



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0038205
(43) 공개일자 2025년03월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/1515 (2006.01) B32B 27/38 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
H05K 3/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/1515 (2013.01)
B32B 27/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7040300
(22) 출원일자(국제) 2023년07월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년12월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025467
(87) 국제공개번호 WO 2024/014432
국제공개일자 2024년01월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-111965 2022년07월12일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9방
1고
(72) 발명자
오코다 요헤이
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9방
1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
마사키 타케시
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9방
1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
카와모리 타카시
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1초메 9방
1고 가부시끼가이샤 레조낙 나이
(74) 대리인
특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 경화성 수지 조성물, 경화성 필름, 및, 적층 필름

(57) 요약

(A) 고무 성분과, (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분과, (C) 에스터계 경화제와, (D) 경화 촉진제를 함유하는 경화성 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

C08G 59/4207 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

C08K 5/0025 (2013.01)

C08K 5/10 (2013.01)

C08L 21/00 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

H05K 3/28 (2013.01)

H05K 3/28 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 고무 성분과, (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분과, (C) 에스테르계 경화제와, (D) 경화 촉진제를 함유하는 경화성 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

전기 회로를 피복하는 보호층 형성용인, 경화성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분의 중량 평균 분자량이 200~1000인, 경화성 수지 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 (D) 경화 촉진제의 함유량이, 상기 (A) 고무 성분, 상기 (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분 및 상기 (C) 에스테르계 경화제의 합계량 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부인, 경화성 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물로 이루어지는 경화성 필름.

청구항 6

기재 필름과, 상기 기재 필름 상에 마련된 청구항 5에 기재된 경화성 필름을 구비하는 적층 필름.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 개시는, 경화성 수지 조성물, 경화성 필름, 및, 적층 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 프린트 배선판에 있어서의 전송 신호의 고속화에 따라, 신호의 고주파화가 진행되고 있다. 이에 따라, 프린트 배선판에는, 고주파 영역에서의 저유전 특성(저유전율, 저유전 탄젠트)의 요구가 높아지고 있다. 또, 프린트 배선판의 회로를 피복하는 보호층(커버 레이), 다층 프린트 배선판에 있어서의 층간 접착제 등에도, 기재(基材) 등과의 접착성을 가질 것에 더하여, 저유전 특성을 가질 것이 요구되고 있다. 저유전 특성을 갖는 경화물이 얻어지는 수지 조성물로서, 예를 들면 특허문헌 1에는, 스타이렌계 엘라스토머를 포함하는 접착제 조성물이 제안되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2018-150543호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 접착제 조성물로 형성되는 경화물은, 고주파 영역에서의 저유전 특성이 충분하다고는 할 수 없고, 추가적인 개선의 여지가 있었다.

[0005] 본 개시는 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 피착체에 대한 접착성을 가지면서, 고주파 영역에서의 저유전 특성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물, 그것을 이용한 경화성 필름, 및, 적층 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 개시는, 이하의 경화성 수지 조성물, 경화성 필름, 및, 적층 필름을 제공한다.

[0007] [1] (A) 고무 성분과, (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분과, (C) 에스터계 경화제와, (D) 경화 촉진제를 함유하는 경화성 수지 조성물.

[0008] [2] 전기 회로를 피복하는 보호층 형성용인, 상기 [1]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0009] [3] 상기 (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분의 중량 평균 분자량이 200~1000인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0010] [4] 상기 (D) 경화 촉진제의 함유량이, 상기 (A) 고무 성분, 상기 (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분 및 상기 (C) 에스터계 경화제의 합계량 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부인, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0011] [5] 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 경화성 수지 조성물로 이루어지는 경화성 필름.

[0012] [6] 기재 필름과, 상기 기재 필름 상에 마련된 상기 [5]에 기재된 경화성 필름을 구비하는 적층 필름.

발명의 효과

[0013] 본 개시에 의하면, 피착체에 대한 접착성을 가지면서, 고주파 영역에서의 저유전 특성이 우수한 경화물을 형성할 수 있는 경화성 수지 조성물, 그것을 이용한 경화성 필름, 및, 적층 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 개시의 몇 개의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 개시는 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0015] 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타난 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 본 명세서 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 소정 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다. 본 명세서에 있어서 조성물 중의 각 성분의 양에 대하여 언급하는 경우, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우에는, 특별히 설명하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다. "A 또는 B"는, A 및 B 중 어느 일방을 포함하고 있으면 되고, 양방 모두 포함하고 있어도 된다. "고형분"이란, 수지 조성물에 있어서, 휘발하는 물질(물, 용제 등)을 제외한 불휘발분을 가리킨다. 즉, "고형분"이란, 후술하는 수지 조성물의 건조에 있어서 휘발되지 않고 남는 용제 이외의 성분을 가리키고, 실온(25℃)에서 액상, 물엿상 또는 왁스상의 성분도 포함한다. 본 명세서에 있어서, 예를 들면, "(메트)아크릴산"이란, "아크릴산" 및 그에 대응하는 "메타크릴산"을 의미하고, 다른 유사어에 대해서도 동일하다.

[0016] [경화성 수지 조성물]

[0017] 본 실시형태에 관한 경화성 수지 조성물은, (A) 고무 성분과, (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분과, (C) 에스터계 경화제와, (D) 경화 촉진제를 함유한다. 경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 (E) 필러를 함유해도 된다. 본 실시형태에 관한 경화성 수지 조성물은, 프린트 배선판에 있어서의 전기 회로를 피복하는 보호층(커버 레이) 형성용, 다층 프린트 배선판에 있어서의 층간 접착제 등으로서 이용할 수 있다. 본 실시형태에 관한 경화성 수지 조

성물에 의하면, 피착체, 예를 들면, 프린트 배선판의 금속 부분, 기재 등의 프린트 배선판을 구성하는 재료와의 접착성을 가지면서, 고주파 영역에서의 저유전 특성이 우수한 경화물(보호층 및 접착제층 등)을 형성할 수 있다. 또, 본 실시형태에 관한 경화성 수지 조성물은 (A) 고무 성분을 함유하기 때문에, 그 경화물은 신축성을 가질 수 있다. 그 때문에, 본 실시형태에 관한 경화성 수지 조성물은, 예를 들면, 플렉시블 프린트 배선판의 보호층 형성용 및 층간 접착제로서 적합하게 이용할 수 있다. 이하, 경화성 수지 조성물 중에 포함될 수 있는 각 성분에 대하여 설명한다.

[0018] <(A) 고무 성분>

[0019] (A) 고무 성분은, 예를 들면, 아크릴 고무, 아이소프렌 고무, 뷰틸 고무, 스타이렌뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 스타이렌뷰틸렌스타이렌 고무, 스타이렌에틸렌프로필렌스타이렌 고무, 스타이렌에틸렌뷰틸렌스타이렌 고무, 아크릴로나이트릴뷰타다이엔 고무, 실리콘 고무, 유레테인 고무, 클로로프렌 고무, 에틸렌프로필렌 고무, 불소 고무, 황화 고무, 에피클로로하이드린 고무, 및 염소화 뷰틸 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고무를 포함할 수 있다. 흡습 등에 의한 절연 신뢰성에 대한 영향 저감, 접속 신뢰성에 대한 영향 저감, 및 배선에 대한 대미지 저감의 관점에서, 가스 투과성이 낮은 고무 성분을 이용해도 된다. 이러한 관점에서, (A) 고무 성분이, 스타이렌 뷰타다이엔 고무, 뷰타다이엔 고무, 스타이렌 에틸렌 뷰틸렌 스타이렌 고무, 및 뷰틸 고무로부터 선택되는 적어도 1종을 포함해도 된다. (A) 고무 성분은, 스타이렌에틸렌뷰틸렌스타이렌 고무를 포함해도 된다.

[0020] 아크릴 고무를 시판품으로서는, 예를 들면 닛폰 제온 주식회사 "NipolAR 시리즈", 주식회사 구라레 "클래리티 시리즈"를 들 수 있다.

[0021] 아이소프렌 고무를 시판품으로서는, 예를 들면 닛폰 제온 주식회사 "Nipol IR 시리즈"를 들 수 있다.

[0022] 뷰타다이엔 고무를 시판품으로서는, 예를 들면 닛폰 제온 주식회사 "Nipol BR 시리즈" 등을 들 수 있다.

[0023] 아크릴로나이트릴뷰타다이엔 고무를 시판품으로서는, 예를 들면 주식회사 ENEOS 머티리얼 "NBR 시리즈"(구: JSR 주식회사 "JSR NBR 시리즈")를 들 수 있다.

[0024] 실리콘 고무를 시판품으로서는, 예를 들면 신에쓰 실리콘 주식회사 "KMP 시리즈"를 들 수 있다.

[0025] 에틸렌프로필렌 고무를 시판품으로서는, 예를 들면 주식회사 ENEOS 머티리얼 "EP 시리즈"(구: JSR 주식회사 "JSR EP 시리즈") 등을 들 수 있다.

[0026] 불소 고무를 시판품으로서는, 예를 들면 다이킨 주식회사 "다이엘 시리즈" 등을 들 수 있다.

[0027] 에피클로로하이드린 고무를 시판품으로서는, 예를 들면 닛폰 제온 주식회사 "Hydrin 시리즈"를 들 수 있다.

[0028] (A) 고무 성분은, 합성에 의하여 제작할 수도 있다. 예를 들면, 아크릴 고무에서는, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산 에스터, 방향족 바이닐 화합물, 사이안화 바이닐 화합물 등을 반응시킴으로써 얻어진다.

[0029] (A) 고무 성분은, 가교기를 갖는 고무를 포함하고 있어도 된다. 가교기를 갖는 고무를 이용함으로써, 경화물의 강도, 내열성 및 접착성이 향상되기 쉬운 경향이 있다. 가교기는, (A) 고무 성분의 분자쇄를 가교하는 반응을 진행시킬 수 있는 반응성기이면 된다. 그 예로서는, 후술하는 (B) 가교 성분이 갖는 반응성기, 산무수물기, 아미노기, 수산기, 에폭시기 및 카복시기를 들 수 있다.

[0030] (A) 고무 성분은, 산무수물기 또는 카복시기 중 적어도 일방의 가교기를 갖는 고무를 포함하고 있어도 된다. 산무수물기를 갖는 고무의 예로서는, 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 고무를 들 수 있다. 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 고무는, 무수 말레산에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 중합체이다. (A) 고무 성분은, 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 고무를 포함하고 있어도 된다. 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 고무의 시판품으로서는, 예를 들면, 아사히 가세이 주식회사제의 스타이렌계 엘라스토머 "터프렌 912"가 있다.

[0031] 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 고무는, 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 수소 첨가형 스타이렌계 엘라스토머여도 된다. 수소 첨가형 스타이렌계 엘라스토머는, 접속 신뢰성 향상, 절연 신뢰성 향상, 및 내후성 향상 등의 효과도 기대할 수 있다. 수소 첨가형 스타이렌계 엘라스토머는, 불포화 이중 결합을 포함하는 소프트 세그먼트를 갖는 스타이렌계 엘라스토머의 불포화 이중 결합에 수소를 부가 반응시켜 얻어지는 엘라스토머이다. 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 수소 첨가형 스타이렌계 엘라스토머의 시판품의 예로서는, 클레이튼 폴리머 재팬 주식회사의 "FG1901", "FG1924GT", 아사히 가세이 주식회사의 "터프텍 M1911", "터프텍 M1913", "터프텍 M1943"이 있다. 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 수소 첨가형 스타이렌계 엘라스토머는, 무수 말레산으로 부

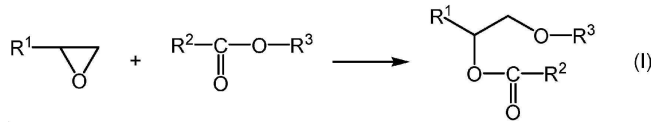
본적으로 변성된 수소 첨가형 스타이렌에틸렌뷰틸렌스타이렌 엘라스토머여도 된다.

- [0032] (A) 고무 성분의 중량 평균 분자량은, 도막성, 회로 매립성의 관점에서, 20000~200000, 30000~150000, 또는 50000~125000이어도 된다. 여기에서의 중량 평균 분자량(Mw)은, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의하여 구해진 표준 폴리스타이렌 환산값을 의미한다.
- [0033] 경화성 수지 조성물에 있어서, (A) 고무 성분의 함유량은, (A) 고무 성분, (B) 가교 성분 및 (C) 에스터계 경화제의 총량을 기준으로 하여, 60~95질량%인 것이 바람직하고, 65~90질량%인 것이 보다 바람직하며, 70~85질량%인 것이 더 바람직하다. (A) 고무 성분의 함유량이 60질량% 이상이면, 고무 성분과 가교 성분이 잘 혼합되는 경향이 있다. (A) 고무 성분의 함유량이 95질량% 이하이면, 얻어지는 경화물이 접착성, 접속 신뢰성, 절연 신뢰성, 및 내열성의 점에서 특히 우수한 특성을 갖는 경향이 있다. 경화물에 있어서의 (A) 고무 성분의 함유량이, 경화물의 질량을 기준으로 하여, 상기 범위 내에 있어도 된다.
- [0034] <(B) 에폭시기를 갖는 가교 성분>
- [0035] (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분은, 경화 반응 시에 가교하여 가교 중합체를 형성하는 성분이다. (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분은, (A) 고무 성분에 해당하지 않는 성분이다. (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분은, 분자 내에 에폭시기를 갖고 있으면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 일반적인 에폭시 수지일 수 있다. 에폭시 수지로서는, 단관능, 2관능 또는 다관능(3관능 이상) 중 어느 것이어도 되고, 특별히 제한은 없지만, 경화성을 보다 충분히 얻는 관점에서, 2관능 또는 다관능의 에폭시 수지를 이용해도 된다.
- [0036] 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 페놀 노볼락형, 나프탈렌형, 다이사이클로펜타다이엔형, 크레졸 노볼락형 등의 에폭시 수지를 들 수 있다. 저(低)태킹(tacking)성, 유전 특성, 및 내열성의 관점에서, (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분으로서, 나프탈렌형 또는 다이사이클로펜타다이엔형의 에폭시 수지를 선택해도 되고, 다이사이클로펜타다이엔형의 에폭시 수지를 선택해도 된다. 이들 에폭시 수지는, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0037] 무수 말레산기 또는 카복시기를 갖는 고무와, 에폭시기를 갖는 화합물(에폭시 수지)의 조합에 의하여, 경화물의 내열성, 저투습도, 접착성의 점에서, 특히 우수한 효과가 얻어지는 경향이 있다. 경화물의 내열성이 향상되면, 예를 들면 질소 리플로와 같은 가열 공정에 있어서의 경화물의 열화를 억제할 수 있다.
- [0038] (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분의 중량 평균 분자량은, 예를 들면, 200~2000이어도 되지만, 수지 조성물의 유동성, 경화물의 유전 특성의 관점에서, 200~1000인 것이 바람직하고, 250~800인 것이 보다 바람직하며, 300~550인 것이 더 바람직하고, 350~450인 것이 특히 바람직하다.
- [0039] (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분의 수평균 분자량은, 예를 들면, 100~1000이어도 되지만, 수지 조성물의 유동성, 경화물의 유전 특성의 관점에서, 150~500인 것이 바람직하고, 200~400인 것이 보다 바람직하며, 250~350인 것이 더 바람직하고, 250~300인 것이 특히 바람직하다.
- [0040] 상술한 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의하여 구해지는 표준 폴리스타이렌 환산값을 의미한다.
- [0041] (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분의 에폭시 당량은, 예를 들면, 200~330g/eq여도 되지만, 수지 조성물의 유동성, 경화물의 유전 특성의 관점에서, 220~310g/eq, 220~290g/eq, 220~270g/eq, 또는 230~260g/eq여도 된다.
- [0042] 경화성 수지 조성물은, 본 개시의 효과를 현저하게 저해하지 않는 범위에서, (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분 이외의 다른 가교 성분을 포함하고 있어도 된다. 다른 가교 성분의 함유량은, 경화물의 유전 탄젠트를 보다 충분히 저감시키는 관점에서, (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분 100질량부에 대하여 10질량부 미만인 것이 바람직하다.
- [0043] <(C) 에스터계 경화제>
- [0044] (C) 에스터계 경화제는, 그 자체가 경화 반응에 관여하는 화합물이며, 경화물의 내열성을 향상시키면서, 유전 탄젠트를 저감시킬 수 있다.
- [0045] 에스터계 경화제로서는 특별히 제한되지 않지만, 내열성의 향상 효과 및 유전 탄젠트의 저감 효과를 보다 충분히 얻는 관점에서, 페놀에스터류, 다이사이클로펜타다이엔 구조를 함유하는 에스터류, 나프탈렌 구조를 함유하는 에스터류, 싸이오페놀에스터류, N-하이드록시아민에스터류, 복소환 하이드록시 화합물의 에스터류 등의 반응 활성이 높은 에스터기를 1분자 중에 1개 또는 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 이용된다. 에스터계 경화제로

서는, 나프탈렌 구조를 함유하는 화합물을 이용해도 된다. 에스터계 경화제로서 보다 구체적으로는, 예를 들면, "EPICLON HPC8000-65T", "EPICLON HPC8000-L-65MT", "EPICLON HPC8150-60T", "EPICLON HPC8150-62T", "EPICLON HPC8150-65T"(모두 DIC 주식회사의 상품명) 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0046] 에스터계 경화제는, 경화 반응 시에 하기 식 (I)에 나타내는 바와 같이 (B) 가교 성분과 반응하는 것이라고 생각된다. 이와 같은 (C) 에스터계 경화제와, (B) 가교 성분의 반응에 있어서 수산기는 생성되지 않고, 또, 부반응이 발생했다고 해도 수산기는 생성되기 어렵고, 그 결과, 낮은 유전 탄젠트를 실현할 수 있는 것이라고 생각된다.

[0047] [화학식 1]



[0048]

[0049] 식 중, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타내지만, 본 개시의 효과가 보다 충분히 얻어지는 점에서, 방향환을 갖는 1가의 유기기여도 된다.

[0050] 경화성 수지 조성물은, 본 개시의 효과를 현저하게 저해하지 않는 범위에서, (C) 에스터계 경화제 이외의 다른 경화제를 포함하고 있어도 된다. 다른 경화제의 함유량은, 경화물의 유전 탄젠트를 보다 충분히 저감시키는 관점에서, (C) 에스터계 경화제 100질량부에 대하여 10질량부 미만인 것이 바람직하다.

[0051] 경화성 수지 조성물에 있어서, (B) 가교 성분 및 (C) 에스터계 경화제의 합계의 함유량은, (A) 고무 성분, (B) 가교 성분 및 (C) 에스터계 경화제의 총량을 기준으로 하여, 5~40질량%인 것이 바람직하고, 10~35질량%인 것이 보다 바람직하며, 15~30질량%인 것이 더 바람직하다. (B) 가교 성분 및 (C) 에스터계 경화제의 합계의 함유량이 5질량% 이상이면, 보다 충분한 경화가 얻어지기 쉬움과 함께, 경화물이 접착성, 접속 신뢰성, 절연 신뢰성, 및 내열성의 점에서 특히 우수한 특성을 갖는 경향이 있다. (B) 가교 성분 및 (C) 에스터계 경화제의 합계의 함유량이 40질량% 이하이면, 고무 성분과 가교 성분이 잘 혼합되는 경향이 있고, 또한 경화물이 유전 특성의 점에서 보다 우수한 특성을 갖는 경향이 있다.

[0052] 경화성 수지 조성물에 있어서, (B) 가교 성분과 (C) 에스터계 경화제의 함유량비는, (B) 에폭시 수지 중의 에폭시기와 (C) 에스터계 경화제 중의 에스터 결합의 당량비로, 4:5~5:4의 범위인 것이 바람직하고, 4.5:5~5:4.5의 범위인 것이 보다 바람직하다. 함유량비가 상기 범위 내임으로써, 보다 충분한 경화가 얻어지기 쉬움과 함께, 경화물이 유전 특성, 접착성, 절연 신뢰성, 및 내열성의 점에서 특히 우수한 특성을 갖는 경향이 있다.

[0053] <(D) 경화 촉진제>

[0054] (D) 경화 촉진제는, 경화 반응의 촉매로서 기능하는 화합물이다. (D) 경화 촉진제는, 3급 아민, 이미다졸, 유기산 금속염, 인계 화합물, 루이스산, 아민 착염 및 포스핀으로부터 선택되는 것이어도 된다. 이들 중에서도, 경화성 수지 조성물의 바니시의 보존 안정성, 경화성, 경화물의 유전 특성의 관점에서, 이미다졸을 사용해도 된다. (A) 고무 성분이 무수 말레산으로 부분적으로 변성된 고무를 포함하는 경우, 이것과 상용하는 이미다졸을 선택해도 된다. 이미다졸은, 1-벤질-2-메틸이미다졸이어도 된다.

[0055] 경화성 수지 조성물에 있어서, (D) 경화 촉진제의 함유량은, (A) 고무 성분, (B) 가교 성분 및 (C) 에스터계 경화제의 합계량 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부여도 된다. (D) 경화 촉진제의 함유량이 0.1질량부 이상이면, 보다 충분한 경화가 얻어지기 쉬운 경향이 있다. (D) 경화 촉진제의 함유량이 10질량부 이하이면, 경화성 수지 조성물의 바니시, 필름 등의 보존 안정성, 경화물의 내열성, 경화물의 유전 특성의 점에서 특히 우수한 효과가 얻어지는 경향이 있다. 이상의 관점에서, (D) 경화 촉진제의 함유량은 0.3~7질량부, 0.3~5질량부, 0.3~2질량부, 0.3~1질량부, 0.5~5질량부, 0.5~2질량부, 또는, 0.5~1질량부여도 된다.

[0056] <(E) 필러>

[0057] 경화성 수지 조성물이 (E) 필러를 함유하는 경우, 경화물의 선폽창 계수(CTE)를 저감시킬 수 있다.

[0058] (E) 필러로서는, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 에폭시기, 및 페닐아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 필러여도 된다. 이들 기를 가짐으로써, 필러 계면에서의 수지 성분과의 상용성, 필러의

분산성, 경화성 수지 조성물의 보존 안정성, 경화물의 선펡창 계수, 경화물의 접착성의 점에서, 특히 우수한 특성을 갖는 경향이 있다. 그 때문에, 경화성 수지 조성물을, 다층 프린트 배선판의 층간 접착제로서 보다 적합하게 이용할 수 있다.

- [0059] (E) 필러로서는, 선펡창 계수, 접착성의 관점에서, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 에폭시기, 및 페닐아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 필러를 포함하는 것이 바람직하고, 바이닐기, 에폭시기, 및 페닐아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 필러를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 에폭시기를 갖는 필러를 포함하는 것이 더 바람직하다.
- [0060] (E) 필러로서는, 선펡창 계수, 및, 저극성의 수지 기재에 대한 접착성의 관점에서는, 바이닐기 또는 에폭시기를 갖는 필러가 더 바람직하고, 동일한 관점에서, 에폭시기를 갖는 필러가 특히 바람직하다. 저극성의 수지 기재로서는, 예를 들면, 액정 폴리머를 들 수 있다.
- [0061] (E) 필러는, 표면 처리가 실시된 필러여도 된다. 표면 처리 필러는, 필러의 표면을 유기 실레인 화합물 등의 표면 처리제로 처리함으로써 얻을 수 있다. 필러의 표면을 처리함으로써, 필러 계면에서의 수지 성분과의 상용성, 필러의 분산성, 경화성 수지 조성물의 보존 안정성, 경화물의 선펡창 계수, 경화물의 접착성의 점에서, 특히 우수한 특성을 갖는 경향이 있다. 그 때문에, (E) 필러로서 표면 처리가 실시된 필러를 이용함으로써, 경화성 수지 조성물을, 다층 프린트 배선판의 층간 접착제로서 보다 적합하게 이용할 수 있다. 표면 처리로서는, 표면 수식(修飾)이어도 된다.
- [0062] 표면 처리 필러로서는, 선펡창 계수, 접착성의 관점에서, (메트)아크릴로일기, 바이닐기, 에폭시기, 및 페닐아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 필러를 포함하는 것이 바람직하고, 바이닐기, 에폭시기, 및 페닐아미노기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 필러를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 에폭시기를 갖는 필러가 더 바람직하다.
- [0063] 표면 처리 필러로서는, 선펡창 계수, 및, 저극성의 수지 기재에 대한 접착성의 관점에서는, 바이닐기 또는 에폭시기를 갖는 필러가 더 바람직하고, 동일한 관점에서, 에폭시기를 갖는 필러가 특히 바람직하다. 저극성의 수지 기재로서는, 예를 들면, 액정 폴리머를 들 수 있다.
- [0064] 상술한 표면 처리 필러를 이용한 경우, 경화성 수지 조성물의 경화물은, 프린트 배선판을 구성하는 재료 등과의 접착성이 보다 향상되는 경향이 있고, 특히, 저조화 또는 무조화의 표면을 갖는 기재와의 접착성이 보다 향상되는 경향이 있다. 종래의 경화성 수지 조성물에서는, 예를 들면 무조화의 액정 폴리머 필름에 대한 접착성을 높이는 것이 곤란했지만, 상술한 표면 처리 필러를 함유하는 경화성 수지 조성물의 경화물은, 저극성의 수지 기재, 예를 들면 무조화의 액정 폴리머 필름에 대하여 양호한 접착성을 얻을 수 있는 경향이 있다.
- [0065] 경화성 수지 조성물의 유동성과 경화물의 선펡창 계수의 저감을 양립시키는 관점에서, (E) 필러의 함유량은, 경화성 수지 조성물의 고형분 전량을 기준으로 하여 30~75질량%, 30~70질량%, 40~70질량%, 또는, 50~70질량%여도 된다. (E) 필러의 함유량이 상기 범위 내이면, 경화성 수지 조성물의 유동성과 경화물의 선펡창 계수 저감을 양립시킬 수 있다.
- [0066] (E) 필러의 평균 입경은, 경화물의 유전 특성, 접착성, 및 필름 외관이 우수한 관점에서, 0.01 μm 이상, 0.1 μm 이상, 또는, 0.2 μm 이상이어도 되고, 5.0 μm 이하, 4.0 μm 이하, 3.0 μm 이하, 1.0 μm 이하, 또는, 0.8 μm 이하여도 된다. 즉, (E) 필러의 평균 입경은, 0.01~5.0 μm , 0.1~4.0 μm , 0.2~3.0 μm , 0.2~1.0 μm , 또는, 0.2~0.8 μm 여도 된다. (E) 필러의 평균 입경은, 레이저 회절·산란법에 의하여 구해지는 입도 분포에 있어서의 적산 분포도 50%의 입경을 의미한다.
- [0067] (E) 필러로서는, 선펡창 계수를 보다 저감시키고, 탄성률을 향상시키는 관점에서, 무기 필러를 이용해도 된다. 무기 필러로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 타이타니아, 산화 탄탈럼, 지르코니아, 질화 규소, 산화 갈륨, 질화 붕소, 타이타늄산 바륨, 탄산 바륨, 탄산 마그네슘, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 타이타늄산 납, 타이타늄산 지르코늄산 납, 타이타늄산 지르코늄산 란타넘납, 스피넬, 물라이트, 코디에라이트, 텔크, 타이타늄산 알루미늄, 이트륨 함유 지르코니아, 황산 바륨, 규산 바륨, 탄산 칼슘, 황산 칼슘, 산화 아연, 및 타이타늄산 마그네슘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 무기물을 함유하는 필러를 들 수 있다. 무기 필러는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 이들 중에서도, 무기 필러는, 분산성의 내열성의 관점에서, 실리카, 알루미늄, 타이타니아, 또는 질화 붕소 중 어느 하나를 함유하는 무기 필러여도 된다. 무기 필러는, 유전 특성의 관점에서, 실리카를 함유하는 무기 필러여도 된다.
- [0068] (E) 필러로서는, 유기 필러를 이용해도 된다. 유기 필러는 일반적으로 입자상의 것이며, 유기 용체에 용해되지

않고 분산되는 것이다. 또, 유기 필러는 (A) 고무 성분에 해당하지 않는 것이다. 유기 필러로서는, 액정 폴리머 (LCP), 및, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등으로 이루어지는 필러를 들 수 있다. 유기 필러는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 또, (E) 필러는, 무기 필러의 1종 또는 2종 이상과, 유기 필러의 1종 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0069] (E) 필러로서는, 분산성 및 내열성의 관점에서, 실리카, 알루미늄, 타이타니아, 또는 질화 붕소를 표면 처리한 무기 필러여도 되고, 실리카, 알루미늄, 또는 질화 붕소를 표면 처리한 무기 필러여도 된다. (E) 필러는, 선풍창 계수 및 접착성의 관점에서, 실리카를 표면 처리한, 표면 처리 실리카 필러여도 된다.

[0070] 무기 필러에 대한 표면 처리제로서는, 선풍창 계수, 접착성의 관점에서, 에폭시실레인 화합물, 아미노실레인 화합물, (메트)아크릴실레인 화합물, 바이닐실레인 화합물 등의 유기 실레인 화합물을 이용해도 된다.

[0071] 유기 실레인 화합물로서는, 예를 들면, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸다이메톡시실레인, 3-페닐아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-글리시독시프로필트라이에톡시실레인, 3-글리시독시프로필메틸다이에톡시실레인, 바이닐트리아아세톡시실레인, 바이닐트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인, 바이닐트리아이소프로폭시실레인, 아릴트라이메톡시실레인, 다이알릴다이메틸실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인, 3-메타크릴옥시프로필트라이에톡시실레인, 3-머캅토프로필트라이메톡시실레인, 3-머캅토프로필메틸다이메톡시실레인, 3-머캅토프로필트라이에톡시실레인, N-(1,3-다이메틸뷰틸리텐)-3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 트리스-(트라이메톡시실릴프로필)아이소시아누레이트, 및 3-아이소시아네이트프로필트라이에톡시실레인을 들 수 있다.

[0072] <그 외의 성분>

[0073] 경화성 수지 조성물은, 이상의 성분 외에, 필요에 따라, 산화 방지제, 황변 방지제, 자외선 흡수제, 가시광 흡수제, 착색제, 가소제, 안정제, 충전제, 난연제, 레벨링제 등을, 본 개시의 효과를 현저하게 저해하지 않는 범위에서 더 포함해도 된다.

[0074] 특히, 경화성 수지 조성물은, 산화 방지제, 열안정제, 광안정제, 및 가수분해 방지제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 열화 방지제를 함유해도 된다. 산화 방지제는, 산화에 의한 열화를 억제한다. 또, 산화 방지제는, 고온하에서의 충분한 내열성을 경화물에 부여한다. 열안정제는, 고온하에서의 안정성을 경화물에 부여한다. 광안정제의 예로서는, 자외선에 의한 열화를 방지하는 자외선 흡수제, 광을 차단하는 광차단제, 유기 재료가 흡수한 광 에너지를 수용하여 유기 재료를 안정화하는 소광 기능을 갖는 소광제를 들 수 있다. 가수분해 방지제는, 수분에 의한 열화를 억제한다. 열화 방지제는, 산화 방지제, 열안정제, 및 자외선 흡수제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이어도 된다. 열화 방지제로서는, 이상 예시한 성분으로부터 1종만을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 보다 우수한 효과를 얻기 위하여, 2종 이상의 열화 방지제를 병용해도 된다.

[0075] 경화성 수지 조성물은, 상술한 각 성분을 유기 용제에 용해 또는 분산한 수지 바니시로서 조제해도 된다. 유기 용제로서는, 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 메틸렌, 큐멘, p-사이멘 등의 방향족 탄화수소; 테트라하이드로퓨란, 1,4-다이옥세인 등의 환상 에터; 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 메틸아이소부틸케톤(MIBK), 사이클로헥산온, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜탄온 등의 케톤; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, γ-뷰티로락톤 등의 에스터; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 탄산 에스터; N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아마이드 등을 들 수 있다. 용해성 및 비점의 관점에서, 톨루엔, 또는 N,N-다이메틸아세트아마이드를 이용해도 된다. 이들 유기 용제는, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 수지 바니시 중의 고형분(유기 용제 이외의 성분) 농도는, 20~80질량%여도 된다.

[0076] 상기의 수지 바니시의 혼합 및 혼련은, 통상의 교반기, 너케기, 3롤, 볼 밀 등의 분산기를 적절히, 조합하여 행할 수 있다.

[0077] [경화성 필름 및 적층 필름]

[0078] 본 실시형태에 관한 경화성 필름은, 상술한 경화성 수지 조성물로 이루어진다. 경화성 필름은, 예를 들면, 경화성 수지 조성물을 함유하는 수지 바니시를 기재 필름에 도포하고, 도막으로부터 용제를 제거함으로써 용이하게 제조할 수 있다. 이 방법에 의하면, 기재 필름과, 그 기재 필름 상에 마련된 경화성 필름을 구비하는 적층 필름

을 얻을 수 있다.

- [0079] 기재 필름 상의 도막으로부터, 경화성 수지 조성물이 경화되지 않을 정도의 온도이며, 또한, 용제가 충분히 휘산되는 조건에서의 건조에 의하여, 용제가 제거된다. 구체적으로는, 통상 60~180℃에서, 0.1~90분간 가열함으로써 도막을 건조한다. 얻어진 경화성 필름의 바람직한 잔존 휘발분은 10질량% 이하이다. 이 잔존 휘발분이 10질량% 이하이면, 조립 가열 시의 용제 휘발에 의한 발포가 원인으로 경화물 내부에 보이드가 잔존하는 것을 억제하기 쉽다. 또, 가열 시에 발생하는 휘발 성분에 의한 주변 재료, 혹은 부재의 오염을 억제하기 쉽다.
- [0080] 기재 필름의 재질로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스터; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀; 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리에터이미드, 폴리에터설파이드, 폴리에터설피론, 폴리에터케톤, 폴리페닐렌에터, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아릴레이트, 폴리설피론, 액정 폴리머를 들 수 있다. 이들 중에서, 유연성 및 강직성의 관점에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리페닐렌에터, 폴리페닐렌설파이드, 폴리아릴레이트, 폴리설피론이 바람직하다.
- [0081] 기재 필름의 두께는, 목적으로 하는 유연성에 따라 적절히 바뀌면 되지만, 3~250 μm여도 된다. 일반적으로, 3 μm 이상이면 필름 강도가 충분하며, 250 μm 이하이면 충분한 유연성이 얻어진다. 이상의 관점에서, 두께는 5~200 μm, 또는, 7~150 μm여도 된다. 경화성 필름과의 박리성 향상의 관점에서, 실리콘계 화합물, 함불소 화합물 등에 의하여 이형 처리가 실시된 기재 필름을 필요에 따라 이용해도 된다.
- [0082] 필요에 따라 보호 필름을 경화성 필름 상에 첩부하고, 기재 필름, 경화성 필름 및 보호 필름으로 이루어지는 3층 구조의 적층 필름으로 해도 된다.
- [0083] 보호 필름의 재질로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스터; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 유연성 및 강직성의 관점에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀이 바람직하다. 경화성 필름과의 박리성 향상의 관점에서, 실리콘계 화합물, 함불소 화합물 등에 의하여 이형 처리가 실시된 보호 필름을 필요에 따라 이용해도 된다.
- [0084] 보호 필름의 두께는, 목적으로 하는 유연성에 따라 적절히 바뀌어도 되지만, 10~250 μm여도 된다. 일반적으로, 두께가 10 μm 이상이면 필름 강도가 충분하며, 250 μm 이하이면 충분한 유연성이 얻어진다. 이상의 관점에서, 두께는 15~200 μm, 또는, 20~150 μm여도 된다.
- [0085] 경화성 필름의 건조 후의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 통상은 5~1000 μm여도 된다. 두께가 5 μm 이상이면, 경화성 필름 또는 그 경화물은 충분한 강도가 얻어지기 쉬운 경향이 있다. 두께가 1000 μm 이하이면, 건조를 충분히 행할 수 있기 때문에 경화성 필름 중의 잔류 용매량을 저감하기 쉬운 경향이 있다.
- [0086] 적층 필름은, 예를 들면 물상으로 권취함으로써 용이하게 보존할 수 있다. 또는, 물상의 필름으로부터 적합한 사이즈로 잘라낸 시트상의 적층 필름을 보존할 수도 있다.
- [0087] 본 실시형태에 관한 경화성 수지 조성물, 경화성 필름 및 적층 필름은, 프린트 배선판에 있어서의 전기 회로를 피복하는 보호층(커버 레이) 형성용, 및, 다층 프린트 배선판에 있어서의 층간 접착제로서 적합하며, 특히 보호층(커버 레이) 형성용으로서 적합하다.
- [0088] [프린트 배선판]
- [0089] 본 실시형태에 있어서의 프린트 배선판은, 전기 회로(도체 회로)를 형성하는 금속 부분과 수지 기재로 형성된 적층체를 구성 요소로서 포함하는 것이다. 프린트 배선판은, 예를 들면, 금속 피복 적층체를 이용하여 서브트랙티브법 등의 종래 공지의 방법에 의하여 제조할 수 있다. 본 실시형태에 있어서의 프린트 배선판은, 필요에 따라 금속 부분에 의하여 형성된 도체 회로를, 부분적, 혹은 전면적으로 커버 레이 필름 또는 스크린 인쇄 잉크 등을 이용하여 피복한, 이른바 플렉시블 회로판(FPC), 플랫 케이블, 테이프 오토메이티드 본딩(TAB)용의 회로판을 총칭하고 있다.
- [0090] 본 실시형태의 프린트 배선판은, 프린트 배선판으로서 채용될 수 있는 임의의 적층 구성으로 할 수 있다. 예를 들면, 기재층, 접착제층, 금속 부분, 및 보호층을 갖는 프린트 배선판으로 할 수 있다.
- [0091] 또한, 필요에 따라, 상기의 프린트 배선판을, 층간 접착제를 이용하여 2개 혹은 3개 이상 적층한 다층 프린트

배선판의 구성으로 할 수도 있다.

- [0092] 본 실시형태의 프린트 배선판에 있어서, 기재층으로서는, 종래부터 프린트 배선판의 기재로서 사용되고 있는 임의의 기재가 사용 가능하다.
- [0093] 본 실시형태의 프린트 배선판에 있어서, 기재층으로서는, 종래부터 프린트 배선판의 기재로서 사용되고 있는 임의의 수지가 사용 가능하다. 기재층의 수지로서는, 폴리에스터 수지, 폴리아마이드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아마이드이미드 수지, 에폭시 수지, 말레이미드 수지, 액정 폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 신디오택틱 폴리스타이렌, 폴리올레핀계 수지, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등의 불소계 수지(PTFE 등) 등을 예시할 수 있다.
- [0094] 본 실시형태의 경화성 수지 조성물은, 프린트 배선판의 각 접착제층, 보호층, 층간 접착제에 사용하는 것이 가능하다. 특히 본 실시형태의 경화성 수지 조성물을 이용하여 이들 층을 형성하면, 예를 들면, 기재층, 금속 부분 등의 프린트 배선판을 구성하는 재료와 높은 접착성을 갖고, 경화성 수지 조성물을 이용하여 형성된 층 자체가 저유전 특성이 우수하다. 본 실시형태의 경화성 수지 조성물의 경화물은, 특히, 액정 폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 신디오택틱 폴리스타이렌, 폴리올레핀계 수지, PTFE 등의 저극성 기재에 대해서도, 우수한 접착성을 갖는다. 그 때문에, 커버 레이 필름, 적층판, 수지 부착 구리박 및 본딩 시트에 이용하는 경화성 수지 조성물로서 적합하다. 또, 본 실시형태에 관한 경화성 수지 조성물은 (A) 고무 성분을 함유하기 때문에, 그 경화물은 유연성을 가질 수 있다. 그 때문에, 본 실시형태에 관한 경화성 수지 조성물은, 플렉시블 프린트 배선판의 보호층 형성용 및 층간 접착제로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0095] 본 실시형태의 프린트 배선판에 있어서, 금속 부분으로서는 특별히 한정되지 않지만, 배선 형성성의 관점에서, 구리여도 된다. 구리를 형성하는 재료로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들면 구리 피복 적층판 및 프린트 배선판 등에 이용되는 전해 구리박 및 압연 구리박을 사용할 수 있다. 시판 중인 전해 구리박으로서, 예를 들면 FO-WS-18(후루카와 덴키 고교 주식회사제, 상품명), NC-WS-20(후루카와 덴키 고교 주식회사제, 상품명), YGP-12(닛폰 덴카 주식회사제, 상품명), GTS-18(후루카와 덴키 고교 주식회사제, 상품명), 및 F2-WS-12(후루카와 덴키 고교 주식회사제, 상품명), F2-WS-18(후루카와 덴키 고교 주식회사제, 상품명)을 들 수 있다. 압연 구리박으로서, 예를 들면 TPC박(JX 긴조쿠 주식회사제, 상품명), HA박(JX 긴조쿠 주식회사제, 상품명), HA-V2박(JX 긴조쿠 주식회사제, 상품명), 및 C1100R(미쓰이 스미토모 긴조쿠 고잔 신도 주식회사제, 상품명)을 들 수 있다. 본 실시형태의 경화성 수지 조성물의 경화물과의 접착성의 관점에서, 조화(粗化) 처리를 실시하고 있는 구리박을 사용해도 된다. 내절성의 관점에서, 압연 구리박을 이용해도 된다. 또, 금속 부분은, 조화 처리에 의하여 형성된 조화면을 갖고 있어도 된다. 조화 처리를 실시하고 있는 구리박을 사용하는 경우, 전송 손실의 관점에서는, 구리박의 조화 처리는 최소한인 것이 바람직하고, 미세 조화의 구리박을 사용하는 것이 바람직하다. 미세 조화의 구리박으로서, 예를 들면, FV(FHG)-WS(FV-WS/FHG-WS, 구리박 제품, 후루카와 덴키 고교 주식회사제, 상품명), FZ-WS(구리박 제품, 후루카와 덴키 고교 주식회사제, 상품명)를 들 수 있다.
- [0096] 이상, 본 개시의 실시형태에 대하여 상세하게 설명했지만, 본 개시는 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 상술한 경화성 수지 조성물은, 보호층(커버 레이) 형성용 조성물, 또는, 층간 접착제로서의 용도 이외에, 이하의 용도로 사용할 수 있다. 즉, 경화성 수지 조성물은, 난접착 재료의 프라이머층, 접착층 부착 저유전 재료의 접착층 등의 용도에 사용할 수 있다. 경화성 수지 조성물의 도포 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 콤팩 코터, 바 코터, 다이 코터, 딥핑, 스프인 코트 등의 도포 방법을 이용할 수 있다. 또, 상술한 경화성 필름은, 빌드업 필름, 수지 부착 구리박의 수지층, 저유전 신축 기재 등의 용도에 사용할 수 있다.
- [0097] 실시예
- [0098] 본 개시에 대하여 이하의 실시예를 들어 더 구체적으로 설명한다. 단, 본 개시는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0099] (실시예 1~10 및 비교예 1~2)
- [0100] <경화성 수지 조성물의 제작>
- [0101] 표 1에 나타내는 각 재료를, 동일 표에 나타내는 고흡분의 비율(단위: 질량부)로 혼합하여, 경화성 수지 조성물을 제작했다. 경화성 수지 조성물은, 용제로서 톨루엔을 더하여, 고흡분 25질량%가 되도록 조제했다. 각 재료의 상세를 이하에 나타낸다.
- [0102] (A) 고무 성분
- [0103] FG1924: 무수 말레산 변성 스타이레네틸렌뷰틸렌스타이렌 엘라스토머(클레이튼 폴리머 재팬 주식회사, 상품명

"FG1924GT")

- [0104] (B) 에폭시기를 갖는 가교 성분
- [0105] HP7200L: 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지(DIC 주식회사제, 상품명 "EPICLON HP-7200L", 에폭시 당량: 247g/eq, 수평균 분자량: 288, 중량 평균 분자량: 401)
- [0106] HP7200: 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지(DIC 주식회사제, 상품명 "EPICLON HP-7200", 에폭시 당량: 258g/eq, 수평균 분자량: 323, 중량 평균 분자량: 504)
- [0107] HP7200H: 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지(DIC 주식회사제, 상품명 "EPICLON HP-7200H", 에폭시 당량: 276g/eq, 수평균 분자량: 435, 중량 평균 분자량: 917)
- [0108] HP7200HHH: 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지(DIC 주식회사제, 상품명 "EPICLON HP-7200HHH", 에폭시 당량: 280g/eq, 수평균 분자량: 578, 중량 평균 분자량: 1774)
- [0109] (C) 에스터계 경화제
- [0110] HPC8150-62T: 에스터계 경화제(DIC 주식회사제, 상품명 "EPICLON HPC8150-62T", 나프탈렌 구조를 함유하는 활성 에스터 화합물, 고형분 62질량%의 톨루엔 용액)
- [0111] (D) 경화 촉진제
- [0112] 1B2MZ: 1-벤질-2-메틸이미다졸(시코쿠 가세이 고교 주식회사제, 상품명 "1B2MZ")
- [0113] <적층 필름의 제작>
- [0114] 기재 필름으로서 이형 처리 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(도요보 주식회사제, 상품명 "퓨어렉스 A3100", 두께 25 μm)을 준비했다. 이 PET 필름의 이형 처리면 상에 나이프 코터(주식회사 고이 세이키제, 상품명 "SNC-350")를 이용하여 상기 경화성 수지 조성물을 도포했다. 도막을 건조기(주식회사 후타바 가가쿠제, 상품명 "MSO-80TPS") 중, 80℃에서 15분의 가열에 의하여 건조하여, 두께 30 μm의 경화성 필름을 형성했다. 형성한 경화성 필름에, 기재 필름과 동일한 이형 처리 PET 필름을, 이형 처리면이 경화성 필름 측이 되는 방향으로 보호 필름으로서 첩부하여, 적층 필름을 얻었다.
- [0115] [접착성의 측정]
- [0116] 실시예 및 비교예에서 얻어진 적층 필름의 보호 필름을 박리하고, 노출된 경화성 필름에, 표면 조도 Rz가 1.8 μm인 조화면을 갖는 전해 구리박(후루카와 덴키 고교 주식회사제, 상품명 "F2-WS-18", 두께 18 μm)(이하, "VLP-Cu박"이라고도 한다)을, 조화면이 경화성 필름 측이 되는 방향으로 증착했다. 그 상태에서, 진공 가압식 래미네이터(닛코·머티리얼즈 주식회사제, 상품명 "V130")를 이용하여, 압력 0.5MPa, 온도 100℃ 및 가압 시간 60초의 조건에서, VLP-Cu박을 경화성 필름에 래미네이팅했다. 이어서, 기재 필름을 박리하고, 노출된 경화성 필름에 조화면이 경화성 필름 측이 되는 방향으로 VLP-Cu박을 증착하여, 상기 조건에서 VLP-Cu박을 경화성 필름에 래미네이팅했다. 그 후, 건조기(주식회사 후타바 가가쿠제, 상품명 "MSO-80TPS") 중, 180℃에서 60분 가열함으로써, VLP-Cu박과, 경화성 필름의 경화물인 경화 필름과, VLP-Cu박을 갖는 적층체를 얻었다.
- [0117] 얻어진 적층체로부터, 길이 100mm, 폭 5mm의 크기의 필 강도 측정용의 샘플을 잘라냈다. 이 샘플의 일방의 VLP-Cu박 측의 면을 에폭시 접착제(현즈만·재팬 주식회사제, 상품명 "아탈다이트 래피드")로 유리판에 고정했다. 타방의 VLP-Cu박과 경화 필름을 지그(jig)로 잡고, 오토그래프(주식회사 시마즈 세이사쿠쇼제, 상품명 "EZLX")를 이용하여, 인장 속도 50mm/분의 조건에서 유리판에 고정한 VLP-Cu박으로부터, 경화 필름을 박리하는 90도 필 시험을 행했다. 얻어진 필 강도의 측정 결과를 표 1에 나타낸다. 필 강도는, 0.7kN/m 이상이면 합격이다.
- [0118] [비유전율(Dk) 및 유전 탄젠트(Df)의 측정]
- [0119] 실시예 및 비교예에서 얻어진 적층 필름을 180℃에서 60분 가열함으로써 경화성 필름을 경화시켜, 경화 필름을 형성시켰다. 경화 필름으로부터 기재 필름 및 보호 필름을 제거하고, 경화 필름을 60mm×60mm의 사이즈로 절단하여, 시험편을 얻었다. 이 시험편을 이용하여, SPDR(Split post dielectric resonators)법에 의하여 비유전율(Dk) 및 유전 탄젠트(Df)를 산출했다. 측정기에는 벡터형 네트워크 애널라이저 E8364B(키사이트·테크놀로지사제), CP531(주식회사 간토 덴시 오오 가이하쓰제) 및 CPMV2(프로그램)를 각각 사용하여, 분위기 온도 25℃, 주파수 10GHz의 조건에서 측정을 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0120]

[표 1]

재료	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교예 1	비교예 2
(A) 고무 성분	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	10.4	-	-	-	-	-	-	10.4	10.4	10.4	20	-
(B) 가교 성분	-	10.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	10.9	-	10.9	10.9	10.9	-	-	-	-	20
(C) 에스터계 경화제	-	-	-	11.3	-	-	-	-	-	-	-	-
	9.6	9.4	9.1	8.7	9.1	9.1	9.1	9.6	9.6	9.6	-	-
(D) 경화 촉진제	3	3	3	3	4	1	0.5	4	1	0.5	0.5	0.5
90도 펄 강도(kN/m)	4.4	3.3	4.0	4.3	3.4	3.2	3.1	3.4	3.1	3.3	3.5	3.2
	2.31	2.29	2.36	2.38	2.39	2.34	2.18	2.30	2.28	2.26	2.23	2.18
유전 특성	0.0017	0.0019	0.0022	0.0022	0.0022	0.0022	0.0020	0.0016	0.0017	0.0017	0.0057	0.0049

[0121]