

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド樹脂、該ポリイミド樹脂を含有する樹脂組成物及びその硬化物
技術分野

[0001] 本発明は、新規構造のポリイミド樹脂、これらを含有する樹脂組成物及び該樹脂組成物の硬化物に関する。

背景技術

[0002] スマートフォンやタブレット等のモバイル型通信機器や通信基地局装置、コンピュータやカーナビゲーション等の電子機器に不可欠な部材としてプリント配線板が挙げられる。プリント配線板には金属箔との密着性、耐熱性及び柔軟性等の特性に優れた各種の樹脂材料が用いられている。

また、近年では高速で大容量の次世代高周波無線用のプリント配線板の開発が行われており、上記の諸特性に加え、樹脂材料には低伝送損失であること、即ち低誘電・低誘電正接であることが求められている。

[0003] 耐熱性、難燃性、柔軟性、電気特性及び耐薬品性等の特性に優れたポリイミド樹脂は、電気・電子部品、半導体、通信機器及びその回路部品、周辺機器等に広く使用されている。その一方で、石油や天然油等の炭化水素系化合物が高い絶縁性と低い誘電率を示すことが知られている。特許文献1および特許文献2にはポリイミド樹脂中に長鎖アルキル鎖を導入した例が、特許文献3にはポリイミド樹脂中により炭素鎖の長いアルキルであるダイマージアミン骨格を導入した例が記載されている。しかしながら、これらのポリイミド樹脂は低誘電正接の点で優れるものの、熔融粘度が高く基材の凹凸に対する埋め込み性が低いため、気泡が混入したり基材との接着性が低下したりするケースがみられるのに加え、耐熱性が不十分である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-308551号公報

特許文献2：WO 2021 / 049503 A 1

特許文献3：特開 2017 - 119361 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、プリント配線板に好適に用い得る新規構造の樹脂材料、及び該樹脂材料を含有し、基材への塗工性に優れると共に、その硬化物は粗度の低い金属箔並びに基材に対する接着性、耐熱性及び誘電特性に優れる樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは鋭意検討を行った結果、特定構造のポリイミド樹脂を用いることにより上記の課題が解決することを見出し、本発明を完成させた。

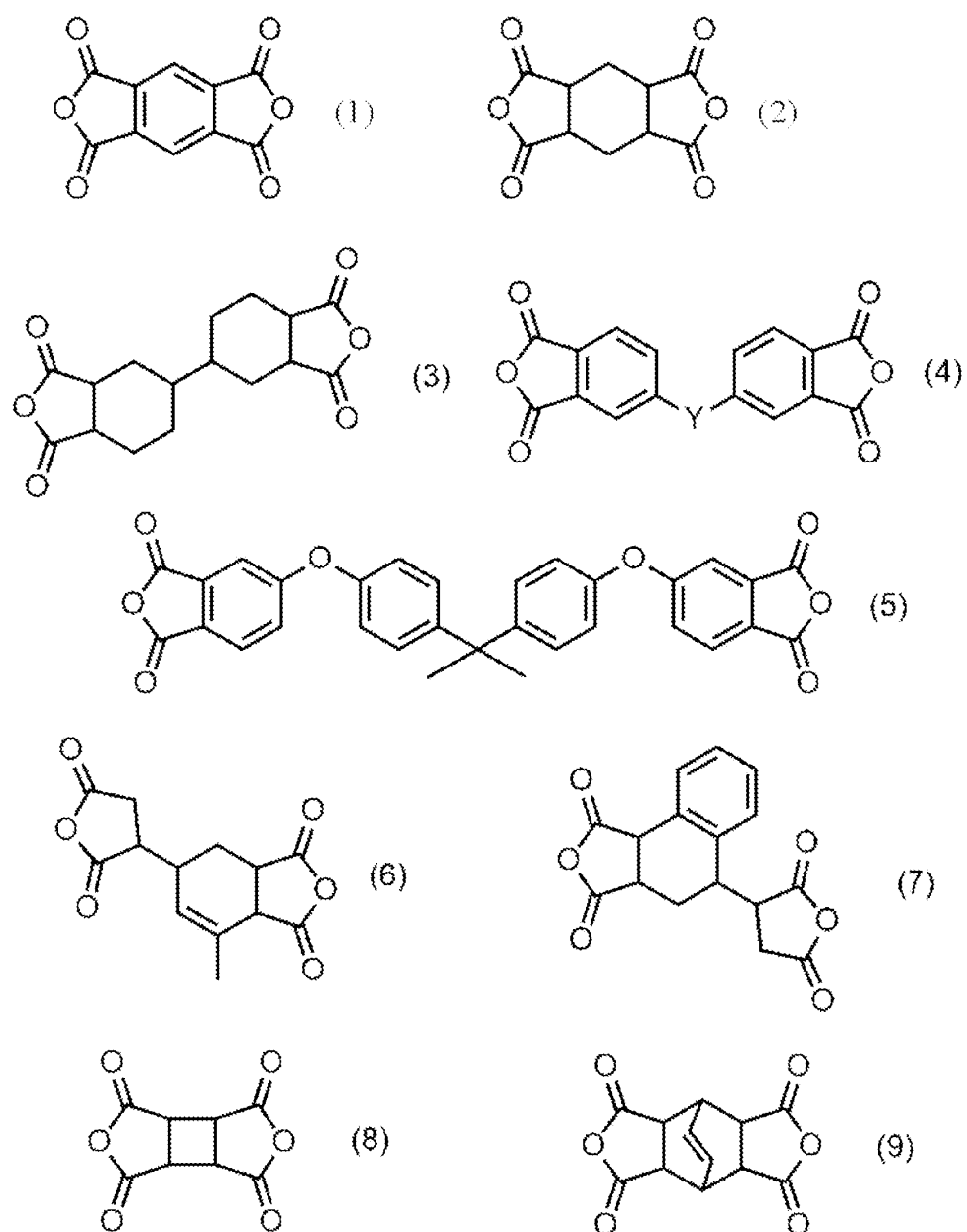
即ち本発明は、

(1) 両末端にアミノ基を有し、かつ側鎖にメチル基及び／又はエチル基を1乃至4個有し、主鎖の炭素数が17乃至24の直鎖脂肪族ジアミノ化合物(a1)と、芳香族ジアミノ化合物(a2)とを含むアミノ化合物(A)及び四塩基酸二無水物(B)の共重合物であるポリイミド樹脂、

(2) 四塩基酸二無水物(B)が、下記式(1)乃至(9)

[0007]

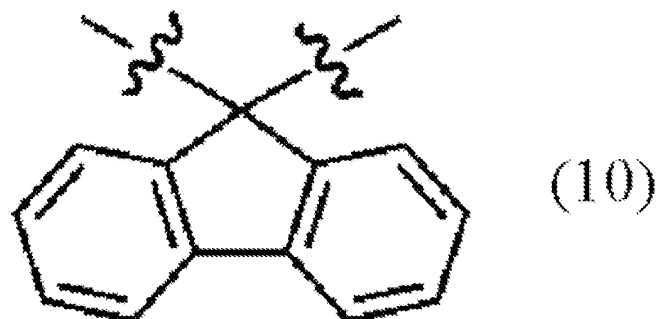
[化1]



[0008] (式(4)中、YはC(CF₃)₂、SO₂、CO、酸素原子、直接結合又は下記式(10)

[0009]

[化2]

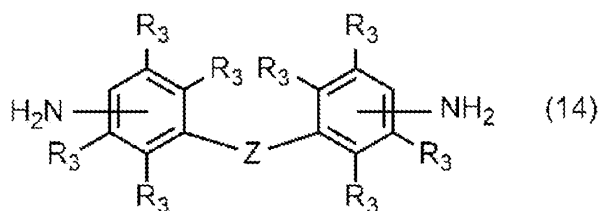
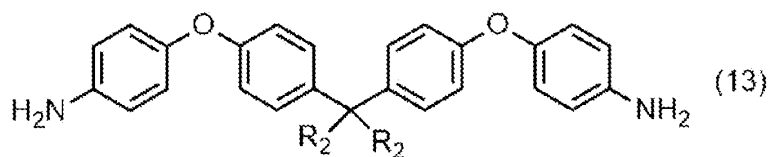
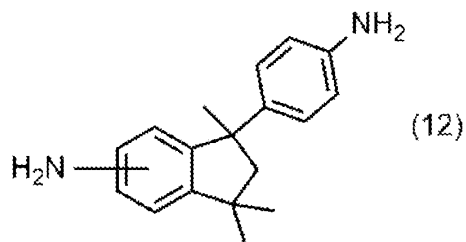
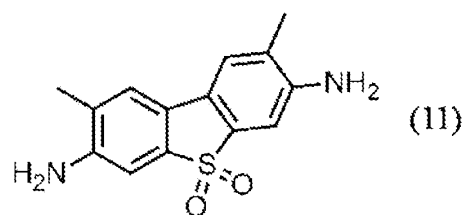


[0010] で表される二価の連結基を表す。)

からなる群より選択される少なくとも一種で表される化合物を含む前項（１）に記載のポリイミド樹脂、

（３）芳香族ジアミノ化合物（a ２）が、下記式（１１）乃至（１４）

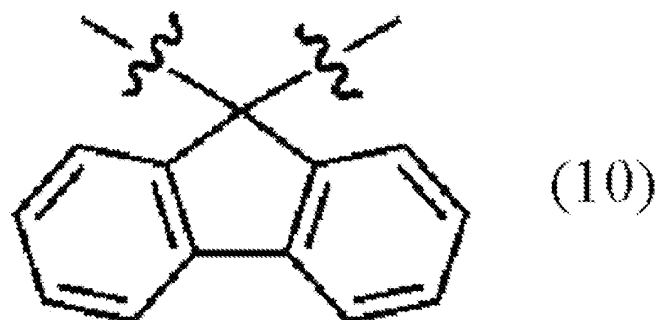
[0011] [化3]



[0012] （式（１３）中、 R_2 は独立してメチル基又はトリフルオロメチル基を表し、

式（１４）中、Zは $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 SO_2 、 CH_2 、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ 、酸素原子、直接結合又は下記式（１０）

[0013] [化4]



[0014] で表される二価の連結基を、 R_3 は独立して水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基を表す。）からなる群より選択される少なくとも一種で表される化合物を含む前項（１）又は（２）に記載のポリイミド樹脂、（４）前項（１）乃至（３）のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂及び熱硬化性樹脂（Ｃ）を含有する樹脂組成物、（５）熱硬化性樹脂（Ｃ）がマレイミド樹脂である、前項（４）に記載の樹脂組成物、（６）更に硬化剤を含有する前項（４）又は（５）に記載の樹脂組成物、（７）前項（４）乃至（６）のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物、及び（８）前項（７）に記載の硬化物を備えた物品、に関する。

発明の効果

[0015] 本発明の特定構造のポリイミド樹脂は熔融粘度が低く、基材の凹凸に対する埋め込み性が良好であり接着性が高い。また本発明のポリイミド樹脂を用いることにより、耐熱性、誘電特性等に優れたプリント配線板等を提供することができる。なお、埋め込み性とは、配線の隙間に樹脂や樹脂組成物が適切に充填される事をいう。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のポリイミド樹脂は、両末端にアミノ基を有し、かつ側鎖にメチル基及び／又はエチル基を1乃至4個有し、主鎖の炭素数が17乃至24の直鎖脂肪族ジアミノ化合物（a1）（以下単に「（a1）成分」とも記載する）と、芳香族ジアミノ化合物（a2）（以下単に「（a2）成分」とも記載する）とを含むアミノ化合物（A）（以下単に「（A）成分」とも記載する）及び四塩基酸二無水物（B）（以下単に「（B）成分」とも記載する）の共重合物である。以下、具体的に説明する。

[0017] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる（a1）成分は、炭素数17乃至24の主鎖を有する直鎖脂肪族炭化水素化合物であって、主鎖の両末端にアミノ基を有し、かつ側鎖にメチル基及び／又はエチル基を1乃至4個有する化合物であれば特に限定されない。（a1）成分の主鎖となる炭素数17乃至24の直鎖脂肪族炭化水素は、飽和の脂肪族炭化水素又は不飽和の脂肪族炭化水素の何れであってもよい。

（a1）成分の具体例としては、7－エチルヘキサデカンジアミン、7，12－ジメチルオクタデカンジアミン、8，13－ジメチルオクタデカンジアミン、8－メチルノナデカンジアミン、9－メチルノナデカンジアミン、7，12－ジメチルオクタデカンジアミン－7，11－エン及び8，13－ジメチルオクタデカンジアミン－8，12－エンなどが挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。市販としてはダイアミンH20（岡村製油株式会社製）を好適に用いることができる。

（a1）成分の主鎖は飽和の脂肪族炭化水素、即ち、アルキレンであることが好ましく、その炭素数は、17乃至22が好ましく、17乃至20がより好ましい。また、側鎖に有するメチル基及び／又はエチル基の数は1乃至3個が好ましく、1又は2個がより好ましい。

[0018] 本発明のポリイミド樹脂を合成する際の（a1）成分の使用量は、（A）成分の質量から、（B）成分のモル数の2倍のモル数の水（脱水縮合反応によって生成する水）の質量を減じた質量（本発明のポリイミド樹脂の質量）

の10乃至50質量%の範囲となる量が好ましい。(a1)成分の量を前記の範囲内とすることでポリイミド樹脂中の(a1)成分由来のユニット量が好ましい範囲内となるため、ポリイミド樹脂の熔融粘度の上昇を防ぐことができる。その結果、ポリイミド樹脂を含む樹脂組成物(後述する)による基材の凹凸に対する埋め込み性及び樹脂組成物の硬化物と基材との接着性が高くなり、また樹脂組成物を基材に塗布する際の基材と樹脂組成物との界面への気泡の噛みこみを低減することができる。(a1)成分の量が前記の範囲を下回ると、ポリイミド樹脂中の(a1)成分由来ユニットの量が少な過ぎて樹脂組成物の硬化物の誘電正接が高くなってしまい場合があり、前記の範囲を上回ると、ポリイミド樹脂中の(a1)成分由来ユニットの量が多過ぎて樹脂組成物の硬化物の耐熱性が低下する場合がある。

[0019] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる(a2)成分は、芳香環に直接結合したアミノ基を、一分子中に二つ有する化合物であれば特に限定されず、(a2)成分を用いることによりポリイミド樹脂の耐熱性を向上させることができる。

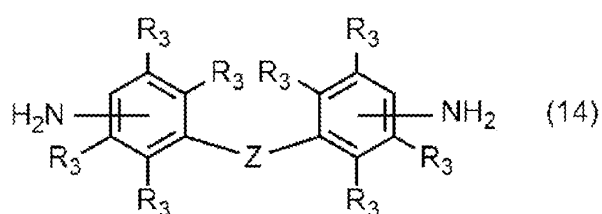
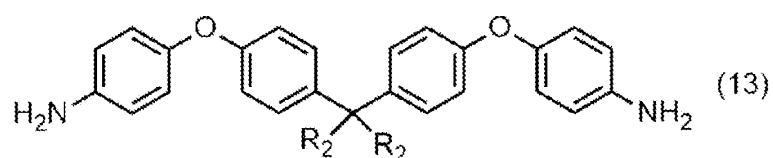
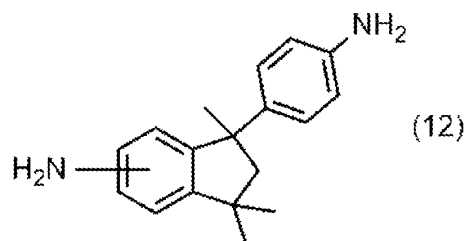
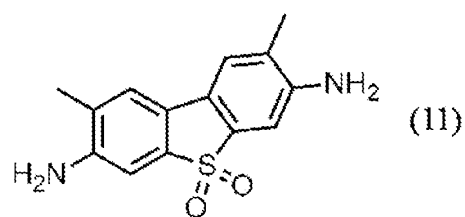
(a2)成分の具体例としては、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-トリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォキサイド、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スルホン、ベンチジン、3,3'-ジメチルベンチジン、3,3'-ジメトキシベンチジン、3,3'-ジアミノビフェニル、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-キシリレンジアミン、2,2'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、1,3'-ビス(3-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-エチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジエチルフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-プロピルフェニル)メタン及びビス(4-アミノ-3,5-ジプロピルフェニル)メタン等が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0020] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる(a2)成分は、最終的に得られるポリイミド樹脂の溶剤への溶解性、及びポリイミド樹脂を含む樹脂組成物の硬化物耐熱性の観点から、下記式(11)乃至(14)からなる群より選択される少なくとも一種で表される化合物を含有することが好ましい。

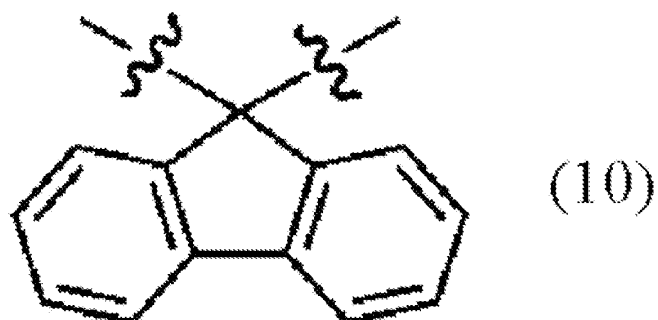
[0021]

[化5]



[0022] 式(13)中、 R_2 は独立してメチル基又はトリフルオロメチル基を表し、式(14)中、 Z は $CH(CH_3)$ 、 SO_2 、 CH_2 、 $O-C_6H_4-O$ 、酸素原子、直接結合又は下記式(10)で表される二価の連結基を、 R_3 は独立して水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

[0023] [化6]



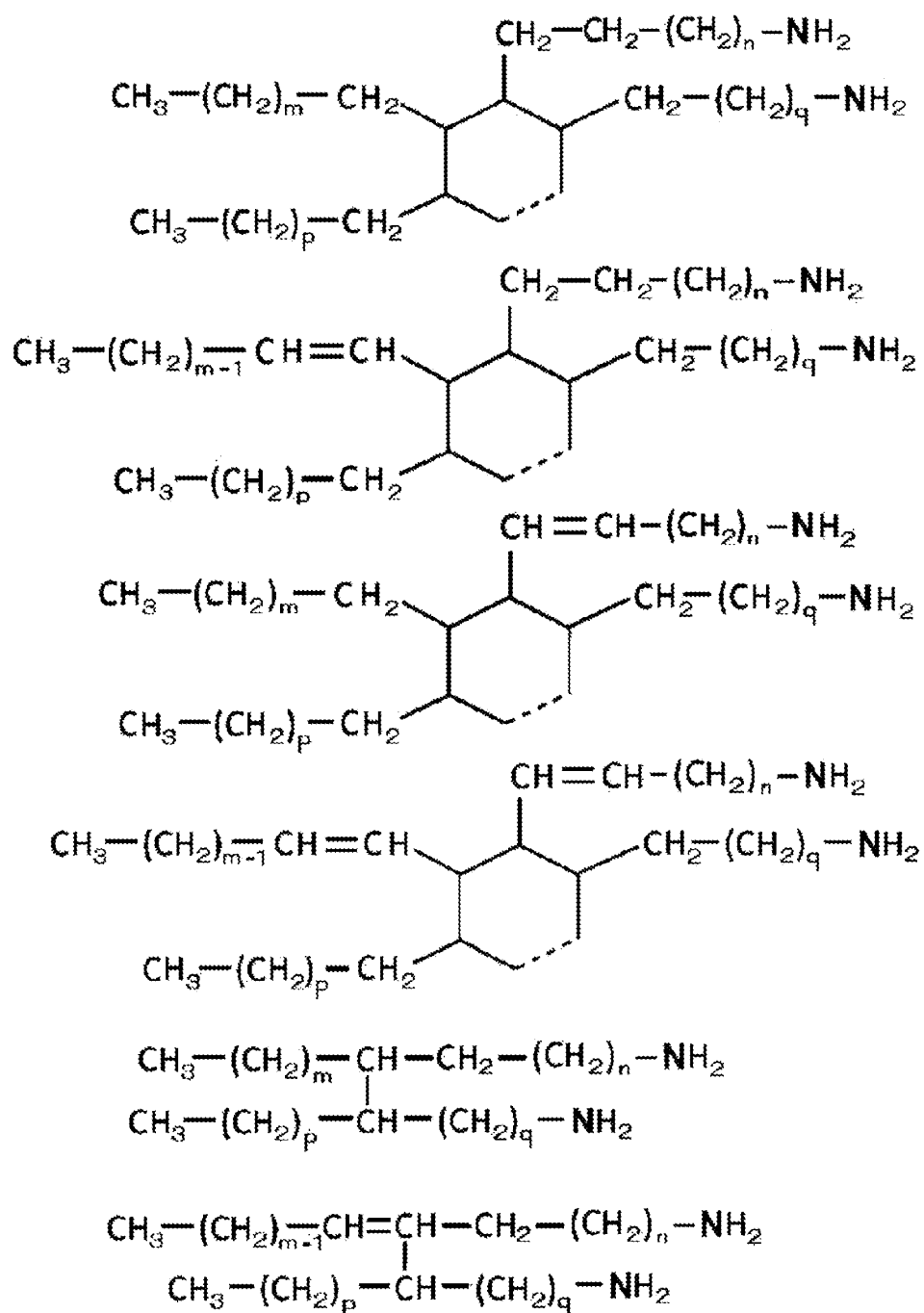
[0024] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる(A)成分は、(a1)成分

及び (a 2) 成分を含むが、(a 1) 成分及び (a 2) 成分以外のジアミノ化合物 (a 3) (以下単に「(a 3) 成分」と記載する) をさらに含んでもよい。(a 3) 成分は、(a 1) 成分及び (a 2) 成分以外であって、一分子中に二個のアミノ基を有する化合物であれば特に限定されないが、(a 1) 成分以外の脂肪族ジアミノ化合物が好ましく、誘電率や誘電正接の低いポリイミド樹脂が得られることから、(a 1) 成分以外の炭素数 6 乃至 36 の脂肪族ジアミノ化合物が好ましく、ダイマージアミンがより好ましい。(a 3) 成分の具体例としては、上記したダイマージアミンの他に、ヘキサメチレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ノルボルナンジアミン、イソホロンジアミン、ダイマージアミン、2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、1, 4-ビス(アミノメチル)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及び炭素数 6 乃至 36 のジアミノポリシロキサン等が挙げられる。これらは 1 種を併用してもよく、2 種以上を混合して併用してもよい。

[0025] (a 3) 成分の具体例の項に記載したダイマージアミンとは、オレイン酸等の不飽和脂肪酸の二量体であるダイマー酸の有する、二つのカルボキシル基を一級アミノ基に置換したものである(特開平 9-12712 号公報等参照)。ダイマージアミンの市販品の具体例としては、PRIAMINE 1074、PRIAMINE 1075 (いずれもクロージャパン株式会社製)、及びバーサミン 551 (コグニスジャパン株式会社製) 等が挙げられる。これらは 1 種を用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。以下、ダイマージアミンの非限定的な一般式を示す(各式において、 $m+n=6$ 乃至 17 が好ましく、 $p+q=8$ 乃至 19 が好ましく、破線部は炭素-炭素単結合又は炭素-炭素二重結合を意味する)。

[0026]

[化7]



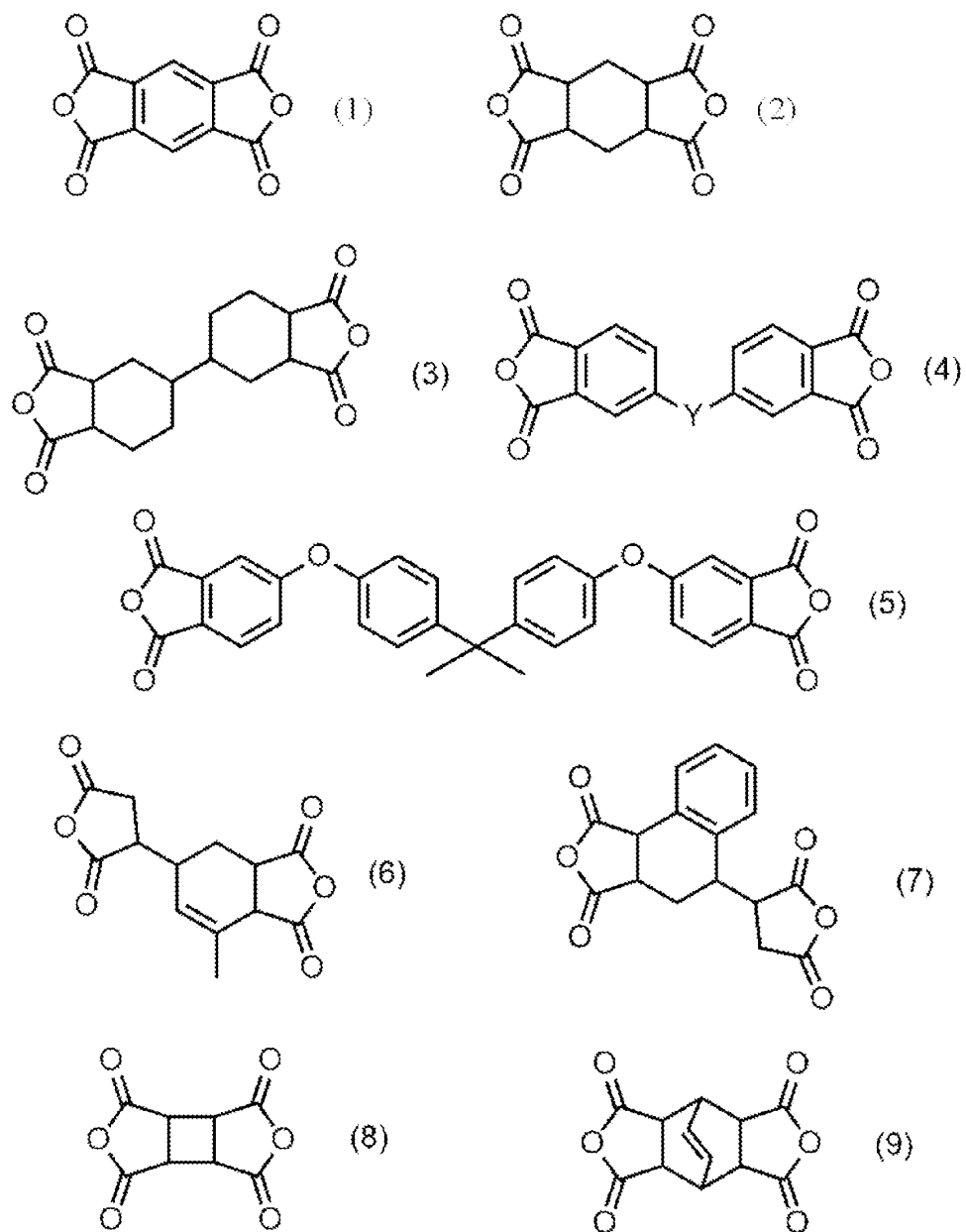
[0027] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる四塩基酸二無水物（B）は、一分子中に二個の酸無水物基を有するものであれば特に限定されない。（B

）成分の具体例としては、無水ピロメリット酸、エチレングリコールービス（アンヒドロトリメリテート）、グリセリンービス（アンヒドロトリメリテート）モノアセテート、1, 2, 3, 4, -ブタン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' -ベンゾフェノ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、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、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチルシクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3 a, 4, 5, 9 b - テトラヒドロ - 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、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物及びビスシクロ [2. 2. 2] オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、5, 5' - ((プロパン - 2, 2 - ジイルビス (4, 1 - フェニレン)) ビス (オキシ)) ビス (イソベンゾフラン - 1, 3 - ジオン)、4, 4' - オキシジフタル酸無水物等が挙げられる。なかでも、溶剤溶解性、基材への密着性の面から、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' - ベンゾフェノ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又は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、4, 4' - オキシジフタル酸無水物が好ましい。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0028] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる四塩基酸二無水物（B）は、最終的に得られるポリイミド樹脂の溶剤溶解性の観点から、下記式（1）乃至（9）からなる群より選択される少なくとも一種で表される化合物を含有することが好ましい。

[0029]

[化8]



[0030] 式(4)中、Yは $C(CF_3)_2$ 、 SO_2 、 CO 、酸素原子、直接結合又は上記式(10)で表される二価の連結基を表す。

[0031] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる(A)成分中の(a1)成分のモル数をa1M、(a2)成分のモル数をa2M、(a3)成分のモル数

を $a3M$ とした場合、 $(a1M + a3M) / (a1M + a2M + a3M)$ の値が 0.2 を超えて 0.9 未満であることが好ましく、 0.3 を超えて 0.6 未満であることがより好ましい。 $(a1M + a3M) / (a1M + a2M + a3M)$ が 0.2 以下の場合、樹脂組成物の硬化物の誘電特性が悪化したり、ポリイミド樹脂の溶剤溶解性が悪くなる傾向にある。また、 $(a1M + a3M) / (a1M + a2M + a3M)$ が 0.9 以上の場合、樹脂組成物の硬化物の耐熱性が悪化する傾向にある。

[0032] また、 $a2M / (a1M + a2M + a3M)$ の値は 0.1 を超えて 0.8 未満であることが好ましく、 0.2 を超えて 0.6 未満であることがより好ましい。 $a2M / (a1M + a2M + a3M)$ が 0.1 以下の場合、樹脂組成物の硬化物の耐熱性、特に、はんだ耐熱性が悪化する傾向にある。また、 $a2M / (a1M + a2M + a3M)$ が 0.8 以上の場合、ポリイミド樹脂の溶剤溶解性が悪化する傾向にある。

[0033] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる (A) 成分のモル数を MA 、(B) 成分のモル数を MB とし、 $MA / MB > 1$ の関係を満たす量の (A) 成分と (B) 成分を共重合させると両末端がアミノ基のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸が得られる。この時、 MA / MB の値が 1.0 を越えて 10.0 未満の範囲であることが好ましく、 1.0 を越えて 5.0 未満以下の範囲であることがより好ましい。前記の値が 10.0 以上の場合には、最終的に得られるポリイミド樹脂の分子量が十分に大きくない場合があるのに加え、未反応原料の残存率が高くなり、樹脂組成物（後述する）の硬化後の耐熱性等の諸特性が低下する可能性がある。

[0034] 本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる (A) 成分のモル数を MA 、(B) 成分のモル数を MB とし、 $MB / MA > 1$ の関係を満たす (A) 成分と (B) 成分を共重合させると両末端がカルボン酸無水物基のポリアミック酸樹脂のポリイミド樹脂が得られる。この時、 MB / MA の値が 1.0 を越えて 10.0 未満の範囲であることが好ましく、 1.0 を越えて 5.0 未満以下の範囲であることがより好ましい。前記の値が 10.0 以上の場合には

、最終的に得られるポリイミド樹脂の高分子量化が不十分となるのに加え、未反応原料の残存率が高くなり、樹脂組成物（後述する）の硬化後の耐熱性等の諸特性が低下する可能性がある。

[0035] 本発明のポリイミド樹脂は、公知の方法で合成することができる。例えば、合成に用いる（A）成分および（B）成分を溶剤に溶解させた後、窒素等の不活性雰囲気下、10乃至140℃で加熱攪拌することによってジアミン類と四塩基酸二無水物類との共重合反応が起こり、ポリアミック酸溶液が得られる。

[0036] また、前記で得られたポリアミック酸溶液に必要により脱水剤や触媒を加え、100乃至300℃で加熱攪拌することによってイミド化反応（脱水を伴う閉環反応）が起こり、本発明のポリイミド樹脂が得られる。脱水剤としてはトルエン及びキシレン等が、触媒としては3級アミン、及び脱水触媒を用いることができる。3級アミンとしては、複素環式の3級アミンが好ましく、例えば、ピリジン、ピコリン、キノリン、及びイソキノリンなどが挙げられる。脱水触媒としては、例えば、無水酢酸、プロピオン酸無水物、n-酪酸無水物、安息香酸無水物、及びトリフルオロ酢酸無水物等が挙げられる。尚、ポリアミック酸及びポリイミド樹脂を合成する際の反応時間は反応温度により大きく影響されるが、反応の進行に伴う粘度上昇が平衡に達し、最大の分子量が得られるまで反応を行うことが好ましく、通常数分間乃至20時間である。

[0037] 上記の例はポリアミック酸を経由してポリイミド樹脂を合成する方法であるが、合成に用いる（A）成分および（B）成分を溶剤に溶解させた後、必要により脱水剤や触媒を加え100乃至300℃で加熱攪拌することによって共重合反応とイミド化反応を一括で行い、本発明のポリイミド樹脂を得てもよい。

[0038] 本発明のポリイミド樹脂の合成時に用い得る溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、ジエチルケ

トン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、γ-ブチロラクトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン-1-オン、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0039] 合成の際の溶剤の使用量は、得られる樹脂の粘度や用途により適宜調整されるべきものであるが、好ましくは固形分含有率10乃至60質量%、より好ましくは20乃至50質量%となる量である。

[0040] 本発明のポリイミド樹脂の合成時に、脱水反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、四塩基酸二無水物(B)のモル数の2倍(脱水縮合により生じる水のモル数)の1乃至30%が好ましく、より好ましくは5乃至15%である(すなわち、触媒は、四塩基酸二無水物(B)1モルに対して0.02~0.6モルが好ましく、より好ましくは0.1~0.3モルである。)。使用しうる触媒の具体例としては、トリエチルアミン、ピリジン等既知一般の塩基性触媒等が挙げられる。中でも、沸

点が低く、残留しにくい点からトリエチルアミンが好ましい。

[0041] 次に本発明の樹脂組成物について説明する。

本発明の樹脂組成物は、上記した本発明のポリイミド樹脂及び熱硬化性樹脂（C）を含有する。なお、ここで熱硬化性樹脂（C）には、分子量が小さい熱硬化性の化合物も含まれるものとする。

本発明の樹脂組成物が含有する熱硬化性樹脂（C）の具体例としては、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、カルボジイミド樹脂、ベンゾオキサジン化合物及びエチレン性不飽和基を有する化合物等が挙げられる。これらの樹脂または化合物は、得られる硬化物の物性および用途に応じて、1種類単独または2種類以上を適宜混合して使用することができる。

本発明の樹脂組成物においては、ポリイミド樹脂に熱硬化性樹脂（化合物）を併用することにより、樹脂組成物の硬化物に耐熱性と高い接着性を付与することができる。

[0042] 本発明の樹脂組成物が含有する熱硬化性樹脂（C）としては、樹脂組成物の硬化物の耐熱性や接着性が特に優れる点から、マレイミド樹脂又はエチレン性不飽和基を有する化合物が好ましい。

尚、本発明のポリイミド樹脂の合成に用いられる（A）成分のモル数をMA、（B）成分のモル数をMB、熱硬化性樹脂（C）のモル数をMC、本発明のポリイミド樹脂の末端官能基のモル数をMPとした場合に、 MA/MB の値が1を超え、かつ MC/MP の値が0を超えて1未満であるポリイミド樹脂に関しては、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂を使用することも好ましい。

[0043] また、熱硬化性樹脂（C）は、ワニス（樹脂組成物に有機溶剤を併用したワニス状の組成物）の粘度上昇が抑制できる観点から、分子量が100乃至50,000であることが好ましい。尚、本明細書における分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法による、ポリスチレンスタンダードの質量平均分子量を意味する

[0044] 熱硬化性樹脂（C）としてのマレイミド樹脂は、一分子中にマレイミド基

を二つ以上有するものであれば特に限定されないが、樹脂組成物の硬化物が機械強度や難燃性等の特性に優れることから、ベンゼン環、ビフェニル環及びナフタレン環等の芳香族環を有するマレイミド樹脂が好ましく、その具体例としては、MIR-3000（日本化薬株式会社製）、MIR-5000（日本化薬株式会社製）等が挙げられる。

マレイミド樹脂は、ポリイミド樹脂のエチレン性不飽和二重結合基と反応させることを目的に加えられ、これにより硬化物の架橋密度が増加し、極性溶剤への耐性が向上すると共に、基材への密着性や耐熱性が向上する。

マレイミド樹脂を含有する樹脂組成物の硬化温度は、150乃至250℃が好ましい。硬化時間は硬化温度に依存するが、概ね数分間乃至数時間程度である。

マレイミド樹脂を含有する本発明の樹脂組成物におけるマレイミド樹脂の含有量は、ポリイミド樹脂のエチレン性不飽和二重結合基1当量に対するマレイミド樹脂のマレイミド基当量が0.1乃至500当量となる量が好ましい。

[0045] マレイミド樹脂を含有する本発明の樹脂組成物には、マレイミド樹脂の硬化反応を促進する目的で、必要に応じて各種ラジカル開始剤を硬化剤（D）として添加することができる。ラジカル開始剤としては、ジクミルパーオキサイド及びジブチルパーオキサイド等の過酸化物類、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）及び2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物類等が挙げられる。

マレイミド樹脂を含有する本発明の樹脂組成物におけるラジカル開始剤の添加量は、マレイミド樹脂に対して0.1乃至10質量%である。

[0046] 熱硬化樹脂（C）としてのエポキシ樹脂は、一分子中にエポキシ基を二つ以上有するものであれば特に限定されないが、樹脂組成物の硬化物が機械強度や難燃性等の特性に優れることから、ベンゼン環、ビフェニル環及びナフタレン環等の芳香族環を有するエポキシ樹脂が好ましく、その具体例としては、JER828（三菱ケミカル株式会社製）、NC-3000、XD-1

000（いずれも日本化薬株式会社製）等が挙げられる。

エポキシ樹脂は、ポリイミド樹脂の末端アミノ基又は酸無水物基と反応させることを目的に加えられ、これにより硬化物の架橋密度が増加し、極性溶剤への耐性が向上すると共に、基材への密着性や耐熱性が向上する。

エポキシ樹脂を含有する樹脂組成物の硬化温度は、150乃至250℃が好ましい。硬化時間は硬化温度に依存するが、概ね数分間乃至数時間程度である。

[0047] エポキシ樹脂を含有する本発明の樹脂組成物におけるエポキシ樹脂の含有量は、ポリイミド樹脂のフェノール性水酸基並びに末端アミノ基の活性水素及び酸無水物1当量に対するエポキシ樹脂のエポキシ基当量が0.1乃至500当量となる量が好ましい。尚、エポキシ樹脂の有するエポキシ基はポリイミド樹脂の末端官能基との反応性を有するため、ポリイミド樹脂の末端官能基1当量に対するエポキシ樹脂のエポキシ当量が0.1乃至500当量となる量のエポキシ樹脂を必要に応じて追加するのは好ましい態様である。

[0048] エポキシ樹脂を含有する本発明の樹脂組成物には、エポキシ樹脂の硬化反応を促進する目的で、必要に応じて硬化剤（D）を添加することができる。硬化剤（D）としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール及び2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-（ジメチルアミノメチル）フェノール及び1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。

エポキシ樹脂を含有する本発明の樹脂組成物における硬化剤（D）の添加量は、エポキシ樹脂に対して0.1乃至10質量%である。

[0049] 熱硬化性樹脂（C）としてのエチレン性不飽和基を有する化合物は、一分子中にエチレン性不飽和基を有するものであれば特に限定されない。

エチレン性不飽和基を有する化合物の具体例としては、メチル（メタ）ア

クリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレートモノメチルエーテル、フェニルエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、グリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレンジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アジピン酸エポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールエチレンオキサイドジ（メタ）アクリレート、水素化ビスフェノールエチレンオキサイド（メタ）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリエチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びそのエチレンオキサイド付加物；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、及びそのエチレンオキサイド付加物；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、及びそのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0050] また、この他にも、（メタ）アクリロイル基とウレタン結合を同一分子内に併せ持つウレタン（メタ）アクリレート類；（メタ）アクリロイル基とエステル結合を同一分子内に併せ持つポリエステル（メタ）アクリレート類；エポキシ樹脂から誘導され、（メタ）アクリロイル基を併せ持つエポキシ（

メタ) アクリレート類; これらの結合が複合的に用いられている反応性オリゴマー等もエチレン性不飽和基を有する化合物の具体例として挙げられる。

[0051] ウレタン (メタ) アクリレート類としては、水酸基含有 (メタ) アクリレートと、ポリイソシアネートと、必要に応じて用いられるその他アルコール類との反応物が挙げられる。例えば、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類; グリセリンモノ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート等のグリセリン (メタ) アクリレート類; ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等の糖アルコール (メタ) アクリレート類と、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ジシクロヘキサメチレンジイソシアネート、及びそれらのイソシアヌレート、ビュレット反応物等のポリイソシアネート等を反応させた、ウレタン (メタ) アクリレート類が挙げられる。

[0052] ポリエステル (メタ) アクリレート類としては、例えば、カプロラクトン変性 2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイド変性フタル酸 (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性コハク酸 (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート等の単官能 (ポリ) エステル (メタ) アクリレート類; ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ (メタ) アクリレート等のジ (ポリ) エステル (メタ) アクリレート類; トリメチロールプロパン又はグリセリン 1 モルに 1 モル以上の ε

ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ又はトリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0053] また、ペンタエリスリトール、ジメチロールプロパン、トリメチロールプロパン、又はテトラメチロールプロパン1モルに、1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ、トリ又はテトラ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールモノ、若しくはポリ（メタ）アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール又はヘキサオール等の多価アルコールモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0054] 更に、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、ヘキサジオール等のジオール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ダイマー酸、セバチン酸、アゼライン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の多塩基酸、及びこれらの無水物との反応物であるポリエステルポリオールの（メタ）アクリレート；ジオール成分と多塩基酸及びこれらの無水物とε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等からなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの（メタ）アクリレート等の多官能（ポリ）エステル（メタ）アクリレート類等を挙げることができる。

[0055] エポキシ（メタ）アクリレート類とは、エポキシ基を有する化合物と（メタ）アクリル酸とのカルボキシレート化合物である。例えば、フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ（メタ）ア

クリレート、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、ナフタレン骨格含有エポキシ（メタ）アクリレート、グリオキサール型エポキシ（メタ）アクリレート、複素環式エポキシ（メタ）アクリレート等、及びこれらの酸無水物変性エポキシアクリレート等が挙げられる。

[0056] 例えば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、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類；スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼン等のスチレン類やトリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、及びビスアリルナジイミド等のビニル基を有する化合物も、エチレン性不飽和基を有する化合物の具体例として挙げられる。

[0057] エチレン性不飽和基を有する化合物としては、市販品を利用することができ、例えば、KAYARAD（登録商標）ZCA-601H（商品名、日本化薬（株）製）、TrisP-PAエポキシアクリレート化合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（日本化薬（株）製KAYARAD（登録商標）ZCR-6007H（商品名）KAYARAD（登録商標）ZCR-6001H（商品名）、KAYARAD（登録商標）ZCR-6002H（商品名）、KAYARAD（登録商標）ZCR-6006H（商品名）及びKAYARAD（登録商標）ZXR-1889H（商品名、日本化薬（株）製）等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和基を有する化合物は、1種単独又は2種以上を適宜混合して使用することも可能である。

[0058] エチレン性不飽和基を有する化合物を含有する本発明の樹脂組成物におけるエチレン性不飽和基を有する化合物の含有量は、ポリイミド樹脂のエチレン性不飽和二重結合基当量に対して、エチレン性不飽和基を有する化合物中の不飽和二重結合基が0.1乃至500当量となる量が好ましい。

[0059] エチレン性不飽和基を有する化合物を含有する本発明の樹脂組成物には、ポリイミド樹脂とエチレン性不飽和基の硬化反応を促進する目的で、必要に

応じてラジカル開始剤等の硬化剤（D）を添加することができる。ラジカル開始剤の具体例としては、ジクミルパーオキサイド及びジブチルパーオキサイド等の過酸化物類、2，2′-アゾビス（イソブチロニトリル）及び2，2′-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物類等が挙げられる。

エチレン性不飽和基を有する化合物を含有する本発明の樹脂組成物におけるラジカル開始剤の添加量は、全組成物中のエチレン性不飽和基を有する化合物に対して0.1乃至10質量%である。

[0060] 本発明の樹脂組成物に有機溶剤を併用してワニス状の組成物（以下、単にワニスという）とすることができる。用い得る溶剤としては、例えばγ-ブチロラクトン類、N-メチルピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド及びN，N-ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、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、プロピレングリコール、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メチルエーテルモノアセテート及びプロピレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン及びシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、アニソール、トルエン及びキシレンなどの芳香族系溶剤が挙げられる。

有機溶剤は、ワニス中の有機溶剤を除く固形分濃度が、好ましくは10乃至80質量%、より好ましくは20乃至70質量%となる範囲で使用する。

[0061] 本発明の樹脂組成物には、必要に応じて公知の添加剤を併用してもよい。併用し得る添加剤の具体例としては、エポキシ樹脂用硬化剤、ポリブタジエン又はこの変性物、アクリロニトリル共重合体の変性物、ポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリイミド、フッ素樹脂、マレイミド系化合物、シアネートエステル系化合物、シリコーンゲル、シリコーンオイル、並びにシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、石英粉、アルミニウム粉末、グラファイト、タルク、クレー、酸化鉄、酸化チタン、窒化アルミニウ

ム、アスベスト、マイカ、ガラス粉末等の無機充填材、シランカップリング剤のような充填材の表面処理剤、離型剤、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の着色剤、アエロジル等のチキソトロピー付与剤、シリコーン系、フッ素系のレベリング剤や消泡剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノール系重合禁止剤、安定剤、酸化防止剤、光重合開始剤、光塩基発生材、光酸発生剤等が挙げられる。これら添加剤の配合量は、樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは1,000質量部以下、より好ましくは700質量部以下の範囲である。添加剤としては、特にアクリル基又はメタクリル基を有するシランカップリング剤が、耐熱性の観点から好ましい。

[0062] 本発明の樹脂組成物の調製方法は特に限定されないが、各成分を均一に混合するだけでも、あるいはプレポリマー化してもよい。例えば本発明のポリイミド樹脂を、触媒の存在下または不存在下、溶剤の存在下または不存在下において加熱することによりプレポリマー化することができる。各成分の混合またはプレポリマー化には、溶剤の不存在下では例えば押出機、ニーダ、ロールなどを使用し、溶剤の存在下では攪拌装置付きの反応釜などを使用する。

[0063] 本発明の樹脂組成物は、加熱により硬化物とすることができる。

樹脂組成物の硬化温度及び硬化時間は、本発明のポリイミド樹脂が有する官能基と熱硬化性樹脂(C)が有する反応性基との組合せ等を考慮し選択すればよいが、例えば、マレイミド樹脂を含有する樹脂組成物やエポキシ樹脂を含有する樹脂組成物の硬化温度は、120乃至250℃が好ましく、硬化時間は概ね数十分間乃至数時間程度である。

[0064] 本発明の樹脂組成物を加熱溶融し、低粘度化してガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させることによりプリプレグを得ることができる。また、前記ワニスを、強化繊維に含浸させて加熱乾燥させることによりプリプレグを得ることもできる。

上記のプリプレグを所望の形に裁断、必要により銅箔などと積層後、積層物にプレス成形法やオートクレーブ成形法、シートワインディング成形法などで圧力をかけながら樹脂組成物を加熱硬化させることにより、電気電子用積層板（プリント配線板）や炭素繊維強化材等の本発明の硬化物を備えた基材（物品）を得ることができる。

また、銅箔に塗布し溶剤を乾燥させた後、ポリイミドフィルム又はＬＣＰ（液晶ポリマー）を積層させ、熱プレス後、加熱硬化することにより本発明の硬化物を備えた基材を得ることもできる。場合によりポリイミドフィルム又はＬＣＰ側に樹脂組成物を塗布し、銅箔と積層させ、熱プレスで加熱硬化することにより本発明の硬化物を備えた基材を得ることもできる。

さらに、本発明の樹脂組成物を銅箔に塗布し溶剤を乾燥させた後、樹脂をガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維などの強化繊維に含浸させたプリプレグを積層させ、熱プレス後、加熱硬化することにより本発明の硬化物を備えた基材を得ることもできる。

[0065] 上記の本発明のポリイミド樹脂の硬化物を備えた基材は銅張積層板（ＣＣＬ）、またはＣＣＬの銅箔に回路パターンを有するプリント配線板や多層配線版に使用できる。

実施例

[0066] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例における「部」は質量部を、「％」は質量％を意味する。尚、実施例におけるＧＰＣの測定条件は以下の通りである。

機種：ＴＯＳＯＨ ＥＣＯＳＥＣ Ｅｌｉｔｅ ＨＬＣ－８４２０ＧＰＣ

カラム：ＴＳＫｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＡＷＭ－Ｈ

溶離液：ＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）；０．５ｍｌ／分、４０℃

検出器：ＵＶ（示差屈折計）

分子量標準：ポリスチレン

[0067] 実施例１（本発明のポリイミド樹脂１（Ａ－１）の合成）

温度計、還流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置、及び攪拌装置を取り付けた300mlの反応器に、ジアミンH₂O（岡村製油株式会社製、分子量325.09g/mol） 11.70部、BAFL（9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、JFEケミカル株式会社製、分子量348.16g/mol） 7.76部、及びアニソール 65.17部を入れて70℃に加熱した。次いで、ODPA（オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22g/mol） 14.33部、トリエチルアミン 0.95部、及びトルエン 14.77部を加え、アミック酸の閉環に伴い生成した水をトルエンとの共沸で除去しながら130℃で8時間反応させ、ポリイミド樹脂1（A-1）溶液（ポリイミド樹脂の分子量62,000）を得た。アミノ化合物（A）と四塩基酸二無水物（B）のモル比（ジアミン成分のモル数/酸無水物成分のモル数）は1.02であった。

[0068] 実施例2（本発明のポリイミド樹脂2（A-2）の合成）

温度計、還流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置、及び攪拌装置を取り付けた300mlの反応器に、ジアミンH₂O（岡村製油株式会社製、分子量325.09g/mol） 10.33部、BAFL（9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、JFEケミカル株式会社製、分子量348.16g/mol） 2.56部、PRIAMINE 1075（クロードジャパン株式会社製、分子量534.38g/mol） 2.64部及びアニソール 66.45部を入れて70℃に加熱した。次いで、ODPA（オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22g/mol） 14.33部、トリエチルアミン 0.93部及びトルエン 14.86部を加え、アミック酸の閉環に伴い生成した水をトルエンとの共沸で除去しながら130℃で8時間反応させ、ポリイミド樹脂2（A-2）溶液（ポリイミド樹脂の分子量41,000）を得た。アミノ化合物（A）と四塩基酸二無水物（B）のモル比（ジアミン成分のモル数/酸無水物成分のモル数）は1.02であった。

[0069] 実施例3（本発明のポリイミド樹脂3（A-3）の合成）

温度計、還流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置、及び攪拌装置を取り付けた300mlの反応器に、ダイアミンH2O（岡村製油株式会社製、分子量325.09g/mol） 11.68部、BAPP（2,2-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）プロパン、和歌山精化株式会社製、分子量410.52g/mol） 7.76部、及びアニソール 66.13部を入れて70℃に加熱した。次いで、ODPA（オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22g/mol） 14.33部、トリエチルアミン 0.94部及びトルエン 14.36部を加え、アミック酸の閉環に伴い生成した水をトルエンとの共沸で除去しながら130℃で8時間反応させ、ポリイミド樹脂3（A-3）溶液（ポリイミド樹脂の分子量43,000）を得た。アミノ化合物（A）と四塩基酸二無水物（B）のモル比（ジアミン成分のモル数/酸無水物成分のモル数）は1.02であった。

[0070] 比較例1（比較用ポリイミド樹脂1（A-4）の合成）

温度計、還流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置、及び攪拌装置を取り付けた300mlの反応器に、PRIAMINE1075（クローダジャパン株式会社製、分子量534.38g/mol） 11.70部、BAFL（9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、JFEケミカル株式会社製、分子量348.16g/mol） 7.77部、及びアニソール 75.25部を入れて70℃に加熱した。次いで、ODPA（オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22g/mol） 14.33部、トリエチルアミン 0.94部及びトルエン 15.74部を加え、アミック酸の閉環に伴い生成した水をトルエンとの共沸で除去しながら130℃で8時間反応させ、比較用のポリイミド樹脂1（A-4）溶液（ポリイミド樹脂の分子量37,000）を得た。

[0071] 比較例2（比較用ポリイミド樹脂2（A-5）の合成）

温度計、還流冷却器、ディーンスターク装置、粉体導入口、窒素導入装置

、及び攪拌装置を取り付けた300mlの反応器に、1,10-デカンジアミン（東京化成工業株式会社製、分子量172.32g/mol） 11.70部、BAFL（9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、JFEケミカル株式会社製、分子量348.16g/mol） 7.77部、及びアニソール 75.25部を入れて70℃に加熱した。次いで、ODPA（オキシジフタル酸無水物、マナック株式会社製、分子量310.22g/mol） 14.33部、トリエチルアミン 0.94部及びトルエン 15.74部を加え、アミック酸の閉環に伴い生成した水をトルエンとの共沸で除去しながら130℃で8時間反応させ、比較用ポリイミド樹脂2（A-5）溶液（ポリイミド樹脂の分子量37,000）を得た。

[0072] 実施例4乃至9、比較例3及び4（本発明及び比較用の樹脂組成物の調整）

表1に示した配合量（単位は「部」、表中の部数は、溶剤を含まない固形分換算の部数である）で各成分を配合した後、固形分濃度が20質量%となる量のアニソールを溶剤として追加して均一に混合することにより、本発明及び比較用の樹脂組成物をそれぞれ調整した。

[0073] 尚、表1における各成分は以下の通りである。

<ポリイミド樹脂>

（A-1）乃至（A-3）；実施例1乃至3で得られた本発明のポリイミド樹脂1乃至3

（A-4）及び（A-5）；比較例1及び2で得られた比較用のポリイミド樹脂1及び2

<熱硬化性樹脂>

MIR-3000-70MT；マレイミド樹脂、日本化薬（株）製

XD-1000；エポキシ樹脂、日本化薬（株）製

ZXR-1889H；エポキシアクリレート樹脂、日本化薬（株）製

<硬化剤>

DCP；ジクミルパーオキシド、化薬ヌーリオン（株）製

<添加剤>

K R - 5 1 3 ; シランカップリング剤、信越化学（株）製

[0074] 実施例 4 乃至 9、比較例 3 及び 4 で得られた各樹脂組成物を用いて、下記の方法で樹脂組成物の硬化物の銅箔に対する接着性（接着強度）、耐熱性、誘電特性（誘電率及び誘電正接）を評価した。

[0075] （接着性（接着強度）の評価）

福田金属箔粉工業株式会社製の超低粗度無粗化处理電解銅箔 C F - T 4 9 A - D S - H D（以下、「T 4 9 A」と記載する）の粗面に、オートマチックアプリータを用いて、塗布及び乾燥後の樹脂組成物層の膜厚が $30\mu\text{m}$ となる量の実施例 4 乃至 9、比較例 3 及び 4 の樹脂組成物をそれぞれ塗布し、 120°C で 10 分間加熱乾燥した。前記で得られた銅箔上の樹脂組成物層にカプトン 20EN（東レ・デュポン株式会社製）を重ね合わせ、 200°C で 60 分間、3MPa の条件で真空プレスした。得られた試験片を 10mm 幅に切り出し、オートグラフ AGS-X-500N（株式会社島津製作所製）を用いて、銅箔と樹脂組成物の硬化物層の間の 90° 引きはがし強さ（引き剥がし速度は $50\text{mm}/\text{min}$ ）を測定した。結果を表 1 に示した。

[0076] （耐熱性の評価）

上記「接着性（接着強度）の評価」と同じ方法で作製した試験片を、POT-200C（太洋電機産業株式会社製）で 288°C に熱したハンダ浴にフロートさせ、フクレが出るまでの時間を測定し、下記の評価基準で耐熱性を評価した。結果を表 1 に示した。

◎・・・600 以上膨れなし

○・・・10 秒以上 600 秒未満で膨れ発生

×・・・10 秒未満で膨れ発生

[0077] （塗工性の評価）

上記の「接着性（接着強度）の評価」と同じ方法で作製した試験片について、光学顕微鏡を用いて銅箔の粗面の凹部に含まれるボイド（気泡）を確認した。ボイドが観察された窪みの割合によって、凹凸表面に対する塗工性を下記の基準で評価した。

- ・・・ボイドが観察された凹部の割合が０％以上１％未満
- △・・・ボイドが観察された凹部の割合が１％以上２％未満
- ×・・・ボイドが観察された凹部の割合が２％以上

[0078]（誘電率および誘電正接の評価）

樹脂組成物の塗布量を乾燥後の樹脂組成物層の膜厚が１００μmとなる量に変更した以外は上記の「接着性（接着強度）の評価」と同じ方法でＴ４９Ａの粗面上に樹脂組成物の塗膜をそれぞれ形成し、２００℃で６０分間加熱硬化した。前記で得られた樹脂組成物の硬化物層と銅箔の積層体から、液比重４５ボーメ度の塩化鉄（Ⅲ）溶液で銅箔をエッチング除去し、イオン交換水で洗浄後、１０５℃で１０分間乾燥することでフィルム状の樹脂組成物の硬化物をそれぞれ得た。フィルム状の硬化物について、ネットワークアナライザー８７１９ＥＴ（アジレントテクノロジー製）を用いて空洞共振法によって１０ＧＨｚにおける誘電率及び誘電正接を測定した。結果を表１に示した。

[0079] [表1]

表1 樹脂組成物の組成と評価結果									
樹脂組成物	配合例	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例3	比較例4
ポリイミド樹脂	(A-1)	80			80	80	80		
	(A-2)		80						
	(A-3)			80					
	(A-4)							80	
	(A-5)								80
熱硬化性樹脂	MIR-3000-70MT	20	20	20	16	16	20	20	20
	XD-1000				4				
	ZXR-1889H					4			
硬化剤	DCP	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
添加剤	KR-513						1		
接着性	N/cm	6.2	6.5	6.2	6.3	6.4	6.3	4.7	4.6
耐熱性試験		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
誘電率		2.6	2.7	2.6	2.7	2.7	2.6	2.6	2.6
誘電正接		0.0018	0.0020	0.0017	0.0023	0.0023	0.0019	0.0018	0.0023
塗工性		○	○	○	○	○	○	△	×

[0080] 表１の結果より、本発明のポリイミド樹脂を含む樹脂組成物は、接着性（接着強度）、耐熱性、塗工性、誘電特性の全てにおいて優れているのに対し

て、比較例の樹脂組成物は、接着性、耐熱性、塗工性が劣っていた。

産業上の利用可能性

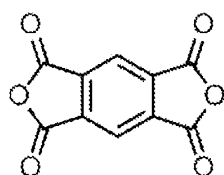
[0081] 本発明の特定構造のポリイミド樹脂を用いることにより、耐熱性、塗工性、誘電特性及び接着性等の特性に優れたプリント配線板等を提供することができる。

請求の範囲

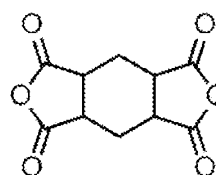
〔請求項1〕 両末端にアミノ基を有し、かつ側鎖にメチル基及び／又はエチル基を1乃至4個有し、主鎖の炭素数が17乃至24の直鎖脂肪族ジアミノ化合物（a1）と、芳香族ジアミノ化合物（a2）とを含むアミノ化合物（A）及び四塩基酸二無水物（B）の共重合物であるポリイミド樹脂。

〔請求項2〕 四塩基酸二無水物（B）が、下記式（1）乃至（9）

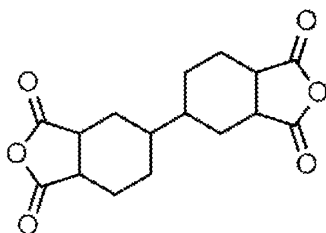
〔化1〕



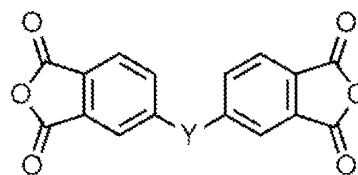
(1)



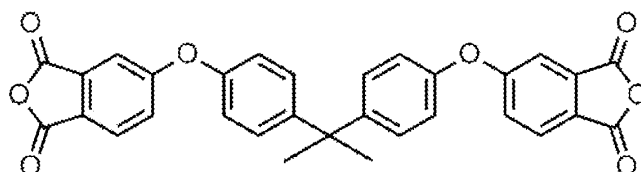
(2)



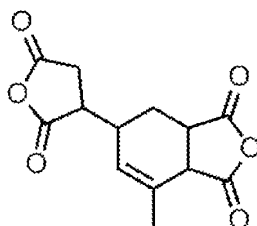
(3)



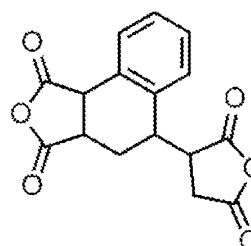
(4)



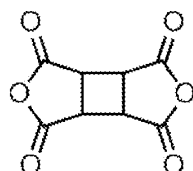
(5)



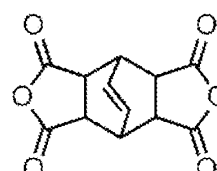
(6)



(7)



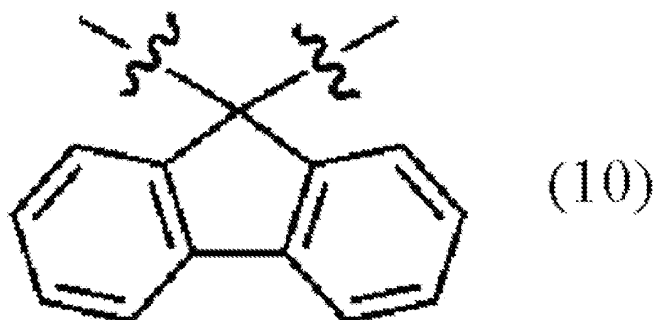
(8)



(9)

(式(4)中、Yは $C(CF_3)_2$ 、 SO_2 、 CO 、酸素原子、直接結合又は下記式(10)

[化2]



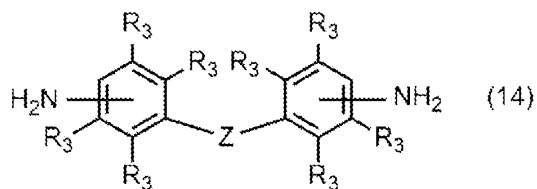
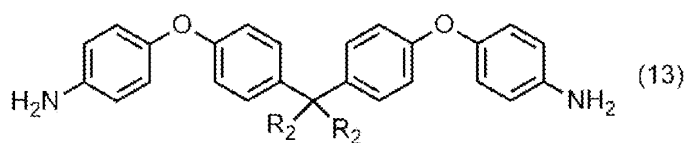
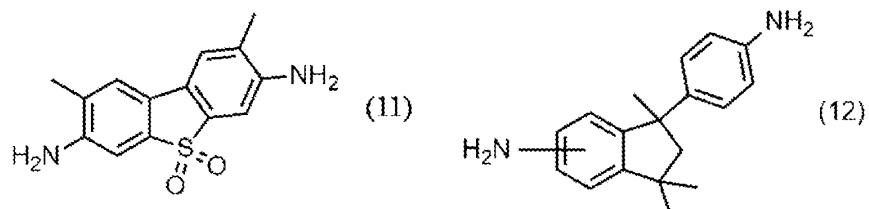
で表される二価の連結基を表す。)

からなる群より選択される少なくとも一種で表される化合物を含む請求項1に記載のポリイミド樹脂。

[請求項3]

芳香族ジアミノ化合物(a2)が、下記式(11)乃至(14)

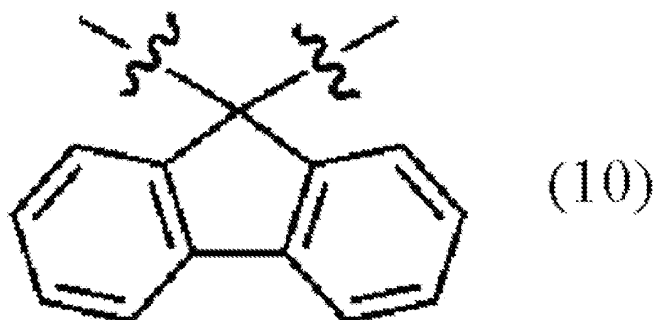
[化3]



(式(13)中、 R_2 は独立してメチル基又はトリフルオロメチル基

を表し、式(14)中、Zは $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 SO_2 、 CH_2 、 $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ 、酸素原子、直接結合又は下記式(10)

[化4]



で表される二価の連結基を、 R_3 は独立して水素原子、メチル基、エチル基又はトリフルオロメチル基を表す。) からなる群より選択される少なくとも一種で表される化合物を含む請求項1又は2に記載のポリイミド樹脂。

[請求項4] 請求項1乃至3のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂及び熱硬化性樹脂(C)を含有する樹脂組成物。

[請求項5] 熱硬化性樹脂(C)がマレイミド樹脂である、請求項4に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 更に硬化剤を含有する請求項4又は5に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 請求項4乃至6のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物。

[請求項8] 請求項7に記載の硬化物を備えた物品。