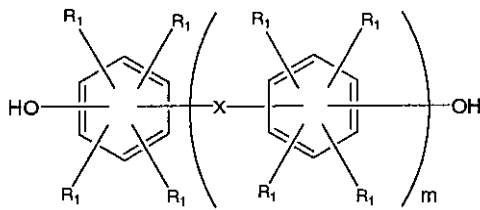
【 0 0 2 6 】

[5] 下記一般式 (2 - 2)、下記一般式 (3 - 2)、および下記一般式 (4 - 2) のいずれかで表される 2 価フェノール化合物と、エピハロヒドリンとを、アルカリの存在下で反応させることを特徴とする [1] ないし [4] のいずれかに記載のイミド骨格樹脂の製造方法。

10

【 0 0 2 7 】

【 化 2 2 】



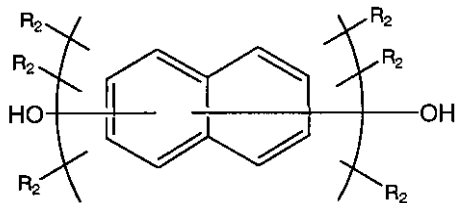
…式 (2 - 2)

20

(式中、 R_1 、 X 、 m は、それぞれ前記一般式 (2 - 1) におけると同義である。)

【 0 0 2 8 】

【 化 2 3 】



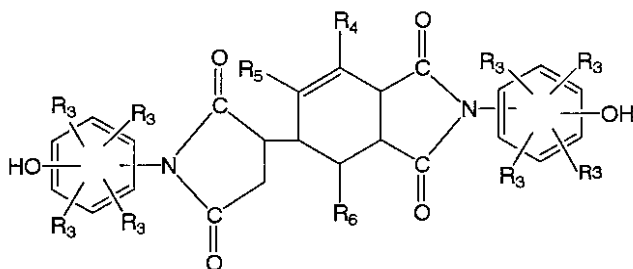
…式 (3 - 2)

30

(式中、 R_2 は、前記一般式 (3 - 1) におけると同義である。)

【 0 0 2 9 】

【 化 2 4 】



40

…式 (4 - 2)

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ前記一般式 (4 - 1) におけると同義である。)

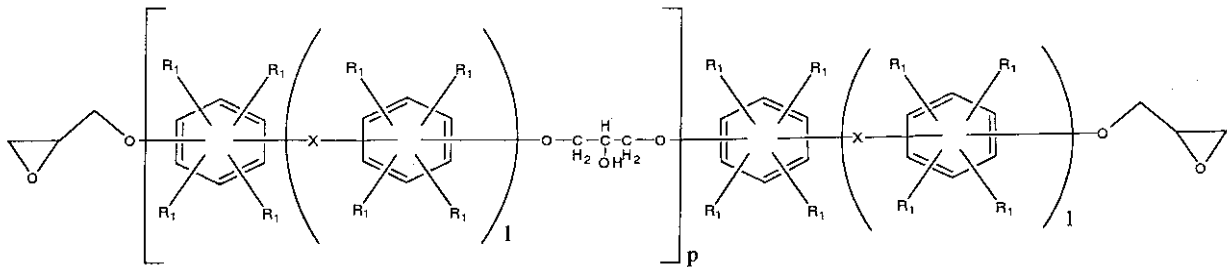
【 0 0 3 0 】

50

[6] 下記一般式 (7)、下記一般式 (8)、および下記一般式 (9) のいずれかで表される 2 官能エポキシ樹脂と、下記一般式 (2 - 2)、下記一般式 (3 - 2)、および下記一般式 (4 - 2) のいずれかで表される 2 価フェノール化合物とを、触媒の存在下で反応させることを特徴とする [1] ないし [4] のいずれかに記載のイミド骨格樹脂の製造方法。

【 0 0 3 1 】

【 化 2 5 】



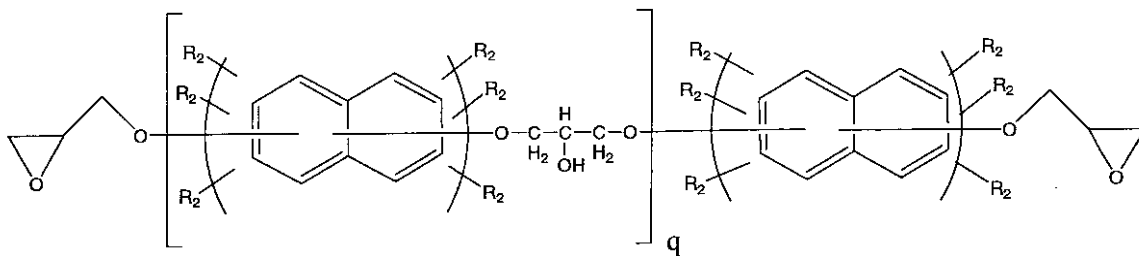
10

…式 (7)

(式中、 R_1 、 X は、それぞれ前記一般式 (2 - 1) におけると同義である。 l は 0 または 1 であり、 p は 0 ~ 10 の整数である。)

【 0 0 3 2 】

【 化 2 6 】



20

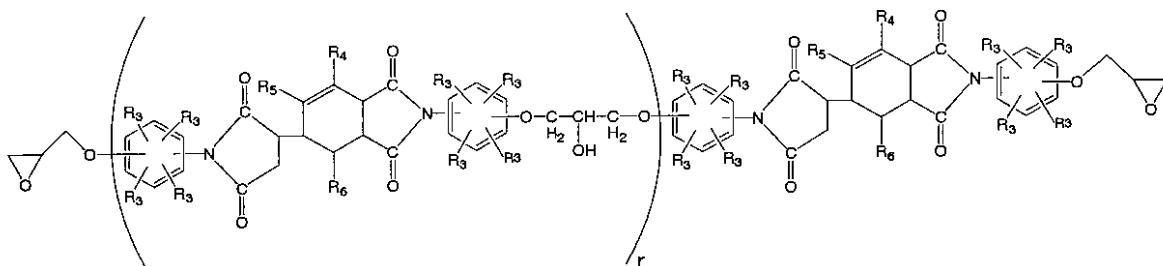
…式 (8)

30

(式中、 R_2 は前記一般式 (3 - 1) におけると同義である。 q は 0 ~ 10 の整数である。)

【 0 0 3 3 】

【 化 2 7 】



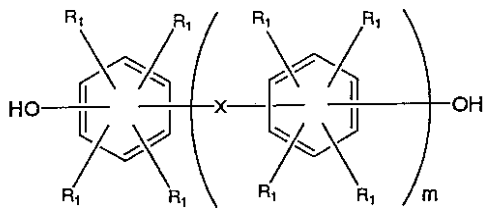
40

…式 (9)

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ前記一般式 (4 - 1) におけると同義である。 r は 0 ~ 10 の整数である。)

【 0 0 3 4 】

【化 2 8】



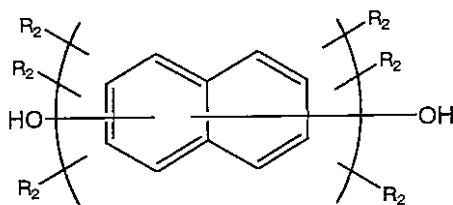
…式 (2-2)

10

(式中、 R_1 、 X 、 m は、それぞれ前記一般式(2-1)におけると同義である。)

【0035】

【化 2 9】



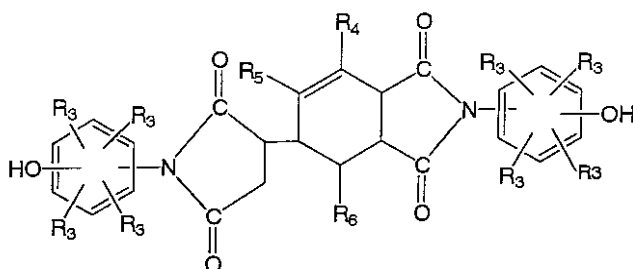
…式 (3-2)

20

(式中、 R_2 は、前記一般式(3-1)におけると同義である。)

【0036】

【化 3 0】



…式 (4-2)

30

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ前記一般式(4-1)におけると同義である。)

【0037】

[7] [1] ないし [4] のいずれかに記載のイミド骨格樹脂を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

40

【0038】

[8] [7] において、更に、硬化剤および硬化促進剤を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【0039】

[9] [7] または [8] において、更に、前記イミド骨格樹脂以外のエポキシ樹脂、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂、および無機充填剤よりなる群から選ばれる1種または2種以上を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【0040】

[10] [7] ないし [9] のいずれかにおいて、プリント配線板に使用されることを

50

特徴とする硬化性樹脂組成物。

【 0 0 4 1 】

[1 1] [7] ないし [1 0] のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる樹脂硬化物。

【 0 0 4 2 】

[1 2] [1 1] に記載の樹脂硬化物と導電性金属との積層体。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 3 】

本発明のイミド骨格樹脂およびこれを含む硬化性樹脂組成物は、低線膨張率で、耐熱性（ガラス転移温度）、成形加工性に優れ、特に低線膨張率性が要求される電気積層板用途において有用である。

本発明によれば、電気積層板、とりわけプリント配線板に有用な樹脂硬化物および積層体が提供される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 4 4 】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

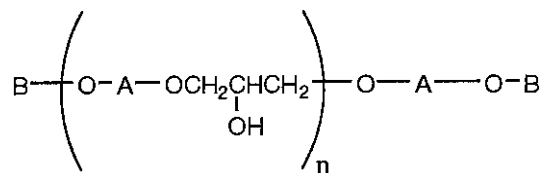
【 0 0 4 5 】

[イミド骨格樹脂]

本発明のイミド骨格樹脂は、下記一般式（ 1 ）で表されるものである。

【 0 0 4 6 】

【 化 3 1 】



…式（ 1 ）

【 0 0 4 7 】

（式中、Aは、下記一般式（ 2 - 1 ）、下記一般式（ 3 - 1 ）、または下記一般式（ 4 - 1 ）で表される連結基であり、n + 1 個のAは互いに同一であってもよく、異なってもよい。ただし、全A成分中の5モル%以上は、下記一般式（ 4 - 1 ）で表される連結基である。

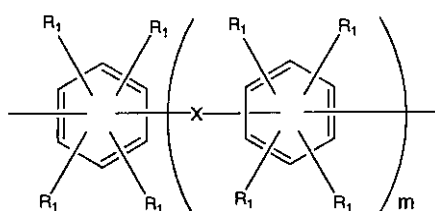
Bは、水素原子、または下記構造式（ 5 ）で表される基であり、2個のBは互いに同一であっても、異なってもよい。

nは、0 ~ 200の整数である。

但し、Bが両方とも水素原子である場合、nは1以上の整数である。）

【 0 0 4 8 】

【 化 3 2 】



…式（ 2 - 1 ）

【 0 0 4 9 】

（式中、R₁は、水素原子、炭素数1 ~ 10の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、

10

20

30

40

50

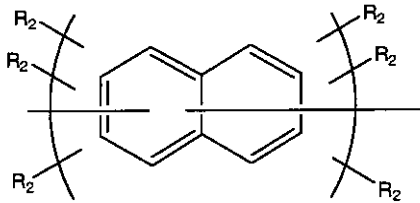
複数の R_1 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_1 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。

m は、0 または 1 である。

X は、単結合、或いは炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、または $CO-$ である。）

【0050】

【化33】



10

…式 (3-1)

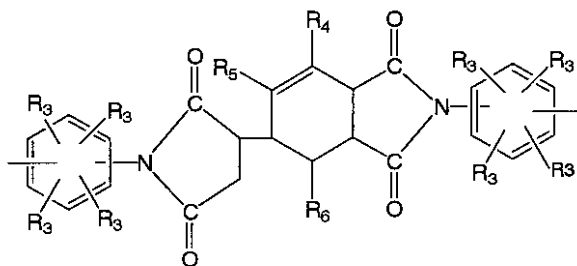
【0051】

(式中、 R_2 は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_2 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ナフタレン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_2 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。)

20

【0052】

【化34】



30

…式 (4-1)

【0053】

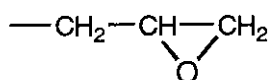
(式中、 R_3 は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_3 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した 2 個の R_3 は、互いに結合して炭素数 4 ~ 20 の芳香環を含む環状基を形成してもよい。

R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。)

40

【0054】

【化35】



…式 (5)

【0055】

< A 成分 >

50

一般式(1)中のAは、前記一般(2-1)、前記一般式(3-1)、または前記一般式(4-1)で表される連結基であるが、一般式(2-1)において、 R_1 は好ましくは水素原子またはメチル基であり、Xは好ましくは、単結合、或いは炭素数1~6のアルキル基で置換されていてもよいメチレン基またはプロピレン基である。

また、一般式(3-1)において、 R_2 は好ましくは水素原子、メチル基、またはナフタレン環上の隣接した炭素原子に結合した、炭素数4の環状基である。

また、一般式(4-1)において、 R_3 は好ましくは水素原子またはメチル基である。

R_4 は好ましくはメチル基等の炭素数1~4のアルキル基であり、 R_5 、 R_6 は好ましくは水素原子またはメチル基である。

【0056】

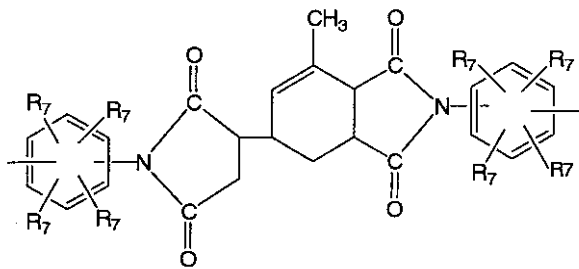
10

特に一般式(4-1)で表される連結基は、下記一般式(6-1)で表されることが好ましく、ここで、 R_7 は好ましくは水素原子またはメチル基であり、その結合手の位置はベンゼン環のイミド基が結合した位置に対してメタ位および/またはパラ位であることが好ましい。

一般式(6-1)で表される連結基は特に下記構造式(10-1)で表される連結基であることが好ましい。

【0057】

【化36】



20

…式(6-1)

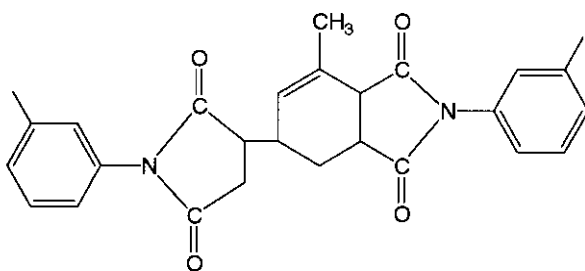
【0058】

(式中、 R_7 は、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、またはハロゲン元素であり、複数の R_7 は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、ベンゼン環上の隣接した炭素原子に結合した2個の R_7 は、互いに結合して炭素数4~20の芳香環を含む環状基を形成してもよい。)

30

【0059】

【化37】



40

…式(10-1)

【0060】

< A中イミド骨格モル含率 >

一般式(1)で表される本発明のイミド骨格樹脂のA成分は、前記一般式(2-1)、一般式(3-1)、または前記一般式(4-1)で表される連結基であるが、一般式(1)中の全A成分中の一般式(4-1)で表される連結基の割合(以下、この割合を「A中

50

イミド骨格モル含率」と称す場合がある。)は5モル%以上であり、好ましくは10モル%以上、より好ましくは15モル%以上である。

【0061】

A中イミド骨格モル含率が5モル%より少ないと線膨張率および耐熱性が不十分となる。

なお、A中イミド骨格モル含率の上限は100モル%である。

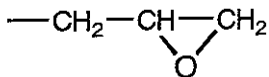
【0062】

< B成分 >

一般式(1)中のBは、水素原子、または下記構造式(5)で表される基であり、2個のBは互いに同一であっても、異なってもよい。

【0063】

【化38】



…式(5)

【0064】

一般式(1)において、全B成分中の上記構造式(5)で表される基の割合には特に制限はなく、水素原子の割合よりも多くてもよく、少なくてもよい。B成分はすべてが下記構造式(5)で表される基であっても、すべてが水素原子であってもよい。

【0065】

全B成分中の下記構造式(5)で表される基の割合は、例えば、10~100モル%、好ましくは20~100モル%であってもよく、全B成分中の水素原子の割合が、例えば10~100モル%、好ましくは20~100モル%であってもよい。

【0066】

< nの値・数平均分子量 >

本発明のイミド骨格樹脂の数平均分子量は、通常500以上であり、より好ましくは550以上であるが、数平均分子量が120,000を超えると、樹脂が極めて高粘度となり樹脂の取り扱いが困難になり、好ましくない。耐熱性、樹脂の取り扱い性の両面からみて、本発明のイミド骨格樹脂の数平均分子量は好ましくは100,000以下であり、より好ましくは80,000以下である。

【0067】

このような数平均分子量のイミド骨格樹脂は、通常、一般式(1)におけるnの値として、0~200である。

なお、本発明のイミド骨格樹脂は、前記一般式(1)において、Bが両方とも水素原子の場合、nは1以上である。

【0068】

本発明のイミド骨格樹脂の数平均分子量は、後述のイミド骨格樹脂の製造方法において、エピハロヒドリンと2価フェノール化合物の仕込みモル比、あるいは2官能エポキシ樹脂と2価フェノール化合物の仕込みモル比、を調整することで目的の値のイミド骨格樹脂として製造することができる。

【0069】

なお、イミド骨格樹脂の数平均分子量、nの値およびその平均値は、後述の実施例の項に記載される方法で求めることができる。

【0070】

< エポキシ当量 >

本発明のイミド骨格樹脂のエポキシ当量は250g/eq.以上であることが好ましい。エポキシ当量の上限には特に制限はないが、通常100,000g/eq.以下である

10

20

30

40

50

。

【0071】

<可鹼化塩素量>

本発明のイミド骨格樹脂は、エポキシ樹脂の末端基不純物である可鹼化塩素量が少ないことが好ましく、可鹼化塩素量は900ppm以下であることが好ましく、700ppm以下であることが好ましい。可鹼化塩素量が高く、例えば1000ppmを超えると、電気特性の悪化の原因となり、好ましくない。可鹼化塩素量は低い程好ましいが、通常工業製品としては10ppm以上である。ただし、それよりも低い場合、例えば、2～4ppmの場合もあり得る。

【0072】

10

<特定硬化物のガラス転移温度・線膨張係数>

本発明のイミド骨格樹脂は、当該イミド骨格樹脂に、硬化剤と硬化促進剤のみを配合してなる硬化物（以下、この硬化物を「特定硬化物」と称する場合がある。）のガラス転移温度（T_g）が100以上で、ガラス転移温度以下における線膨張係数（CTE）が75ppm/ 未満であることが好ましい。

【0073】

このガラス転移温度及び線膨張係数が特定される特定硬化物は、イミド骨格樹脂のエポキシ当量に応じて、具体的には次のようにして製造される。

【0074】

硬化方法I：（エポキシ当量が5000g/eq.以上のイミド骨格樹脂の場合）

20

イミド骨格樹脂の固形分100gと、硬化剤：jERキュアYLH129（ジャパンエポキシレジン（株）商品名、ビスフェノールAノボラック樹脂、水酸基当量117（g/eq.）、軟化点115（ ））1gと、硬化促進剤：2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5gと、シクロヘキサン80gと、ジメチルアセトアミド80gとを1000mlビーカーに仕込んで混合し、スリット幅300μmのアプリケーターを用いて、テフロンフィルム（ニチアス（株）：テフロンテープ TOMB09001）上に塗膜を引き、熱風乾燥機にて170で30分間保持し、更に200で90分間保持して、60～100μmの厚みの特定硬化物を得た。

【0075】

硬化方法II：（エポキシ当量が5000g/eq.未満のイミド骨格樹脂の場合）

30

イミド骨格樹脂の固形分100gと、硬化剤：jERキュアYLH129（ジャパンエポキシレジン（株）商品名、ビスフェノールAノボラック樹脂、水酸基当量117（g/eq.）、軟化点115（ ））[(100×117)÷(イミド骨格樹脂のエポキシ当量)]gと、硬化促進剤：2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3gを200mlビーカーに仕込み、260のホットプレート上で加熱、溶融混合し、溶融混合樹脂を減圧脱泡した後、セーフベンドライヤー内で、170で30分加熱後、200で90分加熱し、特定硬化物を得た。

【0076】

このようにして得られる特定硬化物のガラス転移温度及び線膨張係数は、後述の実施例の項に示される方法で測定される。

40

【0077】

このガラス転移温度が100未満では、本発明で目的とする高耐熱性樹脂が得られない。このガラス転移温度は好ましくは130以上であり、より好ましくは140以上である。なお、ガラス転移温度は高い程好ましいが、通常250以下である。

【0078】

また、上記線膨張係数が75ppm/ 以上では、本発明で目的とする低線膨張係数の樹脂が得られない。この線膨張係数は低い程好ましく、より好ましくは70ppm/ 以上、更に好ましくは65ppm/ 以下である。

線膨張係数は低い程好ましいが、通常50ppm/ 以上である。

【0079】

50

[イミド骨格樹脂の製造方法]

本発明のイミド骨格樹脂の製造方法としては特に制限はないが、以下の一段法または二段法により製造することができる。

【 0 0 8 0 】

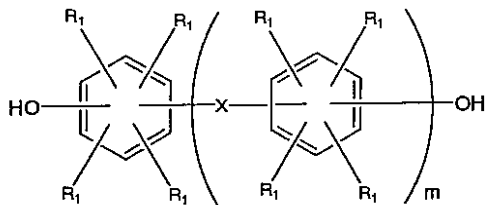
< 一段法 >

下記一般式 (2 - 2)、下記一般式 (3 - 2)、および下記一般式 (4 - 2) のいずれかで表される 2 価フェノール化合物と、エピクロルヒドリンやエピブロムヒドリン等のエピハロヒドリンとを、アルカリの存在下で反応させる方法。

【 0 0 8 1 】

【 化 3 9 】

10



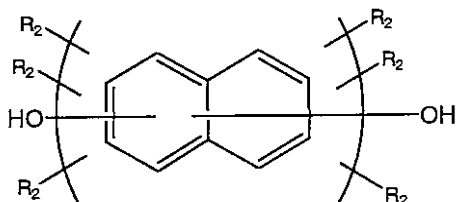
…式 (2 - 2)

(式中、 R_1 、 X 、 m は、それぞれ前記一般式 (2 - 1) におけると同義である。)

20

【 0 0 8 2 】

【 化 4 0 】



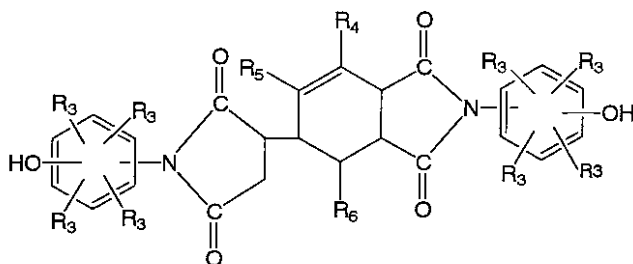
…式 (3 - 2)

30

(式中、 R_2 は、前記一般式 (3 - 1) におけると同義である。)

【 0 0 8 3 】

【 化 4 1 】



40

…式 (4 - 2)

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ前記一般式 (4 - 1) におけると同義である。)

【 0 0 8 4 】

< 二段法 >

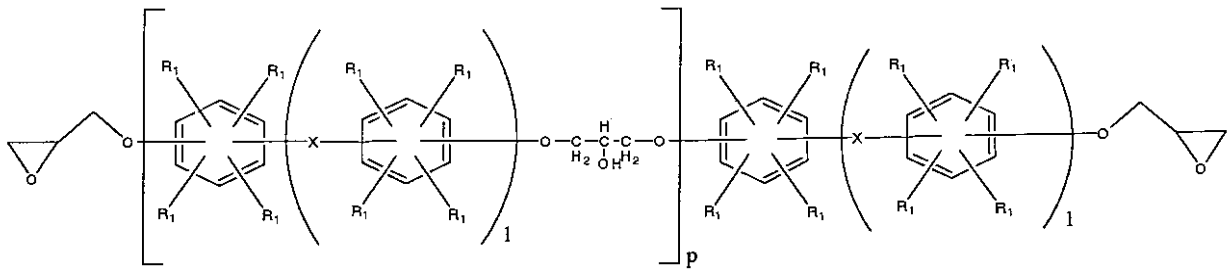
下記一般式 (7)、下記一般式 (8)、および下記一般式 (9) のいずれかで表される

50

2官能エポキシ樹脂と、上記一般式(2-2)、上記一般式(3-2)、および上記一般式(4-2)のいずれかで表される2価フェノール化合物とを、触媒の存在下で反応させる方法。

【0085】

【化42】



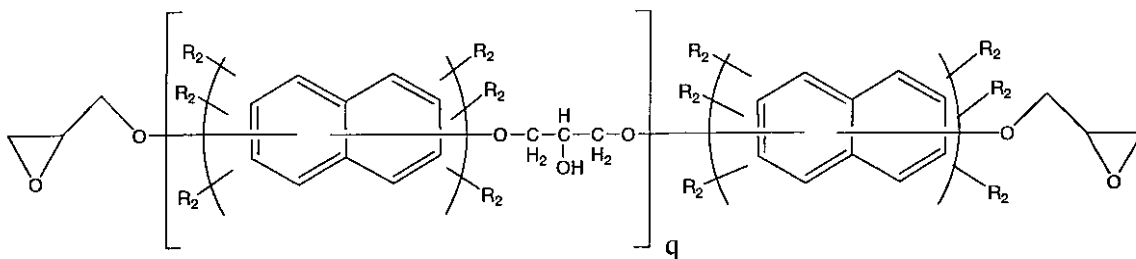
10

…式(7)

(式中、 R_1 、 X は、それぞれ前記一般式(2-1)におけると同義である。 l は0または1であり、 p は0~10の整数である。)

【0086】

【化43】



20

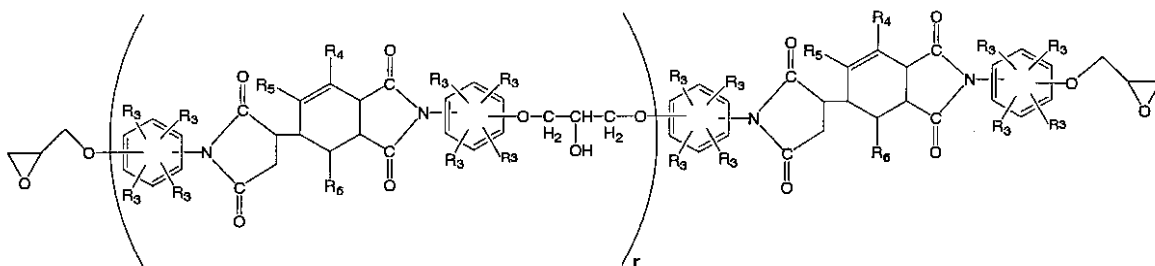
…式(8)

(式中、 R_2 は前記一般式(3-1)におけると同義である。 q は0~10の整数である。)

30

【0087】

【化44】



40

…式(9)

(式中、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ前記一般式(4-1)におけると同義である。 r は0~10の整数である。)

【0088】

上記の一段法および二段法の製造で使用される2価フェノール化合物は、前記一般式(2-2)、前記一般式(3-2)、および前記一般式(4-2)で表される2価フェノール化合物のいずれかであり、本発明においては、これらの1種を単独で用いてもよく、2

50

種以上を混合して用いてもよい。また、本発明の目的を損なわない限り、これらの２価フェノール化合物以外の、分子内に芳香族環に結合した水酸基を２個持つ２価フェノール化合物を併用しても良い。

【００８９】

前記一般式（２－２）で表される２価フェノール化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールアセトフェノン、ビスフェノールフルオレノン、ビスフェノールＢ、ビスフェノールＡＤなどのビスフェノール類、４，４’－ビフェノール、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノールなどのビフェノール類、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノンなどが挙げられるが、特にビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、４，４’－ビフェノール、３，３’，５，５’－テトラメチル－４，４’－ビフェノール、ビスフェノールアセトフェノン、ビスフェノールフルオレノンが好ましい。

10

【００９０】

前記一般式（３－２）で表される２価フェノール化合物としては、例えば、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロキシジヒドロアントラセンなどが挙げられるが、特にジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジヒドロアントラセンが好ましい。

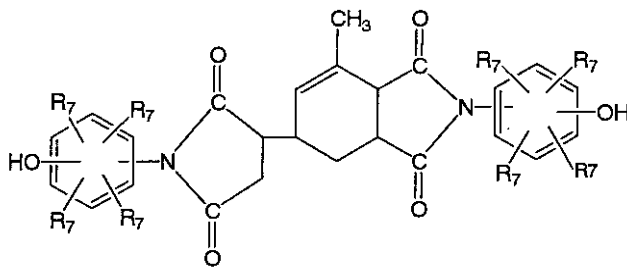
【００９１】

前記一般式（４－２）で表される２価フェノール化合物としては、下記一般式（６－２）で表される化合物がより好ましく、特に下記構造式（１０－２）で表される化合物が好ましい。

20

【００９２】

【化４５】



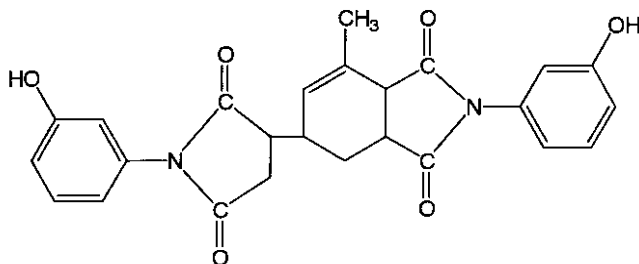
30

…式（６－２）

（式中、 R_7 は、前記一般式（６－１）におけると同義である。）

【００９３】

【化４６】



40

…式（１０－２）

【００９４】

上記二段法の製造で使用する２官能エポキシ樹脂は、前記一般式（７）、前記一般式

50

(8)、および前記一般式(9)で表されるエポキシ樹脂であり、本発明においては、これらの1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。また、本発明の目的を損なわない限り、これら2官能エポキシ樹脂以外の、分子内に2個のエポキシ基を持つ2官能エポキシ化合物を併用しても良い。

【0095】

前記一般式(7)で表される2官能エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノールアセトフェノン型エポキシ樹脂、ビスフェノールフルオレノン型エポキシ樹脂、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノンなどの単環2価フェノールのジグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのエポキシ樹脂の中で特に好ましいものは、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、4,4'-ビスフェノール型エポキシ樹脂、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスフェノール型エポキシ樹脂である。

10

【0096】

前記一般式(8)で表される2官能エポキシ樹脂としては、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0097】

前記一般式(9)で表される2官能エポキシ樹脂としてはイミド骨格型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0098】

前記一般式(7)、(8)、(9)で表される2官能エポキシ樹脂以外の併用してもよい2官能エポキシ化合物としては、脂環式エポキシ樹脂、2価アルコールのジグリシジルエーテル、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などの2価カルボン酸のジグリシジルエステル等が挙げられる。これらのエポキシ化合物はアルキル基、アリール基、エーテル基、エステル基などの悪影響のない置換基で置換されていても良い。これらのエポキシ化合物は複数種を併用して使用することもできるが、その使用量は、全2官能エポキシ樹脂(化合物)中30重量%以下とすることが好ましい。

20

【0099】

上記原料化合物は、目的とする化学構造、A中イミド骨格モル含率、および数平均分子量のイミド骨格樹脂が得られるように、所定の割合で使用される。

30

【0100】

前記一段法で使用し得るアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の1種又は2種以上を用いることができ、これらは通常20~50重量%程度の水溶液として、通常フェノール化合物に対するモル比で0.2~2.0程度使用される。

【0101】

一方、前記二段法で使用する触媒としては、エポキシ基とフェノール性水酸基との反応を促進させる触媒能を持つ化合物であればどのようなものでもよいが、例えば、アルカリ金属化合物、有機リン化合物、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、環状アミン類、イミダゾール類等が挙げられる。好ましくは、有機リン化合物、第4級アンモニウム塩である。

40

【0102】

アルカリ金属化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化リチウム、塩化カリウム等のアルカリ金属塩；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；アルカリ金属フェノキシド、水素化ナトリウム、水素化リチウム等；酢酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の有機酸のアルカリ金属塩が挙げられる。

【0103】

有機リン化合物の具体例としては、トリ-n-プロピルホスフィン、トリ-n-ブチル

50

ホスフィン、トリフェニルホスフィン、テトラメチルホスフォニウムブロマイド、テトラメチルホスフォニウムアイオダイド、テトラメチルホスフォニウムハイドロオキサイド、トリメチルシクロヘキシルホスホニウムクロライド、トリメチルシクロヘキシルホスホニウムブロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムクロライド、トリメチルベンジルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルメチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルエチルホスホニウムクロライド、トリフェニルエチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルエチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイドなどが挙げられる。

【0104】

10

第3級アミンの具体例としては、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミンなどが挙げられる。

【0105】

第4級アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリエチルメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムアイオダイド、テトラプロピルアンモニウムブロマイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、フェニルトリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

20

【0106】

環状アミン類の具体例としては、1, 8 - ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン - 7, 1, 5 - ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン - 5等が挙げられる。

【0107】

イミダゾール類の具体例としては、2 - 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などが挙げられる。

30

【0108】

これらの触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を使用してもよい。

【0109】

これらの触媒の使用量は、反応固形分に対して0.001～1重量%とすることが好ましい。

【0110】

一段法においても、二段法においても、その製造時の合成反応の工程において溶媒を用いてもよく、その溶媒としては、イミド骨格樹脂を溶解し、反応に悪影響のないものであればどのようなものでもよい。例えば、芳香族系炭化水素、アルコール類、ケトン類、アミド系溶媒、グリコールエーテル類などが挙げられる。好ましくは、アルコール類、ケトン類、アミド系溶媒である。

40

【0111】

芳香族系炭化水素の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

アルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが挙げられる。

ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - オクタノン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、ジオキサノンなどが挙げられる。

アミド系溶媒の具体例としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジ

50

メチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、2 - ピロリドン、N - メチルピロリドンなどが挙げられる。

グリコールエーテル類の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、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メチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

10

【0112】

これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0113】

使用する溶媒の量は反応条件に応じて適宜選択することができるが、例えば、二段法製造時の場合は固形分濃度が35～95重量%となるようにすることが好ましく、一段法製造時の場合は、エピハロヒドリンに対して、モル比で0.2～2.0程度用いることが好ましい。また、反応中に高粘性生成物が生じる場合は反応途中で溶媒を添加して反応を続けることができる。反応終了後、溶媒は必要に応じて蒸留等により除去することもできるし、更に追加することもできる。

【0114】

本発明のイミド骨格樹脂の一段法製造時の反応温度は、40～130 程度の温度範囲で行う。反応温度は、好ましくは40～80 、より好ましくは45～70 である。

反応時間は通常30～240分程度である。

20

【0115】

本発明のイミド骨格樹脂の二段法製造時の反応温度は、使用する触媒が分解しない程度の温度範囲で行う。反応温度は、好ましくは50～230 、より好ましくは120～200 である。アセトンやメチルエチルケトンのような低沸点溶媒を使用する場合には、オートクレーブを使用して高圧下で反応を行うことで反応温度を確保することができる。

反応時間は通常1～12時間程度である。

【0116】

[硬化性樹脂組成物]

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明のイミド骨格樹脂を含むものである。本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明のイミド骨格樹脂の他、更に、当該イミド骨格樹脂以外のエポキシ樹脂、硬化剤、硬化促進剤、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂、溶媒、無機充填剤、繊維基材、その他の種々の添加成分を含むことができる。

30

【0117】

< イミド骨格樹脂以外のエポキシ樹脂 >

本発明の硬化性樹脂組成物が含み得るイミド骨格樹脂以外のエポキシ樹脂としては、特に制限はなく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とグリオキサールやヒドロキシベンズアルデヒドやクロトンアルデヒド等のアルデヒド類との縮合ノボラック類にエピハロヒドリンを反応させて得られるエポキシ樹脂などのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジレステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等の種々のエポキシ樹脂が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0118】

本発明の硬化性樹脂組成物が、本発明のイミド骨格樹脂以外のエポキシ樹脂を含む場合、その含有量は、硬化性樹脂組成物の用途、硬化性樹脂組成物に要求される特性等によっ

50

て異なるが、通常、全エポキシ樹脂（イミド骨格樹脂とイミド骨格樹脂以外のエポキシ樹脂との合計）100重量部中、40重量部以下、例えば20～30重量部とすることが好ましい。本発明のイミド骨格樹脂以外のエポキシ樹脂を配合することにより、可撓性や相溶性の向上という効果が奏されるが、その配合量が多過ぎると、本発明のイミド骨格樹脂による耐熱性と低線膨張性、特に低線膨張性の効果が損なわれる恐れがある。

【0119】

<硬化剤>

イミド骨格樹脂の硬化剤としては、イミド骨格樹脂の末端基がエポキシ基である場合は、一般のエポキシ樹脂用硬化剤が用いられ、例えば、芳香族ポリアミン類、ジシアンジアミド、酸無水物類、各種フェノールノボラック樹脂等が挙げられる。これらは1種を単独

10

で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
また、イミド骨格樹脂の末端基がOH基である場合は、硬化物としてエポキシ樹脂を用いるのが良く、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等などが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0120】

硬化性樹脂組成物中の硬化剤の含有量は、用いる硬化剤の種類によっても異なるが、通常、全エポキシ樹脂100重量部に対して0.5～100重量部、好ましくは1～95重量部の範囲内である。

【0121】

<硬化促進剤>

硬化促進剤としては、一般のエポキシ樹脂組成物に用いられるものをいずれも用いることができ、例えば、ベンジルジメチルアミン、各種のイミダゾール系化合物等のアミン類、トリフェニルホスフィンなどの三級ホスフィン類等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0122】

硬化促進剤は、全エポキシ樹脂100重量部に対して、0.1～5.0重量部配合することが好ましい。

【0123】

<エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂>

エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂としては、シアネートエステル樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、熱硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂などを使用することができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0124】

本発明の硬化性樹脂組成物がこれらの熱硬化性樹脂を含む場合、その含有量は、全エポキシ樹脂100重量部に対して40重量部以下、例えば10～30重量部とすることが好ましい。硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂を含むことにより、低吸水性とすることができるが、その含有量が多過ぎると、本発明のイミド骨格樹脂を用いることによる効果、更にはエポキシ樹脂の特性が損なわれる恐れがある。

【0125】

<溶媒>

本発明の硬化性樹脂組成物が含み得る溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、メタノール、エタノール等のアルコール類などが挙げられ。

40

これらの溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0126】

溶媒の使用量は硬化性樹脂組成物の使用目的に応じて適宜決定され、例えば積層板用途で、ガラス繊維不織布に硬化性樹脂組成物を含浸させてプリプレグを作成する際には、溶

50

媒以外の硬化性樹脂組成物中の全固形分濃度が40～70重量％程度となるように用いられ、また、ビルドアップ用途においては、溶媒以外の硬化性樹脂組成物中の全固形分濃度が35～75重量％程度となるように用いられる。

【0127】

<無機充填剤>

無機充填剤としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどの金属酸化物、微粉末シリカ、溶融シリカ、結晶シリカなどのケイ素化合物、ガラスビーズ等の透明フィラー、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物、その他、炭酸カルシウム、カオリン、マイカ、石英粉末、グラファイト、二硫化モリブデン等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0128】

無機充填剤は、その粒径が大き過ぎると硬化物の表面形状が悪化し、小さ過ぎると凝集しやすくなり分散性が悪くなることから、平均粒径1～30 μ m程度のものを用いることが好ましい。

【0129】

本発明の硬化性樹脂組成物がこれらの無機充填剤を含む場合、その含有量は、全エポキシ樹脂100重量部に対して80重量部以下、例えば10～60重量部とすることが好ましい。硬化性樹脂組成物が無機充填剤を含むことにより、難燃性向上、低吸水性向上、低線膨張率化という効果が得られるが、その含有量が多過ぎると、成形性等が損なわれる恐れがある。

20

【0130】

<樹脂基材>

繊維基材としては例えばガラス繊維布等の無機繊維布、ガラス繊維不織布、有機繊維不織布等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0131】

これらの繊維基材を含む硬化性樹脂組成物は、例えば繊維基材への硬化性樹脂組成物の塗布、含浸など、種々な手法で形成することができ、その方法に応じて、様々な繊維基材含有量とすることができる。

【0132】

<その他の成分>

本発明の硬化性樹脂組成物は、その他、保存安定性向上のための紫外線防止剤、可塑剤、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤などのカップリング剤、着色剤や顔料、難燃性を付与するための、ハロゲン系、リン系、窒素系、シリコン系等の難燃剤、ガラス繊維等の補強材等、通常のエポキシ樹脂組成物に配合し得る、各種の添加物を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

30

【0133】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の配合成分の所定量を混合することにより調製することができる。

【0134】

[用途]

本発明のイミド骨格樹脂を含む硬化性樹脂組成物は、接着剤、塗料、土木建築用材料、電気・電子部品の絶縁材料等、様々な分野で有効に利用することができるが、特にその優れた耐熱性と低線膨張性、並びに成形加工性から、多層電気積層板や、ビルドアップ法等の新方式プリント配線板に好適に使用される。特に、ビルドアップ法多層プリント配線板用材料として使用される樹脂付き銅箔、接着フィルム等の形態での使用が好ましい。また、フレキシブル積層板用途、レジスト材、シール材等にも使用できる。

40

本発明のイミド骨格樹脂は、アクリル酸、メタクリル酸等で変性して使用することも出来る。

【0135】

ビルドアップ法とは、図1に示すように、ガラスプリプレグを積層した内層回路板(コ

50

ア基板、1 Aは回路を示す。) 1上に、厚さ40～90 μmのフィルム(絶縁層)あるいは、フィルム2上に銅箔2 A(銅箔厚さ: 9～18 μm)を積層形成した銅箔付きフィルム3を積層していく方法であり、一般的に、この積層プレス工程、穴あけ(レーザー又はドリル)工程、デスミア/メッキ工程の2種を経て回路を形成するものである。ビルドアップ法は、得られる積層板が、従来の積層板に比べて同性能のもので、実装面積、重量ともに約1/4になる、小型、軽量化のための優れた工法である。

本発明のイミド骨格樹脂を含む硬化性樹脂組成物は、このビルドアップ法で用いられる銅箔付きフィルム又はフィルムの樹脂材料として有用である。

【0136】

[樹脂硬化物]

本発明の樹脂硬化物は、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させてなるものである。

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化方法は、硬化性樹脂組成物中の配合成分や配合量によっても異なるが、通常、100～200 で60～180分の加熱条件が挙げられる。この加熱は100～130 で10～30分の一次加熱と、一次加熱温度よりも50～80 高い150～200 で60～150分の二次加熱との二段処理で行うことが、硬化不良を少なくするという点で好ましい。

【0137】

[積層体]

本発明の積層体は、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化してなる本発明の樹脂硬化体と導電性金属との積層体であり、好ましくは、前述のビルドアップ法に用いられるビルドアップ層としての導電性金属箔付きフィルムである。

【0138】

この導電性金属箔付きフィルムの導電性金属箔としては、銅、アルミニウム等の金属箔が用いられ、その厚さは通常9～19 μm程度である。また、フィルムとしては、通常40～90 μm程度の厚さのものが用いられる。

【0139】

この積層体は、後述の実施例の項に示すように、溶媒を用いて本発明の硬化性樹脂組成物を適度な粘度に調整した塗布液を調製し、この塗布液を銅箔等の金属箔に塗布して前述の一次加熱条件で加熱して半硬化させて製造することができる。樹脂側を半硬化させた積層体は、図1に示す如く、コア基板1上に必要枚数を積層し、その後、2～5 MPa程度の加圧下、前述の二次加熱条件で加熱して完全硬化、一体化させることにより、プリント配線板とすることができる。

【実施例】

【0140】

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【0141】

[実施例1]

温度計、攪拌装置、および冷却管を備えた内容量2 Lの三口フラスコに、前記構造式(10-2)で表されるイミド骨格フェノール化合物154 g、エピクロルヒドリン281 g、および2-プロパノール148 gを仕込み、50 に昇温して溶解させた後、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液68 gを1時間かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了時には系内が70 になるようにした。その後、70 で30分間保持して反応を行わせた。その反応終了後、水洗して副生塩および過剰の水酸化ナトリウムを除去した。次いで、生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリンおよび2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂を得た。

【0142】

この粗製エポキシ樹脂をメチルイソブチルケトン300 gに溶解させ、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液5 gを加え、70 の温度で1時間反応させた。その反応終了後に、第一リン酸ナトリウムを加えて過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩

10

20

30

40

50

を除去した。次いで、加熱しながら減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去して、目的のイミド骨格樹脂（Ⅰ）を得た。

【0143】

このイミド骨格樹脂（Ⅰ）の構造、物性等を以下の方法で調べ、結果を表1に示した。

【0144】

< 化学構造、A中イミド骨格モル含率 >

仕込み原料割合より算出した。なお、nの値およびその平均値は、下記方法で測定される数平均分子量より算出した。

【0145】

< 数平均分子量 >

10

東ソー(株)製 HLC-8120GPC装置を使用し、標準ポリスチレンとして、TSK Standard Polystyrene : F-128(Mw1,090,000、Mn1,030,000)、F-10(Mw106,000、Mn103,000)、F-4(Mw43,000、Mn42,700)、F-2(Mw17,200、Mn16,900)、A-5000(Mw6,400、Mn6,100)、A-2500(Mw2,800、Mn2,700)、A-300(Mw453、Mn387)を使用した検量線を作成し、数平均分子量をポリスチレン換算値として測定した。カラム：東ソー(株)製 TSKGEL SuperHM-H+H5000+H4000+H3000+H2000。溶離液：THF。流速：0.6ml/min。検出：UV(254nm)。温度：40。試料濃度：0.1%。インジェクション量：10μl。

【0146】

< エポキシ当量 >

JIS K 7236に準じて測定し、固形分換算値として表記した。

20

【0147】

< 可鹼化塩素量 >

JIS K 7242-2に準じて測定し、固形分換算値として表記した。

【0148】

< 特定硬化物のガラス転移温度および線膨張係数 >

(特定硬化物の作製)

以下の硬化方法IIで特定硬化物を作製した。

イミド骨格樹脂（Ⅰ）100gと、硬化剤：jERキュアYLH129（ジャパンエポキシレジン（株）商品名、ビスフェノールAノボラック樹脂、水酸基当量117（g/eq.）、軟化点115（℃））39.4gと、硬化促進剤：2-エチル-4-メチルイミダゾール0.3gを200mlビーカーに仕込み、260℃のホットプレート上で加熱、溶融混合し、溶融混合樹脂を減圧脱泡した後、セーフペンドライヤー内で、170℃で30分加熱後、200℃で90分加熱し、特定硬化物を得た。

30

この特定硬化物のガラス転移温度と平均線膨張係数を以下の方法で調べ、結果を表1に示した。

【0149】

< ガラス転移温度 >

TA Instruments（株）製 2010型DSC熱分析装置を使用し、20～300℃まで10℃/min.で昇温し、Tgを測定した。

【0150】

40

< 線膨張係数 >

SII ナノテクノロジー（株）製 TMA/SS6100装置を使用し、圧縮モードにて、20～250℃まで5℃/minで昇温し、30℃～130℃の平均線膨張係数を測定した。

【0151】

[比較例 1]

2Lの三口フラスコへの仕込み原料として、ビスフェノールF188g、エピクロルヒドリン385g、および2-プロパノール149gを仕込んだこと以外は実施例1と同様に、粗製エポキシ樹脂を得、この粗製エポキシ樹脂を実施例1と同様に精製して目的のエポキシ樹脂（Ⅱ）を得た。

50

【 0 1 5 2 】

このエポキシ樹脂（II）について、実施例 1 と同様に測定、評価した構造、物性等は表 1 に示す通りである。

【 0 1 5 3 】

イミド骨格樹脂（I）の代りに、このエポキシ樹脂（II）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして特定硬化物を作成し、同様にガラス転移温度と平均線膨張係数を調べ、結果を表 1 に示した。

【 0 1 5 4 】

【表 1】

	実施例1	比較例1
化合物	イミド骨格樹脂(I)	エポキシ樹脂(II)
化学構造	前記一般式(1)において、Aがすべて前記構造式(10-1)で表される連結基であり、Bはいずれも前記構造式(5)で表される基であり、nは0～4で平均値は0.07	前記一般式(1)において、AがすべてビスフェノールF由来の連結基であり、Bはいずれも構造式(5)で表される基であり、nは0～4で平均値は0.09
エポキシ当量	289g/eq.	169g/eq.
可鹼化塩素量	500ppm	550ppm
A中イミド骨格モル含率	100モル%	0モル%
特定硬化物の ガラス転移温度	180℃	98℃
特定硬化物の 平均線膨張係数	60ppm/℃	86ppm/℃

10

20

【 0 1 5 5 】

[実施例 2 ～ 5、比較例 2]

表 2 に示した配合で化合物（X）、化合物（Y）、触媒および溶媒を攪拌機付き耐圧反応容器に入れ、窒素ガス雰囲気下、180 で5時間、反応を行った。反応生成物から定法により溶媒を除去した後、得られた樹脂の性状分析を次の方法で行い、結果を表 2 に示した。

30

【 0 1 5 6 】

< 数平均分子量 >

東ソー(株)製 HLC-8120GPC装置を使用し、標準ポリスチレンとして、TSK Standard Polystyrene：F-128(Mw1,090,000、Mn1,030,000)、F-10(Mw106,000、Mn103,000)、F-4(Mw43,000、Mn42,700)、F-2(Mw17,200、Mn16,900)、A-5000(Mw6,400、Mn6,100)、A-2500(Mw2,800、Mn2,700)、A-300(Mw453、Mn387)を使用した検量線を作成し、数平均分子量をポリスチレン換算値として測定した。カラム：東ソー(株)製 TSKGEL SuperHM-H+H5000+H4000+H3000+H2000。溶離液：THF。流速：0.6ml/min。検出：UV(254nm)。温度：40。試料濃度：0.1%。インジェクション量：10μl。

40

【 0 1 5 7 】

< A中イミド骨格モル含率 >

仕込み原料割合より計算により算出した。

【 0 1 5 8 】

< n >

一般式（1）におけるnの値およびその平均値は、数平均分子量より算出した。

【 0 1 5 9 】

50

< エポキシ当量 >

JIS K 7236に準じて測定し、固形分換算値として表記した。

【0160】

< 可鹼化塩素量 >

JIS K 7242-2に準じて測定し、固形分換算値として表記した。

【0161】

< 赤外分析 >

JASCO日本分光株式会社製；FT/IR-460Plusにて、実施例2の樹脂についてIR測定を実施した。このIRチャートを図3に示す。

【0162】

< 特定硬化物のガラス転移温度および線膨張係数 >

(特定硬化物の作製)

以下の硬化方法Iで特定硬化物を作製した。

【0163】

硬化方法I：エポキシ当量5000g/eq.以上のもの（実施例2～5、比較例2の場合）

イミド骨格樹脂の固形分100gと、硬化剤：jERキュアYLH129（ジャパンエポキシレジン（株）商品名、ビスフェノールAノボラック樹脂、水酸基当量117（g/eq.）、軟化点115（℃））1gと、硬化促進剤：2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5gと、シクロヘキサン80gと、ジメチルアセトアミド80gとを1000mlビーカーに仕込んで混合し、スリット幅300μmのアプリケーターを用いて、テフロンフィルム（ニチアス（株）：テフロンテープ TOMB09001）上に塗膜を引き、熱風乾燥機にて170℃で30分間保持し、更に200℃で90分間保持して、60～100μmの厚みの特定硬化物を得た。

【0164】

(ガラス転移温度および線膨張係数の測定)

得られた特定硬化物のガラス転移温度、線膨張係数（30～130℃での平均値）を以下の方法で測定した。

SIIナノテクノロジー（株）製 TMA/SS6100装置を使用し、フィルム引っ張りモードにて、20℃～250℃まで5℃/min.で昇温し、30℃～130℃の平均線膨張係数およびガラス転移温度を測定した。実施例2の特定硬化物のTMAチャートを図4に示す。

【0165】

10

20

30

【表 2】

		実施例										比較例	
		2	3		4	5		6		7		8	9
仕込み原料※ (カック内は 仕込み重量部)	化合物(X)	a (100)	b (50)	c (50)	d (100)	e (100)	f (100)	g (100)	h (100)	i (100)	j (100)	k (100)	l (100)
	化合物(Y)	e (116.0)	(113.0)		e (125.0)	e (56.0)	f (55.0)	e (56.0)	f (55.0)	e (10.0)	f (10.0)	g (190)	h (190)
	溶媒	g (504)	g (200)	h (200)	g (260)	h (260)	i (478)	j (478)	k (478)	l (190)	m (190)	n (190)	o (190)
	触媒	j (0.2)	i (0.1)	j (0.1)	j (0.5)	k (0.2)	l (0.2)	m (0.2)	n (0.2)	o (0.2)	p (0.2)	q (0.2)	r (0.2)
	数平均分子量	4586	3000		11036	41000		102000		11245		9800	
イミド骨格樹脂 の分析結果	エポキシ当量(g/eq.)	10594	5100		12000	102000		17.5		4.3		900	
	A中イミド骨格モル含量(モル%)	49.2	48.1		49.9	900		17.5		4.3		900	
	可鹼化塩素量(ppm)	700	300		900	850		0~180(66.6)		0~40(18.1)		99	
	n(カック内は平均値)	0~20(5.3)	0~15(3.43)		0~30(13.9)	0~180(66.6)		158		160		105	
	ガラス転移温度(°C)	165	146		160	158		70		85		85	
特定硬化物のガラス転移温度(°C)		169	150		164	160		70		85		85	
特定硬化物の線膨張係数(ppm/°C)		61	62		63	70		85		99		105	

a:3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビフェノールジグリシジルエーテル

(エポキシ当量:186g/eq、可鹼化塩素濃度:40ppm、αグリコール基濃度:50meq/kg、商品名:ジャパンエポキシレジン(株)製 YX4000)

b:ビスフェノールA ジグリシジルエーテル(エポキシ当量:186g/eq、可鹼化塩素濃度:40ppm、αグリコール基濃度:40meq/kg、商品名:ジャパンエポキシレジン(株)製 YX828)

c:ジブチロキシジブチロアトレン ジグリシジルエーテル(エポキシ当量:178g/eq、可鹼化塩素濃度:38ppm、商品名:ジャパンエポキシレジン(株)製 YX8800)

d:1,6-ジブチロキシナフタレン ジグリシジルエーテル(エポキシ当量:142g/eq、商品名:大日本インキ工業(株)製 HP4032)

e:前記構造式(10-2)で表されるイミド骨格フェノール化合物(フェノール性水酸基当量:223g/eq.)

f:ビスフェノールA(フェノール性水酸基当量:114g/eq.)

g:ジブチロキシナフ

h:N,N'-ジメチルアセトアミド

i:50重量%テトラメチルアンモニウムクロライド水溶液(窒素含有量:6.39%)

j:29重量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(窒素含有量:4.46%)

以上の結果から、本発明のイミド骨格樹脂は耐熱性に優れ、また、低線膨張係数であることが分かる。

【0167】

[実施例6～9、比較例3]

実施例2～5および比較例2で得られたイミド骨格樹脂および市販のエポキシ樹脂を使用して表3に示す配合割合でワニスを作成し、300 μ mのアプリケーターを用いて、銅箔(F3-W5)上に塗膜を引き、熱風乾燥機にて170℃で30分間保持し、更に200℃で90分間保持して、60～100 μ mの厚みの銅箔付硬化樹脂を得た。

【0168】

別に、表3に示した配合割合のワニスを用い、300 μ mのアプリケーターを用いて、銅箔(F3-W5)上に、塗膜を引き、熱風乾燥機にて170℃で30分間保持し、銅箔付Bステージ状半硬化樹脂を作成し、この銅箔付Bステージ状半硬化樹脂を2枚重ね合わせ、加熱プレス機にて、200℃、2.9MPaの圧力で90分間保持し、積層体を作成した。

10

【0169】

なお、使用した市販エポキシ樹脂、硬化剤および銅箔等は下記の通りである。

jER 157S70：ジャパンエポキシレジン(株)商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量210(g/eq.)

jERキュア YLH129：ジャパンエポキシレジン(株)商品名、ビスフェノールAノボラック樹脂、水酸基当量117(g/eq.)、軟化点115(℃)

20

B103：日本軽金属(株)商品名、水酸化アルミニウム、平均粒径8 μ m

AroCy B-30：Huntsman(株)商品名、ビスフェノールA ジシアネート樹脂

F3-W5：古川サーキットホイル(株)商品名、電解銅箔、厚み18 μ m

【0170】

このようにして得られた銅箔付硬化樹脂の物性を次の方法で測定した。なお、銅箔ピール強度の測定には積層体を用い、それ以外の物性は、銅箔付硬化樹脂から銅箔を剥がした硬化樹脂のみで測定した。結果を表3に示す。

【0171】

<線膨張係数およびガラス転移温度>

30

SIIナノテクノロジー(株)製 TMA/SS6100装置を使用し、フィルム引っ張りモードにて、20℃～250℃まで5℃/min.で昇温し、30℃～130℃の平均線膨張係数およびガラス転移温度を測定した。

【0172】

<吸水率>

ESPEC製 EHS-211MD装置を使用し、測定条件85℃/85%RH/168時間にて、フィルムの吸水率の値を測定した。

【0173】

<銅箔ピール強度>

JIS C6481に準じて測定した。

40

【0174】

【表 3】

		実施例					比較例
		6	7	8	9	3	
硬化性樹脂組成物配合(重量部)	硬化性樹脂	実施例2のイミド骨格樹脂(固形分)	100				
		実施例3のイミド骨格樹脂(固形分)		100			
		実施例4のイミド骨格樹脂(固形分)			100	50	
		実施例5のイミド骨格樹脂(固形分)				50	
		市販のエポキシ樹脂(ER 157S70)(固形分)	6	6	6	6	6
		比較例2のイミド骨格樹脂(固形分)					100
	エポキシ樹脂硬化剤	ERキュア YLH129	1	1	1	1	1
		2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.8	0.9	0.7	0.8	0.7
	溶剤	シクロヘキサノン	30	30	30	30	30
		メチルセロソルブ	5	5	5	5	5
		ジメチルアセトアミド	10	10	10	10	10
硬化物性	無機充填剤(水酸化アルミニウム)	B103			10		
	熱硬化性樹脂	AroCy B-30				20	
	ガラス転移温度(°C)		173	155	167	165	109
	30°C~130°Cの平均線膨張係数(ppm/°C)		62	63	65	68	87
	吸水率(%)		0.91	0.86	0.96	0.82	1.20
	銅箔ピール強度(KN/m)		1.3	1.1	1.2	1.1	0.9

表 3 より、本発明のイミド骨格樹脂を用いた硬化フィルムは低線膨張率で耐熱性（ガラス転移温度）に優れていることが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0176】

【図 1】ビルドアップ法の説明図である。

【図 2】実施例 2 のイミド骨格樹脂の GPC チャートである。

【図 3】実施例 2 のイミド骨格樹脂の IR チャートである。

【図 4】実施例 2 のイミド骨格樹脂の特定硬化物の TMA チャートである。

【符号の説明】

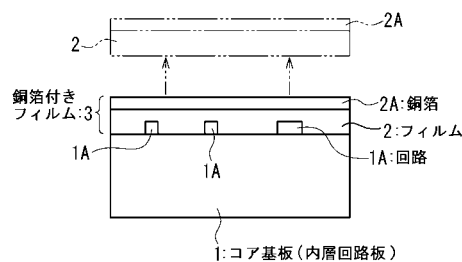
【0177】

- 1 内層回路板
- 1A 回路
- 2 フィルム
- 2A 銅箔
- 3 銅箔付きフィルム

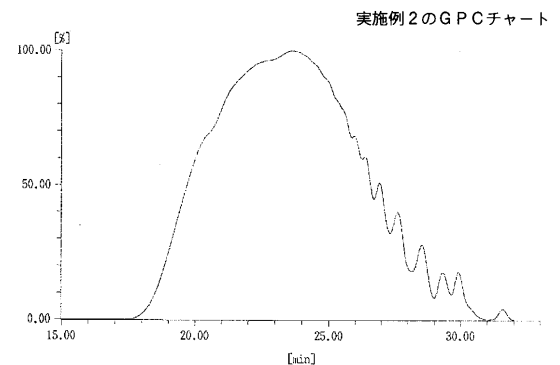
10

【図 1】

第1図

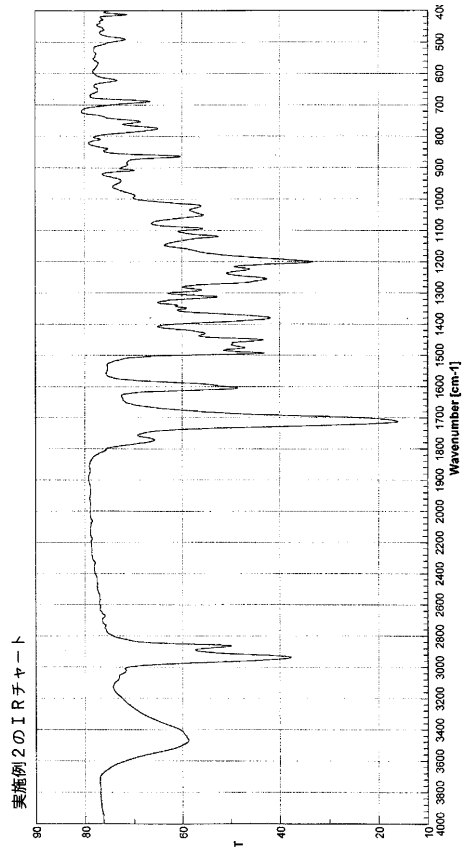


【図 2】



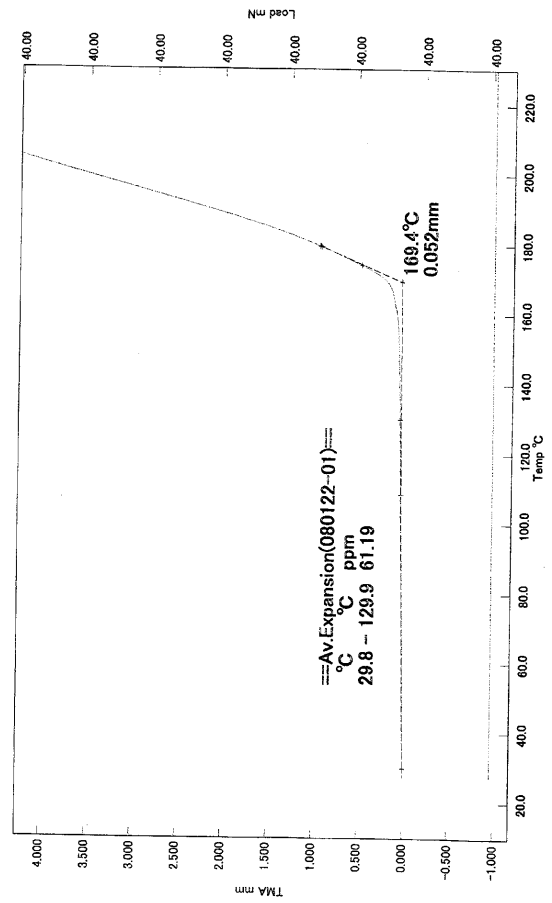
全体	スタート	トップ	エンド	数平均分子量 (MN)	4.58574x10 ³
[min]	17.43	23.62	32.00	重量平均分子量 (MW)	2.33928x10 ⁴
[mV]	20.0	63.5	20.6	乙平均分子量 (MZ)	7.07788x10 ⁴
[MOL]	476914	9967	167	粘度平均分子量 (MV)	2.33928x10 ⁴
面積	1.83298x10 ⁴			MZ / MW	3.03
面積%	100.00			MW / MN	5.10

【図 3】



【図 4】

実施例 2 の特定炭化物の TMA チャート



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 淳

三重県四日市市東邦町 1 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

F ターム(参考) 4F100 AB01B AK49A BA02 GB43 JA02 JB12A JG01B JL02

4J036 AA04 AD19 BA01 CA08 DA04 JA08