

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年6月7日 (07.06.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/063580 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) C08K 5/53 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/021955
- (22) 国際出願日: 2005年11月30日 (30.11.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野上 晃一 (NOGAMI, Kouichi) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 江崎 義昭 (ESAKI, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 小関 高好 (OZEKI, Takayoshi) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西川 恵清, 外 (NISHIKAWA, Yoshikiyo et al.); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田 1 丁目 1 2 番 1 7 号 梅田第一生命ビル 5 階 北斗特許事務所 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HALOGEN-FREE EPOXY RESIN COMPOSITION, COVER LAY FILM, BONDING SHEET, PREPREG, LAMINATED SHEET FOR PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: ハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物、カバーレイフィルム、ボンディングシート、プリプレグ、プリント配線板用積層板

(57) Abstract: An epoxy resin composition is prepared by compounding, as essential components, the following (A) to (D) components: (A) an novolac type epoxy resin being free of a halogen, and having a phenol skeleton and a bi-phenyl skeleton, (B) diaminodiphenylsulfone, (C) an elastomer containing at least one of an acrylonitrile butadiene rubber having a carboxyl group and an acrylic rubber having a carboxyl group, and (D) a curing accelerator containing at least one of an organic phosphine and a phosphonium salt, and further compounding the following (E) and (F) components: (E) a phosphorus-based flame retardant and (F) a filler containing at least aluminum hydroxide. The epoxy resin composition is halogen-free, can securely hold flame retardance, and further provide satisfactory adhesion, electric insulation reliability and flexibility.

(57) 要約: (A) ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂 (B) ジアミノジフェニルスルホン (C) カルボキシル基を含有するアクリロニトリルブタジエンゴムと、カルボキシル基を含有するアクリルゴムのうち、少なくとも一方を含むエラストマー (D) 有機ホスフィン類と、ホスホニウム塩のうち、少なくとも一方を含む硬化促進剤の (A) ~ (D) の各成分を必須成分とし、さらに (E) リン系難燃剤 (F) 水酸化アルミニウム少なくとも含む充填材の (E) (F) 成分を配合して、エポキシ樹脂組成物を調製する。ハロゲンフリーで、難燃性を確保し、かつ密着性、電気絶縁信頼性、屈曲性を満足することができる。



WO 2007/063580 A1

明 細 書

ハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物、カバーレイフィルム、ボンディングシート、プリプレグ、プリント配線板用積層板

技術分野

[0001] 本発明は、ハロゲン系難燃剤を含有しないハロゲンフリーのエポキシ樹脂組成物、及びこのエポキシ樹脂組成物を用いて作製されるカバーレイフィルム、ボンディングシート、プリプレグ、プリント配線板用積層板に関するものである。

背景技術

[0002] 難燃性エポキシ樹脂は、自己消火性、良好な機械的・電気的特性特性を有していることから、様々な電気絶縁材料に使用されている。このような難燃性エポキシ樹脂として従来は、テトラブロモビスフェノールAを中心とする誘導体、すなわち臭素化エポキシ樹脂が広く使用されてきたが、このような臭素化エポキシ樹脂を用いた成型体は加熱した際に臭素が分解しやすく、特に芳香族臭素化合物は熱分解によって腐食性の臭素および臭化水素を発生するだけでなく、燃焼条件によっては毒性の強いポリブロムジベンゾフランやポリブロムジベンゾジオキシンを形成する可能性があり、人体に悪影響を及ぼす可能性を含むという問題がある。また臭素含有化合物が添加されている場合、その成形物を加熱した際に臭素が分解しやすいため、耐熱性を長期に亘って維持することが困難であった。

[0003] このような理由から、臭素含有化合物を使用しないで要求される難燃性を達成することができ、かつ機械的・電気的特性に優れたハロゲンフリーのエポキシ樹脂組成物が要望されている。

[0004] そこで近年では、リン酸エステルに代表されるリン含有化合物、あるいはこれに金属水和物類を添加・併用したものを難燃剤として用いることによって、ハロゲンフリーで難燃性を得る手法が多く採用されている。しかしながらリン酸エステル化合物は一般的に高い吸湿性を有しており、加湿条件下においては加水分解反応が進行し、電気絶縁性の低下を引き起こすおそれがある他、リン酸エステル化合物はプラスチック材料の可塑剤としても用いられているように、添加量が増加するに従ってガラス転移点(

Tg)や密着強度が低下してしまうので、その使用量が自ずと制限されるものである。リン酸エステルと併用される金属水和物についても、その難燃効果は添加量に依存するが、添加量が増加するに従い、樹脂マトリックスの弾性率が高くなってしまうので、十分な難燃性を確保できるレベルまでその添加量を増加させると、フレキシブルプリント配線板などの用途に要求される屈曲性を十分に満足できなくなるだけでなく、密着強度も低下してしまうものである。

[0005] またこの屈曲性を発現させる目的で、高分子量のエラストマーを配合したエポキシ樹脂組成物が従前から提案されている。エラストマーの配合によって十分な屈曲性を得るためには、エラストマーはその分子量が大きいほど好ましいが、分子量の増大に伴って溶剤溶解性や樹脂マトリックスとの相溶性が低下する傾向にある。そのため、カルボキシル基を含有するエラストマーを用いて溶剤溶解性や樹脂マトリックスとの相溶性を向上する提案も広く行なわれているが、カルボキシル基はそれ自体が酸性を示すことから、系内に残留すると電気絶縁信頼性が低下する傾向にあり、溶剤溶解性や樹脂マトリックスとの相溶性と、電気絶縁信頼性の両物性はトレードオフの関係となってしまうものであった。

[0006] 本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、ハロゲンを用いることなく要求される難燃性を確保し、かつ密着性、電気絶縁信頼性、フレキシブルプリント配線板などの用途で要求される屈曲性を満足するハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物、及びカバーレイフィルム、ボンディングシート、プリプレグ、プリント配線板用積層板を提供することを目的とするものである。

発明の開示

[0007] 本発明の請求項1に係るハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物は、下記成分(A)～(D)成分を必須成分とし、

(A)ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂

(B)ジアミノジフェニルスルホン

(C)カルボキシル基を含有するアクリロニトリルブタジエンゴムと、カルボキシル基を含有するアクリルゴムのうち、少なくとも一方を含むエラストマー

(D)有機ホスフィン類と、ホスホニウム塩のうち、少なくとも一方を含む硬化促進剤さらにリン系難燃剤(E)、および水酸化アルミニウムを少なくとも含む充填材(F)を配合するようにした点に特徴を有するものである。

[0008] (B)成分のようなアミン化合物をエポキシ樹脂の硬化剤として用いる場合、特開2004-331783号公報等にみられるように、通常はその硬化促進剤としてイミダゾール類が用いられるが、(A)～(C)成分を含有する系においては、(A)成分のエポキシ樹脂の反応種として、(B)成分にアミノ基、(C)成分にカルボキシル基が存在することから、イミダゾール系硬化促進剤を用いた場合、エポキシ基とアミノ基、エポキシ基とカルボキシル基、さらにはエポキシ基の自己重合の反応が共存することになり、電気絶縁信頼性に悪影響を与えるカルボキシル基が残留してしまう確率が増加する。(C)成分のエラストマーが含有するカルボキシル基は、溶剤溶解性、樹脂マトリックスとの相溶性の観点から必要なユニットであるので、要求される電気絶縁信頼性を満足するためには、このカルボキシル基を如何に効率よくエポキシ樹脂と反応させ、消費させるかが重要となる。

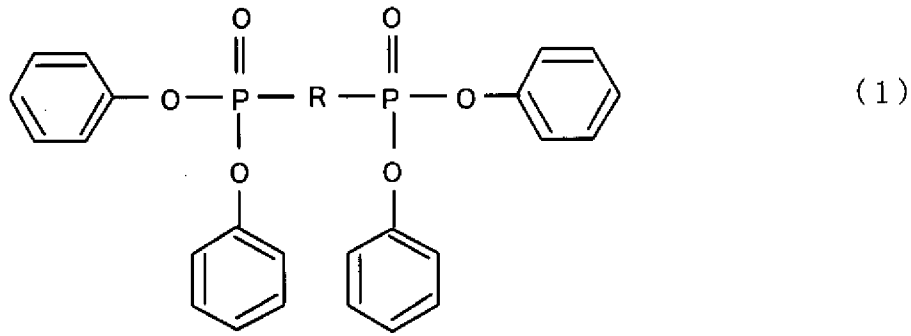
[0009] 一方、エポキシ基とアミノ基の反応は前記のイミダゾール系硬化促進剤によって加速されるが、硬化促進剤として有機ホスフィン類、あるいはホスホニウム塩類を用いる場合には、ほとんど加速されることがない。また本発明において必須成分の一つであるジアミノジフェニルスルホン、それ自体の反応活性が高く、特に硬化促進剤を添加しなくても実用上問題のないレベルでエポキシ基と反応させることができる。

[0010] 従って、本発明において必須成分である(A)～(C)成分が共存する系において、硬化促進剤として(D)成分の有機ホスフィン類、あるいはホスホニウム塩類を用いることにより、エポキシ基とカルボキシル基の反応活性を選択的に加速することができ、かつその添加量を調整することで、共存する各反応の反応度合いを制御することができるものであり、つまり、電気絶縁信頼性に悪影響を与えるカルボキシル基とエポキシ基の反応を選択的に加速し、電気絶縁信頼性を向上することが可能となるものである。

[0011] また(A)成分の、ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2つ以上有しており、かつビフェ

ニル骨格に由来して高い柔軟性を有しており、しかも高い炭化率に基づいて難燃性に優れていることから、容易にTgを上げることができ、かつ諸物性に影響を与える難燃剤の添加量を削減することに寄与するものである。

- [0012] 上記のように、反応性を制御し、要求される屈曲性や電気絶縁信頼性を達成するには(A)～(D)で示される各成分の組み合わせが必須であり、さらに(A)～(D)成分だけでは不足する難燃性を補う成分として、リン系難燃剤(E)、ならびに水酸化アルミニウム少なくとも含む充填材(F)を配合しているものである。
- [0013] また請求項2の発明は、ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂(A)を少なくとも含むエポキシ樹脂とジアミノジフェニルスルホン(B)の合計100重量部に対し、エラストマー(C)を10～75重量部、硬化促進剤(D)を0.05～1重量部、リン系難燃剤(E)を3～70重量部、水酸化アルミニウムを含む充填材(F)を20～175重量部配合するようにしたものであり、カバーレイフィルムやボンディングシートなどに要求される密着性、屈曲性、電気絶縁信頼性を満足するための配合比を規定したものである。
- [0014] また請求項3の発明は、(B)成分のジアミノジフェニルスルホンとして、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンを用いるようにしたことを特徴とするものであり、カバーレイフィルムやボンディングシートなどにおいて、その密着強度、ならびに電気絶縁信頼性を更に向上することができるものである。
- [0015] また請求項4の発明は、(E)成分のリン系難燃剤として、常温におけるメチルエチルケトン100g、トルエン100gに対する溶解性がそれぞれ1g以下であるものを用いることを特徴とするものであり、Tgや密着性をさらに向上することができるものである。
- [0016] また請求項5の発明は、(E)成分のリン系難燃剤として、下記構造式(1)で示されるリン酸エステルアミド化合物を用いることを特徴とするものであり、電気絶縁信頼性や密着性をさらに向上することができるものである。
- [0017] [化1]



[0018] (構造式(1)中、Rはアミド基を含有する基である)

また請求項6の発明は、(F)成分の充填材として用いられる水酸化アルミニウムは、樹脂組成物への分散前の平均粒径が2 μm以上であり、且つ樹脂組成物に分散する際の粉砕作用によって組成物中では平均粒径が2~4 μmに調整されていることを特徴とするものであり、密着強度や電気絶縁信頼性をさらに向上することができるものである。

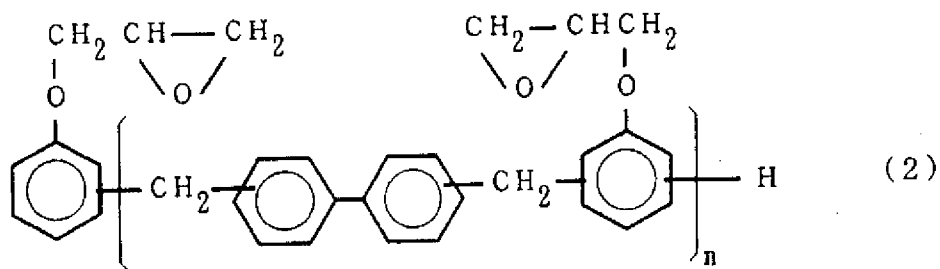
[0019] そして請求項7のカバーレイフィルム、請求項8のボンディングシート、請求項9のプリプレグ、請求項10のプリント配線板用積層板は、上記の特性を有するハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物を用いて作製したものである。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

[0021] 本発明において(A)成分として用いる、ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂としては、次の構造式(2)で示されるものを挙げることができる。

[0022] [化2]



[0023] 構造式(2)においてnは1~10の整数であることが好ましく、また平均分子量が700

～1500、重量平均分子量が1000～3000であることが好ましい。

[0024] 本発明ではエポキシ樹脂として(A)成分のエポキシ樹脂が必須成分であるが、このエポキシ樹脂(A)以外に他のエポキシ樹脂を併用しても構わない。併用されるエポキシ樹脂としては、具体的にはハロゲンを含有せず、1分子中にエポキシ基を2つ以上有するものであれば、特に限定されないが、例えばポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジリアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0025] ポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂としては、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、4, 4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4, 4'-ビフェノール、ジメチル-4, 4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1, 1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂が挙げられる。

[0026] 各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂としては、例えばフェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物が挙

げられる。

- [0027] 脂環式エポキシ樹脂としては、例えばシクロヘキサン等の脂肪族骨格を有する脂環式エポキシ樹脂が挙げられ、脂肪族系エポキシ樹脂としては、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエーテル類が挙げられる。
- [0028] 複素環式エポキシ樹脂としては、例えばイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式エポキシ樹脂が挙げられ、グリシジルエステル系エポキシ樹脂としては、例えばヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸類からなるエポキシ樹脂が挙げられ、グリシジリアミン系エポキシ樹脂としては、例えばアニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化したエポキシ樹脂が挙げられる。
- [0029] (A)成分のエポキシ樹脂と他のエポキシ樹脂を併用する場合、両者の比率は特に限定されるものではないが、エポキシ樹脂の全量中、(A)成分のエポキシ樹脂が50重量%以上であることが好ましい。
- [0030] 本発明において(B)成分の硬化剤として用いるジアミノジフェニルスルホンとしては、代表的なものとして、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を挙げることができるが、特に密着性や電気絶縁信頼性の観点からは、3,3'-ジアミノジフェニルスルホンが好ましい。
- [0031] 本発明のエポキシ樹脂組成物において、エポキシ樹脂(A)を少なくとも含むエポキシ樹脂と硬化剤の(B)成分との配合比率は特に制限されるものではないが、エポキシ樹脂が保有するエポキシ基1モルに対して、ジアミノジフェニルスルホンのN-H基モル数が0.75~1.25モルの範囲になるように設定するのが好ましい。
- [0032] 本発明において(C)成分のエラストマーとしては、エポキシ樹脂との相溶性、フレキシブルプリント配線板等の用途で必要とされる耐屈曲性の観点から、カルボキシル基を含有するアクリロニトリルブタジエンゴム、あるいはカルボキシル基を含有するアクリルゴムが好ましい。これらは一方を単独で使用する他、両者を併用することもできる。
- [0033] カルボキシル基を含有するアクリロニトリルブタジエンゴムの具体例として市販品を挙げると、JSR(株)製の「PNR-1H」、日本ゼオン(株)製の「ニポール1072J」、「ニポールDN631」、「ニポールFN3703」、BFグッドリッチ社製の「ハイカー」、「CTBN

」などがある。これらのものに特に限定されるものではないが、電気絶縁信頼性の観点からイオン性不純物が可及的に少ないものがより好ましい。

[0034] またカルボキシル基含有アクリルゴムは、少なくとも1分子中にカルボキシル基を1個以上有するアクリルゴムであり、アクリル酸アルキルエステル(メタアクリル酸エステルも含む、以下同様)に対し、カルボキシル基を有するビニル単量体と、必要に応じてアクリロニトリル、スチレン、エチレン等を含む共重合体である。アクリル酸アルキルエステルとしては例えば、アクリル酸エチル(メタクリル酸エチルも含む、以下同様)、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ラウリル等の単量体及び、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2ヒドロキシルプロピル、アリルアルコール等の水酸基を有する単量体、グリシジルアクリレート等のエピクロルヒドリン変成物のエポキシ基を有する単量体等が挙げられる。これらの中から、1種類または2種類以上を選択して使用することができる。カルボキシル基を有するビニル単量体としては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、またその重合方法についても特に限定されるものではなく、電気絶縁信頼性の観点からイオン性不純物が可及的に少ないものがより好ましい。

[0035] エラストマーとしては、これらのエラストマー(C)以外に、例えばブタジエンゴム、エポキシ変性ブタジエンゴム、イソプレングム、フェノキシ樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステル樹脂等を併用しても構わない。

[0036] エラストマー(C)の配合量は、エポキシ樹脂(A)を少なくとも含むエポキシ樹脂と硬化剤(B)の合計100重量部に対して、10乃至75重量部の範囲が好ましい。この配合比率は実験により確認されたものであり、エラストマー(C)の配合量が10重量部未満であると、柔軟性が不足し、FPCの用途において要求される可撓性、屈曲性を満足することができず、また密着強度も不十分なものとなる。またエラストマー(C)の配合量が75重量部を超える場合には、要求される難燃性の確保が困難なものになってしまう。

[0037] 本発明において(D)成分の硬化促進剤としては、有機ホスフィン類、あるいはホス

ホニウム塩が必須成分として挙げられる。これらは一方を単独で使用してもよく、また両者を併用してもよい。

[0038] 有機ホスフィン類としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トルイルホスフィン、トリ-*m*-トルイルホスフィン、トリ-*p*-トルイルホスフィン、トリ-2, 4-キシリルホスフィン、トリ-2, 5-キシリルホスフィン、トリ-3, 5-キシリルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリス(*p*-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)ホスフィン、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン、トリ-*n*-オクチルホスフィン、ジフェニルホスフィノスチレンなどが挙げられる。

[0039] ホスホニウム塩としてはテトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムアセテート、テトラブチルホスホニウムハイドロジェンジフルオライド、テトラブチルホスホニウムジハイドロジェントリフルオライド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラ-*p*-トリボレート、ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフルオロボレート、*p*-トリルトリフェニルホスホニウムテトラ-*p*-トリルボレート、トリフェニルホスフィントリフェニルボラン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタンなどが挙げられる。勿論、有機ホスフィン類やホスホニウム塩としては上記のものに特に限定されるものではなく、また2種以上のものを併用して使用しても構わない。

[0040] 硬化促進剤(D)の配合量は、エポキシ樹脂(A)を少なくとも含むエポキシ樹脂と硬化剤(B)の合計100重量部に対して、0.05~1重量部の範囲が好ましい。この配合比率は実験により確認されたものであり、用いるエポキシ樹脂や硬化促進剤(D)の種類によりその配合量は変動するが、硬化促進剤(D)の配合量が0.05重量部未満であると、エポキシ樹脂のエポキシ基とエラストマーに含有されるカルボキシル基との反応が遅くなり、絶縁信頼性が低下するおそれがある。また硬化促進剤(D)の配合量が1重量部を超えると、ワニスの著しい粘度上昇を引き起こすことから、実用上好ましくない。

- [0041] 本発明において(E)成分のリン系難燃剤としては、例えば芳香族系リン酸エステル、あるいはその縮合タイプ、ホスファゼン類、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイドを構造に含む化合物群などが挙げられるが、これらリン系難燃剤はその添加量の増加に伴ってTgや密着強度が低下する傾向があることから、ワニス、あるいは樹脂組成物に可能な限り溶解しないものが好ましい。すなわち常温(25°C)におけるメチルエチルケトンやトルエン100gに対する溶解性が1g以下であることが好ましい。溶解性は低いほど好ましいので、溶解性がゼロであることが理想的である。更には電気絶縁信頼性や密着性の観点から、耐加水分解性に優れる上記の構造式(1)の構造を有するリン酸エステルアミド化合物であることが望ましい。勿論これらに特に限定されるものではなく、他の構造を有するリン系難燃剤、あるいはシリコン化合物やヒンダードアミンのような別種の難燃剤を併用しても構わない。
- [0042] 難燃剤(E)の配合量は、エポキシ樹脂(A)を少なくとも含むエポキシ樹脂と硬化剤(B)の合計100重量部に対して3~70重量部の範囲が好ましい。この配合比率は実験により確認されたものであり、難燃剤(E)の配合量が3重量部未満である場合には、十分な難燃効果が得られず、また難燃剤(E)の配合量が70重量部を超える場合には、Tgや密着強度の低下が著しくなり、実用に不向きなものとなる。
- [0043] 本発明において(F)成分の充填材は、水酸化アルミニウムを必須のものとするものであるが、水酸化アルミニウム以外のものは特に限定されるものではなく、例えば水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム系複合金属水酸化物、ホウ酸亜鉛、窒化ホウ素、窒化ケイ素、硫酸バリウム、タルク、クレー、マイカ、シリカ、ハイドロタルサイト等の無機充填材の他、有機溶剤に不溶な有機充填材であってもよい。水酸化アルミニウムを単独で使用しても構わないし、水酸化アルミニウム以外のものを2種以上併用しても構わない。
- [0044] 水酸化アルミニウムを含む充填材(F)の、樹脂組成物に含有される状態での最終的な平均粒径は10 μ m以下であることが望ましいが、水酸化アルミニウムについては、樹脂組成物に配合する前の平均粒径が2 μ m以上のものを用いることが好ましい。水酸化アルミニウムを製造する過程でNa₂Oが副生され、このNa₂Oは水酸化ア

ルミニウムを洗浄することによって除去されるが、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満の水酸化アルミニウムは、比表面積が大きいため、 Na_2O が水酸化アルミニウム粒子の表面に残留して付着する量が多くなり、この Na_2O によって、耐熱性、電気絶縁信頼性が低下するおそれがある。このために、水酸化アルミニウムの樹脂組成物に配合する前の形態での平均粒径は $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましいものである。この形態での水酸化アルミニウムの平均粒径の上限は特に限定されないが、実用的には $30\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

- [0045] また上記の各成分(A)～(F)を配合してエポキシ樹脂組成物を調製するにあたって、各成分(A)～(F)を分散する工程で粉砕作用を受けるので、樹脂組成物に含有されている状態の水酸化アルミニウムの平均粒径は、配合する前の平均粒径よりも小さくなるが、分散・粉砕工程を経て調製された樹脂組成物に含有される最終的形態での水酸化アルミニウムの平均粒径は、 $2\sim 4\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。樹脂組成物中の水酸化アルミニウムの平均粒径が $2\mu\text{m}$ 未満であると、十分な密着強度が得られず、また平均粒径が $4\mu\text{m}$ を超えると、粒径が過大な水酸化アルミニウム粒子を含有してしまい、表面凹凸が発生したり、回路／回路間距離が狭い場合に絶縁不良が発生する確率が高くなって電気絶縁信頼性が低下するおそれがある。尚、ここで規定している平均粒径とは、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した水酸化アルミニウムのD50値を示すものである。
- [0046] 水酸化アルミニウムを含む充填材(F)の配合量は、エポキシ樹脂(A)を少なくとも含むエポキシ樹脂と硬化剤(B)の合計100重量部に対して $20\sim 175$ 重量部の範囲が好ましい。この配合比率は実験により確認されたものであり、充填材(F)の配合量が20重量部未満であると、充填材の添加による線膨張率の低減や難燃性付与に対する十分な効果を得ることが困難になり、また175重量部を超えて多い場合には、密着強度や屈曲性が低下し、実用上不向きなものとなる。
- [0047] 充填材(F)として、水酸化アルミニウムと他の充填材とを併用する場合、充填材の全量中の水酸化アルミニウムの比率は限定されるものではないが、充填材の全量中、水酸化アルミニウムが25重量%以上であることが好ましい。
- [0048] 本発明に係るハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物は、上記の(A)～(F)の各成分を

配合することによって調製されるものである。またこのハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて他の添加剤を加えることもできる。例えば消泡剤、レベリング剤、分散剤、カップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0049] そしてハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物を調製するにあたっては、例えば、まず、ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂(A)を必ず含むエポキシ樹脂群、ジアミノジフェニルスルホン(B)、エラストマー(C)、硬化促進剤(D)、リン系難燃剤(E)を有機溶媒に溶解させ(ただし、難燃剤(E)は必ずしも溶解している必要はない)、この樹脂溶液に水酸化アルミニウムを含む充填材(F)を添加し、そしてビーズミルのようなメディアミルを用いて、所定条件下において所定時間、分散・粉砕を実施することによって行なうことができる。この際、各成分の配合手順はこの順序である必要はなく、必要に応じて変更することも可能であり、また他の添加剤を適宜添加してもよい(ここで得られる溶剤を含む樹脂組成物を以下、ワニスと略する)。

[0050] メディアミルを用いた分散・粉砕工程の条件については、例えばビーズミルの場合、ビーズ組成、ビーズ径、ビーズ充填率、回転数、吐出量、循環数、温度、時間等の条件を種々変更したときに得られるワニスにおいて、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて計測される水酸化アルミニウムを含む充填材の平均粒径をもとに最適化されるものであるが、各機器固有の最適値があることから、特に特定の条件に限定されるものではない。また上記の分散・粉砕工程においてメディアミルとしてはビーズミルの他、グレインミル、バスケットミル、ボールミル等を用いることもでき、さらにロール混練分散法などを用いることもできる。ジェットミル等の乾式法による粉砕も可能ではあるが、上記のような湿式法を用いると、樹脂ワニスの調製と水酸化アルミニウムを含む充填材の樹脂組成物への分散を同時に行なうことができ、工程を簡略化出来ることからより好ましい。

[0051] 上記のようにして得た本発明に係るハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物を用いて、カバーレイフィルムやボンディングシートを製造することができる。これらのカバーレイフィルムやボンディングシートは、電気絶縁性フィルムや離型材フィルムなどのフィル

ム状基材の少なくとも片面に、接着剤層としてハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物を塗布した構成で形成されるものである。具体的な構成としては、電気絶縁性フィルム／接着剤層／離型材の3層構造から成るフィルムベースカバーレイや、離型材／接着剤層／離型材の3層構造、あるいは離型材／接着剤層の2層構造から成るドライフィルムタイプカバーレイやボンディングシートがあるが、これらの他に、電気絶縁性フィルム／接着剤層／金属箔の構成に形成することによって、片面フレキシブルプリント配線板として、あるいは金属箔／接着剤層／電気絶縁性フィルム／接着剤層／金属箔の構成に形成することによって、両面フレキシブルプリント配線板としても用いることもできる。

[0052] 上記の電気絶縁性フィルムとしては、ポリイミドフィルム、PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム、ポリエステルフィルム、ポリパラバン酸フィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリフェニレンスルフィドフィルム、アラミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアリレートフィルム等が例示され、厚さは3~200 μ mの範囲が好ましいが、必要に応じて適宜の厚さのものを使用すればよい。またこれらから選ばれる複数のフィルムを積層したものでもよく、必要に応じて加水分解、コロナ放電、低温プラズマ、物理的粗面化、易接着コーティング処理等の表面処理を施したものでもよい。

[0053] また上記の離型材としては、カバーレイフィルムとその接着剤層、およびボンディングシート等の形態を損なうことなく剥離できるものであれば特に限定されないが、ポリオレフィンフィルム、ポリエステルフィルム、TPXフィルム、およびこれらフィルムに離型剤層を設けたフィルム、さらにはこれらフィルムを紙基材上にラミネートした紙等が挙げられる。

[0054] また上記の金属箔としては、例えば電解銅箔、圧延銅箔、アルミニウム箔、タンゲステン箔、鉄箔等が挙げられるが、一般的には加工性、屈曲性、電気伝導率等の観点から、電解銅箔、圧延銅箔が用いられる。

[0055] 上記のフィルムベースカバーレイを製造するにあたっては、まず、ハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物のワニスコンマコーター、ダイコーター等を用いて、電気絶縁性フィルムに塗布する。これをインライン乾燥機に通し、加熱乾燥することでワニス中に含まれる溶剤分を除去して接着剤層を形成し、次にこの接着剤付き電気絶縁性フィ

ルムの接着剤面に対し、離型材フィルムを熱ロール等により圧着させることで、フィルムベースカバーレイを得ることができる。またこの際の離型材フィルムに代えて金属箔を用い、金属箔を圧着した後に加熱プロセスで接着剤層を硬化させることによって、フレキシブルプリント配線板を得ることもできる。

[0056] 上記のドライフィルムタイプカバーレイあるいはボンディングシートを製造するにあたっては、まず、ハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物のワニスコンマコーター、ダイコーター等を用いて、離型材フィルムに塗布する。これをインラインドライヤーに通し、加熱乾燥することでワニス中に含まれる溶剤分を除去して接着剤層を形成し、その後必要に応じてこの接着剤付き離型材フィルムの接着剤面に対し、さらに離型材フィルムを熱ロール等により圧着させることで、ドライフィルムタイプカバーレイあるいはボンディングシートを得ることができる。

[0057] また、上記のようにして得た本発明に係るハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物を用いて、プリプレグを製造することができる。プリプレグは、ハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物のワニスを織布や不織布などの基材に含浸し、これをインライン乾燥機に通して加熱乾燥し、ワニス中に含有される溶剤分を除去することによって得られるものである。この基材としては特に限定されるものではないが、耐熱性や加工性の観点からガラス織布、ガラス不織布が好適に用いられる。

[0058] このようにして得たプリプレグを1枚、あるいは複数枚積層し、この積層物の片面、あるいは両面に対して金属箔を積層後、加熱成型することで、プリント配線板用積層板を製造することができる。

実施例

[0059] 次に、本発明を実施例によって具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されないのはいうまでもない。尚、実施例および比較例中に記載される配合量を示す数値については、特に限定しない限り、重量基準である。また本発明は、接着性、電気絶縁信頼性の他、屈曲性にも優れた樹脂組成物に関するものであることから、実施例および比較例中に記載される接着剤樹脂組成物の評価はフィルムベースカバーレイを用いて行った。

[0060] (実施例1～6及び比較例1～6)

表1に記載の配合組成に従い、エポキシ樹脂、硬化剤、エラストマー、リン系難燃剤をメチルエチルケトンおよびトルエンより成る有機溶剤に溶解してワニスを調製した。但し、リン酸エステルアミドが配合されている実施例3～5についてはリン酸エステルアミドが有機溶剤に不溶であり、完全に溶解しない状態となる。そしてこのワニスに表1に記載の水酸化アルミニウムを添加し、分散・粉碎後の平均粒径が表1及び表2に記載の値となるようにビーズミルを用いて分散と粉碎を同時に行なった。その後、表1及び表2に記載の硬化促進剤を更に添加して、攪拌することで、エポキシ樹脂組成物の均一なワニスを得た。このエポキシ樹脂組成物に含有される水酸化アルミニウムについて、配合する前の平均粒径と、分散・粉碎された後の粒径を表1に示す。

[0061] 尚、表1及び表2に示す各成分は以下の通りである。

- ・NC3000;ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂(A)(日本化薬(株)製「NC3000」)
- ・N740;フェノールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業(株)製「N740」)
- ・エピコート1001;ビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製「エピコート1001」)
- ・4, 4'-DDS;4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン
- ・3, 3'-DDS;3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン
- ・C-200S;3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(日本化薬(株)製「C-200S」)
- ・PSM-4261;フェノールノボラック樹脂(群栄化学工業(株)製「PSM-4261」)
- ・ニポール1072;カルボキシル基含有ニトリルブタジエンゴム(日本ゼオン(株)製「ニポール1072」)
- ・ベイマックG;カルボキシル基含有エチレン・メチルアクリレート共重合体(三井・デュポンポリケミカル(株)製「ベイマックG」)
- ・ニポールAR12;カルボキシル基含有アクリルゴム(日本ゼオン(株)製「ニポールAR12」)
- ・TPP;トリフェニルホスフィン

- ・TMTP;トリ-m-トールイルホスフィン
- ・TPP-S;トリフェニルホスフィントリフェニルボラン
- ・2E4MZ;2-エチル-4-イミダゾール(四国化成工業(株)製「2E4MZ」)
- ・KD302;ホスファゼン(ケミプロ化成(株)製「KD302」)
- ・SP703H;化1のリン酸エステルアミド(四国化成工業(株)製「SP703H」)
- ・PX200;リン酸エステル化合物(大八化学工業(株)製「PX200」)
- ・ハイジライトH-32;水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製「ハイジライトH-32」、平均粒径8 μm)
- ・CE-300A;水酸化アルミニウム(住友化学(株)製「CE-300A」、平均粒径7 μm)
- ・CL303;水酸化アルミニウム(住友化学(株)製「CL303」、平均粒径4 μm)
- ・ハイジライトH-43M;水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製「ハイジライトH-43M」、平均粒径0.75 μm)

上記のように実施例1~6及び比較例1~6で得たエポキシ樹脂組成物のワニス、コンマコーター、およびこれに接続されたインライン乾燥機を用いて、厚さ12.5 μm のポリイミドフィルムの片面に塗工・乾燥し、乾燥後の厚みが12.5 μm の接着剤層を形成することによって、フィルムベースカバーレイを作製した。

[0062] このようにして得たフィルムベースカバーレイについて、密着強度、屈曲性、半田耐熱性、難燃性、マイグレーション、成型後の外観を評価した。これらの各評価に用いるサンプルの作製条件及び評価条件を以下に示し、評価結果を表1及び表2に示す。

(1) 密着強度は、35 μm 厚さの圧延銅箔の光沢面にフィルムベースカバーレイの接着剤層面を張り合わせ、180°Cで1時間加熱・加圧成型することによってサンプルを作製し、圧延銅箔を90°方向に引き剥がしたときのピール強度により評価した。

(2) 屈曲性は、MIT法によって試験を行い、測定条件をR=0.38mm、荷重500gに設定し、回路の導通が取れなくなるまでの折り曲げ回数により評価した。

(3) はんだ耐熱性は、35 μm 厚さの圧延銅箔の光沢面にフィルムベースカバーレイの接着剤層面を張り合わせ、180°Cで1時間加熱・加圧成型することによってサンプル

ルを作製し、これを260℃に加熱したはんだ浴に10秒間浸漬した後の外観により評価した。

(4) 難燃性は、フィルムベースカバーレイの接着剤層面に25 μ mのポリイミドフィルムを張り合わせ、180℃で1時間加熱・加圧成型することによってサンプルを作製し、UL規格94V-0グレードを達成できるか否かにより評価した。

(5) マイグレーションは、片面フレキシブルプリント配線板に楕形電極を設けた試験片に、フィルムベースカバーレイの接着剤層面を張り合わせ、180℃で1時間加熱・加圧成型することによってサンプルを作製し、これを85℃/85%RHの環境下で10Vの電圧を250時間印加するテストを行ない、このテスト後のマイグレーション度合いを目視にて評価した。

(6) 成型後の外観は、35 μ 厚さの圧延銅箔の光沢面にフィルムベースカバーレイの接着剤層面を張り合わせ、180℃で1時間加熱・加圧成型することによってサンプルを作製し、このサンプルの外観を目視にて評価した。

[0063] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
エポキシ樹脂	NC3000	45	45	45	50	50	45
	N740	—	—	—	—	—	—
	エポコート1001	5	5	5	—	—	5
硬化剤	4,4'-DDS	10	—	—	5	10	—
	3,3'-DDS	—	10	10	5	—	10
	C-200S	—	—	—	—	—	—
	PSM-4261	—	—	—	—	—	—
エラストマー	ニボール1072	15	15	15	—	—	10
	ハイマックG	—	—	—	10	—	—
	ニボールAR12	—	—	—	20	20	10
硬化促進剤	TPP	0.1	0.1	—	0.1	—	—
	TMPT	—	—	0.1	—	—	0.1
	TPP-S	—	—	—	—	0.1	—
	2E4MZ	—	—	—	—	—	—
リン系難燃剤	KD302	10	10	—	10	—	5
	SP703H	—	—	10	5	35	—
	PX200	—	—	—	—	—	—
充填材	ハイライトH-32	50	50	50	—	—	—
	CE-300A	—	—	—	90	—	—
	CL303	—	—	—	—	15	100
	ハイライトH-43M	—	—	—	—	—	—
水酸化アルミニウム配合前粒径		8	8	8	7	4	4
分散・粉碎後粒径 (μm)		4	3	3	2	3	3
ビード強度 (kN/m)		0.9	1.1	1.1	1.0	0.9	0.9
屈曲性 (回)		1500	1500	1600	1500	1500	1400
半田耐熱性		OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐熱性 (UL法)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
マイグレーション		○	○	○	○	○	○
成型後の外観		○	○	○	○	○	○

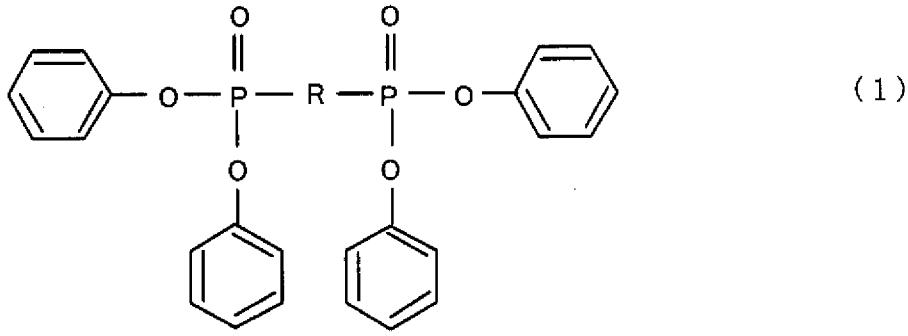
[0064] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
エポキシ樹脂	NC3000	—	45	45	45	—	—
	N740	45	—	—	—	45	45
	エポコート1001	5	5	5	5	5	5
硬化剤	4,4'-DDS	10	—	—	10	10	—
	3,3'-DDS	—	—	—	—	—	10
	C-200S	—	10	—	—	—	—
	PSM-4261	—	—	20	—	—	—
エラストマー	エポ-ル1072	15	15	15	15	—	15
	ペイマックG	—	—	—	—	—	—
	エポ-ルAR12	—	—	—	—	20	—
硬化促進剤	TPP	0.1	0.1	0.1	—	0.1	—
	TMPT	—	—	—	—	—	0.1
	TPP-S	—	—	—	—	—	—
	2E4MZ	—	—	—	0.1	—	—
リン系難燃剤	KD302	10	10	10	10	35	—
	SP703H	—	—	—	—	—	10
	PX200	—	—	—	—	—	—
充填材	ハイライトH-32	50	50	50	50	—	—
	CE-300A	—	—	—	—	—	—
	CL303	—	—	—	—	15	—
	ハイライトH-43M	—	—	—	—	—	50
水酸化アルミニウム配合前粒径		8	8	8	8	4	0.8
分散・粉碎後粒径 (μm)		4	4	4	1	2	0.5
ピール強度 (kN/m)		0.7	0.6	0.7	0.5	0.4	0.5
屈曲性 (回)		1000	1200	1100	1500	1000	1500
半田耐熱性		OK	OK	OK	OK	OK	OK
耐熱性 (UL法)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
マイグレーション		○	×	△	△	×	△
成型後の外観		○	○	○	○	○	○

[0065] 表1及び表2にみられるように、各実施例のものは、ピール強度が高く密着性が良好であり、また屈曲性が高くフレキシブルプリント配線板などの用途で要求される屈曲性を満足するものであり、さらに耐マイグレーションが良好で電気絶縁性を満足すると共に、ハロゲンを使用することなく高い難燃性を有するものであった。またハロゲン系難燃剤を用いていないので、有毒ガスや発煙の少ない材料となるものである。

請求の範囲

- [1] (A)ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂
- (B)ジアミノジフェニルスルホン
- (C)カルボキシル基を含有するアクリロニトリルブタジエンゴムと、カルボキシル基を含有するアクリルゴムのうち、少なくとも一方を含むエラストマー
- (D)有機ホスフィン類と、ホスホニウム塩のうち、少なくとも一方を含む硬化促進剤
- の(A)～(D)の各成分を必須成分とし、さらに
- (E)リン系難燃剤
- (F)水酸化アルミニウム少なくとも含む充填材
- の(E) (F)成分を配合して成ることを特徴とするハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物。
- [2] ハロゲンを含有せず、フェノール骨格とビフェニル骨格を有するノボラック型エポキシ樹脂(A)を少なくとも含むエポキシ樹脂とジアミノジフェニルスルホン(B)の合計100重量部に対し、エラストマー(C)が10～75重量部、硬化促進剤(D)が0.05～1重量部、リン系難燃剤(E)が3～70重量部、水酸化アルミニウムを含む充填材(F)が20～175重量部配合されて成ることを特徴とする請求項1に記載のハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物。
- [3] ジアミノジフェニルスルホン(B)が、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンであることを特徴とする請求項1又は2に記載のハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物。
- [4] リン系難燃剤(E)が、常温におけるメチルエチルケトン100g、トルエン100gに対する溶解性がいずれも1g以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物。
- [5] リン系難燃剤(E)が、下記構造式(1)で表されるリン酸エステルアミド化合物であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物。
- [化1]



(構造式(1)中、Rはアミド基を含有する基である)

- [6] 充填材(F)の水酸化アルミニウムは、樹脂組成物への分散前の平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上であり、且つ樹脂組成物に分散する際の粉碎作用によって組成物中では平均粒径が $2\sim 4\mu\text{m}$ に調整されていることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載のハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物。
- [7] 請求項1乃至6のいずれかに記載のハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物を、フィルムの少なくとも片面に塗布して成ることを特徴とするカバーレイフィルム
- [8] 請求項1乃至6のいずれかに記載のハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物を、フィルムの少なくとも片面に塗布して成ることを特徴とするボンディングシート。
- [9] 請求項1乃至6のいずれかに記載のハロゲンフリーエポキシ樹脂組成物を、織布、あるいは不織布に含浸させて成ることを特徴とするプリプレグ。
- [10] 請求項8に記載のプリプレグの片面、あるいは両面に金属箔を積層して成ることを特徴とするプリント配線板用積層板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/40 (2006.01), **C08L63/00** (2006.01), **C08K5/53** (2006.01)

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)

C08G59/00-59/72, C08K3/00-13/08, C08L63/00-63/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-213083 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims; Par. Nos. [0018], [0021], [0039] (Family: none)	1-10
A	JP 61-76579 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 19 April, 1986 (19.04.86), Claims; page 3, lower right column; page 7, lower left column (Family: none)	1-10
A	JP 2003-2952 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims; Par. Nos. [0021], [0036] (Family: none)	1-10

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
19 January, 2006 (19.01.06)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2006 (31.01.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/021955

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-3414 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 09 January, 1990 (09.01.90), Claims (Family: none)	1-10
A	JP 2000-103839 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 11 April, 2000 (11.04.00), Claims (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G59/40 (2006.01), C08L63/00 (2006.01), C08K5/53 (2006.01)

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. C08G 59/00-59/72, C08K 3/00-13/08, C08L 63/00-63/10

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)
 WPI

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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-213083 A (日本化薬株式会社) 2003.07.30, 特許請求の範囲、0018、0021、0039段落 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 61-76579 A (三井石油化学工業株式会社) 1986.04.19, 特許請求の範囲、第3頁右下欄、第7頁左下欄 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-2952 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2003.01.08, 特許請求の範囲、0021、0036段落 (ファミリーなし)	1-10

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 19.01.2006	国際調査報告の発送日 31.01.2006
--------------------------	--------------------------

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) 吉宗 亜弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3347
-------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------	------------

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 請求の範囲の番号
A	JP 2-3414 A (三菱油化株式会社) 1990.01.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-103839 A (松下電工株式会社) 2000.04.11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10