



등록특허 10-2768029



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월13일

(11) 등록번호 10-2768029

(24) 등록일자 2025년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 59/30 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/38 (2006.01) C08G 59/22 (2006.01)

C08G 59/26 (2006.01) C08G 59/38 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01) C08L 101/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 59/306 (2013.01)

B32B 27/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7033129

(22) 출원일자(국제) 2019년07월11일

심사청구일자 2022년05월17일

(85) 번역문제출일자 2020년11월17일

(65) 공개번호 10-2021-0037606

(43) 공개일자 2021년04월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/027496

(87) 국제공개번호 WO 2020/022084

국제공개일자 2020년01월30일

(30) 우선권주장

JP-P-2018-140494 2018년07월26일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP06136093 A*

JP04314723 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 경화성 조성물, 프리프레그, 레진 시트, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판

(57) 요약

알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 를 함유하는 경화성 조성물.

(52) CPC특허분류

C08G 59/226 (2013.01)

C08G 59/26 (2013.01)

C08G 59/38 (2013.01)

C08G 59/4028 (2013.01)

C08G 59/621 (2013.01)

C08J 5/24 (2023.05)

C08K 3/013 (2018.01)

C08L 101/00 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 를 함유하고, 상기 에폭시 변성 실리콘 B 가, 400 ~ 4000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는, 경화성 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알케닐페놀 A 의 1 분자당 평균 페놀기수가 1 이상 3 미만이고, 상기 에폭시 변성 실리콘 B 의 1 분자당 평균 에폭시기수가 1 이상 3 미만이고, 상기 에폭시 화합물 C 의 1 분자당 평균 에폭시기수가 1 이상 3 미만인, 경화성 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 알케닐페놀 A 가, 디알릴비스페놀 및/또는 디프로페닐비스페놀을 함유하는, 경화성 조성물.

청구항 4

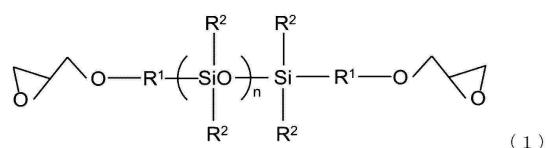
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에폭시 변성 실리콘 B 가, 140 ~ 250 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는, 경화성 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에폭시 변성 실리콘 B 가, 하기 식 (1) 로 나타내는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는, 경화성 조성물.

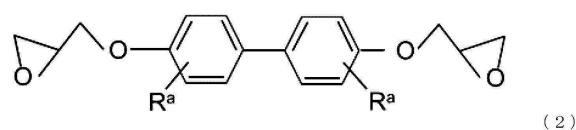


(식 중, R^1 은, 각각 독립적으로, 알킬렌기, 페닐렌기 또는 아르알킬렌기를 나타내고, R^2 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n 은, 1 이상의 정수를 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에폭시 화합물 C 가, 하기 식 (2) 로 나타내는 에폭시 화합물을 함유하는, 경화성 조성물.



(식 중, R^a 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에폭시 화합물 C 의 함유량이, 상기 에폭시 변성 실리콘 B 및 상기 에폭시 화합물 C 의 합계량 100 질량% 에 대하여, 5 ~ 50 질량% 인, 경화성 조성물.

청구항 8

알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 를 포함하고,

상기 에폭시 변성 실리콘 B 가, 400 ~ 4000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는, 경화성 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 중합체 D 의 중량 평균 분자량이 $3.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ 인, 경화성 조성물.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 중합체 D 중의 상기 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위의 함유량이, 상기 중합체 D 의 총질량에 대하여, 20 ~ 60 질량% 인, 경화성 조성물.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 중합체 D 의 알케닐기 당량이 300 ~ 1500 g/mol 인, 경화성 조성물.

청구항 12

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 중합체 D 의 함유량이, 수지 고형분 100 질량% 에 대하여, 5 ~ 50 질량% 인, 경화성 조성물.

청구항 13

제 1 항 또는 제 8 항에 있어서,

열경화성 수지 E 를 추가로 함유하는, 경화성 조성물.

청구항 14

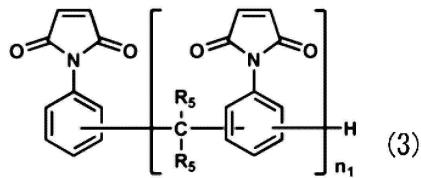
제 13 항에 있어서,

상기 열경화성 수지 E 가, 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 페놀 화합물, 알케닐 치환 나디이미드 화합물 및 에폭시 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 함유하는, 경화성 조성물.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 말레이미드 화합물이, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 및 하기 식 (3) 으로 나타내는 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는, 경화성 조성물.

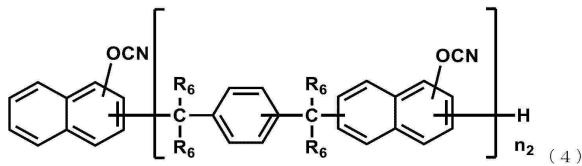


(식 중, R₅ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n₁ 은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

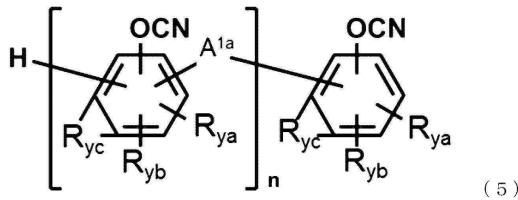
청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 시안산에스테르 화합물이, 하기 식 (4)로 나타내는 화합물 및/또는 하기 식 (4)로 나타내는 화합물을 제외한 하기 식 (5)로 나타내는 화합물을 포함하는, 경화성 조성물.



(식 중, R₆ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n₂ 는 1 이상의 정수를 나타낸다.)

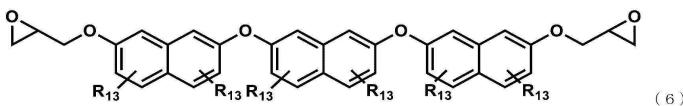


(식 중, R_{ya} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기를 나타내고, R_{yb} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, R_{yc} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 ~ 12 의 방향 고리를 나타내고, R_{yc} 는, 벤젠 고리와 축합 구조를 형성해도 되고, R_{yc} 는, 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되고, A^{1a} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기, 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기, 플루오레닐리덴기, 술포닐기, 산소 원자, 황 원자, 또는 단결합을 나타내고, R_{yc} 가 존재하지 않는 경우에는, 1 개의 벤젠 고리에 R_{ya} 및/또는 R_{yb} 의 기를 2 개 이상 가져도 되고, n 은, 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

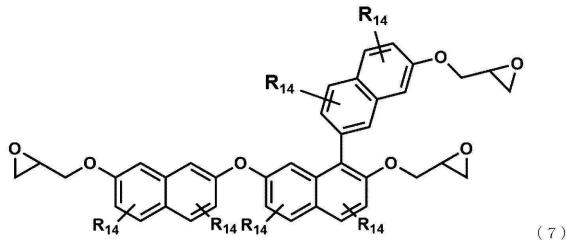
청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 에폭시 화합물이, 하기 식 (6)으로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (7)로 나타내는 화합물을 포함하는, 경화성 조성물.



(식 중, R₁₃ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 3 의 알케닐기를 나타낸다.)



(식 중, R₁₄ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 3 의 알케닐기를 나타낸다.)

청구항 18

제 1 항 또는 제 8 항에 있어서,

무기 충전재를 추가로 함유하고,

상기 무기 충전재의 함유량이, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 50 ~ 1000 질량부인, 경화성 조성물.

청구항 19

제 1 항 또는 제 8 항에 있어서,

프린트 배선판용인, 경화성 조성물.

청구항 20

기재와,

그 기재에 함침 또는 도포된, 제 1 항 또는 제 8 항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는, 프리프레그.

청구항 21

지지체와,

그 지지체의 표면에 배치된 제 1 항 또는 제 8 항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는, 레진 시트.

청구항 22

기재와, 그 기재에 함침 또는 도포된, 제 1 항 또는 제 8 항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는 프리프레그 및 지지체와, 그 지지체의 표면에 배치된 제 1 항 또는 제 8 항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는 레진 시트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상으로 형성된 적층체와,

그 적층체의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 포함하는, 금속박 피복 적층판.

청구항 23

기재와, 그 기재에 함침 또는 도포된, 제 1 항 또는 제 8 항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는 프리프레그 및 지지체와, 그 지지체의 표면에 배치된 제 1 항 또는 제 8 항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는 레진 시트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상으로 형성된 절연층과,

그 절연층의 표면에 형성된 도체층을 포함하는, 프린트 배선판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경화성 조성물, 프리프레그, 레진 시트, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판에 관한 것이다.

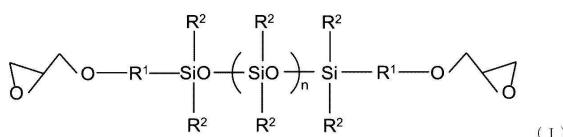
배경 기술

[0002] 최근, 전자 기기나 통신기, 퍼스널 컴퓨터 등에 널리 사용되고 있는 반도체 패키지의 고기능화, 소형화가 진행됨에 따라, 반도체 패키지용의 각 부품의 고집적화나 고밀도 실장화가 최근 더욱 더 가속되고 있다. 이에 수반하여, 반도체 패키지용의 프린트 배선판에 요구되는 여러 특성은 더욱 더 엄격한 것으로 되고 있다. 이와 같은 프린트 배선판에 요구되는 특성으로는, 예를 들어, 저열팽창률, 내약품성, 필 강도 등을 들 수 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 특정한 말레이미드 화합물과, 분자 구조 중에 에폭시기를 갖는 실리콘 화합물과, 폐놀성 수산기를 갖는 화합물을 함유하는 열경화성 수지 조성물은, 내열성 및 저열팽창성이 우수하고, 금속박 피복 적층판 및 다층 프린트 배선판에 바람직하게 사용되는 것이 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 폴리말레이미드와, 하기 식 (I)로 나타내는 디글리시딜폴리실록산과, 하기 식 (II)로 나타내는 디알릴비스페놀류의 부가 중합물과, 하기 식 (III)으로 나타내는 알릴화 폐놀 수지를 소정의 비율 및 조건으로 반응시켜 반도체 봉지용(封止用) 수지를 얻는 제조 방법이 개시되어 있다. 이 문헌에 의하면, 상기의 제조 방법에 의해 얻어지는 반도체 봉지용 수지는, 폴리말레이미드와, 상기의 부가 중합물의 상용성이 양호한 것, 나아가서는 반도체 봉지용 수지를 사용한 조성물의 경화물 특성(예를 들어, 높은 유리 전이 온도, 내습성 및 열시의 강도)이 우수하고, 반도체 봉지용 수지 조성물로서 신뢰성이 높은 것임이 개시되어 있다. 이 문헌에는, 하기 식 (III) 중, b 성분은, 폴리말레이미드와의 수지 생성 반응에 있어서 말레이미드기와 반응하여, 폴리말레이미드와 폴리실록산의 상용성을 개선하는 중요한 성분인 것으로 개시되어 있다.

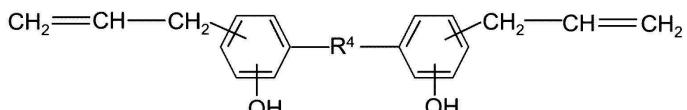
[0005] [화학식 1]



[0006]

[0007] (식 중, R'^1 은, 알킬렌기 또는 폐닐렌기를 나타내고, R'^2 는, 각각 독립적으로, 알킬기 또는 폐닐기를 나타내고, n 은 1 ~ 100의 정수(整數)를 나타낸다.)

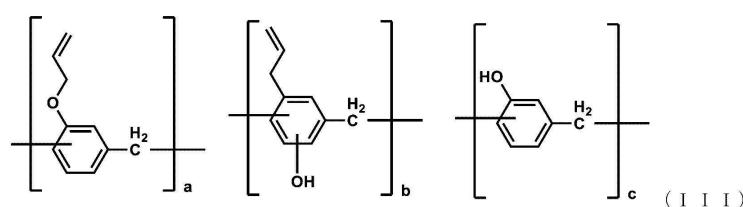
[0008] [화학식 2]



[0009]

[0010] (식 중, R^4 는, 에테르 결합, 메틸렌기, 프로필리텐기, 또는 직접 결합(단결합)을 나타낸다.)

[0011] [화학식 3]



[0012]

[0013] (상기 식 중, a, b, 및 c는, 각각 각 조성의 백분율을 나타내고, $0 < a, b, c < 100$ 또한 $a + b + c = 100$ 이다.)

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-149154호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평4-4213호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 특허문헌 1 과 같이, 분자 구조 중에 에폭시기를 갖는 실리콘 화합물과, 말레이미드 화합물과 같은 열경화성 수지를 포함하는 수지 조성물은, 저열팽창성이 우수하다. 그러나, 본 발명자들은, 상기 수지 조성물에 있어서, 상기 실리콘 화합물과 열경화성 수지의 상용성이 충분하지 않은 것에서 기인하여 성형성에 문제가 있는 것을 알아내었다. 또한, 본 발명자들은, 상기 수지 조성물은, 내약품성, 및 금속박 피복 적층판으로 할 때의 금속박 필 강도 (예를 들어, 동박 필 강도) 가 충분하지 않은 것을 알아내었다.

[0016] 한편, 특허문헌 2 에 기재된 수지 조성물은, 반도체 봉지용에 사용되는 것으로서, 프린트 배선판의 특성으로서 요구되는 저열팽창성, 내약품성 및 동박 필 강도에 대해서는 검토되어 있지 않다.

[0017] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 우수한 상용성, 저열팽창성, 및 내약품성을 갖는 경화성 조성물, 프리프레그, 레진 시트, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 알케닐페놀과, 에폭시 변성 실리콘과, 에폭시 변성 실리콘을 제외한 에폭시 화합물을 포함하는 경화성 조성물, 또는 이들을 구성 단위로서 갖는 중합체를 포함하는 경화성 조성물이면, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0019] 즉, 본 발명은 다음과 같다.

[0020] [1]

[0021] 알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 를 함유하는,

[0022] 경화성 조성물.

[0023] [2]

[0024] 상기 알케닐페놀 A 의 1 분자당 평균 폐놀기수가 1 이상 3 미만이고, 상기 에폭시 변성 실리콘 B 의 1 분자당 평균 에폭시기수가 1 이상 3 미만이고, 상기 에폭시 화합물 C 의 1 분자당 평균 에폭시기수가 1 이상 3 미만인,

[0025] [1] 에 기재된 경화성 조성물.

[0026] [3]

[0027] 상기 알케닐페놀 A 가, 디알릴비스페놀 및/또는 디프로페닐비스페놀을 함유하는,

[0028] [1] 또는 [2] 에 기재된 경화성 조성물.

[0029] [4]

[0030] 상기 에폭시 변성 실리콘 B 가 140 ~ 250 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는,

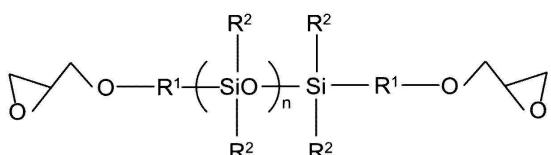
[0031] [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0032] [5]

[0033] 상기 에폭시 변성 실리콘 B 가, 하기 식 (1) 로 나타내는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는,

[0034] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0035] [화학식 4]



(1)

[0036]

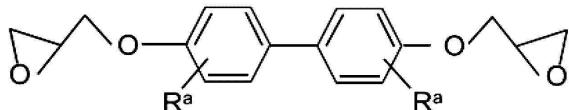
[0037] (식 중, R^1 은, 각각 독립적으로, 알킬렌기, 페닐렌기 또는 아로알킬렌기를 나타내고, R^2 는, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n 은, 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0038] [6]

[0039] 상기 에폭시 화합물 C 가 하기 식 (2) 로 나타내는 에폭시 화합물을 함유하는,

[0040] [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0041] [화학식 5]



(2)

[0042]

(식 중, R^a 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

[0044] [7]

[0045] 상기 에폭시 화합물 C 의 함유량이, 상기 에폭시 변성 실리콘 B 및 상기 에폭시 화합물 C 의 합계량 100 질량% 에 대하여, 5 ~ 50 질량% 인,

[0046] [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0047] [8]

[0048] 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 를 포함하는,

[0049] 경화성 조성물.

[0050] [9]

[0051] 상기 중합체 D 의 중량 평균 분자량이 $3.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$ 인,

[0052] [8] 에 기재된 경화성 조성물.

[0053] [10]

[0054] 상기 중합체 D 중의 상기 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위의 함유량이, 상기 중합체 D 의 총질량 에 대하여 20 ~ 60 질량% 인,

[0055] [8] 또는 [9] 에 기재된 경화성 조성물.

[0056] [11]

[0057] 상기 중합체 D 의 알케닐기 당량이 300 ~ 1500 g/mol 인,

[0058] [8] ~ [10] 에 기재된 어느 하나의 경화성 조성물.

[0059] [12]

[0060] 상기 중합체 D 의 함유량이, 수지 고형분 100 질량% 에 대하여, 5 ~ 50 질량% 인,

[0061] [8] ~ [11] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0062] [13]

[0063] 열경화성 수지 E 를 추가로 함유하는,

[0064] [1] ~ [12] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0065] [14]

[0066] 상기 열경화성 수지 E 가, 말레이이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 페놀 화합물, 알케닐 치환 나디이미드

화합물 및 에폭시 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 함유하는,

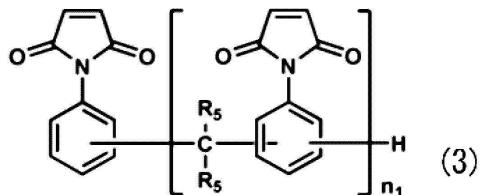
[0067] [13]에 기재된 경화성 조성물.

[0068] [15]

[0069] 상기 말레이미드 화합물이, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 및 하기 식 (3)으로 나타내는 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는,

[0070] [14]에 기재된 경화성 조성물.

[0071] [화학식 6]



[0072]

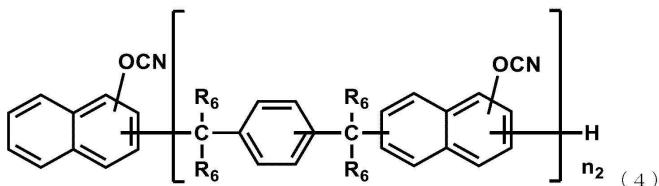
[0073] (식 중, R₅는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n₁은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0074] [16]

[0075] 상기 시안산에스테르 화합물이, 하기 식 (4)로 나타내는 화합물 및/또는 하기 식 (4)로 나타내는 화합물을 제외한 하기 식 (5)로 나타내는 화합물을 포함하는,

[0076] [14] 또는 [15]에 기재된 경화성 조성물.

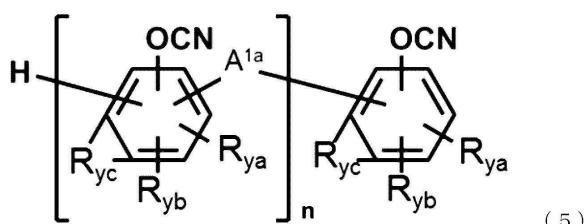
[0077] [화학식 7]



[0078]

[0079] (식 중, R₆은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n₂는 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0080] [화학식 8]



[0081]

[0082] (식 중, Rya는, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8의 알케닐기를 나타내고, Ryb는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10의 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, Ryc는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 ~ 12의 방향 고리를 나타내고, Ryc는, 벤젠 고리와 축합 구조를 형성해도 되고, Ryc는, 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되고, A^{1a}는, 탄소수 1 ~ 6의 알킬렌기, 탄소수 7 ~ 16의 아르알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10의 아릴렌기, 플루오레닐리덴기, 솔포닐기, 산소 원자, 황 원자, 또는 직접 결합(단결합)을 나타내고, Ryc가 존재하지 않는 경우에는, 1개의 벤젠 고리에 Rya 및/또는 Ryb의 기를 2개 이상 가져도 되고, n은, 1 ~ 10의 정수를 나타낸다.)

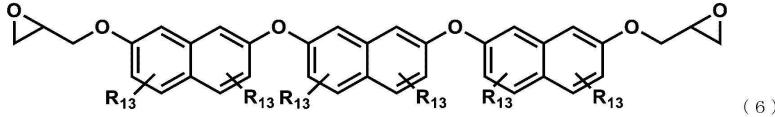
[0083]

[17]

[0084] 상기 에폭시 화합물이, 하기 식 (6)으로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (7)로 나타내는 화합물을 함유하는,

[0085] [14] ~ [16] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0086] [화학식 9]



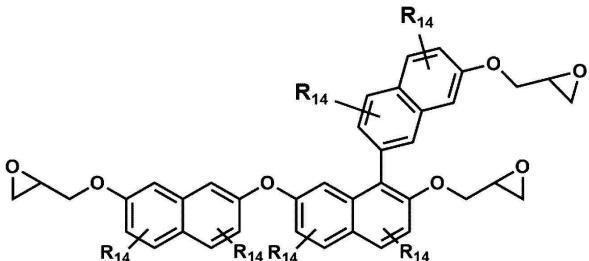
(6)

[0087]

(식 중, R₁₃은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 3의 알케닐기를 나타낸다.)

[0089]

[화학식 10]



(7)

[0090]

(식 중, R₁₄은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 3의 알케닐기를 나타낸다.)

[0092]

[18]

[0093]

무기 충전제를 추가로 함유하고,

[0094]

상기 무기 충전제의 함유량이, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 50 ~ 1000 질량부인,

[0095]

[1] ~ [17] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0096]

[19]

[0097]

프린트 배선판용인,

[0098]

[1] ~ [18] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물.

[0099]

[20]

[0100]

기재와,

[0101]

그 기재에 함침 또는 도포된 [1] ~ [19] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는,

[0102]

프리프레그.

[0103]

[21]

[0104]

지지체와, 그 지지체의 표면에 배치된 [1] ~ [19] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 조성물을 포함하는,

[0105]

레진 시트.

[0106]

[22]

[0107]

[20]에 기재된 프리프레그 및 [21]에 기재된 레진 시트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상으로 형성된 적층체와,

[0108]

그 적층체의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 포함하는,

[0109]

금속박 피복 적층판.

- [0110] [23]
- [0111] [20]에 기재된 프리프레그 및 [21]에 기재된 레진 시트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상으로 형성된 절연층과,
- [0112] 그 절연층의 표면에 형성된 도체층을 포함하는,
- [0113] 프린트 배선판.

발명의 효과

- [0114] 본 발명에 의하면, 우수한 상용성, 저열팽창성, 및 내약품성을 갖는 경화성 조성물, 프리프레그, 레진 시트, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판을 제공할 수 있다.

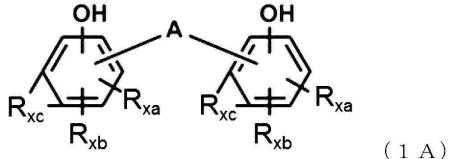
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0115] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태 (이하 「본 실시형태」라고 한다.)에 대해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니며, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 여러 가지 변형이 가능하다.
- [0116] 본 명세서에 말하는 「수지 고형분」이란, 특별한 기재가 없는 한, 본 실시형태의 경화성 조성물에 있어서의 용제 및 충전재를 제외한 성분을 말하고, 수지 고형분 100 질량부란, 경화성 조성물에 있어서의 용제 및 충전재를 제외한 성분의 합계가 100 질량부인 것을 말한다.
- [0117] 본 명세서에 말하는 「상용성」이란, 경화성 조성물에 있어서, 실리콘 성분인 중합체 D 와 다른 열경화성 수지의 상용성을 말한다. 상용성이 우수한 것에서 기인하여, 성형시에 중합체 D 의 분리가 억제되고, 외관이 우수한 성형체를 얻을 수 있는 것 외에, 얻어진 성형체의 물성의 등방성도 우수하다.
- [0118] [제 1 실시형태 : 경화성 조성물]
- [0119] 제 1 실시형태의 경화성 조성물은, 알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 에폭시 변성 실리콘 B 를 제외한 에폭시 화합물 C (이하, 간단히 「에폭시 화합물 C」라고도 한다.)를 함유한다. 이를 성분을 포함하는 경화성 조성물은, 에폭시 변성 실리콘 B 와의 상용성이 충분하지 않은 열경화성 수지와의 상용성도 보다 우수한 경향이 있다. 이것에서 기인하여, 경화성 조성물은, 보다 우수한 상용성이 발현 가능해진다. 또, 경화성 조성물은, 이를 성분의 각각의 일부를 반응 (중합) 시켜 사용하면, 보다 우수한 저열팽창성 및 내약품성이 발현 가능해진다.
- [0120] [알케닐페놀 A]
- [0121] 알케닐페놀 A 는, 1 개 이상의 알케닐기가 폐놀성 방향 고리에 직접 결합한 구조를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 경화성 조성물은, 알케닐페놀 A 를 함유함으로써, 우수한 상용성을 발현할 수 있다.
- [0122] 알케닐기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2 ~ 30 의 알케닐기를 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 알케닐기는, 알릴기 및/또는 프로페닐기인 것이 바람직하고, 알릴기인 것이 더욱 바람직하다. 1 개의 폐놀성 방향 고리에 직접 결합하고 있는 알케닐기의 수는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 1 ~ 4 이다. 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1 개의 폐놀성 방향 고리에 직접 결합하고 있는 알케닐기의 수는, 바람직하게는 1 ~ 2 이고, 더욱 바람직하게는 1 이다.
- [0123] 폐놀성 방향 고리는, 1 개 이상의 수산기가 방향 고리에 직접 결합한 것을 말하고, 폐놀 고리나 나프톨 고리를 들 수 있다. 1 개의 폐놀성 방향 고리에 직접 결합하고 있는 수산기의 수는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 1 ~ 2 이고, 바람직하게는 1 이다.
- [0124] 폐놀성 방향 고리는, 알케닐기 이외의 치환기를 가지고 있어도 된다. 그러한 치환기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 분기형 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10 의 분기형 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10 의 고리형 알콕시기, 및 할로겐 원자를 들 수 있다. 폐놀성 방향 고리가 알케닐기 이외의 치환기를 갖는 경우, 1 개의 폐놀성 방향 고리에 직접 결합하고 있는 당해 치환기의 수는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 1 ~ 2 이다. 또, 당해 치환기의 폐놀성 방향 고리에 대한 결합 위치도 특별히 한정되지 않는다.
- [0125] 알케닐페놀 A 는, 1 개 이상의 알케닐기가 폐놀성 방향 고리에 직접 결합한 구조를 1 개 또는 복수 가져도

된다. 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 알케닐페놀 A 는, 1 개 이상의 알케닐기가 페놀성 방향 고리에 직접 결합한 구조를 1 개 또는 2 개 갖는 것이 바람직하고, 2 개 갖는 것이 바람직하다.

[0126] 알케닐페놀 A 는, 예를 들어, 하기 식 (1A) 또는 하기 식 (1B)로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0127] [화학식 11]

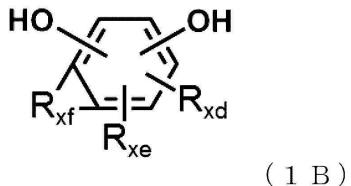


[0128]

(식 중, Rxa 는, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기를 나타내고, Rxb 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, Rxc 는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 ~ 12 의 방향 고리를 나타내고, Rxc 는, 벤젠 고리와 축합 구조를 형성해도 되고, Rxc 는, 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되고, A 는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기, 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기, 플루오레닐리텐기, 술포닐기, 산소 원자, 황 원자, 또는 직접 결합(단결합)을 나타내고, Rxc 가 존재하지 않는 경우에는, 1 개의 벤젠 고리에 Rxa 및/또는 Rxb 의 기를 2 개 이상 가져도 된다.)

[0130]

[화학식 12]



[0131]

(식 중, Rxd 는, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기를 나타내고, Rxe 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, Rxf 는, 탄소수 4 ~ 12 의 방향 고리를 나타내고, Rxf 는, 벤젠 고리와 축합 구조를 형성해도 되고, Rxf 는, 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되고, Rxf 가 존재하지 않는 경우에는, 1 개의 벤젠 고리에 Rxd 및/또는 Rxe 의 기를 2 개 이상 가져도 된다.)

[0133]

식 (1A) 및 식 (1B) 중, Rxa 및 Rxd 로서 나타내는 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 비닐기, 일릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0134]

식 (1A) 및 식 (1B) 중, Rxc 및 Rxf 로 나타내는 기가 벤젠 고리와 축합 구조를 형성하고 있는 경우로는, 예를 들어, 페놀성 방향 고리로서, 나프톨 고리를 포함하는 화합물을 들 수 있다. 또, 식 (1A) 및 식 (1B) 중, Rxc 및 Rxf 로 나타내는 기가 존재하지 않는 경우로는, 예를 들어, 페놀성 방향 고리로서, 페놀 고리를 포함하는 화합물을 들 수 있다.

[0135]

식 (1A) 및 식 (1B) 중, Rxb 및 Rxe 로서 나타내는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 칙사슬형 알킬기, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 분기형 알킬기를 들 수 있다.

[0136]

식 (1A) 중, A 로서 나타내는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기를 들 수 있다. A 로서 나타내는 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 식 : $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 또는 식 : $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (식 중, Ar 은, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 비페닐렌기를 나타낸다.)로 나타내는 기를 들 수 있고, A 로서 나타내는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 페닐렌 고리를 들 수 있다.

[0137]

식 (1B)로 나타내는 화합물은, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, Rxf 가 벤젠 고리인 것 (디하이드록시나프탈렌 골격을 포함하는 화합물)이 바람직하다.

[0138]

알케닐페놀 A 는, 상용성을 한층 향상시키는 관점에서, 비스페놀류의 2 개의 페놀성 방향 고리에 각각 1 개의 알케닐기가 결합한 알케닐비스페놀인 것이 바람직하다. 동일한 관점에서, 알케닐비스페놀은, 비스페놀류의

2 개의 폐놀성 방향 고리에 각각 1 개의 알릴기가 결합한 디알릴비스페놀, 및/또는 비스페놀류의 2 개의 폐놀성 방향 고리에 각각 1 개의 프로페닐기가 결합한 디프로페닐비스페놀인 것이 바람직하다.

[0139] 디알릴비스페놀로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, o,o'-디알릴비스페놀 A (다이와 화성 공업 주식회사 제품의 「DABPA」), o,o'-디알릴비스페놀 F, o,o'-디알릴비스페놀 S, o,o'-디알릴비스페놀플루오렌을 들 수 있다. 디프로페닐비스페놀로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, o,o'-디프로페닐비스페놀 A (군에이 화학 공업 주식회사의 「PBA01」), o,o'-디알릴비스페놀 F, o,o'-디프로페닐비스페놀 S, 및 o,o'-디프로페닐비스페놀플루오렌을 들 수 있다.

[0140] 알케닐페놀 A 의 1 분자당 평균 폐놀기수는, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1 이상 3 미만인 것이 바람직하고, 1.5 이상 2.5 이하인 것이 보다 바람직하다. 평균 폐놀기수는, 이하의 식에 의해 산출된다.

수학식 1

$$\text{평균 폐놀기수} = \sum_{i=1}^n (A_i \times X_i)$$

[0141]

[0142] 식 중, A_i 는, 분자 중에 i 개의 폐놀기를 갖는 알케닐페놀의 폐놀기수를 나타내고, X_i 는, 분자 중에 i 개의 폐놀기를 갖는 알케닐페놀의 알케닐페놀 전체에서 차지하는 비율을 나타내고, $X_1 + X_2 + \dots + X_n = 1$ 이다.

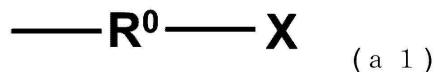
[0143] [에폭시 변성 실리콘 B]

[0144] 에폭시 변성 실리콘 B 는, 에폭시기 함유기에 의해 변성된 실리콘 화합물 또는 수지이면 특별히 한정되지 않는다. 경화성 조성물은, 에폭시 변성 실리콘 B 를 함유함으로써, 우수한 저열팽창성 및 내약품성을 발현할 수 있다.

[0145] 실리콘 화합물 또는 수지는, 실록산 결합이 반복하여 형성된 폴리실록산 골격을 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 폴리실록산 골격은, 직사슬형의 골격이어도 되고, 고리형의 골격이어도 되고, 망목상의 골격이어도 된다. 이 중에서도, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 직사슬형의 골격인 것이 바람직하다.

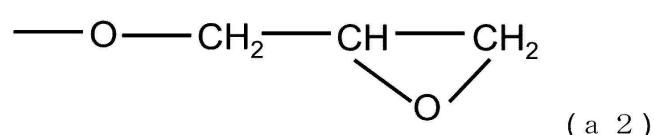
[0146] 에폭시기 함유기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (a1) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0147] [화학식 13]



[0148] [0149] (식 중, R^0 은, 알킬렌기 (예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기) 를 나타내고, X 는, 하기 식 (a2) 로 나타내는 1 가의 기 또는 하기 식 (a3) 으로 나타내는 1 가의 기를 나타낸다.)

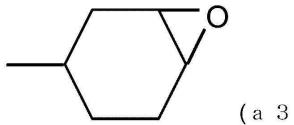
[0150] [화학식 14]



[0151]

[0152]

[화학식 15]



[0153]

[0154]

에폭시 변성 실리콘 B 는, 140 ~ 250 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 바람직하다. 에폭시 변성 실리콘 B 는, 상기 범위 내에 있는 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유함으로써, 열경화성 수지와의 상용성, 저열팽창성 및 내약품성을 균형 있게 한층 향상시킬 수 있는 경향이 있다.

상기 에폭시 당량은, 동일한 관점에서, 145 ~ 245 g/mol 인 것이 보다 바람직하고, 150 ~ 240 g/mol 인 것이 더욱 바람직하다.

[0155]

에폭시 변성 실리콘 B 는, 열경화성 수지와의 상용성, 저열팽창성 및 내약품성을 균형 있게 한층 향상시킬 수 있는 관점에서, 2 종 이상의 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 2 종 이상의 에폭시 변성 실리콘은, 각각 상이한 에폭시 당량을 갖는 것이 바람직하고, 50 ~ 350 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘과, 400 ~ 4000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 보다 바람직하고, 140 ~ 250 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘과, 450 ~ 3000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0156]

에폭시 변성 실리콘 B 가 2 종 이상의 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 경우, 에폭시 변성 실리콘 B 의 평균 에폭시 당량은, 140 ~ 3000 g/mol 인 것이 바람직하고, 250 ~ 2000 g/mol 인 것이 보다 바람직하고, 300 ~ 1000 g/mol 인 것이 더욱 바람직하다. 평균 에폭시 당량은, 이하의 식에 의해 산출된다.

수학식 2

$$\text{평균 에폭시 당량} = \sum_{i=1}^n (E_i \times W_i)$$

[0157]

[0158]

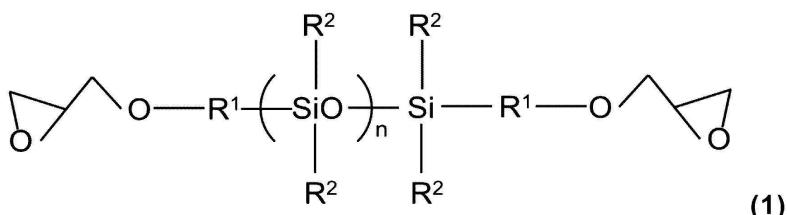
(식 중, E_i 는, 2 종 이상의 에폭시 변성 실리콘 중 1 종의 에폭시 변성 실리콘의 에폭시 당량을 나타내고, W_i 는, 에폭시 변성 실리콘 B 中의 상기 에폭시 변성 실리콘의 비율을 나타내고, $W_1 + W_2 + \dots + W_n = 1$ 이다.)

[0159]

에폭시 변성 실리콘 B 는, 열경화성 수지와의 상용성, 저열팽창성 및 내약품성을 균형 있게 한층 향상시킬 수 있는 관점에서, 하기 식 (1)로 나타내는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 바람직하다.

[0160]

[화학식 16]



[0161]

[0162]

(식 중, R^1 은, 각각 독립적으로, 알킬렌기, 페닐렌기 또는 아르알킬렌기를 나타내고, R^2 는, 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n 은, 1 이상의 정수를 나타낸다.)

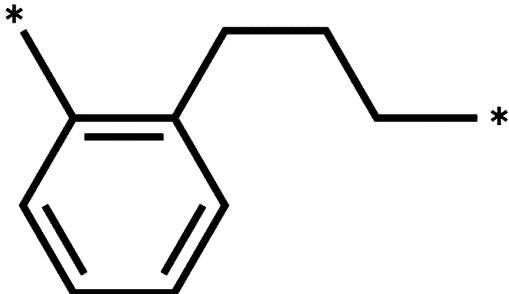
[0163]

식 (1) 중, R^1 은, 각각 독립적으로, 알킬렌기, 페닐렌기 또는 아르알킬렌기를 나타낸다. 식 (1) 중, R^1 로 나타내는 알킬렌기는, 직사슬형, 분기형 또는 고리형 중 어느 것이어도 된다. 알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 1 ~ 12 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 4 이다. 알킬렌기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어,

메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기를 들 수 있다.

[0164] 식 (1) 중, R^1 로 나타내는 아르알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 7 ~ 30이고, 보다 바람직하게는 7 ~ 13이다. 아르알킬렌기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (X-I)로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0165] [화학식 17]



식 (X-I)

[0166] (식 (X-I) 중, *는 결합손을 나타낸다.)

[0168] 식 (1) 중, R^1 로 나타내는 기는, 추가로 치환기를 가지고 있어도 되고, 치환기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 10의 직사슬형 알킬기, 탄소수 3 ~ 10의 분기형 알킬기, 탄소수 3 ~ 10의 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 10의 직사슬형 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10의 분기형 알콕시기, 및 탄소수 3 ~ 10의 고리형 알콕시기를 들 수 있다. 이들 중에서도, R^1 은, 프로필렌기인 것이 특히 바람직하다.

[0169] 식 (1) 중, R^2 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10의 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다. 상기 알킬기 및 페닐기는, 치환기를 가져도 된다. 탄소수 1 ~ 10의 알킬기는, 직사슬형, 분기형 또는 고리형 중 어느 것 이어도 된다. 알킬기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 웬틸기, 헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, 및 시클로헥실기를 들 수 있다. 이들 중에서도, R^2 는, 메틸기 또는 페닐기인 것이 바람직하다.

[0170] 식 (1) 중, n 은 1 이상의 정수를 나타내고, 예를 들어, 1 ~ 100이다. 열경화성 수지와의 상용성, 저열팽창성 및 내약품성을 균형 있게 한층 향상시킬 수 있는 관점에서, n 은, 바람직하게는 50이하이고, 보다 바람직하게는 30이하이고, 더욱 바람직하게는 20이하이다.

[0171] 에폭시 변성 실리콘 B는, 열경화성 수지와의 상용성, 저열팽창성 및 내약품성을 균형 있게 한층 향상시키는 관점에서, 식 (1)로 나타내는 에폭시 변성 실리콘을 2종류 이상 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 2종류 이상 함유하는 에폭시 변성 실리콘은, 각각 상이한 n 을 갖는 것이 바람직하고, 식 (1)에 있어서 n 이 1 ~ 2인 에폭시 변성 실리콘과, 식 (1)에 있어서 n 이 5 ~ 20인 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0172] 에폭시 변성 실리콘 B의 1분자당 평균 에폭시기수는, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1이상 3미만인 것이 바람직하고, 1.5이상 2.5이하인 것이 보다 바람직하다. 평균 에폭시기수는, 이하의 식에 의해 산출된다.

수학식 3

$$\text{평균 에폭시기수} = \sum_{i=1}^n (B_i \times Y_i)$$

[0173]

[0174] (식 중, Bi 는, 문자 중에 i 개의 에폭시기를 갖는 에폭시 변성 실리콘의 에폭시기수를 나타내고, Y_i 는, 문자 중에 i 개의 에폭시기를 갖는 에폭시 변성 실리콘의 에폭시 변성 실리콘 전체에서 차지하는 비율을 나타내고, $Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n = 1$ 이다.)

[0175] [에폭시 화합물 C]

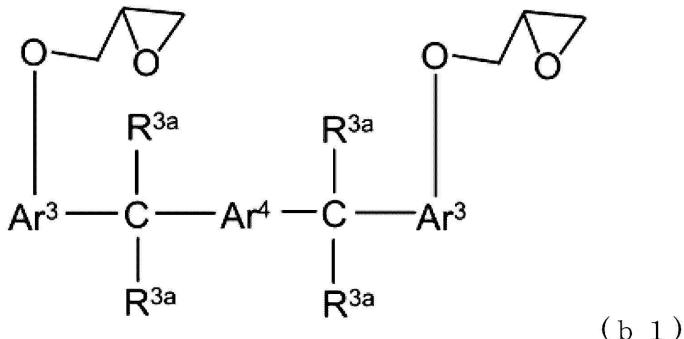
[0176] 에폭시 화합물 C 는, 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물이고, 보다 구체적으로는, 폴리실록산 골격을 갖지 않는 에폭시 화합물이다. 경화성 조성물은, 에폭시 화합물 C 를 함유함으로써, 우수한 상용성, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있다.

[0177] 에폭시 화합물 C 로는, 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 에폭시 화합물은, 한층 우수한 상용성, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 관점에서, 1 문자 중에 에폭시기를 2 개 갖는 2 관능 에폭시 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0178] 2 관능 에폭시 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비스페놀형 에폭시 수지 (예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 E 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 및 비스페놀플루오렌형 에폭시 수지), 페놀류 노볼락형 에폭시 수지 (예를 들어, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지), 트리스페놀메탄형 에폭시, 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐 골격을 함유하는 비페닐형 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 함유하는 나프탈렌형 에폭시 수지, 디하이드로안트라센 골격을 함유하는 안트라센형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 폴리올형 에폭시 수지, 이소시아누레이트 고리 함유 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 플루오렌 골격을 함유하는 플루오렌형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지 ; 이들의 할로겐 화합물을 들 수 있다. 이들 에폭시 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0179] 아르알킬형 에폭시 수지로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (b1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0180] [화학식 18]



[0181]

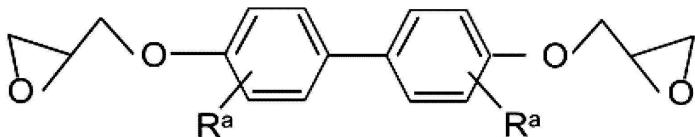
[0182] (식 중, Ar^3 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar^4 는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 또는 비페닐 고리를 나타내고, R^{3a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 각 고리는, 글리시딜옥시기 이외의 치환기 (예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 페닐기) 를 가져도 된다.)

[0183]

비페닐형 에폭시 수지로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (b2) 로 나타내는 화합물 (화합물 b2) 을 들 수 있다.

[0184]

[화학식 19]



(b 2)

[0185]

(식 중, R^a 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

[0187]

식 (b2) 중, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기는, 직사슬형, 분기형 또는 고리형 중 어느 것이어도 된다. 알킬기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, 및 시클로헥실기를 들 수 있다.

[0188]

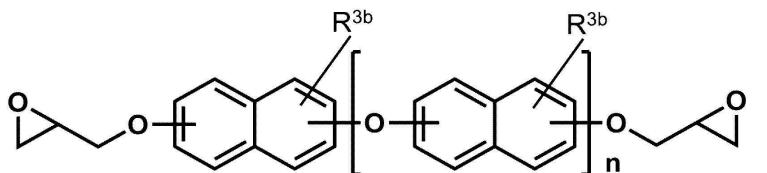
비페닐형 에폭시 수지가 화합물 b2 인 경우, 비페닐형 에폭시 수지는, 알킬기인 R^a 의 수가 상이한 화합물 b2 의 혼합물의 형태이어도 된다. 구체적으로는, 알킬기인 R^a 의 수가 상이한 비페닐형 에폭시 수지의 혼합물이 바람직하고, 알킬기인 R^a 의 수가 0 인 화합물 b2 와, 알킬기인 R^a 의 수가 4 인 화합물 b2 의 혼합물이 보다 바람직하다.

[0189]

나프탈렌형 에폭시 수지로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (b3) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0190]

[화학식 20]



(b 3)

[0191]

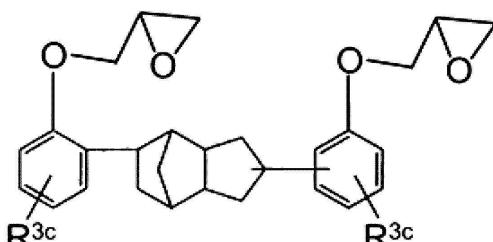
(식 중, R^{3b} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기), 아르알킬기, 벤질기, 나프틸기 또는 글리시딜옥시기를 함유하는 나프틸기를 나타내고, n 은, 0 이상의 정수 (예를 들어, 0 ~ 2) 를 나타낸다.)

[0193]

디시클로펜타디엔형 에폭시 수지로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (b4) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0194]

[화학식 21]



(b 4)

[0195]

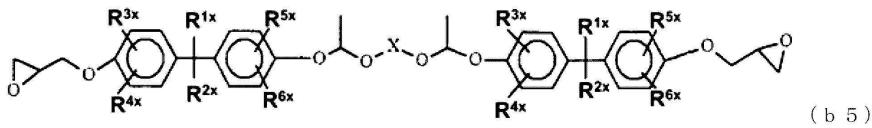
(식 중, R^{3c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기)를 나타낸다.)

[0197]

비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (b5) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0198]

[화학식 22]



[0199]

[0200]

(식 중, R^{1x} 및 R^{2x} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, $R^{3x} \sim R^{6x}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 또는 브롬 원자를 나타내고, X 는, 에틸렌옥시에틸기, 디(에틸렌옥시)에틸기, 트리(에틸렌옥시)에틸기, 프로필렌옥시프로필기, 디(프로필렌옥시)프로필기, 트리(프로필렌옥시)프로필기, 또는 탄소수 2 ~ 15 의 알킬렌기 (예를 들어, 메틸렌기 또는 에틸렌기) 를 나타낸다.)

[0201]

이들 중에서도, 에폭시 화합물 C 는, 한층 우수한 상용성, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 관점에서, 비스페놀형 에폭시 수지, 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 및 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하고, 비페닐형 에폭시 수지 및/또는 나프탈렌형 에폭시 수지인 것이 보다 바람직하다.

[0202]

에폭시 화합물 C 의 1 분자당 평균 에폭시기수는, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하고 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1 이상 3 미만인 것이 바람직하고, 1.5 이상 2.5 이하인 것이 보다 바람직하다. 평균 에폭시 기수는, 이하의 식에 의해 산출된다.

수학식 4

$$\text{평균 에폭시기수} = \sum_{i=1}^n (C_i \times Z_i)$$

[0203]

[0204]

(식 중, C_i 는, 분자 중에 i 개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물의 에폭시기수를 나타내고, Z_i 는, 분자 중에 i 개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물의 에폭시 화합물 전체에서 차지하는 비율을 나타내고, $Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n = 1$ 이다.)

[0205]

에폭시 화합물 C 의 함유량은, 한층 우수한 상용성, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 관점에서, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 의 합계량 100 질량% 에 대하여, 5 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 50 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 20 ~ 50 질량% 인 것이 특히 바람직하다.

[0206]

[알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 F]

[0207]

제 1 실시형태의 경화성 조성물은, 한층 우수한 동박 밀착성을 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 F 를 함유하는 것이 바람직하다. 페놀 화합물 F 로는, 특별히 한정되지 않지만, 비스페놀형 페놀 수지 (예를 들어, 비스페놀 A 형 수지, 비스페놀 E 형 수지, 비스페놀 F 형 수지, 비스페놀 S 형 수지 등), 페놀류 노볼락 수지 (예를 들어, 페놀 노볼락 수지, 나프톨 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지 등), 글리시딜에스테르형 페놀 수지, 나프탈렌형 페놀 수지, 안트라센형 페놀 수지, 디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 비페닐형 페놀 수지, 지환식 페놀 수지, 폴리올형 페놀 수지, 아르알킬형 페놀 수지, 페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지, 플루오렌형 페놀 수지 등을 들 수 있다. 이들 페놀 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0208]

이들 중에서도, 페놀 화합물 F 는, 한층 우수한 상용성 및 동박 밀착성을 발현할 수 있는 관점에서, 1 분자 중에 페놀성 수산기를 2 개 갖는 2 관능 페놀 화합물인 것이 바람직하다.

[0209]

2 관능 페놀 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 비스페놀, 비스크레졸, 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀류 (예를 들어, 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀, 플루오렌 골격을 갖는 비스크레졸 등), 비페놀 (예를 들어, p,p'-비페놀 등), 디하이드록시디페닐에테르 (예를 들어, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르 등), 디하이드록시디페닐케

톤 (예를 들어, 4,4'-디하이드록시디페닐케톤 등), 디하이드록시디페닐술파이드 (예를 들어, 4,4'-디하이드록시디페닐술파이드 등), 디하이드록시아렌 (예를 들어, 하이드로퀴논 등) 을 들 수 있다. 이들 2 관능 페놀 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 2 관능 페놀 화합물은, 한 층 우수한 동박 밀착성을 발현할 수 있는 관점에서, 비스페놀, 비스크레졸, 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀류인 것이 바람직하다.

[0210] 알케닐페놀 A 의 함유량은, 한층 우수한 상용성을 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 F 의 총량 100 질량부에 대하여, 1 ~ 50 질량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 45 질량부인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 40 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0211] 에폭시 변성 실리콘 B 의 함유량은, 한층 우수한 저열팽창성 및 내약품성을 균형 있게 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 F 의 총량 100 질량부에 대하여, 5 ~ 70 질량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 60 질량부인 것이 보다 바람직하고, 40 ~ 50 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0212] 에폭시 화합물 C 의 함유량은, 한층 우수한 상용성, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 F 의 총량 100 질량부에 대하여, 1 ~ 50 질량부인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0213] 페놀 화합물 F 의 함유량은, 한층 우수한 동박 밀착성을 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 F 의 총량 100 질량부에 대하여, 1 ~ 50 질량부인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0214] 또한, 경화성 조성물이, 페놀 화합물 F 를 함유하지 않는 경우, 상기 서술한 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 의 각 함유량은, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 의 총량 100 질량부에 대한 함유량을 나타낸다.

[제 2 실시형태 : 경화성 조성물]

[0216] 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 를 포함한다. 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 및 에폭시 화합물 C 로는, 상기 제 1 실시형태에서 기재한 것을 사용할 수 있다.

[0217] 중합체 D 는, 실리콘계 화합물과의 상용성이 부족한 열경화성 수지와 혼합했을 경우에 있어서도, 충분한 상용성을 발휘할 수 있다. 이로써, 중합체 D 와 열경화성 수지를 포함하는 경화성 조성물은, 균일한 바니시나 경화물을 부여할 수 있다. 당해 경화성 조성물을 사용하여 얻어지는 프리프레그 등의 경화물은, 각 성분이 균일하게 상용한 것이고, 성분의 불균일에 의한 물성의 편차가 억제된 것이 된다.

[0218] 또한, 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 중합체 D 에 더하여, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 및 에폭시 화합물 C 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 제 2 실시형태의 경화성 조성물에 포함되는 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 또는 에폭시 화합물 C 는, 중합체 D 의 중합 후에 잔존한 미반응 성분이어도 되고, 정제한 중합체 D 에 대하여, 다시 첨가한 성분이어도 된다.

[0219] [중합체 D]

[0220] 중합체 D 는, 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하고, 필요에 따라, 페놀 화합물 F 에서 유래하는 구성 단위를 추가로 함유해도 된다. 이하, 각 구성 단위를 각각 구성 단위 A, B, C, F 라고도 한다. 중합체 D 를 사용함으로써, 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 한층 우수한 상용성, 열팽창성, 내약품성, 필 강도 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있다.

[0221] 중합체 D 의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 있어서의 폴리스티렌 환산으로, 3.0×10^3 ~ 5.0×10^4 인 것이 바람직하고, 3.0×10^3 ~ 2.0×10^4 인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 3.0×10^3 이상임으로써, 경화성 조성물은, 한층 우수한 동박 밀착성 및 내약품성을 발현할 수 있는 경향이 있다. 중량 평균 분자량이 5.0×10^4 이하임으로써, 한층 우수한 상용성을 발현할 수 있는 경향이 있다.

- [0222] 중합체 D 중의 구성 단위 A 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대하여, 5 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하다. 구성 단위 A 의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 경화성 조성물은, 한층 우수한 상용성을 발현할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 구성 단위 A 의 함유량은, 10 ~ 45 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 40 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0223] 중합체 D 중의 구성 단위 B 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대하여, 20 ~ 60 질량% 인 것이 바람직하다. 구성 단위 B 의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 경화성 조성물은, 한층 우수한 저열팽창성 및 내약품성을 균형 있게 발현할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 구성 단위 B 의 함유량은, 25 ~ 55 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 30 ~ 50 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0224] 구성 단위 B 는, 50 ~ 350 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (이하, 「저당량 에폭시 변성 실리콘 B1」 이라도 한다.) 과, 400 ~ 4000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (이하, 「고당량 에폭시 변성 실리콘 B2」 라고도 한다.) 에서 유래하는 구성 단위인 것이 바람직하다.
- [0225] 중합체 D 중의 저당량 에폭시 변성 실리콘 B1 에서 유래하는 구성 단위 B1 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대하여, 5 ~ 22.5 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 20 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 17 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0226] 중합체 D 중의 고당량 에폭시 변성 실리콘 B2 에서 유래하는 구성 단위 B2 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대하여, 15 ~ 55 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 52.5 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 25 ~ 50 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0227] 구성 단위 B1 의 함유량에 대한 구성 단위 B2 의 함유량의 질량비는, 1.5 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1.7 ~ 3.5 인 것이 보다 바람직하고, 1.9 ~ 3.1 인 것이 더욱 바람직하다. 구성 단위 B1 및 구성 단위 B2 의 함유량이 상기 관계를 가짐으로써, 동박 밀착성 및 내약품성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0228] 중합체 D 중의 구성 단위 C 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대하여, 5 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하다. 구성 단위 C 의 함유량이 상기 범위 내이면, 경화성 조성물은, 한층 우수한 상용성, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 구성 단위 C 의 함유량은, 10 ~ 25 질량% 인 것이 바람직하고, 15 ~ 20 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0229] 또, 구성 단위 C 의 함유량은, 구성 단위 B 및 구성 단위 C 의 총질량에 대하여, 5 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하고, 5 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 50 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 20 ~ 50 질량% 인 것이 특히 바람직하다. 구성 단위 B 및 구성 단위 C 의 함유량이 상기 관계를 가짐으로써, 한층 우수한 상용성, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0230] 중합체 D 중의 구성 단위 F 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대하여, 5 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하다. 구성 단위 F 의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 경화성 조성물은, 한층 우수한 동박 밀착성을 발현할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 구성 단위 F 의 함유량은, 10 ~ 25 질량% 인 것이 바람직하고, 15 ~ 20 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0231] 중합체 D 의 알케닐기 당량은, 300 ~ 1500 g/mol 인 것이 바람직하다. 알케닐기 당량이 300 g/mol 이상임으로써, 경화성 조성물의 경화률은, 탄성률이 한층 저하되는 경향이 있고, 그 결과, 경화물을 사용하여 얻어지는 기판 등의 열팽창성을 한층 저하시킬 수 있는 경향이 있다. 알케닐기 당량이 1500 g/mol 이하임으로써, 경화성 조성물의 상용성, 내약품성 및 신뢰성이 한층 향상되는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 알케닐기 당량은, 350 ~ 1200 g/mol 인 것이 바람직하고, 400 ~ 1000 g/mol 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0232] 중합체 D 는, 예를 들어, 알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 에폭시 화합물 C 와, 필요에 따라 페놀 화합물 F 를, 중합 촉매 G 의 존재하에서 반응시키는 공정에 의해 얻어진다. 당해 반응은, 유기 용매의 존재하에서 실시해도 된다. 보다 구체적으로는, 상기 공정에 있어서, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 가 갖는 에폭시기와 알케닐페놀 A 가 갖는 수산기의 부가 반응과, 얻어진 부가 반응물이 갖는 수산기와 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 가 갖는 에폭시기의 부가 반응 등이 진행됨으로써, 중합체 D 를 얻을 수 있다.
- [0233] 중합 촉매 G 로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 이미다졸 촉매 및 인계 촉매를 들 수 있다. 이들 촉매는 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 이미다졸 촉매가 바람직하다.
- [0234] 이미다졸 촉매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다

줄, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2,3-디하이드로-1H-피롤로[1,2-a]벤조이미다졸 (시코쿠 화성 공업 주식회사 제품의 「TBZ」), 2,4,5-트리페닐이미다졸 (도쿄 화성 공업 주식회사 제품의 「TPIZ」) 등의 이미다졸류를 들 수 있다. 이 중에서도, 에폭시 성분의 단독 중합을 방지하는 관점에서, 2,3-디하이드로-1H-피롤로[1,2-a]벤조이미다졸 및/또는 2,4,5-트리페닐이미다졸 (도쿄 화성 공업 주식회사 제품의 「TPIZ」) 이 바람직하다.

[0235] 중합 촉매 G (바람직하게는 이미다졸 촉매) 의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 F 의 총량 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 10 질량부이다.

중합체 D 의 중량 평균 분자량을 크게 하는 관점에서, 중합 촉매 G 의 사용량은, 1.0 질량부 이상인 것이 바람직하고, 4.0 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0236] 유기 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 극성 용제 또는 무극성 용제를 사용할 수 있다. 극성 용제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 ; 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 셀로솔브계 용매 ; 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소아밀, 락트산에틸, 메톡시프로파온산메틸, 하이드록시이소부티르산메틸 등의 에스테르계 용매 ; 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 들 수 있다. 무극성 용제로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이를 용매는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0237] 유기 용매의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 F 의 총량 100 질량부에 대하여, 50 ~ 150 질량부이다.

[0238] 가열 온도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 100 ~ 170 °C 이어도 된다. 가열 시간도 또한 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 3 ~ 8 시간이어도 된다.

[0239] 본 공정에 있어서의 반응 종료 후, 관용의 방법으로 반응 혼합물로부터 중합체 D 를 분리 정제해도 된다.

[0240] [열경화성 수지 E]

[0241] 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 열경화성 수지 E 를 함유하는 것이 바람직하다. 실리콘계 골격을 갖는 중합체 D 는, 실리콘계 화합물과의 상용성이 부족한 열경화성 수지에 대해서도 우수한 상용성을 발휘한다. 그 때문에, 중합체 D 와 열경화성 수지 E 를 조합해도, 경화성 조성물 내에서 각 성분이 분리되는 일 없이, 상용성이 우수하다. 또, 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 중합체 D 와 열경화성 수지 E 를 함유함으로써, 한층 우수한 저열팽창성 및 내약품성을 발현할 수 있다.

[0242] 열경화성 수지 E 는, 저열팽창성, 내약품성 및 동박 밀착성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 페놀 화합물, 알케닐 치환 나디이미드 화합물 및 에폭시 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 페놀 화합물 및 에폭시 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

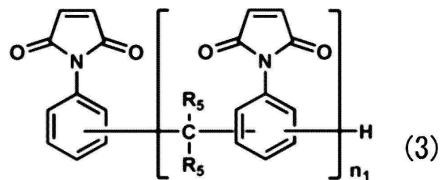
[0243] 열경화성 수지 E 의 함유량은, 수지 고형분 100 질량% 에 대하여, 바람직하게는 10 ~ 90 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 80 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 30 ~ 75 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0244] [말레이미드 화합물]

[0245] 열경화성 수지 E 는, 저열팽창성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 말레이미드 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 말레이미드 화합물로는, 1 문자 중에 1 개 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1 문자 중에 말레이미드기를 1 개 갖는 모노말레이미드 화합물 (예를 들어, N-페닐말레이미드, N-하이드록시페닐말레이미드 등), 1 문자 중에 말레이미드기를 2 개 이상 갖는 폴리말레이미드 화합물 (예를 들어, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-말레이미드페닐)메탄, 3-페닐렌비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 1,6'-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산, 하기 식 (3) 으로 나타내는 말레이미드 화합물, 이들의 말레이미드 화합물과 아민 화합물의 프레폴리머 등을 들 수 있다.

[0246]

[화학식 23]



[0247]

[0248]

(식 중, R₅ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n₁ 은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0249]

n₁ 은, 1 이상이고, 바람직하게는 1 ~ 100 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 이다.

[0250]

이들 말레이미드 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 저열팽창성 및 내약품성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 말레이미드 화합물은, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 및 식 (3) 으로 나타내는 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다.

[0251]

말레이미드 화합물은, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 말레이미드 화합물의 시판품으로는, 케이·아이 화성 주식회사 제품의 「BMI-70」, 「BMI-80」, 「BMI-1000P」, 다이와 화성 공업 주식회사 제품의 「BMI-3000」, 「BMI-4000」, 「BMI-5100」, 「BMI-7000」, 「BMI-2300」, 뉴폰 화약 주식회사 제품의 「MIR-3000」 등을 들 수 있다.

[0252]

말레이미드 화합물의 함유량은, 저열팽창성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 ~ 50 질량부이고, 5 ~ 40 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 40 질량부인 것 이 더욱 바람직하다.

[0253]

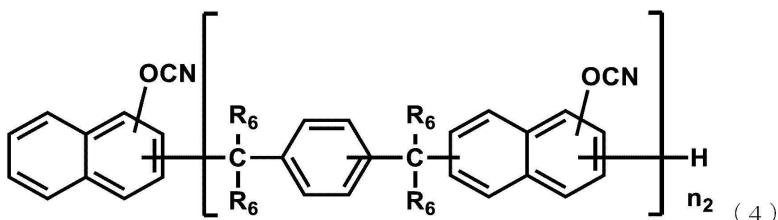
[시안산에스테르 화합물]

[0254]

열경화성 수지 E 는, 저열팽창성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 시안산에스테르 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 시안산에스테르 화합물로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 시아나토기 (시안산에스테르기) 를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물, 식 (4) 로 나타내는 화합물을 제외한 하기 식 (5) 로 나타내는 화합물, 비페닐아르알킬형 시안산에스테르, 비스(3,3-디메틸-4-시아나토페닐)메탄, 비스(4-시아나토페닐)메탄, 1,3-디시아나토벤젠, 1,4-디시아나토벤젠, 1,3,5-트리시아나토벤zen, 1,3-디시아나토나프탈렌, 1,4-디시아나토나프탈렌, 1,6-디시아나토나프탈렌, 1,8-디시아나토나프탈렌, 2,6-디시아나토나프탈렌, 2,7-디시아나토나프탈렌, 1,3,6-트리시아나토나프탈렌, 4,4'-디시아나토비페닐, 비스(4-시아나토페닐)에테르, 비스(4-시아나토페닐)티오에테르, 비스(4-시아나토페닐)술폰, 및 2,2-비스(4-시아나토페닐)프로판을 들 수 있다. 이들 시안산에스테르 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0255]

[화학식 24]

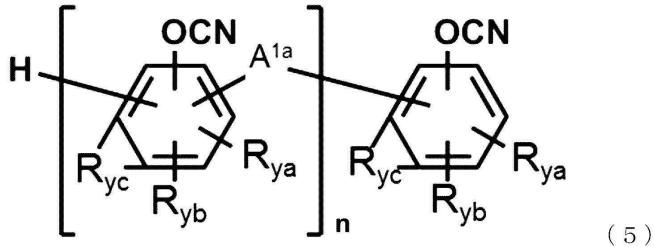


[0256]

(식 중, R₆ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n₂ 는 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0258]

[화학식 25]



[0259]

[0260]

(식 중, Rya 는, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기를 나타내고, Ryb 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, Ryc 는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 ~ 12 의 방향 고리를 나타내고, Ryb 는, 벤젠 고리와 축합 구조를 형성해도 되고, Ryb 는, 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되고, A^{1a} 는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기, 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기, 플루오로페닐리덴기, 술포닐기, 산소 원자, 황 원자, 또는 직접 결합(단결합)을 나타내고, Ryb 가 존재하지 않는 경우에는, 1 개의 벤젠 고리에 Rya 및/또는 Ryb 의 기를 2 개 이상 가져도 된다. n 은, 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0261]

시안산에스테르 화합물은, 이들 중에서도, 저열팽창성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 식 (4) 및/또는 식 (5)로 나타내는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0262]

식 (4) 중, n₂ 는, 1 이상의 정수를 나타내고, 1 ~ 20 의 정수인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0263]

식 (5) 중, Rya 로서 나타내는 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0264]

식 (5) 중, Ryb 로서 나타내는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 직사슬형 알킬기 ; 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 분기형 알킬기를 들 수 있다.

[0265]

식 (5) 중, A^{1a} 로서 나타내는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기로는, 특별히 제한되지 않지만, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기를 들 수 있다. 또, 식 (5) 중, A^{1a} 로서 나타내는 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 식 : -CH₂-Ar-CH₂- , -CH₂-CH₂-Ar-CH₂-CH₂- , 또는 식 : -CH₂-Ar-CH₂-CH₂- (식 중, Ar 은, 폐닐렌기, 나프틸렌기, 또는 비페닐렌기를 나타낸다.)로 나타내는 기를 들 수 있다. 또한 A^{1a} 로서 나타내는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 폐닐렌 고리를 들 수 있다.

[0266]

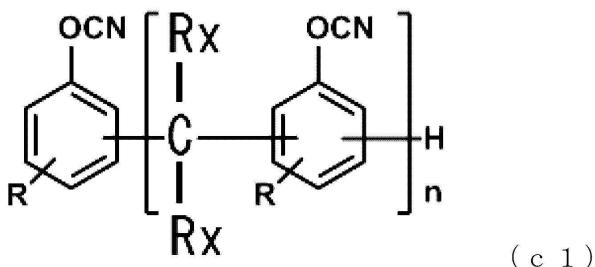
식 (5) 중, n 은, 1 ~ 10 의 정수를 나타내고, 1 ~ 20 의 정수인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0267]

식 (5)로 나타내는 화합물은, 하기 식 (c1)로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0268]

[화학식 26]



[0269]

[0270]

(식 중, Rx 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R 은, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8

의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 또는 수소 원자를 나타내고, n 은, 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0271] 이들 시안산에스테르 화합물은, 공지된 방법에 준하여 제조해도 된다. 구체적인 제조 방법으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2017-195334호 (특히 단락 0052 ~ 0057) 등에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0272] 열경화성 수지 E 로서의 시안산에스테르 화합물의 함유량은, 저열팽창성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 10 ~ 70 질량부인 것이 바람직하고, 15 ~ 60 질량부인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 50 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

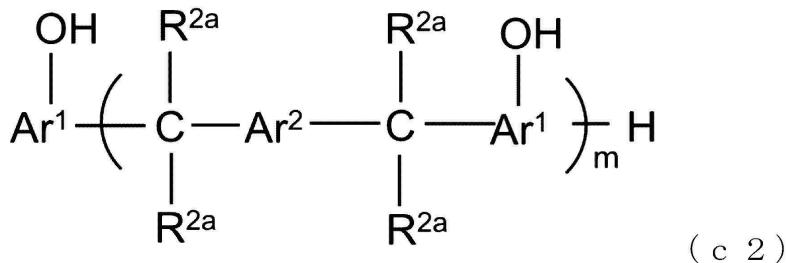
[페놀 화합물]

[0274] 열경화성 수지 E 는, 동박 밀착성을 한층 향상시키는 관점에서, 페놀 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 페놀 화합물로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1 분자 중에 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 페놀류, 비스페놀류 (예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 E, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등), 디알릴비스페놀류 (예를 들어, 디알릴비스페놀 A, 디알릴비스페놀 E, 디알릴비스페놀 F, 디알릴비스페놀 S 등), 페놀류 노볼락 수지 (예를 들어, 페놀 노볼락 수지, 나프톨 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지 등), 나프탈렌형 페놀 수지, 디하이드로안트라센형 페놀 수지, 디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 비페닐형 페놀 수지, 및 아르알킬형 페놀 수지를 들 수 있다. 이들 페놀 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 페놀 화합물은, 동박 밀착성을 한층 향상시키는 관점에서, 아르알킬형 페놀 수지를 함유하는 것이 바람직하다.

(아르알킬형 페놀 수지)

[0276] 아르알킬형 페놀 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (c2) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[화학식 27]

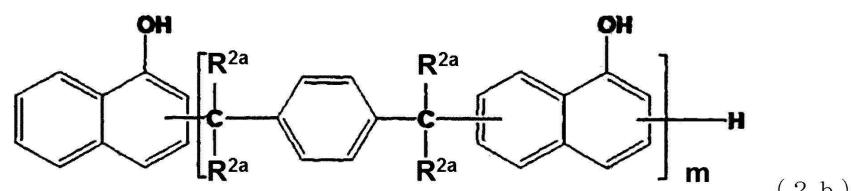


[0278] [0279] (식 중, Ar¹ 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar² 는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 또는 비페닐 고리를 나타내고, R^{2a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m 은, 1 ~ 50 의 정수를 나타내고, 각 고리는, 수산기 이외의 치환기 (예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 페닐기 등) 를 가져도 된다.)

[0280] 식 (c2) 로 나타내는 화합물은, 동박 밀착성을 한층 향상시키는 관점에서, 식 (c2) 중, Ar¹ 이 나프탈렌 고리이고, Ar² 가 벤젠 고리인 화합물 (이하, 「나프톨아르알킬형 페놀 수지」 라고도 한다.), 및 식 (c2) 중, Ar¹ 이 벤젠 고리이고, Ar² 가 비페닐 고리인 화합물 (이하, 「비페닐아르알킬형 페놀 수지」 라고도 한다.) 인 것이 바람직하다.

[0281] 나프톨아르알킬형 페놀 수지는, 하기 식 (2b) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

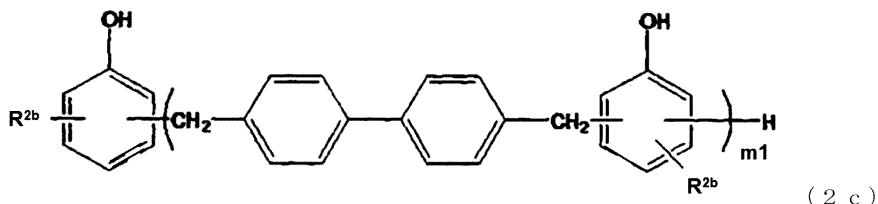
[화학식 28]



[0284] (식 중, R^{2a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기 (바람직하게는 수소 원자) 를 나타내고, m 은, 1 ~ 10 의 정수 (바람직하게는 1 ~ 6 의 정수) 를 나타낸다.)

[0285] 비페닐아르알킬형 폐놀 수지는, 하기 식 (2c) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0286] [화학식 29]



[0287]

[0288] (식 중, R^{2b} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 폐닐기 (바람직하게는 수소 원자) 를 나타내고, m1 은, 1 ~ 20 의 정수 (바람직하게는 1 ~ 6 의 정수) 를 나타낸다.)

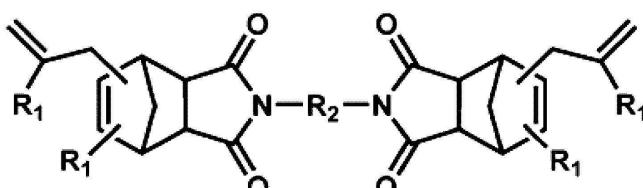
[0289] 아르알킬형 폐놀 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 합성한 제품을 사용해도 된다. 아르알킬형 폐놀 수지의 시판품으로는, 닛폰 화약 주식회사 제품의 「KAYAHARD GPH-65」, 「KAYAHARD GPH-78」, 「KAYAHARD GPH-103」 (비페닐아르알킬형 폐놀 수지), 신닛테츠 화학 주식회사 제품의 「SN-495」 (나프톨아르알킬형 폐놀 수지) 를 들 수 있다.

[0290] 열경화성 수지 E 로서의 폐놀 화합물의 함유량은, 동박 밀착성을 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 10 ~ 40 질량부인 것이 바람직하고, 15 ~ 35 질량부인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 30 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0291] [알케닐 치환 나디이미드 화합물]

[0292] 열경화성 수지 E 는, 내열성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 알케닐 치환 나디이미드 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 알케닐 치환 나디이미드 화합물은, 1 분자 중에 1 개 이상의 알케닐 치환 나디이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (2d) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

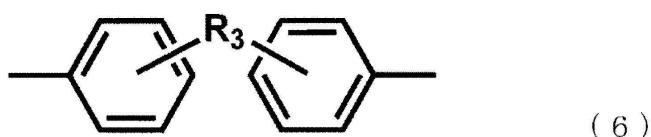
[0293] [화학식 30]



[0294]

[0295] (식 중, R₁ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기) 를 나타내고, R₂ 는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기, 폐닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 하기 식 (6) 혹은 하기 식 (7) 로 나타내는 기를 나타낸다.)

[0296] [화학식 31]

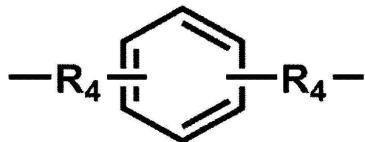


[0297]

[0298] (식 (6) 중, R₃ 은, 메틸렌기, 이소프로필리렌기, CO, O, S 또는 SO₂ 를 나타낸다.)

[0299]

[화학식 32]



(7)

[0300]

[0301] (식 (7) 중, R₄ 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 5 ~ 8 의 시클로알킬렌기를 나타낸다.)

[0302]

식 (6) 또는 식 (7) 로 나타내는 알케닐 치환 나디이미드 화합물은, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 준하여 제조한 제조품을 사용해도 된다. 시판품으로는, 마루젠 석유 화학 주식회사 제품의 「BANI-M」, 및 「BANI-X」 를 들 수 있다.

[0303]

열경화성 수지 E 로서의 알케닐 치환 나디이미드 화합물의 함유량은, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 ~ 40 질량부이고, 5 ~ 35 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0304]

[에폭시 화합물]

[0305]

열경화성 수지 E 는, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 한층 향상시키는 관점에서, 에폭시 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 이 에폭시 화합물은, 중합체 D 를 구성하는 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 와는 다른 에폭시 화합물을 말한다.

[0306]

에폭시 화합물로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 비스페놀형 에폭시 수지 (예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 E 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지), 디알릴비스페놀형 에폭시 수지 (예를 들어, 디알릴비스페놀 A 형 에폭시 수지, 디알릴비스페놀 E 형 에폭시 수지, 디알릴비스페놀 F 형 에폭시 수지, 디알릴비스페놀 S 형 에폭시 수지 등), 페놀류 노불락형 에폭시 수지 (예를 들어, 페놀 노불락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노불락형 에폭시 수지, 크레졸 노불락형 에폭시 수지), 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐 골격을 함유하는 비페닐형 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 함유하는 나프탈렌형 에폭시 수지, 디하이드로안트라센 골격을 함유하는 안트라센형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르, 폴리올형 에폭시 수지, 이소시아누레이트 고리 함유 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지, 이들의 할로겐 화합물을 들 수 있다. 이들 에폭시 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0307]

에폭시 화합물은, 이들 중에서도, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 한층 향상시키는 관점에서, 아르알킬형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 및 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하고, 나프탈렌형 에폭시 수지를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0308]

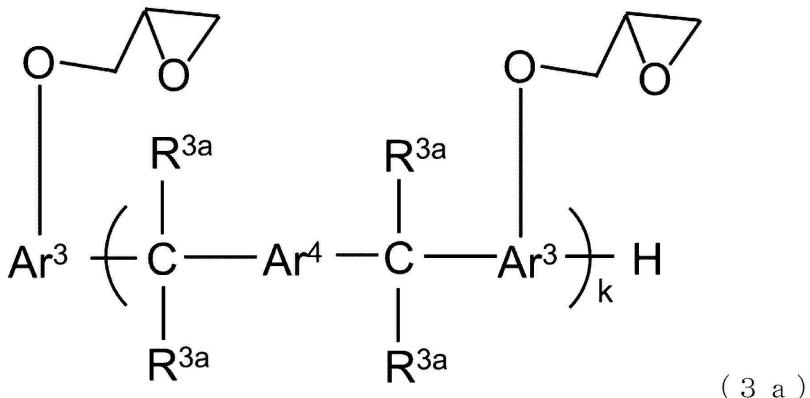
(아르알킬형 에폭시 수지)

[0309]

아르알킬형 에폭시 수지로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (3a) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0310]

[화학식 33]



[0311]

[0312]

(식 중, Ar^3 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar^4 는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 또는 비페닐 고리를 나타내고, R^{3a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, k 는 1 ~ 50의 정수를 나타내고, 각 고리는, 글리시딜옥시기 이외의 치환기 (예를 들어, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기 또는 폐닐기) 를 가져도 된다.)

[0313]

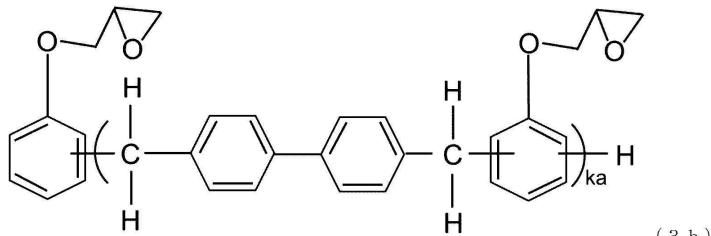
식 (3a)로 나타내는 화합물은, Ar^3 이 나프탈렌 고리이고, Ar^4 가 벤젠 고리인 화합물 (「나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지」라고도 한다.), 및 Ar^3 이 벤젠 고리이고, Ar^4 가 비페닐 고리인 화합물 (「비페닐아르알킬형 에폭시 수지」라고도 한다.)인 것이 바람직하고, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지인 것이 보다 바람직하다.

[0314]

비페닐아르알킬형 에폭시 수지는, 하기 식 (3b)로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0315]

[화학식 34]



[0316]

[0317]

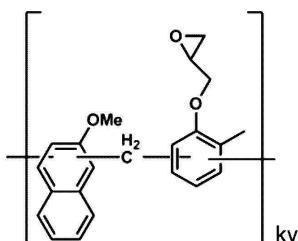
(식 중, ka 는, 1 이상의 정수를 나타내고, 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하다.)

[0318]

또, 아르알킬형 에폭시 수지는, 하기 식 (3c)로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0319]

[화학식 35]



[0320]

[0321]

(식 중, ky 는, 1 ~ 10의 정수를 나타낸다.)

[0322]

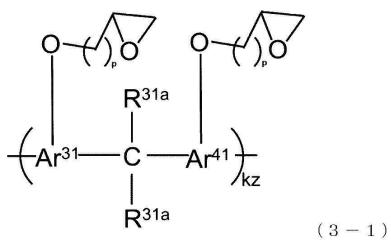
아르알킬형 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, 신닛테츠 스미킨 화학 주식회사 제품의 「에포토트 (등록상표) ESN-155」, 「에포토트 (등록상표) ESN-355」, 「에포토트 (등록상표) ESN-375」, 「에포토트

(등록상표) ESN-475V」, 「에포토트 (등록상표) ESN-485」, 「에포토트 (등록상표) ESN-175」, 낫폰 화약 주식 회사 제품의 「NC-7000」, 「NC-7300」, 「NC-7300L」, DIC 주식회사 제품의 「HP-5000」, 「HP-9900」 등을 들 수 있다. 비페닐아르알킬형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, 낫폰 화약 주식회사 제품의 「NC-3000」, 「NC-3000L」, 「NC-3000FH」 등을 들 수 있다.

[0323] (나프탈렌형 에폭시 수지)

[0324] 나프탈렌형 에폭시 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 상기의 나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지를 제외한 에폭시 수지로서, 하기 식 (3-1)로 나타내는 나프탈렌 골격을 갖는 나프탈렌 골격 함유 다관능 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지를 들 수 있다. 나프탈렌형 에폭시 수지의 구체예로는, 예를 들어, 나프탈렌에테르형 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 한층 향상시키는 관점에서, 나프탈렌에테르형 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0325] [화학식 36]

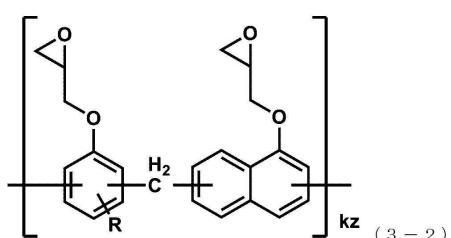


[0326]

[0327] (식 중, Ar³¹은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar⁴¹은, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 또는 비페닐 고리를 나타내고, R^{31a}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, p는, 0 ~ 2의 정수이고, 바람직하게는 0 또는 1을 나타내고, kz는 1 ~ 50의 정수를 나타내고, 각 고리는, 글리시딜 옥시기 이외의 치환기 (예를 들어, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5의 알콕시기 또는 폐닐기)를 가져도 되고, Ar³¹ 및 Ar⁴¹의 적어도 일방은 나프탈렌 고리를 나타낸다.)

[0328] 식 (3-1)로 나타내는 화합물로는, 식 (3-2)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0329] [화학식 37]



[0330]

[0331] (식 중, R은, 메틸기를 나타내고, kz는, 상기 식 (3-1) 중의 kz와 동일한 의미이다.)

[0332]

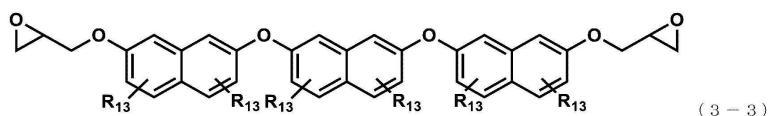
나프탈렌 골격 함유 다관능 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 나프탈렌 골격 함유 다관능 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「HP-9540」, 「HP-9500」 등을 들 수 있다.

[0333]

나프탈렌에테르형 에폭시 수지는, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 한층 향상시키는 관점에서, 하기 식 (3-3)으로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (3-4)로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0334]

[화학식 38]

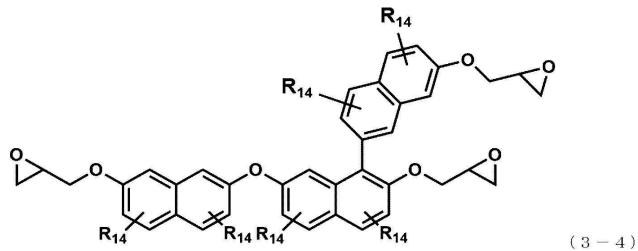


[0335]

[0336] (식 중, R₁₃은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기), 또는

탄소수 2 ~ 3 의 알케닐기 (예를 들어, 비닐기, 알릴기 또는 프로페닐기) 를 나타낸다.)

[0337] [화학식 39]



[0338] [화학식 39]

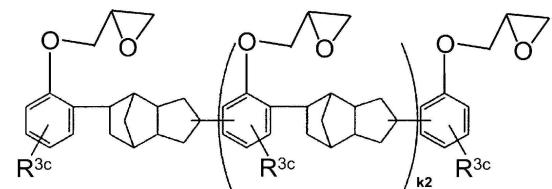
(식 중, R₁₄ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기), 또는 탄소수 2 ~ 3 의 알케닐기 (예를 들어, 비닐기, 알릴기 또는 프로페닐기) 를 나타낸다.)

[0340] 나프ти렌에테르형 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 나프티렌에테르형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「HP-6000」, 「EXA-7300」, 「EXA-7310」, 「EXA-7311」, 「EXA-7311L」, 「EXA7311-G3」, 「EXA7311-G4」, 「EXA-7311G4S」, 「EXA-7311G5」 등을 들 수 있다.

[0341] (디시클로펜타디엔형 에폭시 수지)

[0342] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지로는, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (3-5) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0343] [화학식 40]



[0344] [화학식 40]

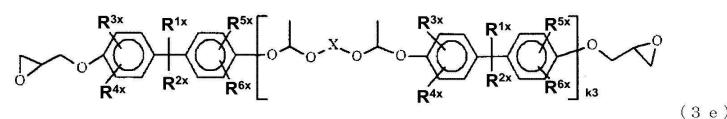
[0345] (식 중, R^{3c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, k2 는, 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0346] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지의 시판품으로는, 다이닛론 잉크 화학 공업 주식회사 제품의 「EPICRON HP-7200L」, 「EPICRON HP-7200」, 「EPICRON HP-7200H」, 「EPICRON HP-7000HH」 등을 들 수 있다.

[0347] (비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지)

[0348] 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지 (「특정한 에폭시 수지」 라고도 한다.) 는, 분자 중에, 1 개 이상의 비스페놀 A 형 구조 단위와, 1 개 이상의 탄화수소계 구조 단위를 갖는다. 상기의 특정한 에폭시 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (3e) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0349] [화학식 41]



[0350] [화학식 41]

[0351] (식 중, R^{1x} 및 R^{2x} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R^{3x} ~ R^{6x} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 또는 브롬 원자를 나타내고, X 는, 에틸렌옥시에틸기, 디(에틸렌옥시)에틸기, 트리(에틸렌옥시)에틸기, 프로필렌옥시프로필기, 디(프로필렌옥시)프로필기, 트리(프로필렌옥시)프로필기, 또는 탄소수 2 ~ 15 의 알킬렌기를 나타내고, k3 은, 자연수를 나타낸다.)

- [0352] k3 은, 자연수를 나타내고, 바람직하게는 1 ~ 100 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 이다.
- [0353] 특정한 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 특정한 에폭시 수지의 시판품으로는, DIC 주식회사 제품의 「EPICLON EXA-4850-150」, 「EPICLON EXA-4816」 등을 들 수 있다.
- [0354] 열경화성 수지 E로서의 에폭시 화합물의 함유량은, 내약품성, 동박 밀착성 및 절연 신뢰성을 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 10 ~ 70 질량부인 것이 바람직하고, 15 ~ 60 질량부인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 50 질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0355] 열경화성 수지 E는, 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물에 있어서의 효과를 저해하지 않는 한, 그 밖의 수지를 추가로 함유해도 된다. 그 밖의 수지로는, 예를 들어, 옥세탄 수지, 벤조옥사진 화합물, 및 중합 가능한 불포화기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이를 수지는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0356] 옥세탄 수지로는, 예를 들어, 옥세탄, 2-메틸옥세탄, 2,2-디메틸옥세탄, 3-메틸옥세탄, 3,3-디메틸옥세탄 등의 알킬옥세탄, 3-메틸-3-메톡시메틸옥세탄, 3,3'-디(트리플루오로메틸)페플루옥세탄, 2-클로로메틸옥세탄, 3,3-비스(클로로메틸)옥세탄, 비페닐형 옥세탄, 토아 합성 주식회사 제품의 「OXT-101」, 「OXT-121」 등을 들 수 있다.
- [0357] 본 명세서에서 말하는 「벤조옥사진 화합물」 이란, 1 문자 중에 2 개 이상의 디하이드로벤조옥사진 고리를 갖는 화합물을 말한다. 벤조옥사진 화합물로는, 코니시 화학 주식회사 제품의 「비스페놀 F 형 벤조옥사진 BF-BXZ」 「비스페놀 S 형 벤조옥사진 BS-BXZ」 등을 들 수 있다.
- [0358] 중합 가능한 불포화기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐 등의 비닐 화합물 ; 메틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 웬타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디웬타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 1 가 또는 다가 알코올의 (메트)아크릴레이트류 ; 비스페놀 A 형 에폭시 (메트)아크릴레이트, 비스페놀 F 형 에폭시(메트)아크릴레이트 등의 에폭시(메트)아크릴레이트류 ; 벤조시클로부텐 수지 등을 들 수 있다.
- [0359] 중합체 D의 함유량은, 수지 고형분 100 질량%에 대하여, 5 ~ 50 질량%인 것이 바람직하고, 10 ~ 45 질량%인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량%인 것이 더욱 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면, 경화성 조성물은, 한층 우수한 상용성, 저열팽창성, 및 내약품성을 균형 있게 발현할 수 있는 경향이 있다.
- [0360] 또, 중합체 D의 함유량은, 중합체 D 및 열경화성 수지 E의 합계 100 질량%에 대하여, 5 ~ 50 질량%인 것이 바람직하고, 10 ~ 45 질량%인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량%인 것이 더욱 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면, 경화성 조성물은, 한층 우수한 상용성, 저열팽창성, 및 내약품성을 균형 있게 발현할 수 있는 경향이 있다.
- [0361] [무기 충전재]
- [0362] 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 저열팽창성을 한층 향상시키는 관점에서, 무기 충전재를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 무기 충전재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실리카류, 규소 화합물(예를 들어, 화이트 카본 등), 금속 산화물(예를 들어, 알루미나, 티탄 화이트, 산화아연, 산화마그네슘, 산화지르코늄 등), 금속 질화물(예를 들어, 질화붕소, 응집 질화붕소, 질화규소, 질화알루미늄 등), 금속 황산화물(예를 들어, 황산바륨 등), 금속 수산화물(예를 들어, 수산화알루미늄, 수산화알루미늄 가열 처리품(예를 들어, 수산화알루미늄을 가열 처리하여 결정수의 일부를 줄인 것), 베마이트, 수산화마그네슘 등), 몰리브덴 화합물(예를 들어, 산화몰리브덴, 몰리브덴산아연 등), 아연 화합물(예를 들어, 붕산아연, 주석산아연 등), 클레이, 카울린, 텔크, 소성 클레이, 소성 카울린, 소성 텔크, 마이카, E-유리, A-유리, NE-유리, C-유리, L-유리, D-유리, S-유리, M-유리 G20, 유리 단섬유(E 유리, T 유리, D 유리, S 유리, Q 유리 등의 유리 미분말류를 포함한다.), 중공 유리, 구상 유리 등을 들 수 있다. 이를 무기 충전재는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 무기 충전재는, 저열팽창성을 한층 향상시키는 관점에서, 금속 수산화물, 및 금속 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하고, 실리카, 베마이트, 및 알루미나로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 실리카인 것이 더욱 바람직하다.

- [0363] 실리카류로는, 예를 들어, 천연 실리카, 용융 실리카, 합성 실리카, 아에로질, 중공 실리카 등을 들 수 있다. 이들 실리카류는 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 분산성의 관점에서, 용융 실리카인 것이 바람직하고, 충전성 및 유동성의 관점에서, 상이한 입도를 갖는 2 종류 이상의 용융 실리카인 것이 보다 바람직하다.
- [0364] 무기 충전재의 함유량은, 저열팽창성을 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 50 ~ 1000 질량부인 것이 바람직하고, 70 ~ 500 질량부인 것이 보다 바람직하고, 100 ~ 300 질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0365] [실란 커플링제]
- [0366] 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 실란 커플링제를 추가로 함유해도 된다. 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 실란 커플링제를 함유함으로써, 무기 충전재의 분산성이 한층 향상되거나, 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물의 성분과, 후술하는 기재의 접착 강도가 한층 향상되거나 할 수 있는 경향이 있다.
- [0367] 실란 커플링제로는 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 무기물의 표면 처리에 사용되는 실란 커플링제를 들 수 있고, 아미노실란계 화합물 (예를 들어, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등), 에폭시실란계 화합물 (예를 들어, γ -글리시드시프로필트리메톡시실란 등), 아크릴실란계 화합물 (예를 들어, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등), 카티오너 실란계 화합물 (예를 들어, N- β -(N-비닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란염산염 등), 스티릴실란계 화합물, 페닐실란계 화합물 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 실란 커플링제는, 에폭시실란계 화합물로는, 예를 들어, 신에츠 화학 공업 주식회사 제품의 「KBM-403」, 「KBM-303」, 「KBM-402」, 「KBE-403」 등을 들 수 있다.
- [0368] 실란 커플링제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 5.0 질량부이어도 된다.
- [0369] [습윤 분산제]
- [0370] 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 습윤 분산제를 추가로 함유해도 된다. 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 습윤 분산제를 함유함으로써, 충전재의 분산성이 한층 향상되는 경향이 있다.
- [0371] 습윤 분산제로는, 충전재를 분산시키기 위해서 사용되는 공지된 분산제 (분산 안정제) 이면 되고, 예를 들어, 빅케미 · 재팬 (주) 제조의 DISPER BYK-110, 111, 118, 180, 161, BYK-W996, W9010, W903 등을 들 수 있다.
- [0372] 습윤 분산제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 0.5 질량부 이상 5.0 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0373] [용제]
- [0374] 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 용제를 추가로 함유해도 된다. 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물은, 용제를 포함함으로써, 경화성 조성물의 조제시에 있어서의 점도가 낮아지고, 핸들링성 (취급성) 이 한층 향상되거나, 기재에 대한 함침성이 한층 향상되거나 하는 경향이 있다.
- [0375] 용제로는, 경화성 조성물 중의 각 성분의 일부 또는 전부를 용해 가능하면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 케톤류 (아세톤, 메틸에틸케톤 등), 방향족 탄화수소류 (예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등), 아미드류 (예를 들어, 디메틸포름알데히드 등), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 그 아세테이트 등을 들 수 있다. 이들 용제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0376] 제 1 및 제 2 실시형태의 경화성 조성물의 제조 방법으로는, 예를 들어, 각 성분을 일괄적으로 또는 축차적으로 용제에 배합하고, 교반하는 방법을 들 수 있다. 이 때, 각 성분을 균일하게 용해 또는 분산시키기 위해서, 교반, 혼합, 혼련 처리 등의 공지된 처리가 사용된다.
- [0377] [용도]
- [0378] 본 실시형태의 경화성 조성물은, 상기와 같이, 우수한 상용성, 저열팽창성 및 내약품성을 발현할 수 있다. 이 때문에, 본 실시형태의 경화성 조성물은, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판에 바람직하게 사용된다.
- [0379] [프리프레그]

- [0380] 본 실시형태의 프리프레그는, 기재와, 기재에 함침 또는 도포된 본 실시형태의 경화성 조성물을 포함한다. 프리프레그는, 전술한 바와 같이, 공지된 방법에 의해 얻어지는 프리프레그이어도 되고, 구체적으로는, 본 실시 형태의 경화성 조성물을 기재에 함침 또는 도포시킨 후, 100 ~ 200 °C 의 조건으로 가열 건조시킴으로써 반경화 (B 스테이지화) 시킴으로써 얻어진다.
- [0381] 본 실시형태의 프리프레그는, 반경화 상태의 프리프레그를 180 ~ 230 °C 의 가열 온도 및 60 ~ 180 분의 가열 시간의 조건으로 열경화시켜 얻어지는 경화물의 형태도 포함한다.
- [0382] 프리프레그에 있어서의 경화성 조성물의 함유량은, 프리프레그의 총량에 대하여, 프리프레그의 고형분 환산으로, 바람직하게는 30 ~ 90 체적%이고, 보다 바람직하게는 35 ~ 85 체적%이고, 더욱 바람직하게는 40 ~ 80 체적%이다. 경화성 조성물의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 여기서 말하는 프리프레그의 고형분은, 프리프레그 중에서 용제를 제거한 성분을 말하고, 예를 들어, 충전재는, 프리프레그의 고형분에 포함된다.
- [0383] 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 각종 프린트 배선판의 재료에 사용되고 있는 공지된 기재를 들 수 있다. 기재의 구체예로는, 유리 기재, 유리 이외의 무기 기재 (예를 들어, 퀼츠 등의 유리 이외의 무기 섬유로 구성된 무기 기재), 유기 기재 (예를 들어, 전방향족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸, 폴리아이미드 등의 유기 섬유로 구성된 유기 기재) 등을 들 수 있다. 이를 기재는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이를 중에서도, 가열 치수 안정성이 한층 우수한 관점에서, 유리 기재가 바람직하다.
- [0384] 유리 기재를 구성하는 섬유로는, 예를 들어, E 유리, D 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, L 유리, NE 유리, HME 유리 등의 섬유를 들 수 있다. 이를 중에서도, 유리 기재를 구성하는 섬유는, 강도와 저흡수성이 한층 우수한 관점에서, E 유리, D 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, L 유리, NE 유리, 및 HME 유리로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 섬유인 것이 바람직하다.
- [0385] 기재의 형태로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 직포, 부직포, 로빙, 출드 스트랜드 매트, 서페이싱 매트 등의 형태를 들 수 있다. 직포의 직조 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 평직, 사자직, 능직 등이 알려져 있으며, 이를 공지된 것에서 목적으로 하는 용도나 성능에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 또, 이들을 개섬 (開纖) 처리한 것이나 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 유리 직포가 바람직하게 사용된다. 기재의 두께나 질량은, 특별히 한정되지 않지만, 통상은 0.01 ~ 0.1 mm 정도의 것이 바람직하게 사용된다.
- [0386] 본 실시형태의 레진 시트는, 지지체와, 지지체의 표면에 배치된 본 실시형태의 경화성 조성물을 포함한다. 본 실시형태의 레진 시트는, 예를 들어, 본 실시형태의 경화성 조성물을 지지체의 편면 또는 양면에 도포함으로써 형성된 것이어도 된다. 본 실시형태의 레진 시트는, 예를 들어, 금속박이나 필름 등의 지지체에, 직접, 프리프레그 등에 사용되는 경화성 조성물을 도포 및 건조시켜 제조할 수 있다.
- [0387] 지지체로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 각종 프린트 배선판 재료에 사용되고 있는 공지된 것을 사용할 수 있고, 수지 시트 또는 금속박인 것이 바람직하다. 수지 시트 및 금속박으로는, 예를 들어, 폴리아이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT) 필름, 폴리프로필렌 (PP) 필름, 폴리에틸렌 (PE) 필름 등의 수지 시트, 및 알루미늄박, 동박, 금박 등의 금속박을 들 수 있다. 지지체는, 이를 중에서도, 전해 동박, PET 필름이 바람직하다.
- [0388] 본 실시형태의 레진 시트는, 예를 들어, 본 실시형태의 경화성 조성물을 지지체에 도포 후, 반경화 (B 스테이지화) 시킴으로써 얻어진다. 본 실시형태의 레진 시트의 제조 방법은, 일반적으로 B 스테이지 수지 및 지지체의 복합체를 제조하는 방법이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어, 상기 경화성 조성물을 동박 등의 지지체에 도포한 후, 100 ~ 200 °C 의 건조기 중에서, 1 ~ 60 분 가열시키는 방법 등에 의해 반경화시켜, 레진 시트를 제조하는 방법 등을 들 수 있다. 지지체에 대한 경화성 조성물의 부착량은, 레진 시트의 수지 두께로 1.0 μm 이상 300 μm 이하의 범위가 바람직하다. 본 실시형태의 레진 시트는, 프린트 배선판의 빌드업 재료로서 사용 가능하다.
- [0389] [금속박 피복 적층판]
- [0390] 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은, 본 실시형태의 프리프레그 및 레진 시트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상으로 형성되는 적층체와, 그 적층체의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 포함한다. 그 적층체는 1

개의 프리프레그 또는 레진 시트로 형성되어 있어도 되고, 복수의 프리프레그 및/또는 레진 시트로 형성되어 있어도 된다.

[0391] 금속박 (도체층)으로는, 각종 프린트 배선판 재료에 사용되는 금속박이면 되고, 예를 들어, 구리, 알루미늄 등의 금속박을 들 수 있고, 구리의 금속박으로는, 압연 동박, 전해 동박 등의 동박을 들 수 있다. 도체층의 두께는, 예를 들어, 1 ~ 70 μm 이고, 바람직하게는 1.5 ~ 35 μm 이다.

[0392] 금속박 피복 적층판의 성형 방법 및 그 성형 조건은, 특별히 한정되지 않고, 일반적인 프린트 배선판용 적층판 및 다층판의 수법 및 조건을 적용할 수 있다. 예를 들어, 적층판 또는 금속박 피복 적층판의 성형시에는 다만 프레스기, 다만 진공 프레스기, 연속 성형기, 오토클레이브 성형기 등을 사용할 수 있다. 또, 적층판 또는 금속박 피복 적층판의 성형 (적층 성형)에 있어서, 온도는 100 ~ 300 °C, 압력은 면압 2 ~ 100 kgf/cm², 가열 시간은 0.05 ~ 5 시간의 범위가 일반적이다. 또한 필요에 따라, 150 ~ 300 °C의 온도에서 후경화를 실시할 수도 있다. 특히 다만 프레스기를 사용한 경우에는, 프리프레그의 경화를 충분히 촉진시키는 관점에서, 온도 200 °C ~ 250 °C, 압력 10 ~ 40 kgf/cm², 가열 시간 80 분 ~ 130 분이 바람직하고, 온도 215 °C ~ 235 °C, 압력 25 ~ 35 kgf/cm², 가열 시간 90 분 ~ 120 분이 보다 바람직하다. 또, 상기 서술한 프리프레그와, 별도로 제조한 내층용의 배선판을 조합하여 적층 성형함으로써, 다층판으로 할 수도 있다.

[0393] [프린트 배선판]

[0394] 본 실시형태의 프린트 배선판은, 본 실시형태의 프리프레그 및 레진 시트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상으로 형성된 절연층과, 절연층의 표면에 형성된 도체층을 갖는다. 본 실시형태의 프린트 배선판은, 예를 들어, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층으로 함으로써 형성할 수 있다.

[0395] 본 실시형태의 프린트 배선판은, 구체적으로는, 예를 들어, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 먼저, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판을 준비한다. 금속박 피복 적층판의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층 (내층 회로)을 갖는 내층 기판을 제조한다. 다음으로, 내층 기판의 도체층 (내장 회로) 표면에, 소정수의 절연층과, 외층 회로용의 금속박을 이 순서로 적층하고, 가열 가압하여 일체 성형 (적층 성형) 함으로써, 적층체를 얻는다. 또한, 적층 성형의 방법 및 그 성형 조건은, 상기의 적층판 및 금속박 피복 적층판에 있어서의 적층 성형의 방법 및 그 성형 조건과 동일하다. 다음으로, 적층체에 스루홀, 비어홀용의 천공 가공을 실시하고, 이로써 형성된 구멍의 벽면에 도체층 (내장 회로)과, 외층 회로용의 금속박을 도통시키기 위한 도금 금속 피막을 형성한다. 다음으로, 외층 회로용의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층 (외층 회로)을 갖는 외층 기판을 제조한다. 이와 같이 하여 프린트 배선판이 제조된다.

[0396] 또, 금속박 피복 적층판을 사용하지 않는 경우에는, 상기 절연층에, 회로가 되는 도체층을 형성하여 프린트 배선판을 제조해도 된다. 이 때, 도체층의 형성에 무전해 도금의 수법을 사용할 수도 있다.

[0397] 실시예

[0398] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0399] (합성 예 1) 1-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 (SN495V-CN) 의 합성

[0400] 상기 식 (2b)에 있어서의 R^{2a} 가 모두 수소 원자인 α-나프톨아르알킬형 폐놀 수지 (SN495V, OH 기 당량 : 236 g/eq., 신닛테츠 화학 (주) 제조) 300 g (OH 기 환산 1.28 mol) 및 트리에틸아민 194.6 g (1.92 mol) (하이드록시기 1 mol에 대하여 1.5 mol)을 디클로로메탄 1800 g에 용해시키고, 이것을 용액 1로 하였다. 염화시안 125.9 g (2.05 mol) (하이드록시기 1 mol에 대하여 1.6 mol), 디클로로메탄 293.8 g, 36 % 염산 194.5 g (1.92 mol) (하이드록시기 1 mol에 대하여 1.5 mol), 물 1205.9 g을, 교반하, 액온 -2 ~ -0.5 °C로 유지하면서, 용액 1을 30 분에 걸쳐 주하 (注下)하였다. 용액 1 주하 종료 후, 동 온도에서 30 분 교반한 후, 트리에틸아민 65 g (0.64 mol) (하이드록시기 1 mol에 대하여 0.5 mol)을 디클로로메탄 65 g에 용해시킨 용액 (용액 2)을 10 분에 걸쳐 주하하였다. 용액 2 주하 종료 후, 동 온도에서 30 분 교반하여 반응을 완결시켰다. 그 후 반응액을 가만히 정지시켜 유기상과 수상을 분리하였다. 얻어진 유기상을 물 1300 g으로 5회 세정하고, 수세 5회째의 폐수의 전기 전도도는 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이고, 물에 의한 세정에 의해, 제거할 수 있는 이온성 화합물은 충분히 제거되어 있는 것을 확인하였다. 수세 후의 유기상을 감압하에서 농축하고, 최종적으로 90 °C에서 1시간 농축 건고 (乾固) 시켜 목적으로 하는 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 (SN495V-CN, 시안산에스테르기 당량 : 261 g/eq.) (등색 점성물) 331 g을 얻었다. 얻어진 SN495V-CN의 적외 흡수 스펙트럼은

2250 cm^{-1} (시안산에스테르기) 의 흡수를 나타내고, 또한, 하이드록시기의 흡수는 나타내지 않았다.

[0401] (실시예 1)

온도계, 딤로스를 장착한 3 구 플라스크에, 디알릴비스페놀 A (DABPA, 다이와 화성 공업 (주)) 5.3 질량부, 비스크레졸플루오렌 (BCF, 오사카 가스 화학 (주)) 5.8 질량부, 에폭시 변성 실리콘 b1 (X-22-163, 신에츠 화학 공업 (주), 관능기 당량 200 g/mol) 4.4 질량부, 에폭시 변성 실리콘 b2 (KF-105, 신에츠 화학 공업 (주), 관능기 당량 490 g/mol) 8.7 질량부, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 (YL-6121H, 미츠비시 케미컬 (주)) 5.8 질량부, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (DOWANOL PMA, 다우·케미컬 일본 (주)) 30 질량부를 첨가하고, 오일 배스에서 120 °C 까지 가열 교반하였다. 원료가 용매에 용해된 것을 확인하고, 이미다졸 촉매 g1 (TBZ, 시코쿠 화성 공업 (주)) 0.3 질량부를 첨가하고 140 °C 까지 승온시킨 후, 5 시간 교반하여, 냉각 후 폐녹시 폴리머 용액 (고형분 50 질량%) 을 얻었다 (폴리머 생성 공정).

또한, 디알릴비스페놀 A 는, 「알케닐페놀 A」 에 상당하고, 에폭시 변성 실리콘 b1 및 에폭시 변성 실리콘 b2 는, 「에폭시 변성 실리콘 B」 에 상당하고, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 은, 「에폭시 화합물 C」 에 상당한다. 또, 폐녹시 폴리머 용액에는, 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 가 포함된다. 이하, 중합체 D 를 폐녹시 폴리머라고도 한다.

이 폐녹시 폴리머 용액 30 질량부 (고형분 환산) 에, 합성예 1 에 의해 얻어진 α -나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 26 질량부, 노볼락형 말레이미드 화합물 (BMI-2300, 다이와 화성 공업 (주)) 17 질량부, 나프틸렌 에테르형 에폭시 화합물 (HP-6000, DIC (주)) 27 질량부, 구상 실리카 (SFP-130MC, 덴카 (주)) 100 질량부, 구상 실리카 (SC-4500SQ, 아도마텍스 (주)) 40 질량부, 습윤 분산제 (DISPERBYK-161, 빅케미·재팬 (주)) 1 질량부, 실란 커플링제 (KMB-403, 신에츠 화학 공업 (주)) 5 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다 (바니시 생성 공정). 이 바니시를 S 유리 직포 (두께 100 μm) 에 함침 도공하고, 150 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다 (프리프레그 생성 공정).

[0405] (실시예 2)

폴리머 생성 공정에 있어서, 상기 이미다졸 촉매 g1 의 첨가량을, 0.3 질량부 대신에 1.2 질량부로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0407] (실시예 3)

폴리머 생성 공정에 있어서, 디알릴비스페놀 A 의 첨가량을 5.3 질량부 대신에 5.0 질량부로 하고, 비스크레졸플루오렌의 첨가량을 5.8 질량부 대신에 5.5 질량부로 하고, 에폭시 변성 실리콘 b1 의 첨가량을 4.4 질량부 대신에 3.7 질량부로 하고, 에폭시 변성 실리콘 b2 의 첨가량을 8.7 질량부 대신에 11 질량부로 하고, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 의 첨가량을 5.8 질량부 대신에 4.9 질량부로 하고, 이미다졸 촉매 g1 의 첨가량을 0.30 질량부 대신에 1.2 질량부로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0409] (실시예 4)

폴리머 생성 공정에 있어서, 이미다졸 촉매 g1 을 0.3 질량부 첨가하는 것 대신에, 이미다졸 촉매 g2 (TPIZ, 도쿄 화성 공업 (주)) 1.2 질량부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0411] (실시예 5)

폴리머 생성 공정에 있어서, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 을 5.8 질량부 첨가하는 것 대신에, 비페닐형 에폭시 화합물 c2 (YX-4000, 미츠비시 케미컬 (주)) 을 5.8 질량부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다. 또한, 비페닐형 에폭시 화합물 c2 는, 「에폭시 화합물 C」 에 상당한다.

[0413] (실시예 6)

폴리머 생성 공정에 있어서, 디알릴비스페놀 A 의 첨가량을 5.3 질량부 대신에 10 질량부로 하고, 비스크레졸플루오렌을 첨가하지 않고, 에폭시 변성 실리콘 b1 의 첨가량을 4.4 질량부 대신에 4.5 질량부로 하고, 에폭시 변

성 실리콘 b2 의 첨가량을 8.7 질량부 대신에 9.1 질량부로 하고, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 의 첨가량을 5.8 질량부 대신에 6.0 질량부로 하고, 이미다졸 촉매 g1 의 첨가량을, 0.3 질량부 대신에 1.2 질량부로 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0415] (실시예 7)

[0416] 폴리머 생성 공정에 있어서, 에폭시 변성 실리콘 b2 의 첨가량을 11 질량부 대신에 7.0 질량부로 하고, 에폭시 변성 실리콘 b3 (X-22-163A, 신에츠 화학 (주), 관능기 당량 1000 g/mol) 을 4.0 질량부 첨가한 것 이외에는, 실시예 3 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다. 또한, 에폭시 변성 실리콘 b3 은, 「에폭시 변성 실리콘 B」에 상당한다.

[0417] (실시예 8)

[0418] 폴리머 생성 공정에 있어서, 디알릴비스페놀 A 의 첨가량을 5.3 질량부 대신에 1.7 질량부로 하고, 비스크레졸 플루오렌의 첨가량을 5.8 질량부 대신에 1.8 질량부로 하고, 에폭시 변성 실리콘 에폭시 변성 실리콘 b1 의 첨가량을 4.4 질량부 대신에 1.2 질량부로 하고, 에폭시 변성 실리콘 b2 의 첨가량을 8.7 질량부 대신에 3.7 질량부로 하고, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 의 첨가량을 5.8 질량부 대신에 1.6 질량부로 하고, 용매의 첨가량을 30 질량부 대신에 10 질량부로 하고, 이미다졸 촉매 g1 의 첨가량을 0.3 질량부 대신에 0.4 질량부로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 폐녹시 폴리머 용액 (고형분 50 질량%) 을 얻었다. 바니시 생성 공정 및 프리프레그 생성 공정에 있어서, α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물의 첨가량을 26 질량부 대신에 33 질량부로 하고, 노볼락형 말레이미드 화합물의 첨가량을 17 질량부 대신에 22 질량부로 하고, 나프틸렌에테르형 에폭시 화합물의 첨가량을 27 질량부 대신에 35 질량부로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0419] (실시예 9)

[0420] 바니시 생성 공정에 있어서, α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물의 첨가량을 26 질량부 대신에 50 질량부로 하고, 노볼락형 말레이미드 화합물을 첨가하지 않고, 나프틸렌에테르형 에폭시 화합물의 첨가량을 27 질량부 대신에 50 질량부로 한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0421] (실시예 10)

[0422] 바니시 생성 공정에 있어서, α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물을 첨가하지 않고, 노볼락형 말레이미드 화합물의 첨가량을 17 질량부 대신에 40 질량부로 하고, 나프틸렌에테르형 에폭시 화합물을 첨가하지 않고, 알케닐 치환 나디이미드 (BANI-M, 마루젠 석유 화학 (주)) 30 질량부를 첨가한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0423] (실시예 11)

[0424] 바니시 생성 공정에 있어서, α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물을 첨가하지 않고, 노볼락형 말레이미드 화합물의 첨가량을 17 질량부 대신에 18 질량부로 하고, 나프틸렌에테르형 에폭시 화합물의 첨가량을 27 질량부 대신에 26 질량부로 하고, 폐놀 화합물 (GPH-103, 낫폰 화약 (주)) 을 26 질량부 첨가한 것 이외에는 실시예 3 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0425] (비)교예 1)

[0426] 합성예 1 에 의해 얻어진 α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 37 질량부, 노볼락형 말레이미드 화합물 (BMI-2300, 다이와 화성 공업 (주)) 24 질량부, 나프틸렌에테르형 에폭시 화합물 (HP-6000, DIC (주)) 39 질량부, 구상 실리카 (SFP-130MC, 덴카 (주)) 100 질량부, 구상 실리카 (SC-4500SQ, 아도마텍스 (주)) 40 질량부, 습윤 분산제 (DISPERBYK-161, 빅케미 · 재팬 (주)) 1 질량부, 실란 커플링제 (KMB-403, 신에츠 화학 공업 (주)) 5 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 S 유리 직포 (두께 100 μm) 에 함침 도공하고, 150 °C에서 3 분간 가열 건조시켜, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0427] (비)교예 2)

- [0428] 폴리머 생성 공정에 있어서, 디알릴비스페놀 A 의 첨가량을 5.3 질량부 대신에 10 질량부로 하고, 비스크레졸플루오렌 및 에폭시 변성 실리콘 b1 을 첨가하지 않고, 에폭시 변성 실리콘 b2 의 첨가량을 8.7 질량부 대신에 20 질량부로 하고, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 을 첨가하지 않고, 이미다졸 촉매 g1 의 첨가량을 0.3 질량부 대신에 1.2 질량부로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0429] (비교예 3)
- [0430] 폴리머 생성 공정에 있어서, 디알릴비스페놀 A 의 첨가량을 5.3 질량 대신에 17 질량부로 하고, 비스크레졸플루오렌을 첨가하지 않고, 에폭시 변성 실리콘 b1 의 첨가량을 4.4 질량부 대신에 4.5 질량부로 하고, 에폭시 변성 실리콘 b2 의 첨가량을 8.7 질량부 대신에 9.0 질량부로 하고, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 을 첨가하지 않고, 이미다졸 촉매 g1 의 첨가량을 0.3 질량부 대신에 1.2 질량부로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0431] (비교예 4)
- [0432] 폴리머 생성 공정에 있어서, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 을 5.8 질량부 첨가하는 것 대신에, 말레이미드 화합물 (BMI-70, 케이·아이 화성 (주)) 을 5.8 질량부 첨가한 것 이외에는 실시예 4 와 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0433] (비교예 5)
- [0434] 폴리머 생성 공정에 있어서, 디알릴비스페놀 A 의 첨가량을 5.3 질량부 대신에 15 질량부로 하고, 비스크레졸플루오렌, 에폭시 변성 실리콘 b1 및 에폭시 변성 실리콘 b2 를 첨가하지 않고, 비페닐형 에폭시 화합물 c1 의 첨가량을 5.8 질량부 대신에 15 질량부로 하고, 이미다졸 촉매 g1 의 첨가량을 0.3 질량부 대신에 1.2 질량부로 한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0435] (비교예 6)
- [0436] 에폭시 변성 실리콘 b1 30 질량부, 합성예 1 에 의해 얻어진 α -나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 26 질량부, 노볼락형 말레이미드 화합물 (BMI-2300, 다이와 화성 공업 (주)) 17 질량부, 나프틸렌에테르형 에폭시 화합물 (HP-6000, DIC (주)) 27 질량부, 구상 실리카 (SFP-130MC, 텐카 (주)) 100 질량부, 구상 실리카 (SC-4500SQ, 아도마텍스 (주)) 40 질량부, 습윤 분산제 (DISPERBYK-161, 빅케미·재팬 (주)) 1 질량부, 실란 커플링제 (KMB-403, 신에츠 화학 공업 (주)) 5 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 S 유리 직포 (두께 100 μm) 에 함침 도공하고, 150 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0437] (비교예 7)
- [0438] 에폭시 변성 실리콘 b1 을 30 질량부 첨가하는 것 대신에 에폭시 변성 실리콘 b2 (KF-105, 신에츠 화학 (주), 관능기 당량 490 g/mol) 를 30 질량부 첨가한 것 이외에는 비교예 6 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0439] (비교예 8)
- [0440] 에폭시 변성 실리콘 b1 을 30 질량부 첨가하는 것 대신에 에폭시 변성 실리콘 b3 (X-22-163A, 신에츠 화학 (주), 관능기 당량 1000 g/mol) 을 30 질량부 첨가한 것 이외에는 비교예 6 과 동일하게 하여, 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 46 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0441] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 폐녹시 폴리머의 각종 물성을 표 1 에 나타낸다. 표 1 에 나타내는 중량 평균 분자량은, GPC 법에 의해 폴리스티렌을 표준 물질로서 구하였다.
- [0442] [폐녹시 폴리머 용액의 외관 평가]
- [0443] 각 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진, 폐녹시 폴리머 용액을 육안으로 하여 확인한 결과, 각 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 및 5 의 폐녹시 폴리머 용액은 균일했지만, 비교예 2 및 3 의 폐녹시 폴리머 용액은 2 상화되어 있고, 비교예 4 의 폐녹시 폴리머 용액은 겔화되어 있었다.
- [0444] [바니시 및 프리프레그의 외관 평가]

- [0445] 각 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 8 의 바니시 및 프리프레그의 외관을 육안으로 이하의 평가 기준으로 평가하였다.
- [0446] ○ : 균일한 외관을 하고 있었다.
- [0447] × : 불균일한 외관을 하고 있었다.
- [0448] [금속박 피복 적층판의 제조]
- [0449] 각 실시예 1 ~ 11 및 비교예 1 ~ 8 에서 얻어진 프리프레그를, 2 장 또는 8 장 겹치고, 또한 $12 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 전해 동박 (3EC-M2S-VLP, 미츠이 금속 광업 (주) 제조) 을 상하에 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 220°C 에서 120 분간의 적층 성형을 실시하여, 금속박 피복 적층판으로서, 0.2 mm 또는 0.8 mm 의 두께를 갖는 절연층을 포함하는 구리 피복 적층판을 얻었다. 또한, 비교예 4 및 6 ~ 8 에 대해서는 구리 피복 적층판을 제조할 수 없었다. 얻어진 구리 피복 적층판의 특성을 이하에 나타내는 방법으로 평가하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0450] [열팽창 계수]
- [0451] JIS C 6481 에 규정되는 TMA 법 (Thermo-mechanical analysis) 에 준하여 적층판의 절연층에 대해 유리 클로스의 세로 방향의 선열팽창 계수를 측정하였다. 구체적으로는, 상기에서 얻어진 구리 피복 적층판 ($5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$) 의 양면의 동박을 예칭에 의해 제거한 후에, 220°C 의 항온조에서 2 시간 가열하여, 성형에 의한 응력을 제거하였다. 그 후, 열기계 분석 장치 (TA 인스트루먼트 제조) 를 사용하여 40°C 에서 320°C 까지 매분 10°C 로 승온시키고, 60°C 에서 260°C 에 있어서의 선열팽창 계수 (CTE) (ppm/C) 를 측정하였다.
- [0452] [동박 필 강도 (동박 밀착성)]
- [0453] 상기 방법으로 얻어진 동박 피복 적층판 ($30 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$) 을 사용하여, JIS C6481 에 준하여, 동박 필 강도 (동박 밀착성) 를 측정하였다. 또한, 비교예 2 에 대해서는, 측정 중에 박리가 발생했기 때문에, 측정할 수 없었다.
- [0454] [내디스미어성]
- [0455] 상기 방법으로 얻어진 동박 피복 적층판 ($50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$) 의 양면의 동박을 예칭에 의해 제거한 후, 팽윤액인 아토텍 재팩 (주) 의 스웰링 딥 시큐리간트 P 에 80°C 에서 10 분간 침지시키고, 다음으로 조화액 (粗化液) 인 아토텍 재팬 (주) 의 콘센트레이트 컴팩트 CP 에 80°C 에서 5 분간 침지시키며, 마지막에 중화액 인 아토텍 재팬 (주) 의 리덕션 컨디셔너 시큐리간트 P500 에 45°C 에서 10 분간 침지시켰다. 이 처리를 반복해서 3 회 실시하였다. 처리 전후의 금속박 피복 적층판의 질량을 측정하고, 질량 감소량을 구하였다. 질량 감소량의 절대값이 작을수록, 내디스미어성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0456] [절연 신뢰성]
- [0457] 절연 신뢰성은 HAST (고도 가속 수명 시험) 에 의한 선간 절연 신뢰성 시험에 의해 평가하였다. 먼저, 상기에서 얻어진 구리 피복 적층판 (절연층 두께 0.2 mm) 으로부터 서브트랙티브법에 의해 프린트 배선판 (라인 & 스페이스 ($L/S = 100/100 \mu\text{m}$)) 을 형성하였다. 다음으로, 배선에 전원을 접속하고, 온도 130°C , 습도 85%, 인가 전압 5 VDC 의 조건으로 연속 습중 절연 저항을 평가하였다. 또한, 저항값 $1.0 \times 10^8 \Omega$ 이하를 고장으로 하였다. 평가 기준은 하기와 같이 하였다.
- [0458] ○ : 500 시간 이상에서 고장 없음
- [0459] × : 500 시간 미만에서 고장 있음

표 1

		실시예										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
D 의 특 성	중량 평균 분자량	4209	9221	6330	11607	8920	6842	6487	6330	6330	6330	6330
	알케닐기 당량	872	872	927	872	982	444	922	906	927	927	927
	에폭시기수/ 페놀기수	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.16	1.05	1.11	1.11	1.11	1.11
	B / D (질량%)	43.5	43.5	48.8	43.5	43.5	45.3	48.8	48.8	48.8	48.8	48.8
	C / (B + C)	30.8	30.8	25	30.8	30.8	25	25	25	25	25	25
외 관 제 품 특 성	바니시	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	프리프레그 (경화물)	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
	C T E [ppm]	6.5	6.5	6	6.5	6.5	6.5	5.5	8	7	6	7
	동박 밀착성 [kN/m]	0.6	0.65	0.63	0.62	0.62	0.58	0.6	0.78	0.75	0.5	0.75
	내디스미어성 [mg]	-15.7	-13.2	-12.3	-17.4	-14.2	-16.8	-18.7	-6.5	-14.4	-18.6	-13.2
절연 신뢰성		O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

[0460]

- [0461] ※ 표 중, 「에폭시기수/페놀기수」란, 중합체 D의 조제에 사용한, 알케닐페놀 A의 페놀기수에 대한, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C의 에폭시기수의 총량을 말한다.
- [0462] ※ 표 중, 「B/D」란, 폐녹시 폴리머 용액 중의 중합체 D에 대한 에폭시 변성 실리콘 B에서 유래하는 구성 단위의 함유량 (질량%)을 나타내고, 중합체 D에는, 이미다졸 촉매 및 용매는 포함되지 않는다.
- [0463] ※ 표 중, 「C/(B + C)」란, 에폭시 변성 실리콘 B에서 유래하는 구성 단위 및 에폭시 화합물 C에서 유래하는 구성 단위의 총량에 대한 에폭시 화합물 C에서 유래하는 구성 단위의 함유량 (질량%)을 나타낸다.

표 2

		비교예							
		1	2	3	4	5	6	7	8
D 의 특 성	중량 평균 분자량	—	—	—	10254	—	—	—	—
	알케닐기 당량	—	220	280	872	308	—	—	—
	에폭시기수/ 페놀기수	—	0.63	0.37	—	0.88	—	—	—
	B / D (질량%)	—	66.7	45	43.6	0	—	—	—
	C / (B + C)	—	—	—	—	100	—	—	—
외 관 제 품 특 성	바니시	O	x	x	x	O	x	x	x
	프리프레그 (경화물)	O	x	x	x	O	제조 불가	x	x
	C T E [ppm]	10	6.5	6.5	제조 불가	12	제조 불가	제조 불가	제조 불가
	동박 밀착성 [kN/m]	0.8	백리	0.1	제조 불가	1	제조 불가	제조 불가	제조 불가
	내디스미어성 [mg]	-5.2	-142	-125	—	-21.4	—	—	—
절연 신뢰성		O	x	x	—	O	—	—	—

[0464]

- [0465] ※ 표 중, 「제조 불가」란, 폐녹시 폴리머 용액이 2 상화 혹은 겔화되어 있는 것 (비교예 2 ~ 4), 또는 사용한 에폭시 변성 실리콘 B와 다른 열경화성 수지가 상용하지 않음으로써, 평가할만한 프리프레그를 제조할 수 없는 것을 의미한다.
- [0466] 본 출원은 2018년 7월 26일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2018-140494)에 기초하는 것이며, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.
- [0467] 산업상 이용가능성
- [0468] 본 발명은 프리프레그, 레진 시트, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판 등의 재료로서 사용하는 경화성 조성물로서, 산업상 이용가능성을 갖는다.