



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0118575
(43) 공개일자 2023년08월11일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 23/2251 (2018.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08L 101/00 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01) C08L 71/12 (2006.01)
G01N 33/44 (2020.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
G01N 23/2251 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7019829</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년12월10일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년06월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/045494</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/131151
국제공개일자 2022년06월23일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2020-206800 2020년12월14일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고</p> <p>(72) 발명자
이시바시, 슈이치
일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내
후지모토, 다이스케
일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내
고타케, 도모히코
일본 1058518 도쿄도 미나토쿠 시바 다이몬 1초메 13반 9고 가부시끼가이샤 레조낙 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 오현식</p> |
|---|--|

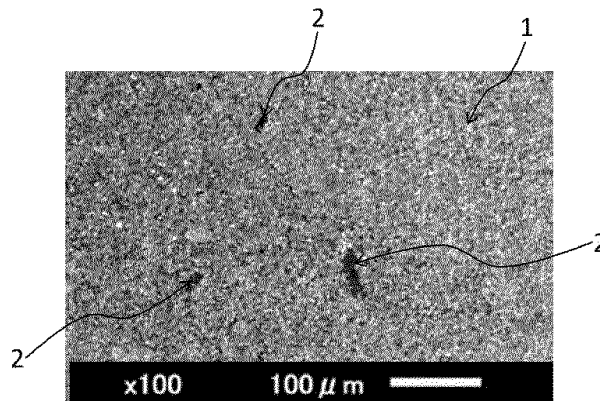
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법, 열경화성 수지 조성물, 프리프레그, 수지 필름, 적층판, 다층 프린트 배선판 및 반도체 패키지

(57) 요약

2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 상용성을 평가하는 방법이며, 이하의 공정 1A 및 2A를 포함하는, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법에 관한 것이다. 공정 1A: 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 관찰 배율 50 내지 250배로 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정. 공정 2A: 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리된 수지 영역을 분리부, 그 이외의 영역을 비분리부라 하고, 상기 분리부가 한쪽의 값, 상기 비분리부가 다른 쪽의 값이 되도록 2치화하여, 얻어진 2치화 화상의 전체 영역에 대한, 상기 2치화 화상의 상기 비분리부의 영역의 면적 비율(비분리부의 영역의 면적×100/2치화 화상의 전체 영역의 면적)을, 상기 비분리부의 면적 비율 R_w 로서 산출하는 공정.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/24 (2023.05)
C08K 3/013 (2018.01)
C08L 101/00 (2013.01)
C08L 15/00 (2013.01)
C08L 53/025 (2013.01)
C08L 71/12 (2013.01)
G01N 33/44 (2013.01)
G01N 2223/418 (2013.01)
G01N 2223/611 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 상용성을 평가하는 방법이며, 이하의 공정 1A 및 2A를 포함하는, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법.

공정 1A: 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 관찰 배율 50 내지 250배로 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정

공정 2A: 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리한 수지 영역을 분리부, 그 이외의 영역을 비분리부라 하고, 상기 분리부가 한쪽의 값, 상기 비분리부가 다른 쪽의 값이 되도록 2치화하여, 얻어진 2치화 화상의 전체 영역에 대한, 상기 2치화 화상의 상기 비분리부의 영역의 면적 비율(비분리부의 영역의 면적×100/2치화 화상의 전체 영역의 면적)을, 상기 비분리부의 면적 비율 R_w 로서 산출하는 공정

청구항 2

2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 상용성을 평가하는 방법이며, 이하의 공정 1B 및 2B를 포함하는, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법.

공정 1B: 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정

공정 2B: 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리한 수지 영역을 분리부로 하여, 상기 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 을 취득하는 공정

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 공정 1B가, 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 관찰 배율 50 내지 200배로 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정인, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법.

청구항 4

2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물이며,

제1항에 기재된 상용성 평가 방법에 있어서, 상기 주사형 전자 현미경의 관찰 배율이 100배 또는 200배의 조건에서 취득되는 상기 비분리부의 면적 비율 R_w 가 50% 이상이고, 또한

제2항에 기재된 상용성 평가 방법에 있어서, 상기 주사형 전자 현미경의 관찰 배율이 65배의 조건이며, 적어도 3시야에서 관측되는 상기 분리부의 도메인 중, 도메인 사이즈가 큰 것부터 카운트하여, 2번째에서 6번째까지의 크기를 갖는 도메인의 도메인 사이즈를 평균하여 취득하는 상기 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 이 120 μ m 이하인, 열경화성 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지는, 프리프레그.

청구항 6

제4항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지는, 수지 필름.

청구항 7

제5항에 기재된 프리프레그와 금속박을 함유하여 이루어지는, 적층판.

청구항 8

제5항에 기재된 프리프레그, 제6항에 기재된 수지 필름 및 제7항에 기재된 적층판으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하여 이루어지는, 다층 프린트 배선판.

청구항 9

제8항에 기재된 다층 프린트 배선판을 사용하여 형성되는, 반도체 패키지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 실시 형태는, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법, 열경화성 수지 조성물, 프리프레그, 수지 필름, 적층판, 다층 프린트 배선판 및 반도체 패키지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화로 대표되는 이동체 통신 기기, 그 기지국 장치, 서버, 라우터 등의 네트워크 인프라 기기, 대형 컴퓨터 등의 전자 기기에서는, 사용하는 신호의 고속화 및 대용량화가 해마다 진행되고 있다. 이에 수반하여, 이들 전자 기기에 탑재하는 프린트 배선판의 기판 재료에는, 고주파 신호의 전송 손실을 저감시킬 수 있는 유전 특성 [이하, 「고주파 특성」이라 칭하는 경우가 있다.], 즉, 저비유전율 및 저유전 정접이 요구되고 있다.

[0003] 근년, 상술한 전자 기기 외에, 자동차, 교통 시스템 관련 등의 ITS 분야 및 실내의 근거리 통신 분야에서도, 고주파 무선 신호를 취급하는 신규 시스템의 실용화 또는 실용 계획이 진행되고 있다. 그 때문에, 금후, 이들 분야에서 사용하는 프린트 배선판에 대해서도, 고주파 특성이 우수한 기판 재료의 필요성이 높아질 것으로 예상된다.

[0004] 종래, 저전송 손실이 요구되는 프린트 배선판에는, 고주파 특성이 우수한 열가소성 폴리머가 사용되어 왔다. 열가소성 폴리머로서는, 예를 들어 폴리페닐렌에테르, 폴리부타디엔 등의 분자 내에 극성기를 갖지 않는 폴리머가 저유전 정접화에 유효하다. 그러나, 이들 열가소성 폴리머는, 극성기를 갖는 다른 수지와 상용성이 낮고, 수지 조성물로 했을 때, 다른 수지와 분리가 발생하는 등의 문제가 발생하고 있었다. 수지끼리의 분리는, 작업성의 저하, 제품의 균질성의 저하 및 이것에 의한 물성의 저하를 초래하는 경우가 있기 때문에, 억제되는 것이 바람직하다.

[0005] 특허문헌 1에는, 특정한 폴리페닐렌에테르 및 다관능 비닐 방향족 공중합체를 함유하는 경화성 수지 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 1의 기술에 있어서는, 다관능 비닐 방향족 공중합체의 에폭시 수지와 상용성을, 다관능 비닐 방향족 공중합체, 에폭시 수지 및 페놀 수지를 용매에 용해시켜, 용해 후의 시료의 투명성을 눈으로 보아 확인함으로써 평가하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2018-168347호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 평가 방법에서는, 수지와 분산매인 용매의 친화성 등에 의해서도 투명성이 변화되기 때문에, 최종적으로 얻어지는 경화물 중에 있어서, 다른 수지끼리가 어느 정도, 상용되고 있는 것인지를 파악할 수 없었다. 또한, 눈으로 보아 판별할 수 있을 정도로 상용성에 차가 있는 경우는, 그 상용성의 우열을 판단할 수 있지만, 눈으로 보아 판별할 수 없는 레벨에서 상용성에 차가 있는 경우에, 그 우열을 판단할 수 없다는 문제가 있었다. 유전 특성 및 내열성이 보다 한층 개선된 수지 조성물의 개발이 요망되고 있는 중에는, 수지끼리의 상용성을 더 엄밀하게 평가하면서 재료 설계를 행할 필요성이 높아지고 있다.

[0008] 본 실시 형태는, 이러한 현 상황을 감안하여, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법, 상용성이 개선된 열경

화성 수지 조성물, 그리고 해당 열경화성 수지 조성물을 사용한 프리프레그, 수지 필름, 적층판, 다층 프린트 배선판 및 반도체 패키지를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은 상기한 과제를 해결하기 위해 검토를 진행시킨 결과, 하기의 본 실시 형태에 의해 당해 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내었다.
- [0010] 즉, 본 실시 형태는, 하기 [1] 내지 [9]에 관한 것이다.
- [0011] [1] 2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 상용성을 평가하는 방법이며, 이하의 공정 1A 및 2A를 포함하는, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법.
- [0012] 공정 1A: 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 관찰 배율 50 내지 250배로 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정
- [0013] 공정 2A: 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리한 수지 영역을 분리부, 그 이외의 영역을 비분리부라 하고, 상기 분리부가 한쪽의 값, 상기 비분리부가 다른 쪽의 값이 되도록 2치화하여, 얻어진 2치화 화상의 전체 영역에 대한, 상기 2치화 화상의 상기 비분리부의 영역의 면적 비율(비분리부의 영역의 면적×100/2치화 화상의 전체 영역의 면적)을, 상기 비분리부의 면적 비율 R_w 로서 산출하는 공정
- [0014] [2] 2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 상용성을 평가하는 방법이며, 이하의 공정 1B 및 2B를 포함하는, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법.
- [0015] 공정 1B: 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정
- [0016] 공정 2B: 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리한 수지 영역을 분리부로 하여, 상기 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 을 취득하는 공정
- [0017] [3] 상기 공정 1B가, 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 관찰 배율 50 내지 200배로 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정인, 상기 [2]에 기재된 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법.
- [0018] [4] 2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물이며,
- [0019] 상기 [1]에 기재된 상용성 평가 방법에 있어서, 상기 주사형 전자 현미경의 관찰 배율이 100배 또는 200배의 조건에서 취득되는 상기 비분리부의 면적 비율 R_w 가 50% 이상이고, 또한
- [0020] 상기 [2]에 기재된 상용성 평가 방법에 있어서, 상기 주사형 전자 현미경의 관찰 배율이 65배의 조건이며, 적어도 3시야에서 관측되는 상기 분리부의 도메인 중, 도메인 사이즈가 큰 것부터 카운트하여, 2번째에서 6번째까지의 크기를 갖는 도메인의 도메인 사이즈를 평균하여 취득하는 상기 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 이 120 μ m 이하인, 열경화성 수지 조성물.
- [0021] [5] 상기 [4]에 기재된 열경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 프리프레그.
- [0022] [6] 상기 [4]에 기재된 열경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 수지 필름.
- [0023] [7] 상기 [5]에 기재된 프리프레그와 금속박을 함유하여 이루어지는 적층판.
- [0024] [8] 상기 [5]에 기재된 프리프레그, 상기 [6]에 기재된 수지 필름 및 상기 [7]에 기재된 적층판으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하여 이루어지는 다층 프린트 배선판.
- [0025] [9] 상기 [8]에 기재된 프린트 배선판을 사용하여 형성되는 반도체 패키지.

발명의 효과

- [0026] 본 실시 형태에 따르면, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법, 상용성이 개선된 열경화성 수지 조성물, 그리고 해당 열경화성 수지 조성물을 사용한 프리프레그, 수지 필름, 적층판, 다층 프린트 배선판 및 반도체 패키지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 실시 형태의 상용성 평가 방법에 있어서 얻어지는 반사 전자 화상의 일례이다.
- 도 2는 분리부의 도메인 사이즈의 측정 방법을 나타내는 모식도이다.
- 도 3은 분리부의 도메인 사이즈의 측정 방법을 나타내는 다른 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 명세서에 있어서, 「내지」를 사용하여 나타내진 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최대값으로서 포함하는 범위를 나타낸다.
- [0029] 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위의 하한값 및 상한값은, 각각 다른 수치 범위의 하한값 또는 상한값과 임의로 조합할 수 있다.
- [0030] 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0031] 본 명세서에 예시하는 각 성분 및 재료는, 특별히 언급하지 않는 한, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0032] 본 명세서에 있어서, 열경화성 수지 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 열경화성 수지 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 언급하지 않는 한, 열경화성 수지 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.
- [0033] 본 명세서에 있어서의 기재 사항을 임의로 조합한 양태도 본 실시 형태에 포함된다.
- [0034] 본 명세서에 기재되어 있는 작용 기서는 추측이며, 본 실시 형태에 관한 열경화성 수지 조성물의 효과를 발휘하는 기서를 한정하는 것은 아니다.
- [0035] 본 명세서에 있어서의 「상용」이라는 용어는, 반드시 분자 단위로 상용되어 있지 않아도, 나노, 마이크로 단위로, 혹은 외관상, 수지끼리가 혼화되어 있는 것을 의미한다.
- [0036] 본 명세서에 있어서의 수 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌 환산으로 측정되는 값을 의미하고, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0037] 이하의 설명에 있어서, 열경화성 수지 조성물은, 단순히 「수지 조성물」이라 약칭하는 경우가 있다.
- [0038] [제1 양태의 상용성 평가 방법]
- [0039] 본 실시 형태의 제1 양태의 상용성 평가 방법은, 2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 상용성을 평가하는 방법이며, 이하의 공정 1A 및 2A를 포함하는, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법이다.
- [0040] 공정 1A: 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 관찰 배율 50 내지 250배로 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정
- [0041] 공정 2A: 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리한 수지 영역을 분리부, 그 이외의 영역을 비분리부라 하고, 상기 분리부가 한쪽의 값, 상기 비분리부가 다른 쪽의 값이 되도록 2치화하여, 얻어진 2치화 화상의 전체 영역에 대한, 상기 2치화 화상의 상기 비분리부의 영역의 면적 비율(비분리부의 영역의 면적×100/2치화 화상의 전체 영역의 면적)을, 상기 비분리부의 면적 비율 R_b 로서 산출하는 공정
- [0042] 본 실시 형태의 제1 양태의 상용성 평가 방법에 의하면, 수지 조성물의 상용성을 수치화하는 것이 가능하고, 종래의 상용성 평가 방법보다도 엄밀하게 상용성을 평가하는 것이 가능하다.
- [0043] 이하, 본 실시 형태의 제1 양태의 상용성 평가 방법의 각 공정에 대하여, 상세하게 설명한다.
- [0044] <공정 1A>
- [0045] 공정 1A는, 2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 관찰 배율 50 내지 250배로 주사형 전자 현미경(SEM)의 반사 전자 화상을 취득하는 공정이다.

- [0046] 본 실시 형태의 상용성 평가 방법의 측정 대상인 수지 조성물은, 2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 수지 조성물이라면 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어 후술하는 본 실시 형태의 수지 조성물을 측정 대상으로 해도 된다.
- [0047] 수지 조성물의 경화 조건은 특별히 한정되지는 않고, 측정 대상으로 하는 수지 조성물에 적합한 조건에서 경화하면 된다. 예를 들어, 후술하는 본 실시 형태의 수지 조성물을 측정 대상으로 하는 경우에는, 실시예에 기재된 조건으로 할 수 있다. 구체적으로는, 수지 조성물을 170℃에서 5분간 가열 건조시킴으로써 B스테이지 상태로 한 것을, 온도 230℃, 압력 2.0MPa, 시간 120분간의 조건에서 가열 가압 성형함으로써 경화물을 얻을 수 있다.
- [0048] 수지 조성물의 경화물의 단면을 형성하는 방법은 특별히 한정되지는 않고, 종래 공지의 방법을 채용할 수 있고, 예를 들어 정밀 절단기, 이온 밀링 장치, 초음파 절단기 등을 사용하여, 경화물의 단면을 형성하는 방법을 들 수 있다. 또한, 단면을 형성할 때, 가공성의 관점에서, 수지 조성물의 경화물은 포매 수지에 의해 포매된 상태로 하고 있어도 된다. 또한, 단면을 형성한 후, 필요에 따라, 연마 처리 등을 행해도 된다.
- [0049] 경화물의 단면을 형성한 후, SEM 관찰을 양호하게 행하기 위해, 상기 단면에 대하여 백금 등의 증착 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- [0050] 이상의 공정에 의해 얻어진 SEM 관찰의 대상물을 「시험편」이라 칭한다.
- [0051] 이어서, 상기에서 얻은 시험편이 갖는 단면을 SEM에 의해 관찰한다.
- [0052] 본 실시 형태의 상용성 평가 방법에 있어서의 SEM 관찰은, 특히 무기 충전재와 수지 성분의 콘트라스트를 높이기 위해 반사 전자 모드에서 행한다.
- [0053] SEM 관찰 시의 가속 전압은, 측정 대상에 따라 적절히 조정하면 되지만, 예를 들어 0.5 내지 20kV의 범위에서 조정해도 된다.
- [0054] 공정 1A에 있어서의 SEM의 관찰 배율은, 50 내지 250배의 범위이고, 바람직하게는 60 내지 230배, 보다 바람직하게는 80 내지 210배이다. 관찰 배율을 상기 범위로 함으로써, 시야에 의한 측정 변동을 억제할 수 있어, 산출되는 비분리부의 면적 비율 R_w 의 재현성을 높일 수 있다. 특히, 본 실시 형태의 제1 양태의 상용성 평가 방법은, 비교적 낮은 배율로 관찰함으로써, 상분리한 수지 영역과 그 이외의 영역을, 각각, 마치 균일한 색조를 갖는 도메인상으로 관찰할 수 있기 때문에, 후술하는 공정 2A의 실시가 용이해진다.
- [0055] 공정 1A에 의해 시험편의 반사 전자 화상을 취득할 수 있다.
- [0056] <공정 2A>
- [0057] 공정 2A는, 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리한 수지 영역을 분리부, 그 이외의 영역을 비분리부라 하고, 상기 분리부가 한쪽의 값, 상기 비분리부가 다른 쪽의 값이 되도록 2치화하여, 얻어진 2치화 화상의 전체 영역에 대한, 상기 2치화 화상의 상기 비분리부의 영역의 면적 비율(비분리부의 영역의 면적×100/2치화 화상의 전체 영역의 면적)을, 상기 비분리부의 면적 비율 R_w 로서 산출하는 공정이다.
- [0058] 도 1에 공정 1A에서 얻어지는 반사 전자 화상의 일례를 나타낸다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 공정 1A에서 얻어지는 반사 전자 화상에는, 상대적으로 밝게 보이는 영역 1과, 상대적으로 어둡게 보이는 영역 2가 포함된다. 상대적으로 어둡게 보이는 영역은, 전자 밀도가 낮은 수지가 풍부한 상이고, 상분리한 수지 영역에 상당한다. 한편, 상대적으로 밝게 보이는 영역은, 상용되어 있는 수지와 전자 밀도가 높은 무기 충전재가 함유되는 상이다.
- [0059] 본 공정에서는, 상분리한 수지 영역을 「분리부」, 그 이외의 영역을 「비분리부」로서 특정한다. 도 1로부터 명확해진 바와 같이 반사 전자 화상에 있어서는, 눈으로 보아도 분리부를 명확하고 또한 용이하게 특정하는 것이 가능하다.
- [0060] 이어서, 상기 반사 전자 화상을, 상기 분리부가 한쪽의 값, 상기 비분리부가 다른 쪽의 값이 되도록 2치화하고 나서, 얻어진 2치화 화상의 전체 영역에 대한, 상기 2치화 화상의 상기 비분리부의 영역의 면적 비율(비분리부의 영역의 면적×100/2치화 화상의 전체 영역의 면적)을, 상기 비분리부의 면적 비율 R_w 로서 산출한다.
- [0061] 본 공정에 있어서의 2치화란, 예를 들어 소정의 역치 이상의 화소값을 갖는 화소에 화소값 「1(백색)」을 부여하고, 그 이외의 화소에 화소값 「0(흑색)」을 부여하는 처리이다.

- [0062] 2치화는, 공지의 방법으로 행하면 되고, 예를 들어 시판되고 있는 화상 처리 소프트웨어를 사용하여 실시할 수 있다.
- [0063] 2치화의 조건은, 공정 1A에서 얻어진 반사 전자 화상에 따라 적절히 조정하면 되고, 분리부가 한쪽의 값, 비분리부가 다른 쪽의 값이 되는 조건에서 2치화하면 된다. 구체적으로는, 예를 들어 닷폰 로퍼 가부시킴이샤제의 화상 분석 처리 소프트웨어(Image-Pro Analyzer 7.0J)를 사용하여 2치화하는 경우, 처리 조건으로서 RGB의 역치를 40 내지 100의 범위로 적절히 조정함으로써 2치화할 수 있다.
- [0064] 이어서, 얻어진 2치화 화상의 전체 영역에 대한, 2치화 화상의 비분리부의 영역의 면적 비율(비분리부의 영역의 면적×100/2치화 화상의 전체 영역의 면적)을, 비분리부의 면적 비율 R_w 로서 산출한다. 상기 면적 비율 R_w 는, 예를 들어 2치화 화상의 전체 영역의 화소수와, 비분리부를 나타내는 값의 화소수를 각각 카운트함으로써 산출하면 된다.
- [0065] 제1 양태의 상용성 평가 방법은, 1시야에 대하여 비분리부의 면적 비율 R_w 를 산출해도 되지만, 재현성의 관점에서, 복수의 시야에 대하여 비분리부의 면적 비율 R_w 를 산출하고 나서, 이것을 평균하는 것이 바람직하다. 평균하는 시야의 수는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 2, 3, 4 또는 5시야 이상으로 해도 되고, 요구되는 정밀도에 따라 적절히 선택하면 된다.
- [0066] 상기한 방법에 의해 얻어진 비분리부의 면적 비율 R_w 는, 상용성의 지표로 할 수 있다. 즉, 비분리부의 면적 비율 R_w 가 클수록, 상분리한 수지의 양이 적어, 상용성이 우수한 수지 조성물인 것을 알 수 있다.
- [0067] [제2 양태의 상용성 평가 방법]
- [0068] 본 실시 형태의 제2 양태의 상용성 평가 방법은, 2종 이상의 수지 및 무기 충전제를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 상용성을 평가하는 방법이며, 이하의 공정 1B 및 2B를 포함하는, 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법이다.
- [0069] 공정 1B: 상기 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여, 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정
- [0070] 공정 2B: 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리한 수지 영역을 분리부로 하여, 상기 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 을 취득하는 공정
- [0071] 본 실시 형태의 제2 양태의 상용성 평가 방법에 의하면, 수지 조성물의 상용성을 수치화하는 것이 가능하고, 종래의 상용성 평가 방법보다도 엄밀하게 상용성을 평가하는 것이 가능하다.
- [0072] 이하, 본 실시 형태의 제2 양태의 상용성 평가 방법의 각 공정에 대하여, 상세하게 설명한다.
- [0073] <공정 1B>
- [0074] 공정 1B는, 2종 이상의 수지 및 무기 충전제를 함유하는 열경화성 수지 조성물의 경화물의 단면에 대하여 주사형 전자 현미경의 반사 전자 화상을 취득하는 공정이다.
- [0075] 공정 1B에 있어서의 주사형 전자 현미경의 관찰 배율은, 특별히 한정되지는 않지만, 작업성 및 재현성의 관점에서, 바람직하게는 30 내지 500배, 보다 바람직하게는 40 내지 200배, 더욱 바람직하게는 50 내지 200배, 특히 바람직하게는 50 내지 100배이다.
- [0076] 관찰 배율 이외의 공정 1B에 대한 설명은, 공정 1A의 설명과 동일하다.
- [0077] <공정 2B>
- [0078] 공정 2B는, 상기 반사 전자 화상에 있어서, 상분리한 수지 영역을 분리부로 하여, 상기 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 을 취득하는 공정이다.
- [0079] 여기서, 본 공정에 있어서의 도메인 사이즈란, 분리부의 도메인 내에 그릴 수 있는 최대의 진원의 직경이라고 정의한다.
- [0080] 도 2 및 도 3에, 분리부의 도메인 사이즈의 측정 방법을 나타내는 모식도를 나타낸다.
- [0081] 예를 들어, 도 2의 (a)에 나타낸 바와 같이 도메인이 진원이라 간주되는 경우는 그 직경이 도메인 사이즈에 상

당한다. 또한, 예를 들어 도 2의 (b) 또는 (c)에 나타낸 바와 같이 도메인이 타원 또는 부정형이라 간주되는 경우는, 당해 타원 또는 부정형 내에 그릴 수 있는 최대의 직원의 직경이 도메인 사이즈에 상당한다.

[0082] 분리부의 도메인은, 예를 들어 도 3의 (a) 및 (b)에 나타낸 바와 같이, 2개 이상의 도메인이 연결된 것과 같은 형상을 갖는 경우가 있다. 이 경우, 도메인 내에 그릴 수 있는 최대의 직원의 직경을 s , 연결 부분에 그릴 수 있는 최대의 직원의 직경을 t 라고 한 경우에, 직경 t 가 직경 s 의 $1/3$ 이하일 때, 해당 도메인은 상기 연결 부분에 의해 분단되어 있는 것으로 본다. 즉, 도 3의 (a)에 나타내는 도메인은, 직경 s 를 갖는 도메인과, 직경 u 를 갖는 도메인의 2개의 도메인이 존재하는 것으로 본다. 한편, 도 3의 (b)에 나타내는 도메인의 경우는, 직경 t 가 직경 s 의 $1/3$ 을 초과하기 때문에, 연결 부분에서는 분단되지 않고, 직경 s 의 도메인 사이즈를 갖는 1개의 도메인인 것으로 본다.

[0083] 공정 2B에 있어서의, 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 은, 분리부의 도메인 중, 도메인 사이즈가 큰 것부터 카운트하여, 2번째 이후의 크기를 갖는 도메인의 도메인 사이즈를 평균함으로써 얻어지는 것인 것이 바람직하다. 이에 의해, 수지 조성물의 제조 시에, 상용성 이외의 요인으로 의도하지 않게 발생하는 큰 분리부의 영향을 배제할 수 있어, 재현성을 더 양호하게 할 수 있다.

[0084] 평균값을 구하기 위한 2번째 이후의 도메인의 수는, 특별히 한정되지는 않고, 측정 대상에 따라 적절히 결정하면 된다. 작업성 및 재현성의 관점에서는, 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 은, 2번째 이후, 큰 것부터 차례로, 100번째 이내의 크기를 갖는 도메인, 바람직하게는 50번째 이내의 크기를 갖는 도메인, 보다 바람직하게는 10번째 이내의 크기를 갖는 도메인, 더욱 바람직하게는 2번째에서 6번째까지의 크기를 갖는 도메인의 도메인 사이즈를 평균함으로써 얻어지는 것이다.

[0085] 제2 양태의 상용성 평가 방법에서는, 1시야에 대해서만 상기 공정을 행함으로써 평균 도메인 사이즈 D_L 을 취득해도 되지만, 재현성의 관점에서, 복수의 시야에 대하여 관찰하고 나서, 해당 복수의 시야에 포함되는 모든 도메인으로부터 평균 도메인 사이즈 D_L 을 취득하는 것이 바람직하다. 복수의 시야에 대하여 관찰하는 경우, 그 수는, 바람직하게는 3시야 이상, 보다 바람직하게는 5시야 이상, 더욱 바람직하게는 6시야 이상이다. 관찰하는 시야수의 상한값에 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 20시야 이하여도 되고, 15시야 이하여도 되고, 10시야 이하여도 된다.

[0086] 상기한 방법에 의해 얻어진 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 은, 상용성의 지표라 할 수 있다. 즉, 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 이 작을수록, 상용성이 우수한 수지 조성물인 것을 알 수 있다.

[0087] [열경화성 수지 조성물]

[0088] 이어서, 본 실시 형태의 열경화성 수지 조성물에 대하여 설명한다.

[0089] 본 실시 형태의 열경화성 수지 조성물은, 2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 열경화성 수지 조성물이며,

[0090] 상기한 제1 양태의 상용성 평가 방법에 있어서, 주사형 전자 현미경의 관찰 배율이 100배 또는 200배의 조건에서 취득되는 비분리부의 면적 비율 R_w 가 50% 이상이고, 또한

[0091] 상기한 제2 양태의 상용성 평가 방법에 있어서, 주사형 전자 현미경의 관찰 배율이 65배의 조건이고, 적어도 3시야에 있어서 관측되는 분리부의 도메인 중, 도메인 사이즈가 큰 것부터 카운트하여, 2번째에서 6번째까지의 크기를 갖는 도메인의 도메인 사이즈를 평균하여 얻어진, 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 이 $120\mu\text{m}$ 이하인, 열경화성 수지 조성물이다.

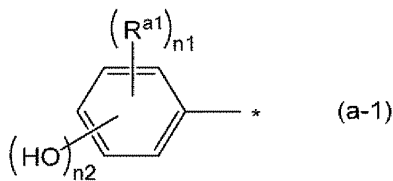
[0092] 본 실시 형태의 열경화성 수지 조성물에 관한 비분리부의 면적 비율 R_w 및 평균 도메인 사이즈 D_L 은, 상기 제1 양태의 상용성 평가 방법 및 제2 양태의 상용성 평가 방법에 준거하여 측정되는 값이고, 더 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정되는 값이다.

[0093] 본 실시 형태의 수지 조성물, 비분리부의 면적 비율 R_w 는, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 52% 이상, 보다 바람직하게는 54% 이상, 더욱 바람직하게는 56% 이상이다. 비분리부의 면적 비율 R_w 가 상기 하한값 이상이면, 유전 특성 및 내열성이 더 양호해지는 경향이 있다.

- [0094] 비분리부의 면적 비율 R_w 의 상한값은, 특별히 한정되지는 않고, 100%여도 되지만, 제조 용이성 등의 관점에서, 98% 이하여도 되고, 95% 이하여도 된다.
- [0095] 본 실시 형태의 수지 조성물의 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 100 μm 이하, 보다 바람직하게는 90 μm 이하, 더욱 바람직하게는 85 μm 이하이다. 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 이 상기 상한값 이하이면, 유전 특성 및 내열성이 더 양호해지는 경향이 있다.
- [0096] 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 의 하한값은, 특별히 한정되지는 않고, 0 μm 여도 되지만, 제조 용이성 등의 관점에서, 10 μm 이상이어도 되고, 30 μm 이상이어도 된다. 또한, 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 이 0 μm 라는 것은, 분리부가 실질적으로 관찰되지 않아, 도메인 사이즈를 측정할 수 없다는 것을 의미한다.
- [0097] 비분리부의 면적 비율 R_w 및 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 은, 예를 들어 수지 조성물에 함유되는 수지의 종류의 선택 등에 따라 적절히 상기 범위로 조정할 수 있다.
- [0098] 본 실시 형태의 수지 조성물은, 2종 이상의 수지 및 무기 충전재를 함유하는 것이다.
- [0099] 수지 성분은, 상기한 비분리부의 면적 비율 R_w 및 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 을 충족시키는 것이라면, 특별히 한정되지는 않지만, 적어도 엘라스토머와 열경화성 수지의 2종을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0100] 엘라스토머로서는, 예를 들어 폴리에테르계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 공액 디엔계 엘라스토머, 우레탄계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 폴리아미드계 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 실리콘계 엘라스토머 등을 들 수 있다. 엘라스토머는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이것들 중에서도, 엘라스토머는, 유전 특성의 관점에서, 폴리에테르계 엘라스토머, 스티렌계 엘라스토머, 공액 디엔계 엘라스토머가 바람직하다.
- [0101] 열경화성 수지로서는, 예를 들어 에폭시 수지, 시아네이트에스테르 화합물, 말레이미드 화합물, 비스알릴나이드이미드 수지, 벤조옥사진 화합물, 이것들의 유도체 등을 들 수 있다. 열경화성 수지는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이것들 중에서도, 열경화성 수지는, 내열성, 저열 팽창성 및 기계 특성의 관점에서, 말레이미드 화합물 또는 그의 유도체가 바람직하다.
- [0102] 이상의 수지 중에서도, 본 실시 형태의 수지 조성물은, 엘라스토머로서, 폴리에테르계 엘라스토머를 함유하고, 열경화성 수지로서, 말레이미드 화합물 또는 그의 유도체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0103] 또한, 본 실시 형태의 수지 조성물은, 엘라스토머로서, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체[이하, 「폴리페닐렌에테르 유도체 (A)」 또는 「(A) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]를 함유하고, 열경화성 수지로서, N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물 및 그의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상[이하, 「말레이미드 화합물 또는 그의 유도체 (B)」 또는 「(B) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]을 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0104] 또한, 본 실시 형태의 수지 조성물은, (A) 성분 및 (B) 성분에 더하여, 엘라스토머로서, (C) 공액 디엔 폴리머 또는 변성 공액 디엔 폴리머[이하, 「공액 디엔 폴리머 또는 그 변성물(C)」 또는 「(C) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.] 및 (D) 스티렌계 열가소성 엘라스토머[이하, 「스티렌계 열가소성 엘라스토머 (D)」 또는 「(D) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이상을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0105] 또한, 본 실시 형태의 수지 조성물은, 경화 촉진제로서, (E) 이미다졸 화합물 또는 변성 이미다졸 화합물[이하, 「이미다졸 화합물 또는 그 변성물 (E)」 또는 「(E) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]을 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0106] 이하, 본 실시 형태의 수지 조성물이 함유하는 것이 바람직한 각 성분에 대하여 차례로 상세하게 설명한다.
- [0107] <폴리페닐렌에테르 유도체 (A)>
- [0108] (A) 성분은, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 것이다. 즉, (A) 성분은, 폴리페닐렌에테르에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 도입한 것이라고도 할 수 있다.
- [0109] 또한, 본 명세서에 있어서, 「에틸렌성 불포화 결합」이란, 부가 반응이 가능한 탄소-탄소 이중 결합을 의미하고, 방향환의 이중 결합은 포함하지 않는 것으로 한다. 또한, 「에틸렌성 불포화 결합 함유기」란, 상기 에틸

렌성 불포화 결합을 함유하는 치환기를 의미한다.

- [0110] (A) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0111] (A) 성분 중에 있어서, 에틸렌성 불포화 결합 함유기의 위치는 특별히 한정되지는 않고, 말단이어도 되고, 말단 이외의 위치여도 된다. 또한, (A) 성분이 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 말단에 갖는 경우, 에틸렌성 불포화 결합 함유기의 위치는, 편말단이어도 되고, 양말단이어도 된다. 또한, (A) 성분의 「말단」이란, 분자의 가장 끝이 되는 원자뿐만 아니라, 폴리페닐렌에테르쇄의 가장 끝에 존재하는 에테르 결합에 단측으로부터 결합하는 유기기 전체를 의미한다. 즉, (A) 성분이 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 말단에 갖는다는 것은, 상기 폴리페닐렌에테르쇄의 가장 끝에 존재하는 에테르 결합에 단측으로부터 결합하는 유기기가 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는다는 것과 동의이다.
- [0112] (A) 성분으로서는, 편말단에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체와 양말단에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체의 혼합물이어도 되지만, 적어도, 편말단에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체를 함유하는 것이 바람직하고, 편말단에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체 그 자체인 것이 보다 바람직하다.
- [0113] (A) 성분이, 편말단에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체를 함유하는 경우, (A) 성분 중, 편말단에 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체의 함유량은, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 45질량% 이상, 더욱 바람직하게는 55질량% 이상, 보다 더욱 바람직하게는 70질량% 이상, 특히 바람직하게는 90질량% 이상, 가장 바람직하게는 실질적으로 100질량%이다.
- [0114] (A) 성분이 갖는 에틸렌성 불포화 결합 함유기로서는, 예를 들어 비닐기, 이소프로페닐기, 알릴기, 1-메틸알릴기, 3-부테닐기 등의 불포화 지방족 탄화수소기; 말레이미드기, (메트)아크릴로일기 등의 헤테로 원자를 포함하는 치환기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 유전 특성의 관점에서, 불포화 지방족 탄화수소기, 말레이미드기가 바람직하고, 알릴기, 말레이미드기가 보다 바람직하고, 알릴기가 더욱 바람직하다.
- [0115] 또한, 본 명세서에 있어서, 에틸렌성 불포화 결합 함유기로서 설명하는 불포화 지방족 탄화수소기는, 헤테로 원자를 함유하지 않는 것으로 한다.
- [0116] 이어서, 에틸렌성 불포화 결합 함유기로서 불포화 지방족 탄화수소기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체에 대하여, 더 상세하게 설명한다.
- [0117] (A) 성분이 1분자 중에 갖는 불포화 지방족 탄화수소기의 수는, 특별히 한정되지는 않지만, 유전 특성의 관점에서, 바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상, 더욱 바람직하게는 4개 이상이다. (A) 성분이, 1분자 중에 갖는 불포화 지방족 탄화수소기의 수의 상한값에 특별히 제한은 없고, 8개 이하여도 되고, 7개 이하여도 되고, 6개 이하여도 된다.
- [0118] (A) 성분이 편말단에 갖는 불포화 지방족 탄화수소기의 수는, 특별히 한정되지는 않지만, 유전 특성의 관점에서, 바람직하게는 2개 이상, 보다 바람직하게는 3개 이상, 더욱 바람직하게는 4개 이상이다. (A) 성분이 편말단에 갖는 불포화 지방족 탄화수소기의 수의 상한값에 특별히 제한은 없고, 8개 이하여도 되고, 7개 이하여도 되고, 6개 이하여도 된다.
- [0119] (A) 성분이 갖는 불포화 지방족 탄화수소기의 수 및 (A) 성분이 편말단에 갖는 불포화 지방족 탄화수소기의 수는, 모두 4개인 것이 가장 바람직하다.
- [0120] (A) 성분은, 유전 특성의 관점에서, 하기 일반식 (a-1)로 표시되는 구조를 포함하는 것이 바람직하다.

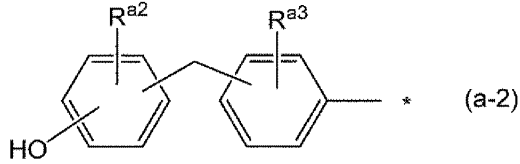


- [0121]
- [0122] (식 중, R^{al}은, 탄소수 2 내지 10의 불포화 지방족 탄화수소기이다. n₁은 1 또는 2이고, n₂는 0 또는 1이다. *는, 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)
- [0123] 상기 일반식 (a-1) 중, R^{al}이 나타내는 탄소수 2 내지 10의 불포화 지방족 탄화수소기로서는, 상기한 것 중에서

도, 유전 특성의 관점에서, 탄소수 2 내지 5의 불포화 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 비닐기, 이소프로페닐기, 알릴기, 1-메틸알릴기, 3-부테닐기가 보다 바람직하고, 알릴기가 더욱 바람직하다.

[0124] n1이 2인 경우, 복수의 R^{a1}끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0125] (A) 성분은, 유전 특성의 관점에서, 하기 일반식 (a-2)로 표시되는 구조를 포함하는 양태도 바람직하다.

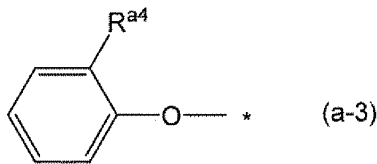


[0126]

[0127] (식 중, R^{a2} 및 R^{a3}은, 각각 독립적으로, 탄소수 2 내지 10의 불포화 지방족 탄화수소기이다. *는, 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

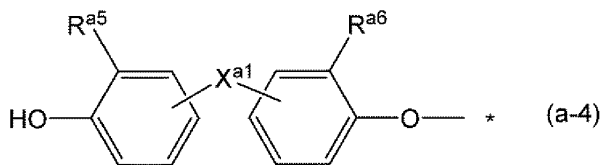
[0128] 상기 일반식 (a-2) 중의 R^{a2} 및 R^{a3}이 나타내는 탄소수 2 내지 10의 불포화 지방족 탄화수소기는, 상기 일반식 (a-1) 중의 R^{a1}과 동일한 것을 들 수 있고, 동일한 것이 바람직하다.

[0129] (A) 성분은, 유전 특성의 관점에서, 하기 일반식 (a-3) 내지 (a-5)의 어느 것으로 표시되는 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 하기 일반식 (a-5)로 표시되는 구조를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.



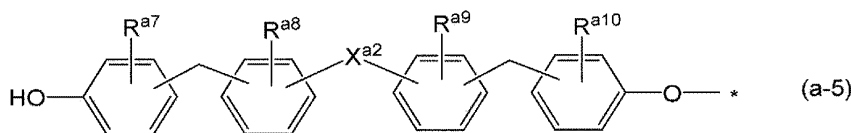
[0130]

[0131] (식 중, R^{a4}는 탄소수 2 내지 10의 불포화 지방족 탄화수소기이다. *는, 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)



[0132]

[0133] (식 중, R^{a5} 및 R^{a6}은, 각각 독립적으로, 탄소수 2 내지 10의 불포화 지방족 탄화수소기이다. X^{a1}은, 탄소수 1 내지 6의 2가의 지방족 탄화수소기이다. *는, 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)



[0134]

[0135] (식 중, R^{a7} 내지 R^{a10}은, 각각 독립적으로, 탄소수 2 내지 10의 불포화 지방족 탄화수소기이다. X^{a2}는 2가의 유기기이다. *는, 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0136] 상기 일반식 (a-3) 내지 (a-5) 중의 R^{a4} 내지 R^{a10}이 나타내는 탄소수 2 내지 10의 불포화 지방족 탄화수소기로서는, 상기 일반식 (a-1) 중의 R^{a1}의 경우와 동일한 것을 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다.

[0137] 상기 일반식 (a-4) 중의 X^{a1}이 나타내는 탄소수 1 내지 6의 2가의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기 등의 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기; 이소프로필렌기 등의 탄소수 2 내지 6

의 알킬리텐기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 메틸렌기, 이소프로필리텐기가 바람직하고, 이소프로필리텐기가 보다 바람직하다.

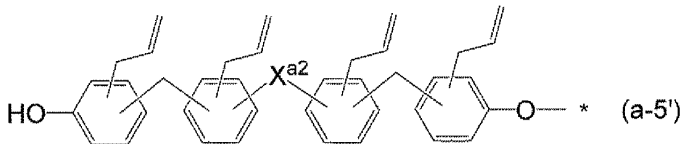
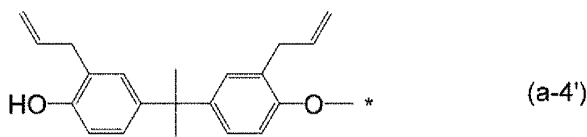
[0138] 상기 일반식 (a-5) 중의 X^{a2} 가 나타내는 2가의 유기기로서는, 예를 들어 일부에 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 지방족 탄화수소기, 일부에 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 지환식 탄화수소기, 일부에 헤테로 원자를 함유하고 있어도 되는 방향족 탄화수소기, 이들 기의 임의의 조합을 포함하는 기 등을 들 수 있다.

[0139] 상기 헤테로 원자로서는, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자 등을 들 수 있다.

[0140] X^{a2} 가 나타내는 2가의 유기기로서는, 헤테로 원자를 함유하고 있지 않은 기인 것이 바람직하고, 헤테로 원자를 함유하고 있지 않은 지방족 탄화수소기, 헤테로 원자를 함유하고 있지 않은 지환식 탄화수소기가 보다 바람직하고, 헤테로 원자를 함유하고 있지 않은 지방족 탄화수소기와 헤테로 원자를 함유하고 있지 않은 지환식 탄화수소기의 조합을 포함하는 기인 것이 더욱 바람직하다.

[0141] 상기 일반식 (a-3), 상기 일반식 (a-4) 또는 상기 일반식 (a-5)로 표시되는 구조는, 유전 특성의 관점에서, 각각 하기 식 (a-3'), 하기 식 (a-4') 또는 하기 일반식 (a-5')로 표시되는 구조인 것이 바람직하다.

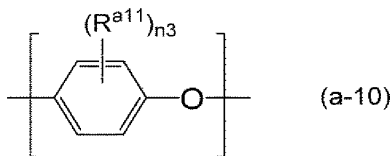
[0142] 이것들 중에서도, 유전 특성의 관점에서, 하기 식 (a-4') 또는 하기 일반식 (a-5')로 표시되는 구조가 보다 바람직하고, 하기 일반식 (a-5')로 표시되는 구조가 더욱 바람직하다.



[0143]

[0144] (식 중, X^{a2} 는 상기 일반식 (a-5) 중의 X^{a2} 와 동일하다. *는, 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0145] (A) 성분은, 폴리페닐렌에테르 유도체이기 때문에 페닐렌에테르 결합도 갖는 것이고, 하기 일반식 (a-10)으로 표시되는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.



[0146]

[0147] (식 중, R^{a11} 은, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기 또는 할로겐 원자이다. $n3$ 은 0 내지 4의 정수이다.)

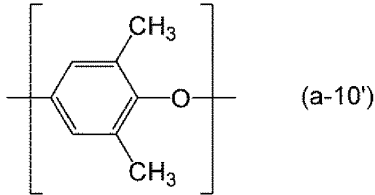
[0148] 상기 일반식 (a-10) 중의 R^{a11} 이 나타내는 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 해당 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 3의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0149] R^{a11} 이 나타내는 할로겐 원자로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0150] 이상의 중에서도, R^{a11}로서는, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기가 바람직하다.

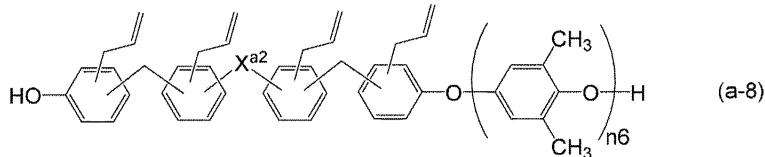
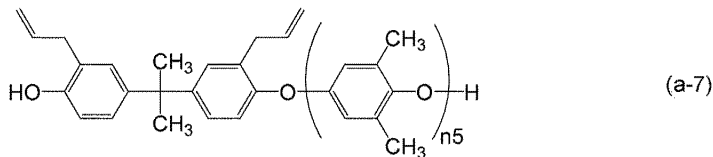
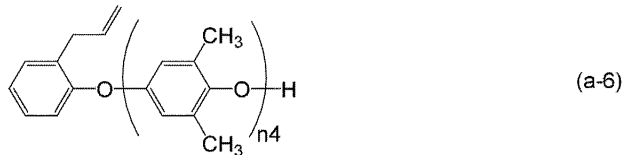
[0151] 상기 일반식 (a-10) 중의 n3은, 0 내지 4의 정수이고, 바람직하게는 1 또는 2의 정수, 보다 바람직하게는 2이다. n3이 1 또는 2인 경우, R^{a11}의 치환 위치는, 산소 원자의 치환 위치를 기준으로 하여, 오르토 위치인 것이 바람직하다. 또한, n3이 2 이상인 경우, 복수의 R^{a11}끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0152] 상기 일반식 (a-10)으로 표시되는 구조 단위로서는, 구체적으로는, 하기 일반식 (a-10')으로 표시되는 구조 단위가 바람직하다.



[0153]

[0154] (A) 성분은, 하기 일반식 (a-6) 내지 (a-8)의 어느 것으로 표시되는 폴리페닐렌에테르 유도체를 함유하는 것이 바람직하고, 하기 일반식 (a-7) 또는 (a-8)로 표시되는 폴리페닐렌에테르 유도체를 함유하는 것이 보다 바람직하고, 하기 일반식 (a-8)로 표시되는 폴리페닐렌에테르 유도체를 함유하는 것이 더욱 바람직하다.



[0155]

[0156] (식 중, X^{a2}는 상기 일반식 (a-5) 중의 X^{a2}와 동일하다. n4 내지 n6은, 각각 독립적으로, 1 내지 200의 정수이다.)

[0157] 상기 일반식 (a-6) 내지 (a-8)에 있어서, n4 내지 n6은 각각 독립적으로, 1 내지 200의 정수이고, 유전 특성 및 다른 수지와와의 상용성의 관점에서, 바람직하게는 1 내지 150의 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 120의 정수, 더욱 바람직하게는 1 내지 100의 정수이다.

[0158] 상기 일반식 (a-6) 내지 (a-8)의 어느 것에 있어서도, n4 내지 n6의 값이 다른 폴리페닐렌에테르 유도체의 혼합물이어도 된다.

[0159] [(A) 성분의 수 평균 분자량(Mn)]

[0160] (A) 성분의 수 평균 분자량은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 1,000 내지 25,000, 보다 바람직하게는 2,000 내지 20,000, 더욱 바람직하게는 3,000 내지 10,000, 특히 바람직하게는 4,000 내지 6,000이다.

[0161] (A) 성분의 수 평균 분자량이 상기 하한값 이상이면, 유전 특성이 더 양호해지는 경향이 있다. 또한, (A) 성분의 수 평균 분자량이 상기 상한값 이하이면, 수지 조성물의 상용성이 양호해져, 장기간 방치해 두어도 분리되지 어려워지는 경향이 있다.

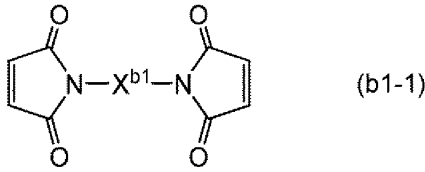
[0162] [(A) 성분의 제조 방법]

- [0163] 이하, (A) 성분의 제조 방법의 일 양태에 대하여 설명하지만, 특별히 하기 설명에 한정되는 것은 아니다.
- [0164] (A) 성분은, 예를 들어 상기 일반식 (a-1) 내지 (a-5)의 어느 것으로 표시되는 구조를 포함하는 페놀 화합물과, 폴리페닐렌에테르를 유기 용매 중에서, 재분배 반응을 시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0165] 또한, 이하의 설명에서, 상기 일반식 (a-1) 내지 (a-5)의 어느 것으로 표시되는 구조를 포함하는 페놀 화합물을 「불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)」이라 칭하는 경우가 있다. 또한, 재분배 반응의 원료로서 사용하는 폴리페닐렌에테르를 「원료 폴리페닐렌에테르」라고 칭하는 경우가 있다. 원료 폴리페닐렌에테르의 수 평균 분자량은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 3,000 내지 30,000이다.
- [0166] 상기 재분배 반응은, 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)의 옥시 라디칼이, 원료 폴리페닐렌에테르 중의 산소 원자가 결합되어 있는 탄소 원자를 공격함으로써, 거기서 O-C 결합이 끊어져 저분자량화되는 반응이다. 그때, 공격한 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)의 옥시 라디칼이, 결합이 끊어진 탄소 원자와 결합하여, 폴리페닐렌에테르의 구조에 도입된다. 해당 재분배 반응으로서는, 공지의 방법을 이용 및 응용할 수 있다.
- [0167] (A) 성분의 분자량은, 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)의 사용량에 따라 제어할 수 있고, 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)의 사용량이 많을수록 (A) 성분은 저분자량화된다. 즉, 최종적으로 제조되는 (A) 성분의 수 평균 분자량이 적합한 범위가 되도록 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)의 사용량을 적절히 조정하면 된다.
- [0168] 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)의 사용량으로서는, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)과 반응시키는 원료 폴리페닐렌에테르의 수 평균 분자량에 따라 결정해도 된다.
- [0169] 예를 들어, 원료 폴리페닐렌에테르의 수 평균 분자량이 3,000 내지 30,000이면, 해당 원료 폴리페닐렌에테르 1 몰에 대한 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)의 수산기의 양은, 바람직하게는 1 내지 10몰, 보다 바람직하게는 1 내지 8몰, 더욱 바람직하게는 2 내지 6몰이다. 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1)의 사용량이 상기 범위 내이면, 수 평균 분자량이 상기한 바람직한 범위 내의 (A) 성분이 얻어진다.
- [0170] (A) 성분의 제조 공정에서 사용되는 유기 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 부탄올, 부틸셀로솔브, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 알코올계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤계 용매; 톨루엔, 크실렌, 메틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 메톡시에틸아세테이트, 에톡시에틸아세테이트, 부톡시에틸아세테이트, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 질소 원자 함유 용매 등을 들 수 있다.
- [0171] 유기 용매는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0172] (A) 성분의 제조 공정에 있어서는, 전술한 바와 같이, 필요에 따라 반응 촉매를 사용할 수 있다.
- [0173] 반응 촉매로서는, 예를 들어 재현성 좋고 안정된 수 평균 분자량의 (A) 성분을 얻는다는 관점에서, t-부틸퍼옥시이소프로필모노카르보네이트 등의 유기 과산화물과 나프텐산망간, 옥틸산망간 등의 카르복실산 금속염을 병용하는 것이 바람직하다.
- [0174] 유기 과산화물과 카르복실산 금속염을 병용하는 경우, 양자의 사용량으로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 원료 폴리페닐렌에테르 100질량부에 대하여, 유기 과산화물의 사용량이 0.5 내지 5질량부이고, 카르복실산 금속염의 사용량이 0.05 내지 0.5질량부인 것이 바람직하다. 유기 과산화물과 카르복실산 금속염의 함유량이 상기 범위 내이면, (A) 성분을 제조할 때의 반응 속도 및 겔화 억제제가 더 양호해지는 경향이 있다.
- [0175] 불포화 지방족 탄화수소기 함유 페놀 화합물 (1), 원료 폴리페닐렌에테르, 유기 용매 및 필요에 따라 반응 촉매를 반응기에 투입하고, 필요에 따라, 가열, 보온 및 교반하면서 반응시킴으로써 (A) 성분이 얻어진다.
- [0176] 상기 재분배 반응의 반응 온도는 70 내지 110℃가 바람직하다. 또한, 상기 재분배 반응의 반응 시간은 1 내지 8시간이 바람직하다. 반응 온도 및 반응 시간이 상기 범위 내이면, 작업성 및 겔화 억제제가 우수하여, 상기한 수 평균 분자량을 갖는 (A) 성분을 제조하기 쉬워지는 경향이 있다. 단, 반응 조건은, 상기한 조건에 한정되지는 않고, 원료의 종류 등에 따라 적절히 조정할 수 있다. 또한, 반응 조건은, 재분배 반응에 대한 공지의 반응 조건을 적용할 수도 있다.
- [0177] (A) 성분의 제조 공정에 있어서는, 반응 중의 고형분 농도[이하, 「반응 농도」라고도 칭하는 경우가 있다.]는,

특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 10 내지 60질량%, 보다 바람직하게는 15 내지 55질량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50질량%이다. 반응 농도가 상기 하한값 이상이면, 양호한 반응 속도가 얻어져, 생산성이 더 양호해지는 경향이 있다. 또한, 반응 농도가 상기 상한값 이하이면, 더 양호한 용해성이 얻어져, 교반 효율이 향상되어, 겔화를 더 억제하는 경향이 있다.

- [0178] 이상의 방법에 의해 제조된 폴리페닐렌에테르 유도체 (A)의 용액은, 필요에 따라 농축함으로써 유기 용매의 일부를 제거해도 되고, 유기 용매를 추가함으로써 희석해도 된다.
- [0179] 본 실시 형태의 수지 조성물은, (A) 성분 대신에 상기 원료 폴리페닐렌에테르를 함유시킨 수지 조성물보다도, 유전 특성이 우수한 경향이 있다.
- [0180] 본 실시 형태의 수지 조성물이 (A) 성분을 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 유전 특성의 관점에서, 수지 조성물 중의 수지 성분의 총합 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 내지 20질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 10질량부, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 5질량부, 특히 바람직하게는 1 내지 3질량부이다.
- [0181] 여기서, 본 명세서에 있어서, 「수지 성분」이란, 예를 들어 (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분, (D) 성분 등을 가리키고, 그밖의 수지를 함유하는 경우는, 당해 그밖의 수지도 수지 성분에 포함된다.
- [0182] <말레이미드 화합물 또는 그의 유도체 (B)>
- [0183] (B) 성분은, N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물 및 그의 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다.
- [0184] 상기 「N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물의 유도체」로서는, 예를 들어 후술하는, 상기 N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물과, 디아민 화합물 (b2)의 부가 반응물 등을 들 수 있다.
- [0185] (B) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0186] (B) 성분으로서, 다른 수지와와의 상용성, 도체와의 접촉성 및 유전 특성의 관점에서, 하기 (i) 및 (ii)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것이 바람직하다.
- [0187] (i) N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물 (b1)[이하, 「말레이미드 화합물 (b1)」 또는 「(b1) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]
- [0188] (ii) 말레이미드 화합물 (b1) 유래의 구조 단위와 디아민 화합물 (b2) 유래의 구조 단위를 갖는 아미노말레이미드 화합물[이하, 「아미노말레이미드 화합물 (B1)」 또는 「(B1) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]
- [0189] (N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물 (b1))
- [0190] (b1) 성분은, N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물이라면 특별히 한정되지는 않는다.
- [0191] (b1) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0192] (b1) 성분으로서, 예를 들어 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 비스(4-말레이미드페닐)에테르, 비스(4-말레이미드페닐)술폰, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, 2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판 등의 분자 내에 2개의 N-치환 말레이미드기를 갖는 방향족 말레이미드 화합물; 폴리페닐메탄말레이미드, 비페닐아르알킬형 말레이미드 등의 분자 내에 3개 이상의 N-치환 말레이미드기를 갖는 방향족 폴리말레이미드 화합물; 1,6-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산, 피로인산 결합체형 장쇄 알킬비스말레이미드 등의 지방족 말레이미드 화합물 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 다른 수지와와의 상용성, 도체와의 접촉성, 내열성, 저열 팽창성 및 기계 특성의 관점에서, 분자 내에 2개의 N-치환 말레이미드기를 갖는 방향족 말레이미드 화합물, 분자 내에 3개 이상의 N-치환 말레이미드기를 갖는 방향족 폴리말레이미드 화합물이 바람직하고, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 비페닐아르알킬형 말레이미드가 보다 바람직하다.

[0193] (b1) 성분으로서는, 하기 일반식 (b1-1)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

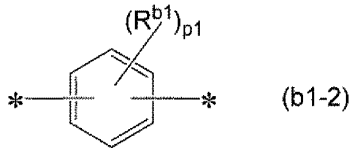


[0194]

[0195] (식 중, X^{b1} 은 2가의 유기기이다.)

[0196] 상기 일반식 (b1-1) 중의 X^{b1} 은 2가의 유기기이고, (b1) 성분으로부터 2개의 N-치환 말레이미드기를 제외한 2개의 기에 상당한다.

[0197] X^{b1} 이 나타내는 2가의 유기기로서는, 예를 들어 하기 일반식 (b1-2)로 표시되는 기, 하기 일반식 (b1-3)으로 표시되는 기, 하기 일반식 (b1-4)로 표시되는 기, 하기 일반식 (b1-5)로 표시되는 기, 하기 일반식 (b1-6)으로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



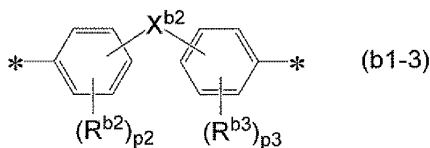
[0198]

[0199] (식 중, R^{b1} 은, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기 또는 할로젠 원자이다. p_1 은 0 내지 4의 정수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0200] R^{b1} 이 나타내는 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 해당 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 3의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0201] 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.

[0202] p_1 은 0 내지 4의 정수이고, 입수 용이성의 관점에서, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1, 더욱 바람직하게는 0이다. p_1 이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^{b1} 끼리는 동일해도 되고 달라도 된다.



[0203]

[0204] (식 중, R^{b2} 및 R^{b3} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기 또는 할로젠 원자이다. X^{b2} 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리렌기, 에테르기, 술폰드기, 술폰닐기, 카르보닐옥시기, 케토기, 단결합, 또는 하기 일반식 (b1-3-1)로 표시되는 2가의 기이다. p_2 및 p_3 은, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0205] R^{b2} 및 R^{b3} 이 나타내는 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기, 할로젠 원자로서는, R^{b1} 의 경우와 동일한 것을 들 수 있다. 해당 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하고, 에틸기가 더욱 바람직하다.

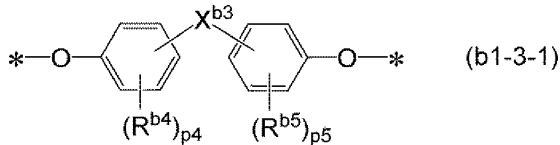
[0206] X^{b2} 가 나타내는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기로서는, 예를 들어 메틸렌기, 1,2-디메틸렌기, 1,3-트리메틸렌기, 1,4-테트라메틸렌기, 1,5-펜타메틸렌기 등을 들 수 있다. 해당 알킬렌기로서는, 다른 수지와와의 상용성, 도체와의 접착성, 내열성, 저열 팽창성 및 기계 특성의 관점에서, 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수

1 또는 2의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 더욱 바람직하다.

[0207] X^{b2} 가 나타내는 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기로서는, 예를 들어 에틸리덴기, 프로필리덴기, 이소프로필리덴기, 부틸리덴기, 이소부틸리덴기, 펜틸리덴기, 이소펜틸리덴기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 다른 수지와와의 상용성, 도체와의 접착성, 내열성, 저열 팽창성 및 기계 특성의 관점에서, 이소프로필리덴기가 바람직하다.

[0208] p2 및 p3은, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이고, 입수 용이성의 관점에서, 모두, 바람직하게는 0 내지 3의 정수, 보다 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 더욱 바람직하게는 0 또는 2이다. p2 또는 p3이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^{b2} 끼리 또는 R^{b3} 끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0209] X^{b2} 가 나타내는 일반식 (b1-3-1)로 표시되는 2가의 기는 이하와 같다.



[0210]

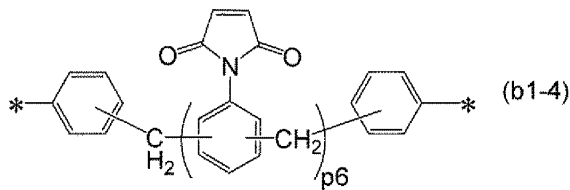
[0211] (식 중, R^{b4} 및 R^{b5} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기 또는 할로젠 원자이다. X^{b3} 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기, 에테르기, 술폰기, 술폰닐기, 카르보닐옥시기, 케토기 또는 단결합이다. p4 및 p5는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0212] R^{b4} 및 R^{b5} 가 나타내는 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기, 할로젠 원자로서는, R^{b1} 의 경우와 마찬가지로 설명된다.

[0213] X^{b3} 이 나타내는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기로서는, X^{b2} 가 나타내는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0214] X^{b3} 으로서는, 상기 선택지 중에서도, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기가 바람직하고, 탄소수 2 내지 4의 알킬리덴기가 보다 바람직하고, 이소프로필리덴기가 더욱 바람직하다.

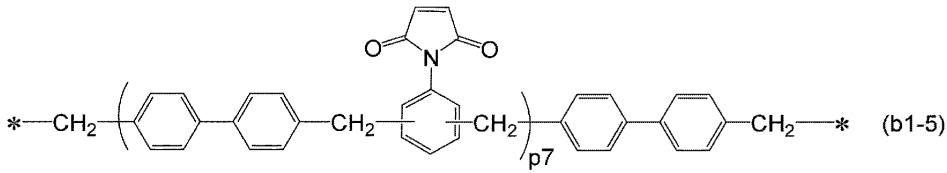
[0215] p4 및 p5는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이고, 입수 용이성의 관점에서, 모두, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1, 더욱 바람직하게는 0이다. p4 또는 p5가 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^{b4} 끼리 또는 R^{b5} 끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.



[0216]

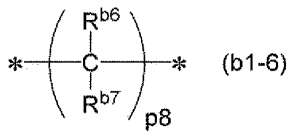
[0217] (식 중, p6은 0 내지 10의 정수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0218] p6은, 입수 용이성의 관점에서, 바람직하게는 0 내지 5의 정수, 보다 바람직하게는 0 내지 4의 정수, 더욱 바람직하게는 0 내지 3의 정수이다.



[0219]

[0220] (식 중, p7은 0 내지 5의 수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)



[0221]

[0222] (식 중, R^{b6} 및 R^{b7}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기이다. p8은 1 내지 8의 정수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0223] R^{b6} 및 R^{b7}이 나타내는 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기로서는, R^{b1}의 경우와 마찬가지로 설명된다.

[0224] p8은 1 내지 8의 정수이고, 바람직하게는 1 내지 5의 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 3의 정수, 더욱 바람직하게는 1이다.

[0225] p8이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^{b6}끼리 또는 R^{b7}끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0226] (아미노말레이미드 화합물 (B1))

[0227] (B1) 성분은, 말레이미드 화합물 (b1) 유래의 구조 단위와 디아민 화합물 (b2) 유래의 구조 단위를 갖는 아미노말레이미드 화합물이다.

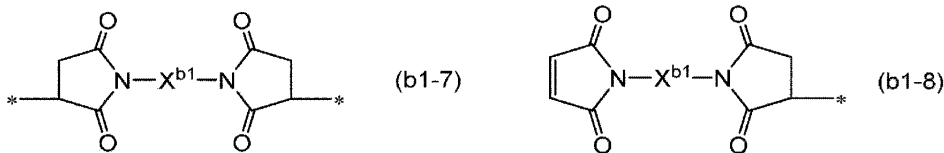
[0228] (B1) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0229] [말레이미드 화합물 (b1) 유래의 구조 단위]

[0230] (b1) 성분 유래의 구조 단위로서는, 예를 들어 (b1) 성분이 갖는 N-치환 말레이미드기 중 적어도 1개의 N-치환 말레이미드기가, 디아민 화합물 (b2)가 갖는 아미노기와 마이클 부가 반응하여 이루어지는 구조 단위를 들 수 있다.

[0231] (B1) 성분 중에 포함되는 (b1) 성분 유래의 구조 단위는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0232] (b1) 성분 유래의 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 일반식 (b1-7)로 표시되는 기, 하기 일반식 (b1-8)로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



[0233]

[0234] (식 중, X^{b1}은 2가의 유기기이고, *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0235] 상기 일반식 (b1-7) 및 상기 일반식 (b1-8) 중의 X^{b1}에 대한 설명은, 상기 일반식 (b1-1) 중의 X^{b1}에 대한 설명과 동일하다.

[0236] 아미노말레이미드 화합물 (B1) 중에 있어서의 (b1) 성분 유래의 구조 단위의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 5 내지 95질량%, 보다 바람직하게는 30 내지 93질량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 90질량%, 특히 바람직하게는 75 내지 90질량%이다. (b1) 성분 유래의 구조 단위의 함유량이 상기 범위 내이면, 유전 특성 및 필름 핸들링성이 더 양호해지는 경향이 있다.

[0237] [디아민 화합물 (b2) 유래의 구조 단위]

[0238] (b2) 성분 유래의 구조 단위로서는, 예를 들어 (b2) 성분이 갖는 2개의 아미노기 중, 한쪽 또는 양쪽의 아미노기가, 말레이미드 화합물 (b1)이 갖는 N-치환 말레이미드기와 마이클 부가 반응하여 이루어지는 구조 단위를 들 수 있다.

[0239] (B1) 성분 중에 포함되는 (b2) 성분 유래의 구조 단위는, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0240] (b2) 성분이 갖는 아미노기는 제1 급 아미노기인 것이 바람직하다.

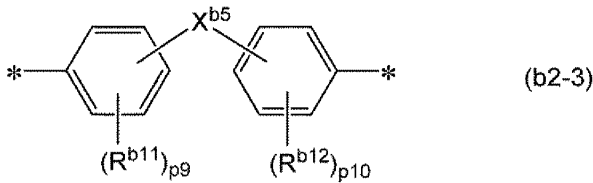
[0241] (b2) 성분 유래의 구조 단위로서는, 예를 들어 하기 일반식 (b2-1)로 표시되는 기, 하기 일반식 (b2-2)로 표시되는 기 등을 들 수 있다.



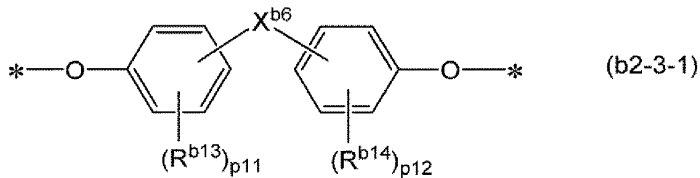
[0242] (식 중, X^{b4} 는 2가의 유기기이고, *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

[0244] 상기 일반식 (b2-1) 및 상기 일반식 (b2-2) 중의 X^{b4} 는 2가의 유기기이고, (b2) 성분으로부터 2개의 아미노기를 제외한 2가의 기에 상당한다.

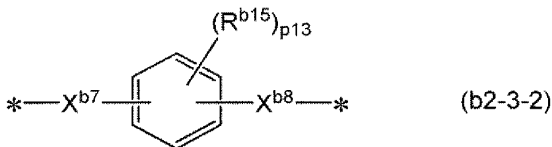
[0245] 상기 일반식 (b2-1) 및 상기 일반식 (b2-2) 중의 X^{b4} 는, 하기 일반식 (b2-3)으로 표시되는 2가의 기인 것이 바람직하다.



[0246] (식 중, R^{b11} 및 R^{b12} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 5의 알콕시기, 수산기 또는 할로젠 원자이다. X^{b5} 는, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기, 에테르기, 술폰드기, 술폰닐기, 카르보닐옥시기, 케토기, 플루오레닐렌기, 단결합, 또는 하기 일반식 (b2-3-1) 혹은 (b2-3-2)로 표시되는 2가의 기이다. p_9 및 p_{10} 은, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)



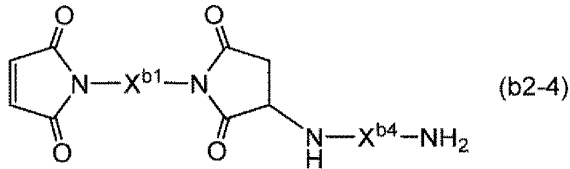
[0247] (식 중, R^{b13} 및 R^{b14} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기 또는 할로젠 원자이다. X^{b6} 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기, m-페닐렌다이소프로필리덴기, p-페닐렌다이소프로필리덴기, 에테르기, 술폰드기, 술폰닐기, 카르보닐옥시기, 케토기 또는 단결합이다. p_{11} 및 p_{12} 는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)



[0248] (식 중, R^{b15} 는, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기 또는 할로젠 원자이다. X^{b7} 및 X^{b8} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기, 에테르기, 술폰드기, 술폰닐기, 카르보닐옥시기, 케토기 또는 단결합이다. p_{13} 은 0 내지 4의 정수이다. *는 다른 구조에 대한 결합 위치를 나타낸다.)

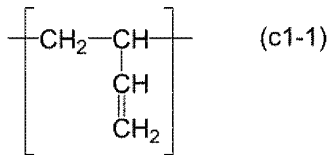
[0249] 상기 일반식 (b2-3), 상기 일반식 (b2-3-1) 및 상기 일반식 (b2-3-2) 중의 R^{b11} , R^{b12} , R^{b13} , R^{b14} 및 R^{b15} 가 나타내는 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기 또는 할로젠 원자로서는, 상기 일반식 (b1-2) 중의 R^{b1} 과 동일한 것을 들 수 있다. 해당 지방족 탄화수소기로서는, 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 3의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 더욱 바람직하다.

- [0253] 상기 일반식 (b2-3) 중의 X^{b5} , 상기 일반식 (b2-3-1) 중의 X^{b6} , 그리고 상기 일반식 (b2-3-2) 중의 X^{b7} 및 X^{b8} 이 나타내는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 및 탄소수 2 내지 5의 알킬리렌기로서는, 상기 일반식 (b1-3) 중의 X^{b2} 의 경우와 마찬가지로 설명된다.
- [0254] 상기 일반식 (b2-3) 중의 p9 및 p10은, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이고, 입수 용이성의 관점에서, 모두, 바람직하게는 0 내지 3의 정수, 보다 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 더욱 바람직하게는 0 또는 2이다.
- [0255] p9 및 p10이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^{b11} 끼리 또는 R^{b12} 끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.
- [0256] 상기 일반식 (b2-3-1) 중의 p11 및 p12는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이고, 입수 용이성의 관점에서, 모두, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1, 더욱 바람직하게는 0이다.
- [0257] p11 및 p12가 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^{b13} 끼리 또는 R^{b14} 끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.
- [0258] 상기 일반식 (b2-3-2) 중의 p13은, 0 내지 4의 정수이고, 입수 용이성의 관점에서, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1, 더욱 바람직하게는 0이다.
- [0259] (b2) 성분으로서, 예를 들어 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐케톤, 4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디히드록시벤지딘, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 1,3-비스 [1-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1-메틸에틸] 벤젠, 1,4-비스 [1-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1-메틸에틸] 벤젠, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 3,3'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 등을 들 수 있다.
- [0260] 이것들 중에서도, (b2) 성분으로서, 유기 용매에 대한 용해성, 말레이미드 화합물 (b1)과의 반응성 및 내열성이 우수하다는 관점에서, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디페닐메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디에틸디페닐메탄, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린이 바람직하다. 또한, (b2) 성분은, 유전 특성 및 저흡수성이 우수하다는 관점에서는, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄이 바람직하다. 또한, (b2) 성분은, 도체와의 고접착성, 신율, 파단 강도 등의 기계 특성이 우수한 관점에서는, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판이 바람직하다. 또한, (b2) 성분은, 유기 용매에 대한 용해성, 합성 시의 반응성, 내열성, 도체와의 고접착성이 우수한 것에 더하여, 유전 특성 및 저흡수성이 우수하다는 관점에서는, 4,4'-[1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린, 4,4'-[1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)]비스아닐린이 바람직하다.
- [0261] 아미노말레이미드 화합물 (B1) 중에 있어서의 (b2) 성분 유래의 구조 단위의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 5 내지 95질량%, 보다 바람직하게는 7 내지 70질량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 40질량%, 특히 바람직하게는 10 내지 25질량%이다. (b2) 성분 유래의 구조 단위의 함유량이 상기 범위 내이면, 유전 특성, 내열성, 난연성 및 유리 전이 온도가 더 양호해지는 경향이 있다.
- [0262] 아미노말레이미드 화합물 (B1) 중에 있어서의, 디아민 화합물 (b2)의 -NH₂기 유래의 기(-NH₂도 포함함)의 합계 당량 (Tb2)와, 말레이미드 화합물 (b1)의 N-치환 말레이미드기 유래의 기(N-치환 말레이미드기도 포함함)의 합계 당량 (Tb1)의 당량비 (Tb2/Tb1)은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 0.05 내지 10, 보다 바람직하게는 0.5 내지 7, 더욱 바람직하게는 1 내지 5이다. 당량비 (Tb2/Tb1)이 상기 범위 내이면, 유전 특성, 내열성, 난연성 및 유리 전이 온도가 더 양호해지는 경향이 있다.
- [0263] 아미노말레이미드 화합물 (B1)의 수 평균 분자량은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 400 내지 10,000, 보다 바람직하게는 500 내지 5,000, 더욱 바람직하게는 600 내지 2,000, 특히 바람직하게는 700 내지 1,500이다.
- [0264] 아미노말레이미드 화합물 (B1)은, 유전 특성, 유기 용매에 대한 용해성, 도체와의 고접착성 및 수지 필름의 성형성 등의 관점에서, 하기 일반식 (b2-4)로 표시되는 아미노말레이미드 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

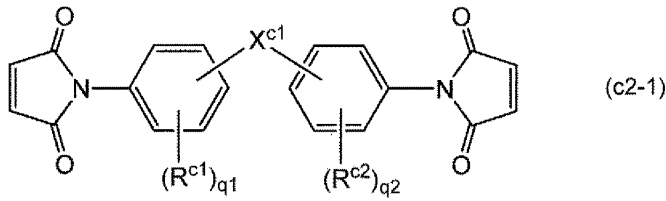


- [0265]
- [0266] (식 중, X^{b1} 및 X^{b4} 는, 상기에서 설명한 바와 같다.)
- [0267] (아미노말레이미드 화합물 (B1)의 제조 방법)
- [0268] (B1) 성분은, 예를 들어 말레이미드 화합물 (b1)과 디아민 화합물 (b2)를 유기 용매 중에서 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0269] 말레이미드 화합물 (b1)과 디아민 화합물 (b2)를 반응시킴으로써, 말레이미드 화합물 (b1)과 디아민 화합물 (b2)가 마이클 부가 반응하여 이루어지는 아미노말레이미드 화합물 (B1)이 얻어진다.
- [0270] 말레이미드 화합물 (b1)과 디아민 화합물 (b2)를 반응시킬 때는, 필요에 따라 반응 촉매를 사용해도 된다.
- [0271] 반응 촉매로서는, 예를 들어 p-톨루엔술폰산 등의 산성 촉매; 트리에틸아민, 피리딘, 트리부틸아민 등의 아민류; 페틸이미다졸, 페닐이미다졸 등의 이미다졸류; 트리페닐포스핀 등의 인계 촉매 등을 들 수 있다.
- [0272] 반응 촉매는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0273] 또한, 반응 촉매의 배합량은, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 말레이미드 화합물 (b1) 및 디아민 화합물 (b2)의 합계량 100질량부에 대하여, 0.01 내지 5질량부 사용하면 된다.
- [0274] 상기 반응의 반응 온도는, 반응 속도 등의 작업성, 반응 중의 겔화 억제 등의 관점에서, 50 내지 160℃가 바람직하다. 또한, 상기 반응의 반응 시간은, 마찬가지로의 관점에서, 1 내지 10시간이 바람직하다.
- [0275] 또한, 이 공정에서는 유기 용매를 추가 또는 농축함으로써, 반응 원료의 고형분 농도 및 용액 점도를 조정해도 된다. 반응 원료의 고형분 농도는, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 10 내지 90질량%, 보다 바람직하게는 15 내지 85질량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 80질량%이다. 반응 원료의 고형분 농도가 상기 하한값 이상이면, 양호한 반응 속도가 얻어져, 생산성이 더 양호해지는 경향이 있다. 또한, 반응 원료의 고형분 농도가 상기 상한값 이하이면, 더 양호한 용해성이 얻어져, 교반 효율이 향상되어, 겔화를 더 억제하는 경향이 있다.
- [0276] 본 실시 형태의 수지 조성물이 (B) 성분을 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 내열성 및 유전 특성의 관점에서, 수지 조성물 중의 수지 성분의 총합 100질량부에 대하여, 바람직하게는 10 내지 90질량부, 보다 바람직하게는 20 내지 80질량부, 더욱 바람직하게는 30 내지 70질량부, 특히 바람직하게는 40 내지 60 질량부이다.
- [0277] <공액 디엔 폴리머 또는 변성 공액 디엔 폴리머 (C)>
- [0278] (C) 성분으로서, 특별히 한정되지는 않지만,
- [0279] (c1) 측쇄에 비닐기를 갖는 공액 디엔 폴리머[이하, 「(c1) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.], 또는
- [0280] (c1) 측쇄에 비닐기를 갖는 공액 디엔 폴리머를, (c2) N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물 [이하, 「(c2) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]에 의해 변성되어 이루어지는 변성 공액 디엔 폴리머 (C1)[이하, 「변성 공액 디엔 폴리머 (C1)」 또는 「(C1) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]이 바람직하다.
- [0281] (C) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0282] ((c1) 측쇄에 비닐기를 갖는 공액 디엔 폴리머)
- [0283] (c1) 성분은 측쇄에 비닐기를 갖는 공액 디엔 폴리머라면 특별히 한정되지는 않는다.
- [0284] (c1) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0285] (c1) 성분은, 측쇄에 복수의 비닐기를 갖는 공액 디엔 폴리머인 것이 바람직하다. (c1) 성분이 1분자 중에 갖는 비닐기의 수는, 특별히 한정되지는 않지만, 유전 특성 및 내열성의 관점에서, 바람직하게는 3개 이상, 보다 바람직하게는 5개 이상, 더욱 바람직하게는 10개 이상이다.

- [0286] 본 명세서 중, 공액 디엔 폴리머란, 공액 디엔 화합물의 중합체를 의미한다.
- [0287] 공액 디엔 화합물로서는, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-페닐-1,3-부타디엔, 1,3-헥사디엔 등을 들 수 있다.
- [0288] 공액 디엔 폴리머는, 1종의 공액 디엔 화합물의 중합체여도 되고, 2종 이상의 공액 디엔 화합물의 공중합체여도 된다.
- [0289] 또한, 공액 디엔 폴리머는, 1종 이상의 공액 디엔 화합물과, 1종 이상의 공액 디엔 화합물 이외의 모노머의 공중합체여도 된다. 그 경우의 중합 양식은 특별히 한정되지는 않고, 랜덤 중합, 블록 중합 또는 그래프트 중합의 어느 것이어도 된다.
- [0290] (c1) 성분의 구체예로서는, 예를 들어 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔, 1,2-비닐기를 갖는 부타디엔-스티렌 공중합체, 1,2-비닐기를 갖는 폴리이소프렌 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 유전 특성 및 내열성의 관점에서, 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔, 1,2-비닐기를 갖는 부타디엔-스티렌 공중합체가 바람직하고, 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔이 보다 바람직하다. 또한, 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔으로서, 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔 호모 폴리머가 바람직하다.
- [0291] (c1) 성분이 갖는 부타디엔 유래의 1,2-비닐기란, 하기 식 (c1-1)로 표시되는 부타디엔 유래의 구조 단위에 포함되는 비닐기이다.



- [0292]
- [0293] (c1) 성분이 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔인 경우, 폴리부타디엔을 구성하는 부타디엔 유래의 전 구조 단위에 대하여, 1,2-비닐기를 갖는 구조 단위의 함유량[이하, 「비닐기 함유율」이라 칭하는 경우가 있다.]은, 특별히 한정되지는 않지만, 다른 수지와 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점에서, 바람직하게는 50몰% 이상, 보다 바람직하게는 60몰% 이상, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상, 특히 바람직하게는 80몰% 이상, 가장 바람직하게는 85몰% 이상이다. 또한, 비닐기 함유율의 상한에 특별히 제한은 없고, 100몰% 이하여도 되고, 95몰% 이하여도 되고, 90몰% 이하여도 된다. 1,2-비닐기를 갖는 구조 단위로서는, 상기 식 (c1-1)로 표시되는 부타디엔 유래의 구조 단위가 바람직하다.
- [0294] 마찬가지로의 관점에서, 1,2-비닐기를 갖는 폴리부타디엔은, 1,2- 폴리부타디엔 호모 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0295] (c1) 성분의 수 평균 분자량은, 특별히 한정되지는 않지만, 다른 수지와 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점에서, 바람직하게는 400 내지 2,500, 보다 바람직하게는 500 내지 2,000, 더욱 바람직하게는 600 내지 1,800, 특히 바람직하게는 700 내지 1,500이다.
- [0296] (변성 공액 디엔 폴리머 (C1))
- [0297] (C1) 성분은, (c1) 측쇄가 비닐기를 갖는 공액 디엔 폴리머를, (c2) N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물에 의해 변성하여 이루어지는 변성 공액 디엔 폴리머이다.
- [0298] [(c2) N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물]
- [0299] (c2) 성분은, N-치환 말레이미드기를 2개 이상 갖는 말레이미드 화합물이면 되고, 상기한 말레이미드 화합물 또는 그의 유도체 (B)로서 들었던 것을 사용할 수 있다.
- [0300] (c2) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0301] 이것들 중에서도, (c2) 성분으로서, 유기 용매에 대한 용해성, 반응 중의 겔화 억제, (C1) 성분의 다른 수지와 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점에서, 지방족 탄화수소기에 의해 치환된 방향족 비스말레이미드 화합물이 바람직하고, 하기 일반식 (c2-1)로 표시되는 화합물이 보다 바람직하다.



[0302]

[0303]

(식 중, R^{c1} 및 R^{c2} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기이다. X^{c1} 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기, 에테르기, 술폰드기, 술폰닐기, 카르보닐옥시기, 케토기, 단결합, 또는 하기 일반식 (c2-1-1)로 표시되는 2가의 기이다. q_1 및 q_2 는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이고, q_1+q_2 는 1 이상의 정수이다.)

[0304]

R^{c1} 및 R^{c2} 가 나타내는 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 해당 지방족 탄화수소기로서는, 다른 수지와와의 상용성 및 반응 중의 겔화 억제제의 관점에서, 탄소수 1 내지 3의 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 탄소수 1 내지 3의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 더욱 바람직하다.

[0305]

X^{c1} 이 나타내는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기로서는, 예를 들어 메틸렌기, 1,2-디메틸렌기, 1,3-트리메틸렌기, 1,4-테트라메틸렌기, 1,5-펜타메틸렌기 등을 들 수 있다. 해당 알킬렌기로서는, 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1 또는 2의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 메틸렌기가 더욱 바람직하다.

[0306]

X^{c1} 이 나타내는 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기로서는, 예를 들어 에틸리덴기, 프로필리덴기, 이소프로필리덴기, 부틸리덴기, 이소부틸리덴기, 펜틸리덴기, 이소펜틸리덴기 등을 들 수 있다.

[0307]

q_1 및 q_2 는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이고, 입수 용이성, 다른 수지와와의 상용성 및 반응 중의 겔화 억제제의 관점에서, 모두, 바람직하게는 1 내지 3의 정수, 보다 바람직하게는 1 또는 2, 더욱 바람직하게는 2이다.

[0308]

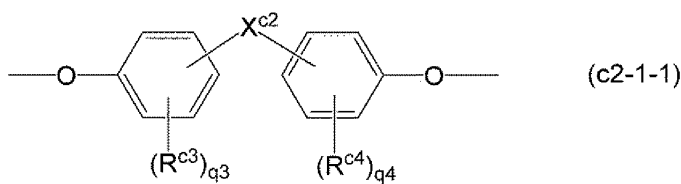
마찬가지의 관점에서, q_1+q_2 는, 바람직하게는 1 내지 8의 정수, 보다 바람직하게는 2 내지 6의 정수, 더욱 바람직하게는 4이다.

[0309]

q_1 또는 q_2 가 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^{c1} 끼리 또는 R^{c2} 끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0310]

X^{c1} 이 나타내는 일반식 (c2-1-1)로 표시되는 2가의 기는 이하와 같다.



[0311]

[0312]

(식 중, R^{c3} 및 R^{c4} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기 또는 할로젠 원자이다. X^{c2} 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기, 에테르기, 술폰드기, 술폰닐기, 카르보닐옥시기, 케토기 또는 단결합이다. q_3 및 q_4 는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이다.)

[0313]

R^{c3} 및 R^{c4} 가 나타내는 탄소수 1 내지 5의 지방족 탄화수소기, 할로젠 원자로서는, R^{c1} 의 경우와 마찬가지로 설명된다.

[0314]

X^{c2} 가 나타내는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기로서는, X^{c1} 이 나타내는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알킬리덴기와 동일한 것을 들 수 있다.

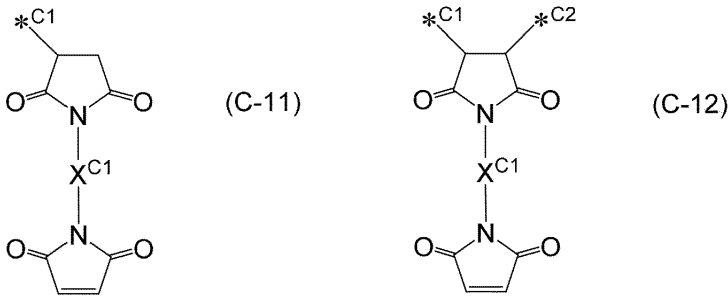
[0315]

q_3 및 q_4 는, 각각 독립적으로, 0 내지 4의 정수이고, 입수 용이성의 관점에서, 모두, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1, 더욱 바람직하게는 0이다. q_3 또는 q_4 가 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R^{c3} 끼리 또는 R^{c4} 끼리는, 각각 동일해도 되고, 달라도 된다.

[0316] 상기 일반식 (c2-1)로 표시되는 화합물로서는, 유기 용매에 대한 용해성 및 반응 중의 겔화 억제에 관한 점, 그리고 얻어지는 (C1) 성분의 다른 수지와와의 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점에서, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드가 바람직하다.

[0317] 변성 공액 디엔 폴리머 (C1)은, 측쇄에, 공액 디엔 폴리머 (c1)이 갖는 비닐기와, 말레이미드 화합물 (c2)가 갖는 N-치환 말레이미드기가 반응하여 이루어지는 치환기[이하, 「치환기 (x)」라 칭하는 경우가 있다.]를 갖는 것이 바람직하다.

[0318] 치환기 (x)는, 다른 수지와와의 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점에서, 말레이미드 화합물 (c2) 유래의 구조로서, 하기 일반식 (C-11) 또는 (C-12)로 표시되는 구조를 포함하는 기인 것이 바람직하다.

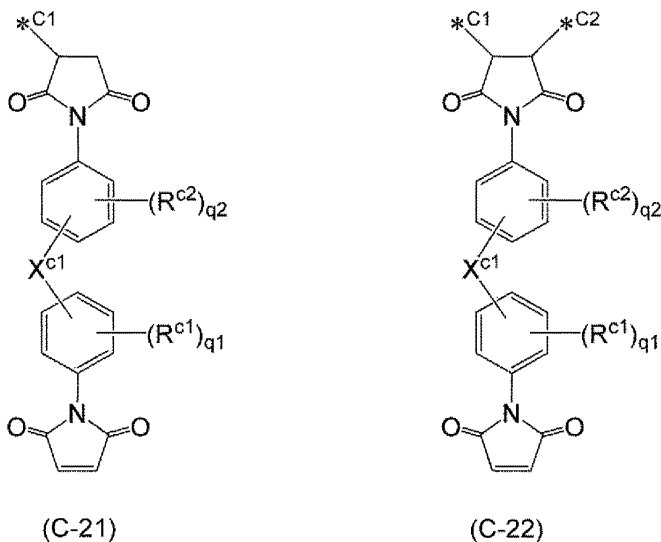


[0319]

[0320] (식 중, X^{C1} 은, 2개의 유기기이고, $*^{C1}$ 은, 공액 디엔 폴리머 (c1)이 측쇄에 갖는 비닐기 유래의 탄소 원자에 결합하는 부위이다. $*^{C2}$ 는, 다른 원자에 결합하는 부위이다.)

[0321] 상기 일반식 (C-11) 및 (C-12) 중의 X^{C1} 에 대한 설명은, 상기 일반식 (b1-1) 중의 X^{b1} 에 대한 설명과 동일하다.

[0322] 치환기 (x)는, 다른 수지와와의 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점에서, 말레이미드 화합물 (c2) 유래의 구조로서, 하기 일반식 (C-21)로 표시되는 구조 및 하기 일반식 (C-22)로 표시되는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하다.



[0323]

[0324] (식 중, R^{C1} , R^{C2} , X^{C1} , $q1$ 및 $q2$ 에 대한 설명은, 상기 일반식 (c2-1)에 있어서의 설명한 바와 같다. $*^{C1}$ 및 $*^{C2}$ 에 대한 설명은, 상기 일반식 (C-11) 및 (C-12)에 있어서의 설명한 바와 같다.)

[0325] 변성 공액 디엔 폴리머 (C1)은, 측쇄에, 치환기 (x)와 비닐기 (y)를 갖는 것이 바람직하다.

[0326] 변성 공액 디엔 폴리머 (C1) 중에 치환기 (x)가 어느 정도 존재하는지는, (c1) 성분의 비닐기가 (c2) 성분에 의해 어느 정도 변성된 것인지[이하, 「비닐기 변성률」이라 칭하는 경우가 있다.]를 지표로 할 수 있다.

[0327] 비닐기 변성률은, 특별히 한정되지는 않지만, 다른 수지와와의 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점

에서, 바람직하게는 20 내지 70%, 보다 바람직하게는 30 내지 60%, 더욱 바람직하게는 35 내지 50%이다. 여기서, 비닐기 변성률은, 실시예에 기재된 방법에 의해 구한 값이다.

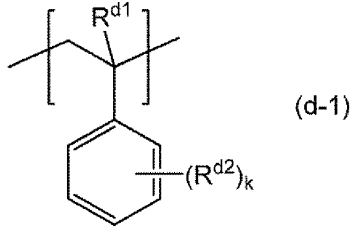
- [0328] 비닐기 (y)는, 부타디엔 유래의 구조 단위가 갖는 1,2-비닐기인 것이 바람직하다.
- [0329] (변성 공액 디엔 폴리머 (C1)의 제조 방법)
- [0330] (C1) 성분은, 공액 디엔 폴리머 (c1)과 말레이미드 화합물 (c2)를 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0331] 공액 디엔 폴리머 (c1)과 말레이미드 화합물 (c2)를 반응시키는 방법은 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들어, 공액 디엔 폴리머 (c1), 말레이미드 화합물 (c2), 반응 촉매 및 유기 용매를 반응 용기에 투입하고, 필요에 따라, 가열, 보온, 교반 등을 하면서 반응시킴으로써 (C1) 성분을 얻을 수 있다.
- [0332] 상기 반응의 반응 온도는, 작업성 및 반응 중의 겔화 억제의 관점에서, 바람직하게는 70 내지 120℃, 보다 바람직하게는 80 내지 110℃, 더욱 바람직하게는 85 내지 105℃이다.
- [0333] 상기 반응의 반응 시간은, 마찬가지로의 관점에서, 바람직하게는 0.5 내지 15시간, 보다 바람직하게는 1 내지 10시간, 더욱 바람직하게는 3 내지 7시간이다.
- [0334] 단, 이들 반응 조건은, 사용하는 원료의 종류 등에 따라 적절히 조정할 수 있고, 특별히 한정되지는 않는다.
- [0335] 상기 반응에서 사용되는 유기 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 부탄올, 부틸셀로솔브, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 알코올계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤계 용매; 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 메톡시에틸아세테이트, 에톡시에틸아세테이트, 부톡시에틸아세테이트, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용매; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 질소 원자 함유 용매 등을 들 수 있다.
- [0336] 유기 용매는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이것들 중에서도, 수지 용해성의 관점에서, 톨루엔이 바람직하다.
- [0337] 상기 반응을 유기 용매 중에서 행하는 경우, 반응 용액 중에 있어서의 공액 디엔 폴리머 (c1) 및 말레이미드 화합물 (c2)의 합계 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 10 내지 70질량%, 보다 바람직하게는 15 내지 60질량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 50질량%이다. 공액 디엔 폴리머 (c1) 및 말레이미드 화합물 (c2)의 합계 함유량이 상기 하한값 이상이면, 양호한 반응 속도가 얻어져, 생산성이 더 양호해지는 경향이 있다. 또한, 공액 디엔 폴리머 (c1) 및 말레이미드 화합물 (c2)의 합계 함유량이 상기 상한값 이하이면, 더 양호한 용해성이 얻어지고, 교반 효율이 향상되어, 겔화를 더 억제하는 경향이 있다.
- [0338] 반응 촉매로서는, 반응 중의 겔화를 억제하면서, 충분한 반응성이 얻어진다는 관점에서, 유기 과산화물이 바람직하고, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠이 보다 바람직하다.
- [0339] 반응 촉매는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0340] 반응 촉매의 사용량은, 특별히 한정되지는 않지만, 공액 디엔 폴리머 (c1) 및 말레이미드 화합물 (c2)의 총량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 1.2질량부, 보다 바람직하게는 0.03 내지 1.0질량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.8질량부이다.
- [0341] 상기 반응을 행할 때에 있어서의, 공액 디엔 폴리머 (c1)이 갖는 측쇄 비닐기의 몰수(M_v)에 대한, 말레이미드 화합물 (c2)가 갖는 N-치환 말레이미드기의 몰수(M_n)의 비율 (M_n/M_v)는, 특별히 한정되지는 않지만, 얻어지는 (C1) 성분의 다른 수지와와의 상용성 및 반응 중의 겔화 억제의 관점에서, 바람직하게는 0.001 내지 0.5, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.1, 더욱 바람직하게는 0.008 내지 0.05이다.
- [0342] (C) 성분의 수 평균 분자량은, 특별히 한정되지는 않지만, 다른 수지와와의 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점에서, 바람직하게는 700 내지 6,000, 보다 바람직하게는 800 내지 5,000, 더욱 바람직하게는 900 내지 4,500, 특히 바람직하게는 1,000 내지 4,000이다.
- [0343] 본 실시 형태의 수지 조성물이 (C) 성분을 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 다른 수지와와의 상용성, 유전 특성, 저열 팽창성 및 내열성의 관점에서, 수지 조성물 중의 수지 성분의 총합 100질량부에 대하여, 바람직하게는 1 내지 50질량부, 보다 바람직하게는 5 내지 40질량부, 더욱 바람직하게는 10 내지 30질량부, 특히 바람직하게는 15 내지 25질량부이다.

[0344] <스티렌계 열가소성 엘라스토머 (D)>

[0345] (D) 성분으로서, 스티렌계 화합물 유래의 구조 단위를 갖는 열가소성 엘라스토머라면 특별히 제한은 없다.

[0346] (D) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0347] (D) 성분으로서, 하기 일반식 (d-1)로 표시되는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.



[0348]

[0349] (식 중, R^{d1} 은, 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, R^{d2} 는, 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. k 는, 0 내지 5의 정수이다.)

[0350] R^{d1} 및 R^{d2} 가 나타내는 탄소수 1 내지 5의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 탄소수 1 내지 3의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 또는 2의 알킬기가 보다 바람직하고, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0351] k 는, 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 보다 바람직하게는 0 또는 1, 더욱 바람직하게는 0이다.

[0352] (D) 성분이 갖는 스티렌계 화합물 유래의 구조 단위 이외의 구조 단위로서는, 예를 들어 부타디엔 유래의 구조 단위, 이소프렌 유래의 구조 단위, 말레산 유래의 구조 단위, 무수 말레산 유래의 구조 단위 등을 들 수 있다.

[0353] 상기 부타디엔 유래의 구조 단위 및 상기 이소프렌 유래의 구조 단위는, 수소 첨가되어 있어도 된다. 수소 첨가되어 있는 경우, 부타디엔 유래의 구조 단위는 에틸렌 단위와 부틸렌 단위가 혼합된 구조 단위로 되고, 이소프렌 유래의 구조 단위는 에틸렌 단위와 프로필렌 단위가 혼합된 구조 단위로 된다.

[0354] (D) 성분으로서, 유전 특성, 도체와의 접착성, 내열성, 유리 전이 온도 및 저열 팽창성의 관점에서, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 수소 첨가물(SEBS, SBBS), 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체의 수소 첨가물(SEPS) 및 스티렌-무수 말레산 공중합체(SMA)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하고, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 수소 첨가물(SEBS) 및 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체의 수소 첨가물(SEPS)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 보다 바람직하고, 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체의 수소 첨가물(SEBS)이 더욱 바람직하다.

[0355] 상기 SEBS에 있어서, 스티렌 유래의 구조 단위의 함유율[이하, 「스티렌 함유율」이라 칭하는 경우가 있다.]은, 특별히 한정되지는 않지만, 유전 특성, 도체와의 접착성, 내열성, 유리 전이 온도 및 저열 팽창성의 관점에서, 바람직하게는 5 내지 80질량%, 보다 바람직하게는 10 내지 75질량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 70질량%, 특히 바람직하게는 20 내지 50질량%이다.

[0356] SEBS의 멜트 플로 레이트(MFR)는, 특별히 한정되지는 않지만, 230℃, 하중 2.16kgf(21.2N)의 측정 조건에서는, 바람직하게는 0.1 내지 20g/10min, 보다 바람직하게는 0.3 내지 17g/10min, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15g/10min이다.

[0357] SEBS의 시판품으로서, 예를 들어 아사히 가세이 가부시키가이샤제의 터프테크(등록 상표) H시리즈, M시리즈, 가부시키가이샤 쿠라레제의 셉톤(등록 상표) 시리즈, 크레이튼 폴리머 재팬 가부시키가이샤제의 크레이튼(등록 상표) G폴리머 시리즈 등을 들 수 있다.

[0358] (D) 성분의 중량 평균 분자량(M_w)은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 12,000 내지 1,000,000, 보다 바람직하게는 30,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 50,000 내지 120,000, 특히 바람직하게는 70,000 내지 100,000이다. 중량 평균 분자량(M_w)은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해 폴리스티렌 환산으로 측정되는 값을 의미한다.

[0359] 본 실시 형태의 수지 조성물이 (D) 성분을 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 유전 특성,

내열성, 성형성 및 상용성의 관점에서, 수지 조성물 중의 수지 성분의 총합 100질량부에 대하여, 바람직하게는 10 내지 60질량부, 보다 바람직하게는 15 내지 50질량부, 더욱 바람직하게는 20 내지 40질량부, 특히 바람직하게는 25 내지 30질량부이다.

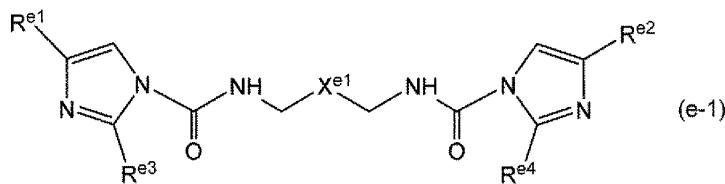
[0360] <이미다졸 화합물 또는 그 변성물 (E)>

[0361] 본 실시 형태의 수지 조성물은, (E) 성분을 함유함으로써, 보다 한층, 양호한 내열성을 가지면서도, 우수한 유전 특성을 발현하는 경향이 있다.

[0362] (E) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

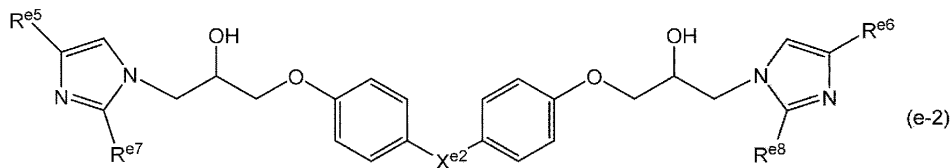
[0363] (E) 성분으로서, 예를 들어 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-1-메틸이미다졸, 1,2-디에틸이미다졸, 1-에틸-2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 4-에틸-2-메틸이미다졸, 1-이소부틸-2-메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2,3-디히드로-1H-피콜로[1,2-a]벤즈이미다졸, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸릴-(1')]에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4'-메틸이미다졸릴-(1')]에틸-s-트리아진 등의 이미다졸 화합물; 이소시아네이트마스크이미다졸, 에폭시마스크이미다졸, 상기 이미다졸 화합물과 트리멜리트산의 염, 상기 이미다졸 화합물과 이소시아누르산의 염, 상기 이미다졸 화합물과 브롬화수소산의 염 등의 변성 이미다졸 화합물 등을 들 수 있다.

[0364] 이미다졸 화합물의 변성물로서는, 하기 일반식 (e-1) 또는 하기 일반식 (e-2)로 표시되는 변성 이미다졸 화합물이 바람직하다.



[0365]

[0366] (식 중, R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기 또는 페닐기이고, X^{e1} 은, 알킬렌기 또는 2가의 방향족 탄화수소기이다.)



[0367]

[0368] (식 중, R^{e5} , R^{e6} , R^{e7} 및 R^{e8} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기 또는 페닐기이고, X^{e2} 는, 알킬렌기, 알킬리렌기, 에테르기 또는 술폰닐기이다.)

[0369] 본 실시 형태의 수지 조성물은, 상기 일반식 (e-1) 또는 상기 일반식 (e-2)로 표시되는 변성 이미다졸 화합물을 함유함으로써, 보다 한층, 수지 성분의 상용성이 우수한 것이 된다. 그 원인은 명확하지는 않지만 다음과 같이 추측된다. 상기 변성 이미다졸 화합물은, 극성이 높은 기로서 이미다졸릴기, 극성이 낮은 기로서 상기 일반식 (e-1) 중의 「-CH₂-X^{e1}-CH₂-」 및 상기 일반식 (e-2) 중의 「-Ph-X^{e2}-Ph-」로 표시되는 탄화수소기를 갖고 있다. 그 때문에, 상기 변성 이미다졸 화합물은, 극성이 높은 (B) 성분과, 극성이 낮은 엘라스토펜의 상용화제로서 기능하고 있을 것으로 추측된다.

[0370] 상기 일반식 (e-1)로 표시되는 변성 이미다졸 화합물을 함유하는 수지 조성물은, 양호한 내열성을 가지면서도 특히 유전 특성이 우수한 것이 되는 경향이 있다. 또한, 상기 일반식 (e-2)로 표시되는 변성 이미다졸 화합물을 함유하는 수지 조성물은, 유전 특성의 향상과 함께, 특히 내열성이 우수한 것이 되는 경향이 있다.

- [0371] 상기 일반식 (e-1) 중의 R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 가 나타내는 지방족 탄화수소기의 탄소수는 1 내지 20이고, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 또는 2이다.
- [0372] R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} 및 R^{e4} 가 나타내는 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 스테아릴기 등의 알킬기; 알케닐기; 알키닐기 등을 들 수 있다. 이들 지방족 탄화수소기는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 어느 것이어도 된다. 이것들 중에서도, 메틸기, 에틸기가 바람직하다.
- [0373] 상기 일반식 (e-1) 중의 X^{e1} 이 나타내는 알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 8, 더욱 바람직하게는 3 내지 5이다.
- [0374] X^{e1} 이 나타내는 알킬렌기로서는, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-트리메틸렌기, 1,4-테트라메틸렌기, 1,5-펜타메틸렌기, 1,6-헥사메틸렌기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 1,4-테트라메틸렌기가 바람직하다.
- [0375] X^{e1} 이 나타내는 2가의 방향족 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 6 내지 20, 보다 바람직하게는 6 내지 15, 더욱 바람직하게는 6 내지 12이다.
- [0376] X^{e1} 이 나타내는 2가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐렌기, 비페닐렌기, 터페닐렌기, 나프틸렌기, 안트릴렌기 등을 들 수 있다.
- [0377] 상기 일반식 (e-2) 중의 R^{e5} , R^{e6} , R^{e7} 및 R^{e8} 이 나타내는 지방족 탄화수소기의 탄소수는 1 내지 20이고, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 5, 더욱 바람직하게는 1 또는 2이다.
- [0378] R^{e5} , R^{e6} , R^{e7} 및 R^{e8} 이 나타내는 지방족 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 스테아릴기 등의 알킬기; 알케닐기; 알키닐기 등을 들 수 있다. 이들 지방족 탄화수소기는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 어느 것이어도 된다.
- [0379] R^{e5} , R^{e6} , R^{e7} 및 R^{e8} 이 나타내는 원자 또는 기 중에서도, R^{e5} 및 R^{e6} 은 수소 원자인 것이 바람직하고, R^{e7} 및 R^{e8} 은 페닐기인 것이 바람직하다.
- [0380] 상기 일반식 (e-2) 중의 X^{e2} 가 나타내는 알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 2 내지 8, 더욱 바람직하게는 3 내지 5이다.
- [0381] X^{e2} 가 나타내는 알킬렌기로서는, 예를 들어 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-트리메틸렌기, 1,4-테트라메틸렌기, 1,5-펜타메틸렌기, 1,6-헥사메틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0382] X^{e2} 가 나타내는 알킬리렌기의 탄소수는, 바람직하게는 3 내지 10, 보다 바람직하게는 3 내지 8, 더욱 바람직하게는 3 내지 5이다.
- [0383] X^{e2} 가 나타내는 알킬리렌기로서는, 예를 들어 에틸리렌기, 프로필리렌기, 이소프로필리렌기, 부틸리렌기, 이소부틸리렌기, 펜틸리렌기, 이소펜틸리렌기 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 프로필리렌기가 바람직하다.
- [0384] 본 실시 형태의 수지 조성물이 (E) 성분을 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 상용성, 유전 특성 및 내열성의 관점에서, 수지 조성물 중의 수지 성분의 총합 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 내지 10질량부, 보다 바람직하게는 0.1 내지 6질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 4질량부, 특히 바람직하게는 0.8 내지 2질량부이다.
- [0385] <무기 충전재 (F)>
- [0386] 본 실시 형태의 수지 조성물에 무기 충전재 (F)[이하, 「(F) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]를 함유시킴으로써, 열팽창 계수, 탄성률성, 내열성 및 난연성이 더 향상되는 경향이 있다.
- [0387] 무기 충전재 (F)는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0388] (F) 성분으로서, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 실리카, 알루미늄, 산화티타늄, 마이카, 베릴리아, 티

타늄산바륨, 티타늄산칼륨, 티타늄산스트론튬, 티타늄산칼슘, 탄산알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 규산알루미늄, 탄산칼슘, 규산칼슘, 규산마그네슘, 질화규소, 질화붕소, 클레이, 탈크, 붕산알루미늄, 탄화규소 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 열팽창 계수, 탄성률, 내열성 및 난연성의 관점에서, 실리카, 알루미늄, 마이카, 탈크가 바람직하고, 실리카, 알루미늄이 보다 바람직하고, 실리카가 더욱 바람직하다.

- [0389] 실리카로서는, 예를 들어 습식법으로 제조되어 함유율이 높은 침강 실리카와, 건식법으로 제조되어 결합수 등을 거의 포함하지 않는 건식법 실리카 등을 들 수 있다. 또한, 건식법 실리카로서는, 또한 제조법의 차이에 의해, 예를 들어 파쇄 실리카, 폼드실리카, 용융 실리카 등을 들 수 있다.
- [0390] 무기 충전재 (F)의 입경은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 0.01 내지 20 μm , 보다 바람직하게는 0.1 내지 10 μm , 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1 μm , 특히 바람직하게는 0.3 내지 0.8 μm 이다. 여기서, 무기 충전재 (F)의 입경이란, 평균 입자경을 가리키고, 입자의 전체 체적을 100%로 하여 입자경에 의한 누적 도수 분포 곡선을 구했을 때, 체적 50%에 상당하는 점의 입자경이다. 무기 충전재 (F)의 입경은, 레이저 회절 산란법을 사용한 입도 분포 측정 장치 등에서 측정할 수 있다.
- [0391] 무기 충전재 (F)의 형상으로서는, 구상, 파쇄상 등을 들 수 있고, 구상인 것이 바람직하다.
- [0392] 본 실시 형태의 수지 조성물이 무기 충전재 (F)를 함유하는 경우, 수지 조성물 중에 있어서의 무기 충전재 (F)의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 저열 팽창성, 탄성률, 내열성 및 난연성의 관점에서, 수지 조성물의 고형분 총량(100질량%)에 대하여, 바람직하게는 10 내지 70질량%, 보다 바람직하게는 20 내지 65질량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 60질량%, 특히 바람직하게는 40 내지 55질량%이다.
- [0393] 본 실시 형태의 수지 조성물이 무기 충전재 (F)를 함유하는 경우, 무기 충전재 (F)의 분산성 및 유기 성분과의 밀착성을 향상시킬 목적으로, 필요에 따라, 커플링제를 병용해도 된다.
- [0394] <난연제 (G)>
- [0395] 본 실시 형태의 수지 조성물은, 난연제 (G)를 함유함으로써, 수지 조성물의 난연성이 더 향상되는 경향이 있다.
- [0396] 난연제 (G)는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 필요에 따라 난연 보조제를 함유시켜도 된다.
- [0397] 난연제 (G)로서는, 예를 들어 인계 난연제, 금속 수화물, 할로겐계 난연제 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 환경 문제의 관점에서, 인계 난연제 및 금속 수화물이 바람직하다.
- [0398] -인계 난연제-
- [0399] 인계 난연제는, 일반적으로 난연제로서 사용되는 것 중, 인 원자를 함유하는 것이라면 특별히 제한없이 사용할 수 있지만, 환경 문제의 관점에서, 할로겐 원자를 함유하지 않는 것이 바람직하다.
- [0400] 인계 난연제는, 무기계의 인계 난연제여도 되지만, 유전 특성, 도체와의 접착성, 내열성, 유리 전이 온도, 저열 팽창성 및 난연성의 관점에서, 유기계의 인계 난연제가 바람직하다.
- [0401] 무기계의 인계 난연제로서는, 예를 들어 적인; 인산일암모늄, 인산이암모늄, 인산삼암모늄, 폴리인산암모늄 등의 인산암모늄; 인산아미드 등의 무기계 질소 함유 인 화합물; 인산; 포스핀옥시드 등을 들 수 있다.
- [0402] 유기계의 인계 난연제로서는, 예를 들어 방향족 인산에스테르, 1치환 포스폰산디에스테르, 2치환 포스핀산에스테르, 2치환 포스핀산의 금속염, 유기계 질소 함유 인 화합물, 환상 유기 인 화합물, 포스핀옥사이드 화합물 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 방향족 인산에스테르, 2치환 포스핀산의 금속염, 포스핀옥사이드 화합물이 바람직하다. 여기서, 2치환 포스핀산의 금속염으로서, 예를 들어 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 칼슘염, 마그네슘염, 알루미늄염, 티타늄염, 아연염 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 알루미늄염이 바람직하다.
- [0403] 방향족 인산에스테르로서는, 예를 들어 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리크실레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크레실디-2,6-크실레닐포스페이트, 레조르시놀비스(디페닐포스페이트), 1,3-페닐렌비스(디-2,6-크실레닐포스페이트), 비스페놀 A-비스(디페닐포스페이트), 1,3-페닐렌비스(디페닐포스페이트) 등을 들 수 있다.
- [0404] 1치환 포스폰산디에스테르로서는, 예를 들어 페닐포스폰산디비닐, 페닐포스폰산디알릴, 페닐포스폰산비스(1-부테닐) 등을 들 수 있다.

- [0405] 2치환 포스핀산에스테르로서는, 예를 들어 디페닐포스핀산페닐, 디페닐포스핀산메틸 등을 들 수 있다.
- [0406] 2치환 포스핀산의 금속염으로서는, 예를 들어 디알킬포스핀산의 금속염, 디알릴포스핀산의 금속염, 디비닐포스핀산의 금속염, 디아릴포스핀산의 금속염 등을 들 수 있다. 이것들의 금속염으로서는, 알루미늄염이 바람직하다.
- [0407] 유기계 질소 함유 인 화합물로서는, 예를 들어 비스(2-알릴페녹시)포스파젠, 디크레딜포스파젠 등의 포스파젠 화합물; 인산멜라민; 피로인산멜라민; 폴리인산멜라민; 폴리인산멜람 등을 들 수 있다.
- [0408] 환상 유기 인 화합물로서는, 예를 들어 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 10-(2,5-디히드록시페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드 등을 들 수 있다.
- [0409] 포스핀옥사이드 화합물로서는, 예를 들어 파라크실릴렌비스디페닐포스핀옥사이드, 파라페닐렌비스디페닐포스핀옥사이드, 에틸렌비스디페닐포스핀옥사이드, 비페닐렌비스디페닐포스핀옥사이드, 나프틸렌비스디페닐포스핀옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0410] 이상의 유기계의 인계 난연제 중에서도, 방향족 인산에스테르, 2치환 포스핀산의 금속염, 포스핀옥사이드 화합물이 바람직하고, 1,3-페닐렌비스(디-2,6-크실레닐포스페이트), 디알킬포스핀산의 알루미늄염, 파라크실릴렌비스디페닐포스핀옥사이드가 보다 바람직하다.
- [0411] -금속 수화물-
- [0412] 금속 수화물로서는, 예를 들어 수산화알루미늄의 수화물, 수산화마그네슘의 수화물 등을 들 수 있다.
- [0413] -할로겐계 난연제-
- [0414] 할로겐계 난연제로서는, 예를 들어 염소계 난연제, 브롬계 난연제 등을 들 수 있다. 염소계 난연제로서는, 예를 들어 염소화파라핀 등을 들 수 있다.
- [0415] 본 실시 형태의 수지 조성물이, (G) 성분으로서 인계 난연제를 함유하는 경우, 수지 조성물 중의 인계 난연제의 함유량은, 특별히 한정되지는 않지만, 난연성, 성형성 및 내열성의 관점에서, 수지 조성물 중의 수지 성분의 총합 100질량부에 대하여, 인 원자 환산으로, 바람직하게는 0.2 내지 10질량부, 보다 바람직하게는 0.3 내지 7질량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5질량부, 특히 바람직하게는 1 내지 3질량부이다.
- [0416] <그밖의 성분 (H)>
- [0417] 본 실시 형태의 수지 조성물은, 또한 상기 이외의 그밖의 성분 (H)[이하, 「(H) 성분」이라 칭하는 경우가 있다.]를 함유하여 이루어지는 것이어도 된다. 그밖의 성분 (H)로서는, 예를 들어 상기 각 성분 이외의, 열경화성 수지, 열가소성 폴리머, 경화 촉진제, 난연제, 첨가제, 유기 용매 등을 들 수 있다.
- [0418] (H) 성분은, 각각에 대하여, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0419] (H) 성분인 경화 촉진제로서는, 예를 들어 p-톨루엔술폰산 등의 산성 촉매; 트리에틸아민, 피리딘, 트리부틸아민 등의 아민 화합물; 제3급 아민 화합물; 제4급 암모늄 화합물; 트리페닐포스핀 등의 인계 화합물; 디쿠틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산-3,2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시이소프로필 모노카르보네이트, α, α'-비스(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠 등의 유기 과산화물; 망간, 코발트, 아연 등의 카르복실산염 등을 들 수 있다.
- [0420] (H) 성분인 첨가제로서는, 예를 들어 산화 방지제, 열 안정제, 대전 방지제, 자외선 흡수제, 안료, 착색제, 활제 등을 들 수 있다.
- [0421] (H) 성분의 사용량은, 특별히 한정되지는 않고, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 사용하면 된다.
- [0422] (유기 용매)
- [0423] 본 실시 형태의 수지 조성물은, 유기 용매를 함유하고 있어도 된다. 유기 용매로 희석함으로써, 본 실시 형태의 수지 조성물의 취급성 및 후술하는 프리프레그의 제조의 용이함이 향상되는 경향이 있다. 유기 용매를 함유시킨 수지 조성물은, 일반적으로, 수지 바니시 또는 바니시라고 칭해지는 경우가 있다.
- [0424] 유기 용매로서는, 예를 들어 에탄올, 프로판올, 부탄올, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 등의 알코올계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용매; 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매; 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸포름아미드,

디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 질소 원자 함유 용매; 디메틸술폰옥시드 등의 황 원자 함유 용매; γ -부티로락톤 등의 에스테르계 용매 등을 들 수 있다.

- [0425] 이것들 중에서도, 용해성의 관점에서, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 질소 원자 함유 용매, 방향족 탄화수소계 용매가 바람직하고, 방향족 탄화수소계 용매가 보다 바람직하고, 톨루엔이 더욱 바람직하다.
- [0426] 본 실시 형태의 수지 조성물이 유기 용매를 함유하는 경우, 수지 조성물의 고형분 농도는, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 30 내지 90질량%, 보다 바람직하게는 35 내지 80질량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 질량%이다. 수지 조성물의 고형분 농도가 상기 범위 내이면, 수지 조성물의 취급성이 용이해져, 기재에 대한 함침성 및 제조되는 프리프레그의 외관이 더 양호해지는 경향이 있다. 또한, 후술하는 프리프레그 중의 수지의 고형분 농도의 조정이 용이해져, 원하는 두께를 갖는 프리프레그의 제조가 더 용이해지는 경향이 있다.
- [0427] <수지 조성물의 제조 방법>
- [0428] 본 실시 형태의 수지 조성물은, 상기 각 성분을 공지의 방법으로 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이때, 각 성분은 교반하면서 용해 또는 분산시켜도 된다. 혼합 순서, 온도, 시간 등의 조건은, 특별히 한정되지는 않고, 원료의 종류 등에 따라 임의로 설정하면 된다.
- [0429] <수지 조성물의 물성>
- [0430] (유전 특성)
- [0431] 본 실시 형태의 수지 조성물 경화물 10GHz에 있어서의 유전율(Dk)은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.9 이하, 더욱 바람직하게는 2.8 이하이다. 상기 유전율(Dk)은 작을수록 바람직하고, 그 하한값에 특별히 제한은 없지만, 다른 물성과의 밸런스를 고려하여, 예를 들어 2.3 이상이어도 되고, 2.4 이상이어도 되고, 2.5 이상이어도 된다. 유전율(Dk)은, 공동 공진기 섭동법에 준거한 값이고, 더 상세하게는, 실시예에 기재하는 방법에 의해 측정된 값이다. 또한, 본 명세서에 있어서, 단순히 유전율이라고 할 때, 비유전율을 의미한다.
- [0432] 본 실시 형태의 수지 조성물 경화물 10GHz에 있어서의 유전 정접(Df)은, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 0.0050 이하, 보다 바람직하게는 0.0040 이하, 더욱 바람직하게는 0.0030 이하, 특히 바람직하게는 0.0025 이하, 가장 바람직하게는 0.0022 이하이다. 유전 정접(Df)은 작을수록 바람직하고, 그 하한값에 특별히 제한은 없지만, 다른 물성과의 밸런스를 고려하여, 예를 들어 0.0010 이상이어도 되고, 0.0013 이상이어도 되고, 0.0015 이상이어도 된다. 유전 정접(Df)은, 공동 공진기 섭동법에 준거한 값이고, 더 상세하게는, 실시예에 기재하는 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0433] (유리 전이 온도)
- [0434] 본 실시 형태의 수지 조성물은, 특별히 한정되지는 않지만, 실시예에 기재된 방법으로 측정된 유리 전이 온도가, 바람직하게는 190℃ 이상, 보다 바람직하게는 200℃ 이상, 더욱 바람직하게는 210℃ 이상이다. 유리 전이 온도는 높을수록 바람직하지만, 제조 용이성의 관점에서, 300℃ 이하여도 되고, 270℃ 이하여도 되고, 250℃ 이하여도 된다.
- [0435] [프리프레그]
- [0436] 본 실시 형태의 프리프레그는, 본 실시 형태의 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 프리프레그이다.
- [0437] 본 실시 형태의 프리프레그가 함유하는 시트상 섬유 보강 기재로서는, 각종 전기 절연 재료용 적층판에 사용되고 있는 공지의 시트상 섬유 보강 기재를 사용할 수 있다.
- [0438] 시트상 섬유 보강 기재의 재질로서는, 예를 들어 E유리, D유리, S유리, Q유리 등의 무기물 섬유; 폴리이미드, 폴리에스테르, 테트라플루오로에틸렌 등의 유기 섬유; 이것들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들 시트상 섬유 보강 기재는, 예를 들어 직포, 부직포, 로빙, 칩드 스트랜드 매트, 서페이싱 매트 등의 형상을 갖는다.
- [0439] 시트상 섬유 보강 기재의 두께는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 0.02 내지 0.5mm이다.
- [0440] 시트상 섬유 보강 기재는, 수지 조성물의 함침성, 적층판으로 했을 때의 내열성, 내흡습성 및 가공성의 관점에서, 커플링제 등으로 표면 처리한 것이어도 되고, 기계적으로 개선편리를 실시한 것이어도 된다.
- [0441] 본 실시 형태의 프리프레그는, 예를 들어 본 실시 형태의 수지 조성물을, 시트상 섬유 보강 기재에 함침 또는

도포하고 나서, 필요에 따라, 건조시킴으로써 제조할 수 있다.

- [0442] 수지 조성물을 시트상 섬유 보강 기재에 함침 또는 도포하는 방법으로서, 예를 들어 핫 멜트법, 솔벤트법 등을 채용할 수 있다.
- [0443] 핫 멜트법은, 유기 용매를 함유하지 않는 수지 조성물을, 시트상 섬유 보강 기재에 함침 또는 도포하는 방법이다. 핫 멜트법의 일 양태로서는, 수지 조성물을, 박리성이 양호한 도공지에 일단 코팅하고 나서, 코팅한 수지 조성물을 시트상 섬유 보강 기재에 라미네이트하는 방법을 들 수 있다. 또한, 핫 멜트법의 다른 양태로서는, 수지 조성물을 다이 코터 등에 의해 시트상 섬유 보강 기재에 직접 도포하는 방법을 들 수 있다.
- [0444] 솔벤트법은, 유기 용매를 함유하는 수지 조성물을, 시트상 섬유 보강 기재에 함침 또는 도포하는 방법이다. 구체적으로는, 예를 들어 유기 용매를 함유하는 수지 조성물에 시트상 섬유 보강 기재를 침지한 후, 건조시키는 방법을 들 수 있다.
- [0445] 솔벤트법의 건조 조건으로서, 예를 들어 80 내지 200℃에서, 1 내지 30분간 가열하는 조건으로 할 수 있다. 건조에 의해, 유기 용매를 제거함과 함께, 수지 조성물을 반경화(B스테이지화)시켜, 본 실시 형태의 프리프레그가 얻어진다.
- [0446] 본 실시 형태의 프리프레그 중의 수지 조성물 유래의 고형분 농도는, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 30 내지 90질량%이다. 프리프레그 중의 수지 조성물 유래의 고형분 농도가 상기 범위 내이면, 적층판으로 했을 때 더 양호한 성형성이 얻어지는 경향이 있다.
- [0447] [수지 필름]
- [0448] 본 실시 형태의 수지 필름은, 본 실시 형태의 수지 조성물을 함유하여 이루어지는 수지 필름이다.
- [0449] 본 실시 형태의 수지 필름은, 예를 들어 유기 용매를 함유하는 수지 조성물, 즉 수지 바니시를 지지체로 도포하고 나서, 가열 건조시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0450] 지지체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀의 필름; 폴리에틸렌테레프탈레이트[이하, 「PET」라고 칭하는 경우가 있다.], 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르의 필름; 폴리카르보네이트 필름, 폴리이미드 필름 등의 각종 플라스틱 필름; 구리박, 알루미늄박 등의 금속박; 이형지 등을 들 수 있다.
- [0451] 지지체는, 매트 처리, 코로나 처리 등의 표면 처리를 실시한 것이어도 된다. 또한, 지지체는, 실리콘 수지계 이형제, 알키드 수지계 이형제, 불소 수지계 이형제 등에 의한 이형 처리를 실시한 것이어도 된다.
- [0452] 지지체의 두께는, 특별히 한정되지는 않지만, 바람직하게는 10 내지 150 μm , 보다 바람직하게는 20 내지 100 μm , 더욱 바람직하게는 25 내지 50 μm 이다.
- [0453] 수지 바니시를 도포하기 위한 도포 장치로서는, 예를 들어 콤팩트 코터, 바 코터, 키스 코터, 롤 코터, 그라비아 코터, 다이 코터 등의 당업자에게 공지된 도포 장치를 사용할 수 있다. 이들 도포 장치는, 형성하는 막 두께에 따라, 적절히 선택하면 된다.
- [0454] 수지 조성물을 도포한 후의 건조 조건은, 유기 용매의 함유량, 비점 등에 따라 적절히 결정하면 되고, 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들어, 40 내지 60질량%의 방향족 탄화수소계 용매를 함유하는 수지 바니시의 경우, 50 내지 200℃에서 3 내지 10분간 정도 건조시킴으로써 수지 필름을 적합하게 형성할 수 있다.
- [0455] [적층판]
- [0456] 본 실시 형태의 적층판은, 본 실시 형태의 프리프레그와 금속박을 함유하여 이루어지는 적층판이다. 또한, 금속박을 갖는 적층판은, 금속 피복 적층판이라고 칭해지는 경우도 있다.
- [0457] 금속박의 금속으로서, 전기 절연 재료 용도로 사용되는 것이라면 특별히 한정되지는 않지만, 도전성의 관점에서, 구리, 금, 은, 니켈, 백금, 몰리브덴, 루테튬, 알루미늄, 텅스텐, 철, 티타늄, 크롬, 이들 금속 원소를 1종 이상 함유하는 합금이 바람직하고, 구리, 알루미늄이 보다 바람직하고, 구리가 더욱 바람직하다.
- [0458] 본 실시 형태의 적층판은, 예를 들어 본 실시 형태의 프리프레그 편면 또는 양면에 금속박을 배치하고 나서, 가열 가압 성형함으로써 제조할 수 있다. 그때, 프리프레그는 1매만을 사용해도 되고, 2매 이상 적층하여 사용해도 된다.

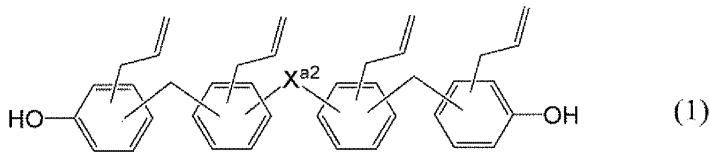
- [0459] 가열 가압 성형의 조건은, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 온도를 100 내지 300℃, 압력을 0.2 내지 10MPa, 시간을 0.1 내지 5시간으로 할 수 있다. 또한, 가열 가압 성형은, 진공 프레스 등을 사용하여, 진공 상태를 0.5 내지 5시간 유지하는 방법을 채용해도 된다.
- [0460] [다층 프린트 배선판]
- [0461] 본 실시 형태의 다층 프린트 배선판은, 본 실시 형태의 프리프레그, 수지 필름 및 적층판으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하여 이루어지는 것이다.
- [0462] 즉, 본 실시 형태의 다층 프린트 배선판은, 적어도, 본 실시 형태의 프리프레그 경화물, 본 실시 형태의 수지 필름의 경화물 또는 본 실시 형태의 적층판을 함유하는 다층 구조와 도체 회로층을 포함한다.
- [0463] 본 실시 형태의 다층 프린트 배선판은, 본 실시 형태의 프리프레그, 수지 필름 및 적층판으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상에 대하여, 공지의 방법에 의해, 도체 회로 형성 및 다층화 접착 가공을 실시함으로써 제조할 수 있다. 도체 회로는, 예를 들어 천공 가공, 금속 도금 가공, 금속박의 에칭 등을 적절히 실시함으로써 형성할 수 있다.
- [0464] [반도체 패키지]
- [0465] 본 실시 형태의 반도체 패키지는, 본 실시 형태의 다층 프린트 배선판을 사용하여 형성되는, 반도체 패키지이다.
- [0466] 본 실시 형태의 반도체 패키지는, 예를 들어 본 실시 형태의 다층 프린트 배선판에 반도체를 탑재하여 이루어지는 것이다. 본 실시 형태의 반도체 패키지는, 예를 들어 공지의 방법에 의해, 본 실시 형태의 다층 프린트 배선판 상에, 반도체 칩, 메모리 등을 탑재함으로써 제조할 수 있다.
- [0467] 이상, 본 실시 형태에 대하여 설명했지만, 이것들은 본 발명의 설명을 위한 예시이고, 본 발명의 범위를 이들 실시 형태에만 한정하는 취지는 아니다. 본 발명은, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 상기 실시 형태와는 다른 다양한 형태로 실시할 수 있다.
- [0468] **실시예**
- [0469] 이하, 실시예를 들어, 본 실시 형태를 구체적으로 설명한다. 단, 본 실시 형태는 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0470] 또한, 각 예에 있어서, 수 평균 분자량은 이하의 수순으로 측정했다.
- [0471] (수 평균 분자량의 측정 방법)
- [0472] 수 평균 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 의해, 표준 폴리스티렌을 사용한 검량선으로부터 환산했다. 검량선은, 표준 폴리스티렌: TSKstandard POLYSTYRENE(Type; A-2500, A-5000, F-1, F-2, F-4, F-10, F-20, F-40)[도소 가부시키가이샤제, 상품명]을 사용하여 3차식으로 근사했다. GPC의 측정 조건을, 이하에 나타낸다.
- [0473] 장치: 고속 GPC 장치 HLC-8320GPC
- [0474] 검출기: 자외 흡광 검출기 UV-8320[도소 가부시키가이샤제]
- [0475] 칼럼: 가드 칼럼; TSK Guardcolumn SuperHZ-L+칼럼; TSKgel SuperHZM-N+ TSKgel SuperHZM-M+TSKgel SuperHRC(모두 도소 가부시키가이샤제, 상품명)
- [0476] 칼럼 사이즈: 4.6×20mm(가드 칼럼), 4.6×150mm(칼럼), 6.0×150mm(레퍼런스 칼럼)
- [0477] · 용리액: 테트라히드로푸란
- [0478] · 시료 농도: 10mg/5mL
- [0479] · 주입량: 25 μL
- [0480] · 유량: 1.00mL/분
- [0481] · 측정 온도: 40℃
- [0482] (비닐기 변성물의 측정)
- [0483] 후술하는 제조예 2에 있어서, 반응 개시 전의 (c1) 성분 및 (c2) 성분을 포함하는 용액과, 반응 후의 용액에 대

하여, 상기 방법에 의해 GPC를 측정함으로써, 반응 전후에 있어서의 (c2) 성분에서 유래하는 피크 면적을 구했다. 이어서, 하기 식에 의해 (c2) 성분의 비닐기 변성률을 계산했다. 또한, 비닐기 변성률은, 반응에 의한 (c2) 성분에서 유래하는 피크 면적의 감소율에 상당하는 것이다.

[0484] 비닐기 변성률=[(반응 전의 (c2) 성분 유래 피크 면적)-(반응 후의 (c2) 성분 유래 피크 면적)]×100/(반응 전의 (c2) 성분 유래 피크 면적)

[0485] [제조예 1: 폴리페닐렌에테르 유도체의 제조]

[0486] 온도계, 환류 냉각관 및 교반 장치를 구비한 가열 및 냉각 가능한 용적 2L의 유리제 플라스크 용기에, 톨루엔, 폴리페닐렌에테르 「자일론(등록 상표) S203A」(상품명, 아사히 가세이 가부시키가이샤제, 수 평균 분자량=12,000, 이하 「원료PPE」라고도 한다.)를 1mol, 하기 일반식 (1)로 표시되는 알릴기 함유 화합물을, 원료 PPE에 대한 수산기 당량이 6이 되는 양 투입했다. 이어서, 90 내지 100℃에서 교반하면서, 각 성분을 용해시켰다. 또한, 톨루엔의 사용량은 반응 농도가 35질량%가 되는 양으로 했다.



[0487]

[0488] (식 중, X^{a2}는 2개의 유기기이고, 상기 일반식 (a-5) 중의 X^{a2}와 마찬가지로 설명된다.)

[0489] 상기 알릴기 함유 화합물이 용해된 것을 눈으로 보아 확인 후, t-부틸퍼옥시이소프로필모노카르보네이트를 원료 PPE 100질량부에 대하여 2질량부, 옥틸산망간을 원료 PPE 100질량부에 대하여 1.11질량부 첨가했다. 계속해서, 용액 온도 90 내지 100℃에서 6시간, 재분배 반응시킨 후, 40℃로 냉각함으로써, 분자 말단에 알릴기를 갖는 폴리페닐렌에테르 유도체를 얻었다. 이 반응 용액을 소량 취출하고 나서, GPC 측정(폴리스티렌 환산, 용리액: 테트라히드로푸란)을 행하였다. 그 결과, 알릴기 함유 화합물에서 유래하는 더블 피크가 싱글 피크로 되어 있는 것이 확인되었다. 또한, 폴리페닐렌에테르 유도체의 수 평균 분자량은 4,200이었다.

[0490] [제조예 2: 변성 공액 디엔 폴리머의 제조]

[0491] 온도계, 환류 냉각관 및 교반 장치를 구비한 가열 및 냉각 가능한 용적 2L의 유리제 플라스크 용기에, (c1) 성분으로서 1,2-폴리부타디엔 호모 폴리머(수 평균 분자량=1,200, 비닐기 함유율=85% 이상) 33.5질량부, (c2) 성분으로서 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드 1.47질량부, 반응 촉매 및 유기 용매를 투입했다. 이어서, 질소 분위기 하에서, 90 내지 100℃에서 5시간 교반함으로써, (c1) 성분과 (c2) 성분을 반응시켜, 고형분 농도가 35질량%인 변성 공액 디엔 폴리머의 용액을 얻었다. (c2) 성분의 비닐기 변성률은 40%이고, 얻어진 변성 공액 디엔 폴리머의 수 평균 분자량은 3,500이었다.

[0492] [수지 조성물의 제조]

[0493] 실시예 1 내지 5, 비교예 1

[0494] 표 1에 기재된 각 성분을, 표 1에 기재된 배합량에 따라 배합하고 나서, 실온에서 또는 50 내지 80℃로 가열하면서 교반 및 혼합함으로써, 고형분 농도가 약 50질량%인 수지 조성물을 조제했다. 또한, 표 1 중, 각 성분의 배합량의 단위는 질량부이고, 용액의 경우는, 고형분 환산의 질량부를 의미한다. 또한, 표 1 중, 괄호 내의 수치는, 수지 조성물 중에 있어서의 각 성분 유래의 인 원자의 함유량을 의미한다.

[0495] [수지 필름 및 양면 구리박이 부착된 수지판의 제조]

[0496] 각 예에서 얻은 수지 조성물을, 두께 38μm의 PET 필름(데이진 가부시키가이샤제, 상품명: G2-38)에 도포한 후, 170℃에서 5분간 가열 건조시킴으로써, B 스테이지 상태의 수지 필름을 제작했다. 이 수지 필름을 PET 필름으로부터 박리한 후, 분쇄에 의해 B 스테이지 상태의 수지 분말로 하고 나서, 두께 1mm×길이 50mm×폭 35mm의 사이즈로 다이 커팅한 테플론(등록 상표) 시트에 투입했다. 이어서, 해당 수지 분말을 투입한 테플론(등록 상표) 시트의 상하에, 두께 18μm의 로우 프로파일 구리박(미츠이 긴조쿠 고교 가부시키가이샤제, 상품명: 3EC-VLP-18)을 배치함으로써, 가열 가압 성형 전의 적층물을 얻었다. 또한 로우 프로파일 구리박은, M면을 수지 분말측으로 하여 배치했다. 계속해서, 해당 적층물을, 온도 230℃, 압력 2.0MPa, 시간 120분간의 조건에서 가열 가압 성형함으로써, 수지 분말을 수지판에 성형 및 경화시켜, 양면 구리박이 부착된 수지판을 제작했다. 얻어진 양

면 구리박이 부착된 수지판의 수지판 부분의 두께는 1mm였다.

- [0497] [평가 방법 및 측정 방법]
- [0498] 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 양면 구리박이 부착된 수지판을 사용하여, 하기 방법에 따라 각 측정 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0499] (1. 상용성의 평가 방법)
- [0500] (1) 시험편의 제작
- [0501] 각 예에서 얻은 양면 구리박이 부착된 수지판을 구리 에칭액인 과황산암모늄(미쯔비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤제) 10질량% 용액에 침지함으로써 구리박을 제거하여 수지판을 얻었다.
- [0502] 이어서, 해당 수지판을, 주형 수지로 포매하여 실온에서 12시간 경화시켜, 수지판의 주형물을 얻었다. 얻어진 주형물을 정밀 절단기(리파인테크 가부시키키가이샤제, 상품명: 리파인·소어·엑셀)를 사용하여 절단함으로써 수지판의 단면을 형성했다. 이어서, 해당 단면을 백금 증착 처리한 것을 시험편으로 했다.
- [0503] (2) 주사형 전자 현미경에 의한 관찰
- [0504] 상기에서 얻은 시험편의 단면을, 주사형 전자 현미경(SEM)(니혼덴시 가부시키키가이샤제, 상품명: JSM-6010PLUA/LA)을 사용하여, 가속 전압 15kV, 경사 없음, 반사 전자 모드의 조건에서 관찰함으로써, 반사 전자 화상을 취득했다.
- [0505] 또한, 비분리부의 면적 비율 R_w 를 산출하기 위한 화상은, 임의의 3시야에 대하여, 관찰 배율 100배 또는 200배(실시예 1, 3 내지 5 및 비교예 1은 100배, 실시예 2는 200배)로 촬영했다.
- [0506] 또한, 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 를 산출하기 위한 화상은, 임의의 6시야에 대하여, 관찰 배율 65배로 촬영했다.
- [0507] 단, 실시예 4에 대해서는, 관찰 배율의 영향을 조사하기 위해, 관찰 배율 200배 및 1,000배에서도 반사 전자 화상을 취득했다.
- [0508] (3) 주사형 전자 현미경에 의한 관찰
- [0509] 상기에서 얻은 반사 전자 화상에 있어서, 상대적으로 어둡게 보이는 상분리된 수지 영역을 「분리부」, 그 이외의 영역을 「비분리부」로서 특정했다. 또한, 분리부는, 예를 들어 도 1에 나타낸 바와 같이 명확하게 식별하는 것이 가능했다.
- [0510] (4) 반사 전자 화상의 2치화 처리
- [0511] 상기에서 취득한 반사 전자 화상을, 화상 분석 처리 소프트웨어(닛폰 로퍼 가부시키키가이샤제, 상품명: Image-Pro Analyzer 7.0J)에 의해, 2치화 처리의 조건으로서 RGB의 역치를 40 내지 100의 범위에서 조정하여, 상기(3)에서 특정한 분리부가 한쪽의 값, 비분리부가 다른 쪽의 값이 되는 조건에서 2치화함으로써, 2치화 화상을 취득했다.
- [0512] (5) 비분리부의 면적 비율 R_w 의 산출
- [0513] 상기한 2치화 화상의 전체 영역에 대한, 2치화 화상의 비분리부의 영역의 면적 비율(비분리부의 영역의 면적×100/2치화 화상의 전체 영역의 면적)을 계산하여, 3시야에 있어서의 면적 비율을 평균한 값을 비분리부의 면적 비율 R_w 로서 산출했다. 산출된 R_w 의 값이 큰 것일수록, 상용성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0514] (6) 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 의 산출
- [0515] 상기에서 얻은 6시야의 반사 전자 화상에 있어서의 분리부의 도메인 중, 도메인 사이즈가 가장 큰 것부터 카운트하여, 2번째에서 6번째까지의 크기를 갖는 도메인의 도메인 사이즈를 평균함으로써 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 를 산출했다. 산출된 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 의 값이 작은 것일수록, 상용성이 우수한 것을 나타낸다. 또한, 도메인 사이즈의 측정은 상기한 방법에 준거하여 행하였다.
- [0516] (2. 유전율 및 유전 정접의 측정 방법)

[0517] 각 예에서 얻은 양면 구리박이 부착된 수지판을 구리 에칭액인 과황산암모늄(미쯔비시 가스 가가쿠 가부시카이사제) 10질량% 용액에 침지함으로써 구리박을 제거하여, 2mm×50mm의 시험편을 제작했다. 이어서, 공동 공진기 섭동법에 준거하여, 분위기 온도 25℃에서 10GHz대에서, 상기 시험편의 비유전율(Dk) 및 유전 정접(Df)을 측정했다.

[0518] (3. 유리 전이 온도의 측정 방법)

[0519] 각 예에서 얻은 양면 구리박이 부착된 수지판의 양면의 구리박을 에칭 제거함으로써, 한 변이 5mm인 정사각형의 시험편을 제작했다. 이어서, 열 기계 측정 장치(TMA)[티·에이·인스트루먼트·채팬 가부시카이사제, Q400 (형식 번호)]를 사용하여, IPC(The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits) 규격에 준거하여, 상기 시험편의 유리 전이 온도를 측정했다.

표 1

		실시예					비교예	
		1	2	3	4	5	1	
각 성분 의 배 합 량	(A) 성분	폴리페닐렌에테르 유도체	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	(B) 성분	말레이미드 화합물 (B-1)	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	21.1
		말레이미드 화합물 (B-2)	2.3					
	(C) 성분	미변성 공액 디엔 폴리머		8.2				
		변성 공액 디엔 폴리머	8.2		8.2	8.2	8.2	8.2
	(D) 성분	수소 첨가 스티렌계 열가소성 엘라스토머	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
	(E) 성분	일반식 (e-1)로 표시되는 변성 이마다졸 화합물	0.5	1.0	3.0			
		일반식 (e-2)로 표시되는 변성 이마다졸 화합물				0.5		
		2-에틸-4-메틸이마다졸					0.5	
	(F) 성분	실리카	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4	47.4
(G) 성분	1,3-페닐렌비스(디2, 6-크실레닐 포스페이트)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	
	인산 금속염	(0.5)	(1.0)	(1.0)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	
	파라크실릴렌비스디페닐포스핀옥사이드	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)	
(H) 성분	a,a'-디(t-부틸페옥시)디이소프로필벤젠	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
평 가 결 과	상용성	비분리부의 면적 비율 R _v (%) (관찰 배율 100 내지 200배)	72	84	91	64	58	59
		분리부의 평균 도메인 사이즈 D _L (μm) (관찰 배율 65배)	39	48	32	50	80	158
	유전 특성	유전율 (Dk) (10 GHz)	2.77	2.79	2.78	2.80	2.76	2.79
		유전 정접 (Df) (10 GHz)	0.0020	0.0024	0.0021	0.0025	0.0023	0.0031
	내열성	유리 전이 온도 (°C)	211	205	226	223	215	212

[0520]

[0521] *표 중, 괄호 내의 수치는, 수지 조성물 중에 있어서의 각 성분 유래의 인 원자의 함유량을 의미한다.

[0522] 또한, 표 1에 기재된 각 성분의 상세는 이하와 같다.

[0523] [(A) 성분]

[0524] · 폴리페닐렌에테르 유도체: 제조예 1에서 제조한 폴리페닐렌에테르 유도체

[0525] [(B) 성분]

[0526] · 말레이미드 화합물 (B-1): 비페닐아르알킬형 말레이미드(닛폰 가야쿠 가부시카이사제, 상품명 「MIR-3000」)

[0527] · 말레이미드 화합물 (B-2): 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드

[0528] [(C) 성분]

[0529] · 미변성 공액 디엔 폴리머: 1,2-폴리부타디엔 호모 폴리머(수 평균 분자량=1,200, 비닐기 함유율=85% 이상)

[0530] · 변성 공액 디엔 폴리머: 제조예 2에서 제조한 변성 공액 디엔 폴리머

[0531] [(D) 성분]

[0532] · 수소 첨가 스티렌계 열가소성 엘라스토머: 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌(SEBS) 공중합체(크레이튼 폴리머 재팬 가부시키가이샤제, 상품명 「크레이튼(등록 상표) MD1653」, 벨트 플로 레이트 5.0g/10min, 스티렌 함유율 30%, 수소 첨가율 100%)

[0533] [(E) 성분]

[0534] · 일반식 (e-1)로 표시되는 변성 이미다졸 화합물: 상기 일반식 (e-1)에 있어서의 R^{e1} , R^{e2} 가 메틸기, R^{e3} , R^{e4} 가 에틸기, X^{e1} 이 1,4-테트라메틸렌기인 화합물

[0535] · 일반식 (e-2)로 표시되는 변성 이미다졸 화합물: 상기 일반식 (e-2)에 있어서의 R^{e5} , R^{e6} 이 수소 원자, R^{e7} 및 R^{e8} 이 페닐기, X^{e2} 가 프로필리덴기인 화합물

[0536] · 2-에틸-4-메틸이미다졸

[0537] [(F) 성분]

[0538] · 실리카: 구상 용융 실리카, 평균 입자경=0.5 μ m

[0539] [(G) 성분]

[0540] · 1,3-페닐렌비스(디2,6-크실레닐포스페이트): 인 함유량 9.0질량%

[0541] · 인산 금속염: 디알킬포스핀산알루미늄염, 2치환 포스핀산의 금속염, 인 함유량 23.5질량%(클라리안트사제, 상품명 「OP-935」)

[0542] · 파라크실릴렌비스디페닐포스핀옥사이드: 인 함유량 12.0질량%

[0543] [(H) 성분]

[0544] · α , α' -비스(t-부틸페옥시)디이소프로필벤젠

[0545] 표 1로부터 명확해진 바와 같이, 본 실시 형태의 실시예 1 내지 5에서 얻어진 경화물은, 비분리부의 면적 비율 R_w 가 50% 이상, 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 이 120 μ m 이하이고, 유전 특성 및 내열성이 우수한 것을 알 수 있다. 한편, 분리부의 평균 도메인 사이즈 D_L 이 120 μ m를 초과하는 비교예 1의 경화물은, 유전 특성이 뒤떨어져 있었다.

[0546] 또한, 실시예 4에서 얻은 경화물에 대하여, 관찰 배율 200배로 3시야에 대하여 비분리부의 면적 비율 R_w 를 각각 산출한바, 3시야의 R_w 는 모두, 평균값에 대하여 $\pm 1\%$ 이내에 들어가 있었다. 한편, 동일한 시험편을, 관찰 배율 1,000배로 3시야에 대하여 비분리부의 면적 비율 R_w 를 산출한바, 평균값에 대하여, 최대로 5.7%의 차를 갖는 것이 존재했다. 이 결과로부터, 본 실시 형태의 제1 양태의 상용성 평가 방법은, 관찰 배율을 50 내지 250 배로 함으로써, 우수한 재현성이 얻어지는 것인 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0547] 본 실시 형태의 열경화성 수지 조성물의 상용성 평가 방법은, 열경화성 수지 조성물의 유전 특성, 내열성 등의 물성에 영향을 미치는 상용성을 평가하는 것이 가능하기 때문에, 프린트 배선판에 사용되는 기판 재료 등에 유용하다.

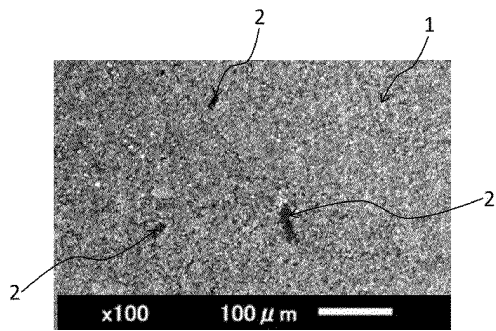
부호의 설명

[0548] 1: 비분리부

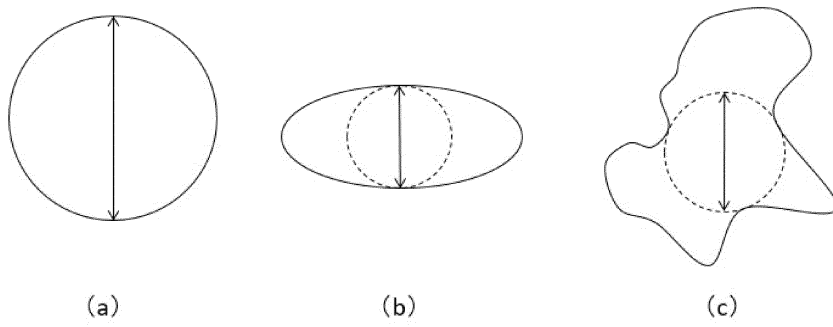
2: 분리부

도면

도면1



도면2



도면3

