



공개특허 10-2024-0164902



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0164902
(43) 공개일자 2024년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/193 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) *C08G 63/181* (2006.01)
C08G 63/197 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 63/193 (2013.01)
B32B 27/38 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7032154

(22) 출원일자(국제) 2023년03월23일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년09월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/011468

(87) 국제공개번호 WO 2023/190020
국제공개일자 2023년10월05일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-053381 2022년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인
아지노모토 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츠오구 교바시 1쵸메15반1고

(72) 발명자
오구라 이치로
일본 2100801 가나가와Ken 가와사키시 가와사키쿠
스즈키쵸 1-2 아지노모토 파인테크노 가부시키가
이샤 내
사토 나오야
일본 2100801 가나가와Ken 가와사키시 가와사키쿠
스즈키쵸 1-2 아지노모토 파인테크노 가부시키가
이샤 내
다나카 슌스케
일본 2100801 가나가와Ken 가와사키시 가와사키쿠
스즈키쵸 1-2 아지노모토 파인테크노 가부시키가
이샤 내

(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 활성 에스테르 수지

(57) 요 약

고온 환경에서 우수한 유전 정점을 달성할 수 있는 활성 에스테르 수지를 제공하기 위해, 1분자 중에 1개 이상의 α -메틸벤질기를 함유하는 활성 에스테르 수지를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/40 (2013.01)

C08G 63/181 (2013.01)

C08G 63/197 (2013.01)

C08L 63/00 (2013.01)

H01L 23/293 (2013.01)

H05K 1/0313 (2013.01)

명세서

청구범위

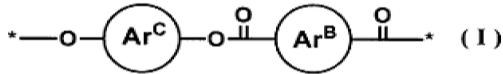
청구항 1

1분자 중에 1개 이상의 α -메틸벤질기를 함유하는, 활성 에스테르 수지.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 (I)로 나타내어지는 부분 구조를 포함하는, 활성 에스테르 수지.

[화학식 (I)]



(화학식 (I)에서,

기 Ar^B 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

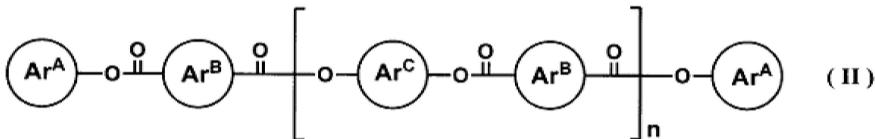
기 Ar^C 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

*는 결합손을 나타낸다.)

청구항 3

제1항에 있어서, 하기 화학식 (II)로 나타내어지는, 활성 에스테르 수지.

[화학식 (II)]



(화학식 (II)에서,

기 Ar^A 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 1가 유기 기를 나타내고,

기 Ar^B 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

기 Ar^C 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

유기 기 Ar^A , 유기 기 Ar^B 및 유기 기 Ar^C 중 적어도 1개의 유기 기는 α -메틸벤질기를 함유하고,

n은 0보다 큰 수를 나타낸다.)

청구항 4

제2항에 있어서, 유기 기 Ar^C 가, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내는, 활성 에스테르 수지.

청구항 5

제2항에 있어서, 유기 기 Ar^C 가 α -메틸벤질기를 함유하는, 활성 에스테르 수지.

청구항 6

제1항에 있어서, α -메틸벤질기가 결합된 방향환을 함유하는, 활성 에스테르 수지.

청구항 7

제6항에 있어서, α -메틸벤질기가 결합된 방향환 1개에 대하여, α -메틸벤질기가, 평균하여 1개 내지 6개 결합되어 있는, 활성 에스테르 수지.

청구항 8

제1항에 있어서, α -메틸벤질기의 함유량이 1질량% 내지 60질량%의 범위인, 활성 에스테르 수지.

청구항 9

제1항에 있어서, α -메틸벤질기를 함유하는 (X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물을 포함하는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물과, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물과, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물의 축합 반응물인, 활성 에스테르 수지.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에스테르 수지의 제조방법으로서,

α -메틸벤질기를 함유하는 (X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물을 포함하는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물과, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물과, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물을 반응시키는 공정을 포함하는, 활성 에스테르 수지의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에스테르 수지를 포함하는, 수지 가교제.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 활성 에스테르 수지와, 가교성 수지를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 가교성 수지가, 열경화성 수지 및 라디칼 중합성 수지로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 14

제12항에 있어서, 프린트 배선판의 절연층 형성용인, 수지 조성물.

청구항 15

제12항에 있어서, 반도체 칩 밀봉용인, 수지 조성물.

청구항 16

제12항에 기재된 수지 조성물의 경화물.

청구항 17

제12항에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 시트상 적층 재료.

청구항 18

지지체와, 상기 지지체 상에 형성된 수지 조성물 층을 구비하고,

수지 조성물 층이 제12항에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 수지 시트.

청구항 19

제12항에 기재된 수지 조성물의 경화물을 포함하는 절연층을 구비하는, 프린트 배선판.

청구항 20

제12항에 기재된 수지 조성물의 경화물을 포함하는 밀봉층을 구비하는, 반도체 칩 패키지.

청구항 21

제20항에 있어서, 팬아웃(Fan-Out)형 패키지인, 반도체 칩 패키지.

청구항 22

제19항에 기재된 프린트 배선판을 구비하는, 반도체 장치.

청구항 23

제20항에 기재된 반도체 칩 패키지를 구비하는, 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 신규 활성 에스테르 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 상기 활성 에스테르 수지를 사용하여 얻어지는 수지 가교제, 수지 조성물, 경화물, 시트상 적층 재료, 수지 시트, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 예전에 수지 등의 가교성 수지와 이의 가교제(경화제)를 포함하는 수지 조성물은, 절연성 등이 우수한 특성을 갖는 경화물을 얻을 수 있어서, 반도체 칩 패키지 및 프린트 배선 기판 등의 전자 부품 재료로서 널리 사용되어 왔다.

[0003] 한편, 제5세대 이동 통신 시스템(5G) 등의 고속 통신에서는, 고주파 환경에서 작동시킬 때의 전송 손실을 저감하는 것이 요구된다. 이러한 전송 손실의 저감을 위해서는, 유전 특성(저유전율, 저유전 정접)이 우수한 절연 재료가 요구된다. 양호한 유전 특성을 실현하는 절연 재료로서, 예를 들면, 특허문헌 1 내지 4에는 활성 에스테르 수지를 포함하는 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2012/002119호

(특허문헌 0002) 국제공개 제2014/061450호

(특허문헌 0003) 국제공개 제2016/098488호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 특개2012-12534호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 특허문헌 1 내지 4에 기재된 종래의 활성 에스테르 수지를 포함하는 수지 조성물은, 폐놀계 가교제 등의 다른 가교제를 포함하는 수지 조성물과 비교하면, 상온 환경에서는 우수한 유전 정접을 얻을 수 있다. 그러나, 종래의 활성 에스테르 수지는, 예를 들면, 90°C와 같은 고온 환경에서는 충분히 만족할 수 있는 수준의 유전 정접을 달성할 수 없었다. 일반적으로, 전자 부품은 동작시에 발열하여 고온이 되므로, 동작시의 전송 손실을 억제하는 관점에서는, 고온 환경에서 낮은 유전 정접을 달성할 수 있는 활성 에스테르 수지의 개발이 요망된다.

[0006] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 창안된 것으로, 고온 환경에서 우수한 유전 정접을 달성할 수 있는 활성 에스테르 수지 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 수지 가교제 및 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 경화물, 시트상 적층 재료, 수지 시트, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 반도체 장치를 제공하는 것

을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

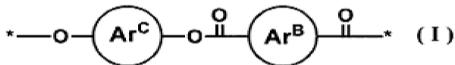
[0007] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토하였다. 그 결과, 본 발명자는, α -메틸벤질기를 함유하는 활성 에스테르 수지가 상기 과제를 해결할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0008] 즉, 본 발명은, 하기 것을 포함한다.

[0009] [1] 1분자 중에 1개 이상의 α -메틸벤질기를 함유하는, 활성 에스테르 수지.

[0010] [2] 하기 화학식 (I)로 나타내어지는 부분 구조를 포함하는, [1]에 기재된 활성 에스테르 수지.

[0011] [화학식 (I)]



[0012]

[0013] (화학식 (I)에서,

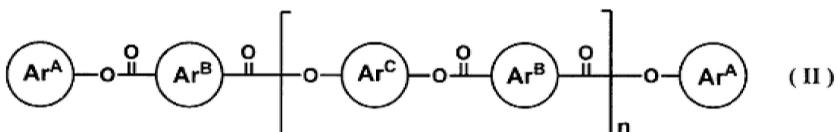
[0014] 기 Ar^B 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

[0015] 기 Ar^C 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

[0016] *는 결합손을 나타낸다.)

[0017] [3] 하기 화학식 (II)로 나타내어지는, [1] 또는 [2]에 기재된 활성 에스테르 수지.

[0018] [화학식 (II)]



[0019]

[0020] (화학식 (II)에서,

[0021] 기 Ar^A 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 1가 유기 기를 나타내고,

[0022] 기 Ar^B 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

[0023] 기 Ar^C 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

[0024] 유기 기 Ar^A , 유기 기 Ar^B 및 유기 기 Ar^C 중 적어도 1개의 유기 기는 α -메틸벤질기를 함유하고,

[0025] n은 0보다 큰 수를 나타낸다.)

[0026] [4] 유기 기 Ar^C 가, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 탄화수소기를 나타내는, [2] 또는 [3]에 기재된 활성 에스테르 수지.

[0027] [5] 유기 기 Ar^C 가 α -메틸벤질기를 함유하는, [2] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 활성 에스테르 수지.

[0028] [6] α -메틸벤질기가 결합된 방향환을 함유하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 활성 에스테르 수지.

[0029] [7] α -메틸벤질기가 결합된 방향환 1개에 대하여, α -메틸벤질기가, 평균하여 1개 내지 6개 결합되어 있는, [6]에 기재된 활성 에스테르 수지.

[0030] [8] α -메틸벤질기의 함유량이 1질량% 내지 60질량%의 범위인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 활성 에스테르 수지.

[0031] [9] α -메틸벤질기를 함유하는 (X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물을 포함하는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물과, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물과, (X3) 방향족 모노하

아이드록시 화합물의 축합 반응물인, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 활성 에스테르 수지.

[0032] [10] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 활성 에스테르 수지의 제조방법으로서,

α-메틸벤질기를 함유하는 (X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물을 포함하는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물과, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물과, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물을 반응시키는 공정을 포함하는, 활성 에스테르 수지의 제조방법.

[0034] [11] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 활성 에스테르 수지를 포함하는, 수지 가교제.

[0035] [12] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 활성 에스테르 수지와, 가교성 수지를 포함하는, 수지 조성물.

[0036] [13] 가교성 수지가, 열경화성 수지 및 라디칼 중합성 수지로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, [12]에 기재된 수지 조성물.

[0037] [14] 프린트 배선판의 절연층 형성용인, [12] 또는 [13]에 기재된 수지 조성물.

[0038] [15] 반도체 칩 밀봉용인, [12] 또는 [13]에 기재된 수지 조성물.

[0039] [16] [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 경화물.

[0040] [17] [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 시트상 적층 재료.

[0041] [18] 지지체와, 상기 지지체 상에 형성된 수지 조성물 층을 구비하고,

[0042] 수지 조성물 층이 [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 수지 시트.

[0043] [19] [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 경화물을 포함하는 절연층을 구비하는, 프린트 배선판.

[0044] [20] [12] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 경화물을 포함하는 밀봉층을 구비하는, 반도체 칩 패키지.

[0045] [21] 팬아웃(Fan-Out)형 패키지인, [20]에 기재된 반도체 칩 패키지.

[0046] [22] [19]에 기재된 프린트 배선판을 구비하는, 반도체 장치.

[0047] [23] [20] 또는 [21]에 기재된 반도체 칩 패키지를 구비하는, 반도체 장치.

발명의 효과

[0048] 본 발명에 의하면, 고온 환경에서 우수한 유전 정점을 달성할 수 있는 활성 에스테르 수지 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 수지 가교제 및 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물을 사용하여 얻어지는 경화물, 시트상 적층 재료, 수지 시트, 프린트 배선판, 반도체 칩 패키지 및 반도체 장치를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] <용어의 설명>

[0050] 본원 명세서에서, 화합물 또는 기에 대하여 말하는 「치환기를 갖고 있어도 좋다」란 용어는, 상기 화합물 또는 기의 수소 원자가 치환기로 치환되어 있지 않은 경우 및 상기 화합물 또는 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환되어 있는 경우 쌍방을 의미한다.

[0051] 본원 명세서에서, 「치환기」란 용어는, 특별히 설명이 없는 한, 할로겐 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알카폴리에닐기, 사이클로알킬기, 사이클로알케닐기, 알콕시기, 사이클로알킬옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 1가 복소환기, 알킬리텐기, 아미노기, 실릴기, 아실기, 아실옥시기, 카복시기, 설포기, 시아노기, 니트로기, 하이드록시기, 머캅토기 및 옥소기를 의미한다. 또한, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 알카폴리에닐기, 사이클로알킬기, 사이클로알케닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 알킬리텐기와 같이 탄소와 수소만을 포함하는 기를 총칭하여 「탄화수소기」라고 말하는 경우가 있다. 또한, 알케닐기, 알키닐기, 알카폴리에닐기, 사이클로알케닐기와 같이 불포화 결합을 갖는 지방족 탄화수소기를 총칭하여 「불포화 지방족 탄화수소기」라고 말하는 경우가 있다.

[0052] 상기 치환기는, 치환기(이하, 「2차 치환기」라고 말하는 경우가 있음.)를 추가로 갖고 있어도 좋다. 2차 치환

기로서는, 특별히 기재가 없는 한, 상기 치환기와 동일한 것을 사용해도 좋다.

[0053] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 할로겐 원자로서는, 예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0054] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 상기 알킬기의 탄소원자수는, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 14, 더욱 바람직하게는 1 내지 12, 보다 더 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1 내지 3이다. 상기 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 웬틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기 및 데실기를 들 수 있다.

[0055] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 알케닐기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 상기 알케닐기의 탄소원자수는, 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 14, 더욱 바람직하게는 2 내지 12, 보다 더 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2 또는 3이다. 상기 알케닐기로서는, 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 1-프로페닐기, 부테닐기, sec-부테닐기, 이소부테닐기, tert-부테닐기, 웬테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 노네닐기 및 데세닐기를 들 수 있다.

[0056] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 알키닐기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 상기 알키닐기의 탄소원자수는, 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 14, 더욱 바람직하게는 2 내지 12, 보다 더 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2 또는 3이다. 상기 알키닐기로서는, 예를 들면, 에티닐기, 프로페닐기, 부티닐기, sec-부티닐기, 이소부티닐기, tert-부티닐기, 웬티닐기, 헥시닐기, 헵티닐기, 옥티닐기, 노니닐기 및 데시닐기를 들 수 있다.

[0057] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 알카폴리에닐기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋고, 이중 결합의 수는 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4, 보다 더 바람직하게는 2이다. 상기 알카폴리에닐기의 탄소원자수는, 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 14, 더욱 바람직하게는 3 내지 12, 보다 더 바람직하게는 3 내지 6이다.

[0058] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 사이클로알킬기의 탄소원자수는, 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 3 내지 6이다. 상기 사이클로알킬기로서는, 예를 들면, 사이클로프로필기, 사이클로부틸기, 사이클로펜틸기 및 사이클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0059] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 사이클로알케닐기의 탄소원자수는, 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 3 내지 6이다. 상기 사이클로알케닐기로서는, 예를 들면, 사이클로프로페닐기, 사이클로부테닐기, 사이클로펜테닐기 및 사이클로헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0060] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 알콕시기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. 상기 알콕시기의 탄소원자수는, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 12, 더욱 바람직하게는 1 내지 6이다. 상기 알콕시기로서는, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 부톡시기, sec-부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, 웬틸옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 노닐옥시기 및 데실옥시기를 들 수 있다.

[0061] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 사이클로알킬옥시기의 탄소원자수는, 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 12, 더욱 바람직하게는 3 내지 6이다. 상기 사이클로알킬옥시기로서는, 예를 들면, 사이클로프로필옥시기, 사이클로부틸옥시기, 사이클로펜틸옥시기 및 사이클로헥실옥시기를 들 수 있다.

[0062] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 아릴기는, 방향족 탄화수소로부터 방향환 상의 수소 원자를 1개 제거한 기이다. 아릴기의 탄소원자수는, 바람직하게는 6 내지 24, 보다 바람직하게는 6 내지 18, 더욱 바람직하게는 6 내지 14, 보다 더 바람직하게는 6 내지 10이다. 상기 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기 및 안트라세닐기를 들 수 있다.

[0063] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 아릴옥시기의 탄소원자수는, 바람직하게는 6 내지 24, 보다 바람직하게는 6 내지 18, 더욱 바람직하게는 6 내지 14, 보다 더 바람직하게는 6 내지 10이다. 아릴옥시기로서는, 예를 들면, 페녹시기, 1-나프틸옥시기 및 2-나프틸옥시기를 들 수 있다.

[0064] 본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 아릴알킬기의 탄소원자수는, 바람직하게는 7 내지 25, 보다 바람직하게는 7 내지 19, 더욱 바람직하게는 7 내지 15, 보다 더 바람직하게는 7 내지 11이다. 상기 아릴알킬기로서는,

예를 들면, 폐닐- $C_1 \sim C_{12}$ 을 칠기, 나프탈- $C_1 \sim C_{12}$ 을 칠기 및 안트라세닐- $C_1 \sim C_{12}$ 을 칠기를 들 수 있다.

본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 아릴알콕시기의 탄소원자수는, 바람직하게는 7 내지 25, 보다 바람직하게는 7 내지 19, 더욱 바람직하게는 7 내지 15, 보다 더 바람직하게는 7 내지 11이다. 상기 아릴알콕시기로서는, 예를 들면, 페닐- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기 및 나프틸- $C_1\sim C_{12}$ 알콕시기를 들 수 있다.

본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 1가 복소환기란, 복소환식 화합물의 복소환으로부터 수소 원자 1개를 제거한 기를 말한다. 상기 1가 복소환기의 탄소원자수는, 바람직하게는 3 내지 21, 보다 바람직하게는 3 내지 15, 더욱 바람직하게는 3 내지 9이다. 상기 1가 복소환기에는 1가 방향족 복소환기(혜테로아릴기)도 포함된다. 상기 1가 복소환기로서는, 예를 들면, 티에닐기, 피롤릴기, 푸라닐기, 푸릴기, 페리딜기, 페리다지닐기, 페리미딜기, 페라지닐기, 트리아지닐기, 페롤리딜기, 페페리딜기, 퀴놀릴기 및 이소퀴놀릴기를 들 수 있다.

본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 알킬리덴기란, 알칸의 동일한 탄소 원자로부터 수소 원자를 2개 제거한 기를 말한다. 상기 알킬리덴기의 탄소원자수는, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 14, 더욱 바람직하게는 1 내지 12, 보다 더 바람직하게는 1 내지 6, 특히 바람직하게는 1 내지 3이다. 상기 알킬리덴기로서는, 예를 들면, 메틸리덴기, 에틸리덴기, 프로필리덴기, 이소프로필리덴기, 부틸리덴기, sec-부틸리덴기, 이소부틸리덴기, tert-부틸리덴기, 펜틸리덴기, 헥실리덴기, 헵틸리덴기, 옥틸리덴기, 노닐리덴기 및 데실리덴기를 들 수 있다.

본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 아실기는 식: $-C(=O)-R$ 로 나타내어지는 기(식 중, R은 알킬기 또는 아릴기)를 말한다. R로 나타내어지는 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. R로 나타내어지는 아릴기로서는, 예를 들면, 폐닐기, 나프틸기 및 안트라세닐기를 들 수 있다. 상기 아실기의 탄소원자수는, 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 13, 더욱 바람직하게는 2 내지 7이다. 상기 아실기로서는, 예를 들면, 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기 및 벤조일기를 들 수 있다.

본원 명세서에서, 특별히 설명이 없는 한, 아실옥시기는 식: $-O-C(=O)-R$ 로 나타내어지는 기(식 중, R은 알킬기 또는 아릴기)를 말한다. R로 나타내어지는 알킬기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋다. R로 나타내어지는 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기 및 안트라세닐기를 들 수 있다. 상기 아실옥시기의 탄소원 자수는, 바람직하게는 2 내지 20, 보다 바람직하게는 2 내지 13, 더욱 바람직하게는 2 내지 7이다. 상기 아실옥시기로서는, 예를 들면, 아세톡시기, 프로피오닐옥시기, 부티릴옥시기, 이소부티릴옥시기, 피발로일옥시기 및 벤조일옥시기를 들 수 있다.

본원 명세서에서, 「유기 기」란 용어는, 골격 원자로서 적어도 탄소 원자를 포함하는 기를 말하고, 직쇄상, 분기상 또는 환상 중 어느 것이라도 좋다. 본원 명세서에서, 유기 기의 골격 원자수는, 특별히 기재가 없는 한, 바람직하게는 1 내지 3,000, 보다 바람직하게는 1 내지 1,000, 더욱 바람직하게는 1 내지 100, 보다 더 바람직하게는 1 내지 50, 특히 바람직하게는 1 내지 30 또는 1 내지 20이다. 유기 기로서는, 예를 들면, 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 1개 이상의 골격 원자(단, 탄소 원자를 적어도 포함함)로 이루어진 기를 들 수 있다.

본원 명세서에서, 「탄화수소기」란 용어는, 탄화수소 화합물로부터 수소 원자를 1개 이상 제거한 기를 말한다. 상세하게는, 1가 탄화수소기란, 탄화수소 화합물로부터 수소 원자를 1개 제거한 기를 말하고, 2가 탄화수소기란, 탄화수소 화합물로부터 수소 원자를 2개 제거한 기를 말한다. 탄화수소기로서는, 예를 들면, 후술하는 지방족기 및 방향족기 중 탄소 원자와 수소 원자만을 포함하는 기를 들 수 있다. 본원 명세서에서, 탄소 원자와 수소 원자만을 포함하는 지방족기를 「지방족 탄화수소기」, 탄소 원자와 수소 원자만을 포함하는 방향족기를 「방향족 탄화수소기」라고 말하는 경우가 있다. 2가 탄화수소기로서는, 예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알케닐렌기, 사이클로알케닐렌기, 알카폴리에닐렌기, 아릴렌기를 들 수 있다.

본원 명세서에서, 「지방족기」란 용어는, 지방족 화합물의 지방족 탄소에 결합된 수소 원자를 1개 이상 제거한 기를 말한다. 상세하게는, 1가 지방족기란, 지방족 화합물의 지방족 탄소에 결합된 수소 원자를 1개 제거한 기를 말하고, 2가 지방족기란, 지방족 화합물의 지방족 탄소에 결합된 수소 원자를 2개 제거한 기를 말한다. 1가 지방족기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 사이클로알킬기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 사이클로알케닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알카폴리에닐기(이중 결합의 수는 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4, 보다 더 바람직하게는 2)를 들 수 있다. 2가 지방족기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬레기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 사이클로알킬레기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알케닐레기, 치환기를

갖고 있어도 좋은 사이클로알케닐렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알카폴리에닐렌기(이중 결합의 수는 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4, 보다 더 바람직하게는 2)를 들 수 있다. 본원 명세서에서, 지방족기의 탄소원자수는, 특별히 기재가 없는 한, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직하게는 3 이상, 4 이상, 5 이상 또는 6 이상이고, 바람직하게는 50 이하, 보다 바람직하게는 40 이하, 더욱 바람직하게는 30 이하, 20 이하, 18 이하, 16 이하, 14 이하 또는 12 이하이다. 상기 탄소원자수에 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다.

[0073] 본원 명세서에서, 「방향족기」란 용어는, 방향족 화합물의 방향환으로부터 수소 원자를 1개 이상 제거한 기를 말한다. 상세하게는, 1가 방향족기란, 방향족 화합물의 방향환으로부터 수소 원자를 1개 제거한 기를 말하고, 2가 방향족기란, 방향족 화합물의 방향환으로부터 수소 원자를 2개 제거한 기를 말한다. 1가 방향족기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 헤테로아릴기를 들 수 있고, 2가 방향족기로서는, 예를 들면, 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 헤테로아릴렌기를 들 수 있다. 본원 명세서에서, 방향족기의 탄소원자수는, 특별히 기재가 없는 한, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상 또는 5 이상, 더욱 바람직하게는 6 이상이며, 이의 상한은, 바람직하게는 24 이하, 보다 바람직하게는 18 이하 또는 14 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다. 상기 탄소원자수에 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다.

[0074] 본원 명세서에서, 「방향환」이란 용어는, 환상 π 전자계에 포함되는 전자수가 $4p+2$ 개(p 는 자연수)인 휘켈 법칙에 따른 환을 의미하고, 단환식 방향환 및 2개 이상의 단환식 방향환이 축합된 축합 다환식 방향환을 포함한다. 방향환은, 환 구성 원자로서 탄소 원자만을 갖는 방향족 탄소환, 또는 환 구성 원자로서, 탄소 원자에 더하여, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자를 갖는 방향족 복소환일 수 있다. 본원 명세서에서, 방향환의 탄소원자수는, 특별히 기재가 없는 한, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상 또는 5 이상, 더욱 바람직하게는 6 이상이고, 이의 상한은, 바람직하게는 24 이하, 보다 바람직하게는 18 이하 또는 14 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하이다. 상기 탄소원자수에 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다. 방향환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 푸란환, 티오펜환, 피롤환, 피라졸환, 옥사졸환, 이소옥사졸환, 티아졸환, 이미다졸환, 피리딘환, 피리다진환, 피리미딘환, 피라진환 등의 단환식 방향환; 나프탈렌환, 안트라센환, 페난트렌환, 벤조푸란환, 이소벤조푸란환, 인돌환, 이소인돌환, 벤조티오펜환, 벤조이미다졸환, 인다졸환, 벤조옥사졸환, 벤조이소옥사졸환, 벤조티아졸환, 퀴놀린환, 이소퀴놀린환, 퀴녹살린환, 아크리딘환, 퀴나졸린환, 신놀린환, 프탈라진환 등의 2개 이상의 단환식 방향환이 축합된 축합 다환식 방향환을 들 수 있다. 그 중에서도, 방향환으로서는, 벤젠환, 나프탈렌환 및 안트라센환이 바람직하고, 벤젠환 및 나프탈렌환이 특히 바람직하다. 또한, 본원 명세서에서, 방향환을 구성하는 탄소 원자를 가리켜 「방향족 탄소」라고 한다.

[0075] 이하, 본 발명을 이의 적합한 실시형태에 입각하여 상세히 설명한다. 단, 본 발명은, 하기 실시형태 및 예시물에 한정되는 것은 아니고, 청구범위 및 이의 균등한 범위를 일탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시될 수 있다.

[0076] <활성 에스테르 수지>

[0077] 본 발명의 일 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지는, 1분자 중에 1개 이상의 α -메틸벤질기를 함유한다. 활성 에스테르 수지가 1분자 중에 포함하는 α -메틸벤질기의 수는, 통상 1 이상이고, 2 이상, 4 이상, 6 이상 등이라도 좋다. 또한, 활성 에스테르 수지가 1분자 중에 포함하는 α -메틸벤질기의 수의 상한은, 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 12 이하, 특히 바람직하게는 8 이하이다. 활성 에스테르 수지가, 1분자 중의 α -메틸벤질기의 수가 다른 분자를 조합하여 포함하는 경우, 상기 활성 에스테르 수지가 1분자 중에 포함하는 α -메틸벤질기의 수의 평균이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0078] 활성 에스테르 수지는, 통상 방향환에 직접 결합된 에스테르 결합을 갖는다. 상기 에스테르 결합은 에폭시기 등의 관능기와 반응하여 결합을 형성할 수 있으므로, 「활성 에스테르기」라고 불리는 경우가 있다. 이러한 「활성 에스테르기」에는, 방향족 탄소-C(=O)-O-방향족 탄소의 구조를 갖는 에스테르 결합뿐만 아니라, 관능기와 반응하여 결합을 형성할 수 있는 한에서, 지방족 탄소-C(=O)-O-방향족 탄소의 구조를 갖는 에스테르 결합도 포함된다.

[0079] 본 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지와 에폭시 수지 등의 가교성 수지를 조합하여 포함하는 수지 조성물을 경화시킴으로써, 고온 환경에서의 유전 정점이 작은 경화물을 얻을 수 있다. 이러한 효과가 얻어지는 메커니즘을 본 발명자는 하기와 같이 추측한다. 단, 본 발명의 기술적 범위는, 이하의 메커니즘에 한정되는 것은 아니다.

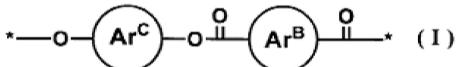
- [0080] α -메틸벤질기의 작용에 의해 활성 에스테르 수지의 분자의 운동은 제한된다. 예를 들면, α -메틸벤질기가 방향환에 결합되어 있는 경우, 상기 방향환의 회전은 제한된다. 특히, α -메틸벤질기가 함유하는 메틸기의 작용에 의해 분자의 운동의 제한의 정도가 크다. 그리고, 이와 같이 활성 에스테르 수지의 분자의 운동이 제한됨으로써, 고온 환경에서의 경화물의 유전 정점을 효과적으로 저감할 수 있다.
- [0081] 본 발명자의 검토에 의하면, α -메틸벤질기 대신에 벤질기를 갖는 활성 에스테르 수지에서는, 상기와 같이 고온 환경에서의 유전 정점의 효과적인 저감을 할 수 없는 것이 판명되어 있다. 특히 문헌 1 내지 4와 같이 벤질기를 함유하는 활성 에스테르 수지의 효과를 실험적으로 검증하는 것은 종래 이루어져 있었지만, α -메틸벤질기를 함유하는 활성 에스테르 수지의 효과를 실험적으로 검증하는 것은 종래에는 이루어져 있지 않다. 이러한 배경을 감안하면, α -메틸벤질기를 함유하는 활성 에스테르 수지에 의한 상기 효과는 본 발명자가 처음으로 발견한 것이며, 공업상 유익하다.
- [0082] 또한, 종래의 활성 에스테르 수지는, 절연층에 비아홀을 형성했을 때의 스미어 제거성이 나쁜 것, 절연층과 내층 기판 간의 박리(할로잉)가 일어나기 쉬운 것이란 과제가 있었다. 이에 반하여, 본 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지와 가교성 수지를 조합하여 포함하는 수지 조성물의 경화물은, 통상 우수한 스미어 제거성을 가질 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지와 가교성 수지를 조합하여 포함하는 수지 조성물의 경화물은 통상, 할로잉을 억제할 수 있다.
- [0083] 본 발명의 일 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지는, 통상, α -메틸벤질기가 함유하는 벤젠환 이외에, 통상 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 방향환을 함유한다. 그리고, α -메틸벤질기는, 상기 방향환의 일부 또는 전부에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 활성 에스테르 수지는, α -메틸벤질기가 결합된 1개 또는 2개 이상의 방향환을 함유하는 것이 바람직하다. 이 때, α -메틸벤질기는, 상기 방향환이 함유하는 방향족 탄소에 직접 결합되어 있는 것이 바람직하다.
- [0084] α -메틸벤질기가 결합된 방향환은, 상기 범위로부터 선택해도 좋고, 그 중에서도 방향족 탄소환이 바람직하다. 또한, α -메틸벤질기가 결합된 방향환은, 단환식 방향환이라도 좋고, 축합 다환식 방향환이라도 좋다. α -메틸벤질기가 결합된 방향환의 탄소원자수는, 바람직하게는 6 이상이고, 바람직하게는 14 이하, 특히 바람직하게는 10 이하이다. 상기 방향환의 탄소원자수에는 α -메틸벤질기의 탄소원자수는 포함하지 않는다. α -메틸벤질기가 결합된 바람직한 방향환으로서는, 예를 들면, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환을 들 수 있다. α -메틸벤질기가 결합된 방향환은, 1종류라도 좋고, 2종류 이상이라도 좋다.
- [0085] α -메틸벤질기가 결합된 방향환은, 다른 1개 또는 2개 이상의 방향환과 단결합을 통해 직접적으로 결합되어 있어도 좋고, 또는 유기 기를 통해 간접적으로 결합되어 있어도 좋다. 이러한 유기 기는, 예를 들면, 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 1개 이상(예를 들면, 1 내지 3,000개, 1 내지 1,000개, 1 내지 100개, 1 내지 50개)의 골격 원자로 이루어진 유기 기일 수 있다. 이러한 유기 기는 비골격 원자로서, 수소 원자에 더하여 또는 수소 원자 대신에 할로겐 원자를 갖고 있어도 좋다. 이러한 유기 기는 직쇄 구조, 분기형 구조 및/또는 환상 구조를 포함할 수 있다. 이러한 유기 기는 방향환을 포함하지 않는 유기 기라도 좋고, 방향환을 포함하는 유기 기라도 좋다.
- [0086] 예를 들면, 활성 에스테르 수지가 폴리아릴렌옥시 구조를 함유하고 있어도 좋고, 상기 폴리아릴렌옥시 구조가 함유하는 아릴렌기의 일부 또는 전부에 α -메틸벤질기가 결합되어 있어도 좋다. 단, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 발휘하는 관점에서는, 폴리아릴렌 옥시 구조가 함유하는 아릴렌기에는 α -메틸벤질기가 결합되어 있지 않은 것이 바람직하고, 활성 에스테르 수지가 폴리아릴렌옥시 구조를 함유하고 있지 않은 것이 보다 바람직하다.
- [0087] α -메틸벤질기가 결합된 방향환 1개에 대하여, α -메틸벤질기가, 평균하여 특정 범위의 개수로 결합되어 있는 것이 바람직하다. 여기서, α -메틸벤질기가 결합된 방향환 1개에 대하여, 상기 방향환에 결합되는 α -메틸벤질기의 수의 평균을 「평균 결합수」라고 말하는 경우가 있다. 상기 평균 결합수는, 방향환에 결합된 α -메틸벤질기의 수를, α -메틸벤질기에 결합된 방향환의 수로 나눗셈하여 구할 수 있다. 상기 평균 결합수의 범위는, 구체적으로는, 통상 1개 이상이고, 바람직하게는 6개 이하, 보다 바람직하게는 4개 이하, 더욱 바람직하게는 3개 이하, 특히 바람직하게는 2 이하이다.
- [0088] α -메틸벤질기가 결합되는 방향환에는, 활성 에스테르기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, α -메틸벤질기가 결합되는 방향환에는, 카보닐옥시기 또는 옥시카보닐기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 그 중에서도, α -메틸벤질기가 결합되는 방향환에는, 활성 에스테르기의 산소 원자가 결합되어 있는 것이 특히 바

람직하다.

[0089] 활성 에스테르 수지에 함유되는 α -메틸벤질기의 함유율은, 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 5질량% 이상, 특히 바람직하게는 10질량% 이상이고, 바람직하게는 60질량% 이하, 보다 바람직하게는 50질량% 이하, 특히 바람직하게는 45질량% 이하이다. α -메틸벤질기의 함유율은, 후술하는 제조방법에서 원료의 종류 및 반응비율을 조절함으로써 당업자가 원하는 범위로 조정 가능할 수 있다.

[0090] 바람직한 활성 에스테르 수지로서는, 하기 화학식 (I)로 나타내어지는 부분 구조를 포함하는 활성 에스테르 수지를 들 수 있다. 따라서, 바람직한 활성 에스테르 수지로서는, 하기 화학식 (I)로 나타내어지는 부분 구조를 포함하고, 또한, 1분자 중에 1개 이상의 α -메틸벤질기를 함유하는 활성 에스테르 수지를 들 수 있다.

[0091] [화학식 (I)]



[0092]

[0093] (화학식 (I)에서,

[0094] 기 Ar^B는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

[0095] 기 Ar^C는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

[0096] *는 결합손을 나타낸다.)

[0097] -유기 기 Ar^B의 설명-

[0098] 화학식 (I)에서, Ar^B는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타낸다. 단, 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환에는, α -메틸벤질기가 함유하는 벤젠환은 포함하지 않는다. 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환은, 상기한 바와 같이, 단환식 방향환 및 2개 이상의 단환식 방향환이 축합된 축합 다환식 방향환 중 어느 것이라도 좋다. 또한, 방향환은, 방향족 탄소환 및 방향족 복소환 중 어느 것이라도 좋다.

[0099] 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환은 방향족 탄소환인 것이 바람직하다. 상기 방향족 탄소환의 탄소원자수는, 바람직하게는 6 내지 14, 보다 바람직하게는 6 내지 10이다. 따라서, 적합한 일 실시형태에서, 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환은, 탄소원자수 6 내지 14의 방향족 탄소환이다.

[0100] 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환은 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이러한 치환기는 상기한 바와 같지만, 그 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 할로겐 원자, 탄화수소기 및 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 탄화수소기 및 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하다. 그 중에서도, 탄소원자수 1 내지 10의 탄화수소기 및 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하고, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화 지방족 탄화수소기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하고, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기가 특히 바람직하다. 또한, 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환이 치환기로서 불포화 지방족 탄화수소기를 갖는 경우, 상기 불포화 지방족 탄화수소기는, 바람직하게는 알케닐기 또는 알키닐기이고, 보다 바람직하게는 알케닐기, 더욱 바람직하게는 알릴기이다.

[0101] 유기 기 Ar^B는 α -메틸벤질기를 함유하고 있어도 좋다. 따라서, 유기 기 Ar^B의 수소 원자가 α -메틸벤질기로 치환되어 있지 않아도 좋고, 유기 기 Ar^B의 수소 원자의 일부 또는 전부가 α -메틸벤질기로 치환되어 있어도 좋다. 유기 기 Ar^B가 α -메틸벤질기를 함유하는 경우, α -메틸벤질기는, 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환의 수소 원자의 일부 또는 전부가 α -메틸벤질기로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0102] 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환에 대하여, α -메틸벤질기는, 1개만 결합되어 있어도 좋고, 2개 이상 결합되어 있어도 좋다. 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환 1개에 대하여 결합되는 α -메틸벤질기의 개수는, 통상 1개 이상이

고, 바람직하게는 6개 이하, 보다 바람직하게는 4개 이하, 특히 바람직하게는 3개 이하이다.

[0103] 유기 기 Ar^B가 함유하고 α -메틸벤질기가 결합되는 방향환에는, 활성 에스테르기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 유기 기 Ar^B가 함유하고 α -메틸벤질기가 결합되는 방향환은, 화학식 (I)에서 유기 기 Ar^B에 결합되는 카보닐기와 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0104] 유기 기 Ar^B의 바람직한 예로서는, α -메틸벤질기가 결합되어 있어도 좋고 또한 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴렌기를 들 수 있다. 유기 기 Ar^B에서의 아릴렌기의 탄소원자수는, 바람직하게는 6 내지 18, 보다 바람직하게는 6 내지 14, 더욱 바람직하게는 6 내지 10이다. 상기 탄소원자수에는 α -메틸벤질기 및 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다. 유기 기 Ar^B는, α -메틸벤질기가 결합되어 있어도 좋고 또한 치환기를 갖고 있어도 좋은 페닐렌기, 또는 α -메틸벤질기가 결합되어 있어도 좋고 또한 치환기를 갖고 있어도 좋은 나프틸렌기인 것이 바람직하다. 또한, 유기 기 Ar^B는, α -메틸벤질기가 결합되어 있어도 좋고 또한 치환기를 갖고 있어도 좋은 페닐렌기인 것이 특히 바람직하다.

[0105] -유기 기 Ar^C의 설명-

[0106] 화학식 (I)에서, 기 Ar^C는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타낸다. 단, 유기 기 Ar^C가 함유하는 방향환에는, α -메틸벤질기가 함유하는 벤젠환은 포함하지 않는다. 유기 기 Ar^C가 함유하는 방향환은, 상기한 바와 같이, 단환식 방향환 및 2개 이상의 단환식 방향환이 축합된 축합 다환식 방향환 중 어느 것이라도 좋다. 또한, 방향환은, 방향족 탄소환 및 방향족 복소환 중 어느 것이라도 좋다.

[0107] 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^C는, 방향환으로서, 2개 이상의 단환식 방향환 또는 적어도 1개의 축합 다환식 방향환을 함유하는 것이 바람직하다. 단환식 방향환 및 축합 다환식 방향환에 대해서는 상기한 바와 같다. 따라서, 적합한 일 실시형태에서, 유기 기 Ar^C는 각각 독립적으로, 2개 이상의 단환식 방향환을 함유하는 2가 유기 기 또는 적어도 1개의 축합 다환식 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타낸다.

[0108] 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^C가 함유하는 방향환은, 방향족 탄소환인 것이 바람직하다. 상기 방향족 탄소환의 탄소원자수는, 바람직하게는 6 내지 14, 보다 바람직하게는 6 내지 10이다. 따라서, 적합한 일 실시형태에서, 유기 기 Ar^C가 함유하는 방향환은, 탄소원자수 6 내지 14의 방향족 탄소환이다.

[0109] 그 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^C는, 2개 이상의 단환식 방향족 탄소환을 함유하는 2가 유기 기 또는 적어도 1개의 축합 다환식 방향족 탄소환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내는 것이 바람직하다. 여기서, 단환식 방향족 탄소환의 1개당 탄소원자수는, 바람직하게는 6(즉, 벤젠환)이다. 축합 다환식 방향족 탄소환의 1개당 탄소원자수는, 바람직하게는 10 내지 14(예를 들면, 나프탈렌환, 안트라센환), 보다 바람직하게는 10이다.

[0110] 유기 기 Ar^C가 함유하는 방향환은 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이러한 치환기는 상기한 바와 같다. 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^C가 함유하는 방향환이 갖고 있어도 좋은 치환기는, 유기 기 Ar^B가 함유하는 방향환이 갖고 있어도 좋은 치환기와 동일한 범위로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0111] 유기 기 Ar^C는, 상기 방향환을 적어도 1개 함유하는 한 특별히 한정되지 않고, 상기한 바와 같이, 골격 원자로서 적어도 탄소 원자를 포함하는 기이지만, 바람직하게는, 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 1개 이상(바람직하게는 1 내지 100개, 1 내지 50개, 1 내지 30개)의 골격 원자로 이루어진 2가 기일 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^C는, 골격 원자로서 탄소 원자만을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0112] 따라서, 특히 적합한 일 실시형태에서, 유기 기 Ar^C는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 단환식 방향족 탄소환을 2개 이상 함유하고 또한 골격 원자로서 탄소 원자만을 포함하는 2가 기, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 축합 다환

식 방향족 탄소환을 적어도 1개 함유하고 또한 골격 원자로서 탄소 원자만을 포함하는 2가 기를 나타내고, 여기서, 치환기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화 지방족 탄화수소기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이다. 단환식 방향족 탄소환 및 축합 다환식 방향족 탄소환의 1개당 탄소원자수의 적합한 값, 범위는 상기한 바와 같다. 또한, 골격 원자수의 적합한 범위는 상기한 바와 같지만, 그 중에서도, 10 내지 50 또는 10 내지 30인 것이 바람직하다.

본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 화학식 (I)에서 유기 기 Ar^c 에 결합되는 산소 원자는, 유기 기 Ar^c 의 방향족 탄소, 즉 상기 방향환을 구성하는 탄소 원자와 결합되어 있는 것이 바람직하다.

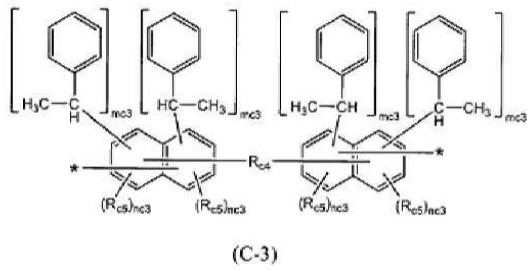
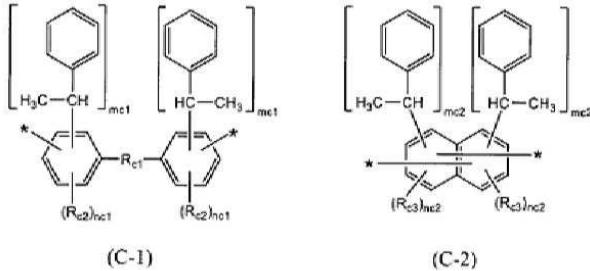
유기 기 Ar^c 는 α -메틸벤질기를 함유하고 있어도 좋다. 따라서, 유기 기 Ar^c 의 수소 원자가 α -메틸벤질기로 치환되어 있지 않아도 좋고, 유기 기 Ar^c 의 수소 원자의 일부 또는 전부가 α -메틸벤질기로 치환되어 있어도 좋다. 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^c 가 α -메틸벤질기를 함유하는 것이 바람직하다.

유기 기 Ar^c 가 α -메틸벤질기를 함유하는 경우, α -메틸벤질기는, 유기 기 Ar^c 가 함유하는 방향환에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 유기 기 Ar^c 가 함유하는 방향환의 수소 원자의 일부 또는 전부가 α -메틸벤질기로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

유기 기 Ar^c가 함유하는 방향환에 대하여, α -메틸벤질기는, 1개만 결합되어 있어도 좋고, 2개 이상 결합되어 있어도 좋다. 유기 기 Ar^c가 함유하는 방향환 1개에 대하여 결합되는 α -메틸벤질기의 개수는, 통상 1개 이상이고, 바람직하게는 6개 이하, 보다 바람직하게는 4개 이하, 특히 바람직하게는 3개 이하이다.

유기 기 Ar^c 가 함유하고 α -메틸벤질기가 결합되는 방향환에는, 활성 에스테르기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 유기 기 Ar^c 가 함유하고 α -메틸벤질기가 결합되는 방향환은, 화학식 (I)에서 유기 기 Ar^c 에 결합되는 산소 원자와 결합되어 있는 것이 바람직하다.

유기 기 Ar^c의 바람직한 예로서는, 하기 화학식 (C-1), 화학식 (C-2) 또는 화학식 (C-3)으로 나타내어지는 기를 들 수 있다.



(화학식 (C-1), (C-2) 및 (C-3)에서,

R_{c1} 및 R_{c4} 는 각각 독립적으로, 단결합, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 10의 2가 탄화수소기, 산소 원자, 설포닐기, 카보닐기, 카보네이트기 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 2가

연결기를 나타내고,

[0122] R_{c2} , R_{c3} 및 R_{c5} 는 각각 독립적으로, 치환기를 나타내고,

[0123] $mc1$, $mc2$ 및 $mc3$ 은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 수를 나타내고,

[0124] $nc1$, $nc2$ 및 $nc3$ 은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 수를 나타내고,

[0125] *는 결합순을 나타낸다.

[0126] 단, $mc1+nc1$ 은 0 이상 4 이하이고, $mc2+nc2$ 는 0 이상 4 이하이고, $mc3+nc3$ 은 0 이상 4 이하이다.)

[0127] 화학식 (C-1)에서, α -메틸벤질기에 함유된 것 이외에 2개의 벤젠환을 명시한다. 이들 2개의 벤젠환이, 유기기 Ar^C 에 대해서 상기 「방향환」에 해당한다. 즉, 화학식 (C-1)로 나타내어지는 유기기 Ar^C 는, 2개의 벤젠환을 적어도 함유하는 2가 유기기이다. 치환기 R_{c2} 의 적합한 예는, 유기기 Ar^C 가 함유하는 방향환이 갖고 있어도 좋은 치환기로서 설명한 바와 같고, 그 중에서도, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화지방족 탄화수소기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

[0128] 화학식 (C-1) 중, $mc1$ 은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 수를 나타내고, 바람직하게는 1 내지 3, 보다 바람직하게는 1 내지 2이다.

[0129] 화학식 (C-1) 중, $nc1$ 은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 수를 나타내고, 바람직하게는 0 내지 3, 보다 바람직하게는 0 내지 2, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0130] 단, $mc1+nc1$ 은 0 이상 4 이하이다.

[0131] 화학식 (C-1) 중, R_{c1} 은 단결합, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 10의 2가 탄화수소기, 산소원자, 설포닐기, 카보닐기, 카보네이트기 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 2가 연결기를 나타낸다. R_{c1} 로 나타내어지는 2가 연결기의 탄소원자수는, 바람직하게는 1 내지 30, 보다 바람직하게는 1 내지 20 또는 1 내지 15이다.

[0132] R_{c1} 에서의 2가 탄화수소기로서는, 2가 지방족 탄화수소기, 2가 방향족 탄화수소기를 들 수 있고, 예를 들면, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알케닐렌기, 사이클로알케닐렌기, 알카폴리에닐렌기(이중 결합의 수는 바람직하게는 2 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4, 보다 더 바람직하게는 2), 아릴렌기 등을 들 수 있고, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 알케닐렌기, 사이클로알케닐렌기, 아릴렌기가 바람직하고, 알킬렌기, 사이클로알킬렌기, 아릴렌기가 보다 바람직하다.

[0133] R_{c1} 에서의 알킬렌기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋고, 이의 탄소원자수는, 보다 바람직하게는 1 내지 6, 더욱 바람직하게는 1 내지 4 또는 1 내지 3이다. 상기 탄소원자수에 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다. 상기 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있다.

[0134] R_{c1} 에서의 사이클로알킬렌기의 탄소원자수는, 보다 바람직하게는 3 내지 10, 4 내지 10 또는 6 내지 10이다. 상기 탄소원자수에 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다. 사이클로알킬렌기로서는, 예를 들면, 사이클로프로필렌기, 사이클로부틸렌기, 사이클로펜틸렌기, 사이클로헥실렌기, 데카하이드로나프타닐렌기, 노르보르나닐렌기, 디사이클로펜타닐렌기, 아다만타닐렌기 등을 들 수 있다.

[0135] R_{c1} 에서의 알케닐렌기는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 것이라도 좋고, 이의 탄소원자수는, 보다 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 내지 4이다. 상기 탄소원자수에 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다. 알케닐렌기로서는, 예를 들면, 에테닐렌기, 프로페닐렌기, 부테닐렌기, 펜테닐렌기, 헥세닐렌기 등을 들 수 있다.

[0136] R_{c1} 에서의 사이클로알케닐렌기의 탄소원자수는, 보다 바람직하게는 3 내지 10, 4 내지 10 또는 6 내지 10이다. 상기 탄소원자수에 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다. 사이클로알케닐렌기로서는, 예를 들면, 사이클로프로페닐렌기, 사이클로부테닐렌기, 사이클로펜테닐렌기, 사이클로헥세닐렌기, 노르보르네닐렌기 등을 들 수 있다.

- [0137] R_{c1} 에서의 아릴렌기의 탄소원자수는, 보다 바람직하게는 6 내지 10이다. 상기 탄소원자수에 치환기의 탄소원자수는 포함되지 않는다. 아릴렌기로서는, 예를 들면, 페닐렌기, 나프틸렌기, 인단디일기 등을 들 수 있다.
- [0138] 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, R_{c1} 로 나타내어지는 2가 연결기로서는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 10의 2가 탄화수소기 또는 이의 조합으로 이루어진 2가 기인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 사이클로알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 2 내지 6의 알케닐렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 사이클로알케닐렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기 또는 이들의 조합으로 이루어진 2가 기인 것이 보다 바람직하고, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 사이클로알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기 또는 이들의 조합으로 이루어진 2가 기인 것이 더욱 바람직하고, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기 또는 이들의 조합으로 이루어진 2가 기인 것이 특히 바람직하다. 탄화수소기의 조합으로 이루어진 2가 기의 적합한 예로서는, $C_1 \sim C_6$ 알킬렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌- $C_1 \sim C_6$ 알킬렌기, $C_1 \sim C_6$ 알킬렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌- $C_1 \sim C_6$ 알킬렌기 등을 들 수 있다. 이들의 조합으로 이루어진 2가 기에서, 구성하는 알킬렌기 및 아릴렌기의 탄소원자수의 적합 범위 및 치환기를 갖고 있어도 좋은 것은 상기한 바와 같다.
- [0139] R_{c1} 에서의 2가 탄화수소기가 갖고 있어도 좋은 치환기는 상기한 바와 같다. 그 중에서도, 상기 치환기로서는, 알킬기 및 아릴기로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기 및 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기로부터 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하다.
- [0140] 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 특히 적합한 화학식 (C-1)로 나타내어지는 유기 기 Ar^C 의 예를 이하에 나타낸다.
- [0141] 적합한 일 실시형태에서, 화학식 (C-1) 중,
- [0142] R_{c1} 은 단결합, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 6의 알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 사이클로알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 아릴렌기 또는 이들의 조합으로 이루어진 2가 기를 나타내고,
- [0143] R_{c2} 는 각각 독립적으로, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화 지방족 탄화수소기 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기를 나타내고,
- [0144] $mc1$ 은 각각 독립적으로, 1 또는 2이고,
- [0145] $nc1$ 은 각각 독립적으로, 0 또는 1이다.
- [0146] 보다 적합한 일 실시형태에서, 화학식 (C-1) 중,
- [0147] R_{c1} 은 단결합, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 사이클로알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 ($C_1 \sim C_3$ 알킬렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌- $C_1 \sim C_3$ 알킬렌)기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 ($C_1 \sim C_3$ 알킬렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌- $C_1 \sim C_3$ 알킬렌)기를 나타내고,
- [0148] R_{c2} 는 각각 독립적으로, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 알릴기 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알콕시기를 나타내고,
- [0149] $mc1$ 은 각각 독립적으로, 1 또는 2이고,
- [0150] $nc1$ 은 각각 독립적으로, 0 또는 1이다.
- [0151] 특히 적합한 일 실시형태에서, 화학식 (C-1) 중,
- [0152] R_{c1} 은 단결합, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 ($C_1 \sim C_3$ 알킬렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌- $C_1 \sim C_3$ 알킬렌)기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 ($C_1 \sim C_3$ 알킬렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌- $C_6 \sim C_{10}$ 아릴렌-

$C_1 \sim C_3$ 알킬렌)기를 나타내고,

[0153] R_{c2} 는 각각 독립적으로, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 알릴기 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알콕시기를 나타내고,

[0154] $mc1$ 은 각각 독립적으로, 1 또는 2이고,

[0155] $nc1$ 은 각각 독립적으로, 0 또는 1이다.

[0156] 화학식 (C-2)에서, 하나의 나프탈렌환을 명시한다. 상기 하나의 나프탈렌환이, 유기 기 Ar^c 에 대하여 상기 「방향환」에 해당한다. 즉, 화학식 (C-2)로 나타내어지는 유기 기 Ar^c 는, 1개의 나프탈렌환을 적어도 함유하는 2가 유기 기이다. 치환기 R_{c3} 의 적합한 예는, 유기 기 Ar^c 가 함유하는 방향환이 갖고 있어도 좋은 치환기로서 설명한 바와 같고, 그 중에서도, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화 지방족 탄화수소기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

[0157] 화학식 (C-2) 중, $mc2$ 는 각각 독립적으로, 0 내지 4의 수를 나타내고, 바람직하게는 1 내지 3, 보다 바람직하게는 1 내지 2이다.

[0158] 화학식 (C-2) 중, $nc2$ 는 각각 독립적으로, 0 내지 4의 수를 나타내고, 바람직하게는 0 내지 3, 보다 바람직하게는 0 내지 2, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0159] 단, $mc2 + nc2$ 는 0 이상 4 이하이다.

[0160] 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 특히 적합한 화학식 (C-2)로 나타내어지는 유기 기 Ar^c 의 예를 이하에 나타낸다.

[0161] 적합한 일 실시형태에서, 화학식 (C-2) 중,

[0162] R_{c3} 은 각각 독립적으로, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화 지방족 탄화수소기 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기를 나타내고,

[0163] $mc2$ 는 각각 독립적으로, 1 또는 2이고,

[0164] $nc2$ 는 각각 독립적으로, 0 또는 1이다.

[0165] 보다 적합한 일 실시형태에서, 화학식 (C-2) 중,

[0166] R_{c3} 은 각각 독립적으로, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 알릴기 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알콕시기를 나타내고,

[0167] $mc2$ 는 각각 독립적으로, 1 또는 2이고,

[0168] $nc2$ 는 각각 독립적으로, 0 또는 1이다.

[0169] 화학식 (C-3)에서, 2개의 나프탈렌환을 명시한다. 이들 2개의 나프탈렌환이, 유기 기 Ar^c 에 대하여 상기 「방향환」에 해당한다. 즉, 화학식 (C-3)으로 나타내어지는 유기 기 Ar^c 는, 2개의 나프탈렌환을 적어도 함유하는 2가 유기 기이다. 치환기 R_{c5} 의 적합한 예는, 유기 기 Ar^c 가 함유하는 방향환이 갖고 있어도 좋은 치환기로서 설명한 바와 같고, 그 중에서도, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화 지방족 탄화수소기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

[0170] 화학식 (C-3) 중, $mc3$ 은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 수를 나타내고, 바람직하게는 1 내지 3, 보다 바람직하게는 1 내지 2이다.

[0171] 화학식 (C-3) 중, $nc3$ 은 각각 독립적으로, 0 내지 4의 수를 나타내고, 바람직하게는 0 내지 3, 보다 바람직하게

는 0 내지 2, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이다.

[0172] 단, $mc_3 + nc_3$ 은 0 이상 4 이하이다.

[0173] 화학식 (C-3) 중, R_{c4} 는 단결합, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 10의 2가 탄화수소기, 산소원자, 설포닐기, 카보닐기, 카보네이트기 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 2가 연결기를 나타낸다. R_{c4} 로 나타내어지는 2가 연결기의 탄소원자수는, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10 또는 1 내지 6이다.

[0174] R_{c4} 에서의 2가 탄화수소기는, 이의 적합한 예도 포함하고, R_{c1} 에서의 2가 탄화수소기와 동일하고, 그 중에서도, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 6의 알킬렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 사이클로알킬렌기가 바람직하다. 치환기의 적합한 예는, R_{c1} 에서의 2가 탄화수소기와 동일하다.

[0175] 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 특히 적합한 화학식 (C-3)으로 나타내어지는 유기 기 Ar^c 의 예를 이하에 나타낸다.

[0176] 적합한 일 실시형태에서, 화학식 (C-3) 중,

[0177] R_{c4} 는 단결합, 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 6의 알킬렌기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 6 내지 10의 사이클로알킬렌기를 나타내고,

[0178] R_{c5} 는 각각 독립적으로, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화 지방족 탄화수소기 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기를 나타내고,

[0179] mc_3 은 각각 독립적으로, 1 또는 2이고,

[0180] nc_3 은 각각 독립적으로, 0 또는 1이다.

[0181] 보다 적합한 일 실시형태에서, 화학식 (C-3) 중,

[0182] R_{c4} 는 단결합, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소원자수 1 내지 3의 알킬렌기를 나타내고,

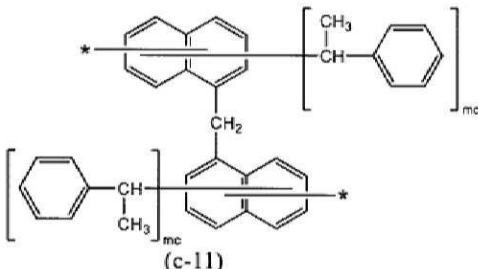
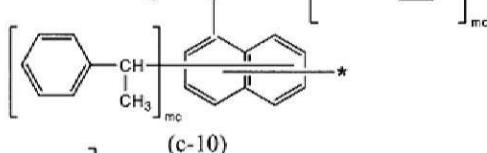
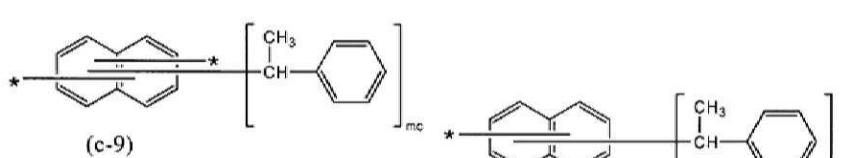
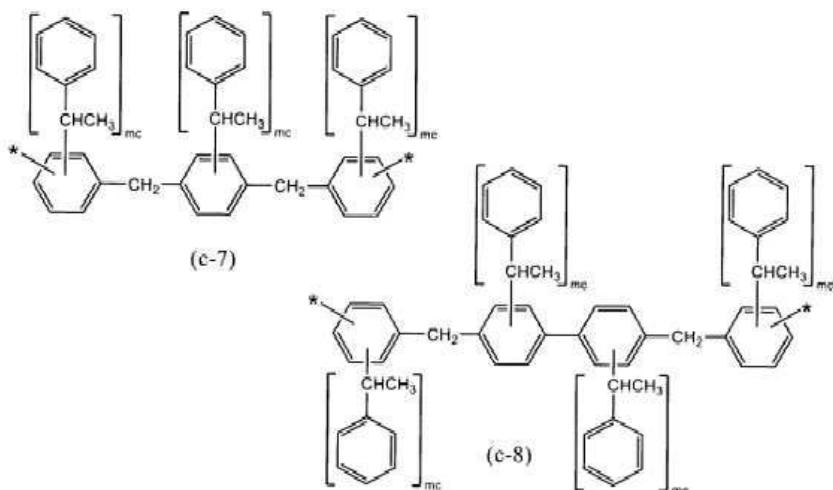
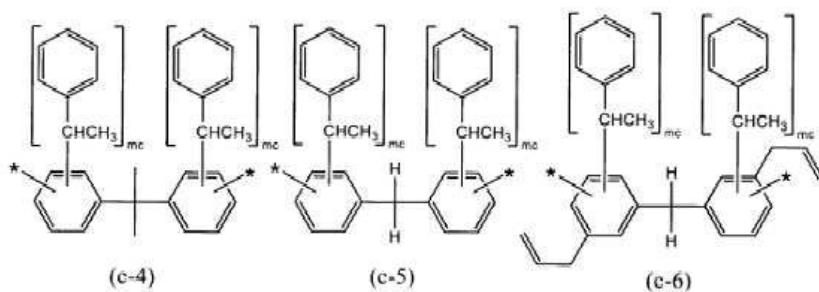
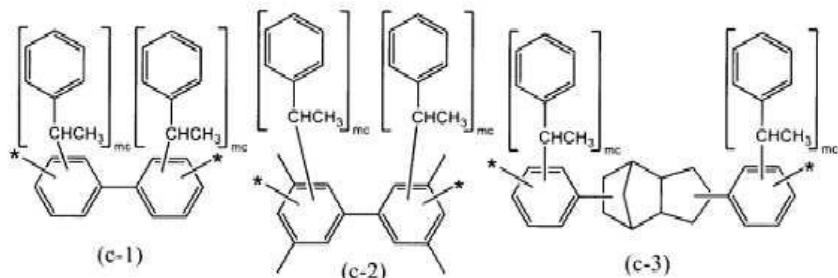
[0183] R_{c5} 는 각각 독립적으로, 탄소원자수 1 내지 3의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 알릴기 또는 탄소원자수 1 내지 3의 알콕시기를 나타내고,

[0184] mc_3 은 각각 독립적으로, 1 또는 2이고,

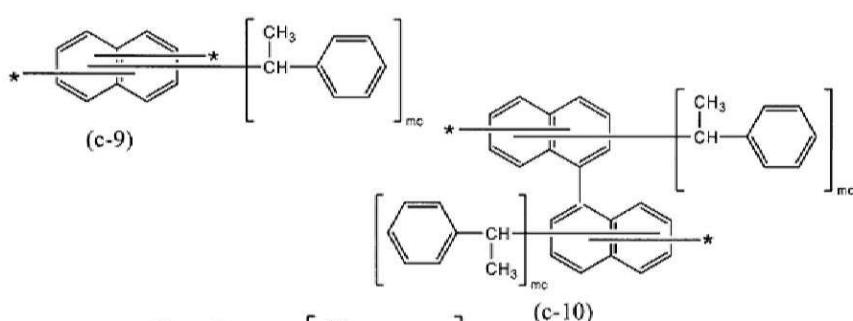
[0185] nc_3 은 각각 독립적으로, 0 또는 1이다.

[0186] 상기한 것 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^c 는, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0187] 유기 기 Ar^c 의 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 (c-1) 내지 화학식 (c-11)로 나타내어지는 2가 기를 들 수 있다. 화학식 (c-1) 내지 화학식 (c-8)로 나타내어지는 2가 기가 상기 화학식 (C-1)로 나타내어지는 유기 기에 상당하고, 화학식 (c-9)로 나타내어지는 2가 기가 상기 (C-2)로 나타내어지는 유기 기에 상당하고, 화학식 (c-10) 및 화학식 (c-11)로 나타내어지는 2가 기가 상기 (C-3)으로 나타내어지는 유기 기에 상당한다.



[0188]



[0189]

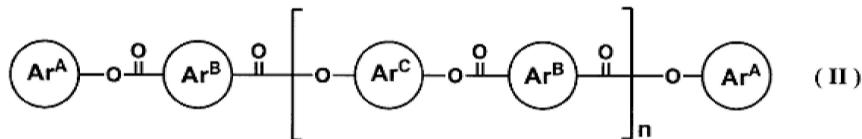
(화학식 (c-1) 내지 (c-11) 중, mc는 0, 1 또는 2를 나타내고, 바람직하게는 1 또는 2를 나타낸다. *는 결합순을 나타낸다.)

[0190]

보다 바람직한 활성 에스테르 수지로서는, 하기 화학식 (II)로 나타내어지는 수지를 들 수 있다.

[0192]

[화학식 (II)]



[0193]

[0194]

(화학식 (II)에서,

[0195]

기 Ar^A 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 1가 유기 기를 나타내고,

[0196]

기 Ar^B 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

[0197]

기 Ar^C 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 2가 유기 기를 나타내고,

[0198]

유기 기 Ar^A , 유기 기 Ar^B 및 유기 기 Ar^C 중 적어도 1개의 유기 기는 α -메틸벤질기를 함유하고,

[0199]

n은 0보다 큰 수를 나타낸다.)

[0200]

화학식 (II)에서, 기 Ar^B 는 각각 독립적으로, 화학식 (I)에서의 기 Ar^B 와 동일하다. 화학식 (II)에서, 기 Ar^C 는 각각 독립적으로, 화학식 (I)에서의 기 Ar^C 와 동일하다.

[0201]

-유기 기 Ar^A 의 설명-

[0202]

화학식 (II)에서, 기 Ar^A 는 각각 독립적으로, 적어도 1개의 방향환을 함유하는 1가 유기 기를 나타낸다. 단, 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환에는, α -메틸벤질기가 함유하는 벤젠환은 포함하지 않는다. 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환은, 상기한 바와 같이, 단환식 방향환 및 2개 이상의 단환식 방향환이 축합된 축합 다환식 방향환 중 어느 것이라도 좋다. 또한, 방향환은, 방향족 탄소환 및 방향족 복소환 중 어느 것이라도 좋다.

[0203]

유기 기 Ar^A 는, 방향환으로서, 1개 또는 2개 이상의 단환식 방향환을 함유하고 있어도 좋고, 적어도 1개의 축합 다환식 방향환을 함유하고 있어도 좋다. 단환식 방향환 및 축합 다환식 방향환에 대해서는 상기한 바와 같다. 따라서, 일 실시형태에서, 유기 기 Ar^A 는 각각 독립적으로, 1개 또는 2개 이상의 단환식 방향환을 함유하는 1가 유기 기 또는 적어도 1개의 축합 다환식 방향환을 함유하는 1가 유기 기를 나타낼 수 있다.

[0204]

본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환은, 방향족 탄소환인 것이 바람직하다. 상기 방향족 탄소환의 탄소원자수는, 바람직하게는 6 내지 14, 보다 바람직하게는 6 내지 10이다. 따라서, 적합한 일 실시형태에서, 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환은, 탄소원자수 6 내지 14의 방향족 탄소환이다.

[0205]

따라서, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^A 는, 단환식 방향족 탄소환을 함유하는 1가 유기 기 또는 축합 다환식 방향족 탄소환을 함유하는 1가 유기 기를 나타낸다. 여기서, 단환식 방향족 탄소환의 1개당 탄소원자수는 바람직하게는 6(즉, 벤젠환)이다. 축합 다환식 방향족 탄소환의 1개당 탄소원자수는, 바람직하게는 10 내지 14(예를 들면, 나프탈렌환, 안트라센환), 보다 바람직하게는 10이다.

[0206]

유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환은 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이러한 치환기는 상기한 바와 같다. 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환이 갖고 있어도 좋은 치환기는, 유기 기 Ar^B 가 함유하는 방향환이 갖고 있어도 좋은 치환기와 동일한 범위로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0207]

유기 기 Ar^A 는, 상기 방향환을 적어도 1개 함유하는 한 특별히 한정되지 않고, 상기한 바와 같이, 골격 원자로서 적어도 탄소 원자를 포함하는 기이지만, 바람직하게는, 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자로부터 선택되는 1개 이상(바람직하게는 1 내지 100개, 1 내지 50개, 1 내지 30개)의 골격 원자로 이루어진 1가 기일 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 유기 기 Ar^A 는, 골격 원자로서 탄소

원자만을 포함하는 것이 특히 적합하다.

[0208] 따라서, 특히 적합한 일 실시형태에서, 유기 기 Ar^A 는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 단환식 방향족 탄소환을 함유하고 또한 골격 원자로서 탄소 원자만을 포함하는 1가 기, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 축합 다환식 방향족 탄소환을 함유하고 또한 골격 원자로서 탄소 원자만을 포함하는 1가 기를 나타내고, 여기서, 치환기는, 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기, 탄소원자수 6 내지 10의 아릴기, 탄소원자수 7 내지 10의 아릴알킬기, 탄소원자수 2 내지 6의 불포화 지방족 탄화수소기 및 탄소원자수 1 내지 6의 알콕시기로부터 선택되는 1종 이상이다. 단환식 방향족 탄소환 및 축합 다환식 방향족 탄소환의 1개당 탄소원자수의 적합한 값, 범위는 상기한 바와 같다. 또한, 골격 원자수의 적합한 범위는 상기한 바와 같지만, 그 중에서도, 10 내지 50 또는 10 내지 30인 것이 바람직하다.

[0209] 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 화학식 (II)에서 유기 기 Ar^A 에 결합되는 산소 원자는, 유기 기 Ar^A 의 방향족 탄소, 즉 상기 방향환을 구성하는 탄소 원자와 결합되어 있는 것이 바람직하다.

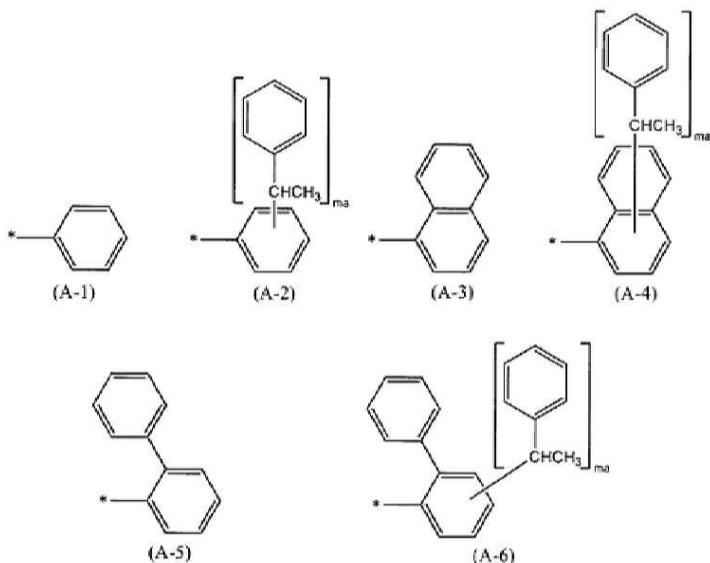
[0210] 화학식 (II)에서, 유기 기 Ar^A , 유기 기 Ar^B 및 유기 기 Ar^C 중 적어도 1개의 유기 기는 α -메틸벤질기를 함유한다. 따라서, 유기 기 Ar^A 는 α -메틸벤질기를 함유하고 있어도 좋다. 따라서, 유기 기 Ar^A 의 수소 원자가 α -메틸벤질기로 치환되어 있지 않아도 좋고, 유기 기 Ar^A 의 수소 원자의 일부 또는 전부가 α -메틸벤질기로 치환되어 있어도 좋다. 유기 기 Ar^A 가 α -메틸벤질기를 함유하는 경우, α -메틸벤질기는, 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환의 수소 원자의 일부 또는 전부가 α -메틸벤질기로 치환되어 있는 것이 바람직하다.

[0211] 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환에 대하여, α -메틸벤질기는, 1개만 결합되어 있어도 좋고, 2개 이상 결합되어 있어도 좋다. 유기 기 Ar^A 가 함유하는 방향환 1개에 대하여 결합되는 α -메틸벤질기의 개수는, 통상 1개 이상이고, 바람직하게는 6개 이하, 보다 바람직하게는 4개 이하, 특히 바람직하게는 3개 이하이다.

[0212] 유기 기 Ar^A 가 함유하고 α -메틸벤질기가 결합되는 방향환에는, 활성 에스테르기가 결합되어 있는 것이 바람직하다. 따라서, 유기 기 Ar^A 가 함유하고 α -메틸벤질기가 결합되는 방향환은, 화학식 (II)에서 유기 기 Ar^A 에 결합되는 산소 원자와 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0213] 유기 기 Ar^A 의 바람직한 예로서는, α -메틸벤질기가 결합되어 있어도 좋고 또한 치환기를 갖고 있어도 좋은 아릴기를 들 수 있고, 그 중에서도, α -메틸벤질기가 결합되어 있어도 좋고 또한 치환기를 갖고 있어도 좋은 페닐기, 및 α -메틸벤질기가 결합되어 있어도 좋고 또한 치환기를 갖고 있어도 좋은 나프틸기가 바람직하다.

[0214] 유기 기 Ar^A 의 특히 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 (A-1) 내지 화학식 (A-6)으로 나타내어지는 유기 기를 들 수 있다.



[0215]

[0216] (화학식 (A-1) 내지 (A-6)에서, ma는 각각 독립적으로, 1 또는 2를 나타내고, *는 결합손을 나타낸다.)

[0217] -n의 설명-

[0218] 화학식 (II)에서, n은 0보다 큰 수를 나타낸다. n은 통상, 화학식 (II)에서 반복 수의 평균값을 나타낸다. n의 구체적인 범위는, 통상 0보다 크고, 바람직하게는 0.2 이상, 보다 바람직하게는 0.3 이상, 0.5 이상 또는 0.7 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 이상, 0.9 이상, 1.0 이상이다. n의 상한은, 바람직하게는 10 이하이고, 보다 바람직하게는 8 이하, 6 이하, 5 이하, 4 이하 또는 3 이하이다. 적합한 일 실시형태에서, 화학식 (II) 중의 n은 $0 < n \leq 3$ 을 만족하는 수이다. n은 정수라도 좋고, 예를 들면, 1, 2 또는 3이라도 좋다.

[0219]

활성 에스테르 수지의 수 평균 분자량(Mn)의 범위는, 바람직하게는 10,000 이하, 보다 바람직하게는 5,000 이하, 더욱 바람직하게는 3,000 이하, 특히 바람직하게는 2,000 이하이다. 하한은, α -메틸벤질기를 함유하는 활성 에스테르 수지인 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 400 이상, 500 이상 등으로 할 수 있다. 수지의 수 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)법에 의해 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.

[0220]

활성 에스테르 수지의 활성 에스테르 당량은, 바람직하게는 150g(eq. 이상, 보다 바람직하게는 180g(eq. 이상, 특히 바람직하게는 200g(eq. 이상이고, 바람직하게는 5,000g(eq. 이하, 보다 바람직하게는 2,000g(eq. 이하, 더욱 바람직하게는 1,000g(eq. 이하, 특히 바람직하게는 500g(eq. 이하이다. 활성 에스테르 당량은 1당량의 활성 에스테르기를 포함하는 수지의 질량을 나타낸다.

[0221]

<활성 에스테르 수지의 제조방법>

[0222]

이하, 본 발명의 일 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지의 제조방법의 예를 나타낸다.

[0223]

본 발명의 일 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지의 제조방법의 제1 예로서는, (X1) 방향족 다가 하이드록시화합물과, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물을 반응시키는 에스테르화 공정을 포함하는 제조방법을 들 수 있다. 이러한 예에 따른 제조방법에서는, 필요에 따라서, 추가로 (X3) 방향족 모노하이드록시화합물을 반응시켜도 좋다. (X1) 방향족 다가 하이드록시화합물, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물 및 (X3) 방향족 모노하이드록시화합물의 반응은 축합 반응으로서 진행할 수 있다. 제1 예에 따른 제조방법에서는, (X1) 방향족 다가 하이드록시화합물, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물 및 (X3) 방향족 모노하이드록시화합물 중 어느 하나 이상으로서 α -메틸벤질기를 함유하는 화합물을 사용함으로써, 본 발명의 일 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지를 제조할 수 있다.

[0224]

(X1) 방향족 다가 하이드록시화합물은, 방향환과 2개 이상의 하이드록시기를 함유하는 화합물을 나타낸다. 하이드록시기는, 방향환에 직접 결합되어 있는 것이 바람직하다. (X1) 방향족 다가 하이드록시화합물로서는, 예를 들면, 비페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비스페놀 AF, 알릴화 비스페놀 A, 플루오렌비스페놀, 테르펜디페놀, 테트라브로모비스페놀 A, 4,4'-비페놀, 2,2'-비페놀, 3,3',5,5'-테트라메틸-1,1'-비페닐-4,4'-디올, 페놀아르알킬형 비스페놀, 디사이클로펜타디엔형 비스페놀 등의 비스페놀류; 트리스-(4-하이드록시페닐)메

탄 등의 트리스페놀류; 1,1,2,2-테트라키스(4-하이드록시페닐)에탄 등의 테트라키스페놀류; 하이드로퀴논, 레조르시놀, 카테콜, 1,4-나프탈렌디올, 1,6-나프탈렌디올, 2,3-나프탈렌디올, 2,6-나프탈렌디올 등의 방향환 디올류; 폐놀류(알킬 치환 또는 무치환 폐놀, 알킬 치환 또는 무치환 나프톨, 알킬 치환 또는 무치환 하이드로퀴논, 알킬 치환 또는 무치환 레조르시놀, 알킬 치환 또는 무치환 나프탈렌디올 등)과, 포름알데하이드, 아세트알데하이드, 벤즈알데하이드, p-하이드록시벤즈알데하이드, o-하이드록시벤즈알데하이드, 푸르푸랄, p-하이드록시아세토페논, o-하이드록시아세토페논, 디사이클로펜타디엔, 4,4'-비스(클로로메틸)-1,1'-비페닐, 4,4'-비스(메톡시메틸)-1,1'-비페닐, 1,4-비스(클로로메틸)벤젠, 1,4-비스(메톡시메틸)벤젠 등과의 중축합물 또는 중부가물 등의 폐놀 중합체류 등을 들 수 있다.

[0225] (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물로서 α -메틸벤질기를 함유하는 화합물을 사용하는 경우, 활성 에스테르 수지의 제조방법은, (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물에 α -메틸벤질기를 도입하는 변성 공정을 포함하고 있어도 좋다. 이하의 설명에서는, α -메틸벤질기를 포함하지 않는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물을 「(X1-2) 미변성 방향족 다가 하이드록시 화합물」이라고 말하는 경우가 있고, 또한, α -메틸벤질기를 포함하는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물을 「(X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물」이라고 말하는 경우가 있다.

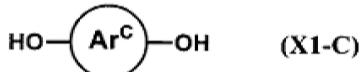
[0226] 예를 들면, (X1-2) 미변성 방향족 다가 하이드록시 화합물과 스티렌을 산 촉매의 존재 하에 반응시킴으로써, (X1-2) 미변성 방향족 다가 하이드록시 화합물의 방향환에 α -메틸벤질기를 결합시켜서, (X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물을 얻을 수 있다. 산 촉매로서는, 예를 들면, 인산, 황산, 염산 등의 무기산; 옥살산, 벤젠설폰산, 틀루엔설폰산, 메탄설폰산, 플루오로메탄설폰산 등의 유기산; 염화 알루미늄, 염화 아연, 염화 제2주석, 염화 제2철, 디에틸 황산 등의 프리엘 크래프트 촉매를 들 수 있다.

[0227] 산 촉매의 사용량은, 목표로 하는 α -메틸벤질기의 도입량에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 무기산 및 유기산의 경우, 산 촉매의 양은, (X1-2) 미변성 방향족 다가 하이드록시 화합물과 스티렌의 합계량 100질량부에 대하여, 0.001질량부 내지 10.0질량부, 바람직하게는 0.01질량부 내지 7.0질량부일 수 있다. 또한, 프리엘 크래프트 촉매의 경우, 산 촉매의 양은, (X1-2) 미변성 방향족 다가 하이드록시 화합물 1몰에 대하여, 0.2몰 내지 3.0몰, 바람직하게는 0.5몰 내지 2.0몰일 수 있다.

[0228] (X1-2) 미변성 방향족 다가 하이드록시 화합물과 스티렌의 반응은, 무용매 하에 행하여도 좋고, 용매 존재 하에 행하여도 좋다. 용매로서는, 예를 들면, 후술하는 축합 반응에 사용하는 것과 같은 용매를 사용할 수 있다. 반응 온도는, 바람직하게는 60°C 내지 180°C, 보다 바람직하게는 80°C 내지 160°C이다. 반응 시간은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1시간 내지 100시간인 것이 바람직하다.

[0229] 반응 종료 후에는, 산 촉매를 중화 처리, 수세 처리 또는 분해함으로써 제거하고, 추출, 증류 등의 일반적인 조작에 의해 (X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물을 분리할 수 있다. 중화 처리 및 수세 처리는 통상의 방법에 따라 행하여도 좋고, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 암모니아, 트리에틸렌테트라민, 아닐린 등의 염기성 물질을 중화제로서 사용해도 좋다.

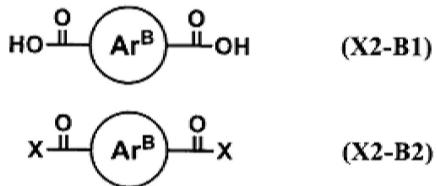
[0230] 화학식 (I)로 나타내어지는 부분 구조를 포함하는 바람직한 활성 에스테르 수지 또는 화학식 (II)로 나타내어지는 바람직한 활성 에스테르 수지를 제조하는 경우, (X1) 다가 방향족 하이드록시 화합물로서는, 하기 화학식 (X1-C)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다. 화학식 (X1-C)에서, 기 Ar^C는 화학식 (I)에서의 유기 기 Ar^C와 동일하다.



[0231] (X2) 성분 중, (X2-1) 방향족 카복실산 화합물은, 방향환과 카복실기를 함유하는 화합물을 나타낸다. (X2-1) 방향족 카복실산 화합물은, 1분자 중에 1개의 카복실기를 함유하고 있어도 좋지만, 1분자 중에 2개 이상의 카복실기를 함유하는 것이 바람직하고, 1분자 중에 2개의 카복실기를 함유하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 카복실기는, 방향환에 직접 결합되어 있는 것이 바람직하다. (X2-1) 방향족 카복실산 화합물의 예로서는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 이소프탈산, 치환기를 갖고 있어도 좋은 테레프탈산, 치환기를 갖고 있어도 좋은 2,6-나프탈렌디카복실산, 치환기를 갖고 있어도 좋은 1,6-나프탈렌디카복실산, 치환기를 갖고 있어도 좋은 2,7-나프탈렌디카복실산 등을 들 수 있다. 또한, (X2-2) 방향족 카복실산 할라이드 화합물은, 상기 (X2-1) 방향족 카복실산 화합물의 산 할라이드 화합물을 나타낸다. (X2-2) 방향족 카복실산 할라이드 화합물의 예로서는, 치환기를 갖고 있어도 좋은 이소프탈산 클로라이드, 치환기를 갖고 있어도 좋은 테레프탈산 클로라이드 등을 들 수 있다.

[0233]

화학식 (I)로 나타내어지는 부분 구조를 포함하는 바람직한 활성 에스테르 수지 또는 화학식 (II)로 나타내어지는 바람직한 활성 에스테르 수지를 제조하는 경우, (X2-1) 방향족 카복실산 화합물로서는, 하기 화학식 (X2-B1)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다. 또한, (X2-2) 방향족 카복실산 할라이드 화합물로서는, 하기 화학식 (X2-B2)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다. 화학식 (X2-B1) 및 화학식 (X2-B2)에서, 기 Ar^B 는 화학식 (I)에서의 유기 기 Ar^B 와 동일하다. 화학식 (X2-B2)에서 X는 할로겐 원자를 나타낸다.



[0234]

[0235]

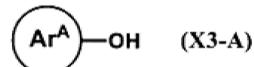
(X3) 방향족 모노하이드록시 화합물은, 방향환과 1개의 하이드록시기를 함유하는 화합물을 나타낸다. 하이드록시기는, 방향환에 직접 결합되어 있는 것이 바람직하다. (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물로서는, 예를 들면, 폐놀, 크레졸, p-t-부틸페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 오르토페닐페놀, 파라페닐페놀 등을 들 수 있다.

[0236]

(X3) 방향족 모노하이드록시 화합물로서 α -메틸벤질기를 함유하는 화합물을 사용하는 경우, 활성 에스테르 수지의 제조방법은, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물에 α -메틸벤질기를 도입하는 변성 공정을 포함하고 있어도 좋다. (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물로의 α -메틸벤질기의 도입은, 예를 들면, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물과 스티렌을 산 촉매의 존재 하에 반응시키는 것을 포함하는 방법에 의해 행할 수 있다. 이러한 반응은 (X1-2) 미변성 방향족 다가 하이드록시 화합물과 스티렌의 반응과 동일하게 행할 수 있다.

[0237]

화학식 (II)로 나타내어지는 바람직한 활성 에스테르 수지를 제조하는 경우, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물로서는, 하기 화학식 (X3-A)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다. 화학식 (X3-A)에서, 기 Ar^A 는 화학식 (II)에서의 유기 기 Ar^A 와 동일하다.



[0238]

[0239]

(X1) 성분, (X2) 성분 및 (X3) 성분의 축합 반응에서는, (X2) 성분과 (X1) 성분 사이, (X2) 성분과 (X3) 성분 사이에 축합(에스테르화)이 진행된다. 이러한 반응에서, 각 성분의 양비 등의 조건을 변경함으로써, (X2) 성분과 (X1) 성분 사이의 축합도를 조정할 수 있고, 얻어지는 활성 에스테르 수지의 구조(예를 들면, 화학식 (II)에서의 반복수 n)를 조절할 수 있다.

[0240]

축합 반응은, 용매를 사용하지 않고 무용매계로 진행시켜도 좋고, 유기 용매를 사용하여 유기 용매계에서 진행 시켜도 좋다. 축합 반응에 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥사논 등의 케톤계 용매; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카비톨아세테이트 등의 아세트산 에스테르계 용매; 셀로솔브, 부틸카비톨 등의 카비톨계 용매; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용매를 들 수 있다. 유기 용매는, 1종류를 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0241]

축합 반응에서는 염기를 사용해도 좋다. 염기로서는, 예를 들면, 수산화 나트륨(가성 소다), 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물; 트리에틸아민, 피리딘, N,N-디메틸-4-아미노피리딘(DMAP) 등의 제3급 아민류 등을 들 수 있다. 염기는, 1종류를 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0242]

축합 반응에서는 또한, 축합제 및 상간 이동 촉매를 사용해도 좋다. 이들은, 에스테르화 반응에서 사용할 수 있는 종래 공지된 임의의 것을 사용해도 좋다.

[0243]

축합 반응에서의 반응 온도는, 축합 반응이 진행되는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 0°C 내지 80°C의 범위로 해도 좋다. 또한, 축합 반응에서의 반응 시간은, 목적으로 하는 활성 에스테르 수지의 구조가 달성되는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 30분간 내지 8시간의 범위로 해도 좋다.

[0244]

축하 바운 후에 활성 에스테르 수지를 정제해도 좋다. 예를 들면, 축하 바운 후, 보생염 및 과이량의 출발 위

료를 계 내로부터 제거하기 위해, 수세 및 정밀 여과 등의 정제 처리를 실시해도 좋다. 상세하게는, 축합 반응 후, 부생염을 용해하는데 필요한 양의 물을 혼합하여, 정치 분액하여 수층을 기각한다. 또한, 필요에 따라서 산을 혼합하고 중화하여 수세를 반복한다. 그 후, 약제 또는 공비에 의한 탈수 공정을 거쳐 정밀 여과하여 불순물을 제거 정제한 후에, 필요에 따라 유기 용매를 중류 제거함으로써, 활성 에스테르 수지를 얻을 수 있다. 유기 용매를 완전히 제거하지 않고 그대로 수지 조성물의 용매에 사용해도 좋다.

[0245] 본 발명의 일 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지의 제조방법의 제2 예로서는, (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물과, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물과, 필요에 따라서 추가로 (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물을 반응시켜서 축합 생성물로서의 폴리에스테르 수지를 얻는 에스테르화 공정과, 상기 폴리에스테르 수지에 α -메틸벤질기를 도입하는 변성 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다. 에스테르화 공정은, 제1 예에 따른 제조방법과 동일하게 행할 수 있다. 또한, 변성 공정은, 제1 예에 따른 제조방법으로 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물에 α -메틸벤질기를 도입하는 변성 공정과 동일하게 행할 수 있다. 구체예를 들면, 폴리에스테르 수지와 스티렌을 산 촉매의 존재 하에 반응시킴으로써, 폴리에스테르 수지의 방향환에 α -메틸벤질기를 결합시켜서 활성 에스테르 수지를 얻을 수 있다.

[0246] 상기 제조방법 중에서도, 높은 수율을 달성하는 관점에서는, 제1 예에 따른 제조방법이 바람직하고, α -메틸벤질기를 함유하는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물을 사용한 제조방법이 더욱 바람직하다. 또한, 고온 환경에서의 유전 정접을 효과적으로 개선할 수 있는 활성 에스테르 수지를 얻는 관점에서는, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물을 사용한 제조방법이 특히 바람직하다. 따라서, 바람직한 일 실시형태에서는, 활성 에스테르 수지의 제조방법은, α -메틸벤질기를 함유하는 (X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물을 포함하는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물과, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물과, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물을 반응시키는 공정을 포함하는 제조방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다. 이와 같이 바람직한 제조방법을 채용한 경우, 활성 에스테르 수지는, α -메틸벤질기를 함유하는 (X1-1) 변성 방향족 다가 하이드록시 화합물을 포함하는 (X1) 방향족 다가 하이드록시 화합물과, (X2) 방향족 카복실산 화합물 또는 방향족 카복실산 할라이드 화합물과, (X3) 방향족 모노하이드록시 화합물의 축합 반응물로서 제조할 수 있다.

[0247] 본 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지는, 가교성 수지와의 조합에서, 고온 환경에서 우수한 유전 특성을 나타내는 경화물을 형성할 수 있어, 5G 용도에서 요구되는 저전송 손실을 달성할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지와 가교성 수지를 조합하여 포함하는 수지 조성물의 경화물은, 통상 우수한 스미어 제거성을 가질 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 활성 에스테르 수지와 가교성 수지를 조합하여 포함하는 수지 조성물의 경화물은, 통상 할로잉을 억제할 수 있다. 따라서 적합한 일 실시형태에서, 상기 활성 에스테르 수지는, 수지 가교제로서 적합하게 사용할 수 있다. 활성 에스테르 수지는, 예를 들면, 단독으로 수지 가교제로서 제공해도 좋고, 적절한 용매와 혼합한 용액상 수지 가교제로서 제공해도 좋다.

[0248] <수지 조성물>

[0249] 상기 활성 에스테르 수지를 사용하여 수지 조성물을 제조할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 따른 수지 조성물은, 상기 활성 에스테르 수지와 가교성 수지를 포함한다.

[0250] 본 실시형태에 따른 수지 조성물에서, 가교성 수지로서는, 활성 에스테르 수지와의 조합에서 가교할 수 있는 한, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 활성 에스테르 수지와의 조합에서 특히 우수한 효과를 가져올 수 있는 관점에서, 가교성 수지는, 열경화성 수지 및 라디칼 중합성 수지로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0251] 열경화성 수지 및 라디칼 중합성 수지로서는, 프린트 배선판 또는 반도체 칩 패키지의 절연층을 형성할 때에 사용되는 공지된 수지를 사용해도 좋다. 이하, 가교성 수지로서 사용할 수 있는 열경화성 수지 및 라디칼 중합성 수지에 대하여 설명한다.

[0252] 열경화성 수지로서는, 예를 들면, 에폭시 수지, 벤조사이클로부텐 수지, 에폭시아크릴레이트 수지, 우레탄아크릴레이트 수지, 우레탄 수지, 시아네이트 수지, 폴리아미드 수지, 벤조옥사진 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폐놀 수지, 멜라민 수지, 실리콘 수지, 폐녹시 수지 등을 들 수 있다. 열경화성 수지는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 그 중에서도, 활성 에스테르 수지와의 조합에서, 본 발명의 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 가교성 수지는, 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

[0253] 에폭시 수지는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는 2개 이상)의 에폭시기를 갖는 한, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S

형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, tert-부틸-카테콜형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프탈렌 에테르형 에폭시 수지, 글리시딜 아민형 에폭시 수지, 글리시딜 에스테르형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐 아르알킬형 에폭시 수지, 플루오렌 골격형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 선상 지방족 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환 함유 에폭시 수지, 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지, 트리메틸올형 에폭시 수지, 할로겐화 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 상기 활성 에스테르 수지를 포함하는 수지 조성물에 의하면, 에폭시 수지의 종류에 따르지 않고, 고온 환경에서 우수한 유전 특성을 나타내는 경화물을 형성할 수 있다.

[0254] 에폭시 수지는, 온도 20°C에서 액상인 에폭시 수지(이하, 「액상 에폭시 수지」라고 말하는 경우가 있음.)와, 온도 20°C에서 고체상인 에폭시 수지(이하, 「고체상 에폭시 수지」라고 말하는 경우가 있음.)로 분류할 수 있다. 본 실시형태에 따른 수지 조성물은, 에폭시 수지로서 액상 에폭시 수지만을 포함해도 좋고, 고체상 에폭시 수지만을 포함해도 좋고, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 조합하여 포함해도 좋다. 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 조합하여 포함하는 경우, 배합 비율(액상:고체상)은 질량비로 20:1 내지 1:20의 범위(바람직하게는 10:1 내지 1:10, 보다 바람직하게는 3:1 내지 1:3)로 해도 좋다.

[0255] 에폭시 수지의 에폭시기 당량은 바람직하게는 50g/eq. 내지 2,000g/eq., 보다 바람직하게는 60g/eq. 내지 1,000g/eq., 더욱 바람직하게는 80g/eq. 내지 500g/eq.이다. 에폭시기 당량은, 1당량의 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지의 질량이며, JIS K7236에 따라서 측정할 수 있다.

[0256] 에폭시 수지 등의 열경화성 수지의 중량 평균 분자량(M_w)은, 바람직하게는 100 내지 5,000, 보다 바람직하게는 250 내지 3,000, 더욱 바람직하게는 400 내지 1500이다. 수지의 중량 평균 분자량 M_w 는, GPC법에 의해, 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.

[0257] 라디칼 중합성 수지로서는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는 2개 이상)의 라디칼 중합성 불포화기를 갖는 한, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 라디칼 중합성 수지로서는, 예를 들면, 라디칼 중합성 불포화기로서, 말레이미드기, 비닐기, 알릴기, 스티릴기, 비닐페닐기, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 푸마로일기 및 말레오일기로부터 선택되는 1종 이상을 갖는 수지를 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 가교성 수지는, 말레이미드 수지, (메타)아크릴 수지 및 스티릴 수지로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0258] 말레이미드 수지로서는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는 2개 이상)의 말레이미드기(2,5-디하이드로-2,5-디옥소-1H-페롤-1-일기)를 갖는 한, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 말레이미드 수지로서는, 예를 들면, 「BMI-3000J」, 「BMI-5000」, 「BMI-1400」, 「BMI-1500」, 「BMI-1700」, 「BMI-689」(모두 데지그너 몰레큘즈 사 제조) 등의, 다이머디아민 유래의 탄소원자수 36의 지방족 골격을 포함하는 말레이미드 수지; 발명협회 공개 기보 공기번호2020-500211호에 기재되는, 인단 골격을 포함하는 말레이미드 수지; 「MIR-3000-70MT」(닛폰 카야쿠사 제조), 「BMI-4000」(야마토 카세이사 제조), 「BMI-80」(케이아이 카세이사 제조) 등의, 말레이미드기의 질소 원자와 직접 결합하고 있는 방향환 골격을 포함하는 말레이미드 수지를 들 수 있다.

[0259] (메타)아크릴 수지로서는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는 2개 이상)의 (메타)아크릴로일기를 갖는 한, 그 종류는 특별히 한정되지 않고, 모노머, 올리고머라도 좋다. 여기서, 「(메타)아크릴로일기」란 용어는, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 총칭이다. 메타크릴 수지로서는, 예를 들면, 「A-DOG」(신나카무라 카가쿠 코교사 제조), 「DCP-A」(쿄에샤 카가쿠사 제조), 「NPDGA」, 「FM-400」, 「R-687」, 「THE-330」, 「PET-30」, 「DPHA」(모두 닛폰 카야쿠사 제조) 등의 (메타)아크릴 수지를 들 수 있다.

[0260] 스티릴 수지로서는, 1분자 중에 1개 이상(바람직하게는 2개 이상)의 스티릴기 또는 비닐페닐기를 갖는 한, 그 종류는 특별히 한정되지 않고, 모노머, 올리고머라도 좋다. 스티릴 수지로서는, 예를 들면, 「OPE-2St」, 「OPE-2St 1200」, 「OPE-2St 2200」(모두 미츠비시 가스 카가쿠사 제조) 등의 스티릴 수지를 들 수 있다.

[0261] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은, 가교성 수지로서 열경화성 수지만 포함해도 좋고, 라디칼 중합성 수지만 포함해도 좋고, 열경화성 수지와 라디칼 중합성 수지를 조합하여 포함해도 좋다.

[0262] 본 실시형태에 따른 수지 조성물에서, 가교성 수지에 대한 활성 에스테르 수지의 질량비(활성 에스테르 수지/가교성 수지)는, 1 이상이라도 좋고, 바람직하게는 1.05 이상, 보다 바람직하게는 1.10 이상으로 해도 좋다. 질량비(활성 에스테르 수지/가교성 수지)의 상한은, 예를 들면, 2 이하, 1.9 이하, 1.8 이하일 수 있다.

[0263] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은 가교 촉진제를 추가로 포함해도 좋다. 가교 촉진제를 포함함으로써, 가교

시간 및 가교 온도를 효율적으로 조정할 수 있다.

[0264] 가교 촉진제로서는, 예를 들면, 「TPP」, 「TPP-K」, 「TPP-S」, 「TPTP-S」(홋코 카가쿠 코교사 제조) 등의 유기 포스핀 화합물; 「큐어졸 2MZ」, 「2E4MZ」, 「C11Z」, 「C11Z-CN」, 「C11Z-CNS」, 「C11Z-A」, 「2MZ-OK」, 「2MA-OK」, 「2PHZ」(시코쿠 카세이 코교사 제조) 등의 이미다졸 화합물; 노바큐어(아사히 카세이 코교사 제조), 후지큐어(후지 카세이 코교사 제조) 등의 아민 어딕트 화합물; 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]운데센-7,4-디메틸아미노페리딘, 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 4-디메틸아미노페리딘 등의 아민 화합물; 코발트, 동, 아연, 철, 니켈, 망간, 주석 등의 유기 금속 치체 또는 유기 금속염 등을 들 수 있다.

[0265] 본 실시형태에 따른 수지 조성물이 가교 촉진제를 포함하는 경우, 수지 조성물 중의 가교 촉진제의 함유량은, 수지 조성물에 요구되는 특성에 따라 결정해도 좋다. 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 가교 촉진제의 함유량은, 바람직하게는 0.001질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.04질량% 이상이고, 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하이다.

[0266] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은 무기 충전재를 추가로 포함해도 좋다. 무기 충전재를 함유시킴으로써, 선열 팽창률을 저하시키거나, 유전 정점을 더욱 저하시키거나 할 수 있다.

[0267] 무기 충전재로서는, 예를 들면, 실리카, 알루미나, 황산 바륨, 탈크, 클레이, 운모분, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 산화 마그네슘, 질화 봉소, 봉산 알루미늄, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 티탄산 마그네슘, 티탄산 비스무트, 산화 티탄, 지르콘산 바륨, 지르콘산 칼슘 등을 들 수 있다. 그 중에서도 실리카가 적합하다. 실리카로서는, 예를 들면, 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등을 들 수 있다. 또한, 실리카로서는 구상 실리카가 바람직하다. 무기 충전재는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 무기 충전재의 시판품으로서는, 예를 들면, 「UFP-30」(덴카사 제조); 「YC100C」, 「YA050C」, 「YA050C-MJE」, 「YA010C」, 「SC2500SQ」, 「SO-C4」, 「SO-C2」, 「SO-C1」, 「SC-C2」(모두 아도마텍스사 제조); 「실필 NSS-3N」, 「실필 NSS-4N」, 「실필 NSS-5N」(토쿠야마사 제조) 등을 들 수 있다.

[0268] 무기 충전재의 평균 입자 직경은, 경화물로 형성된 절연층의 표면이 저조도가 되어, 미세 배선 형성을 용이하게 하는 관점에서, 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 이하이다. 상기 평균 입자 직경의 하한은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, $0.01\mu\text{m}$ 이상, $0.02\mu\text{m}$ 이상, $0.03\mu\text{m}$ 이상 등일 수 있다. 무기 충전재의 평균 입자 직경은, 미(Mie) 산란 이론에 기초하는 레이저 회절 · 산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 레이저 회절 산란식 입자 직경 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전재의 입자 직경 분포를 체적 기준으로 작성하고, 이의 중간 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은, 무기 충전재 100mg, 메틸에틸케톤 10g을 바이알병에 칭량하여 넣고, 초음파로 10분간 분산시킨 것을 사용할 수 있다. 측정 샘플을, 레이저 회절식 입자 직경 분포 측정 장치를 사용하여, 사용 광원 파장을 청색 및 적색으로 하고, 플로우 셀 방식으로 무기 충전재의 체적 기준의 입자 직경 분포를 측정하고, 얻어진 입자 직경 분포로부터 중간 직경으로서 평균 입자 직경을 산출할 수 있다. 레이저 회절식 입자 직경 분포 측정 장치로서는, 예를 들면, 호리바 세사쿠쇼사 제조 「LA-960」 등을 들 수 있다.

[0269] 무기 충전재는, 아미노실란계 커플링제, 우레이도실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 비닐실란계 커플링제, 스티릴실란계 커플링제, 아크릴레이트실란계 커플링제, 이소시아네이트실란계 커플링제, 설플라이드실란계 커플링제, 오가노실라잔 화합물, 티타네이트계 커플링제 등의 표면 처리제로 표면 처리하여 이의 내습성, 분산성을 향상시킨 것이 바람직하다.

[0270] 본 실시형태에 따른 수지 조성물이 무기 충전재를 포함하는 경우, 수지 조성물 중의 무기 충전재의 함유량은, 수지 조성물에 요구되는 특성에 따라 결정해도 좋다. 수지 조성물 중의 무기 충전재의 함유량은, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 예를 들면, 5질량% 이상, 10질량% 이상일 수 있고, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 40질량% 이상, 더욱 바람직하게는 50질량% 이상이다. 무기 충전재의 함유량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 90질량% 이하, 85질량% 이하 등일 수 있다.

[0271] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은 열가소성 수지를 추가로 함유하고 있어도 좋다. 수지 조성물이 열가소성 수지를 포함하는 경우, 경화물의 기계 강도를 향상시킬 수 있고, 또한 수지 시트 형태로 사용하는 경우의 필름 성형능을 향상시킬 수 있다.

- [0272] 열가소성 수지로서는, 폐녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리아미드 수지, 폴리에테르아미드 수지, 폴리설론 수지, 폴리에테르설론 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리에스테르 수지를 들 수 있다. 특히 폐녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지가 바람직하다. 이들 열가소성 수지는 각각 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 열가소성 수지의 중량 평균 분자량은 8,000 내지 200,000의 범위인 것이 바람직하고, 12,000 내지 100,000의 범위가 보다 바람직하다.
- [0273] 열가소성 수지의 함유량은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 할 경우, 바람직하게는 0.001질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.01질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이상, 특히 바람직하게는 0.5질량% 이상이고, 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하이다.
- [0274] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은 임의의 첨가제를 추가로 포함해도 좋다. 이러한 첨가제로서는, 예를 들면, 고무 입자 등의 유기 충전재; 과산화물계 라디칼 중합 개시제, 아조계 라디칼 중합 개시제 등의 라디칼 중합 개시제; 폐놀계 가교제, 벤조옥사진계 가교제, 산 무수물계 가교제, 시아네이트 에스테르계 가교제 등의, 활성 에스테르 수지 이외의 임의의 수지 가교제; 유기 동화합물, 유기 아연화합물, 유기 코발트화합물 등의 유기 금속화합물; 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 아이오딘 그린, 디아조 엘로우, 크리스탈 바이올렛, 산화티탄, 카본 블랙 등의 착색제; 하이드로퀴논, 카테콜, 피로갈룰, 폐노티아진 등의 중합 금지제; 실리콘계 레벨링제, 아크릴 폴리머계 레벨링제 등의 레벨링제; 벤톤, 몬모릴로나이트 등의 중점제; 실리콘계 소포제, 아크릴계 소포제, 불소계 소포제, 비닐 수지계 소포제 등의 소포제; 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 등의 자외선 흡수제; 요소 실란 등의 접착성 향상제; 트리아졸계 밀착성 부여제, 테트라아졸계 밀착성 부여제, 트리아진계 밀착성 부여제 등의 밀착성 부여제; 헌더드 폐놀계 산화 방지제 등의 산화 방지제; 스틸벤 유도체 등의 형광 중백제; 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 계면활성제; 인계 난연제(예를 들면, 인산 에스테르화합물, 포스파젠화합물, 포스핀산화합물, 적인), 질소계 난연제(예를 들면, 황산 멜라민), 할로겐계 난연제, 무기계 난연제(예를 들면, 삼산화 안티몬) 등의 난연제; 인산 에스테르계 분산제, 폴리옥시알킬렌계 분산제, 아세틸렌계 분산제, 실리콘계 분산제, 음이온성 분산제, 양이온성 분산제 등의 분산제; 보레이트계 안정제, 티타네이트계 안정제, 알루미네이트계 안정제, 지르코네이트계 안정제, 이소시아네이트계 안정제, 카복실산계 안정제, 카복실산 무수물계 안정제 등의 안정제 등을 들 수 있다. 이러한 첨가제의 함유량은, 수지 조성물에 요구되는 특성에 따라서 결정해도 좋다.
- [0275] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은, 휘발성 성분으로서 유기 용매를 추가로 포함해도 좋다. 유기 용매로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥사논 등의 케톤계 용매; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 이소부틸, 아세트산 이소아밀, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르계 용매; 테트라하이드로피란, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디페닐에테르 등의 에테르계 용매; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜 등의 알코올계 용매; 아세트산 2-에톡시에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸디글리콜아세테이트, γ-부티로락톤, 메톡시프로피온산 메틸 등의 에테르 에스테르계 용매; 락트산 메틸, 락트산 에틸, 2-하이드록시이소부티르산 메틸 등의 에스테르 알코올계 용매; 2-메톡시프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르(부틸카비톨) 등의 에테르알코올계 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드계 용매; 디메틸설폐사이드 등의 설폐사이드계 용매; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴계 용매; 헥산, 사이클로헥산, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 트리메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다. 유기 용매는, 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0276] 본 실시형태에 따른 수지 조성물이 유기 용매를 포함하는 경우, 수지 조성물 중의 유기 용매의 함유량은, 수지 조성물에 요구되는 특성에 따라서 결정해도 좋지만, 수지 조성물 중의 전체 성분을 100질량%로 할 경우, 예를 들면, 60질량% 이하, 40질량% 이하, 30질량% 이하, 20질량% 이하, 15질량% 이하, 10질량% 이하 등으로 할 수 있다.
- [0277] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은, 상기 성분 중 필요한 성분을 적절히 혼합하고, 또한, 필요에 따라서 3개를, 볼밀, 비즈밀, 샌드밀 등의 혼련 장치 또는 수퍼 믹서, 플라네티리 믹서 등의 교반 장치에 의해 혼련 또는 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0278] 본 실시형태에 따른 수지 조성물을 경화함으로써 경화물을 얻을 수 있다. 통상, 수지 조성물에 포함되는 유기

용매 등의 휘발성 성분은 경화시에 부여되는 열에 의해 휘발될 수 있지만, 활성 에스테르 수지, 가교성 수지, 가교 촉진제, 무기 충전재, 열가소성 수지 및 임의의 첨가제 등의 불휘발 성분은 경화시의 열에 의해서는 휘발되지 않는다. 따라서, 경화물은, 수지 조성물의 불휘발 성분 또는 이의 반응 생성물을 포함할 수 있다.

[0279] 활성 에스테르 수지와 가교성 수지를 조합하여 포함하는 본 실시형태에 따른 수지 조성물은, 고온 환경에서 낮은 유전 특성을 나타내는 경화물을 형성할 수 있다. 따라서, 상기 경화물을 프린트 배선판 또는 반도체 칩 패키지의 절연층에 적용한 경우에, 고온 환경에서의 전송 손실을 저감하는 것이 가능하다.

[0280] 일 실시형태에서, 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물은 90°C의 고온 환경에서 낮은 유전 정접(Df)을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 후술하는 실시예의 <유전 특성(고온)의 측정>란에 기재된 바와 같이 측정 주파수 10GHz, 90°C에서 측정한 경우, 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물의 유전 정접(Df)은, 바람직하게는 0.01 이하, 0.008 이하, 0.007 이하, 0.006 이하, 0.005 이하, 0.004 이하 또는 0.003 이하일 수 있다.

[0281] 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물은 통상 상온에서 낮은 유전 정접(Df)을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 후술하는 실시예의 <유전 특성(실온)의 측정>란에 기재된 바와 같이 측정 주파수 5.8GHz, 23°C에서 측정한 경우, 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물의 유전 정접(Df)은, 바람직하게는 0.01 이하, 0.008 이하, 0.006 이하, 0.005 이하, 0.004 이하 또는 0.003 이하일 수 있다.

[0282] 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물은 통상 90°C의 고온 환경에서 낮은 비유전율(Dk)을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 후술하는 실시예의 <유전 특성(고온)의 측정>란에 기재된 바와 같이 측정 주파수 10GHz, 90°C에서 측정한 경우, 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물의 비유전율(Dk)은, 바람직하게는 3.3 이하, 3.2 이하, 3.1 이하, 3.0 이하 또는 2.8 이하일 수 있다.

[0283] 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물은 통상 상온에서 낮은 비유전율(Dk)을 나타낼 수 있다. 예를 들면, 후술하는 실시예의 <유전 특성(실온)의 측정>란에 기재된 바와 같이 측정 주파수 5.8GHz, 23°C에서 측정한 경우, 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물의 비유전율(Dk)은, 바람직하게는 3.3 이하, 3.2 이하, 3.1 이하, 3.0 이하 또는 2.8 이하일 수 있다.

[0284] 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물은 통상 우수한 스미어 제거성을 발휘할 수 있다. 일반적으로, 수지 조성물의 경화물에 의해 절연층을 형성한 경우, 상기 절연층에는 비아홀, 스루홀 등의 홀을 형성하는 경우가 있다. 이러한 홀을 절연층에 형성한 경우, 홀에는 수지 잔사로서의 스미어가 형성되는 경우가 있을 수 있다. 이러한 스미어를 용이하게 제거할 수 있는 성질을 「스미어 제거성」이라고 한다. 예를 들면, 후술하는 실시예의 <스미어 제거성의 평가>란에 기재된 방법에 의해 스미어 제거성의 평가를 행한 경우에, 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물은, 비아홀의 바닥부의 벽면으로부터 연장되는 스미어의 최대 길이(최대 스미어 길이)를 5μm 미만으로 할 수 있다. 일반적으로, 최대 스미어 길이가 짧을수록 스미어 제거성이 우수함을 나타낸다.

[0285] 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물은 통상, 비아홀 형성 후의 할로잉 불량이 일어나기 어렵다는 성질을 가질 수 있다. 일반적으로, 수지 조성물의 경화물에 의해 내층 기판 상에 절연층을 형성하는 경우가 있다. 이러한 절연층에 비아홀을 형성하고, 조화 처리를 행하면, 비아홀의 주위에 절연층과 내층 기판 사이에서 박리가 생겨, 간극부가 형성되는 경우가 있다. 「할로잉」이란, 상기 절연 층과 내층 기판 사이의 박리를 나타낸다. 본 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물은 통상, 상기 할로잉의 정도를 억제할 수 있다. 예를 들면, 후술하는 실시예의 <할로잉의 평가>란에 기재된 방법으로 측정되는 할로잉비를, 바람직하게는 50% 이하로 할 수 있다. 할로잉비는, 할로잉에 의해 형성된 간극부의 크기를, 비아홀의 내층 기판측의 바닥부의 치수를 기준으로 나타내고 있고, 상기 할로잉비(Hb)가 작을수록 할로잉을 효과적으로 억제할 수 있는 것을 나타낸다.

[0286] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은, 프린트 배선판의 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물(프린트 배선판의 절연층 형성용인 수지 조성물)로서 적합하게 사용할 수 있고, 프린트 배선판의 층간 절연층을 형성하기 위한 수지 조성물(프린트 배선판의 층간 절연층 형성용 수지 조성물)로서 보다 적합하게 사용할 수 있다. 본 실시형태에 따른 수지 조성물은, 프린트 배선판이 부품 내장 회로판인 경우에도 적합하게 사용할 수 있다. 본 실시형태에 따른 수지 조성물은 또한, 반도체 칩을 밀봉하기 위한 수지 조성물(반도체 칩 밀봉용 수지 조성물)로서 적합하게 사용할 수 있고, 또한, 재배선층을 형성하기 위한 절연층으로서의 재배선 형성층용 수지 조성물(재배선 형성 층용 수지 조성물)로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 실시형태에 따른 수지 조성물은, 수지 시트, 프리프레그 등의 시트상 적층 재료, 솔더 레지스트, 언더필재, 다이본딩재, 구멍 메움 수지, 부품 매립 수지 등 수지 조성물이 필요해지는 용도에서 광범위하게 사용할 수 있다.

[0287] <시트상 적층 재료(수지 시트, 프리프레그)>

- [0288] 본 실시형태에 따른 수지 조성물은 그대로 사용할 수도 있지만, 상기 수지 조성물을 포함하는 시트상 적층 재료 형태로 사용해도 좋다.
- [0289] 시트상 적층 재료로서는, 이하에 나타내는 수지 시트, 프리프레그가 바람직하다.
- [0290] 일 실시형태에서, 수지 시트는, 지지체와, 상기 지지체 상에 형성된 수지 조성물의 층(이하, 간단히 「수지 조성물 층」이라 말하는 경우가 있음.)을 구비한다. 수지 조성물 층은, 상기 수지 조성물을 포함하고, 바람직하게는 상기 수지 조성물만을 포함한다.
- [0291] 수지 조성물 층의 두께는, 용도에 따라 적합값은 다르고, 용도에 따라서 적절히 결정해도 좋다. 예를 들면, 수지 조성물 층의 두께는, 프린트 배선판 및 반도체 칩 패키지의 박형화의 관점에서, 바람직하게는 $200\mu\text{m}$ 이하, 보다 바람직하게는 $150\mu\text{m}$ 이하, $120\mu\text{m}$ 이하, $100\mu\text{m}$ 이하, $80\mu\text{m}$ 이하, $60\mu\text{m}$ 이하 또는 $50\mu\text{m}$ 이하이다. 수지 조성물 층의 두께의 하한은, 특별히 한정되지 않지만, 통상 $1\mu\text{m}$ 이상, $5\mu\text{m}$ 이상 등일 수 있다.
- [0292] 지지체로서는, 예를 들면, 열가소성 수지 필름, 금속박, 이형지를 들 수 있고, 열가소성 수지 필름, 금속박이 바람직하다. 따라서 적합한 일 실시형태에서, 지지체는 열가소성 수지 필름 또는 금속박이다.
- [0293] 지지체로서 열가소성 수지 필름을 사용하는 경우, 열가소성 수지로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트(PC), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등의 아크릴, 환상 폴리올레핀, 트리아세틸셀룰로오스(TAC), 폴리에테르설파이드(PES), 폴리에테르케톤, 폴리아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트가 바람직하고, 저렴한 폴리에틸렌테레프탈레이트가 특히 바람직하다.
- [0294] 지지체로서 금속박을 사용하는 경우, 금속박으로서는, 예를 들면, 동박, 알루미늄박 등을 들 수 있고, 동박이 바람직하다. 동박으로서는, 동의 단금속으로 이루어진 박을 사용해도 좋고, 동과 다른 금속(예를 들면, 주석, 크롬, 은, 마그네슘, 니켈, 지르코늄, 규소, 티탄 등)의 합금으로 이루어진 박을 사용해도 좋다.
- [0295] 지지체는, 수지 조성물 층과 접합하는 면에 매트 처리, 코로나 처리, 대전 방지 처리 등의 표면 처리를 실시해도 좋다. 또한, 지지체로서는, 수지 조성물 층과 접합하는 면에 이형층을 갖는 이형층 부착 지지체를 사용해도 좋다. 이형층 부착 지지체의 이형층에 사용하는 이형제로서는, 예를 들면, 알키드 수지, 폴리올레핀 수지, 우레탄 수지 및 실리콘 수지로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 이형제를 들 수 있다. 이형층 부착 지지체는, 시판품을 사용해도 좋고, 예를 들면, 알키드 수지에 이형제를 주성분으로 하는 이형층을 갖는 PET 필름인, 린텍사 제조의 「SK-1」, 「AL-5」, 「AL-7」, 토래사 제조의 「루미라 T60」, 테이진사 제조의 「퓨렉스」, 유니치카사 제조의 「유니필」 등을 들 수 있다.
- [0296] 지지체의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, $5\mu\text{m}$ 내지 $75\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 내지 $60\mu\text{m}$ 의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 이형층 부착 지지체를 사용하는 경우, 이형층 부착 지지체 전체의 두께가 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0297] 지지체로서 금속박을 사용하는 경우, 얇은 금속박에 박리가 가능한 지지 기재를 접합한 지지 기재 부착 금속박을 사용해도 좋다. 일 실시형태에서, 지지 기재 부착 금속박은, 지지 기재와, 상기 지지 기재 상에 제공된 박리층과, 상기 박리층 상에 제공된 금속박을 포함한다. 지지체로서 지지 기재 부착 금속박을 사용하는 경우, 수지 조성물 층은 금속박 상에 제공된다.
- [0298] 지지 기재 부착 금속박에서, 지지 기재의 재질은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 동박, 알루미늄박, 스테인리스강박, 티탄박, 동 합금박 등을 들 수 있다. 지지 기재로서 동박을 사용하는 경우, 전해 동박, 압연 동박이라도 좋다. 또한, 박리층은, 지지 기재로부터 금속박을 박리할 수 있으면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, Cr, Ni, Co, Fe, Mo, Ti, W, P로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 원소의 합금층; 유기 피막 등을 들 수 있다.
- [0299] 지지 기재 부착 금속박에서, 금속박의 재질로서는, 예를 들면, 동박, 동 합금박이 바람직하다.
- [0300] 지지 기재 부착 금속박에서, 지지 기재의 두께는 특별히 한정되지 않지만, $10\mu\text{m}$ 내지 $150\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 의 범위가 보다 바람직하다. 또한, 금속박의 두께는, 예를 들면, $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 의 범위로 해도 좋다.
- [0301] 일 실시형태에서, 수지 시트는, 필요에 따라서, 임의의 층을 추가로 포함하고 있어도 좋다. 이러한 임의의 층으로서는, 예를 들면, 수지 조성물 층의 지지체와 접합되어 있지 않은 면(즉, 지지체와는 반대측의 면)에 제공

된 보호 필름 등을 들 수 있다. 보호 필름의 두께는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 1μm 내지 40μm이다. 보호 필름을 적층함으로써, 수지 조성물 층의 표면으로의 먼지의 부착 및 흡집을 억제할 수 있다.

[0302] 수지 시트는, 예를 들면, 액상 수지 조성물을 그대로 또는 유기 용매에 수지 조성물을 용해한 수지 바니시를 조제하고, 이를 다이코터 등을 사용하여 지지체 상에 도포하고, 추가로 건조시켜서 수지 조성물 층을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0303] 유기 용매로서는, 수지 조성물의 성분으로서 설명한 유기 용매와 동일한 것을 들 수 있다. 유기 용매는 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0304] 건조는 가열, 열풍 분사 등의 건조 방법에 의해 실시해도 좋다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물 층 중의 유기 용매의 함유량이 통상 10질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하가 되도록 건조시킨다. 수지 조성물 또는 수지 바니시 중의 유기 용매의 비율에 따라서도 다르지만, 예를 들면, 30질량% 내지 60질량%의 유기 용매를 포함하는 수지 조성물 또는 수지 바니시를 사용하는 경우, 50°C 내지 150°C에서 3분간 내지 10분간 건조시킴으로써, 수지 조성물 층을 형성할 수 있다.

[0305] 수지 시트는 둘 형상으로 권취하여 보존하는 것이 가능하다. 수지 시트가 보호 필름을 갖는 경우, 보호 필름을 박리함으로써 사용 가능해진다.

[0306] 일 실시형태에서, 프리프레그는 시트상 섬유 기재에 수지 조성물을 함침시켜 형성된다.

[0307] 프리프레그에 사용하는 시트상 섬유 기재는 특별히 한정되지 않고, 글래스 클로스, 아라미드 부직포, 액정 폴리머 부직포 등의, 프리프레그용 기재로서 상용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 프린트 배선판이나 반도체 칩 패키지의 박형화의 관점에서, 시트상 섬유 기재의 두께는, 바람직하게는 50μm 이하, 보다 바람직하게는 40μm 이하, 더욱 바람직하게는 30μm 이하, 특히 바람직하게는 20μm 이하이다. 시트상 섬유 기재의 두께의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 통상, 10μm 이상이다.

[0308] 프리프레그는 핫 멜트법, 솔벤트법 등의 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0309] 프리프레그의 두께는 상기 수지 시트에서의 수지 조성물 층과 동일한 범위일 수 있다.

[0310] 시트상 적층 재료는, 프린트 배선판의 절연층을 형성하기 위해(프린트 배선판의 절연층용으로) 적합하게 사용할 수 있고, 프린트 배선판의 층간 절연층을 형성하기 위해(프린트 배선판의 층간 절연층용으로) 보다 적합하게 사용할 수 있다. 시트상 적층 재료는 또한, 반도체 칩을 밀봉하기 위해(반도체 칩의 밀봉용으로) 적합하게 사용할 수 있고, 재배선층을 형성하기 위한 절연층으로서의 재배선 형성층용으로 적합하게 사용할 수 있다.

[0311] <프린트 배선판>

[0312] 본 발명의 일 실시형태에 따른 프린트 배선판은, 상기 수지 조성물의 경화물로 형성된 절연층을 구비한다. 상기 절연층은, 상기 수지 조성물의 경화물을 포함하고, 바람직하게는 상기 수지 조성물의 경화물만을 포함한다.

[0313] 프린트 배선판은, 예를 들면,

[0314] (i) 내층 기판 상에 수지 조성물 층을 형성하는 공정

[0315] (ii) 수지 조성물 층을 경화(예를 들면, 열경화)하여 절연층을 형성하는 공정

[0316] 을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0317] 공정 (i)에서, 수지 조성물 층은, 수지 조성물을 내층 기판 상에 도포하여 형성해도 좋지만, 내층 기판 상에 수지 시트를 상기 수지 시트의 수지 조성물 층이 내층 기판과 접합하도록 적층하여 형성하는 것이 바람직하다.

[0318] 공정 (i)에서 사용하는 「내층 기판」이란, 프린트 배선판의 기판이 되는 부재로서, 예를 들면, 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 열경화형 폴리페닐렌 에테르 기판 등을 들 수 있다. 또한, 상기 기판은, 이의 한면 또는 양면에 도체층을 갖고 있어도 좋고, 상기 도체층은 패턴 가공되어 있어도 좋다. 기판의 한면 또는 양면에 도체층(회로)이 형성된 내층 기판은 「내층 회로 기판」이라고 말하는 경우가 있다. 또한, 프린트 배선판을 제조할 때에, 추가로 절연층 및/또는 도체층이 형성되어야 할 중간 제조물도 본원 명세서에서 말하는 「내층 기판」에 포함된다. 프린트 배선판이 부품 내장 회로판인 경우, 부품이 내장된 내층 기판을 사용해도 좋다.

[0319] 내층 기판과 수지 시트의 적층은, 예를 들면, 지지체측으로부터 수지 시트를 내층 기판에 가열 압착함으로써 행

할 수 있다. 수지 시트를 내충 기판에 가열 압착하는 부재(이하, 「가열 압착 부재」라고 말하는 경우가 있음.)로서는, 예를 들면, 가열된 금속판(SUS 경판 등) 또는 금속 롤(SUS 롤 등)을 들 수 있다. 또한, 가열 압착 부재를 수지 시트에 직접 프레스해도 좋고, 내충 기판의 표면 요철에 수지 시트가 충분히 추종하도록, 내열 고무 등의 탄성재를 개재하여 프레스해도 좋다.

[0320] 내충 기판과 수지 시트의 적층은 진공 라미네이트법에 의해 실시해도 좋다. 진공 라미네이트법에서, 가열 압착 온도는, 바람직하게는 60°C 내지 160°C, 보다 바람직하게는 80°C 내지 140°C의 범위이고, 가열 압착 압력은, 바람직하게는 0.098MPa 내지 1.77MPa, 보다 바람직하게는 0.29MPa 내지 1.47MPa의 범위이며, 가열 압착 시간은, 바람직하게는 20초간 내지 400초간, 보다 바람직하게는 30초간 내지 300초간의 범위이다. 적층은, 바람직하게는 26.7hPa 이하의 감압 조건 하에 실시될 수 있다.

[0321] 적층은 시판 진공 라미네이터에 의해 행할 수 있다. 시판 진공 라미네이터로서는, 예를 들면, 메이키 세사쿠쇼사 제조의 진공 가압식 라미네이터, 낚코 머티리얼즈사 제조의 베콤 어플리케이터, 배취식 진공 가압 라미네이터 등을 들 수 있다.

[0322] 적층 후에, 상압 하(대기압 하), 예를 들면, 가열 압착 부재를 지지체측으로부터 프레스함으로써, 적층된 수지 시트의 평활화 처리를 행하여도 좋다. 평활화 처리의 프레스 조건은, 상기 적층의 가열 압착 조건과 동일한 조건으로 해도 좋다. 평활화 처리는 시판 라미네이터에 의해 행할 수 있다. 또한, 적층과 평활화 처리는 상기 시판 진공 라미네이터를 사용하여 연속적으로 행하여도 좋다.

[0323] 지지체는, 공정 (i)과 공정 (ii) 사이에 제거해도 좋고, 공정 (ii) 후에 제거해도 좋다. 또한, 지지체로서 금속박을 사용한 경우, 지지체를 박리하지 않고, 상기 금속박을 사용하여 도체층을 형성해도 좋다. 또한, 지지체로서, 지지 기재 부착 금속박을 사용한 경우, 지지 기재(와 박리층)를 박리해도 좋다. 그리고, 금속박을 사용하여 도체층을 형성할 수 있다.

[0324] 공정 (ii)에서, 수지 조성물 층을 경화(예를 들면, 열경화)하여, 수지 조성물의 경화물로 이루어진 절연층을 형성한다. 수지 조성물 층의 경화 조건은 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 절연층을 형성할 때에 통상 채용되는 조건을 사용해도 좋다.

[0325] 예를 들면, 수지 조성물 층의 열경화 조건은, 수지 조성물의 종류에 따라서도 다르지만, 일 실시형태에서, 경화 온도는 바람직하게는 120°C 내지 250°C, 보다 바람직하게는 150°C 내지 240°C, 더욱 바람직하게는 180°C 내지 230°C이다. 경화 시간은 바람직하게는 5분간 내지 240분간, 보다 바람직하게는 10분간 내지 150분간, 더욱 바람직하게는 15분간 내지 120분간으로 할 수 있다.

[0326] 수지 조성물 층을 열경화시키기 전에, 수지 조성물 층을 경화 온도보다도 낮은 온도에서 예비 가열해도 좋다. 예를 들면, 수지 조성물 층을 열경화시키기 전에, 통상 50°C 내지 120°C, 바람직하게는 60°C 내지 115°C, 보다 바람직하게는 70°C 내지 110°C의 온도에서, 수지 조성물 층을 통상 5분간 이상, 바람직하게는 5분간 내지 150분간, 보다 바람직하게는 15분간 내지 120분간, 더욱 바람직하게는 15분간 내지 100분간 예비 가열해도 좋다.

[0327] 프린트 배선판을 제조할 때에는 (iii) 절연층에 천공하는 공정, (iv) 절연층을 조화 처리하는 공정, (v) 도체층을 형성하는 공정을 추가로 실시해도 좋다. 이들 공정 (iii) 내지 공정 (v)는, 프린트 배선판의 제조에 사용되는, 당업자에게 공지된 각종 방법에 따라서 실시해도 좋다. 또한, 지지체를 공정 (ii) 후에 제거하는 경우, 상기 지지체의 제거는 공정 (ii)와 공정 (iii) 사이, 공정 (iii)과 공정 (iv) 사이 또는 공정 (iv)과 공정 (v) 사이에 실시해도 좋다. 또한, 필요에 따라서, 공정 (i) 내지 공정 (v)의 절연층 및 도체층의 형성을 반복하여 실시하여 다층 배선판을 형성해도 좋다.

[0328] 다른 실시형태에서, 프린트 배선판은 상기 프리프레그를 사용하여 제조할 수 있다. 제조방법은 기본적으로 수지 시트를 사용하는 경우와 동일하다.

[0329] 공정 (iii)은 절연층에 천공하는 공정이며, 이에 의해 절연층에 비아홀, 스루홀 등의 홀을 형성할 수 있다. 공정 (iii)은 절연층의 형성에 사용한 수지 조성물의 조성 등에 따라서, 예를 들면, 드릴, 레이저, 플라즈마 등을 사용하여 실시해도 좋다. 홀의 치수 및 형상은 프린트 배선판의 디자인에 따라서 적절하게 결정해도 좋다.

[0330] 공정 (iv)은 절연층을 조화 처리하는 공정이다. 통상, 상기 공정 (iv)에서 스미어의 제거(디스미어)도 행해진다. 조화 처리의 순서, 조건은 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 절연층을 형성할 때에 통상 사용되는 공지된 순서, 조건을 채용할 수 있다. 예를 들면, 팽윤액에 의한 팽윤 처리, 산화제에 의한 조화 처리, 중화액

에 의한 중화 처리를 이러한 순서로 실시하여 절연층을 조화 처리할 수 있다.

- [0331] 조화 처리에 사용하는 팽윤액으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 알칼리 용액, 계면활성제 용액 등을 들 수 있고, 바람직하게는 알칼리 용액이다. 상기 알칼리 용액으로서는, 수산화 나트륨 용액 및 수산화 칼륨 용액이 보다 바람직하다. 시판되고 있는 팽윤액으로서는, 예를 들면, 아토텍 재팬사 제조의 「스웰링 딥 세큐리간스 P」, 「스웰링 딥 세큐리간스 SBU」 등을 들 수 있다. 팽윤액에 의한 팽윤 처리는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 30°C 내지 90°C의 팽윤액에 절연층을 1분간 내지 20분간 침지함으로써 행할 수 있다. 절연층의 수지의 팽윤을 적당한 레벨로 억제하는 관점에서, 40°C 내지 80°C의 팽윤액에 절연층을 5분간 내지 15분간 침지시키는 것이 바람직하다.
- [0332] 조화 처리에 사용하는 산화제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 수산화 나트륨의 수용액에 과망간산 칼륨 또는 과망간산 나트륨을 용해한 알칼리성 과망간산 용액을 들 수 있다. 알칼리성 과망간산 용액 등의 산화제에 의한 조화 처리는, 60°C 내지 100°C로 가열한 산화제 용액에 절연층을 10분간 내지 30분간 침지시켜서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 알칼리성 과망간산 용액에서의 과망간산염의 농도는 5질량% 내지 10질량%가 바람직하다. 시판되고 있는 산화제로서는, 예를 들면, 아토텍 재팬사 제조의 「컨센트레이트 컴팩트 CP」, 「도징 솔루션 세큐리간스 P」 등의 알칼리성 과망간산 용액을 들 수 있다.
- [0333] 또한, 조화 처리에 사용하는 중화액으로서는 산성 수용액이 바람직하고, 시판품으로서는, 예를 들면, 아토텍 재팬사 제조의 「리덕션 솔루션 세큐리간트 P」를 들 수 있다. 중화액에 의한 처리는, 산화제에 의한 조화 처리가 이루어진 처리면을 30°C 내지 80°C의 중화액에 5분간 내지 30분간 침지시킴으로써 행할 수 있다. 작업성 등의 점에서, 산화제에 의한 조화 처리가 이루어진 대상물을 40°C 내지 70°C의 중화액에 5분간 내지 20분간 침지하는 방법이 바람직하다.
- [0334] 공정 (v)는 도체층을 형성하는 공정이고, 절연층 상에 도체층을 형성한다. 도체층에 사용하는 도체 재료는 특별히 한정되지 않는다. 적합한 실시형태에서는, 도체층은, 금, 백금, 팔라듐, 은, 동, 알루미늄, 코발트, 크롬, 아연, 니켈, 티탄, 텉스텐, 철, 주석 및 인듐으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함한다. 도체층은, 단금속층이라도 합금층이라도 좋고, 합금층으로서는, 예를 들면, 상기 그룹으로부터 선택되는 2종 이상의 금속의 합금(예를 들면, 니켈·크롬 합금, 동·니켈 합금 및 동·티탄 합금)으로 형성된 층을 들 수 있다. 그 중에서도, 도체층 형성의 범용성, 비용, 패터닝의 용이성 등의 관점에서, 크롬, 니켈, 티탄, 알루미늄, 아연, 금, 팔라듐, 은 또는 동의 단금속층, 또는 니켈·크롬 합금, 동·니켈 합금, 동·티탄 합금의 합금층이 바람직하고, 크롬, 니켈, 티탄, 알루미늄, 아연, 금, 팔라듐, 은 또는 동의 단금속층, 또는 니켈·크롬 합금의 합금층이 보다 바람직하고, 동의 단금속층이 더욱 바람직하다.
- [0335] 도체층은, 단층 구조라도 좋고, 다른 종류의 금속 또는 합금으로 이루어진 단금속층 또는 합금층이 2층 이상 적층된 복층 구조라도 좋다. 도체층이 복층 구조인 경우, 절연층과 접하는 층은 크롬, 아연 또는 티탄의 단금속층 또는 니켈·크롬 합금의 합금층인 것이 바람직하다.
- [0336] 도체층의 두께는, 원하는 프린트 배선판의 디자인에 따르지만, 일반적으로 3 μm 내지 35 μm , 바람직하게는 5 μm 내지 30 μm 이다.
- [0337] 일 실시형태에서, 도체층은 도금에 의해 형성해도 좋다. 예를 들면, 세미 어디티브법, 풀 어디티브법 등의 종래 공지된 기술에 의해 절연층의 표면에 도금하여, 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있다. 제조의 간편성의 관점에서, 세미 어디티브법에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 이하, 도체층을 세미 어디티브법에 의해 형성하는 예를 나타낸다.
- [0338] 우선, 절연층의 표면에 무전해 도금에 의해 도금 시드층을 형성한다. 그 다음에, 형성된 도금 시드층 상에, 원하는 배선 패턴에 대응하여 도금 시드층의 일부를 노출시키는 마스크 패턴을 형성한다. 노출된 도금 시드층 상에, 전해 도금에 의해 금속층을 형성한 후, 마스크 패턴을 제거한다. 그 후, 불필요한 도금 시드층을 에칭 등에 의해 제거하여, 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있다.
- [0339] 다른 실시형태에서, 도체층은 금속박을 사용하여 형성해도 좋다. 금속박을 사용하여 도체층을 형성하는 경우, 공정 (v)는 공정 (i)과 공정 (ii) 사이에 실시하는 것이 적합하다. 예를 들면, 공정 (i) 후, 지지체를 제거하고, 노출된 수지 조성물 층의 표면에 금속박을 적층한다. 수지 조성물 층과 금속박의 적층은 진공 라미네이트 법에 의해 실시해도 좋다. 적층의 조건은, 공정 (i)에 대해 설명한 조건과 동일해도 좋다. 그 다음에, 공정 (ii)를 실시하여 절연층을 형성한다. 그 후, 절연층 상의 금속박을 이용하여, 서브트랙터브법, 모디파이드 세미어디티브법 등의 종래의 공지된 기술에 의해 원하는 배선 패턴을 갖는 도체층을 형성할 수 있다.

- [0340] 금속박은, 예를 들면, 전해법, 압연법 등의 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 금속박의 시판품으로서는, 예를 들면, JX 닛코 닛세키 킨조쿠사 제조의 HLP박, JXUT-III박, 미츠이 킨조쿠 코잔사 제조의 3EC-III박, TP-III 박 등을 들 수 있다.
- [0341] 또는 수지 시트의 지지체로서, 금속박 또는 지지 기재 부착 금속박을 사용한 경우, 상기 금속박을 사용하여 도체층을 형성해도 좋은 것은 상기한 바와 같다.
- [0342] <반도체 칩 패키지>
- [0343] 반도체 칩 패키지는, 상기 수지 조성물의 경화물로 형성된 밀봉층을 구비할 수 있다. 밀봉층은, 상기 수지 조성물의 경화물을 포함하고, 바람직하게는 상기 수지 조성물의 경화물만을 포함한다. 또한, 반도체 칩 패키지는, 상기 수지 조성물의 경화물로 이루어진, 재배선층을 형성하기 위한 절연층(재배선 형성층)을 구비하고 있어도 좋다.
- [0344] 반도체 칩 패키지는, 예를 들면, 상기 수지 조성물 또는 수지 시트를 사용하여, 하기 (1) 내지 (6)의 공정을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 공정 (3)의 밀봉층 또는 공정 (5)의 재배선 형성층을 형성하기 위해, 상기 수지 조성물 및 수지 시트를 사용할 수 있다. 이하, 수지 조성물 및 수지 시트를 사용하여 밀봉층 및 재배선 형성층을 형성하는 일례를 나타내지만, 반도체 칩 패키지의 밀봉층 및 재배선 형성층을 형성하는 기술은 공지이고, 당업자라면 수지 조성물 및 수지 시트를 사용하여 공지된 기술에 따라서 반도체 패키지를 제조할 수 있다.
- [0345] (1) 기재에 가고정 필름을 적층하는 공정,
- [0346] (2) 반도체 칩을, 가고정 필름 상에 가고정하는 공정,
- [0347] (3) 반도체 칩 상에 밀봉층을 형성하는 공정,
- [0348] (4) 기재 및 가고정 필름을 반도체 칩으로부터 박리하는 공정,
- [0349] (5) 반도체 칩의 기재 및 가고정 필름을 박리한 면에, 절연층으로서의 재배선 형성층을 형성하는 공정 및
- [0350] (6) 재배선 형성층 상에, 도체층으로서의 재배선층을 형성하는 공정
- [0351] -공정 (1)-
- [0352] 기재에 사용되는 재료는 특별히 한정되지 않는다. 기재로서는, 실리콘 웨이퍼; 유리 웨이퍼; 유리 기판; 동, 티탄, 스테인리스, 냉간 압연 강판(SPCC) 등의 금속 기판; 유리 섬유에 애폭시 수지 등을 배어들게 하여 열경화 처리한 기판(예를 들면, FR-4 기판); 비스말레이미드 트리아진 수지(BT 수지)로 이루어진 기판 등을 들 수 있다.
- [0353] 가고정 필름은, 공정 (4)에서 반도체 칩으로부터 박리할 수 있는 동시에, 반도체 칩을 가고정할 수 있으면 재료는 특별히 한정되지 않는다. 가고정 필름은 시판품을 사용할 수 있다. 시판품으로서는, 닛토 텐코사 제조의 리바알파 등을 들 수 있다.
- [0354] -공정 (2)-
- [0355] 반도체 칩의 가고정은, 플립 칩 본더, 다이본더 등의 공지된 장치를 사용하여 행할 수 있다. 반도체 칩의 배치의 레이아웃 및 배치 수는, 가고정 필름의 형상, 크기, 목적으로 하는 반도체 패키지의 생산 수 등에 따라서 적절히 설정할 수 있다. 예를 들면, 복수행이고, 또한 복수열의 매트릭스상으로 정렬시켜서 가고정할 수 있다.
- [0356] -공정 (3)-
- [0357] 반도체 칩 상에 수지 조성물 층을 형성하고, 경화(예를 들면, 열경화)시켜서 밀봉층을 형성한다. 수지 조성물 층은, 예를 들면, 수지 시트의 수지 조성물 층을 반도체 칩 상에 적층하는 방법 또는 수지 조성물을 반도체 칩 상에 도포하는 방법에 의해 형성할 수 있다.
- [0358] 예를 들면, 반도체 칩과 수지 시트의 적층은, 수지 시트의 보호 필름을 제거한 후, 지지체층으로부터 수지 시트를 반도체 칩에 가열 압착함으로써 행할 수 있다. 수지 시트를 반도체 칩에 가열 압착하는 가열 압착 부재로서는, 예를 들면, 가열된 금속판(SUS 경판 등) 또는 금속 롤(SUS 롤 등)을 들 수 있다. 또한, 가열 압착 부재를 수지 시트에 직접 프레스하는 것이 아니라, 반도체 칩의 표면 요철에 수지 시트가 충분히 추종하도록 내열 고무 등의 탄성재를 개재하여 프레스하는 것이 바람직하다. 반도체 칩과 수지 시트의 적층은, 진공 라미네이트법에

의해 실시해도 좋고, 이의 적층 조건은, 프린트 배선판의 제조방법과 관련하여 설명한 적층 조건과 동일할 수 있고, 바람직한 범위도 동일할 수 있다.

[0359] 적층 후, 수지 조성물을 열경화시켜서 밀봉층을 형성한다. 열경화의 조건은, 프린트 배선판의 제조방법에 관련하여 설명한 열경화의 조건과 동일할 수 있다.

[0360] 수지 시트의 지지체는, 반도체 칩 상에 수지 시트를 적층하여 열경화한 후에 박리해도 좋고, 반도체 칩 상에 수지 시트를 적층하기 전에 지지체를 박리해도 좋다.

[0361] 수지 조성물을 도포하여 밀봉층을 형성하는 경우, 이의 도포 조건으로서는, 수지 시트에 관련하여 설명한 수지 조성물 층을 형성할 때의 도포 조건과 동일할 수 있고, 바람직한 범위도 동일할 수 있다.

[0362] -공정 (4)-

[0363] 기재 및 가고정 필름을 박리하는 방법은, 가고정 필름의 재질에 따라서 적절히 변경할 수 있고, 예를 들면, 가고정 필름을 가열, 발포(또는 팽창)시켜서 박리하는 방법 및 기재측으로부터 자외선을 조사시켜, 가고정 필름의 점착력을 저하시키고 박리하는 방법 등을 들 수 있다.

[0364] 가고정 필름을 가열, 발포(또는 팽창)시켜서 박리하는 방법에서, 가열 조건은 통상, 100°C 내지 250°C에서 1초 내지 90초간 또는 5분 내지 15분간이다. 또한, 기재측으로부터 자외선을 조사시켜, 가고정 필름의 점착력을 저하시켜 박리하는 방법에서, 자외선의 조사량은 통상, 10mJ/cm² 내지 1,000mJ/cm²이다.

[0365] -공정 (5)-

[0366] 재배선 형성층(절연층)을 형성하는 재료는, 이의 재배선 형성층(절연층)이 절연성을 갖고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 반도체 칩 패키지의 제조의 용이성의 관점에서, 자외선 경화성 수지, 열경화성 수지가 바람직하다. 상기 수지 조성물 또는 수지 시트를 사용하여 재배선 형성층을 형성해도 좋다.

[0367] 재배선 형성층을 형성 후, 반도체 칩과 후술하는 도체층을 중간 접속하기 위해, 재배선 형성층에 비아홀을 형성해도 좋다. 비아홀은, 재배선 형성층의 재료에 따라서, 공지된 방법에 의해 형성해도 좋다.

[0368] -공정 (6)-

[0369] 재배선 형성층 상으로의 도체층의 형성은, 프린트 배선판의 제조방법에 관련하여 설명한 공정 (v)와 동일하게 실시해도 좋다. 또한, 공정 (5) 및 공정 (6)을 반복하여 행하고, 도체층(재배선층) 및 재배선 형성층(절연층)을 교대로 쌓아올려도(빌드업해도) 좋다.

[0370] 반도체 칩 패키지를 제조함에 있어서, (7) 도체층(재배선층) 상에 솔더 레지스트층을 형성하는 공정, (8) 범프를 형성하는 공정, (9) 복수의 반도체 칩 패키지를 개개의 반도체 칩 패키지로 다이싱하여, 개편화하는 공정을 추가로 실시해도 좋다. 이를 공정은, 반도체 칩 패키지의 제조에 사용되는, 당업자에게 공지된 각종 방법에 따라서 실시해도 좋다.

[0371] 상기 수지 조성물 또는 수지 시트를 사용하여 밀봉층 또는 재배선 형성층을 형성한 경우, 반도체 패키지가 팬인(Fan-In)형 패키지인지 팬아웃(Fan-Out)형 패키지인지를 불문하고, 전송 손실이 극히 적은 반도체 칩 패키지를 실현할 수 있다. 또한, 이러한 반도체 칩 패키지는 특히, 고온 환경에서 낮은 전송 손실을 실현할 수 있다. 일 실시형태에서, 반도체 칩 패키지는 팬아웃(Fan-Out)형 패키지이다. 상기 실시형태에 따른 수지 조성물 및 수지 시트는, 팬아웃형 패널 레벨 패키지(FO-PLP), 팬아웃형 웨이퍼 레벨 패키지(FO-WLP)인지를 불문하고 적용할 수 있다. 일 실시형태에서, 반도체 칩 패키지는 팬아웃형 패널 레벨 패키지(FOPLP)이다. 다른 일 실시형태에서, 반도체 패키지는 팬아웃형 웨이퍼 레벨 패키지(FOWLP)이다.

[0372] <반도체 장치>

[0373] 본 발명의 일 실시형태에 따른 반도체 장치는, 상기 실시형태에 따른 수지 조성물의 경화물을 포함하는 층을 구비한다. 이러한 반도체 장치는 통상, 상기 프린트 배선판 또는 반도체 칩 패키지를 구비한다. 반도체 장치로서는, 전기 제품(예를 들면, 컴퓨터, 휴대전화, 디지털 카메라 및 텔레비전 등) 및 탈 것(예를 들면, 자동 이륜차, 자동차, 전철, 선박 및 항공기 등) 등에 제공되는 각종 반도체 장치를 들 수 있다.

[0374] 실시예

[0375] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서, 양을 나타내는 「부」 및 「%」는, 별도로 명시가 없는 한, 각각 「질량부」 및 「질량%」를 의미한

다. 특히, 온도의 지정이 없는 경우의 온도 조건은 실온(23°C)이다. 특히, 기압의 지정이 없는 경우의 압력 조건은 대기압(1atm)이다.

[0376] <질량 스펙트럼 측정 조건>

[0377] 후술하는 실시예 및 비교예에서는, 시료를 테트라하이드로푸란(THF)으로 1 mg/mL로 희석하고, 하기 조건으로 액체 크로마토그래피 질량 분석(LC/MS)을 측정하였다.

[0378] HPLC: ACQUITY UPLC(낫폰 워터즈사 제조)

[0379] MS: SQ Detector2(낫폰 워터즈사 제조)

[0380] 컬럼: ACQUITY UPLC BEH C8 1.7 μm, 2.1mm×50mm(낫폰 워터즈사 제조)

[0381] 이동상 A: 2mmol 아세트산 암모늄 수용액

[0382] 이동상 B: 2-프로판올/THF(80:20)

[0383] 이동상 혼합 시간 및 혼합 비율(A%): 0분(50%)→5분(5%)→12분(5%)→12.1분(50%)→14분(50%)

[0384] 유속: 0.25mL/분

[0385] 분석 시간: 14분

[0386] 컬럼 온도: 40°C

[0387] 이온 모드: ESI(전자 스프레이 이온화법) 포지티브 또는 네거티브

[0388] 이온 극성: Positive 검출 모드 또는 Negative 검출 모드

[0389] 탈용매 가스 유량: 700L/hr, 250°C

[0390] 콘 가스: 70L/hr

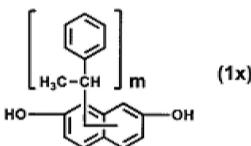
[0391] 이온원 히터: 150°C

[0392] <수산기 당량의 측정 방법>

[0393] 후술하는 실시예 및 비교예에서는 JIS-K0070에 따라, 무수 아세트산-파리딘으로 시료 중의 수산기를 아세틸화한 후, 가수분해를 행하고, 남은 아세트산을 역적정함으로써 수산기 당량을 정량하였다.

[0394] <실시예 1: α-메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (1a)의 합성>

[0395] (1-1) α-메틸벤질기를 함유하는 방향족 디하이드록시 화합물 (1x)의 합성



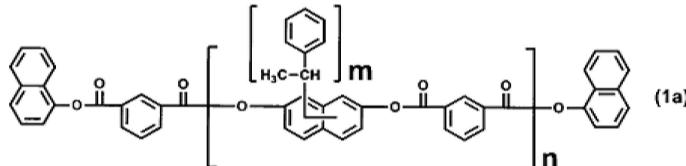
[0396] [0397] 교반 장치, 온도계 및 콘덴서가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 식 (1x)로 나타내어지는 이론 구조에서 2.0이 되는 조성비로서, 2,7-디하이드록시나프탈렌(시약) 224.0g(1.4몰), 스티렌 모노머(시약) 291.2g(2.8몰), 산 촉매로서 파라톨루엔설휠산 · 1수화물(시약) 5.2g 및 반응 용매로서 톨루엔 1,300g을 주입하고, 발열에 주의하면서 100°C까지 승온시켰다. 그 후, 100°C에서 6시간 반응시켰다. 그 후, 온도를 60°C까지 내려서, 중류수 300g과 중화에 적량의 48% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 정지 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 120°C에서 톨루엔을 감압 증류하여, 고형물 490g을 얻었다.

[0398] 상기 측정 방법에 따라서 상기 고형물의 수산기 당량을 측정하여, 187g/eq.(이론값 184g/eq.)란 값을 얻었다.

[0399] 또한, 상기 측정 방법에 따라서 상기 고형물의 질량 스펙트럼(네거티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, m=1체에 상당하는 m/z=263, m=2체에 상당하는 m/z=367, m=3체에 상당하는 m/z=471의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 또한, 디하이드록시 화합물끼리가 에테르화된 폴리나프탈렌 에테르 구조의 피크는 검출되지 않았다.

[0400] 이들 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (1x)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (1x)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0401] (1-2) 에스테르화 반응: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (1a)의 합성



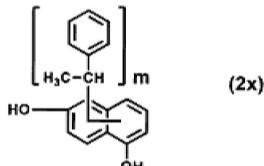
[0402]

[0403] 교반 장치, 온도계, 적하 깔때기 및 질소 가스 취입구가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 (1a)로 나타내어지는 이론 구조에서 n 값이 1.0이고, 활성 에스테르기 당량이 229g/eq.가 되는 조성비로서, 상기 공정 (1-1)에서 얻은 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (1x) 441.6g(수산기 2.4몰), 1-나프탈(시약) 345.6g(2.4몰), 이소프탈산 클로라이드(시약) 487.2g(2.4몰), 테트라- n -부틸암모늄브로마이드(시약) 1.3g 및 툴루엔 1,100g을 주입하고, 질소 가스를 불어 넣으면서 교반하여 완전히 용해시켰다. 30°C에서 25% 가성 소다 수용액 771.7g(4.8몰)을, 발열에 주의하면서 최종적으로 60°C까지 승온하도록 2시간 걸려 적하하였다. 그 후, 추가로 60°C에서 2시간 교반을 계속한 후에, 중류수 300g을 침가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 침가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 200°C에서 툴루엔을 감압 중류하여, 고형물 950g을 얻었다.

[0404] 상기 측정 방법에 따라 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, $m=2/n=1$ 체에 상당하는 $m/z=917$, $m=2/n=2$ 체에 상당하는 $m/z=1,415$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 이들 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (1a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (1a)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0405] <실시예 2: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (2a)의 합성>

[0406] (2-1) α -메틸벤질기를 함유하는 방향족 디하이드록시 화합물 (2x)의 합성



[0407]

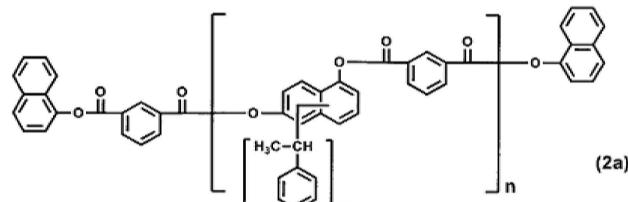
[0408] 2,7-디하이드록시나프탈렌(시약)을 1,6-디하이드록시나프탈렌(시약) 224.0g(1.4몰)로 바꾼 것 이외에는 실시예 1의 공정 (1-1)과 동일하게 하여 고형 물 485g을 얻었다.

[0409] 상기 측정 방법에 따라서 상기 고형물의 수산기 당량을 측정하고, 186g/eq.(이론값 184g/eq.)란 값을 얻었다.

[0410] 또한, 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형물의 질량 스펙트럼(네거티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, $m=1$ 체에 상당하는 $m/z=263$, $m=2$ 체에 상당하는 $m/z=367$, $m=3$ 체에 상당하는 $m/z=471$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다.

[0411] 이들 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 식 (2x)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (2x)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0412] (2-2) 에스테르화 반응: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (2a)의 합성



[0413]

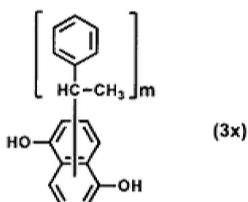
[0414] α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (1x)를 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (2x)

441.6g(수산기 2.4몰)로 바꾼 것 이외에는 실시예 1의 공정 (1-2)와 동일하게 하여 고체 930g을 얻었다.

[0415] 상기 측정 방법에 따라, 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, $m=2/n=1$ 체에 상당하는 $m/z=917$, $m=2/n=2$ 체에 상당하는 $m/z=1,415$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 또한, 디하이드록시 화합물끼리가 에테르화된 폴리나프틸렌 에테르 구조의 피크는 검출되지 않았다. 이러한 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (2a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (2a)의 구조를 갖고 있음이 확인되었다.

[0416] <실시예 3: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (3a)의 합성>

[0417] (3-1) α -메틸벤질기를 함유하는 방향족 디하이드록시 화합물 (3x)의 합성



[0418]

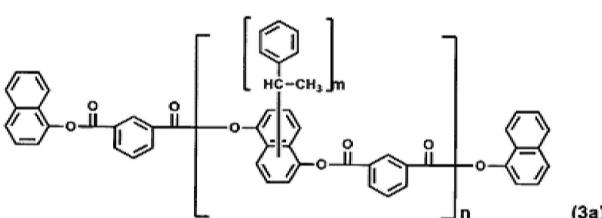
[0419] 2,7-디하이드록시나프탈렌(시약)을 1,5-디하이드록시나프탈렌(시약) 224.0g(1.4몰)로 바꾼 것 이외에는 실시예 1의 공정 (1-1)과 동일하게 하여 고형물 480g을 얻었다.

[0420] 상기 측정 방법에 따라 상기 고형물의 수산기 당량을 측정하여, 182g/eq.(이론값 184g/eq.)란 값을 얻었다.

[0421] 또한, 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형물의 질량 스펙트럼(네거티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, $m=1$ 체에 상당하는 $m/z=263$, $m=2$ 체에 상당하는 $m/z=367$, $m=3$ 체에 상당하는 $m/z=471$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다.

[0422] 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (3x)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (3x)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0423] (3-2) 에스테르화 반응: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (3a)의 합성

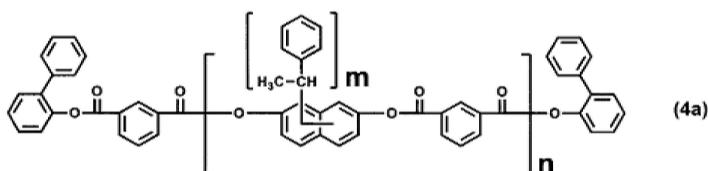


[0424]

[0425] α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (1x)을 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (3x) 441.6g(수산기 2.4몰)로 바꾼 것 이외에는, 실시예 1의 공정 (1-2)와 동일하게 하여 고체 930g을 얻었다.

[0426] 상기 측정 방법에 따라, 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, $m=2/n=1$ 체에 상당하는 $m/z=917$, $m=2/n=2$ 체에 상당하는 $m/z=1,415$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 또한, 디하이드록시 화합물끼리가 에테르화된 폴리나프틸렌 에테르 구조의 피크는 검출되지 않았다. 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (3a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (3a)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0427] <실시예 4: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (4a)의 합성>



[0428]

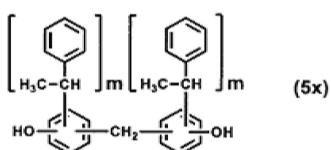
[0429] 교반 장치, 온도계, 적하 깔때기 및 질소 가스 취입구가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 (4a)로 나타내어지는 이론 구조에서 n 값이 3.0이고, 활성 에스테르기 당량이 246g/eq.가 되는 조성비로서, 실시예 1의 공정

(1-1)과 동일한 방법으로 얻은 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (1x) 441.6g(수산기 2.4몰), 2-페닐페놀(시약) 136.0g(0.8몰), 이소프탈산 클로라이드 324.8g(1.6몰), 테트라- n -부틸암모늄브로마이드 0.9g 및 톨루엔 1,000g을 주입하고, 질소 가스를 불어넣으면서 교반하여 완전히 용해시켰다. 30°C에서 25% 가성 소다 수용액 512.0g(3.2몰)을, 벌렬에 주의하면서 최종적으로 60°C까지 승온하도록 2시간 걸려 적하하였다. 그 후, 추가로 60°C에서 2시간 교반을 계속한 후에, 중류수 300g을 첨가하여 정지 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 200°C에서 톨루엔을 감압 중류하여 고형물 708g을 얻었다.

상기 측정 방법에 따라서 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, $m/z/n=1$ 체에 상당하는 $m/z=969$, $m/z/n=2$ 체에 상당하는 $m/z=1,468$, $m/z/n=3$ 체에 상당하는 $m/z=1,966$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (4a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (4a)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

<실시예 5: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (5a)의 합성>

(5-1) α -메틸벤질기를 함유하는 방향족 디하이드록시 화합물 (5x)의 합성



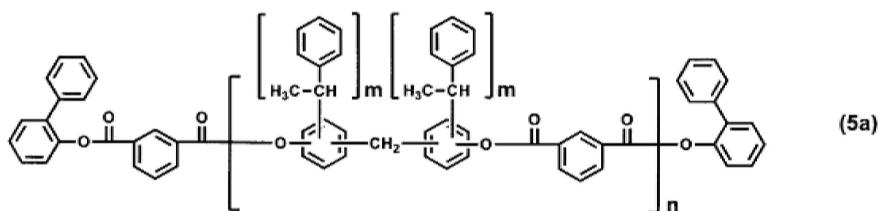
교반 장치, 온도계 및 콘텐서가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 ($5x$)로 나타내어지는 이론 구조에서 m의 합계값이 2.0이 되는 조성비로서, 비스페놀 F(흔슈 카가쿠사 제조) 300.0g(1.5몰), 스티렌 모노머(시약) 312.0g(3.0몰), 산 촉매로서 파라톨루엔설폰산 · 1수화물(시약) 6.1g 및 반응 용매로서 톨루엔 1,300g을 주입하고, 발열에 주의하면서 100°C까지 승온시켰다. 그 후, 100°C에서 6시간 반응시켰다. 그 후, 온도를 60°C까지 내려서, 중류수 300g과 중화에 적량의 48% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 120°C에서 톨루엔을 감압 증류하여 고형물 550g을 얻었다.

상기 출정 방법에 따라서 상기 고형물의 수상기 대량을 출정하여, 207g./eq. (이를 값 204g./eq.) 란 값을 얻었다.

또한, 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형분의 질량 스펙트럼(네거티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, $m/z=1$ 에 상당하는 $m/z=304$, $m/z=2$ 에 상당하는 $m/z=409$, $m/z=3$ 에 상당하는 $m/z=513$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 또한, 디하이드록시 화합물끼리가 에테르화된 폴리에테르 구조의 피크는 검출되지 않았다.

상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 ($5x$)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 ($5x$)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

(5-2) 에스테르화 반응: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (5a)의 합성

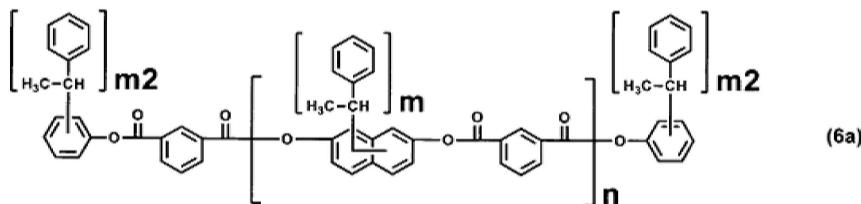


교반 장치, 온도계, 적하 깔때기 및 질소 가스 취입구가 장착된 4구 환 플라스크에, 하기 화학식 (5a)로 나타내어지는 이론 구조에서 n값이 1.0이고, 활성 에스테르기 당량이 252g/eq.가 되는 조성비로서, 상기 공정 (5-1)에서 얻은 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (5x) 489.6g(수산기 2.4몰), 2-페닐페놀(시약) 408.0g(2.4몰), 이소프탈산 클로라이드(시약) 487.2g(2.4몰), 테트라-*n*-부틸암모늄브로마이드(시약) 1.4g 및 톨루에 1.250g을 주입하고, 질소 가스를 불어넣으면서 교반하여 완전히 용해시켰다. 30°C에서 25% 가성 소다 수

용액 768.0g(4.8몰)을, 발열에 주의하면서 최종적으로 60°C까지 승온하도록 2시간 걸려 적하하였다. 그 후, 추가로 60°C에서 2시간 교반을 계속한 후에, 중류수 300g을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 200°C에서 툴루엔을 감압 증류하여 고형물 785g을 얻었다.

[0441] 상기 측정 방법에 따라, 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, m 의 합계값=2/ n =1체에 상당하는 m/z =1,009, m 의 합계값=2/ n =2체에 상당하는 m/z =1,548의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (5a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (5a)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0442] <실시예 6: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (6a)의 합성>



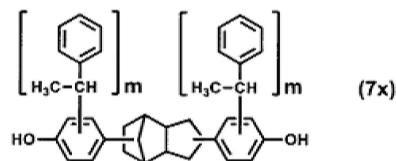
[0443]

[0444] 교반 장치, 온도계, 적하 깔때기 및 질소 가스 취입구가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 (6a)로 나타내어지는 이론 구조에서 n 값이 1.0이고, 활성 에스테르기 당량이 256g/eq.가 되는 조성비로서, 실시예 1의 공정 (1-1)과 동일한 방법으로 얻은 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (1x) 441.6g(수산기 2.4몰), 스티렌화 폐놀(산코(주) 제조, 258mg KOH/g) 521.9g(2.4몰), 이소프탈산 클로라이드(시약) 487.2g(2.4몰), 테트라-n-부틸암모늄브로마이드(시약) 1.3g 및 툴루엔 1,100g을 주입하고, 질소 가스를 불어 넣으면서 교반하여 완전히 용해시켰다. 30°C에서 25% 가성 소다 수용액 512.0g(3.2몰)을, 발열에 주의하면서 최종적으로 60°C까지 승온하도록 2시간 걸려 적하하였다. 그 후, 추가로 60°C에서 2시간 교반을 계속한 후에, 중류수 300g을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 200°C에서 툴루엔을 감압 증류하여 고형물 708g을 얻었다.

[0445] 상기 측정 방법에 따라, 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, m =2/ n =1체에 상당하는 m/z =1,041, m =2/ n =2체에 상당하는 m/z =1,556의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (6a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (6a)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0446] <실시예 7: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (7a)의 합성>

[0447] (7-1) α -메틸벤질기를 함유하는 방향족 디하이드록시 화합물 (7x)의 합성



[0448]

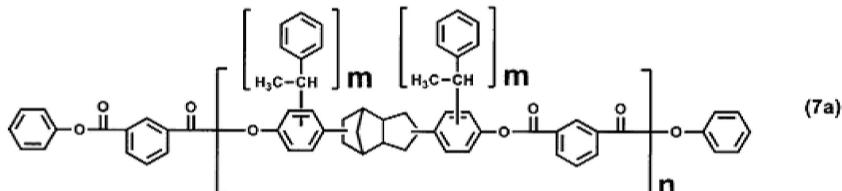
[0449] 교반 장치, 온도계 및 콘텐서가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 (7x)로 나타내어지는 이론 구조에서 m 의 합계값이 1.0이 되는 조성비로서, 디사이클로펜타디엔디페놀(「J-DPP-85」, JFE 케미컬사 제조, 수산기 당량 165) 495.0g(1.5몰), 스티렌 모노머(시약) 156.0g(1.5몰), 산 촉매로서로서 파라톨루엔설�onium · 1수화물(시약) 6.5g 및 반응 용매로서 툴루엔 1,200g을 주입하고, 발열에 주의하면서 100°C까지 승온시켰다. 그 후, 100°C에서 6시간 반응시켰다. 그 후, 온도를 60°C까지 내려서, 중류수 300g과 중화에 적량의 48% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 120°C에서 툴루엔을 감압 증류하여 고형물 605g을 얻었다.

[0450] 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형물의 수산기 당량을 측정하여, 214g/eq.(이론값 212g/eq.)란 값을 얻었다.

[0451] 또한, 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형물의 질량 스펙트럼(네거티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, m 의 합계값=1체에 상당하는 $m/z=425$, m 의 합계값=2체에 상당하는 $m/z=529$, m 의 합계값=3체에 상당하는 $m/z=633$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 또한, 디하이드록시 화합물끼리가 에테르화된 폴리에테르 구조의 피크는 검출되지 않았다.

[0452] 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (7x)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (7x)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0453] (7-2) 에스테르화 반응: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (7a)의 합성



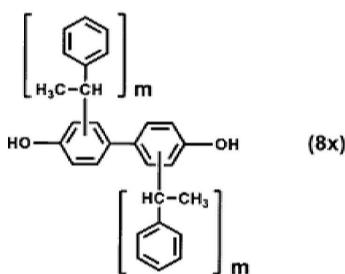
[0454]

[0455] 교반 장치, 온도계, 적하 깔때기 및 질소 가스 취입구가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 (7a)로 나타내어지는 이론 구조에서 n 값이 1.0이고, 활성 에스테르기 당량이 269g/eq.가 되는 조성비로서, 상기 공정 (7-1)에서 얻은 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (7x) 645.6g(수산기 2.4몰), 폐놀(시약) 225.9g(2.4몰), 이소프탈산 클로라이드(시약) 487.2g(2.4몰), 테트라-n-부틸암모늄브로마이드(시약) 1.4g 및 톨루엔 1,200g을 주입하고, 질소 가스를 불어넣으면서 교반하여 완전히 용해시켰다. 30°C에서 25% 가성 소다 수용액 768.0g(4.8몰)을, 발열에 주의하면서 최종적으로 60°C까지 승온하도록 2시간 걸려 적하하였다. 그 후, 추가로 60°C에서 2시간 교반을 계속한 후에, 중류수 300g을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 200°C에서 톨루エン을 감압 증류하여, 고형물 860g을 얻었다.

[0456] 상기 측정 방법에 따라, 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, m 의 합계값=1/ n =1체에 상당하는 $m/z=873$, m 의 합계값=1/ n =2체에 상당하는 $m/z=1,428$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (7a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (7a)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0457] <실시예 8: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (8a)의 합성>

[0458] (8-1) α -메틸벤질기를 함유하는 방향족 디하이드록시 화합물 (8x)의 합성



[0459]

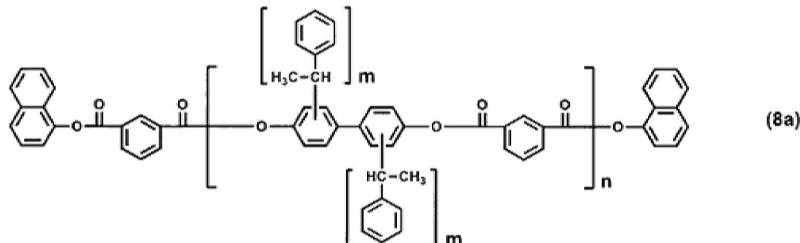
[0460] 교반 장치, 온도계 및 콘덴서가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 (8x)로 나타내어지는 이론 구조에서 m 의 합계값이 3.0이 되는 조성비로서, 4,4'-비페놀(시약) 279.3g(1.5몰), 스티렌 모노머(시약) 468.0g(4.5몰), 산 촉매로서 파라톨루엔설플론산 · 1수화물(시약) 7.5g, 반응 용매로서 디메틸설폐사이드 750g을 주입하고, 발열에 주의하면서 130°C까지 승온시켰다. 그 후, 130°C에서 48시간 반응시켰다. 그 후, 온도를 60°C까지 내려서, 중류수 300g과 중화에 적량의 48% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 120°C에서 톨루엔 및 디메틸설폐사이드를 감압 증류하여, 고형물 760g을 얻었다.

[0461] 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형물의 수산기 당량을 측정하여 253g/eq.(이론값 249g/eq.)란 값을 얻었다.

[0462] 또한, 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형분의 질량 스펙트럼(네거티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, m 의 합계값=1체에 상당하는 $m/z=290$, m 의 합계값=2체에 상당하는 $m/z=395$, m 의 합계값=3체에 상당하는 $m/z=499$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 또한, 디하이드록시 화합물끼리가 에테르화된 폴리에테르 구조의 피크는 검출되지 않았다.

[0463] 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (8x)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (8x)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0464] (8-2) 에스테르화 반응: α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (8a)의 합성



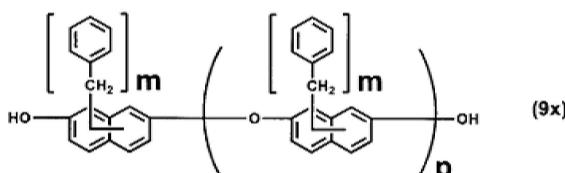
[0465]

[0466] 교반 장치, 온도계, 적하 깔때기 및 질소 가스 취입구가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 (8a)로 나타내어지는 이론 구조에서 n 값이 2.0이고, 활성 에스테르기 당량이 279g/eq.가 되는 조성비로서, 상기 공정 (8-1)에서 얻은 α -메틸벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (8x) 645.6g(수산기 2.4몰), 1-나프톨(시약) 345.6g(2.4몰), 이소프탈산 클로라이드(시약) 487.2g(2.4몰), 테트라- n -부틸암모늄브로마이드(시약) 1.5g 및 툴루엔 1,300g을 주입하고, 질소 가스를 불어 넣으면서 교반하여 완전히 용해시켰다. 30°C에서 25% 가성 소다 수용액 768.0g(4.8몰)을, 발열에 주의하면서, 최종적으로 60°C까지 승온하도록 2시간 걸려 적하하였다. 그 후, 추가로 60°C에서 2시간 교반을 계속한 후에, 중류수 300g을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 200°C에서 툴루エン을 감압 증류하여, 고형물 810g을 얻었다.

[0467] 상기 측정 방법에 따라, 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, m 의 합계값=2/ n =1체에 상당하는 $m/z=943$, m 의 합계값=2/ n =2체에 상당하는 $m/z=1,468$, m 의 합계값=3/ n =1체에 상당하는 $m/z=1,047$, m 의 합계값=3/ n =2체에 상당하는 $m/z=1,676$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (8a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 α -메틸벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (8a)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0468] <비교예 1: 벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (9)의 합성>

[0469] (C1-1) 벤질기를 함유하는 방향족 디하이드록시 화합물 (9x)의 합성



[0470]

[0471] 교반 장치, 온도계 및 콘덴서가 장착된 4구 환 플라스크에, 2,7-디하이드록시나프탈렌 224.0g(1.4몰), 벤질알코올 302.4g(2.8몰), 산 촉매로서 파라톨루엔설휠산 · 1수화물(시약) 5.2g을 주입하고, 발열에 주의하면서 150°C까지 승온시키고, 생성되는 물을 계외로 중류 제거하면서 4시간 교반하였다. 그 후, 온도를 60°C까지 내려서, 중류수 300g과 중화에 적량의 48% 수산화 나트륨 수용액을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 탈수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 120°C에서 툴루エン을 감압 증류하여, 고형물 450g을 얻었다.

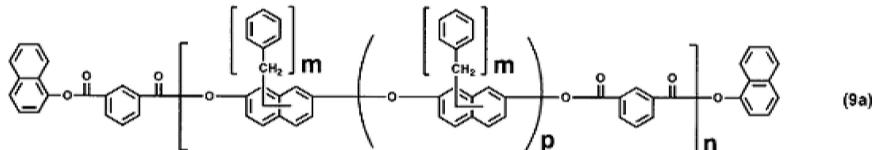
[0472] 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형물의 수산기 당량을 측정하여 200g/eq.란 값을 얻었다.

[0473] 또한, 상기 측정 방법에 따라, 상기 고형분의 질량 스펙트럼(네거티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, 2,7-디하이드록시나프탈렌에 벤질기가 1개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=250$, 벤질기가 2개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=340$, 벤질기가 3개 추가된 구조에 상당하는 $m/z=430$ 의 스펙트럼 피크가 확인되었다. 또한,

2,7-디하이드록시나프탈렌의 2분자간 탈수에 의해 생성된 2,7-디하이드록시나프탈렌의 2량체에 벤질기가 1개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=392$, 벤질기가 2개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=483$, 벤질기가 3개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=573$, 벤질기가 4개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=663$ 의 스펙트럼 피크가 확인되었다. 또한, 2,7-디하이드록시나프탈렌의 3분자간 탈수에 의해 생성된 2,7-디하이드록시나프탈렌의 3량체에 벤질기가 1개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=535$, 벤질기가 2개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=625$, 벤질기가 3개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=715$, 벤질기가 4개 부가된 구조에 상당하는 $m/z=805$ 의 스펙트럼 피크가 확인되었다.

[0474] 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 화학식 (9x)로 나타어지는 바와 같이, 벤질 변성 디하이드록시나프탈렌 및 벤질 변성 디하이드록시폴리나프탈렌 에테르 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0475] (C1-2) 에스테르화 반응: 벤질기를 함유하는 폴리에스테르 수지 (9a)의 합성



[0476]

교반 장치, 온도계, 적하 깔때기 및 질소 가스 취입구가 장착된 4구 환 플라스크에, 상기 화학식 (9a)로 나타내어지는 이론 구조에서 n 값이 2.0이고, 활성 에스테르기 당량이 247g/eq.가 되는 조성비로서, 상기 공정 (C1-1)에서 얻은 벤질 변성 방향족 디하이드록시 화합물 (9x) 480g(수산기 2.4몰), 1-나프톨(시약) 345.6g(2.4몰), 이소프탈산 클로라이드(시약) 487.2g(2.4몰), 테트라-n-부틸암모늄브로마이드(시약) 1.5g 및 톨루엔 1,300g을 주입하고, 질소 가스를 불어넣으면서 교반하여 완전히 용해시켰다. 30°C에서 25% 가성 소다 수용액 768.0g(4.8몰)을, 발열에 주의하면서, 최종적으로 60°C까지 승온하도록 2시간 걸려 적하하였다. 그 후, 추가로 60°C에서 2시간 교반을 계속한 후에, 중류수 300g을 첨가하여 정치 분액하고, 하층의 부생 식염수층을 기각하였다. 또한, 동량의 중류수를 첨가하여 2회 수세 정제한 후에, 가열하여 공비 털수하였다. 얻어진 용액을 정밀 여과하여 불순물을 제거한 후에, 최고 온도 200°C에서 톨루エン을 감압 증류하여, 고형물 770g을 얻었다.

[0478] 상기 측정 방법에 따라, 얻어진 고형물의 질량 스펙트럼(포지티브 이온 모드)을 측정하였다. 질량 스펙트럼에서는, $p=0/m=2/n=1$ 체에 상당하는 $m/z=889$, $p=1/m=2/n=1$ 체에 상당하는 $m/z=1,211$, $p=0/m=2/n=2$ 체에 상당하는 $m/z=1,360$ 의 각 스펙트럼 피크가 검출되었다. 상기 분석 데이터로부터, 얻어진 고형물은 목적하는 분자 구조, 즉 상기 화학식 (9a)로 나타내어지는 이론 구조에 따른 벤질 변성 폴리나프탈렌 에테르 구조의 폴리에스테르 수지 (9a)의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

[0479] <실시예 9 내지 16 및 비교예 2>

[0480] (1) 수지 조성물의 조제

[0481] 표 1에 나타내는 조성으로, 합성한 폴리에스테르 수지 (1a) 내지 (9a), 비스페놀 A형 액상 에폭시 수지(DIC사 제조 「850S」, 에폭시 당량 183g/eq.), 비페닐아르알킬형 에폭시 수지(닛폰 카야쿠사 제조 「NC3000」, 에폭시 당량 275g/eq.)을 150°C에서 용융 혼합하였다. 그 다음에, 4-디메틸아미노페리딘(코에이 카가쿠 코교사 제조 「DMAP」)을 혼합하여 수지 조성물을 조제하였다.

[0482] (2) 경화물의 제조

[0483] 조제한 수지 조성물을, 이형제를 도포한 금형(100mm×100mm×0.5mm) 내에 충전하여, 150°C에서 10분간의 조건으로 가열 경화하여 경화물을 얻었다. 금형으로부터 경화물을 꺼내고, 상기 경화물을 200°C에서 3시간 추가로 가열 경화하여 시트상 경화물을 제작하였다.

[0484] (3) 경화물의 평가

[0485] 시트상 경화물에 대하여, 하기 요령으로 평가 시험을 행하였다.

[0486] <유전 특성(실온)의 측정>

[0487] 시트상 경화물을 소정 사이즈의 시험편으로 절단하고, 스플릿 실린더 공진기(EM 라보사 제조 「CR-710」) 및 PNA 마이크로파 네트워크 애널라이저(Keysight사 제조 「N5227B」)를 사용하여, 측정 주파수 5.8GHz, 23°C에서 비유전율과 유전 정접의 측정을 행하였다. 각 경화물에 대하여, 5개의 시험편에 대하여 측정을 행하고($n=5$), 평균값을 산출하였다.

[0488] <유전 특성(고온)의 측정>

[0489] 시트상 경화물을 소정 사이즈의 시험편으로 절단하고, 스플릿 실린더 공진기(EM 라보사 제조 「CR-710」) 및 PNA 마이크로파 네트워크 애널라이저(Keysight사 제조 「N5227B」)를 사용하여, 측정 주파수 10GHz, 90°C에서 비유전율과 유전 정접의 측정을 행하였다. 각 경화물에 대하여, 5개의 시험편에 대하여 측정을 행하고(n=5), 평균값을 산출하였다.

[0490] (3) 실시예 9 내지 16 및 비교예 2의 결과

[0491] 실시예 9 내지 16 및 비교예 2의 측정 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1에서, 각 성분의 양의 단위는 질량부를 나타낸다. 또한, 표 1에서, 약칭의 의미는 하기와 같다.

[0492] Dk: 비유전율.

[0493] Df: 유전 정접.

표 1

[표 1. 실시예 9 내지 16 및 비교예 2의 결과]

		실시예								비교예
		9	10	11	12	13	14	15	16	
폴리에스테르 수지	1a	23								
	2a		23							
	3a			23						
	4a				25					
	5a					25				
	6a						26			
	7a							27		
	8a								28	
	9a									25
850S		11	11	11	11	11	11	11	11	11
NC3000		11	11	11	11	11	11	11	11	11
DMAP		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
유전 특성 (실온)	Dk	2.6	2.7	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.9
	Df	0.0057	0.0058	0.0058	0.0059	0.0059	0.0059	0.0058	0.0057	0.0070
유전 특성 (90°C)	Dk	2.6	2.7	2.6	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.9
	Df	0.0072	0.0073	0.0074	0.0073	0.0075	0.0076	0.0075	0.0073	0.0094

[0494]

[0495] <실시예 17 내지 24 및 비교예 3>

[0496] (1) 수지 조성물 바니시의 조제

[0497] 표 2에 나타내는 조성으로 합성한 폴리에스테르 수지 (1a) 내지 (9a), 비스페놀 A형 액상 에폭시 수지(DIC사 제조 「850S」, 에폭시 당량 183g/eq.), 비페닐아르알킬형 에폭시 수지(닛폰 카야쿠사 제조 「NC3000H」, 에폭시 당량 291g/eq.), 4-디메틸아미노페리딘(코에이 카가쿠 코교사 제조 「DMAP」), 페녹시 수지(미츠비시 케미컬사 제조 「YL6954BH30」), 구형 실리카(아도마텍스사 제조 「SO-C2」, 평균 입자 직경 0.50μm), 메틸에틸케톤(MEK) 및 사이클로헥사논을 혼합하여, 수지 조성물 바지시를 조제하였다.

[0498] (2) 수지 시트의 제작

[0499] 조제한 수지 조성물 바지시를 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(두께 38μm, 이하, 「PET 필름」이라고 약칭함.) 상에, 건조 후의 수지 조성물 층의 두께가 40μm가 되도록 다이코터로 도포하고, 80°C 내지 120°C(평균 100°C)에서 6분간 건조시켜서 수지 시트를 제작하였다.

[0500] (3) 경화물의 제조

[0501] 제작한 수지 시트를 190°C에서 120분간 가열하여 수지 조성물 층을 열경화시켰다. 그 다음에, PET 필름을 박리하여 시트상 경화물을 얻었다.

- [0502] (4) 경화물의 평가
- [0503] 시트상 경화물에 대하여, 하기 요령으로 평가 시험을 행하였다.
- [0504] <유전 특성(고온)의 측정>
- [0505] 실시예 17 내지 24 및 비교예 3에서 제조한 시트상 경화물에 대하여, 실시예 9 내지 16 및 비교예 2와 동일한 요령으로 유전 특성의 평가 시험을 행하였다.
- [0506] <스미어 제거성의 평가>
- [0507] (내장 기판의 하지(下地) 처리)
- [0508] 내층 기판으로서, 표면에 동박을 갖는 유리포 기재 에폭시 수지 양면 동장 적층판(동박의 두께 $18\mu\text{m}$, 기판의 두께 0.8mm , 파나소닉사 제조 「R1515A」)을 준비하였다. 상기 내층 기판의 표면의 동박을 마이크로에칭제(메크사 제조 「CZ8101」)를 사용하여, 동 에칭량 $1\mu\text{m}$ 로 에칭하여 조화 처리를 행하였다. 그 후, 190°C 에서 30분 건조를 행하였다.
- [0509] (수지 시트의 적층 및 경화)
- [0510] 상기 실시예 및 비교예에서 얻은 수지 시트를, 배취식 진공 가압 라미네이터(낫코 머티리얼즈사 제조 2스테이지 빌드업 라미네이터 「CVP700」)를 사용하여, 수지 조성물 층이 상기 내층 기판과 접합하도록 내층 기판의 양면에 라미네이트하였다. 상기 라미네이트는, 30초간 감압하여 기압을 13hPa 이하로 한 후, 온도 100°C , 압력 0.74MPa 에서 30초간 압착함으로써 실시하였다.
- [0511] 그 다음에, 라미네이트된 수지 시트를, 대기압 하, 100°C , 압력 0.5MPa 에서 60초간 열 프레스하여 평활화하였다. 또한 이것을, 130°C 의 오븐에 투입하여 30분간 가열하고, 그 다음에 170°C 의 오븐으로 옮겨 30분간 가열하였다. 상기 가열에 의해 수지 조성물 층이 경화되어, 수지 조성물의 경화물을 포함하는 절연층이 얻어졌다. 따라서, 상기 조작에 의해, PET 필름/절연층/내층 기판/절연층/PET 필름의 층 구성을 갖는 중간 기판이 얻어졌다.
- [0512] (비아홀 형성)
- [0513] 비아메카닉스사 제조 CO_2 레이저 가공기(LK-2K212/2C)를 사용하여 절연층을 가공하여, 절연층에 비아홀을 형성하였다. 상기 가공은, 주파수 $2,000\text{Hz}$, 펄스 폭 $3\mu\text{s}$, 출력 0.95W , 쇼트 수 3의 조건으로 행하였다. 또한, 형성된 비아홀은, 절연층 표면에서의 탑 지름(직경)이 $50\mu\text{m}$, 절연층 바닥면에서의 직경이 $40\mu\text{m}$ 이었다. 탑 지름이란, 비아홀의 개구부의 지름을 나타낸다. 또한 그 후, PET 필름을 박리하였다.
- [0514] (조화 처리)
- [0515] 중간 기판을, 팽윤액인 아토텍 재팬사 제조의 스웰링 딥 세큐리간트 P에 60°C 에서 10분간 침지하였다. 다음에, 중간 기판을, 조화액인 아토텍 재팬사 제조의 컨센트레이트 컴팩트 P(KMnO_4 : 60g/L , NaOH : 40g/L 의 수용액)에 80°C 에서 20분간 침지하였다. 그 후, 중간 기판을, 중화액인 아토텍 재팬사 제조의 리덕션 솔루션 · 세큐리간트 P에 40°C 에서 5분간 침지하였다. 얻어진 중간 기판을 평가 기판 A라고 부른다.
- [0516] (스미어 제거성의 평가)
- [0517] 평가 기판 A의 비아홀의 바닥부(비아 보텀)의 주위를 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 상기 관찰에서 얻어진 화상으로부터, 비아홀 바닥부의 벽면으로부터의 최대 스미어 길이를 측정하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 최대 스미어 길이는, 비아홀의 바닥부에 형성되는 스미어 중 가장 긴 스미어의 길이를 나타낸다.
- [0518] 「○」 최대 스미어 길이가 $5\mu\text{m}$ 미만.
- [0519] 「×」 최대 스미어 길이가 $5\mu\text{m}$ 이상.
- [0520] <할로잉 평가>
- [0521] 평가 기판 A에 대하여, FIB-SEM 복합 장치(SII 나노테크놀로지사 제조 「SMI3050SE」)를 사용하여 단면 관찰을 행하였다. 상세하게는, FIB(집속 이온 빔)를 사용하여, 절연층을, 상기 절연층의 두께 방향에 평행하고 또한 비아홀의 비아 보텀의 중심을 통과하는 단면이 나타나도록 깎아냈다. 상기 단면을 SEM으로 관찰하였다. 관찰된 화상으로부터, 비아홀의 보텀 지름 및 탑 지름을 측정하였다. 보텀 지름이란 비아홀의 바닥부의 직경을 나

타내고, 탑 지름이란 비아홀의 개구의 직경을 나타낸다.

[0522] 또한, SEM에 의해 관찰된 화상에는, 비아 보텀의 옛지로부터 연속하여, 질연총이 내총 기판의 동박으로부터 박리하여 형성된 간극부가 보였다. 따라서, 관찰 된 화상으로부터, 비아 보텀의 중심으로부터 비아 보텀의 옛지 까지의 거리(간극의 내주 반경에 상당) r1과, 비아 보텀의 중심으로부터 상기 간극부의 면 측의 단부까지의 거리(간극부의 외주 반경에 상당) r2를 측정하고, 이들 거리 r1과 거리 r2의 차이 r2 - r1을, 상기 측정 지점의 비아 보텀의 옛지로부터의 할로잉 거리로서 산출하였다.

[0523] 상기 측정을 무작위로 고른 5개소의 비아홀에서 행하였다. 그리고, 측정된 5개소의 비아홀의 탑 지름의 평균을, 상기 샘플의 조화 처리 후의 탑 지름 Lt로서 채용하였다. 또한, 측정된 5개소의 비아홀의 보텀 지름의 평균을, 상기 샘플의 조화 처리 후의 보텀 지름 Lb로서 채용하였다. 또한, 측정된 5개소의 비아홀의 할로잉 거리의 평균을, 상기 샘플의 비아 보텀의 옛지로부터의 할로잉 거리 Wb로서 채용하였다.

[0524] 상기 측정 결과로부터, 할로잉비 Hb(조화 처리 후의 비아 보텀의 옛지로부터의 할로잉 거리 Wb와, 조화 처리 후의 비아홀의 비아 보텀의 반경(Lb/2)의 비 「Wb/(Lb/2)」)를 산출하였다. 할로잉비(Hb)가 50% 이하이면 「○」로 판정하고, 할로잉비(Ht)가 50%보다 크면 「×」로 판정하였다.

[0525] (5) 실시예 17 내지 24 및 비교예 3의 결과

[0526] 실시예 17 내지 24 및 비교예 3에서의 측정 결과를 표 2에 나타낸다. 표 2에서, 각 성분의 양의 단위는 질량부를 나타낸다. 또한, 표 2에서, 약칭의 의미는 하기와 같다.

[0527] Dk: 비유전율.

[0528] Df: 유전 정접.

표 2

[표 2. 실시예 17 내지 24 및 비교예 3의 결과]

		실시예								비교예
		17	18	19	20	21	22	23	24	
폴리 에스테르 수지	1a	23								
	2a		23							
	3a			23						
	4a				25					
	5a					25				
	6a						26			
	7a							27		
	8a								28	
	9a									25
850S		11	11	11	11	11	11	11	11	11
NC3000H		11	11	11	11	11	11	11	11	11
DMAP		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
YL6954BH30		15	15	15	15	15	15	15	15	15
SO-C2		300	300	300	300	300	300	300	300	300
MEK		15	15	15	15	15	15	15	15	15
사이클로헥사논		30	30	30	30	30	30	30	30	30
유전 특성 (실온)	Dk	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.2	3.2	3.3
	Df	0.0022	0.0023	0.0023	0.0024	0.0025	0.0024	0.0023	0.0022	0.0028
유전 특성 (90°C)	Dk	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4
	Df	0.0026	0.0027	0.0028	0.0028	0.0028	0.0027	0.0027	0.0026	0.0036
스미어 제거성		○	○	○	○	○	○	○	○	×
할로잉 평가		○	○	○	○	○	○	○	○	×

[0529]

[검토]

[0530] 표 1 및 표 2에 나타내는 바와 같이, 수지 조성물이 본 발명의 활성 에스테르 수지를 포함하는 경우, 고온에서의 유전 특성이 우수한 경화물이 얻어짐을 확인하였다. 또한, 본 발명의 활성 에스테르 수지를 수지 가교체로서 사용하는 경우라도, 고온에서 양호한 유전 특성을 나타내는 경화물을 형성할 수 있음을 확인하였다. 또한,

본 발명의 활성 에스테르 수지를 포함하는 수지 조성물에 의하면, 통상 스미어 제거성이 양호하고, 할로잉이 작은 경화물이 얹어짐을 확인하였다.