



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0153390  
(43) 공개일자 2023년11월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 63/00* (2006.01) *C08G 59/24* (2006.01)  
*C08K 3/36* (2006.01) *C08L 51/04* (2006.01)  
*H01L 23/29* (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08L 63/00* (2013.01)  
*C08G 59/24* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7029999
- (22) 출원일자(국제) 2022년03월01일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년09월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/008661
- (87) 국제공개번호 WO 2022/186219  
 국제공개일자 2022년09월09일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2021-032681 2021년03월02일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**아지노모토 가부시키키가이샤**  
 일본국 도쿄도 주오구 교바시 1조메15반1고
- (72) 발명자  
**가와이 겐지**  
 일본 2108681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠  
 스즈키쵸 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
**장훈**

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물**

**(57) 요약**

본 발명의 과제는, 유전정점을 보다 낮게 억제할 수 있는 동시에, 디스미어 처리 후의 크랙의 발생을 억제할 수 있고, 또한 구리 도금 필 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명은, (A) 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물을 포함하는 수지 조성물로서, (A) 성분이 (A-1) 화학식 1로 표시되는, 에폭시 당량이 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq.인 에폭시 수지 및 (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지를 포함하는 수지 조성물이다. 화학식 1의 각 기호의 정의는 명세서에 기재한 바와 같다.

(52) CPC특허분류

*C08K 3/36* (2013.01)

*C08L 51/04* (2013.01)

*H01L 23/295* (2013.01)

*H05K 1/0313* (2013.01)

---

명세서

청구범위

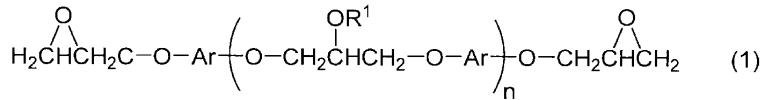
청구항 1

(A) 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물을 포함하는 수지 조성물로서,

(A) 성분이,

(A-1) 화학식 1:

[화학식 1]

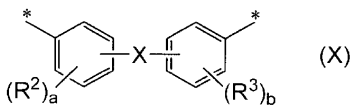


[화학식 1 중,

R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기를 나타내고, 또한 R<sup>1</sup> 중 적어도 1개 이상이, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 및 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기로부터 선택되는 기이고;

Ar은 각각 독립적으로, 화학식 X:

[화학식 X]



(화학식 X 중,

R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 치환기를 나타내고;

X는 단결합 또는 유기 기를 나타내고;

a 및 b는 각각 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내고;

\*는 결합 부위를 나타낸다)

로 표시되는 기를 나타내고;

n은 1 이상의 정수이며, 반복 단위 수를 나타낸다]

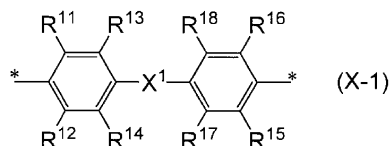
로 표시되는, 에폭시 당량이 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq.인 에폭시 수지 및

(A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, Ar이 각각 독립적으로, 화학식 X-1:

[화학식 X-1]



(화학식 X-1 중,

$R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 또한 이들 중 적어도 1개가 알킬기이고;

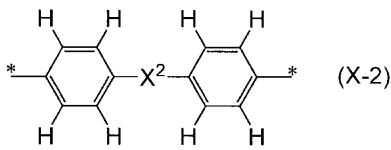
$X^1$ 은 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CONH-$  또는  $-NHCO-$ 을 나타내고;

$R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내거나, 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의  $R^x$ 가 함께 결합하여, 치환기를 갖고 있어도 좋은 비방향환을 형성하고;

\*는 결합 부위를 나타낸다)

로 표시되는 기 또는 화학식 X-2:

[화학식 X-2]



(화학식 X-2 중,

$X^2$ 는 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CONH-$  또는  $-NHCO-$ 를 나타내고;

$R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내거나, 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의  $R^x$ 가 함께 결합하여, 치환기를 갖고 있어도 좋은 비방향환을 형성하고;

\*는 결합 부위를 나타낸다)

로 표시되는 기이고, 또한 화학식 X-1로 표시되는 기인 Ar 및 화학식 X-2로 표시되는 기인 Ar을 각각 적어도 1개씩 포함하는, 수지 조성물.

### 청구항 3

제2항에 있어서,  $X^1$  및  $X^2$ 가 단결합인, 수지 조성물.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, (A-1) 성분의 함유량이, (A) 성분을 100질량%로 할 경우, 3질량% 내지 20질량%인, 수지 조성물.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, (A-2) 성분에 대한 (A-1) 성분의 질량비((A-1) 성분/(A-2) 성분)가 0.01 내지 1인, 수지 조성물.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분의 함유량이, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 1질량% 내지 30질량%인, 수지 조성물.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 성분의 함유량이, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로

할 경우, 10질량% 이상인, 수지 조성물.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분에 대한 (B) 성분의 질량비((B) 성분/(A) 성분)가 0.5 내지 3.0인, 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 무기 충전재를 추가로 포함하는, 수지 조성물.

**청구항 10**

제9항에 있어서, (C) 성분이 실리카인, 수지 조성물.

**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서, (C) 성분의 함유량이, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 40질량% 이상인, 수지 조성물.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, (D) 유기 충전재를 추가로 포함하는, 수지 조성물.

**청구항 13**

제12항에 있어서, (D) 성분이 코어-셸형 고무 입자를 포함하는, 수지 조성물.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 수지 조성물의 경화물의 유전정접(Df)이, 5.8GHz, 23℃에서 측정할 경우, 0.0040 이하인, 수지 조성물.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물.

**청구항 16**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 함유하는, 시트상 적층 재료.

**청구항 17**

지지체와, 상기 지지체 상에 제공된 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물로 형성되는 수지 조성물 층을 갖는, 수지 시트.

**청구항 18**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물로 이루어진 절연층을 구비하는, 프린트 배선판.

**청구항 19**

제18항에 기재된 프린트 배선판을 포함하는, 반도체 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 에폭시 수지를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 상기 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 경화물, 시트상 적층 재료, 수지 시트, 프린트 배선판 및 반도체 장치에 관한 것이다.

[0001]

**배경 기술**

[0002] 프린트 배선판의 제조 기술로서, 절연층과 도체층을 교호하여 포개어 쌓는 빌드업 방식에 의한 제조방법이 알려져 있다. 빌드업 방식에 의한 제조방법에 있어서, 일반적으로, 절연층은 수지 조성물을 경화시켜 형성된다. 최근, 절연층의 유전율 등의 유전 특성의 추가적인 향상, 구리 밀착성의 추가적인 향상이 요구되고 있다. 그러나, 지금까지는, 구리 도금 필 강도가 높은 재료를 사용한 경우, 수지 조성물의 최저 용융 점도의 크기나 재료의 유전정점(Df)의 크기에 과제가 있었다.

[0003] 지금까지, 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물로서, 일반적인 페놀계 경화제 대신에, 활성 에스테르 화합물을 배합한 에폭시 수지 조성물을 사용함으로써, 절연층의 유전정점을 보다 낮게 억제할 수 있는 것이 알려져 있다 (특허문헌 1).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 특개2020-23714호  
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 특개2016-89165호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 그러나, 활성 에스테르 화합물을 사용한 경우, 유전정점을 보다 낮게 억제할 수 있지만, 디스미어 처리 후에 크랙이 발생하기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 지금까지 특징적인 에폭시 수지가 알려져 있다(특허문헌 2).

[0006] 본 발명의 과제는, 유전정점을 보다 낮게 억제할 수 있는 동시에, 디스미어 처리 후의 크랙의 발생을 억제할 수 있고, 또한 구리 도금 필 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있는 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명의 과제를 달성하기 위해, 본 발명자들은 예의 검토한 결과, (B) 활성 에스테르 화합물을 배합한 에폭시 수지 조성물에 있어서, 추가로 (A-1) 하기에서 설명하는 화학식 1로 표시되는, 에폭시 당량이 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq.인 에폭시 수지 및 (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지를 사용함으로써, 의외로, 유전정점을 보다 낮게 억제할 수 있는 동시에, 디스미어 처리 후의 크랙의 발생을 억제할 수 있고, 또한 구리 도금 필 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

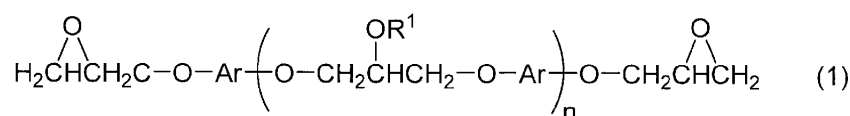
[0008] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함한다.

[0009] [1] (A) 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물을 포함하는 수지 조성물로서,

[0010] (A) 성분이,

[0011] (A-1) 화학식 1:

[0012] [화학식 1]



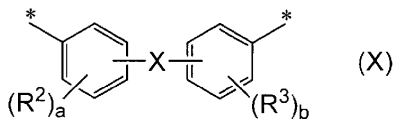
[0013] [화학식 1 중,

[0015] R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기를 나타내고, 또한 R<sup>1</sup>의 적어도 1개 이상이, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 및 치환기를 갖고 있어도 좋은

은 아릴-카보닐기로부터 선택되는 기이고;

[0016] Ar은 각각 독립적으로, 화학식 X:

[0017] [화학식 X]



[0018] (화학식 X 중,

[0020] R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 치환기를 나타내고;

[0021] X는 단결합 또는 유기 기를 나타내고;

[0022] a 및 b는 각각 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내고;

[0023] \*는 결합 부위를 나타낸다)

[0024] 로 표시되는 기를 나타내고;

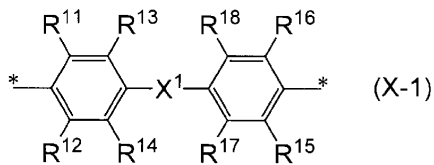
[0025] n은 1 이상의 정수이고, 반복 단위 수를 나타낸다]

[0026] 로 표시되는, 에폭시 당량이 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq.인 에폭시 수지 및

[0027] (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지를 포함하는, 수지 조성물.

[0028] [2] Ar이 각각 독립적으로, 화학식 X-1:

[0029] [화학식 X-1]



[0030] (화학식 X-1 중,

[0032] R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> 및 R<sup>18</sup>은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 또한 이들 중 적어도 1개가 알킬기이고;

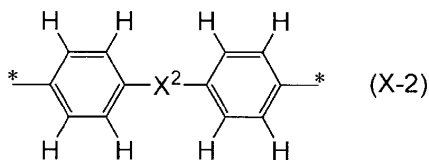
[0033] X<sup>1</sup>은 단결합, -C(R<sup>x</sup>)₂-, -O-, -CO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CONH- 또는 -NHCO-를 나타내고;

[0034] R<sup>x</sup>는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내거나, 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의 R<sup>x</sup>가 함께 결합하여, 치환기를 갖고 있어도 좋은 비방향환을 형성하고;

[0035] \*는 결합 부위를 나타낸다)

[0036] 로 표시되는 기 또는 화학식 X-2:

[0037] [화학식 X-2]



[0038]

- [0039] (화학식 X-2 중,
- [0040]  $X^2$ 는 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CONH-$  또는  $-NHCO-$ 를 나타내고;
- [0041]  $R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내거나, 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의  $R^x$ 가 함께 결합하여, 치환기를 갖고 있어도 좋은 비방향환을 형성하고;
- [0042] \*는 결합 부위를 나타낸다)
- [0043] 로 표시되는 기이고, 또한 화학식 X-1로 표시되는 기인 Ar 및 화학식 X-2로 표시되는 기인 Ar을 각각 적어도 1개씩 포함하는, 상기 [1]에 기재된 수지 조성물.
- [0044] [3]  $X^1$  및  $X^2$ 가 단결합인, 상기 [2]에 기재된 수지 조성물.
- [0045] [4] (A-1) 성분의 함유량이, (A) 성분을 100질량%로 할 경우, 3질량% 내지 20질량%인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0046] [5] (A-2) 성분에 대한 (A-1) 성분의 질량비((A-1) 성분/(A-2) 성분)가 0.01 내지 1인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0047] [6] (A) 성분의 함유량이, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 1질량% 내지 30질량%인, 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0048] [7] (B) 성분의 함유량이, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 10질량% 이상인, 상기 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0049] [8] (A) 성분에 대한 (B) 성분의 질량비((B) 성분/(A) 성분)가 0.5 내지 3.0인, 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0050] [9] (C) 무기 충전제를 추가로 포함하는, 상기 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0051] [10] (C) 성분이 실리카인, 상기 [9]에 기재된 수지 조성물.
- [0052] [11] (C) 성분의 함유량이, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 40질량% 이상인, 상기 [9] 또는 [10]에 기재된 수지 조성물.
- [0053] [12] (D) 유기 충전제를 추가로 포함하는, 상기 [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0054] [13] (D) 성분이 코어-셸형 고무 입자를 포함하는, 상기 [12]에 기재된 수지 조성물.
- [0055] [14] 수지 조성물의 경화물의 유전정점(Df)이, 5.8GHz, 23°C에서 측정할 경우, 0.0040 이하인, 상기 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0056] [15] 상기 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 경화물.
- [0057] [16] 상기 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 함유하는, 시트상 적층 재료.
- [0058] [17] 지지체와, 상기 지지체 상에 제공된 상기 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물로 형성되는 수지 조성물 층을 갖는, 수지 시트.
- [0059] [18] 상기 [1] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 경화물로 이루어진 절연층을 구비하는, 프린트 배선판.
- [0060] [19] 상기 [18]에 기재된 프린트 배선판을 포함하는, 반도체 장치.

**발명의 효과**

- [0061] 본 발명의 수지 조성물에 의하면, 유전정점을 보다 낮게 억제할 수 있는 동시에, 디스미어 처리 후의 크랙의 발생을 억제할 수 있고, 또한 구리 도금 필 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0062] 이하, 본 발명을 이의 적합한 실시형태에 입각해서 상세히 설명한다. 단, 본 발명은, 하기 실시형태 및 예시물에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 청구범위 및 이의 균등한 범위를 일탈하지 않는 범위에서 임의로 변경해서 실시될 수 있다.

[0063] <수지 조성물>

[0064] 본 발명의 수지 조성물은 (A) 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물을 포함하고, (A) 성분이 (A-1) 하기에 서 설명하는 화학식 1로 표시되는, 에폭시 당량이 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq.인 에폭시 수지(이하, 「특정 에폭시 수지」라고 말하는 경우가 있음) 및 (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지를 포함한다. 이러한 수지 조성물을 사용함으로써, 유전정점을 보다 낮게 억제할 수 있는 동시에, 디스미어 처리 후의 크랙의 발생을 억제할 수 있고, 또한 구리 도금 필 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있다.

[0065] 본 발명의 수지 조성물은 (A) 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물 이외에, 임의의 성분을 추가로 포함하고 있어도 좋다. 임의의 성분으로서는, 예를 들면, (B') 기타 경화제, (C) 무기 충전제, (D) 유기 충전제, (E) 경화 촉진제, (F) 기타 첨가제 및 (G) 유기 용제를 들 수 있다. 이하, 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 상세히 설명한다.

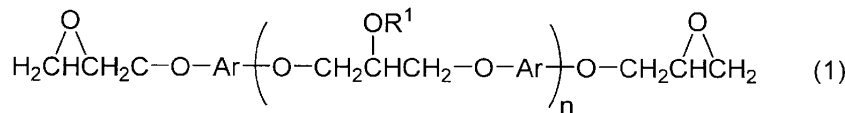
[0066] <(A) 에폭시 수지>

[0067] 본 발명의 수지 조성물은 (A) 에폭시 수지를 함유한다. (A) 에폭시 수지란, 에폭시기를 갖는 경화성 수지이다.

[0068] <(A-1) 특정 에폭시 수지>

[0069] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, (A) 에폭시 수지는 (A-1) 화학식 1:

[0070] [화학식 1]



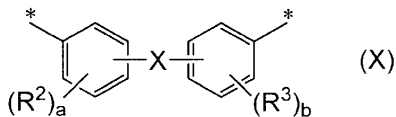
[0071]

[0072] [화학식 1 중,

[0073]  $R^1$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기를 나타내고, 또한  $R^1$  중 적어도 1개 이상은, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 및 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기로부터 선택되는 기이고;

[0074] Ar은 각각 독립적으로, 화학식 X:

[0075] [화학식 X]



[0076]

[0077] (화학식 X 중,

[0078]  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로, 치환기를 나타내고;

[0079] X는 단결합 또는 유기 기를 나타내고;

[0080] a 및 b는 각각 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내고;

[0081] \*는 결합 부위를 나타낸다)

[0082] 로 표시되는 기를 나타내고;

[0083] n은 1 이상의 정수이고, 반복 단위 수를 나타낸다]

- [0084] 로 표시되는, 에폭시 당량이 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq.인 에폭시 수지(특정 에폭시 수지)를 함유한다.
- [0085]  $R^1$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기를 나타내고, 또한  $R^1$  중 적어도 1개 이상은, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 및 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기로부터 선택되는 기이다.
- [0086] 본 명세서 중, 치환기로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 할로젠 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아릴-알킬기(아릴기로 치환된 알킬기), 알킬-아릴기(알킬기로 치환된 아릴기), 할로젠 치환 알킬기(할로젠 원자로 치환된 알킬기), 할로젠 치환 알케닐기(할로젠 원자로 치환된 알케닐기), 할로젠 치환 아릴기(할로젠 원자로 치환된 아릴기), 알킬-옥시기, 알케닐-옥시기, 아릴-옥시기, 알킬-카보닐기, 알케닐-카보닐기, 아릴-카보닐기, 알킬-옥시-카보닐기, 알케닐-옥시-카보닐기, 아릴-옥시-카보닐기, 알킬-카보닐-옥시기, 알케닐-카보닐-옥시기, 아릴-카보닐-옥시기 등의 1가 치환기를 들 수 있고, 치환 가능하면, 옥소기(=O) 등의 2가 치환기도 포함할 수 있다.
- [0087] 할로젠 원자란, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 의미하고, 그 중에서도, 불소 원자가 바람직하다.
- [0088] 알킬(기)이란, 직쇄, 분지쇄 및/또는 환상 1가 지방족 포화 탄화수소기를 의미한다. 알킬(기)은, 특별히 지정이 없는 한, 탄소 원자수 1 내지 14의 알킬(기)이 바람직하고, 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬(기)이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬(기)이 더욱 바람직하다. 알킬(기)로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 사이클로펜틸기, 사이클로헥실기, 4-메틸사이클로헥실기, 3,5-디메틸사이클로헥실기, 2,2,4-트리메틸사이클로헥실기, 사이클로펜틸메틸기, 사이클로헥실메틸기 등을 들 수 있다.
- [0089] 알케닐(기)이란, 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄, 분지쇄 및/또는 환상 1가 지방족 불포화 탄화수소기를 의미한다. 알케닐(기)은, 특별히 지정이 없는 한, 탄소 원자수 2 내지 14의 알케닐(기)이 바람직하고, 탄소 원자수 2 내지 10의 알케닐(기)이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 2 내지 6의 알케닐(기)이 더욱 바람직하다. 알케닐(기)로서는, 예를 들면, 비닐기, 프로페닐기(알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기), 부테닐기(1-부테닐기, 크로틸기, 메탈릴기, 이소크로틸기 등), 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 노네닐기, 데세닐기, 사이클로헥세닐기 등을 들 수 있다.
- [0090] 아릴(기)이란, 방향족 탄소환의 1개의 수소 원자를 제거해서 이루어진 1가 방향족 탄화수소기를 의미한다. 아릴(기)은, 특별히 지정이 없는 한, 탄소 원자수 6 내지 14의 아릴(기)이 바람직하고, 탄소 원자수 6 내지 10의 아릴(기)이 특히 바람직하다. 아릴(기)로서는, 예를 들면, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.
- [0091]  $R^1$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기를 나타내고, 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 수소 원자, 알킬-카보닐기, 알케닐-카보닐기 또는 아릴-카보닐기이고, 보다 바람직하게는, 수소 원자 또는 알킬-카보닐기이고, 더욱 바람직하게는, 수소 원자, 아세틸기, 프로파노일기, 부타노일기 또는 2-메틸프로파노일기이고, 특히 바람직하게는, 수소 원자 또는 아세틸기이다.
- [0092]  $R^1$ 은, 이 중 적어도 1개 이상이 수소 원자 이외(즉, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬-카보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐-카보닐기 및 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴-카보닐기로부터 선택되는 기)이다.  $R^1$ 은, 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는 이 중 5몰% 이상이, 보다 바람직하게는 이 중 20몰% 이상이, 더욱 바람직하게는 이 중 40몰% 이상이, 특히 바람직하게는 이 중 60몰% 이상 또는 80몰% 이상이 수소 원자 이외이다.
- [0093]  $R^2$  및  $R^3$ 은 각각 독립적으로, 치환기를 나타내고, 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아릴-알킬기, 알킬-아릴기, 알킬-옥시기, 알케닐-옥시기 또는 아릴-옥시기이고, 보다 바람직하게는, 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, 더욱 바람직하게는, 알킬기이며, 특히 바람직하게는, 메틸기이다.
- [0094] X는 단결합 또는 유기 기를 나타내고, 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CONH-$  또는  $-NHCO-$ 이고, 보다 바람직하게는, 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$  또는  $-SO_2-$ 이

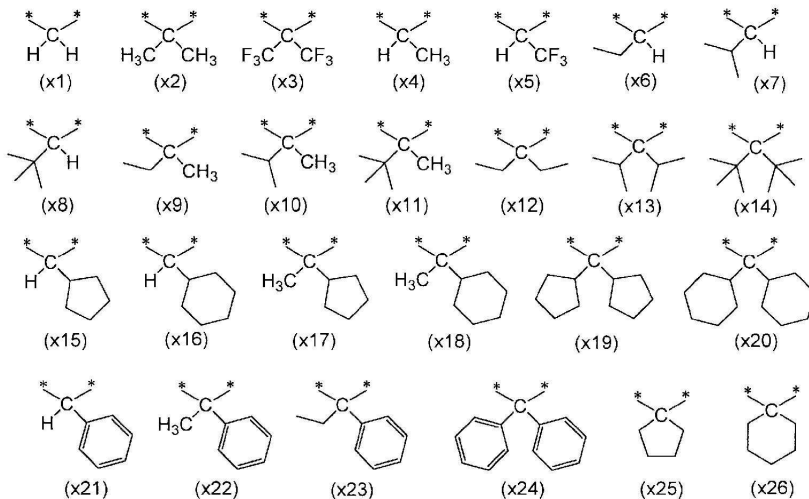
고, 더욱 바람직하게는, 단결합,  $-C(R^x)_2-$  또는  $-O-$ 이고, 특히 바람직하게는, 단결합이다.

[0095] 본 명세서에 있어서, 유기 기는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일 실시형태에 있어서, 예를 들면, 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 1개 이상(예를 들면, 1 내지 100개, 바람직하게는 1 내지 50개, 특히 바람직하게는 1 내지 20개)의 골격 원자로 이루어진 2가 기이고, 직쇄 구조, 분기쇄 구조 및/또는 환상 구조를 포함할 수 있고, 방향환을 포함하지 않는 기라도, 방향환을 포함하는 기라도 좋다.

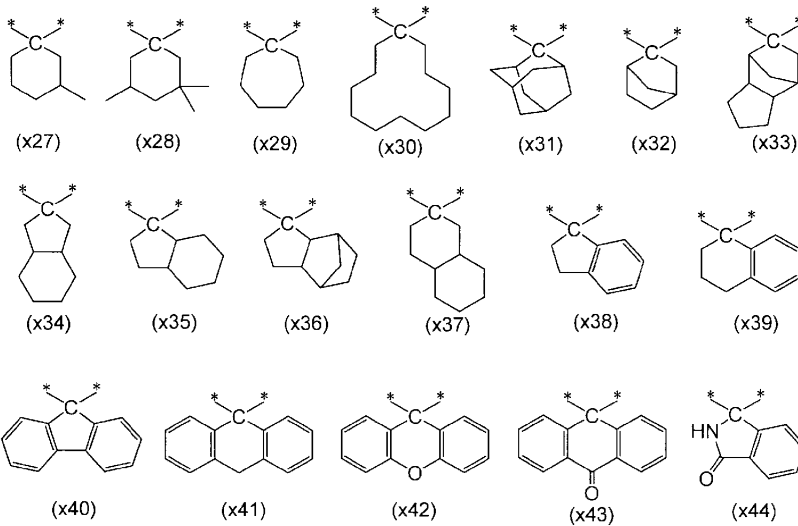
[0096]  $R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내거나, 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의  $R^x$ 가 함께 결합하여, 치환기를 갖고 있어도 좋은 비방향환을 형성한다. 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는,  $R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아릴-알킬기, 알킬-아릴기, 할로젠 치환 알킬기, 할로젠 치환 알케닐기 또는 할로젠 치환 아릴기이거나 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의  $R^x$ 가 함께 결합하여, 할로젠 원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아릴-알킬기, 알킬-아릴기 및 옥소기로부터 선택되는 기로 치환되어 있어도 좋은 비방향환을 형성한다. 보다 바람직하게는,  $R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 할로젠 치환 알킬기 또는 할로젠 치환 아릴기이거나 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의  $R^x$ 가 함께 결합하여, 비방향족 탄소환을 형성한다. 더욱 바람직하게는,  $R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 할로젠 치환 알킬기이다.

[0097] 비방향환이란, 환 전체에 방향족성을 갖는 방향환 이외의 환을 의미한다. 환 전체에 방향족성을 갖는 방향환이란, 환 상의  $\pi$  전자계에 포함되는 전자수가  $4p+2$ 개( $p$ 는 자연수)인 휘켈 법칙에 따르는 환을 의미한다. 비방향환은, 탄소 원자만을 환 구성 원자로 하는 비방향족 탄소환 또는 환 구성 원자로서, 탄소 원자에 더하여, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자를 갖는 비방향족 복소환일 수 있지만, 일 실시형태에 있어서, 비방향족 탄소환인 것이 바람직하다. 비방향환, 단결합만으로 이루어진 비방향족 포화환이라도 좋고, 이중 결합 및 삼중 결합 중 적어도 어느 하나를 갖는 비방향족 불포화환이라도 좋다. 비방향환은, 단환계 비방향환이라도 좋고, 2환계, 3환계, 4환계, 5환계 등의 다환계 비방향환이라도 좋고, 또한, 방향환(벤젠환, 나프탈렌환)이 축합되어 있어도 좋다. 비방향환은, 탄소 원자수 3 내지 21의 비방향환이 바람직하고, 탄소 원자수 4 내지 17의 비방향환이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 5 내지 14의 비방향환이 더욱 바람직하다.

[0098]  $-C(R^x)_2-$ 로 표시되는 기의 구체예로서는, 화학식 x1 내지 x44:



[0099]



[0100]

[0101] [식 중, \*는 결합 부위를 나타낸다]

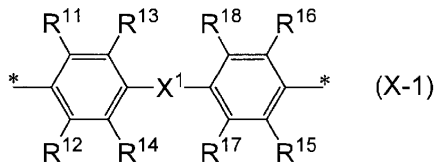
[0102] 로 표시되는 기를 들 수 있다.

[0103] a 및 b는 각각 독립적으로, 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내고, 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 0, 1, 2 또는 3이고, 보다 바람직하게는, 0, 1 또는 2이며, 특히 바람직하게는, 0 또는 1이다.

[0104] n은 1 이상의 정수이고, 반복 단위 수를 나타낸다. n의 평균값은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물의 취급성의 관점에서, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 5 이상, 더욱 바람직하게는 8 이상, 특히 바람직하게는 10 이상이고, 상한은, 바람직하게는 500 이하, 보다 바람직하게는 300 이하, 더욱 바람직하게는 200 이하, 특히 바람직하게는 100 이하이다.

[0105] Ar은, 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는 각각 독립적으로, 화학식 X-1:

[0106] [화학식 X-1]



[0107]

[0108] (화학식 X-1 중,

[0109]  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 또한 이들 중 적어도 1개가 알킬기이고;

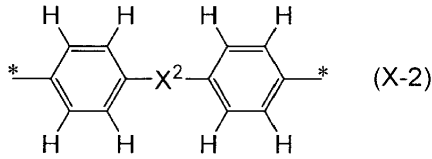
[0110]  $X^1$ 은 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CONH-$  또는  $-NHCO-$ 를 나타내고;

[0111]  $R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내거나, 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의  $R^x$ 가 함께 결합하여, 치환기를 갖고 있어도 좋은 비방향환을 형성하고;

[0112] \*는 결합 부위를 나타낸다)

[0113] 로 표시되는 기 또는 화학식 X-2:

[0114] [화학식 X-2]



[0115]

[0116] (화학식 X-2 중,

[0117]  $X^2$ 는 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CONH-$  또는  $-NHCO-$ 를 나타내고;

[0118]  $R^x$ 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 나타내거나, 또는 동일 탄소 원자 상의 2개의  $R^x$ 가 함께 결합하여, 치환기를 갖고 있어도 좋은 비방향환을 형성하고;

[0119] \*는 결합 부위를 나타낸다)

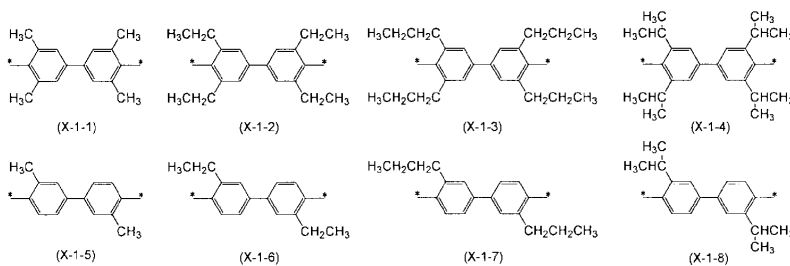
[0120] 로 표시되는 기이고, 또한 화학식 X-1로 표시되는 기인 Ar 및 화학식 X-2로 표시되는 기인 Ar을 각각 적어도 1개씩 포함한다.

[0121]  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, 또한 이들 중 적어도 1개가 알킬기이다. 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기이고, 또한  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$  중 적어도 1개 및  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$  중 적어도 1개는 각각 독립적으로, 알킬기이다. 보다 바람직하게는,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기이고, 또한  $R^{11}$  및  $R^{12}$  중 적어도 1개 및  $R^{15}$  및  $R^{16}$  중 적어도 1개는 각각 독립적으로, 알킬기이다. 더욱 바람직하게는,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 각각 독립적으로, 알킬기이고, 또한  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기이다. 특히 바람직하게는,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{15}$  및  $R^{16}$ 은 각각 독립적으로, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기이며, 또한  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{17}$  및  $R^{18}$ 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기이다.

[0122]  $X_1$ 은 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CONH-$  또는  $-NHCO-$ 을 나타내고, 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$  또는  $-SO_2-$ 이고, 보다 바람직하게는, 단결합,  $-C(R^x)_2-$  또는  $-O-$ 이고, 특히 바람직하게는, 단결합이다.

[0123]  $X_2$ 는 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CONH-$  또는  $-NHCO-$ 를 나타내고, 일 실시형태에 있어서, 바람직하게는, 단결합,  $-C(R^x)_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$  또는  $-SO_2-$ 이며, 보다 바람직하게는, 단결합,  $-C(R^x)_2-$  또는  $-O-$ 이고, 특히 바람직하게는, 단결합이다.

[0124] 화학식 X-1로 표시되는 기는, 일 실시형태에 있어서, 특히 바람직하게는, 화학식 X-1-1 내지 X-1-8:



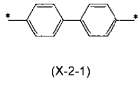
[0125]

[0126] [식 중, \*는 결합 부위를 나타낸다]

[0127] 로 표시되는 기이고, 그 중에서도 특히 바람직하게는, 화학식 X-1-1로 표시되는 기이다.

[0128] 화학식 X-2로 표시되는 기는, 일 실시형태에 있어서, 특히 바람직하게는, 화학식 X-2-1:

[0129] [화학식 X-2-1]



[0130] [식 중, \*는 결합 부위를 나타낸다]

[0132] 로 표시되는 기이다.

[0133] Ar은, 상기 실시형태에 있어서, 화학식 X-1로 표시되는 기인 Ar 및 화학식 X-2로 표시되는 기인 Ar을 각각 적어도 1개씩 포함한다. 상기 실시형태에 있어서, Ar 중의 화학식 X-1로 표시되는 기인 Ar의 비율은, 바람직하게는 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 10몰% 이상, 더욱 바람직하게는 15몰% 이상, 특히 바람직하게는 20몰% 이상이다. 상기 실시형태에 있어서, Ar 중의 화학식 X-2로 표시되는 기인 Ar의 비율은, 바람직하게는 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 10몰% 이상, 더욱 바람직하게는 15몰% 이상, 특히 바람직하게는 20몰% 이상이다.

[0134] n으로 표시되는 반복 단위에 있어서, Ar이 화학식 X-1로 표시되는 기인 단위와, Ar이 화학식 X-2로 표시되는 기인 단위는, 교호하여 배치되어 있어도, 블록으로 배치되어 있어도, 랜덤으로 배치되어 있어도 좋지만, 일 실시형태에 있어서, 교호하여 배치되어 있는 것이 바람직하다.

[0135] (A-1) 특정 에폭시 수지의 에폭시 당량은 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq.이고, 바람직하게는 1,300g/eq. 내지 4,000g/eq., 보다 바람직하게는 1,500g/eq. 내지 3,500g/eq., 더욱 바람직하게는 1,700g/eq. 내지 3,000g/eq., 특히 바람직하게는 1,800g/eq. 내지 2,500g/eq.이다. 에폭시 당량은, 에폭시기 1당량당 수지의 질량이다. 상기 에폭시 당량은, JIS K7236에 따라서 측정할 수 있다.

[0136] (A-1) 특정 에폭시 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일 실시형태에 있어서, 취급성 등의 관점에서, 바람직하게는 100,000 이하, 보다 바람직하게는 50,000 이하, 더욱 바람직하게는 40,000 이하이고, 이의 하한은, 바람직하게는 1,000 이상, 보다 바람직하게는 2,500 이상, 더욱 바람직하게는 3,000 이상일 수 있다. 수지의 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.

[0137] (A-1) 특정 에폭시 수지의 수 평균 분자량(Mn)은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일 실시형태에 있어서, 취급성 등의 관점에서, 바람직하게는 50,000 이하, 보다 바람직하게는 20,000 이하, 더욱 바람직하게는 15,000 이하이고, 이의 하한은, 바람직하게는 1,000 이상, 보다 바람직하게는 1,500 이상, 더욱 바람직하게는 2,000 이상일 수 있다. 수지의 수 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.

[0138] (A-1) 특정 에폭시 수지의 다분산도(Mw/Mn)는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일 실시형태에 있어서, 1.1 내지 10.0의 범위인 것이 바람직하고, 1.5 내지 5.0의 범위인 것이 보다 바람직하고, 2.0 내지 3.0의 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0139] (A-1) 특정 에폭시 수지는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일 실시형태에 있어서, 예를 들면, Ar에 대응하는 1 또는 2종 이상의 2관능 에폭시 수지(비페놀디글리시딜에테르 및/또는 비스페놀디글리시딜에테르)와, Ar에 대응하는 1 또는 2종이상의 디에스테르계 화합물(비페놀에스테르 및/또는 비스페놀에스테르)를, 필요에 따라서 촉매 존재 하에 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 구체적인 방법로서는, 예를 들면, 일본 공개특허공보 특개2016-89165호에 기재된 방법 또는 그에 준하는 방법을 사용할 수 있다.

[0140] 수지 조성물 중의 (A-1) 특정 에폭시 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 2질량% 이하, 특히 바람직하게는 1.5질량% 이하이다. 수지 조성물 중의 (A-1) 특정 에폭시 수지의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 원하는 효과를 보다 현저히 얻는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 0.01질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 0.5질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.8질량% 이상이다.

- [0141] (A) 에폭시 수지 중의 (A-1) 특정 에폭시 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지를 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 15질량% 이하, 특히 바람직하게는 10질량% 이하이다. (A) 에폭시 수지 중의 (A-1) 특정 에폭시 수지의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 원하는 효과를 보다 현저히 얻는 관점에서, 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지를 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 5질량% 이상, 특히 바람직하게는 8질량% 이상이다.
- [0142] <(A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지>
- [0143] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, (A) 에폭시 수지는 (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지를 함유한다.
- [0144] (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다. (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지의 불휘발 성분 100질량%에 대하여, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지의 비율은, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 특히 바람직하게는 70질량% 이상이다.
- [0145] (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 글리시롤형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 사이클로헥산형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0146] (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지의 구체예로서는, DIC사 제조의 「HP4032D」(에폭시 당량 136 내지 148g/eq.), 「HP4032SS」(에폭시 당량144g/eq.)(나프탈렌형 에폭시 수지); 미츠비시 케미칼사 제조의 「828US」(에폭시 당량 184 내지 194g/eq.), 「828EL」(에폭시 당량 184 내지 194g/eq.), 「jER828EL」(에폭시 당량 184 내지 194g/eq.), 「825」(에폭시 당량 170 내지 180g/eq.)(비스페놀 A형 에폭시 수지); 미츠비시 케미칼사 제조의 「jER807」(에폭시 당량 160 내지 175g/eq.), 「1750」(에폭시 당량 156 내지 163g/eq.)(비스페놀 F형 에폭시 수지); 미츠비시 케미칼사 제조의 「jER152」(에폭시 당량 176 내지 178g/eq.)(페놀 노볼락형 에폭시 수지); 미츠비시 케미칼사 제조의 「630」(에폭시 당량 90 내지 105g/eq.), 「604」(에폭시 당량 110 내지 130g/eq.)(글리시딜아민형 에폭시 수지); ADEKA사 제조의 「ED-523T」(에폭시 당량 140g/eq.)(글리시롤형 에폭시 수지); ADEKA사 제조의 「EP-3950L」(에폭시 당량 95g/eq.), 「EP-3980S」(에폭시 당량115g/eq.)(글리시딜아민형 에폭시 수지); ADEKA사 제조의 「EP-4088S」(에폭시 당량 170g/eq.)(디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지); 닛테츠 케미칼 & 머티리얼 카가쿠사 제조의 「ZX1059」(에폭시 당량 170g/eq.)(비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합품); 나가세 캠텍스사 제조의 「EX-721」(에폭시 당량154g/eq.)(글리시딜에스테르형 에폭시 수지); 다이셀사 제조의 「셀록사이드 2021P」(에폭시 당량 128 내지 133g/eq.)(에스테르 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지); 닛테츠 케미칼 & 머티리얼 제조의 「ZX1658」(에폭시 당량 135g/eq.), 「ZX1658GS」(에폭시 당량 135g/eq.)(액상 1,4-글리시딜사이클로헥산형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「HP-4700」(에폭시 당량 160 내지 170g/eq.), 「HP-4710」(에폭시 당량 160 내지 180g/eq.)(나프탈렌형 4관능 에폭시 수지); 닛폰 카야쿠사 제조의 「EPPN-502H」(에폭시 당량 168g/eq.)(트리스페놀형 에폭시 수지); 닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조의 「ESN375」(에폭시 당량 170g/eq.)(디하이드록시나프탈렌형 에폭시 수지); 미츠비시 케미칼사 제조의 「YX4000H」(에폭시 당량 187 내지 197g/eq.), 「YX4000」(에폭시 당량 180 내지 192g/eq.)(비크실레놀형 에폭시 수지); 미츠비시 케미칼사 제조의 「YL6121HA」(에폭시 당량 170 내지 180g/eq.)(비페닐형 에폭시 수지); 미츠비시 케미칼사 제조의 「YX8800」(에폭시 당량 174 내지 183g/eq.)(안트라센형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 이들은, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0147] (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 바람직하게는 190g/eq. 이하, 보다 바람직하게는 180g/eq. 이하이고, 이의 하한은, 바람직하게는 80g/eq. 이상, 보다 바람직하게는 100g/eq. 이상, 더욱 바람직하게는 120g/eq. 이상, 특히 바람직하게는 130g/eq. 이상일 수 있다. 에폭시 당량은, 에폭시기 1당량당 수지의 질량이다. 상기 에폭시 당량은, JIS K7236에 따라서 측정할 수 있다.
- [0148] (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 100 내지 5,000, 보다 바람직하게는 200 내지 3,000, 더욱 바람직하게는 250 내지 1,500이다. 수지의 중량 평균 분자량은, 겔 투

과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.

- [0149] 수지 조성물 중의 (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20질량% 이하, 특히 바람직하게는 15질량% 이하이다. 수지 조성물 중의 (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 원하는 효과를 보다 현저히 얻는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 3질량% 이상, 특히 바람직하게는 5질량% 이상이다.
- [0150] (A) 에폭시 수지 중의 (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지를 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 98질량% 이하, 보다 바람직하게는 95질량% 이하, 특히 바람직하게는 92질량% 이하이다. (A) 에폭시 수지 중의 (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 원하는 효과를 보다 현저히 얻는 관점에서, 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지를 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 50질량% 이상, 특히 바람직하게는 60질량% 이상이다.
- [0151] 수지 조성물 중의 (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지에 대한 (A-1) 특정 에폭시 수지의 질량비 ((A-1) 성분/(A-2) 성분)는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 0.005 이상, 보다 바람직하게는 0.01 이상, 특히 바람직하게는 0.05 이상이다. 수지 조성물 중의 (A-2) 에폭시 당량 200g/eq. 이하의 에폭시 수지에 대한 (A-1) 특정 에폭시 수지의 질량비((A-1) 성분/(A-2) 성분)의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 1 이하, 특히 바람직하게는 0.5 이하이다.
- [0152] <(A-3) 기타 에폭시 수지>
- [0153] 본 발명의 수지 조성물에 있어서, (A) 에폭시 수지는 임의 성분으로서 (A-1) 성분 및 (A-2) 성분에 해당하지 않는 (A-3) 기타 에폭시 수지를 추가로 함유하고 있어도 좋다.
- [0154] (A-3) 기타 에폭시 수지는 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다. (A-3) 기타 에폭시 수지의 불휘발 성분 100질량%에 대하여, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지의 비율은, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 특히 바람직하게는 70질량% 이상이다.
- [0155] (A-3) 기타 에폭시 수지로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 나프톨 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 에스테르형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0156] (A-3) 기타 에폭시 수지의 구체예로서는, DIC사 제조의 「N-690」(에폭시 당량 209 내지 219g/eq.)(크레졸 노볼락형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「N-695」(에폭시 당량 209 내지 219g/eq.)(크레졸 노볼락형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「HP-7200」(에폭시 당량 254 내지 264g/eq.), 「HP-7200HH」(에폭시 당량 274 내지 286g/eq.), 「HP-7200H」(에폭시 당량 272 내지 284g/eq.), 「HP-7200L」(에폭시 당량 242 내지 252g/eq.)(디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「EXA-7311」(에폭시 당량 277g/eq.)(나프틸렌에테르형 에폭시 수지); 닛폰 카야쿠사 제조의 「NC7000L」(에폭시 당량 230g/eq.)(나프톨 노볼락형 에폭시 수지); 닛폰 카야쿠사 제조의 「NC3000H」(에폭시 당량 291g/eq.), 「NC3000」(에폭시 당량 280g/eq.), 「NC3000L」(에폭시 당량 270g/eq.), 「NC3100」(에폭시 당량 258g/eq.)(비페닐형 에폭시 수지); 닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조의 「ESN475V」(에폭시 당량 330g/eq.)(나프탈렌형 에폭시 수지); 닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조의 「ESN485」(에폭시 당량 270g/eq.)(나프톨형 에폭시 수지); 미츠비시 케미칼사 제조의 「YX7700」(260 내지 285g/eq.)(페놀아르알킬형 에폭시 수지); 오사카 가스 케미칼사 제조의 「PG-100」(에폭시 당량 260g/eq.), 「CG-500」(에폭시 당량 310g/eq.)(플루오렌형 에폭시 수지); 닛폰 소다사 제조의 「JP-200」(에폭시 당량 210 내지 240g/eq.)(부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지), 「YX7800BH40」(에폭시 당량 4,000g/eq.), 「YL7891BH30」(에폭시 당량 8,000g/eq.)(에스테르형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 이들은, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0157] (A-3) 기타 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 15,000g/eq. 이하,

10,000g/eq. 이하 동일 수 있다. 하한은, 예를 들면, 200g/eq. 초과이다. 에폭시 당량은 에폭시기 1당량당 수지의 질량이다. 상기 에폭시 당량은 JIS K7236에 따라서 측정할 수 있다.

[0158] (A-3) 기타 에폭시 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 100 내지 50,000, 보다 바람직하게는 200 내지 30,000, 더욱 바람직하게는 300 내지 10,000이다. 수지의 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.

[0159] 수지 조성물 중의 (A-3) 기타 에폭시 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 50질량% 미만, 보다 바람직하게는 30질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 10질량% 이하, 특히 바람직하게는 5질량% 이하이고, 이의 하한은, 예를 들면, 0질량% 이상, 0.1질량% 이상, 1질량% 이상 동일 수 있다.

[0160] (A) 에폭시 수지 중의 (A-3) 기타 에폭시 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지를 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 80질량% 이하, 보다 바람직하게는 50질량% 이하, 특히 바람직하게는 30질량% 이하이고, 이의 하한은, 예를 들면, 0질량% 이상, 0.1질량% 이상, 1질량% 이상, 10질량% 이상 동일 수 있다.

[0161] 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 20질량% 이하, 특히 바람직하게는 15질량% 이하이다. 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 원하는 효과를 보다 현저히 얻는 관점에서, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 5질량% 이상, 특히 바람직하게는 10질량% 이상이다.

[0162] <(B) 활성 에스테르 화합물>

[0163] 본 발명의 수지 조성물은 (B) 활성 에스테르 화합물을 함유한다. (B) 활성 에스테르 화합물은, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 좋다. (B) 활성 에스테르 화합물은, (A) 에폭시 수지와 반응해서 경화시키는 에폭시 수지 경화제로서의 기능을 가질 수 있다.

[0164] (B) 활성 에스테르 화합물로서는, 일반적으로 페놀 에스테르류, 티오펜올에스테르류, N-하이드록시아민에스테르류, 복소환 하이드록시 화합물의 에스테르류 등의, 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다. 상기 활성 에스테르 화합물은, 카복실산 화합물 및/또는 티오키카복실산 화합물과 하이드록시 화합물 및/또는 티올 화합물과의 축합 반응에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 특히 내열성 향상의 관점에서, 카복실산 화합물과 하이드록시 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 바람직하고, 카복실산 화합물과 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르 화합물이 보다 바람직하다. 카복실산 화합물로서는, 예를 들면, 벤조산, 아세트산, 석신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 디하이드록시벤조페논, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 화합물, 페놀 노볼락 등을 들 수 있다. 여기에서, 「디사이클로펜타디엔형 디페놀 화합물」이란, 디사이클로펜타디엔 1분자에 페놀 2분자가 축합해서 얻어지는 디페놀 화합물을 말한다.

[0165] 구체적으로는, (B) 활성 에스테르 화합물로서는, 디사이클로펜타디엔형 활성 에스테르 화합물, 나프탈렌 구조를 포함하는 나프탈렌형 활성 에스테르 화합물, 페놀 노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀 노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 디사이클로펜타디엔형 활성 에스테르 화합물 및 나프탈렌형 활성 에스테르 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하고, 디사이클로펜타디엔형 활성 에스테르 화합물이 더욱 바람직하다. 디사이클로펜타디엔형 활성 에스테르 화합물로서는, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물이 바람직하다.

[0166] (B) 활성 에스테르 화합물의 시판품으로서, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서, 「EXB9451」, 「EXB9460」, 「EXB9460S」, 「EXB-8000L」, 「EXB-8000L-65M」, 「EXB-8000L-65TM」, 「HPC-8000L-65TM」, 「HPC-8000」, 「HPC-8000-65T」, 「HPC-8000H」, 「HPC-8000H-65TM」, (DIC사 제조); 나

프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「HP-B-8151-62T」, 「EXB-8100L-65T」, 「EXB-8150-60T」, 「EXB-8150-62T」, 「EXB-9416-70BK」, 「HPC-8150-60T」, 「HPC-8150-62T」, 「EXB-8」(DIC사 제조); 인 함유 활성 에스테르 화합물로서, 「EXB9401」(DIC사 제조), 페놀 노볼락의 아세틸화물인 활성 에스테르 화합물로서 「DC808」(미츠비시 케미칼사 제조), 페놀 노볼락의 벤조일화물인 활성 에스테르 화합물로서 「YLH1026」, 「YLH1030」, 「YLH1048」(미츠비시 케미칼사 제조), 스티릴기 및 나프탈 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「PC1300-02-65MA」(에어워터사 제조) 등을 들 수 있다.

[0167] (B) 활성 에스테르 화합물의 활성 에스테르기 당량은, 바람직하게는 50g/eq. 내지 500g/eq., 보다 바람직하게는 50g/eq. 내지 400g/eq., 더욱 바람직하게는 100g/eq. 내지 300g/eq.이다. 활성 에스테르기 당량은, 활성 에스테르기 1당량당 활성 에스테르 화합물의 질량이다.

[0168] 수지 조성물 중의 (B) 활성 에스테르 화합물의 함유량은, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 5질량% 이상, 특히 바람직하게는 10질량% 이상이다. 수지 조성물 중의 (B) 활성 에스테르 화합물의 함유량의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 40질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 더 바람직하게는 25질량% 이하, 특히 바람직하게는 20질량% 이하이다.

[0169] 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지에 대한 (B) 활성 에스테르 화합물의 질량비((B) 성분/(A) 성분)는, 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 0.5 이상, 특히 바람직하게는 1.0 이상이다. 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지에 대한 (B) 활성 에스테르 화합물의 질량비((B) 성분/(A) 성분)의 상한은, 바람직하게는 5.0 이하, 보다 바람직하게는 3.0 이하, 특히 바람직하게는 2.0 이하이다.

[0170] <(B') 기타 경화제>

[0171] 본 발명의 수지 조성물은, 임의 성분으로서 (B) 성분 이외의 (B') 기타 경화제를 추가로 함유하고 있어도 좋다. (B') 기타 경화제는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 임의로 조합하여 사용해도 좋다. (B') 기타 경화제는, (B) 활성 에스테르 화합물과 마찬가지로, (A) 에폭시 수지와 반응해서 경화시키는 에폭시 수지 경화제로서의 기능을 가질 수 있다.

[0172] (B') 기타 경화제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 페놀계 경화제, 카보디이미드계 경화제, 산 무수물계 경화제, 아민계 경화제, 벤조옥사진계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제 및 티올계 경화제를 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물은, 페놀계 경화제 및 카보디이미드계 경화제로부터 선택되는 경화제를 포함하는 것이 바람직하고, 페놀계 경화제를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0173] 페놀계 경화제로서는, 내열성 및 내수성의 관점에서, 노볼락 구조를 갖는 페놀계 경화제가 바람직하다. 또한, 피착체에 대한 밀착성의 관점에서, 함질소 페놀계 경화제가 바람직하고, 트리아진 골격 함유 페놀계 경화제보다 바람직하다. 그 중에서도, 내열성, 내수성 및 밀착성을 고도로 만족시키는 관점에서, 트리아진 골격 함유 페놀 노볼락 수지가 바람직하다. 페놀계 경화제의 구체예로서는, 예를 들면, 메이와 카세이사 제조의 「MEH-7700」, 「MEH-7810」, 「MEH-7851」, 닛폰 카야쿠사 제조의 「NHN」, 「CBN」, 「GPH」, 닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조의 「SN-170」, 「SN-180」, 「SN-190」, 「SN-475」, 「SN-485」, 「SN-495」, 「SN-375」, 「SN-395」, DIC사 제조의 「LA-7052」, 「LA-7054」, 「LA-3018」, 「LA-3018-50P」, 「LA-1356」, 「TD2090」, 「TD-2090-60M」 등을 들 수 있다.

[0174] 카보디이미드계 경화제로서는, 1분자내 중에 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 카보디이미드 구조를 갖는 경화제를 들 수 있고, 예를 들면, 테트라메틸렌-비스(t-부틸카보디이미드), 사이클로hexan비스(메틸렌-t-부틸카보디이미드) 등의 지방족 비스카보디이미드; 페닐렌-비스(크실릴카보디이미드) 등의 방향족 비스카보디이미드 등의 비스카보디이미드; 폴리hexa메틸렌카보디이미드, 폴리트리메틸hexa메틸렌카보디이미드, 폴리사이클로hexil렌카보디이미드, 폴리(메틸렌비스사이클로hexil렌카보디이미드), 폴리(이소포론카보디이미드) 등의 지방족 폴리카보디이미드; 폴리(페닐렌카보디이미드), 폴리(나프틸렌카보디이미드), 폴리(톨릴렌카보디이미드), 폴리(메틸디이소프로필페닐렌카보디이미드), 폴리(트리에틸페닐렌카보디이미드), 폴리(디에틸페닐렌카보디이미드), 폴리(트리이소프로필페닐렌카보디이미드), 폴리(디이소프로필페닐렌카보디이미드), 폴리(크실릴렌카보디이미드), 폴리(테트라메틸크실릴렌카보디이미드), 폴리(메틸렌디페닐렌카보디이미드), 폴리[메틸렌비스(메틸페닐렌)카보디이미드] 등의 방향족 폴리카보디이미드 등의 폴리카보디이미드를 들 수 있다.

- [0175] 카보다이미드계 경화제의 시판품으로서는, 예를 들면, 닛신보 케미칼사 제조의 「카보다라이트 V-02B」, 「카보다라이트 V-03」, 「카보다라이트 V-04K」, 「카보다라이트 V-07」 및 「카보다라이트 V-09」; 라인 케미사 제조의 「스타바쿠졸 P」, 「스타바쿠졸 P400」, 「하이카딜 510」 등을 들 수 있다.
- [0176] 산 무수물계 경화제로서는, 1분자내 중에 1개 이상의 산 무수물기를 갖는 경화제를 들 수 있고, 1분자내 중에 2개 이상의 산 무수물기를 갖는 경화제가 바람직하다. 산 무수물계 경화제의 구체예로서는, 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸나딕산 무수물, 수소화 메틸나딕산 무수물, 트리알킬테트라하이드로 무수 프탈산, 도데세닐 무수 석신산, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-사이클로헥센-1,2-디카복실산 무수물, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카복실산 2무수물, 비페닐테트라카복실산 2무수물, 나프탈렌테트라카복실산 2무수물, 옥시디프탈산 2무수물, 3,3'-4,4'-디페닐설펜테트라카복실산 2무수물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사하이드로-5-(테트라하이드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-C]푸란-1,3-디온, 에틸렌글리콜비스(안하이드로트리멜리테이트), 스티렌과 말레산이 공중합한 스티렌·말레산 수지 등의 폴리머형 산 무수물 등을 들 수 있다. 산 무수물계 경화제의 시판품으로서는, 신닛폰 리카사 제조의 「HNA-100」, 「MH-700」, 「MTA-15」, 「DDSA」, 「OSA」, 미즈비시 케미칼사 제조의 「YH-306」, 「YH-307」, 히타치 카세이사 제조의 「HN-2200」, 「HN-5500」, 크레이 발레이사 제조 「EF-30」, 「EF-40」 「EF-60」, 「EF-80」 등을 들 수 있다.
- [0177] 아민계 경화제로서는, 1분자내 중에 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 아미노기를 갖는 경화제를 들 수 있고, 예를 들면, 지방족 아민류, 폴리에테르아민류, 지환식 아민류, 방향족 아민류 등을 들 수 있고, 그 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 나타내는 관점에서, 방향족 아민류가 바람직하다. 아민계 경화제는, 제1급 아민 또는 제2급 아민이 바람직하고, 제1급 아민이 보다 바람직하다. 아민계 경화제의 구체예로서는, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸아닐린), 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐설펜, 3,3'-디아미노디페닐설펜, m-페닐렌디아민, m-크실릴렌디아민, 디에틸톨루엔디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디하이드록시벤지딘, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로판, 3,3-디메틸-5,5-디에틸-4,4-디페닐메탄디아민, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)설펜, 비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)설펜 등을 들 수 있다. 아민계 경화제는 시판품을 사용해도 좋고, 예를 들면, 세이카사 제조 「SEIKACURE-S」, 닛폰 카야쿠사 제조의 「KAYABOND C-200S」, 「KAYABOND C-100」, 「카야하드 A-A」, 「카야하드 A-B」, 「카야하드 A-S」, 미즈비시 케미칼사 제조의 「에피큐어 W」 등을 들 수 있다.
- [0178] 벤조옥사진계 경화제의 구체예로서는, JFE 케미칼사 제조의 「JBZ-OP100D」, 「ODA-BOZ」; 쇼와 코분시사 제조의 「HFB2006M」; 시코쿠 카세이코교 제조의 「P-d」, 「F-a」 등을 들 수 있다.
- [0179] 시아네이트에스테르계 경화제로서는, 예를 들면, 비스페놀 A 디시아네이트, 폴리페놀시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트)), 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸렌디페닐디시아네이트, 헥사플루오로비스페놀 A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐메탄), 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸렌))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르 및 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등의 2관능 시아네이트 수지, 페놀 노볼락 및 크레졸 노볼락 등으로부터 유도되는 다관능 시아네이트 수지, 이들 시아네이트 수지가 일부 트리아진화된 프리폴리머 등을 들 수 있다. 시아네이트에스테르계 경화제의 구체예로서는, 론자 재팬사 제조의 「PT30」 및 「PT60」(모두 페놀 노볼락형 다관능 시아네이트에스테르 수지), 「BA230」, 「BA230S75」(비스페놀 A 디시아네이트의 일부 또는 전부가 트리아진화되어 3량체가 된 프리폴리머) 등을 들 수 있다.
- [0180] 티올계 경화제로서는, 예를 들면, 트리메틸올프로판트리스(3-머캅토프로피오네이트), 펜타에리스리톨테트라키스(3-머캅토프테레이트), 트리스(3-머캅토프로필)이소시아누레이트 등을 들 수 있다.
- [0181] (B') 기타 경화제의 반응기 당량은, 바람직하게는 50g/eq. 내지 3,000g/eq., 보다 바람직하게는 100g/eq. 내지 1,000g/eq., 더욱 바람직하게는 100g/eq. 내지 500g/eq., 특히 바람직하게는 100g/eq. 내지 300g/eq.이다. 반응기 당량은, 반응기 1당량당 경화제의 질량이다.
- [0182] 수지 조성물 중의 (B') 기타 경화제의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 15질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이하, 특히 바람직하게는 3질량% 이하이다. 수지 조성물 중의 (B') 기타 경화제의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 예를 들면, 0질량% 이상,

0.01질량% 이상, 0.1질량% 이상, 1질량% 이상, 1.5질량% 이상 등일 수 있다.

- [0183] 수지 조성물 중의 (B) 활성 에스테르 화합물의 함유량은, 수지 조성물 중의 (B) 활성 에스테르 화합물과 (B') 기타 경화제의 합계를 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 30질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상, 특히 바람직하게는 50질량% 이상이다.
- [0184] <(C) 무기 충전제>
- [0185] 본 발명의 수지 조성물은, 임의 성분으로서 (C) 무기 충전제를 추가로 함유하고 있어도 좋다. (C) 무기 충전제는 입자 상태로 수지 조성물에 포함된다.
- [0186] (C) 무기 충전제의 재료로서는, 무기 화합물을 사용한다. (C) 무기 충전제의 재료로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 유리, 코디어라이트, 실리콘 산화물, 황산 바륨, 탄산 바륨, 탈크, 클레이, 운모분, 산화 아연, 하이드로탈사이트, 베마이트, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 산화 마그네슘, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 질화 망간, 붕산 알루미늄, 탄산 스트론튬, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 티탄산 마그네슘, 티탄산 비스무트, 산화 티탄, 산화 지르코늄, 티탄산 바륨, 티탄산 지르콘산 바륨, 지르콘산 바륨, 지르콘산 칼슘, 인산 지르코늄 및 인산 텅스텐산 지르코늄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 실리카가 특히 적합하다. 실리카로서는, 예를 들면, 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등을 들 수 있다. 또한, 실리카로서는 구형 실리카가 바람직하다. (C) 무기 충전제는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 좋다.
- [0187] (C) 무기 충전제의 시판품으로서, 예를 들면, 덴카 카가쿠교사 제조의 「UFP-30」; 신닛테츠 스미킨 머티리얼즈사 제조의 「SP60-05」, 「SP507-05」; 아도마텍스사 제조의 「YC100C」, 「YA050C」, 「YA050C-MJE」, 「YA010C」; 덴카사 제조의 「UFP-30」; 토쿠야마사 제조의 「실필 NSS-3N」, 「실필 NSS-4N」, 「실필 NSS-5N」; 아도마텍스사 제조의 「SC2500SQ」, 「SO-C4」, 「SO-C2」, 「SO-C1」; 덴카사 제조의 「DAW-03」, 「FB-105FD」 등을 들 수 있다.
- [0188] (C) 무기 충전제의 평균 입자 직경은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 10 $\mu$ m 이하, 보다 바람직하게는 5 $\mu$ m 이하, 더욱 바람직하게는 2 $\mu$ m 이하, 보다 더 바람직하게는 1 $\mu$ m 이하, 특히 바람직하게는 0.7 $\mu$ m 이하이다. (C) 무기 충전제의 평균 입자 직경의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 0.01 $\mu$ m 이상, 보다 바람직하게는 0.05 $\mu$ m 이상, 더욱 바람직하게는 0.1 $\mu$ m 이상, 특히 바람직하게는 0.2 $\mu$ m 이상이다. (C) 무기 충전제의 평균 입자 직경은, 미(Mie) 산란 이론에 기초하는 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 레이저 회절 산란식 입자 직경 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전제의 입자 직경분포를 체적 기준으로 작성하고, 그 중간 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은, 무기 충전제 100mg, 메틸에틸케톤 10g을 바이알병에 칭량하여 넣고, 초음파로 10분간 분산시킨 것을 사용할 수 있다. 측정 샘플을, 레이저 회절식 입자 직경 분포 측정 장치를 사용하여, 사용 광원 파장을 청색 및 적색으로 하고, 플로우 셀 방식으로 무기 충전제의 체적 기준의 입자 직경 분포를 측정하여, 얻어진 입자 직경 분포로부터 중간 직경으로서 평균 입자 직경을 산출하였다. 레이저 회절식 입자 직경 분포 측정 장치로서는, 예를 들면, 호리바 세사쿠쇼사 제조 「LA-960」 등을 들 수 있다.
- [0189] (C) 무기 충전제의 비표면적은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 0.1m<sup>2</sup>/g 이상, 보다 바람직하게는 0.5m<sup>2</sup>/g 이상, 더욱 바람직하게는 1m<sup>2</sup>/g 이상, 특히 바람직하게는 3m<sup>2</sup>/g 이상이다. (C) 무기 충전제의 비표면적의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 100m<sup>2</sup>/g 이하, 보다 바람직하게는 70m<sup>2</sup>/g 이하, 더욱 바람직하게는 50m<sup>2</sup>/g 이하, 특히 바람직하게는 40m<sup>2</sup>/g 이하이다. 무기 충전제의 비표면적은, BET법에 따라, 비표면적 측정 장치(마운텍사 제조 Macsorb HM-1210)를 사용하여 시료 표면에 질소 가스를 흡착시키고, BET 다점법을 사용하여 비표면적을 산출함으로써 얻을 수 있다.
- [0190] (C) 무기 충전제는, 내습성 및 분산성을 높이는 관점에서, 표면 처리제로 처리되어 있는 것이 바람직하다. 표면 처리제로서는, 예를 들면, 불소 함유 실란 커플링제, 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 알콕시실란, 오가노실란계 화합물, 티타네이트계 커플링제 등을 들 수 있다. 또한, 표면 처리제는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 임의로 조합하여 사용해도 좋다.
- [0191] 표면 처리제의 시판품으로서, 예를 들면, 신에츠 카가쿠교사 제조 「KBM403」(3-글리시독시프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠교사 제조 「KBM803」(3-머캅토프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠교사 제조 「KBE903」(3-아미노프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠교사 제조 「KBM573」(N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠교사 제조 「SZ-31」(핵사메틸디실라잔), 신에츠 카가쿠교사 제조 「KBM103」(페

닐트리메톡시실란), 신에츠 카가쿠코교사 제조 「KBM-4803」(장쇄 에폭시형 실란 커플링제), 신에츠 카가쿠코교사 제조 「KBM-7103」(3,3,3-트리플루오로프로필트리메톡시실란) 등을 들 수 있다.

- [0192] 표면 처리제에 의한 표면 처리의 정도는, 무기 충전재의 분산성 향상의 관점에서, 소정의 범위에 들어가는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 무기 충전재 100질량%는, 0.2질량% 내지 5질량%의 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하고, 0.2질량% 내지 3질량%로 표면 처리되어 있는 것이 보다 바람직하고, 0.3질량% 내지 2질량%로 표면 처리되어 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0193] 표면 처리제에 의한 표면 처리의 정도는, 무기 충전재의 단위 표면적당 카본량에 의해 평가할 수 있다. 무기 충전재의 단위 표면적당 카본량은, 무기 충전재의 분산성 향상의 관점에서, 0.02mg/m<sup>2</sup> 이상이 바람직하고, 0.1mg/m<sup>2</sup> 이상이 보다 바람직하고, 0.2mg/m<sup>2</sup> 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 수지 조성물의 용융 점도나 시트 형태에서의 용융 점도의 상승을 방지하는 관점에서, 1.0mg/m<sup>2</sup> 이하가 바람직하고, 0.8mg/m<sup>2</sup> 이하가 보다 바람직하고, 0.5mg/m<sup>2</sup> 이하가 더욱 바람직하다.
- [0194] (C) 무기 충전재의 단위 표면적당 카본량은, 표면 처리 후의 무기 충전재를 용제(예를 들면, 메틸에틸케톤(MEK))에 의해 세정 처리한 후에 측정할 수 있다. 구체적으로는, 용제로서 충분한 양의 MEK를 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재에 첨가하여, 25℃에서 5분간 초음파 세정한다. 상청액을 제거하고, 고형분을 건조시킨 후, 카본 분석계를 사용해서 무기 충전재의 단위 표면적당 카본량을 측정할 수 있다. 카본 분석계로서는, 호리바 세사쿠쇼사 제조 「EMIA-320V」 등을 사용할 수 있다.
- [0195] 수지 조성물 중의 (C) 무기 충전재의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 95질량% 이하, 보다 바람직하게는 90질량% 이하, 더욱 바람직하게는 85질량% 이하, 특히 바람직하게는 80질량% 이하이다. 수지 조성물 중의 (C) 무기 충전재의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 예를 들면, 0질량% 이상, 1질량% 이상, 10질량% 이상, 20질량% 이상일 수 있고, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 40질량% 이상, 더욱 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 더 바람직하게는 60질량% 이상, 특히 바람직하게는 70질량% 이상이다.
- [0196] 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지에 대한 (C) 무기 충전재의 질량비((C) 성분/(A) 성분)는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 3 이상, 특히 바람직하게는 5 이상이다. 수지 조성물 중의 (A) 에폭시 수지에 대한 (C) 무기 충전재의 질량비((C) 성분/(A) 성분)의 상한은, 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 특히 바람직하게는 10 이하이다.
- [0197] <(D) 유기 충전재>
- [0198] 본 발명의 수지 조성물은, 임의 성분으로서 (D) 유기 충전재를 추가로 함유하고 있어도 좋다.
- [0199] (D) 유기 충전재는 수지 조성물 중에 입자상 형태로 존재한다. (D) 유기 충전재로서는, 본 발명의 원하는 효과를 현저히 얻는 관점에서, 고무 입자를 사용하는 것이 바람직하다. (D) 유기 충전재는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 좋다.
- [0200] 고무 입자에 포함되는 고무 성분으로서, 예를 들면, 폴리디메틸실록산 등의 실리콘계 엘라스토머; 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리클로로부타디엔, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-이소부틸렌 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 이소프렌-이소부틸렌 공중합체, 이소부틸렌-부타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 3원 공중합체, 에틸렌-프로필렌-부텐 3원 공중합체 등의 올레핀계 열가소성 엘라스토머; 폴리(메타)아크릴산 프로필, 폴리(메타)아크릴산 부틸, 폴리(메타)아크릴산 사이클로헥실, 폴리(메타)아크릴산 옥틸 등의 아크릴계 열가소성 엘라스토머 등의 열가소성 엘라스토머 등을 들 수 있다. 또한 고무 성분에는, 폴리오가노실록산 고무 등의 실리콘계 고무를 혼합해도 좋다. 고무 입자에 포함되는 고무 성분은, 유리 전이 온도가 예를 들면, 0℃ 이하이고, -10℃ 이하가 바람직하고, -20℃ 이하가 보다 바람직하고, -30℃ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0201] (D) 유기 충전재는, 본 발명의 원하는 효과를 현저히 얻는 관점에서, 코어-셸형 고무 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 코어-셸형 고무 입자란, 상기에서 예를 든 바와 같은 고무 성분을 포함하는 코어 입자와, 이를 덮는 1층 이상의 셸부로 이루어진 입자상 유기 충전제이다. 또한, 코어-셸형 고무 입자는, 상기에서 예를 든 바와 같은 고무 성분을 포함하는 코어 입자와, 코어 입자에 포함되는 고무 성분과 공중합 가능한 모노머 성분을 그래프트 공중합시킨 셸부로 이루어진 코어-셸형 그래프트 공중합체 고무 입자인 것이 바람직하다. 여기에서 말하는 코어-셸형이란, 반드시 코어 입자와 셸부를 명확히 구별할 수 있는 것만을 가리키고 있는 것은 아니고, 코어

입자와 셀부의 경계가 불명료한 것도 포함하고, 코어 입자는 셀부로 완전히 피복되어 있지 않아도 좋다.

- [0202] 고무 성분은, 코어-셀형 고무 입자 중에, 40질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 50질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하고, 60질량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 코어-셀형 고무 입자 중의 고무 성분의 함유량의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 코어 입자를 셀부로 충분히 피복하는 관점에서, 예를 들면, 95질량% 이하, 90질량%인 것이 바람직하다.
- [0203] 코어-셀형 고무 입자의 셀부를 형성하는 모노머 성분은, 예를 들면, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 사이클로헥실, (메타)아크릴산 옥틸, (메타)아크릴산 글리시딜 등의 (메타)아크릴산 에스테르; (메타)아크릴산; N-메틸말레이미드, N-페닐말레이미드 등의 N-치환 말레이미드; 말레이미드; 말레산, 이타콘산 등의  $\alpha, \beta$ -불포화 카복실산; 스티렌, 4-비닐톨루엔,  $\alpha$ -메틸스티렌 등의 방향족 비닐 화합물; (메타)아크릴로니트릴 등을 포함하고, 그 중에서도, (메타)아크릴산 에스테르를 포함하는 것이 바람직하고, (메타)아크릴산 메틸을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0204] 코어-셀형 고무 입자의 시판품으로서, 예를 들면, 체일 인터스트리즈사 제조의 「CHT」; UMGABS사 제조의 「B602」; 다우 케미칼 일본사 제조의 「파라로이드 EXL-2602」, 「파라로이드 EXL-2603」, 「파라로이드 EXL-2655」, 「파라로이드 EXL-2311」, 「파라로이드-EXL2313」, 「파라로이드 EXL-2315」, 「파라로이드 KM-330」, 「파라로이드 KM-336P」, 「파라로이드 KCZ-201」, 미츠비시 레이온사 제조의 「메타블렌 C-223A」, 「메타블렌 E-901」, 「메타블렌 S-2001」, 「메타블렌 W-450A」 「메타블렌 SRK-200」, 카네카사 제조의 「카네에이스 M-511」, 「카네에이스 M-600」, 「카네에이스 M-400」, 「카네에이스 M-580」, 「카네에이스 MR-01」 등을 들 수 있다.
- [0205] (D) 유기 충전재의 평균 입자 직경(평균 1차 입자 직경)은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 20nm 이상, 보다 바람직하게는 30nm 이상, 더욱 바람직하게는 50nm 이상이다. (D) 유기 충전재의 평균 입자 직경(평균 1차 입자 직경)의 상한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 5,000nm 이하, 보다 바람직하게는 2,000nm 이하, 더욱 바람직하게는 1,000nm 이하이다. (D) 유기 충전재의 평균 입자 직경(평균 1차 입자 직경)은, 제타 전위 입도 분포 측정 장치 등을 사용해서 측정할 수 있다.
- [0206] 수지 조성물 중의 (D) 유기 충전재의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하이다. 수지 조성물 중의 (D) 유기 충전재의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 예를 들면, 0질량% 이상, 0.01질량% 이상일 수 있고, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상일 수 있다.
- [0207] <(E) 경화 촉진제>
- [0208] 본 발명의 수지 조성물은, 임의 성분으로서 (E) 경화 촉진제를 추가로 함유하고 있어도 좋다. (E) 경화 촉진제는, (A) 에폭시 수지의 경화를 촉진시키는 기능을 갖는다.
- [0209] 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 인계 경화 촉진제, 우레아계 경화 촉진제, 구아니딘계 경화 촉진제, 이미다졸계 경화 촉진제, 금속계 경화 촉진제, 아민계 경화 촉진제 등을 들 수 있다. 본 발명의 수지 조성물은, 아민계 경화 촉진제 또는 이미다졸계 경화 촉진제를 포함하는 것이 바람직하고, 아민계 경화 촉진제를 포함하는 것이 특히 바람직하다. (E) 경화 촉진제는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0210] 인계 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 테트라부틸포스포늄브로마이드, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄아세테이트, 테트라부틸포스포늄테카노에이트, 테트라부틸포스포늄라우레이트, 비스(테트라부틸포스포늄)피로멜리테이트, 테트라부틸포스포늄하이드로젠헥사하이드로프탈레이트, 테트라부틸포스포늄 2,6-비스[(2-하이드록시-5-메틸페닐)메틸]-4-메틸페놀레이트, 디-tert-부틸메틸포스포늄테트라페닐보레이트 등의 지방족 포스포늄염; 메틸트리페닐포스포늄브로마이드, 에틸트리페닐포스포늄브로마이드, 프로필트리페닐포스포늄브로마이드, 부틸트리페닐포스포늄브로마이드, 벤질트리페닐포스포늄클로라이드, 테트라페닐포스포늄브로마이드, p-톨릴트리페닐포스포늄테트라-p-톨릴보레이트, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄테트라p-톨릴보레이트, 트리페닐에틸포스포늄테트라페닐보레이트, 트리스(3-메틸페닐)에틸포스포늄테트라페닐보레이트, 트리스(2-메톡시페닐)에틸포스포늄테트라페닐보레이트, (4-메틸페닐)트리페닐포스포늄티오시아네이트, 테트라페닐포스포늄티오시아네이트, 부틸트리페닐포스포늄티오시아네이트 등의 지방족 포스포늄염; 트리페닐포스핀·트리페닐보란 등의 지방족 포스핀·보란 복합체; 트리페닐포스핀·p-벤조퀴논 부가 반응물 등의 지방족 포스핀·퀴논 부가 반응물; 트리부틸포스핀, 트리-tert-부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 디-tert-부틸(2-부테닐)포스핀, 디-



등을 들 수 있다.

[0218] 수지 조성물 중의 (E) 경화 촉진제의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.7질량% 이하, 특히 바람직하게는 0.5질량% 이하이다. 수지 조성물 중의 (E) 경화 촉진제의 함유량의 하한은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 예를 들면, 0질량% 이상, 0.001질량% 이상, 0.01질량% 이상, 0.1질량% 이상 등일 수 있다.

[0219] <(F) 기타 첨가제>

[0220] 본 발명의 수지 조성물은, 불휘발 성분으로서, 임의의 첨가제를 추가로 포함하고 있어도 좋다. 이러한 첨가제로서는, 예를 들면, 비닐페닐기, (메타)아크릴로일기, 말레이미드기 등을 갖는 라디칼 중합성 화합물; 과산화물계 라디칼 중합 개시제, 아조계 라디칼 중합 개시제 등의 라디칼 중합 개시제; 에폭시아크릴레이트 수지, 우레탄아크릴레이트 수지, 우레탄 수지, 시아네이트 수지, 벤조옥사진 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 벨라민 수지, 실리콘 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지; 폴리비닐아세탈 수지, 폴리올레핀 수지, 폴리설폰 수지, 폴리에테르설폰 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리에스테르 수지 등의 열가소성 수지; 유기 구리 화합물, 유기 아연 화합물, 유기 코발트 화합물 등의 유기 금속 화합물; 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 아이오딘 그린, 디아조 옐로우, 크리스탈 바이올렛, 산화 티탄, 카본 블랙 등의 착색제; 하이드로퀴논, 카테콜, 피로갈롤, 페노티아진 등의 중합 금지제; 실리콘계 레벨링제, 아크릴 폴리머계 레벨링제 등의 레벨링제; 벤톤, 몬모틸로나이트 등의 증점제; 실리콘계 소포제, 아크릴계 소포제, 불소계 소포제, 비닐 수지계 소포제 등의 소포제; 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 등의 자외선 흡수제; 요소 실란 등의 접착성 향상제; 트리아졸계 밀착성 부여제, 테트라졸계 밀착성 부여제, 트리아진계 밀착성 부여제 등의 밀착성 부여제; 힌더드페놀계 산화 방지제 등의 산화 방지제; 스티벤 유도체 등의 형광 증백제; 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 계면활성제; 인계 난연제(예를 들면, 인산 에스테르 화합물, 포스파젠 화합물, 포스핀산 화합물, 적인), 질소계 난연제(예를 들면, 황산 멜라민), 할로젠계 난연제, 무기계 난연제(예를 들면, 삼산화 안티몬) 등의 난연제; 인산 에스테르계 분산제, 폴리옥시알킬렌계 분산제, 아세틸렌계 분산제, 실리콘계 분산제, 음이온성 분산제, 양이온성 분산제 등의 분산제; 보레이트계 안정제, 티타네이트계 안정제, 알루미늄에이트계 안정제, 지르코네이트계 안정제, 이소시아네이트계 안정제, 카복실산계 안정제, 카복실산 무수물계 안정제 등의 안정제 등을 들 수 있다. (F) 기타 첨가제는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 좋다. (F) 기타 첨가제의 함유량은 당업자이면 적절히 설정할 수 있다.

[0221] <(G) 유기 용제>

[0222] 본 발명의 수지 조성물은, 상기 불휘발 성분 이외에, 휘발성 성분으로서, 임의의 유기 용제를 추가로 함유하는 경우가 있다. (G) 유기 용제로서는, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되는 것은 아니다. (G) 유기 용제로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥산 등의 케톤계 용제; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 이소부틸, 아세트산 이소아밀, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르계 용제; 테트라하이드로피란, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디페닐에테르, 아니솔 등의 에테르계 용제; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜 등의 알코올계 용제; 아세트산 2-에톡시에틸, 프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸디글리콜아세테이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 메톡시프로피온산 메틸 등의 에테르 에스테르계 용제; 락트산 메틸, 락트산 에틸, 2-하이드록시이소부티르산 메틸 등의 에스테르 알코올계 용제; 2-메톡시프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르(부틸카비톨) 등의 에테르 알코올계 용제; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용제; 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드계 용제; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴계 용제; 헥산, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용제; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용제 등을 들 수 있다. (G) 유기 용제는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 좋다.

[0223] 일 실시형태에 있어서, (G) 유기 용제의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 전 성분을 100질량%로 할 경우, 예를 들면, 60질량% 이하, 40질량% 이하, 30질량% 이하, 20질량% 이하, 15질량% 이하, 10질량% 이하 등일 수 있다.

[0224] <수지 조성물의 제조방법>

- [0225] 본 발명의 수지 조성물은, 예를 들면, 임의의 조제 용기에 (A) 에폭시 수지, (B) 활성 에스테르 화합물, 필요에 따라서 (B') 기타 경화제, 필요에 따라서 (C) 무기 충전제, 필요에 따라서 (D) 유기 충전제, 필요에 따라서 (E) 경화 촉진제, 필요에 따라서 (F) 기타 첨가제 및 필요에 따라서 (G) 유기 용제를, 임의의 순서로 그리고/또는 일부 또는 전부 동시에 첨가하여 혼합함으로써 제조할 수 있다. 또한, 각 성분을 첨가하여 혼합하는 과정에서, 온도를 적절히 설정할 수 있고, 일시적으로 또는 시중에 걸쳐 가열 및/또는 냉각해도 좋다. 또한, 첨가하여 혼합하는 과정에서 또는 그 후에, 수지 조성물을, 예를 들면, 믹서 등의 교반 장치 또는 진탕 장치를 사용해서 교반 또는 진탕하여 균일하게 분산시켜도 좋다. 또한, 교반 또는 진탕과 동시에, 진공 하 등의 저압 조건 하에 탈포를 행하여도 좋다.
- [0226] <수지 조성물의 특성>
- [0227] 본 발명의 수지 조성물은 (A) 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물을 포함하고, (A) 에폭시 수지가, (A-1) 화학식 1로 표시되는, 에폭시 당량이 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq. 인 에폭시 수지 및 (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지를 포함한다. 이러한 수지 조성물을 사용함으로써, 유전정점을 보다 낮게 억제할 수 있는 동시에, 디스미어 처리 후의 크랙의 발생을 억제할 수 있고, 또한 구리 도금 필 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있다.
- [0228] 본 발명의 수지 조성물의 경화물은, 유전정점(Df)이 낮다는 특징을 가질 수 있다. 따라서, 일 실시형태에 있어서, 예를 들면, 하기 시험예 1과 같이 5.8GHz, 23℃에서 측정된 경우의 수지 조성물의 경화물의 유전정점(Df)은, 바람직하게는 0.0200 이하, 0.0100 이하, 보다 바람직하게는 0.0080 이하, 0.0070 이하, 0.0060 이하, 더욱 바람직하게는 0.0050 이하, 0.0040 이하, 0.0035 이하, 특히 바람직하게는 0.0032 이하, 0.0030 이하가 될 수 있다.
- [0229] 본 발명의 수지 조성물의 경화물은, 구리 도금 필 강도가 우수하다는 특징을 가질 수 있다. 따라서, 일 실시형태에 있어서, 예를 들면, 하기 시험예 2와 같이 경화물에 구리 도금 도체층을 형성하고, 수직 방향으로 구리 도금 도체층을 박리했을 때의 하중으로부터 산출되는 구리 도금 필 강도는, 바람직하게는 0.2kgf/cm 이상, 보다 바람직하게는 0.25kgf/cm 이상, 더욱 바람직하게는 0.3kgf/cm 이상, 0.35kgf/cm 이상, 특히 바람직하게는 0.4kgf/cm 이상, 0.45kgf/cm 이상일 수 있다. 상한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 10kgf/cm 이하 등일 수 있다.
- [0230] 본 발명의 수지 조성물의 경화물은, 디스미어 처리 후의 크랙의 발생을 억제할 수 있는 특징을 가질 수 있다. 따라서, 일 실시형태에 있어서, 하기 시험예 3과 같이 회로 기판을 제작 및 디스미어 처리한 후, 회로 기판의 구리 패드부를 100개 관찰한 경우에 크랙이 바람직하게는 10개 이하일 수 있다.
- [0231] <수지 조성물의 용도>
- [0232] 본 발명의 수지 조성물은, 절연 용도의 수지 조성물, 특히, 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물로서 적합하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 절연층 상에 형성되는 도체층(재배선층을 포함함)을 형성하기 위한 상기 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물(도체층을 형성하기 위한 절연층 형성용 수지 조성물)로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 후술하는 프린트 배선판에 있어서, 프린트 배선판의 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물(프린트 배선판의 절연층 형성용 수지 조성물)로서 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명의 수지 조성물은 또한, 수지 시트, 프리프레그 등의 시트상 적층 재료, 솔더 레지스트, 언더필재, 다이본딩재, 반도체 밀봉재, 구멍 메움 수지, 부품 매립 수지 등 수지 조성물이 필요해지는 용도로 광범위하게 사용할 수 있다.
- [0233] 또한, 예를 들면, 이하의 (1) 내지 (6) 공정을 거쳐 반도체 칩 패키지가 제조될 경우, 본 발명의 수지 조성물은, 재배선층을 형성하기 위한 절연층으로서의 재배선 형성층용 수지 조성물(재배선 형성층 형성용 수지 조성물) 및 반도체 칩을 밀봉하기 위한 수지 조성물(반도체 칩 밀봉용 수지 조성물)로서도 적합하게 사용할 수 있다. 반도체 칩 패키지가 제조될 때, 밀봉층 상에 추가로 재배선층을 형성해도 좋다.
- [0234] (1) 기체에 가고정 필름을 적층하는 공정,
- [0235] (2) 반도체 칩을 가고정 필름 상에 가고정하는 공정,
- [0236] (3) 반도체 칩 상에 밀봉층을 형성하는 공정,
- [0237] (4) 기체 및 가고정 필름을 반도체 칩으로부터 박리하는 공정,
- [0238] (5) 반도체 칩의 기체 및 가고정 필름을 박리한 면에, 절연층으로서의 재배선 형성층을 형성하는 공정 및

- [0239] (6) 재배선 형성층 상에, 도체층으로서의 재배선층을 형성하는 공정
- [0240] 또한, 본 발명의 수지 조성물은, 부품 매립성이 양호한 절연층을 형성하므로, 프린트 배선판이 부품 내장 회로판인 경우에도 적합하게 사용할 수 있다.
- [0241] <시트상 적층 재료>
- [0242] 본 발명의 수지 조성물은, 바니쉬 상태로 도포해서 사용할 수도 있지만, 공업적으로는 일반적으로, 상기 수지 조성물을 함유하는 시트상 적층 재료 형태로 사용하는 것이 적합하다.
- [0243] 시트상 적층 재료로서는, 이하에 나타내는 수지 시트, 프리프레그가 바람직하다.
- [0244] 일 실시형태에 있어서, 수지 시트는, 지지체와, 상기 지지체 상에 제공된 수지 조성물 층을 포함해서 이루어지고, 수지 조성물 층은 본 발명의 수지 조성물로 형성된다.
- [0245] 수지 조성물 층의 두께는, 프린트 배선판의 박형화 및 상기 수지 조성물의 경화물이 박막이라도 절연성이 우수한 경화물을 제공할 수 있다는 관점에서, 바람직하게는 50 $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 40 $\mu\text{m}$  이하이다. 수지 조성물 층의 두께의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 5 $\mu\text{m}$  이상, 10 $\mu\text{m}$  이상 등으로 할 수 있다.
- [0246] 지지체로서는, 예를 들면, 플라스틱 재료로 이루어진 필름, 금속박, 이형지를 들 수 있고, 플라스틱 재료로 이루어진 필름, 금속박이 바람직하다.
- [0247] 지지체로서 플라스틱 재료로 이루어진 필름을 사용하는 경우, 플라스틱 재료로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, 「PET」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리에틸렌나프탈레이트(이하, 「PEN」이라고 약칭하는 경우가 있음) 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트(이하, 「PC」라고 약칭하는 경우가 있음), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등의 아크릴, 환상 폴리올레핀, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르설파이드(PES), 폴리에테르케톤, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트가 바람직하고, 저렴한 폴리에틸렌테레프탈레이트가 특히 바람직하다.
- [0248] 지지체로서 금속박을 사용하는 경우, 금속박으로서는, 예를 들면, 동박, 알루미늄박 등을 들 수 있고, 동박이 바람직하다. 동박으로서는, 구리의 단금속으로 이루어진 박을 사용해도 좋고, 구리와 다른 금속(예를 들면, 주석, 크롬, 은, 마그네슘, 니켈, 지르코늄, 규소, 티탄 등)과의 합금으로 이루어진 박을 사용해도 좋다.
- [0249] 지지체는, 수지 조성물 층과 접합하는 면에 매트 처리, 코로나 처리, 대전 방지 처리를 실시해도 좋다.
- [0250] 또한, 지지체로서는, 수지 조성물 층과 접합하는 면에 이형층을 갖는 이형층 부착 지지체를 사용해도 좋다. 이형층 부착 지지체의 이형층에 사용하는 이형제로서는, 예를 들면, 알키드 수지, 폴리올레핀 수지, 우레탄 수지 및 실리콘 수지로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 이형제를 들 수 있다. 이형층 부착 지지체는, 시판품을 사용해도 좋고, 예를 들면, 알키드 수지계 이형제를 주성분으로 하는 이형층을 갖는 PET 필름인, 린텍사 제조의 「SK-1」, 「AL-5」, 「AL-7」, 토레스사 제조의 「루미라 T60」, 테이진사 제조의 「퓨렉스」, 유니치카사 제조의 「유니필」 등을 들 수 있다.
- [0251] 지지체의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 5 $\mu\text{m}$  내지 75 $\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하고, 10 $\mu\text{m}$  내지 60 $\mu\text{m}$ 의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 이형층 부착 지지체를 사용하는 경우, 이형층 부착 지지체 전체의 두께가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0252] 일 실시형태에 있어서, 수지 시트는, 필요에 따라서, 임의의 층을 추가로 포함하고 있어도 좋다. 이러한 임의의 층으로서, 예를 들면, 수지 조성물 층의 지지체와 접합하고 있지 않은 면(즉, 지지체와는 반대측의 면)에 제공된, 지지체에 준한 보호 필름 등을 들 수 있다. 보호 필름의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 1 $\mu\text{m}$  내지 40 $\mu\text{m}$ 이다. 보호 필름을 적층함으로써, 수지 조성물 층의 표면으로의 먼지 등의 부착이나 흡집을 억제할 수 있다.
- [0253] 수지 시트는, 예를 들면, 액상의 수지 조성물을 그대로, 또는 유기 용제에 수지 조성물을 용해한 수지 바니쉬를 조제하고, 이것을 다이코터 등을 사용하여 지지체 상에 도포하고, 더욱 건조시켜서 수지 조성물 층을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0254] 유기 용제로서는, 수지 조성물의 성분으로서 설명한 유기 용제와 동일한 것을 들 수 있다. 유기 용제는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0255] 건조는, 가열, 열풍 분사 등의 공지의 방법에 의해 실시해도 좋다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 수지

조성물 층 중의 유기 용제의 함유량이 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하가 되도록 건조시킨다. 수지 조성물 또는 수지 바니쉬 중의 유기 용제의 비점에 의해서도 다르지만, 예를 들면, 30질량% 내지 60질량%의 유기 용제를 포함하는 수지 조성물 또는 수지 바니쉬를 사용하는 경우, 50℃ 내지 150℃에서 3분간 내지 10분간 건조시킴으로써 수지 조성물 층을 형성할 수 있다.

- [0256] 수지 시트는, 롤 형상으로 권취하여 보존하는 것이 가능하다. 수지 시트가 보호 필름을 갖는 경우, 보호 필름을 벗김으로써 사용 가능해진다.
- [0257] 일 실시형태에 있어서, 프리프레그는, 시트상 섬유 기재에 본 발명의 수지 조성물을 함침시켜서 형성된다.
- [0258] 프리프레그에 사용하는 시트상 섬유 기재는 특별히 한정되지 않고, 글래스 클로스, 아라미드 부직포, 액정 폴리머 부직포 등의 프리프레그용 기재로서 상용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 프린트 배선판의 박형화의 관점에서, 시트상 섬유 기재의 두께는, 바람직하게는 50 $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 40 $\mu\text{m}$  이하, 더욱 바람직하게는 30 $\mu\text{m}$  이하, 특히 바람직하게는 20 $\mu\text{m}$  이하이다. 시트상 섬유 기재의 두께의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 통상, 10 $\mu\text{m}$  이상이다.
- [0259] 프리프레그는, 핫멜트법, 솔벤트법 등의 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0260] 프리프레그의 두께는, 상기 수지 시트에서의 수지 조성물 층과 동일한 범위로 할 수 있다.
- [0261] 본 발명의 시트상 적층 재료는, 프린트 배선판의 절연층을 형성하기 위해(프린트 배선판의 절연층용) 적합하게 사용할 수 있고, 프린트 배선판의 층간 절연층을 형성하기 위해(프린트 배선판의 층간 절연층용) 보다 적합하게 사용할 수 있다.
- [0262] <프린트 배선판>
- [0263] 본 발명의 프린트 배선판은, 본 발명의 수지 조성물을 경화해서 얻어지는 경화물로 이루어진 절연층을 포함한다.
- [0264] 프린트 배선판은, 예를 들면, 상기 수지 시트를 사용하여, 하기 (I) 및 (II)의 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0265] (I) 내층 기판 상에, 수지 시트를, 수지 시트의 수지 조성물 층이 내층 기판과 접합하도록 적층하는 공정
- [0266] (II) 수지 조성물 층을 경화(예를 들면, 열경화)해서 절연층을 형성하는 공정
- [0267] 공정 (I)에서 사용하는 「내층 기판」이란, 프린트 배선판의 기판이 되는 부재로서, 예를 들면, 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 열경화형 폴리페닐렌에테르 기판 등을 들 수 있다. 또한, 상기 기판은, 이의 한 면 또는 양면에 도체층을 갖고 있어도 좋고, 이 도체층은 패턴 가공되어 있어도 좋다. 기판의 한 면 또는 양면에 도체층(회로)이 형성된 내층 기판은 「내층 회로 기판」이라고 말하는 경우가 있다. 또한 프린트 배선판을 제조할 때에, 추가로 절연층 및/또는 도체층이 형성되어야 할 중간 제조물도 본 발명에서 말하는 「내층 기판」에 포함된다. 프린트 배선판이 부품 내장 회로판인 경우, 부품을 내장한 내층 기판을 사용해도 좋다.
- [0268] 내층 기판과 수지 시트의 적층은, 예를 들면, 지지체층으로부터 수지 시트를 내층 기판에 가열 압착함으로써 행할 수 있다. 수지 시트를 내층 기판에 가열 압착하는 부재(이하, 「가열 압착 부재」라고도 함)로서는, 예를 들면, 가열된 금속판(SUS 경판 등) 또는 금속 롤(SUS 롤) 등을 들 수 있다. 또한, 가열 압착 부재를 수지 시트에 직접 프레스하는 것이 아니고, 내층 기판의 표면 요철에 수지 시트가 충분히 추종하도록, 내열 고무 등의 탄성재를 개재하여 프레스하는 것이 바람직하다.
- [0269] 내층 기판과 수지 시트의 적층은, 진공 라미네이트법에 의해 실시해도 좋다. 진공 라미네이트법에 있어서, 가열 압착 온도는, 바람직하게는 60℃ 내지 160℃, 보다 바람직하게는 80℃ 내지 140℃의 범위이고, 가열 압착 압력은, 바람직하게는 0.098MPa 내지 1.77MPa, 보다 바람직하게는 0.29MPa 내지 1.47MPa의 범위이고, 가열 압착 시간은, 바람직하게는 20초간 내지 400초간, 보다 바람직하게는 30초간 내지 300초간의 범위이다. 적층은, 바람직하게는 압력 26.7hPa 이하의 감압 조건 하에 실시될 수 있다.
- [0270] 적층은, 시판 진공 라미네이터에 의해 행할 수 있다. 시판 진공 라미네이터로서는, 예를 들면, 메이키 세사쿠 쇼샤 제조의 진공 가압식 라미네이터, 닛코 머티리얼즈사 제조의 베컴 어플리케이션터, 배취식 진공 가압 라미네이터 등을 들 수 있다.

- [0271] 적층 후에, 상압 하(대기압 하), 예를 들면, 가열 압착 부재를 지지체측으로부터 프레스함으로써, 적층된 수지 시트의 평활화 처리를 행하여도 좋다. 평활화 처리의 프레스 조건은, 상기 적층의 가열 압착 조건과 동일한 조건으로 할 수 있다. 평활화 처리는, 시판 라미네이터에 의해 행할 수 있다. 또한, 적층과 평활화 처리는, 상기 시판 진공 라미네이터를 사용하여 연속적으로 행하여도 좋다.
- [0272] 지지체는, 공정 (I)과 공정 (II) 사이에 제거해도 좋고, 공정 (II) 후에 제거해도 좋다.
- [0273] 공정 (II)에 있어서, 수지 조성물 층을 경화(예를 들면, 열경화)하여, 수지 조성물의 경화물로 이루어진 절연층을 형성한다. 수지 조성물 층의 경화 조건은 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 절연층을 형성할 때 통상 채용되는 조건을 사용해도 좋다.
- [0274] 예를 들면, 수지 조성물 층의 열경화 조건은, 수지 조성물의 종류 등에 의해서도 다르지만, 일 실시형태에 있어서, 경화 온도는 바람직하게는 120℃ 내지 240℃, 보다 바람직하게는 150℃ 내지 220℃, 더욱 바람직하게는 170℃ 내지 210℃이다. 경화 시간은 바람직하게는 5분간 내지 120분간, 보다 바람직하게는 10분간 내지 100분간, 더욱 바람직하게는 15분간 내지 100분간으로 할 수 있다.
- [0275] 수지 조성물 층을 열경화시키기 전에, 수지 조성물 층을 경화 온도보다도 낮은 온도에서 예비 가열해도 좋다. 예를 들면, 수지 조성물 층을 열경화시키기에 앞서, 50℃ 내지 120℃, 바람직하게는 60℃ 내지 115℃, 보다 바람직하게는 70℃ 내지 110℃의 온도에서, 수지 조성물 층을 5분간 이상, 바람직하게는 5분간 내지 150분간, 보다 바람직하게는 15분간 내지 120분간, 더욱 바람직하게는 15분간 내지 100분간 예비 가열해도 좋다.
- [0276] 프린트 배선판을 제조할 때에는, (III) 절연층에 천공하는 공정, (IV) 절연층을 조화 처리하는 공정, (V) 도체층을 형성하는 공정을 추가로 실시해도 좋다. 이들 공정 (III) 내지 공정 (V)는, 프린트 배선판의 제조에 사용되는, 당업자에게 공지된 각종 방법에 따라서 실시해도 좋다. 또한, 지지체를 공정 (II) 후에 제거하는 경우, 상기 지지체의 제거는, 공정 (II)와 공정 (III) 사이, 공정 (III)과 공정 (IV) 사이 또는 공정 (IV)와 공정 (V) 사이에 실시해도 좋다. 또한, 필요에 따라서, 공정 (II) 내지 공정 (V)의 절연층 및 도체층의 형성을 반복해서 실시하여, 다층 배선판을 형성해도 좋다.
- [0277] 다른 실시형태에 있어서, 본 발명의 프린트 배선판은, 상기 프리프레그를 사용하여 제조할 수 있다. 제조방법은 기본적으로 수지 시트를 사용하는 경우와 같다.
- [0278] 공정 (III)은, 절연층에 천공하는 공정이며, 이로써 절연층에 비아홀, 스루홀 등의 홀을 형성할 수 있다. 공정 (III)은, 절연층의 형성에 사용한 수지 조성물의 조성 등에 따라서, 예를 들면, 드릴, 레이저, 플라즈마 등을 사용해서 실시해도 좋다. 홀의 치수나 형상은, 프린트 배선판의 디자인에 따라서 적절히 결정해도 좋다.
- [0279] 공정 (IV)는, 절연층을 조화 처리하는 공정이다. 통상, 이 공정 (IV)에서, 스미어의 제거도 행하여진다. 조화 처리의 순서, 조건은 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 절연층을 형성할 때 통상 사용되는 공지의 순서, 조건을 채용할 수 있다. 예를 들면, 팽윤액에 의한 팽윤 처리, 산화제에 의한 조화 처리, 중화액에 의한 중화 처리를 이러한 순서로 실시해서 절연층을 조화 처리할 수 있다.
- [0280] 조화 처리에 사용하는 팽윤액으로서는 특별히 한정되지 않지만, 알칼리 용액, 계면활성제 용액 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알칼리 용액이고, 상기 알칼리 용액으로서는, 수산화 나트륨 용액, 수산화 칼륨 용액이 보다 바람직하다. 시판되고 있는 팽윤액으로서는, 예를 들면, 아토텍 재팬사 제조의 「스웰링 딥 세큐리간스 P」, 「스웰링 딥 세큐리간스 SBU」 등을 들 수 있다. 팽윤액에 의한 팽윤 처리는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 30℃ 내지 90℃의 팽윤액에 절연층을 1분간 내지 20분간 침지함으로써 행할 수 있다. 절연층의 수지의 팽윤을 적당한 레벨로 억제하는 관점에서, 40℃ 내지 80℃의 팽윤액에 절연층을 5분간 내지 15분간 침지시키는 것이 바람직하다.
- [0281] 조화 처리에 사용하는 산화제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 수산화 나트륨의 수용액에 과망간산 칼륨 또는 과망간산 나트륨을 용해한 알칼리성과망간산 용액을 들 수 있다. 알칼리성 과망간산 용액 등의 산화제에 의한 조화 처리는, 60℃ 내지 100℃로 가열한 산화제 용액에 절연층을 10분간 내지 30분간 침지시켜서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 알칼리성 과망간산 용액에서의 과망간산염의 농도는 5질량% 내지 10질량%가 바람직하다. 시판되고 있는 산화제로서는, 예를 들면, 아토텍 재팬사 제조의 「컨센트레이트 콤팩트 CP」, 「도징 솔루션 세큐리간스 P」 등의 알칼리성 과망간산 용액을 들 수 있다.
- [0282] 또한, 조화 처리에 사용하는 중화액으로서는, 산성 수용액이 바람직하고, 시판품으로서는, 예를 들면, 아토텍 재팬사 제조의 「리덕션 솔루션 세큐리간트 P」를 들 수 있다.

- [0283] 중화액에 의한 처리는, 산화제에 의한 조화 처리가 된 처리면을 30℃ 내지 80℃의 중화액에 5분간 내지 30분간 침지시킴으로써 행할 수 있다. 작업성 등의 점에서, 산화제에 의한 조화 처리가 된 대상물을, 40℃ 내지 70℃의 중화액에 5분간 내지 20분간 침지하는 방법이 바람직하다.
- [0284] 일 실시형태에 있어서, 조화 처리 후의 절연층 표면의 산술 평균 거칠기(Ra)는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 500nm 이하, 보다 바람직하게는 400nm 이하, 더욱 바람직하게는 300nm 이하이다. 하한에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.5nm 이상, 보다 바람직하게는 1nm 이상 등으로 할 수 있다. 또한, 일 실시형태에 있어서, 조화 처리 후의 절연층 표면의 제곱 평균 평방근 거칠기(Rq)는, 바람직하게는 500nm 이하, 보다 바람직하게는 400nm 이하, 더욱 바람직하게는 300nm 이하이다. 하한에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 1nm 이상, 2nm 이상 등으로 할 수 있다. 절연층 표면의 산술 평균 거칠기(Ra) 및 제곱 평균 평방근 거칠기(Rq)는, 비접촉형 표면 조도계를 사용해서 측정할 수 있다.
- [0285] 공정 (V)는 도체층을 형성하는 공정이며, 절연층 상에 도체층을 형성한다. 도체층에 사용하는 도체 재료는 특별히 한정되지 않는다. 적합한 실시형태에서는, 도체층은, 금, 백금, 팔라듐, 은, 구리, 알루미늄, 코발트, 크롬, 아연, 니켈, 티탄, 텅스텐, 철, 주석 및 인듐으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함한다. 도체층은, 단금속층이라도, 합금층이라도 좋고, 합금층으로서는, 예를 들면, 상기 그룹으로부터 선택되는 2종 이상의 금속의 합금(예를 들면, 니켈·크롬 합금, 구리·니켈 합금 및 구리·티탄 합금)으로 형성된 층을 들 수 있다. 그 중에서도, 도체층 형성의 범용성, 비용, 패터닝의 용이성 등의 관점에서, 크롬, 니켈, 티탄, 알루미늄, 아연, 금, 팔라듐, 은 또는 구리의 단금속층 또는 니켈·크롬 합금, 구리·니켈 합금, 구리·티탄 합금의 합금층이 바람직하고, 크롬, 니켈, 티탄, 알루미늄, 아연, 금, 팔라듐, 은 또는 구리의 단금속층 또는 니켈·크롬 합금의 합금층이 보다 바람직하고, 구리의 단금속층이 더욱 바람직하다.
- [0286] 도체층은, 단층 구조라도, 다른 종류의 금속 또는 합금으로 이루어진 단금속층 또는 합금층이 2층 이상 적층된 복층 구조라도 좋다. 도체층이 복층 구조인 경우, 절연층과 접하는 층은, 크롬, 아연 또는 티탄의 단금속층 또는 니켈·크롬 합금의 합금층인 것이 바람직하다.
- [0287] 도체층의 두께는, 원하는 패턴 배선판의 디자인에 따르지만, 일반적으로 3 $\mu$ m 내지 35 $\mu$ m, 바람직하게는 5 $\mu$ m 내지 30 $\mu$ m이다.
- [0288] 일 실시형태에 있어서, 도체층은, 도금에 의해 형성해도 좋다. 예를 들면, 세미 어디티브법, 풀 어디티브법 등의 종래 공지의 기술에 의해 절연층의 표면에 도금하여 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있고, 제조의 간편성의 관점에서, 세미 어디티브법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 이하, 도체층을 세미 어디티브법에 의해 형성하는 예를 나타낸다.
- [0289] 우선, 절연층의 표면에, 무전해 도금에 의해 도금 시드층을 형성한다. 그 다음에, 형성된 도금 시드층 상에, 원하는 배선 패턴에 대응하여 도금 시드층의 일부를 노출시키는 마스크 패턴을 형성한다. 노출된 도금 시드층 상에, 전해 도금에 의해 금속층을 형성한 후, 마스크 패턴을 제거한다. 그 후, 불필요한 도금 시드층을 에칭 등에 의해 제거하여, 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있다.
- [0290] 다른 실시형태에 있어서, 도체층은, 금속박을 사용해서 형성해도 좋다. 금속박을 사용해서 도체층을 형성하는 경우, 공정 (V)는, 공정 (I)과 공정 (II) 사이에 실시하는 것이 적합하다. 예를 들면, 공정 (I) 후, 지지체를 제거하여, 노출된 수지 조성물 층의 표면에 금속박을 적층한다. 수지 조성물 층과 금속박의 적층은, 진공 라미네이트법에 의해 실시해도 좋다. 적층의 조건은, 공정 (I)에 대하여 설명한 조건과 동일하게 해도 좋다. 그 다음에, 공정 (II)를 실시해서 절연층을 형성한다. 그 후, 절연층 상의 금속박을 사용하여, 서브트랙티브법, 모디파이드 세미어디티브법 등의 종래의 공지의 기술에 의해, 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있다.
- [0291] 금속박은, 예를 들면, 전해법, 압연법 등의 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 금속박의 시판품으로서는, 예를 들면, JX 닛코 닛세키 킨조쿠사 제조의 HLP박, JXUT-III박, 미츠이 킨조쿠코잔사 제조의 3EC-III박, TP-III박 등을 들 수 있다.
- [0292] <반도체 장치>
- [0293] 본 발명의 반도체 장치는, 본 발명의 프린트 배선판을 포함한다. 본 발명의 반도체 장치는, 본 발명의 프린트 배선판을 사용해서 제조할 수 있다.
- [0294] 반도체 장치로서는, 전기 제품(예를 들면, 컴퓨터, 휴대전화, 디지털 카메라 및 텔레비전 등) 및 탈것(예를 들

면, 자동 이륜차, 자동차, 전차, 선박 및 항공기 등) 등에 제공되는 각종 반도체 장치를 들 수 있다.

[0295] 실시예

[0296] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서, 양을 나타내는 「부」 및 「%」는, 별도 명시가 없는 한, 각각 「질량부」 및 「질량%」를 의미한다. 특별히 온도의 지정이 없는 경우의 온도 조건은 실온(23℃)이다. 특별히 압력의 지정이 없는 경우의 압력 조건은 상압(1atm)이다.

[0297] <합성예 1: 에폭시 수지 A의 합성>

[0298] 일본 공개특허공보 특개2016-89165호의 실시예 1-1에 기재된 방법에 따라, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀디글리시딜에테르와, 4,4'-디아세톡시비페닐을, N,N'-디메틸아미노피리딘의 존재 하, 사이클로헥산은 및 메틸에틸케톤 중에서 반응시켜, 에폭시 수지 A를 합성하였다. 에폭시 수지 A의 주성분은, 화학식 1로 표시되는 에폭시 수지이고, Ar이 화학식 X-1-1로 표시되는 기 또는 화학식 X-2-1로 표시되는 기이고, 또한 화학식 X-1-1로 표시되는 기인 Ar 및 화학식 X-2-1로 표시되는 기인 Ar을 교호하여 포함하는 에폭시 수지이며, 에폭시 당량이 1,900g/eq.이다.

[0299] <실시예 1>

[0300] 에폭시 수지 A(에폭시 당량 1,900g/eq.) 1부, 비스페놀형 에폭시 수지(닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조 「ZX-1059」, 비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합물, 에폭시 당량 170g/eq.) 5부, 나프탈렌 골격 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP-4032-SS」, 에폭시 당량 144g/eq.) 5부, 활성 에스테르 경화제(DIC사 제조 「HPC-8150-62T」, 불휘발 성분 62질량%의 톨루엔 용액, 활성 에스테르기 당량 234g/eq.) 26부, 무기 충전제(아민계 알콕시실란 화합물(신에츠 카가쿠교사 제조 「KBM573」)로 표면 처리된 구형 실리카(아도마텍스사 제조, 「SO-C2」, 평균 입자 직경 0.5 $\mu$ m, 비표면적 5.8m<sup>2</sup>/g) 72부, 유기 충전제(DOW사 제조, 「EXL-2655」) 1부, 경화 촉진제(와코 준야쿠교 제조, 4-디메틸아미노피리딘) 0.3부, MEK 10부, 톨루엔 10부를 혼합하고, 고속 회전 믹서를 사용해서 균일하게 분산하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0301] <실시예 2>

[0302] 비스페놀형 에폭시 수지(닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조 「ZX-1059」)의 사용량을 5부에서 3부로 변경하고, 나프탈렌 골격 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP-4032-SS」)의 사용량을 5부에서 4부로 변경하고, 추가로 비페닐 골격 에폭시 수지(닛폰 카야쿠사 제조 「NC-3000L」, 에폭시 당량 270g/eq.)를 3부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0303] <실시예 3>

[0304] 비스페놀형 에폭시 수지(닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조 「ZX-1059」)의 사용량을 5부에서 3부로 변경하고, 나프탈렌 골격 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP-4032-SS」)의 사용량을 5부에서 4부로 변경하고, 추가로 나프톨아르알킬 골격 에폭시 수지(닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조 「ESN-475V」, 에폭시 당량 330g/eq.)을 3부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0305] <실시예 4>

[0306] 비스페놀형 에폭시 수지(닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조 「ZX-1059」)의 사용량을 5부에서 3부로 변경하고, 나프탈렌 골격 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP-4032-SS」)의 사용량을 5부에서 4부로 변경하고, 추가로 비페닐 골격 에폭시 수지(닛폰 카야쿠사 제조 「NC-3000L」, 에폭시 당량 272g/eq.)를 3부 첨가하고, 활성 에스테르 경화제(DIC사 제조 「HPC-8150-62T」)의 사용량을 26부에서 22.6부로 변경하고, 추가로 크레졸 노볼락 수지(DIC사 제조 「LA-3018-50P」, 수산기 당량 151g/eq., 불휘발분 50%의 1-메톡시-2-프로판올 용액)을 4부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0307] <실시예 5>

[0308] 비스페놀형 에폭시 수지(닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조 「ZX-1059」)의 사용량을 5부에서 3부로 변경하고, 나프탈렌 골격 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP-4032-SS」)의 사용량을 5부에서 4부로 변경하고, 추가로 비페닐 골격 에폭시 수지(닛폰 카야쿠사 제조 「NC-3000L」, 에폭시 당량 272g/eq.)를 3부 첨가하고, 활성 에스테르 경화제(DIC사 제조 「HPC-8150-62T」)의 사용량을 26부에서 22.6부로 변경하고, 추가로 페놀 노볼락 수지(DIC사 제조 「LA-1356」, 수산기 당량 146g/eq., 불휘발분 60%의 MEK 용액)을 3.3부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동

일하게 하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0309] <비교예 1>

[0310] 에폭시 수지 A를 사용하지 않고, 대신에, 다른 에폭시 수지(미츠비시 케미칼사 제조 「YX7800BH40」, 에폭시 당량 4,000g/eq., 불휘발분 40%의 사이클로헥사논·MEK 혼합 용액, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-비페놀디글리시딜 에테르와, 비스크레졸플루오렌의 반응물)을 2.5부 첨가한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0311] <비교예 2>

[0312] 에폭시 수지 A를 사용하지 않고, 대신에, 다른 에폭시 수지(미츠비시 케미칼사 제조 「YL7891BH30」, 에폭시 당량 8000g/eq., 불휘발분 30%의 사이클로헥사논·MEK 혼합 용액) 3.3부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0313] <비교예 3>

[0314] 비스페놀형 에폭시 수지(닛테츠 케미칼 & 머티리얼사 제조 「ZX-1059」)를 사용하지 않고, 추가로, 나프탈렌 골격 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP-4032-SS」)를 사용하지 않고, 대신에, 비페닐 골격 에폭시 수지(닛폰 카야쿠사 제조 「NC-3000L」) 10부를 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0315] <비교예 4>

[0316] 나프탈렌 골격 에폭시 수지(DIC사 제조 「HP-4032-SS」)의 사용량을 5부에서 8부로 변경하고, 추가로, 비페닐 골격 에폭시 수지(닛폰 카야쿠사 제조 「NC-3000L」) 5부를 첨가하고, 활성 에스테르 경화제(DIC사 제조 「HPC-8150-62T」)를 사용하지 않고, 추가로, 크레졸 노볼락 수지(DIC사 제조 「LA-3018-50P」, 수산기 당량 151, 불휘발분 50%의 1-메톡시-2-프로판올 용액)을 16부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 수지 조성물(수지 바니쉬)을 조제하였다.

[0317] <시험예 1: 유전정접(Df)의 측정>

[0318] 지지체로서, 이형층을 구비한 폴리메틸렌테레프탈레이트 필름(린텍사 제조 「AL5」, 두께 38 $\mu$ m)을 준비하였다. 상기 지지체의 이형층 상에, 실시예 및 비교예에서 조제한 수지 조성물(수지 바니쉬)을, 건조 후의 수지 조성물 층의 두께가 40 $\mu$ m가 되도록 균일하게 도포하였다. 그 후, 수지 조성물을 80 $^{\circ}$ C 내지 100 $^{\circ}$ C(평균 90 $^{\circ}$ C)에서 4분간 건조시켜서, 지지체 및 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를 얻었다.

[0319] 얻어진 수지 시트를, 190 $^{\circ}$ C에서 90분간 가열하여, 수지 조성물 층을 열경화시켰다. 그 후, 지지체를 박리하여, 수지 조성물의 경화물을 얻었다. 상기 경화물을, 폭 2mm, 길이 80mm의 시험편으로 절단하였다. 상기 시험편에 대하여, 아질렌트 테크놀로지스사 제조 「HP8362B」를 사용하여, 공동 공진 섭동에 의해, 측정 주파수 5.8GHz, 측정 온도 23 $^{\circ}$ C에서 유전정접(Df)을 측정하였다. 3개의 시험편에 대하여 측정을 행하였다.

[0320] <시험예 2: 구리 도금 필 강도의 측정>

[0321] (1) 내층 회로 기판의 하지 처리

[0322] 내층 회로 기판으로서, 내층 회로(동박)를 양면에 갖는 유리포 기재 에폭시 수지 양면 동장 적층판(동박의 두께 18 $\mu$ m, 기판 두께 0.4mm, 파나소닉사 제조 「R1515A」)을 준비하였다. 상기 내층 회로 기판의 양면을, 맥크사 제조 「CZ8101」로 1 $\mu$ m 에칭하여, 구리 표면의 조화 처리를 행하였다.

[0323] (2) 수지 시트의 라미네이트

[0324] 시험예 1에서 얻어진 수지 시트를, 배취식 진공 가압 라미네이터(닛코 머티리얼즈사 제조, 2스테이지 빌드업 라미네이터, CVP700)를 사용하여, 내층 회로 기판의 양면에 라미네이트하였다. 상기 라미네이트는, 수지 시트의 수지 조성물 층이 내층 회로 기판과 접하도록 실시하였다. 또한, 상기 라미네이트는, 30초간 감압하여 기압을 13hPa 이하로 하고, 130 $^{\circ}$ C, 압력 0.74MPa에서 45초간 압착시킴으로써 실시하였다. 그 다음에, 120 $^{\circ}$ C, 압력 0.5MPa에서 75초간 열 프레스를 행하였다.

[0325] (3) 수지 조성물의 경화

[0326] 라미네이트된 수지 시트 및 내층 회로 기판을 130 $^{\circ}$ C에서 30분간 가열하고, 계속해서 170 $^{\circ}$ C에서 30분간 가열하여

수지 조성물을 경화하여 절연층을 형성하였다. 그 후, 지지체를 박리하여, 절연층, 내층 회로 기판 및 절연층을 이러한 순서로 구비하는 적층 기판을 얻었다.

[0327] (4) 조화 처리

[0328] 상기 적층 기판을, 팽윤액(아토탉 재팬사 제조의 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 함유의 스웰링 딥 세큐리간트 P(글리콜에테르류, 수산화 나트륨의 수용액))에, 60℃에서 10분간 침지하였다. 다음에, 적층 기판을, 조화액(아토탉 재팬사 제조의 컨센트레이트 콤팩트 P(KnO<sub>4</sub>: 60g/L, NaOH: 40g/L의 수용액))에, 80℃에서 20분간 침지하였다. 그 후에, 적층 기판을, 중화액(아토탉 재팬사 제조의 리덕션 솔루션 세큐리간트 P(황산의 수용액))에, 40℃에서 5분간 침지하였다. 그 후, 적층 기판을 80℃에서 30분 건조하여 「평가 기판 A」를 얻었다.

[0329] (5) 세미 어디티브 공법에 의한 도금

[0330] 평가 기판 A를, PdCl<sub>2</sub>를 포함하는 무전해 도금용 용액에 40℃에서 5분간 침지하고, 다음에, 무전해 구리 도금액에 25℃에서 20분간 침지하였다. 그 후, 150℃에서 30분간 가열하여 어닐 처리를 행하였다. 그 후에, 에칭 레지스트를 형성하여, 에칭에 의한 패턴 형성을 행하였다. 그 후, 황산구리 전해 도금을 행하여, 20μm의 두께로 도체층을 형성하였다. 다음에, 어닐 처리를 190℃에서 60분간 행하여, 「평가 기판 B」를 얻었다.

[0331] (6) 구리 도금 필 강도의 측정

[0332] 평가 기판 B의 도체층에, 폭 10mm, 길이 100mm의 직사각형 부분을 둘러싸는 절개를 형성하였다. 직사각형 부분의 일단을 박리하여, 집기도구(티에스이사 제조, 오토콤포형 시험기 「AC-50C-SL」)로 집었다. 집기도구에 의해, 실온 중에서, 50mm/분의 속도로 상기 직사각형 부분을 수직 방향으로 박리하고, 35mm를 박리했을 때의 하중(kgf/cm)을 구리 도금 필 강도로서 측정하였다.

[0333] <시험예 3: 디스미어 후의 크랙의 평가>

[0334] 지지체로서, 이형층을 구비한 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(린텍사 제조 「AL5」, 두께 38μm)을 준비하였다. 상기 지지체의 이형층 상에, 실시예 및 비교예에서 조제한 수지 조성물(수지 바니쉬)을, 건조 후의 수지 조성물 층의 두께가 25μm가 되도록 균일하게 도포하였다. 그 후, 수지 바니쉬를 80℃ 내지 100℃(평균 90℃)에서 2.5분간 건조시켜서, 지지체 및 수지 조성물 층을 포함하는 수지 시트를 얻었다.

[0335] 상기에서 얻어진 두께 25μm의 수지 시트를 잔동율 60%가 되도록 직경 350μm의 원형 구리 패드(구리 두께 35μm)를 400μm 간격으로 격자상으로 형성한 코어재(히타치 카세이코교사 제조 「E705GR」, 두께 400μm)의 양면에 배취식 진공 가압 라미네이터(닛코 머티리얼즈사 제조 2스테이지 빌드업 라미네이터 「CVP700」)를 사용하여, 수지 조성물 층이 상기 내층 기판과 접합하도록, 내층 기판의 양면에 라미네이트하였다. 상기 라미네이트는, 30초간 감압하여 기압을 13hPa 이하로 한 후, 온도 100℃, 압력 0.74MPa에서 30초간 압착함으로써 실시하였다. 이것을, 130℃의 오븐에 투입해서 30분간 가열하고, 그 다음에 170℃의 오븐에 옮겨서 30분간 가열하였다. 추가로 지지층을 박리하고, 얻어진 회로 기판을, 팽윤액인 아토탉 재팬사(주)의 스웰링 딥 세큐리간트 P에 60℃에서 10분간 침지하였다. 다음에, 조화액인 아토탉 재팬(주)의 컨센트레이트 콤팩트 P(KMnO<sub>4</sub>: 60g/L, NaOH: 40g/L의 수용액)에 80℃에서 30분간 침지하였다. 마지막으로, 중화액인 아토탉 재팬(주)의 리덕션 솔루션 세큐리간트 P에 40℃에서 5분간 침지하였다. 조화 처리 후의 회로 기판의 구리 패드부를 100개 관찰하여, 수지 조성물 층의 크랙의 유무를 확인하였다. 크랙이 10개 이하이면 「○」, 10개보다 많으면 「×」라고 하였다.

[0336] 실시예 및 비교예의 수지 조성물에서의 불휘발 성분의 함유량, 시험예의 측정 결과 및 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

화학식 범위	당량 (g/eq)	원재료명	실시에					비교예					
			1	2	3	4	5	1	2	3	4		
(A)	(A-1)	1900	에폭시 수지 A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	(A-2)	170	ZX1059	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	(A-3)	144	HP-4032-SS	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		4000	YX7800BH40										
		8000	YL7891BH30										
		270	NC-3000L		3		3	3	3	3	3	3	3
		330	ESN-475V			3							
	(B)		활성 에스테르 화합물	16	16	16	14	14	14	16	16	16	16
	(B')		기타 경화제				2						
	(C)		무기 충전제	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72
(D)		유기 충전제	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
(E)		경화 촉진제	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	
		진제 불휘발 성분 합계	100.3	100.3	100.3	100.2	100.2	100.2	100.3	100.3	100.3	100.3	
수지 조성물 중 함유량	(A-1) 성분/진제 불휘발 성분(질량%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	(A-1) 성분/진제(A) 성분(질량%)	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	
	(A-2) 성분/진제(A) 성분(질량%)	90.9	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	63.6	
	(A) 성분/진제 불휘발 성분(질량%)	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	
	(B) 성분/진제 불휘발 성분(질량%)	16.0	16.0	16.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	16.0	16.0	16.0	
	(C) 성분/진제 불휘발 성분(질량%)	71.8	71.8	71.8	71.9	71.9	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8	
(A-1) 성분/(A-2) 성분(질량비)	0.10	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14		
(B) 성분/(A) 성분(질량비)	1.45	1.45	1.45	1.27	1.27	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45		
(C) 성분/(A) 성분(질량비)	6.55	6.55	6.55	6.55	6.55	6.55	6.55	6.55	6.55	6.55	6.55		
특성	구리 도금 필 강도(kgf/cm)	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.6	0.3	0.3	0.6	
	유전정점(Df)	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.011	
	디스미어 후 크랙	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	

[0337]

[0338]

표 1에 나타내는 바와 같이, (A-1) 특정 에폭시 수지를 포함하지만, (B) 활성 에스테르 화합물을 포함하지 않는 비교예 4에서는, 유전정점이 비교적 높다. (A-1) 특정 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물을 사용한 비교예 3에서는, 유전정점을 억제할 수 있지만, 크랙이 발생하기 쉬운 경향이 있다. (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물과 함께, (A-1) 특정 에폭시 수지 대신에 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 높은 에폭시 당량의 에폭시 수지를 사용한 비교예 2에서는, 크랙의 발생을 억제할 수 있지만, 구리 도금 필 강도가 낮다. 또한, (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물과 함께, (A-1) 특정 에폭시 수지 대신에 에폭시 당량이 1,000g/eq. 내지 5,000g/eq.인 에폭시 수지를 사용한 비교예 1에서는, 크랙이 발생하기 쉬운 경향이 있어, 구리 도금 필 강도가 낮다. 이에 반하여, (A-2) 에폭시 당량이 200g/eq. 이하인 에폭시 수지 및 (B) 활성 에스테르 화합물과 함께, (A-1) 특정 에폭시 수지를 포함하는 본 발명의 수지 조성물을 사용한 경우는, 이러한 과제를 해결할 수 있다.

[0339]

본원은, 일본 특허청에 출원된 특허출원 제2021-032681호(출원일 2021년 3월 2일)를 기초로 하고 있고, 이의 내용은 모두 본 명세서에 포함되는 것으로 한다.