



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

(11) 공개번호 10-2024-0040056  
(43) 공개일자 2024년03월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08L 63/00* (2006.01) *B32B 15/092* (2006.01)  
*C08G 59/24* (2006.01) *C08G 59/30* (2006.01)  
*C08G 59/62* (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)  
*C08K 3/013* (2018.01) *C08K 5/49* (2006.01)  
*C08K 5/523* (2006.01) *C08K 5/5399* (2006.01)  
*C08L 79/08* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08L 63/00* (2013.01)  
*B32B 15/092* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7042475
- (22) 출원일자(국제) 2022년08월04일  
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년12월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/029871
- (87) 국제공개번호 WO 2023/013711  
 국제공개일자 2023년02월09일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2021-128775 2021년08월05일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤**  
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
- (72) 발명자  
**가네코 나오요시**  
 일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고  
 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄정큐쇼  
 나이
- 야마구치 쇼헤이**  
 일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고  
 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄정큐쇼  
 나이  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **열경화성 수지 조성물, 프리프레그 및 프린트 배선판**

**(57) 요약**

알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 와, 방향족 인 화합물 P 를 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

*C08G 59/245* (2013.01)  
*C08G 59/306* (2013.01)  
*C08G 59/621* (2013.01)  
*C08J 5/24* (2023.05)  
*C08K 3/013* (2018.01)  
*C08K 5/49* (2013.01)  
*C08K 5/523* (2013.01)  
*C08K 5/5399* (2013.01)  
*C08L 79/085* (2013.01)

(72) 발명자

**도미자와 가츠야**

일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1방 1고  
미즈비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 도쿄갱큐쇼  
나이

**다카하시 히로시**

일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6쵸메 1방 1고  
미즈비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 도쿄갱큐쇼  
나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 와, 방향족 인 화합물 P 를 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 2

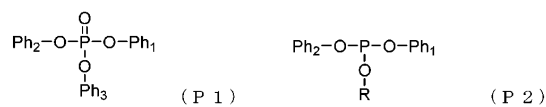
제 1 항에 있어서,

상기 방향족 인 화합물 P 가, 고리형 포스파젠 화합물, 인산에스테르 화합물, 아인산에스테르 화합물 및 포스파페난트렌 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 3

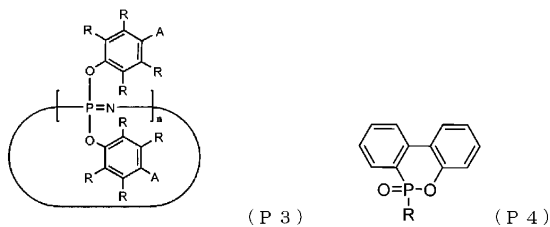
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방향족 인 화합물 P 가, 하기 식 (P1), (P2), (P3) 또는 (P4) 로 나타내는 방향족 인 화합물 P' 를 포함하는, 열경화성 수지 조성물.



(상기 식 (P1) 중, Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub> 및 Ph<sub>3</sub> 은, 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 당해 Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub> 및 Ph<sub>3</sub> 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.

상기 식 (P2) 중, Ph<sub>1</sub> 및 Ph<sub>2</sub> 는, 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 당해 Ph<sub>1</sub> 및 Ph<sub>2</sub> 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, R 은, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기를 나타낸다.)



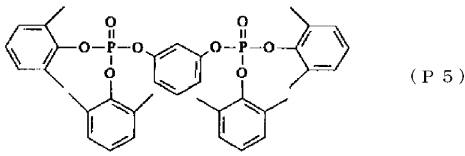
(상기 식 (P3) 중, A 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 하이드록실기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 글리시딜옥시기, 파라하이드록시페닐디메틸기, 파라글리시딜옥시페닐디메틸기, 파라하이드록시페닐술폰기, 파라글리시딜옥시페닐술폰기, 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 30 의 알케닐기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기를 나타내고, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기를 나타내고, n 은 3 ~ 15 의 정수를 나타낸다.

상기 식 (P4) 중, R 은 수소 원자, 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기 또는 치환 혹은 비치환의 아릴기를 나타낸다.)

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방향족 인 화합물 P 가, 하기 식 (P5) 로 나타내는 방향족 인 화합물 P'' 를 포함하는, 열경화성 수지 조성물.



**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방향족 인 화합물 P 의 함유량이, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 3 ~ 15 질량부인, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 상기 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A' 및 알케닐 치환 나디이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 E 를 추가로 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 시안산에스테르 화합물이, 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 및/또는 노볼락형 시안산에스테르 화합물을 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 8**

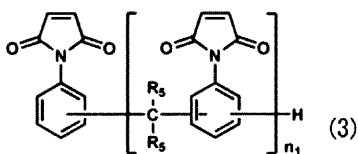
제 6 항에 있어서,

상기 페놀 화합물 A' 가, 아미노트리아진 노볼락 수지 및/또는 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀류를 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

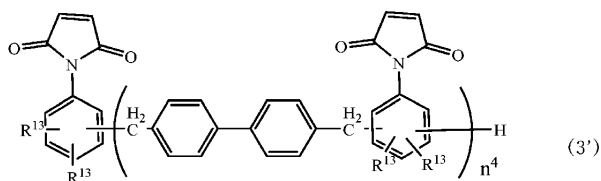
**청구항 9**

제 6 항에 있어서,

상기 말레이미드 화합물이, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 하기 식 (3) 으로 나타내는 말레이미드 화합물, 및 하기 식 (3') 로 나타내는 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 열경화성 수지 조성물.



(식 (3) 중, R<sub>5</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n<sub>1</sub> 은 1 이상의 정수를 나타낸다.)



(식 (3') 중, R<sup>13</sup> 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, n<sup>4</sup> 는 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.)

**청구항 10**

제 6 항에 있어서,

상기 중합체 D 의 함유량이, 상기 중합체 D 및 상기 화합물 E 의 합계 100 질량% 에 대해, 5 ~ 60 질량% 인, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

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

**청구항 12**

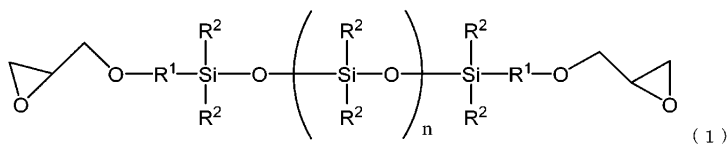
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

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

**청구항 13**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에폭시 변성 실리콘 B 가, 하기 식 (1) 로 나타내는 에폭시 변성 실리콘을 포함하는, 열경화성 수지 조성물.



(상기 식 (1) 중,  $R^1$  은, 각각 독립적으로, 단결합, 알킬렌기, 아릴렌기 또는 아르알킬렌기를 나타내고,  $R^2$  는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n 은, 0 ~ 100 의 정수를 나타낸다.)

**청구항 14**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

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

**청구항 15**

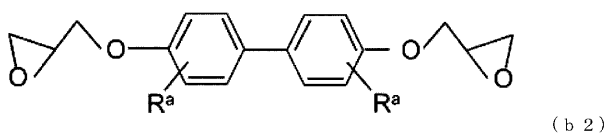
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

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

**청구항 16**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 에폭시 화합물 C 가, 하기 식 (b2) 로 나타내는 비페닐형 에폭시 수지를 포함하는, 열경화성 수지 조성물.



(식 (b2) 중,  $R^a$  는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

**청구항 17**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B 및 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

상기 에폭시 화합물 C 가, 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지를 포함하는, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 19**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

무기 충전제를 추가로 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서,

상기 무기 충전제가, 실리카류, 베마이트 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고, 상기 무기 충전제의 함유량이, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 50 ~ 1000 질량부인, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 21**

알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 와, 방향족 인 화합물 P 를 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

**청구항 22**

제 1 항 또는 제 21 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물.

**청구항 23**

기재와,

상기 기재에 함침 또는 도포된, 제 1 항 또는 제 21 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 포함하는, 프리프레그.

**청구항 24**

제 23 항에 기재된 프리프레그 및/또는 그것을 경화시켜 이루어지는 경화물을 포함하는 적층체와,

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

**청구항 25**

제 23 항에 기재된 프리프레그를 경화시켜 이루어지는 경화물을 포함하는 절연층과,

상기 절연층의 표면에 형성된 도체층을 포함하는, 프린트 배선판.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 열경화성 수지 조성물, 프리프레그 및 프린트 배선판에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 전자 기기나 통신기, 퍼스널 컴퓨터 등에 널리 사용되고 있는 반도체 패키지의 고기능화, 소형화가 진행

되는 것에 수반하여, 반도체 패키지의 각 부품의 고집적화나 고밀도 실장화가 최근 점점 가속되고 있다. 이에 수반하여, 반도체 패키지의 프린트 배선판에 요구되는 여러 특성은 점점 엄격한 것이 되고 있다. 이와 같은 프린트 배선판에 요구되는 특성으로는, 예를 들어, 저열팽창률, 내약품성, 필 강도 등을 들 수 있다.

[0003] 이러한 배경 아래, 특허문헌 1 에 있어서는, 알케닐페놀과, 에폭시 변성 실리콘과, 에폭시 변성 실리콘을 제외한 에폭시 화합물을 포함하는 경화성 조성물, 또는, 이들을 구성 단위로서 갖는 중합체를 포함하는 경화성 조성물을 프리프레그, 레진 시트, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판에 적용하는 것이 제안되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2020/022084호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 특허문헌 1 에 기재된 기술에 의하면, 우수한 상용성, 저열팽창성 및 내약품성을 발현할 수 있다고 되어 있다. 한편, 반도체 패키지용 적층판 용도에서는, 적층판의 면 방향의 열팽창률 (이하, 간단히 「열팽창률」이라고도 한다.) 의 저감에 대한 요구가 높아지고 있다. 이하, 열팽창률이 낮은 것을, 「저열팽창성이 우수하다」고도 한다. 이러한 저열팽창성의 관점에서, 특허문헌 1 에 기재된 기술에 있어서도, 여전히 개선의 여지가 있다.

[0006] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 내열성 및 저열팽창성이 우수한, 열경화성 수지 조성물, 프리프레그 및 프린트 배선판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 알케닐페놀과, 에폭시 변성 실리콘과, 에폭시 변성 실리콘을 제외한 에폭시 화합물을, 방향족 인 화합물과 병용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명은 다음과 같다.

[0009] [1]

[0010] 알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 와, 방향족 인 화합물 P 를 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

[0011] [2]

[0012] 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 와, 방향족 인 화합물 P 를 함유하는, 열경화성 수지 조성물.

[0013] [3]

[0014] 추가로, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B 및 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, [2] 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0015] [4]

[0016] 상기 중합체 D 의 중량 평균 분자량이,  $3.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$  인, [2] 또는 [3] 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0017] [5]

[0018] 상기 중합체 D 중의 상기 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위의 함유량이, 상기 중합체 D 의 총질량

에 대해, 20 ~ 60 질량% 인, [2] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0019] [6]

[0020] 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 상기 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A' 및 알케닐 치환 나디이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 E 를 추가로 포함하는, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0021] [7]

[0022] 상기 시안산에스테르 화합물이, 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 및/또는 노볼락형 시안산에스테르 화합물을 포함하는, [6] 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

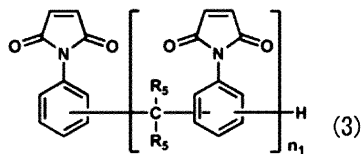
[0023] [8]

[0024] 상기 페놀 화합물 A' 가, 아미노트리아진 노볼락 수지 및/또는 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀류를 포함하는, [6] 또는 [7] 에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0025] [9]

[0026] 상기 말레이미드 화합물이, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 하기 식 (3) 으로 나타내는 말레이미드 화합물, 및 하기 식 (3') 로 나타내는 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, [6] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

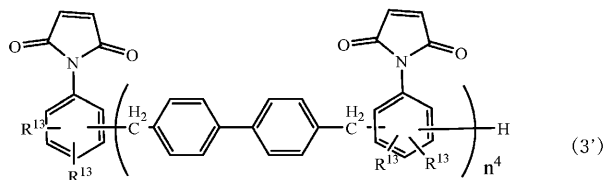
[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] (식 (3) 중, R<sub>5</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n<sub>1</sub> 은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] (식 (3') 중, R<sup>13</sup> 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, n<sup>4</sup> 는 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.)

[0033] [10]

[0034] 상기 중합체 D 의 함유량이, 상기 중합체 D 및 상기 화합물 E 의 합계 100 질량% 에 대해, 5 ~ 60 질량% 인, [6] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

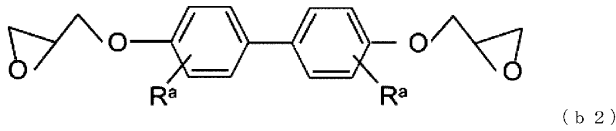
[0035] [11]

[0036] 상기 에폭시 화합물 C 가, 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지를 포함하는, [1] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0037] [12]

[0038] 상기 에폭시 화합물 C 가, 하기 식 (b2) 로 나타내는 비페닐형 에폭시 수지를 포함하는, [1] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0039] [화학식 3]



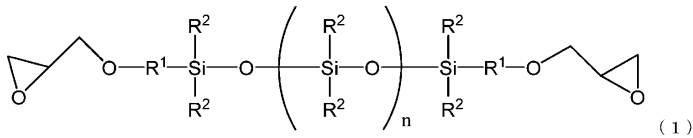
[0040]

[0041] (식 (b2) 중, R<sup>a</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

[0042] [13]

[0043] 상기 에폭시 변성 실리콘 B 가, 하기 식 (1) 로 나타내는 에폭시 변성 실리콘을 포함하는, [1] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0044] [화학식 4]



[0045]

[0046] (상기 식 (1) 중, R<sup>1</sup> 은, 각각 독립적으로, 단결합, 알킬렌기, 아릴렌기 또는 아르알킬렌기를 나타내고, R<sup>2</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n 은, 0 ~ 100 의 정수를 나타낸다.)

[0047] [14]

[0048] 상기 에폭시 변성 실리콘 B 가, 140 ~ 250 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는, [1] ~ [13] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0049] [15]

[0050] 상기 알케닐페놀 A 가, 디알릴비스페놀 및/또는 디프로페닐비스페놀을 함유하는, [1] ~ [14] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

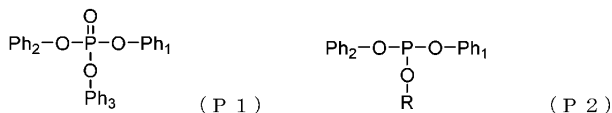
[0051] [16]

[0052] 상기 방향족 인 화합물 P 가, 고리형 포스파젠 화합물, 인산에스테르 화합물, 아인산에스테르 화합물 및 포스파페난트렌 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, [1] ~ [15] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0053] [17]

[0054] 상기 방향족 인 화합물 P 가, 하기 식 (P1), (P2), (P3) 또는 (P4) 로 나타내는 방향족 인 화합물 P' 를 포함하는, [1] ~ [16] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0055] [화학식 5]

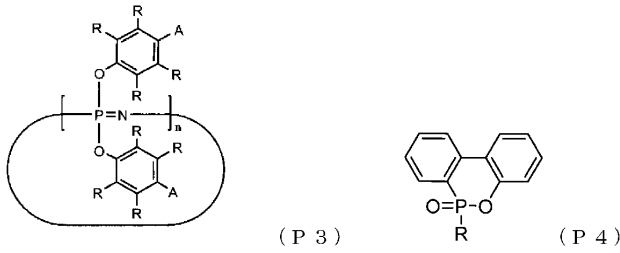


[0056]

[0057] (상기 식 (P1) 중, Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub> 및 Ph<sub>3</sub> 은, 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 당해 Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub> 및 Ph<sub>3</sub> 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0058] 상기 식 (P2) 중, Ph<sub>1</sub> 및 Ph<sub>2</sub> 는, 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 당해 Ph<sub>1</sub> 및 Ph<sub>2</sub> 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, R 은, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기를 나타낸다.)

[0059] [화학식 6]



[0060]

[0061]

(상기 식 (P3) 중, A 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 하이드록실기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 글리시딜옥시기, 파라하이드록시페닐디메틸기, 파라글리시딜옥시페닐디메틸기, 파라하이드록시페닐술폰기, 파라글리시딜옥시페닐술폰기, 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 30 의 알케닐기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기를 나타내고, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기를 나타내고, n 은 3 ~ 15 의 정수를 나타낸다.

[0062]

상기 식 (P4) 중, R 은 수소 원자, 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기 또는 치환 혹은 비치환의 아릴기를 나타낸다.)

[0063]

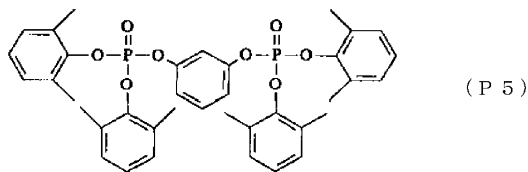
[18]

[0064]

상기 방향족 인 화합물 P 가, 하기 식 (P5) 로 나타내는 방향족 인 화합물 P' 를 포함하는, [1] ~ [17] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0065]

[화학식 7]



[0066]

[0067]

[19]

[0068]

상기 방향족 인 화합물 P 의 함유량이, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 3 ~ 15 질량부인, [1] ~ [18] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0069]

[20]

[0070]

무기 충전제를 추가로 함유하는, [1] ~ [19] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0071]

[21]

[0072]

상기 무기 충전제가, 실리카류, 베마이트 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고, 상기 무기 충전제의 함유량이, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 50 ~ 1000 질량부인, [1] ~ [20] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물.

[0073]

[22]

[0074]

[1] ~ [21] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물을 경화시켜 이루어지는 경화물.

[0075]

[23]

[0076]

기재와,

[0077]

상기 기재에 함침 또는 도포된, [1] ~ [21] 중 어느 하나에 기재된 열경화성 수지 조성물을 포함하는, 프리프레그.

[0078]

[24]

[0079]

[23] 에 기재된 프리프레그 및/또는 그것을 경화시켜 이루어지는 경화물을 포함하는 적층체와,

[0080]

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

- [0081] [25]
- [0082] [23] 에 기재된 프리프레그를 경화시켜 이루어지는 경화물을 포함하는 절연층과,
- [0083] 상기 절연층의 표면에 형성된 도체층을 포함하는, 프린트 배선판.

**발명의 효과**

[0084] 본 발명에 의하면, 내열성 및 저열팽창성이 우수한, 열경화성 수지 조성물, 프리프레그 및 프린트 배선판을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0085] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태 (이하 「본 실시형태」라고 한다.)에 대해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 다양한 변형이 가능하다.

[0086] 본 명세서에서 말하는 「수지 고형분」이란, 특별한 기재가 없는 한, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의, 용제 및 충전제를 제외한 성분을 말하고, 수지 고형분 100 질량부란, 열경화성 수지 조성물에 있어서의 용제 및 충전제를 제외한 성분의 합계가 100 질량부인 것을 말한다. 또, 수지 고형분 100 질량%란, 열경화성 수지 조성물에 있어서의 용제 및 충전제를 제외한 성분의 합계가 100 질량%인 것을 말한다.

[0087] [열경화성 수지 조성물]

[0088] 본 실시형태의 제 1 양태에 관련된 열경화성 수지 조성물 (이하, 「제 1 조성물」이라고도 한다.)은, 알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 와, 방향족 인 화합물 P 를 함유한다. 제 1 조성물은, 이와 같이 구성되어 있기 때문에, 내열성 및 저열팽창성이 우수하다.

[0089] 본 실시형태의 제 2 양태에 관련된 열경화성 수지 조성물 (이하, 「제 2 조성물」이라고도 한다.)은, 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 그 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 와, 방향족 인 화합물 P 를 함유한다. 제 2 조성물은, 이와 같이 구성되어 있기 때문에, 내열성 및 저열팽창성이 우수하다. 제 2 조성물은, 당해 조성물 중에 있어서 중합체 D 의 존재가 특정되는 점에 있어서 제 1 조성물과 구별된다.

[0090] 이하, 「본 실시형태의 열경화성 수지 조성물」이라고 칭할 때에는, 특별한 언급이 없는 한, 「제 1 조성물」 및 「제 2 조성물」의 쌍방을 포함하는 것으로 한다.

[0091] [알케닐페놀 A]

[0092] 알케닐페놀 A 는, 1 개 이상의 알케닐기가 페놀성 방향 고리에 직접 결합한 구조를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 알케닐페놀 A 를 함유함으로써, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스가 향상된다.

[0093] 알케닐기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등의 탄소수 2 ~ 30 의 알케닐기를 들 수 있다. 그 중에서도, 본 실시형태의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 알케닐기는, 알릴기 및/또는 프로페닐기인 것이 바람직하고, 알릴기인 것이 더욱 바람직하다. 1 개의 페놀성 방향 고리에 직접 결합되어 있는 알케닐기의 수는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 1 ~ 4 이다. 본 실시형태의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1 개의 페놀성 방향 고리에 직접 결합되어 있는 알케닐기의 수는, 바람직하게는 1 ~ 2 이고, 더욱 바람직하게는 1 이다. 또, 알케닐기의 페놀성 방향 고리에 대한 결합 위치도 특별히 한정되지 않지만, 오르토 위치 (2,6 위치)인 것이 바람직하다.

[0094] 페놀성 방향 고리는, 1 개 이상의 수산기가 방향 고리에 직접 결합한 것을 말하고, 페놀 고리나 나프톨 고리를 들 수 있다. 1 개의 페놀성 방향 고리에 직접 결합되어 있는 수산기의 수는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 1 ~ 2 이고, 바람직하게는 1 이다.

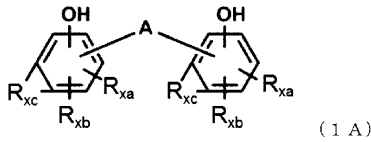
[0095] 페놀성 방향 고리는, 알케닐기 이외의 치환기를 갖고 있어도 된다. 그와 같은 치환기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 분기형 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10 의 분기형 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10 의 고리형 알콕시기 및 할로젠 원자를 들 수 있다. 페놀성 방향 고리가 알케닐기 이외의 치환기를 갖는 경우, 1 개의 페놀성 방향 고

리에 직접 결합되어 있는 당해 치환기의 수는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 1 ~ 2 이다. 또, 당해 치환기의 페놀성 방향 고리에 대한 결합 위치도 특별히 한정되지 않는다.

[0096] 알케닐페놀 A 는, 1 개 이상의 알케닐기가 페놀성 방향 고리에 직접 결합한 구조를 1 개 또는 복수 가져도 된다. 본 실시형태의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 알케닐페놀 A 는, 1 개 이상의 알케닐기가 페놀성 방향 고리에 직접 결합한 구조를 1 개 또는 2 개 갖는 것이 바람직하고, 2 개 갖는 것이 바람직하다.

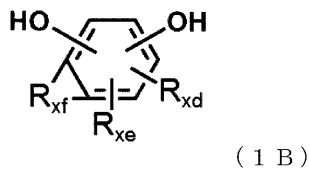
[0097] 알케닐페놀 A 는, 예를 들어, 하기 식 (1A) 또는 하기 식 (1B) 로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0098] [화학식 8]



[0099] (식 (1A) 중, R<sub>xa</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기를 나타내고, R<sub>xb</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고, R<sub>xc</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 ~ 12 의 방향 고리를 나타내고, R<sub>xc</sub> 는, 벤젠 고리와 축합 구조를 형성해도 되고, R<sub>xc</sub> 는, 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되고, A 는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기, 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10 의 아틸렌기, 플루오레닐렌기, 술폰닐기, 산소 원자, 황 원자 또는 직접 결합 (단결합) 을 나타내고, R<sub>xc</sub> 가 존재하지 않는 경우에는, 1 개의 벤젠 고리에 R<sub>xa</sub> 및/또는 R<sub>xb</sub> 의 기를 2 개 이상 가져도 된다.)

[0101] [화학식 9]



[0102] (식 (1B) 중, R<sub>xd</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기를 나타내고, R<sub>xe</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고, R<sub>xf</sub> 는, 탄소수 4 ~ 12 의 방향 고리를 나타내고, R<sub>xf</sub> 는, 벤젠 고리와 축합 구조를 형성해도 되고, R<sub>xf</sub> 는, 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되고, R<sub>xf</sub> 가 존재하지 않는 경우에는, 1 개의 벤젠 고리에 R<sub>xd</sub> 및/또는 R<sub>xe</sub> 의 기를 2 개 이상 가져도 된다.)

[0104] 식 (1A) 및 식 (1B) 중, R<sub>xa</sub> 및 R<sub>xd</sub> 로서 나타내는 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0105] 식 (1A) 및 식 (1B) 중, R<sub>xc</sub> 및 R<sub>xf</sub> 로 나타내는 기가 벤젠 고리와 축합 구조를 형성하고 있는 경우로는, 예를 들어, 페놀성 방향 고리로서, 나프톨 고리를 포함하는 화합물을 들 수 있다. 또, 식 (1A) 및 식 (1B) 중, R<sub>xc</sub> 및 R<sub>xf</sub> 로 나타내는 기가 존재하지 않는 경우로는, 예를 들어, 페놀성 방향 고리로서, 페놀 고리를 포함하는 화합물을 들 수 있다.

[0106] 식 (1A) 및 식 (1B) 중, R<sub>xb</sub> 및 R<sub>xe</sub> 로서 나타내는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 직사슬형 알킬기, 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 분기형 알킬기를 들 수 있다.

[0107] 식 (1A) 중, A 로서 나타내는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기를 들 수 있다. A 로서 나타내는 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 식 : -CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 또는 식 : -CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (식 중, Ar 은, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 비페닐렌기를 나타낸다.) 로 나타내는 기를 들 수 있다. A 로서 나

타내는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 페닐렌 고리를 들 수 있다.

[0108] 식 (1B) 로 나타내는 화합물은, 본 실시형태의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, R<sub>4f</sub> 가 벤젠 고리인 것 (디하이드록시나프탈렌 골격을 포함하는 화합물) 이 바람직하다.

[0109] 알케닐페놀 A 는, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스를 보다 한층 향상시키는 관점에서, 비스페놀류의 2 개의 페놀성 방향 고리에 각각 1 개의 알케닐기가 결합한 알케닐비스페놀인 것이 바람직하다. 동일한 관점에서, 알케닐비스페놀은, 비스페놀류의 2 개의 페놀성 방향 고리에 각각 1 개의 알킬기가 결합한 디알킬비스페놀 및/또는 비스페놀류의 2 개의 페놀성 방향 고리에 각각 1 개의 프로페닐기가 결합한 디프로페닐비스페놀인 것이 바람직하다.

[0110] 디알킬비스페놀로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, o,o'-디알킬비스페놀 A (다이와 화성 공업 주식회사 제품의 「DABPA」), o,o'-디알킬비스페놀 F, o,o'-디알킬비스페놀 S, o,o'-디알킬비스페놀플루오렌을 들 수 있다. 디프로페닐비스페놀로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, o,o'-디프로페닐비스페놀 A (군에이 화학 공업 주식회사의 「PBA01」), o,o'-디프로페닐비스페놀 F, o,o'-디프로페닐비스페놀 S, o,o'-디프로페닐비스페놀플루오렌을 들 수 있다.

[0111] 알케닐페놀 A 의 1 분자당 평균 페놀기수는, 본 실시형태의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1 이상 3 미만인 것이 바람직하고, 1.5 이상 2.5 이하인 것이 보다 바람직하다. 평균 페놀기수는, 이하의 식에 의해 산출된다.

**수학식 1**

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

[0112] 상기 식 중, A<sub>i</sub> 는, 분자 중에 i 개의 페놀기를 갖는 알케닐페놀의 페놀기수를 나타내고, X<sub>i</sub> 는, 분자 중에 i 개의 페놀기를 갖는 알케닐페놀의 알케닐페놀 전체에서 차지하는 비율을 나타내고, X<sub>1</sub> + X<sub>2</sub> + ...X<sub>n</sub> = 1 이다.

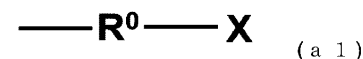
[0114] [에폭시 변성 실리콘 B]

[0115] 에폭시 변성 실리콘 B 는, 에폭시기 함유기에 의해 변성된 실리콘 화합물 또는 수지이면 특별히 한정되지 않는다. 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 에폭시 변성 실리콘 B 를 함유함으로써, 저열팽창성 및 내약품성이 우수하다.

[0116] 실리콘 화합물 또는 수지는, 실록산 결합이 반복하여 형성된 폴리실록산 골격을 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 폴리실록산 골격은, 직사슬형의 골격이어도 되고, 고리형의 골격이어도 되고, 망목상의 골격이어도 된다. 이 중에서도, 본 실시형태의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 직사슬형의 골격인 것이 바람직하다.

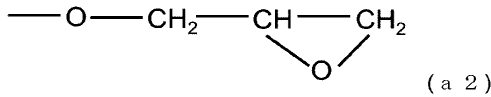
[0117] 에폭시기 함유기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (a1) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0118] [화학식 10]



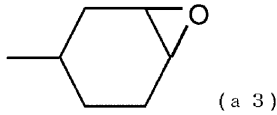
[0119] (식 (a1) 중, R<sup>0</sup> 은, 알킬렌기 (예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기 등의 탄소수 1 ~ 5 의 알킬렌기) 를 나타내고, X 는, 하기 식 (a2) 로 나타내는 1 개의 기 또는 하기 식 (a3) 으로 나타내는 1 개의 기를 나타낸다.)

[0121] [화학식 11]



[0122]

[0123] [화학식 12]



[0124]

[0125] 에폭시 변성 실리콘 B 는, 140 ~ 250 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 바람직하다. 에폭시 변성 실리콘 B 는, 상기 범위 내에 있는 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘을 함유함으로써, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스를 한층 향상시킬 수 있는 경향이 있다. 상기 에폭시 당량은, 동일한 관점에서, 145 ~ 245 g/mol 인 것이 보다 바람직하고, 150 ~ 240 g/mol 인 것이 더욱 바람직하다.

[0126] 에폭시 변성 실리콘 B 는, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스를 한층 향상시킬 수 있는 관점에서, 2 종 이상의 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 2 종 이상의 에폭시 변성 실리콘은, 각각 상이한 에폭시 당량을 갖는 것이 바람직하고, 50 ~ 350 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (이하, 「저당량 에폭시 변성 실리콘 B1」 이라고도 한다.) 과, 400 ~ 4000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (이하, 「고당량 에폭시 변성 실리콘 B2」 라고도 한다.) 을 함유하는 것이 보다 바람직하고, 140 ~ 250 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (저당량 에폭시 변성 실리콘 B1') 과, 450 ~ 3000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (고당량 에폭시 변성 실리콘 B2') 을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[0127] 에폭시 변성 실리콘 B 가 2 종 이상의 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 경우, 에폭시 변성 실리콘 B 의 평균 에폭시 당량은, 140 ~ 3000 g/mol 인 것이 바람직하고, 250 ~ 2000 g/mol 인 것이 보다 바람직하고, 300 ~ 1000 g/mol 인 것이 더욱 바람직하다. 평균 에폭시 당량은, 이하의 식에 의해 산출된다.

**수학식 2**

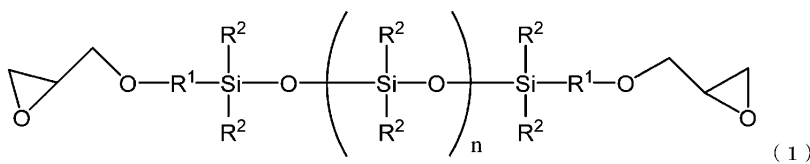
$$\text{평균 에폭시 당량} = \sum_{i=1}^n (E_i \times W_i)$$

[0128]

[0129] (상기 식 중,  $E_i$  는, 2 종 이상의 에폭시 변성 실리콘 중 1 종의 에폭시 변성 실리콘의 에폭시 당량을 나타내고,  $W_i$  는, 에폭시 변성 실리콘 B 중의 상기 에폭시 변성 실리콘의 비율을 나타내고,  $W_1 + W_2 + \dots + W_n = 1$  이다.)

[0130] 에폭시 변성 실리콘 B 는, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스를 한층 향상시킬 수 있는 관점에서, 하기 식 (1) 로 나타내는 에폭시 변성 실리콘을 포함하는 것이 바람직하다.

[0131] [화학식 13]



[0132]

[0133] 식 (1) 중,  $R^1$  은, 각각 독립적으로, 단결합, 알킬렌기, 아릴렌기 또는 아르알킬렌기를 나타내고,  $R^2$  는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n 은, 0 ~ 100 의 정수를 나타낸다.

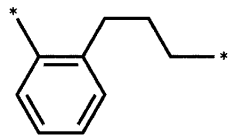
[0134] 식 (1) 중,  $R^1$  로 나타내는 알킬렌기는, 직사슬형, 분기형 또는 고리형 중 어느 것이어도 된다. 알킬렌기의

탄소수는, 바람직하게는 1 ~ 12 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 4 이다. 알킬렌기로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기를 들 수 있다. 이들 중에서도, R<sup>1</sup> 은, 프로필렌기인 것이 바람직하다.

[0135] 식 (1) 중, R<sup>1</sup> 로 나타내는 아릴렌기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 아릴렌기의 탄소수로는, 바람직하게는 6 ~ 40 이고, 보다 바람직하게는 6 ~ 20 이다. 아릴렌기로는, 예를 들어, 페닐렌기, 시클로헥실페닐렌기, 하이드록시페닐렌기, 시아노페닐렌기, 니트로페닐렌기, 나프틸렌기, 비페닐렌기, 안트라렌기, 피레닐렌기, 플루오레닐렌기 등을 들 수 있다. 이들 기에는, 에테르 결합, 케톤 결합 혹은 에스테르 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0136] 식 (1) 중, R<sup>1</sup> 로 나타내는 아르알킬렌기의 탄소수는, 바람직하게는 7 ~ 30 이고, 보다 바람직하게는 7 ~ 13 이다. 아르알킬렌기로는, 예를 들어, 하기 식 (X-I) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0137] [화학식 14]



식 (X-I)

[0138]

[0139] (식 (X-I) 중, \* 는, 결합손을 나타낸다.)

[0140] 식 (1) 중, R<sup>1</sup> 로 나타내는 기는, 추가로 치환기를 갖고 있어도 되고, 치환기로는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 분기형 알킬기, 탄소수 3 ~ 10 의 고리형 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬형 알콕시기, 탄소수 3 ~ 10 의 분기형 알콕시기 및 탄소수 3 ~ 10 의 고리형 알콕시기를 들 수 있다. 이들 중에서도, R<sup>1</sup> 은, 프로필렌기인 것이 특히 바람직하다.

[0141] 식 (1) 중, R<sup>2</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다. 상기 알킬기 및 페닐기는, 치환기를 가져도 된다. 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기는, 직사슬형, 분기형 또는 고리형 중 어느 것이어도 된다. 알킬기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기 및 시클로헥실기를 들 수 있다. 이들 중에서도, R<sup>2</sup> 는, 메틸기 또는 페닐기인 것이 바람직하다.

[0142] 식 (1) 중, n 은 0 이상의 정수를 나타내고, 예를 들어, 0 ~ 100 이다. 내열성 및 저열팽창성의 밸런스를 한층 향상시킬 수 있는 관점에서, n 은, 바람직하게는 50 이하이고, 보다 바람직하게는 30 이하이고, 더욱 바람직하게는 20 이하이다.

[0143] 에폭시 변성 실리콘 B 는, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스를 한층 향상시킬 수 있는 관점에서, 식 (1) 로 나타내는 에폭시 변성 실리콘을 2 종류 이상 함유하는 것이 바람직하다. 이 경우, 2 종류 이상 함유하는 에폭시 변성 실리콘은, 각각 상이한 n 을 갖는 것이 바람직하고, 식 (1) 에 있어서 n 이 1 ~ 2 인 에폭시 변성 실리콘과, 식 (1) 에 있어서 n 이 5 ~ 20 인 에폭시 변성 실리콘을 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0144] 에폭시 변성 실리콘 B 의 1 분자당 평균 에폭시기수는, 본 실시형태의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1 이상 3 미만인 것이 바람직하고, 1.5 이상 2.5 이하인 것이 보다 바람직하다. 평균 에폭시기수는, 이하의 식에 의해 산출된다.

**수학식 3**

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

[0145]

[0146] (상기 식 중, B<sub>i</sub> 는, 분자 중에 i 개의 에폭시기를 갖는 에폭시 변성 실리콘의 에폭시기수를 나타내고, Y<sub>i</sub> 는,

분자 중에  $i$  개의 에폭시기를 갖는 에폭시 변성 실리콘의 에폭시 변성 실리콘 전체에서 차지하는 비율을 나타내고,  $Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n = 1$  이다.)

[0147] 에폭시 변성 실리콘 B 의 함유량은, 한층 우수한 저열팽창성 및 내약품성을 발현할 수 있는 관점에서, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 의 합계 100 질량% 에 대해, 5 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 40 ~ 85 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 50 ~ 80 질량% 인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0148] 에폭시 변성 실리콘 B 로는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 제조된 제품을 사용해도 된다. 시판품으로는, 예를 들어, 신에츠 화학 공업 주식회사 제품의 「X-22-163」, 「KF-105」를 들 수 있다.

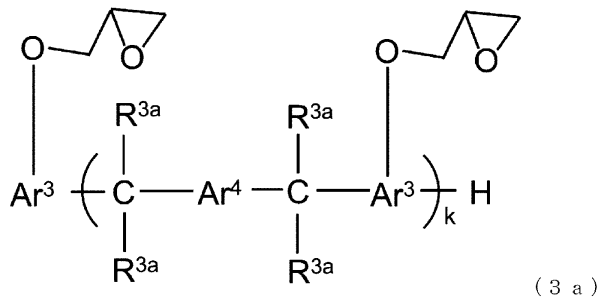
[0149] [에폭시 화합물 C]

[0150] 에폭시 화합물 C 는, 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물이고, 보다 구체적으로는, 폴리실록산 골격을 갖지 않는 에폭시 화합물이다. 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 에폭시 화합물 C 를 함유함으로써, 내열성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있다.

[0151] 에폭시 화합물 C 로는, 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 에폭시 화합물 C 로는, 전형적으로는, 1 분자 중에 에폭시기를 2 개 갖는 2 관능 에폭시 화합물이나 1 분자 중에 에폭시기를 3 개 이상 갖는 다관능 에폭시 화합물을 사용할 수 있다. 에폭시 화합물 C 는, 한층 우수한 내열성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 관점에서, 2 관능 에폭시 화합물 및/또는 다관능 에폭시 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0152] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 에폭시 화합물 C 로는, 특별히 한정되지 않지만, 하기 식 (3a) 로 나타내는 화합물을 사용할 수 있다.

[0153] [화학식 15]



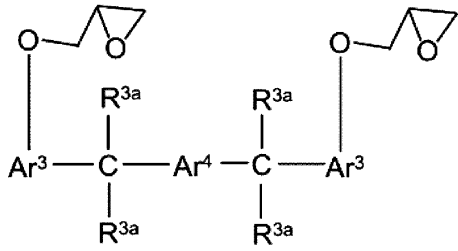
[0154] (식 (3a) 중,  $Ar^3$  은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고,  $Ar^4$  는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 비페닐 고리를 나타내고,  $R^{3a}$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,  $k$  는 1 ~ 50 의 정수를 나타내고,

[0156] 여기서,  $Ar^3$  에 있어서의 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리는, 추가로 하나 또는 복수의 치환기를 가져도 되고, 당해 치환기는, 도시하지 않는 글리시딜옥시기여도 되고, 그 밖의 치환기, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기 등이어도 되고,

[0157]  $Ar^4$  에 있어서의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 비페닐 고리는, 추가로 하나 또는 복수의 치환기를 가져도 되고, 당해 치환기는, 글리시딜옥시기여도 되고, 그 밖의 치환기, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 페닐기 등이어도 된다.)

[0158] 상기 식 (3a) 로 나타내는 화합물 중, 2 관능 에폭시 화합물로는, 예를 들어, 하기 식 (b1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0159] [화학식 16]



[0160]

(b 1)

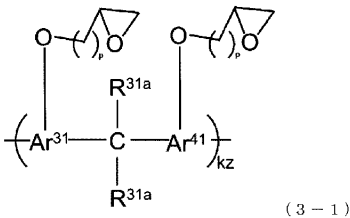
[0161] (식 (b1) 중, Ar<sup>3</sup> 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar<sup>4</sup> 는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 비페닐 고리를 나타내고, R<sup>3a</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,

[0162] 여기서, Ar<sup>3</sup> 에 있어서의 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리는, 추가로 하나 또는 복수의 치환기를 가져도 되고, 당해 치환기는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기나 페닐기 등의 글리시딜옥시기 이외의 치환기여도 되고,

[0163] Ar<sup>4</sup> 에 있어서의 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 비페닐 고리는, 추가로 하나 또는 복수의 치환기를 가져도 되고, 당해 치환기는, 예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기나 페닐기 등의 글리시딜옥시기 이외의 치환기여도 된다.)

[0164] 식 (3a) 로 나타내는 화합물은, 식 (3a) 에 있어서 Ar<sup>4</sup> 가 적어도 글리시딜옥시기로 치환된, 페놀류 노볼락형 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 페놀류 노볼락형 에폭시 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (3-1) 로 나타내는 구조를 갖는 화합물 (나프탈렌 골격을 갖는 나프탈렌 골격 함유 다관능 에폭시 수지) 이나, 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 들 수 있다.

[0165] [화학식 17]



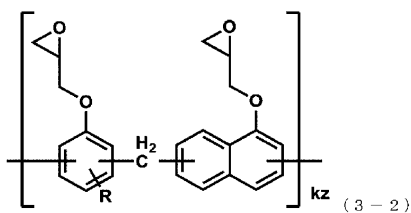
[0166]

(3-1)

[0167] (식 중, Ar<sup>31</sup> 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar<sup>41</sup> 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 또는 비페닐 고리를 나타내고, R<sup>31a</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, p 는, 1 을 나타내고, kz 는 1 ~ 50 의 정수를 나타내고, 각 고리는, 글리시딜옥시기 이외의 치환기 (예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 5 의 알콕시기 또는 페닐기) 를 가져도 되고, Ar<sup>31</sup> 및 Ar<sup>41</sup> 의 적어도 일방은 나프탈렌 고리를 나타낸다.)

[0168] 식 (3-1) 로 나타내는 구조를 갖는 화합물로는, 식 (3-2) 로 나타내는 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0169] [화학식 18]



[0170]

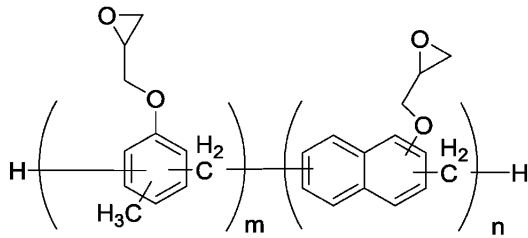
(3-2)

[0171] (식 중, R 은, 메틸기를 나타내고, kz 는, 상기 식 (3-1) 중의 kz 와 동일한 의미이다.)

[0172] 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (NE) 로 나타내는 크

레졸/나프톨 노볼락형 에폭시 수지가 바람직하다. 또한, 하기 식 (NE) 로 나타내는 화합물은, 크레졸 노볼락 에폭시의 구성 단위와, 나프톨 노볼락 에폭시의 구성 단위의 랜덤 공중합체이고, 크레졸에폭시 및 나프톨에폭시 모두가 말단이 될 수 있다.

[0173] [화학식 19]



식 (NE)

[0174]

[0175] 상기 식 (NE) 에 있어서의 m 및 n 은, 각각, 1 이상의 정수를 나타낸다. m 및 n 의 상한 및 그 비에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 저열팽창성의 관점에서, m : n (여기서, m + n = 100) 으로서, 30 ~ 50 : 70 ~ 50 인 것이 바람직하고, 45 ~ 55 : 55 ~ 45 가 보다 바람직하다.

[0176] 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지로는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 제조된 제품을 사용해도 된다. 시판품으로는, 예를 들어, 닛폰 화약 주식회사 제품의 「NC-7000」, 「NC-7300」, 「NC-7300L」 이나, DIC 주식회사 제품의 「HP-9540」, 「HP-9500」 등을 들 수 있고, 「HP-9540」 이 특히 바람직하다.

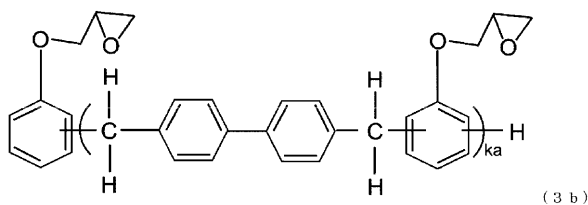
[0177] 식 (3a) 로 나타내는 화합물은, 상기 서술한 페놀류 노볼락형 에폭시 수지에 해당하지 않는 화합물 (이하, 「아르알킬형 에폭시 수지」 라고도 한다.) 이어도 된다.

[0178] 아르알킬형 에폭시 수지로는, 식 (3a) 에 있어서 Ar<sup>3</sup> 이 나프탈렌 고리이고, Ar<sup>4</sup> 가 벤젠 고리인 화합물 (「나프톨아르알킬형 에폭시 수지」 라고도 한다.), 및 식 (3a) 에 있어서 Ar<sup>3</sup> 이 벤젠 고리이고, Ar<sup>4</sup> 가 비페닐 고리인 화합물 (「비페닐아르알킬형 에폭시 수지」 라고도 한다.) 인 것이 바람직하고, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지인 것이 보다 바람직하다.

[0179] 나프톨아르알킬형 에폭시 수지로는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 제조된 제품을 사용해도 된다. 시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「HP-5000」, 「HP-9900」, 닛테츠 케미컬 & 머티리얼 주식회사 제품의 「ESN-375」, 「ESN-475」 등을 들 수 있다.

[0180] 비페닐아르알킬형 에폭시 수지는, 하기 식 (3b) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0181] [화학식 20]



[0182]

[0183] (식 중, ka 는, 1 이상의 정수를 나타내고, 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하다.)

[0184] 상기 식 (3b) 로 나타내는 화합물 중, 2 관능 에폭시 화합물로는, 예를 들어, 식 (3b) 에 있어서 ka 가 1 인 화합물을 들 수 있다.

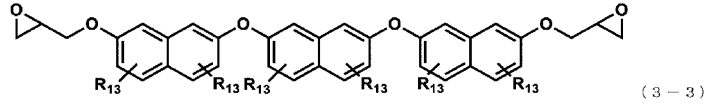
[0185] 비페닐아르알킬형 에폭시 수지로는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 제조된 제조품을 사용해도 된다. 시판품으로는, 예를 들어, 닛폰 화약 주식회사 제품의 「NC-3000」, 「NC-3000L」, 「NC-3000FH」 등을 들 수 있다.

[0186] 또, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 에폭시 화합물 C 로는, 나프탈렌형 에폭시 수지 (식 (3a) 로 나타내는 화합물에 해당하는 것을 제외한다.) 를 사용하는 것이 바람직하다. 나프탈렌형 에폭시 수지로는, 내열성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 한층 향상시키는 관점에서, 나프틸렌에테르형 에폭시

수지인 것이 바람직하다.

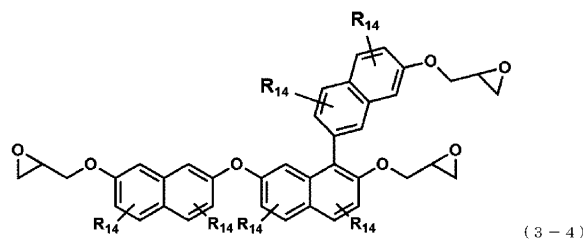
[0187] 나프틸렌에테르형 에폭시 수지는, 내열성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 한층 향상시키는 관점에서, 하기 식 (3-3) 으로 나타내는 2 관능 에폭시 화합물 또는 하기 식 (3-4) 로 나타내는 다관능 에폭시 화합물, 혹은, 그들의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0188] [화학식 21]



[0189] (식 중, R<sub>13</sub> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기), 또는 탄소수 2 ~ 3 의 알케닐기 (예를 들어, 비닐기, 알릴기 또는 프로페닐기) 를 나타낸다.)

[0191] [화학식 22]

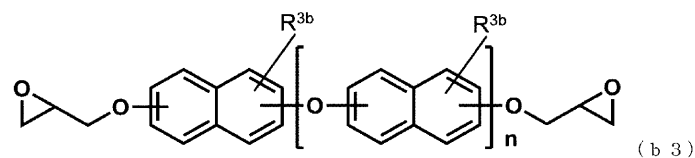


[0192] (식 중, R<sub>14</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기), 또는 탄소수 2 ~ 3 의 알케닐기 (예를 들어, 비닐기, 알릴기 또는 프로페닐기) 를 나타낸다.)

[0194] 나프틸렌에테르형 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 제조된 제품을 사용해도 된다. 나프틸렌에테르형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「HP-6000」, 「EXA-7300」, 「EXA-7310」, 「EXA-7311」, 「EXA-7311L」, 「EXA7311-G3」, 「EXA7311-G4」, 「EXA-7311G4S」, 「EXA-7311G5」 등을 들 수 있고, 특히 HP-6000 이 바람직하다.

[0195] 나프탈렌형 에폭시 수지의 상기한 것 이외의 예로는, 이하에 한정되지 않지만, 하기 식 (b3) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0196] [화학식 23]



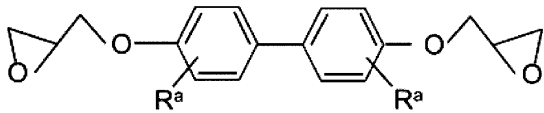
[0197] (식 (b3) 중, R<sup>3b</sup> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기), 아르알킬기, 벤질기, 나프틸기, 적어도 1 개의 글리시딜옥시기를 함유하는 나프틸기 또는 적어도 1 개의 글리시딜옥시기를 함유하는 나프틸메틸기를 나타내고, n 은, 0 이상의 정수 (예를 들어, 0 ~ 2) 를 나타낸다.)

[0199] 상기 식 (b3) 으로 나타내는 화합물의 시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「HP-4032」 (상기 식 (b3) 에 있어서 n = 0), 「HP-4710」 (상기 식 (b3) 에 있어서, n = 0 이고, R<sup>3b</sup> 가 적어도 1 개의 글리시딜옥시기를 함유하는 나프틸메틸기) 등을 들 수 있다.

[0200] 또, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 에폭시 화합물 C 로는, 비페닐형 에폭시 수지 (상기 서술한 에폭시 화합물 C 에 해당하는 것을 제외한다.) 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0201] 비페닐형 에폭시 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (b2) 로 나타내는 화합물 (화합물 b2) 을 들 수 있다.

[0202] [화학식 24]



(b 2)

[0203]

[0204] (식 (b2) 중,  $R^a$  는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타낸다.)

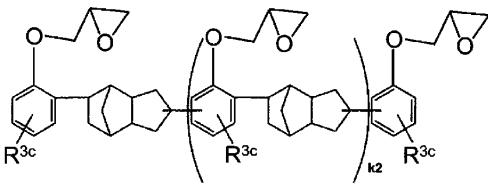
[0205] 식 (b2) 중, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기는, 직사슬형, 분기형 또는 고리형 중 어느 것이어도 된다. 알킬기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기 및 시클로헥실기를 들 수 있다.

[0206] 비페닐형 에폭시 수지가, 화합물 b2 인 경우, 비페닐형 에폭시 수지는, 알킬기인  $R^a$  의 수가 상이한 화합물 b2 의 혼합물의 형태여도 된다. 구체적으로는, 알킬기인  $R^a$  의 수가 상이한 비페닐형 에폭시 수지의 혼합물인 것이 바람직하고, 알킬기인  $R^a$  의 수가 0 인 화합물 b2 와, 알킬기인  $R^a$  의 수가 4 인 화합물 b2 의 혼합물인 것이 보다 바람직하다.

[0207] 또, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 에폭시 화합물 C 로는, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 (상기 서술한 에폭시 화합물 C 에 해당하는 것을 제외한다.) 를 사용할 수 있다.

[0208] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (3-5) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0209] [화학식 25]



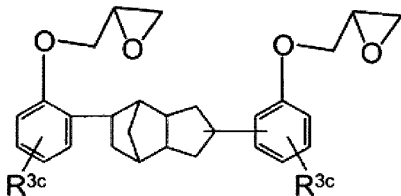
(3-5)

[0210]

[0211] (식 중,  $R^{3c}$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고,  $k_2$  는, 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0212] 상기 식 (3-5) 로 나타내는 화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (b4) 로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0213] [화학식 26]



(b 4)

[0214]

[0215] (식 (b4) 중,  $R^{3c}$  는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기) 를 나타낸다.)

[0216] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 제조된 제품을 사용해도 된다. 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지의 시판품으로는, 다이닛폰 잉크 화학 공업 주식회사 제품의 「EPICRON HP-7200L」, 「EPICRON HP-7200」, 「EPICRON HP-7200H」, 「EPICRON HP-7000HH」 등을 들 수 있다.

[0217] 이들 중에서도, 에폭시 화합물 C 는, 한층 우수한 내열성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할

수 있는 관점에서, 식 (3a) 로 나타내는 에폭시 화합물, 나프탈렌형 에폭시 수지 및 비페닐형 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하고, 이 경우에 있어서, 식 (3a) 로 나타내는 에폭시 화합물은 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지를 포함하고, 나프탈렌형 에폭시 수지는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 에폭시 화합물 C 는, 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지 및/또는 나프틸렌에테르형 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0218] 에폭시 화합물 C 로는, 전술한 에폭시 화합물에 해당하지 않는, 다른 에폭시 화합물을 포함하고 있어도 된다.
- [0219] 다른 에폭시 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 비스페놀형 에폭시 수지, 트리스페놀메탄형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 폴리올형 에폭시 수지, 이소시아누레이트 고리 함유 에폭시 수지, 플루오렌형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0220] 다른 에폭시 화합물로는, 상기한 것 중에서도, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 한층 향상시키는 관점에서, 비스페놀형 에폭시 수지를 포함할 수 있고, 비스페놀형 에폭시 수지로는, 예를 들어, 디알틸비스페놀형 에폭시 수지 (예를 들어, 디알틸비스페놀 A 형 에폭시 수지, 디알틸비스페놀 E 형 에폭시 수지, 디알틸비스페놀 F 형 에폭시 수지, 디알틸비스페놀 S 형 에폭시 수지 등) 등을 사용할 수 있다.
- [0221] 에폭시 화합물 C 로는, 전술한 에폭시 화합물 및 에폭시 수지 중, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0222] 에폭시 화합물 C 의 1 분자당 평균 에폭시기수는, 본 실시형태의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1 이상 3 미만인 것이 바람직하고, 1.5 이상 2.5 이하인 것이 보다 바람직하다. 평균 에폭시기수는, 이하의 식에 의해 산출된다.

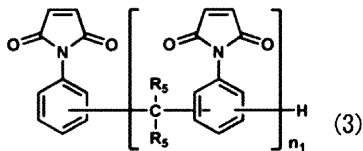
#### 수학식 4

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

- [0223]
- [0224] (상기 식 중,  $C_i$  는, 분자 중에  $i$  개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물의 에폭시기수를 나타내고,  $Z_i$  는, 분자 중에  $i$  개의 에폭시기를 갖는 에폭시 화합물의 에폭시 화합물 전체에서 차지하는 비율을 나타내고,  $Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n = 1$  이다.)
- [0225] 에폭시 화합물 C 의 함유량은, 한층 우수한 내열성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 관점에서, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 의 합계량 100 질량% 에 대해, 5 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 60 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 20 ~ 50 질량% 인 것이 특히 바람직하다.
- [0226] [화합물 E]
- [0227] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 내열성, 저열팽창성, 내약품성 및 구리박 밀착성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 상기 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A' 및 알케닐 치환 나디미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 E 를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 화합물 E 로는, 특별히 한정되지 않지만, 2 관능 이상인 것이 바람직하고, 3 관능 이상의 다관능이 어도 된다.
- [0228] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물 중의 화합물 E 의 함유량은, 수지 고형분 100 질량% 에 대해, 바람직하게는 10 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 60 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 30 ~ 50 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0229] (말레이미드 화합물)
- [0230] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 내열성, 저열팽창성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 말레이

미드 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 말레이미드 화합물로는, 1 분자 중에 1 개 이상의 말레이미드기 를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1 분자 중에 말레이미드기를 1 개 갖는 모노말레이미드 화합물 (예를 들어, N-페닐말레이미드, N-하이드록시페닐말레이미드 등), 1 분자 중에 말레이미드기를 2 개 이상 갖는 폴리말레이미드 화합물 (예를 들어, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-말레이미드페닐)메탄), m-페닐렌비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 1,6'-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산, 하기 식 (3) 으로 나타내는 말레이미드 화합물, 하기 식 (3') 로 나타내는 말레이미드 화합물, 이들 말레이미드 화합물과 아민 화합물의 프레폴리머 등을 들 수 있다.

[0231] [화학식 27]



[0232]

(식 (3) 중, R<sub>5</sub> 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n<sub>1</sub> 은 1 이상의 정수를 나타낸다.)

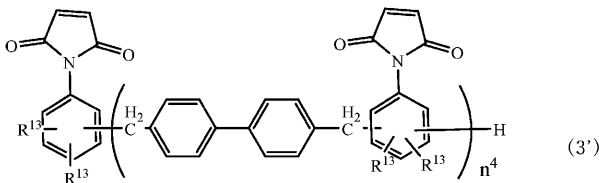
[0233]

[0234] n<sub>1</sub> 은, 1 이상이고, 바람직하게는 1 ~ 100 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 이다.

[0235]

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

[0236] [화학식 28]



[0237]

(식 (3') 중, R<sup>13</sup> 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, n<sup>4</sup> 는 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.)

[0238]

[0239] 말레이미드 화합물은, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 제조된 제품을 사용해도 된다. 말레이미드 화합물의 시판품으로는, 케이·아이 화성 주식회사 제품의 「BMI-70」, 「BMI-80」, 「BMI-1000P」, 다이와 화성 공업 주식회사 제품의 「BMI-3000」, 「BMI-4000」, 「BMI-5100」, 「BMI-7000」, 「BMI-2300」, 닛폰 화약 주식회사 제품의 「MIR-3000-MT」 (식 (3') 중의 R<sup>13</sup> 이 전부 수소 원자이고, n<sup>4</sup> 가 1 ~ 10 인 혼합물이다.) 등을 들 수 있다.

[0240]

[0241] 말레이미드 화합물의 함유량은, 저열팽창성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 바람직하게는 1 ~ 50 질량부이고, 5 ~ 40 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 40 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0242]

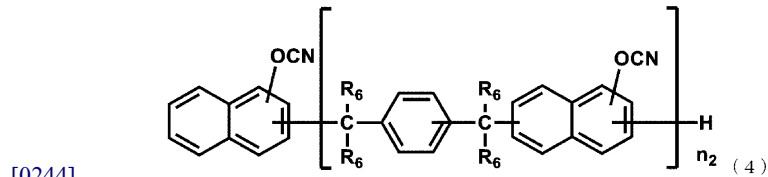
(시아산에스테르 화합물)

[0243]

[0244] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 내열성, 저열팽창성, 구리박 밀착성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 시안산에스테르 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 시안산에스테르 화합물로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 시아네이트기 (시아산에스테르기) 를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물 등의 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물, 식 (4) 로 나타내는 화합물을 제외한 하기 식 (5) 로 나타내는 화합물 등의 노볼락형 시안산에스테르 화합물, 비페닐아르알킬형 시안산에스테르, 디

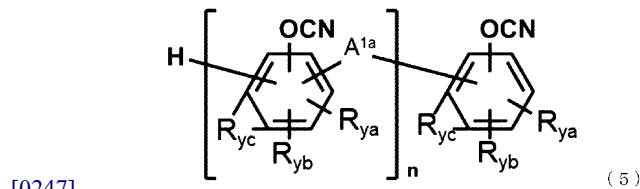
알릴비스페놀형 시안산에스테르 화합물, 비스(3,3-디메틸-4-시아나토펜일)메탄, 비스(4-시아나토펜일)메탄, 1,3-디시아나토펜젠, 1,4-디시아나토펜젠, 1,3,5-트리시아나토펜젠, 1,3-디시아나토프탈렌, 1,4-디시아나토프탈렌, 1,6-디시아나토프탈렌, 1,8-디시아나토프탈렌, 2,6-디시아나토프탈렌, 2,7-디시아나토프탈렌, 1,3,6-트리시아나토프탈렌, 4,4'-디시아나토펜페닐, 비스(4-시아나토펜일)에테르, 비스(4-시아나토펜일)티오에테르, 비스(4-시아나토펜일)술폰, 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판올 들 수 있다. 이들 시안산에스테르 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 본 실시형태에 있어서는, 내열성, 저열팽창성, 구리박 밀착성 및 내약품성의 관점에서, 시안산에스테르 화합물이, 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 및/또는 노볼락형 시안산에스테르 화합물 등의 다관능 시안산에스테르 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0243] [화학식 29]



[0245] (식 (4) 중, R<sub>6</sub> 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n<sub>2</sub> 는 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0246] [화학식 30]



[0248] (식 (5) 중, R<sub>ya</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기 또는 수소 원자를 나타내고, R<sub>yb</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고, R<sub>yc</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 4 ~ 12 의 방향 고리 또는 수소 원자를 나타내고, R<sub>yc</sub> 는, 벤젠 고리와 축합 구조를 형성해도 되고, R<sub>yc</sub> 는, 존재하고 있어도 되고, 존재하고 있지 않아도 되고, A<sup>1a</sup> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기, 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기, 플루오레닐렌기, 술폰닐기, 산소 원자, 황 원자, 또는 직접 결합(단결합) 을 나타내고, R<sub>yc</sub> 가 수소 원자인 경우에는, 1 개의 벤젠 고리에 R<sub>ya</sub> 및/또는 R<sub>yb</sub> 의 기를 2 개 이상 가져도 된다. n 은, 1 ~ 20 의 정수를 나타낸다.)

[0249] 시안산에스테르 화합물은, 이들 중에서도, 내열성, 저열팽창성, 구리박 밀착성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 식 (4) 및/또는 식 (5) 로 나타내는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0250] 식 (4) 중, n<sub>2</sub> 는, 1 이상의 정수를 나타내고, 1 ~ 20 의 정수인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0251] 식 (5) 중, R<sub>ya</sub> 로서 나타내는 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기 등을 들 수 있다.

[0252] 식 (5) 중, R<sub>yb</sub> 로서 나타내는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기 등의 직사슬형 알킬기 ; 이소프로필기, 이소부틸기, tert-부틸기 등의 분기형 알킬기를 들 수 있다.

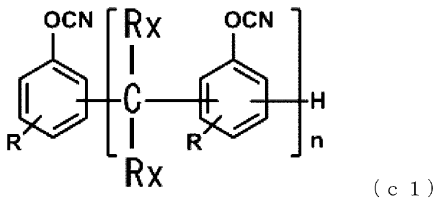
[0253] 식 (5) 중, A<sup>1a</sup> 로서 나타내는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기로는, 특별히 한정되지 않지만, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기를 들 수 있다. 또, 식 (5) 중, A<sup>1a</sup> 로서 나타내는 탄소수 7 ~ 16 의 아르알킬렌기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 식 : -CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, 또는 식 : -CH<sub>2</sub>-Ar-CH<sub>2</sub>-

CH<sub>2</sub>- (식 중, Ar 은, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 비페닐렌기를 나타낸다.) 로 나타내는 기를 들 수 있다. 또한, A<sup>1a</sup> 로서 나타내는 탄소수 6 ~ 10 의 아릴렌기로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 페닐렌 고리를 들 수 있다.

[0254] 식 (5) 중, n 은, 1 ~ 20 의 정수를 나타내고, 1 ~ 15 의 정수인 것이 바람직하고, 1 ~ 10 의 정수인 것이 보다 바람직하다.

[0255] 식 (5) 로 나타내는 화합물은, 하기 식 (c1) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0256] [화학식 31]



[0257] (식 (c1) 중, Rx 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R 은, 각각 독립적으로, 탄소수 2 ~ 8 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기 또는 수소 원자를 나타내고, n 은, 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0259] 이들 시안산에스테르 화합물은, 공지된 방법에 준하여 제조해도 된다. 구체적 제조 방법으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2017-195334호 (특히 단락 0052 ~ 0057) 등에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0260] 시안산에스테르 화합물의 함유량은, 내열성, 저열팽창성, 구리박 밀착성 및 내약품성을 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 바람직하게는 5 ~ 70 질량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 60 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 40 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0261] (알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A')

[0262] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 한층 우수한 내약품성을 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A' 를 함유할 수 있다. 페놀 화합물 A' 로는, 특별히 한정되지 않지만, 비스페놀형 페놀 수지 (예를 들어, 비스페놀 A 형 수지, 비스페놀 E 형 수지, 비스페놀 F 형 수지, 비스페놀 S 형 수지 등), 페놀류 노볼락 수지 (예를 들어, 페놀 노볼락 수지, 나프톨 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 후술하는 아미노트리아진 노볼락 수지 등), 글리시딜에스테르형 페놀 수지, 나프탈렌형 페놀 수지, 안트라센형 페놀 수지, 디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 비페닐형 페놀 수지, 지환식 페놀 수지, 폴리올렌형 페놀 수지, 아르알킬형 페놀 수지 (예를 들어, 나프톨아르알킬형 페놀 수지), 페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지, 플루오렌형 페놀 수지 등을 들 수 있다. 이들 페놀 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0263] 이들 중에서도, 페놀 화합물 A' 는, 한층 우수한 내약품성을 발현할 수 있는 관점에서, 1 분자 중에 페놀성 수산기를 2 개 갖는 2 관능 페놀 화합물 또는 아미노트리아진 노볼락 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

[0264] 2 관능 페놀 화합물로는, 특별히 한정되지 않지만, 비스페놀, 비스크레졸, 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀류 (예를 들어, 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀, 플루오렌 골격을 갖는 비스크레졸 등), 비페놀 (예를 들어, p,p'-비페놀 등), 디하이드록시디페닐에테르 (예를 들어, 4,4'-디하이드록시디페닐에테르 등), 디하이드록시디페닐케톤 (예를 들어, 4,4'-디하이드록시디페닐케톤 등), 디하이드록시디페닐술폰 (예를 들어, 4,4'-디하이드록시디페닐술폰 등), 디하이드록시아렌 (예를 들어, 하이드로퀴논 등) 을 들 수 있다. 이들 2 관능 페놀 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 2 관능 페놀 화합물은, 한층 우수한 내약품성을 발현할 수 있는 관점에서, 비스페놀, 비스크레졸, 및 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀류로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀류를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 상기와 동일한 관점에서, 플루오렌 골격을 갖는 비스페놀류로는, 비스크레졸플루오렌이 바람직하다.

[0265] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 전술한 바와 같이, 페놀 화합물 A' 로서 아미노트리아진 노볼락 수지를 포함해도 된다. 아미노트리아진 노볼락 수지를 포함하는 경우, 알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 에폭시 변성 실리콘 B 이외의 에폭시 화합물 C 가 반응함으로써 생성된 말단 수산기나 에폭시기와, 아미노트리아진 노볼락 수지가 추가로 반응하여, 수산기나 아미노기 등의 말단 관능기를 증가시키는 경향이 있다. 이

로써, 열경화성 수지와와의 반응성이 높은 말단 관능기가 다수 존재하게 되기 때문에, 상용성 및 가교 밀도가 향상되어, 구리박 필 강도를 향상시킬 수 있는 경향이 있다.

[0266] 아미노트리아진 노볼락 수지로는, 특별히 한정되지 않지만, 구리박 필 강도 향상의 관점에서, 분자 내의 1 개의 트리아진 골격에 대해 2 ~ 20 개의 페놀 수산기를 갖는 노볼락 수지인 것이 바람직하고, 분자 내의 1 개의 트리아진 골격에 대해 2 ~ 15 개의 페놀 수산기를 갖는 노볼락 수지인 것이 보다 바람직하고, 분자 내의 1 개의 트리아진 골격에 대해 2 ~ 10 개의 페놀 수산기를 갖는 노볼락 수지인 것이 더욱 바람직하다.

[0267] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 알케닐페놀 A의 함유량은, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스를 보다 한층 향상시키는 관점에서, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 A'의 총량 100 질량부에 대해, 1 ~ 50 질량부인 것이 바람직하고, 3 ~ 30 질량부인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 20 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0268] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 에폭시 변성 실리콘 B의 함유량은, 한층 우수한 저열팽창성 및 내약품성을 양호한 밸런스로 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 A'의 총량 100 질량부에 대해, 5 ~ 70 질량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 60 질량부인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 55 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0269] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 에폭시 화합물 C의 함유량은, 한층 우수한 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 A'의 총량 100 질량부에 대해, 5 ~ 50 질량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 30 질량부인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 25 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

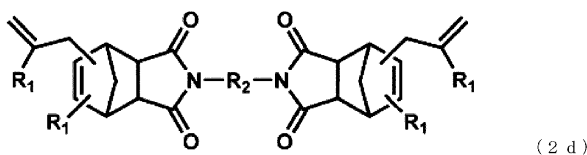
[0270] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물에 있어서의 페놀 화합물 A'의 함유량은, 한층 우수한 내약품성을 발현할 수 있는 관점에서, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 A'의 총량 100 질량부에 대해, 5 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 10 ~ 25 질량부인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 20 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0271] 또한, 열경화성 수지 조성물이, 페놀 화합물 A'를 함유하지 않는 경우, 상기 서술한 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C의 각 함유량은, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C의 총량 100 질량부에 대한 함유량을 나타낸다.

[0272] (알케닐 치환 나디이미드 화합물)

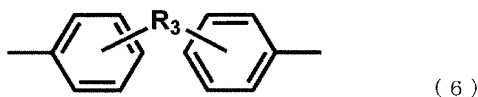
[0273] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 내열성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 알케닐 치환 나디이미드 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 알케닐 치환 나디이미드 화합물은, 1 분자 중에 1 개 이상의 알케닐 치환 나디이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 하기 식 (2d)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0274] [화학식 32]



[0275] (식 (2d) 중, R<sub>1</sub>은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6의 알킬기 (예를 들어, 메틸기 또는 에틸기)를 나타내고, R<sub>2</sub>는, 탄소수 1 ~ 6의 알킬렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 하기 식 (6) 혹은 하기 식 (7)로 나타내는 기를 나타낸다.)

[0277] [화학식 33]



[0278] (식 (6) 중, R<sub>3</sub>은, 메틸렌기, 이소프로필렌기, CO, O, S 또는 SO<sub>2</sub>를 나타낸다.)

[0280] [화학식 34]



[0281]

[0282] (식 (7) 중, R<sub>4</sub> 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 5 ~ 8 의 시클로알킬렌기를 나타낸다.)

[0283] 식 (2d) 로 나타내는 알케닐 치환 나디이미드 화합물은, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 준하여 제조된 제품을 사용해도 된다. 시판품으로는, 마루젠 석유 화학 주식회사 제품의 「BANI-M」, 및 「BANI-X」 를 들 수 있다.

[0284] 알케닐 치환 나디이미드 화합물의 함유량은, 내열성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 바람직하게는 1 ~ 40 질량부이고, 5 ~ 35 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 30 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0285] [중합체 D]

[0286] 제 2 조성물은, 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 를 포함한다. 또, 중합체 D 는, 상기 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A' 에서 유래하는 구성 단위를, 추가로 포함하고 있어도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위」, 「에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위」 「에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위」 및 「상기 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A' 에서 유래하는 구성 단위」를 함유한다는 취지의 기재는, 중합체 D 중에, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 필요에 따라 페놀 화합물 A' 의 각 성분을 중합시킨 구성 단위를 함유하는 경우와, 동일한 구성 단위를 부여할 수 있는 반응 등으로 형성한 구성 단위를 함유하는 경우를 포함한다. 또한, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C, 페놀 화합물 A' 에 대해서는, 각각, 상기 서술한 바와 같다.

[0287] 제 2 조성물은, 중합체 D 를 포함함으로써, 한층 우수한 내열성, 저열팽창성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있다.

[0288] 이하, 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위, 상기 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A' 에서 유래하는 구성 단위를, 각각, 구성 단위 A, B, C, A' 라고도 한다.

[0289] 제 2 조성물은, 중합체 D 와 방향족 인 화합물 P 에 더하여, 필요에 따라, 상기 서술한 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 상기 알케닐페놀 A 이외의 페놀 화합물 A' 및 알케닐 치환 나디이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 E 를 추가로 함유해도 된다. 화합물 E 는, 중합체 D 의 중합 후에 잔존한 미반응 성분이어도 되고, 합성한 중합체 D 에 대해, 다시 첨가한 성분이어도 된다.

[0290] 또한, 제 2 조성물은, 중합체 D 와 방향족 인 화합물 P 에 더하여, 상기 서술한 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 제 2 조성물에 포함되는 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B 또는 에폭시 화합물 C 는, 중합체 D 의 중합 후에 잔존한 미반응 성분이어도 되고, 합성한 중합체 D 에 대해, 다시 첨가한 성분이어도 된다.

[0291] 중합체 D 의 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피에 있어서의 폴리스티렌 환산으로,  $3.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^4$  인 것이 바람직하고,  $3.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^4$  인 것이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이  $3.0 \times 10^3$  이상임으로써, 제 2 조성물은, 한층 우수한 구리박 밀착성 및 내약품성을 발현할 수 있는 경향이 있다. 중량 평균 분자량이  $5.0 \times 10^4$  이하임으로써, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스가 한층 향상되는 경향이 있다.

[0292] 중합체 D 중의 구성 단위 A 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대해, 5 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하다. 구성 단위 A 의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 제 2 조성물은, 내열성 및 저열팽창성의 밸런스가 한층 향상되는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 구성 단위 A 의 함유량은, 10 ~ 45 질량% 인 것이 보다 바람직하고,

10 ~ 40 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.

- [0293] 중합체 D 중의 구성 단위 B 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대해, 20 ~ 60 질량% 인 것이 바람직하다. 구성 단위 B 의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 제 2 조성물은, 한층 우수한 저열팽창성 및 내약품성을 양호한 밸런스로 발현할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 구성 단위 B 의 함유량은, 25 ~ 55 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 30 ~ 55 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0294] 구성 단위 B 는, 50 ~ 350 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (저당량 에폭시 변성 실리콘 B1) 과, 400 ~ 4000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (고당량 에폭시 변성 실리콘 B2) 에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 저당량 에폭시 변성 실리콘 B1, 고당량 에폭시 변성 실리콘 B2 는, 각각, 140 ~ 250 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (저당량 에폭시 변성 실리콘 B1'), 450 ~ 3000 g/mol 의 에폭시 당량을 갖는 에폭시 변성 실리콘 (고당량 에폭시 변성 실리콘 B2') 인 것이 보다 바람직하다.
- [0295] 중합체 D 중의 저당량 에폭시 변성 실리콘 B1 에서 유래하는 구성 단위 B1 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대해, 5 ~ 25 질량% 인 것이 바람직하고, 7.5 ~ 20 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 17 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0296] 중합체 D 중의 고당량 에폭시 변성 실리콘 B2 에서 유래하는 구성 단위 B2 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대해, 15 ~ 55 질량% 인 것이 바람직하고, 20 ~ 52.5 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 25 ~ 50 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0297] 구성 단위 B1 의 함유량에 대한 구성 단위 B2 의 함유량의 질량비는, 1.5 ~ 4 인 것이 바람직하고, 1.5 ~ 3.5 인 것이 보다 바람직하고, 1.5 ~ 3.3 인 것이 더욱 바람직하다. 구성 단위 B1 및 구성 단위 B2 의 함유량이 상기 관계를 가짐으로써, 구리박 밀착성 및 내약품성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0298] 중합체 D 중의 구성 단위 C 로는, 상기 식 (b1) 로 나타내는 화합물, 상기 식 (b2) 로 나타내는 화합물, 상기 식 (b3) 으로 나타내는 화합물 및 상기 식 (b4) 로 나타내는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종에서 유래하는 단위인 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 중합체 D 중의 구성 단위 C 는, 상기 식 (b2) 로 나타내는 화합물에서 유래하는 단위인 것이 보다 바람직하다.
- [0299] 중합체 D 중의 구성 단위 C 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대해, 5 ~ 40 질량% 인 것이 바람직하다. 구성 단위 C 의 함유량이 상기 범위 내이면, 제 2 조성물은, 한층 우수한 내열성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 발현할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 구성 단위 C 의 함유량은, 10 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하고, 15 ~ 25 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0300] 또, 구성 단위 C 의 함유량은, 구성 단위 B 및 구성 단위 C 의 총질량에 대해, 5 ~ 95 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 90 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 60 질량% 인 것이 더욱 바람직하고, 20 ~ 50 질량% 인 것이 특히 바람직하다. 구성 단위 B 및 구성 단위 C 의 함유량이 상기 관계를 가짐으로써, 한층 우수한 내열성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0301] 중합체 D 중의 구성 단위 A' 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대해, 5 ~ 30 질량% 인 것이 바람직하다. 구성 단위 A' 의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 제 2 조성물은, 한층 우수한 내약품성을 발현할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 구성 단위 A' 의 함유량은, 중합체 D 의 총질량에 대해 10 ~ 27.5 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 25 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0302] 중합체 D 에 있어서의 알케닐기 당량은, 300 ~ 1500 g/mol 인 것이 바람직하다. 알케닐기 당량이 300 g/mol 이상임으로써, 제 2 조성물의 경화물은, 탄성률이 한층 저하되는 경향이 있고, 그 결과, 경화물을 사용하여 얻어지는 기관 등의 열팽창률을 한층 저하시킬 수 있는 경향이 있다. 알케닐기 당량이 1500 g/mol 이하임으로써, 제 2 조성물의 내약품성 및 절연 신뢰성이 한층 향상되는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 알케닐기 당량은, 350 ~ 1200 g/mol 인 것이 바람직하고, 400 ~ 1000 g/mol 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0303] 제 2 조성물에 있어서의 중합체 D 의 함유량은, 수지 고형분 100 질량% 에 대해, 5 ~ 50 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 45 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 15 ~ 40 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면, 제 2 조성물은, 한층 우수한 내열성, 저열팽창성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 양호한 밸런스로 발현할 수 있는 경향이 있다.
- [0304] 상기 서술한 바와 같이, 제 2 조성물은, 중합체 D 에 더하여, 필요에 따라, 화합물 E 를 추가로 함유해도 된다.

중합체 D 에 더하여, 화합물 E 를 추가로 함유함으로써, 제 2 조성물은, 내열성, 저열팽창성, 내약품성 및 구리박 밀착성이 보다 한층 향상되는 경향이 있다.

- [0305] 제 2 조성물이, 중합체 D 및 화합물 E 를 포함하는 경우, 제 2 조성물에 있어서의 중합체 D 의 함유량은, 중합체 D 및 화합물 E 의 합계 100 질량% 에 대해, 5 ~ 60 질량% 인 것이 바람직하고, 10 ~ 55 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 50 질량% 인 것이 더욱 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면, 제 2 조성물은, 한층 우수한 내열성, 저열팽창성, 내약품성, 구리박 밀착성 및 절연 신뢰성을 양호한 밸런스로 발현할 수 있는 경향이 있다.
- [0306] 제 2 조성물이, 중합체 D 및 화합물 E 를 포함하는 경우, 제 2 조성물에 있어서의 화합물 E 의 함유량은, 중합체 D 및 화합물 E 의 합계 100 질량% 에 대해, 바람직하게는 20 ~ 80 질량% 인 것이 바람직하고, 35 ~ 75 질량% 인 것이 보다 바람직하고, 45 ~ 65 질량% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0307] 중합체 D 는, 예를 들어, 알케닐페놀 A 와, 에폭시 변성 실리콘 B 와, 에폭시 화합물 C 와, 필요에 따라 페놀 화합물 A' 를, 중합 촉매 G 의 존재하에서 반응시키는 공정에 의해 얻어진다. 당해 반응은, 유기 용매의 존재하에서 실시해도 된다. 보다 구체적으로는, 상기 공정에 있어서, 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 가 갖는 에폭시기와 알케닐페놀 A 가 갖는 수산기의 부가 반응과, 얻어진 부가 반응물이 갖는 수산기와 에폭시 변성 실리콘 B 및 에폭시 화합물 C 가 갖는 에폭시기의 부가 반응 등이 진행됨으로써, 중합체 D 를 얻을 수 있다.
- [0308] 중합 촉매 G 로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 이미다졸 촉매 및 인계 촉매를 들 수 있다. 이들 촉매는 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 이미다졸 촉매가 바람직하다.
- [0309] 이미다졸 촉매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2,3-디하이드로-1H-피롤로[1,2-a]벤조이미다졸 (시코쿠 화성 공업 주식회사 제품의 「TBZ」), 2,4,5-트리페닐이미다졸 (도쿄 화성 공업 주식회사 제품의 「TPIZ」) 등의 이미다졸류를 들 수 있다. 이 중에서도, 에폭시 성분의 단독 중합을 방지하는 관점에서, 2,3-디하이드로-1H-피롤로[1,2-a]벤조이미다졸 (시코쿠 화성 공업 주식회사 제품의 「TBZ」) 및/또는 2,4,5-트리페닐이미다졸 (도쿄 화성 공업 주식회사 제품의 「TPIZ」) 이 바람직하다.
- [0310] 중합 촉매 G (바람직하게는 이미다졸 촉매) 의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 A' 의 총량 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 10 질량부인 것이 바람직하고, 중합체 D 의 중량 평균 분자량을 크게 하는 관점에서, 중합 촉매 G 의 사용량은, 0.5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 4.0 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0311] 유기 용매로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 극성 용제 또는 무극성 용제를 사용할 수 있다. 극성 용제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 프로필렌 글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 셀로솔브계 용매; 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소아밀, 락트산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 하이드록시이소부티르산메틸 등의 에스테르계 용매; 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 들 수 있다. 무극성 용제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0312] 유기 용매의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알케닐페놀 A, 에폭시 변성 실리콘 B, 에폭시 화합물 C 및 페놀 화합물 A' 의 총량 100 질량부에 대해, 50 ~ 150 질량부이다.
- [0313] 반응 온도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 100 ~ 170 ℃ 이면 된다. 반응 시간 또한 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 3 ~ 8 시간이면 된다.
- [0314] 본 공정에 있어서의 반응 종료 후, 관용의 방법으로 반응 혼합물로부터 중합체 D 를 분리 정제해도 된다.
- [0315] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 본 실시형태에 있어서의 효과를 저해하지 않는 한, 그 밖의 수지를 추가로 함유해도 된다. 그 밖의 수지로는, 예를 들어, 옥세탄 수지, 벤조옥사진 화합물 및 중합 가능한 불포화기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 수지는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0316] 옥세탄 수지로는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어, 옥세탄, 2-메틸옥세탄, 2,2-디메틸옥세탄,

3-메틸옥세탄, 3,3-디메틸옥세탄 등의 알킬옥세탄, 3-메틸-3-메톡시메틸옥세탄, 3,3'-디(트리플루오로메틸)퍼플루옥세탄, 2-클로로메틸옥세탄, 3,3-비스(클로로메틸)옥세탄, 비페닐형 옥세탄, 토아 합성 주식회사 제품의 「OXT-101」, 「OXT-121」 등을 들 수 있다.

[0317] 본 명세서에서 말하는 「벤조옥사진 화합물」이란, 1 분자 중에 2 개 이상의 디하이드로벤조옥사진 고리를 갖는 화합물을 말한다. 벤조옥사진 화합물로는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어, 코니시 화학 주식회사 제품의 「비스페놀 F 형 벤조옥사진 BF-BXZ」 「비스페놀 S 형 벤조옥사진 BS-BXZ」 등을 들 수 있다.

[0318] 중합 가능한 불포화기를 갖는 화합물로는, 이하에 한정되지 않지만, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐 등의 비닐 화합물 ; 메틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 1 가 또는 다 가 알코올의 (메트)아크릴레이트류 ; 비스페놀 A 형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀 F 형 에폭시(메트)아크릴레이트 등의 에폭시(메트)아크릴레이트류 ; 벤조시클로부텐 수지 등을 들 수 있다.

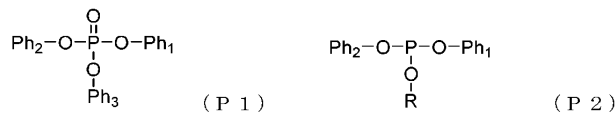
[0319] [방향족 인 화합물 P]

[0320] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 저열팽창성을 한층 향상시키는 관점에서, 방향족 인 화합물 P 를 추가로 포함한다. 방향족 인 화합물 P 로는, 그 분자 중에 인 원자를 포함하고, 또한, 방향족성을 나타내는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0321] 본 실시형태에 있어서, 난연성, 내약품성의 관점에서, 방향족 인 화합물 P 는, 고리형 포스파젠 화합물, 인산에스테르 화합물, 아인산에스테르 화합물 및 포스파페난트렌 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 인 화합물 P 는, 상기한 것 중에서도, 더욱 구리박 밀착성을 높이는 관점에서, 고리형 포스파젠 화합물, 인산에스테르 화합물 및 아인산에스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 고리형 포스파젠 화합물 및 인산에스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0322] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물의 열경화시의 불휘발성, 화학적 안정성 (열적 안정성) 의 관점에서, 방향족 인 화합물 P 는, 하기 식 (P1), (P2), (P3) 또는 (P4) 로 나타내는 방향족 인 화합물 P' 를 포함하는 것이 바람직하다.

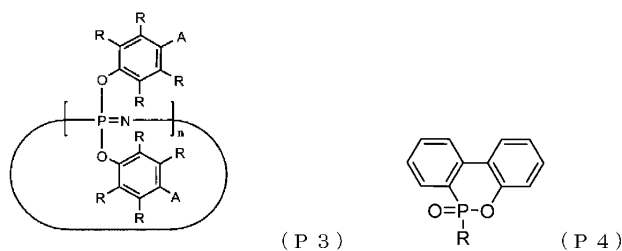
[0323] [화학식 35]



[0324] (상기 식 (P1) 중, Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub> 및 Ph<sub>3</sub> 은, 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 당해 Ph<sub>1</sub>, Ph<sub>2</sub> 및 Ph<sub>3</sub> 은, 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0325] 상기 식 (P2) 중, Ph<sub>1</sub> 및 Ph<sub>2</sub> 는, 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, 당해 Ph<sub>1</sub> 및 Ph<sub>2</sub> 는, 동일해도 되고 상이해도 되고, R 은, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기를 나타낸다.)

[0326] [화학식 36]



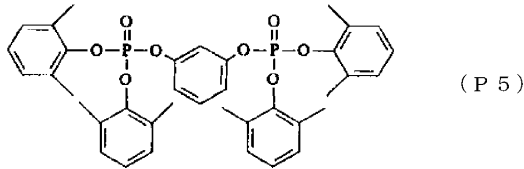
[0327] (상기 식 (P3) 중, A 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 하이드록실기, 시아노기, 아미노기, 카르복실기, 글리시딜옥시기, 파라하이드록시페닐디메틸기, 파라글리시딜옥시페닐디메틸기, 파라하이드록시페닐

술폰기, 파라글리시딜옥시페닐술폰기, 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 30 의 알케닐기 또는 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기를 나타내고, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기를 나타내고, n 은 3 ~ 15 의 정수를 나타낸다.

[0330] 상기 식 (P4) 중, R 은 수소 원자, 탄소수 2 ~ 30 의 알킬기 또는 치환 혹은 비치환의 아릴기를 나타낸다.)

[0331] 본 실시형태에 있어서, 열경화성 수지 조성물의 열경화시의 불휘발성, 화학적 안정성의 관점에서, 방향족 인 화합물 P 가, 하기 식 (P5) 로 나타내는 방향족 인 화합물 P' ' 를 포함하는 것이 바람직하다.

[0332] [화학식 37]



[0333]

[0334] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물 중의 방향족 인 화합물 P 의 함유량은, 저열팽창성과 구리박 밀착성의 양립의 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 3 ~ 15 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 ~ 12 질량부이고, 더욱 바람직하게는 4 ~ 10 질량부이다.

[0335] [무기 충전제]

[0336] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 저열팽창성을 한층 향상시키는 관점에서, 무기 충전제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 무기 충전제로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실리카류, 규소 화합물 (예를 들어, 화이트 카본 등), 금속 산화물 (예를 들어, 알루미늄, 티탄 화이트, 산화아연, 산화마그네슘, 산화지르코늄 등), 금속 질화물 (예를 들어, 질화붕소, 응집 질화붕소, 질화규소, 질화알루미늄 등), 금속 황산화물 (예를 들어, 황산바륨 등), 금속 수산화물 (예를 들어, 수산화알루미늄, 수산화알루미늄 가열 처리품 (예를 들어, 수산화알루미늄을 가열 처리하여, 결정수의 일부를 줄인 것), 베마이트, 수산화마그네슘 등), 몰리브덴 화합물 (예를 들어, 산화몰리브덴, 몰리브덴산아연 등), 아연 화합물 (예를 들어, 붕산아연, 주석산아연 등), 클레이, 카올린, 탭크, 소성 클레이, 소성 카올린, 소성 탭크, 마이카, E-유리, A-유리, NE-유리, C-유리, L-유리, D-유리, S-유리, M-유리 G20, 유리 단섬유 (E 유리, T 유리, D 유리, S 유리, Q 유리 등의 유리 미분말류를 포함한다.), 중공 유리, 구상 유리 등을 들 수 있다. 이들 무기 충전제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 무기 충전제는, 저열팽창성을 한층 향상시키는 관점에서, 실리카류, 금속 수산화물 및 금속 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하고, 실리카류, 베마이트 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 실리카류인 것이 더욱 바람직하다.

[0337] 실리카류로는, 예를 들어, 천연 실리카, 용융 실리카, 합성 실리카, 아에로겔, 중공 실리카 등을 들 수 있다. 이들 실리카류는 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 분산성의 관점에서, 용융 실리카인 것이 바람직하고, 충전성 및 유동성의 관점에서, 상이한 입도를 갖는 2 종류 이상의 용융 실리카인 것이 보다 바람직하다.

[0338] 무기 충전제의 함유량은, 저열팽창성을 한층 향상시키는 관점에서, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 50 ~ 1000 질량부인 것이 바람직하고, 70 ~ 500 질량부인 것이 보다 바람직하고, 100 ~ 300 질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0339] [실란 커플링제]

[0340] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 실란 커플링제를 추가로 함유해도 된다. 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 실란 커플링제를 함유함으로써, 충전제의 분산성이 한층 향상되거나, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 성분과, 후술하는 기재의 접착 강도가 한층 향상되거나 할 수 있는 경향이 있다.

[0341] 실란 커플링제로는 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 무기물의 표면 처리에 사용되는 실란 커플링제를 들 수 있고, 아미노실란계 화합물 (예를 들어,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란 등), 에폭시실란계 화합물 (예를 들어,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시실란 등), 아크릴실란계 화합물 (예를 들어,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등), 카티오닉 실란계 화합물 (예를 들어, N- $\beta$ -(N-비닐

벤질아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란염산염 등), 스티릴실란계 화합물, 페닐실란계 화합물 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 실란 커플링제는, 에폭시실란계 화합물인 것이 바람직하다. 에폭시실란계 화합물로는, 예를 들어, 신에츠 화학공업 주식회사 제품의 「KBM-403」, 「KBM-303」, 「KBM-402」, 「KBE-403」 등을 들 수 있다.

[0342] 실란 커플링제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 5.0 질량부이 된다.

[0343] [습윤 분산제]

[0344] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 습윤 분산제를 추가로 함유해도 된다. 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 습윤 분산제를 함유함으로써, 충전제의 분산성이 한층 향상되는 경향이 있다.

[0345] 습윤 분산제로는, 충전제를 분산시키기 위해 사용되는 공지된 분산제 (분산 안정제) 이면 되고, 예를 들어, 빅 케미·재팬 (주) 제조의 DISPER BYK-110, 111, 118, 180, 161, BYK-W996, W9010, W903 등을 들 수 있다.

[0346] 습윤 분산제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.5 질량부 이상 5.0 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0347] [용제]

[0348] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 용제를 추가로 함유해도 된다. 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 용제를 포함함으로써, 열경화성 수지 조성물의 조제시에 있어서의 점도가 내려가, 핸들링성 (취급성) 이 한층 향상되거나, 기재에 대한 함침성이 한층 향상되거나 하는 경향이 있다.

[0349] 용제로는, 열경화성 수지 조성물 중의 각 성분의 일부 또는 전부를 용해 가능하면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 케톤류 (아세톤, 메틸에틸케톤 등), 방향족 탄화수소류 (예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등), 아미드류 (예를 들어, 디메틸포름알데히드 등), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 그 아세테이트 등을 들 수 있다. 이들 용제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0350] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 제조 방법으로는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 각 성분을 일괄적으로 또는 축차적으로 용제에 배합하고, 교반하는 방법을 들 수 있다. 이 때, 각 성분을 균일하게 용해 또는 분산시키기 위해, 교반, 혼합, 혼련 처리 등의 공지된 처리가 사용된다.

[0351] [용도]

[0352] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 상기와 같이, 우수한 내열성 및 저열팽창성을 발현할 수 있다. 이 때문에, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판에 바람직하게 사용된다. 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 경화시킴으로써 상기 서술한 용도에 적용할 수 있다. 즉, 본 실시형태의 경화물은, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물을 경화시켜 이루어진다.

[0353] 또한, 특히 상기한 용도에 있어서, 제 2 조성물은, 중합체 D 및 방향족 인 화합물 P 에 더하여, 적어도 에폭시 화합물 C (중합체 D 중의 구성 단위 C 와는 별도로 존재하는 에폭시 화합물 C) 를 포함하는 것이 바람직하다.

[0354] 이 경우에 있어서, 중합체 D 는, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 단위로서, 전술한 2 관능 에폭시 화합물에서 유래하는 단위를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 전술한 비페닐형 에폭시 수지에서 유래하는 단위를 갖고, 더욱 바람직하게는 상기 식 (b2) 로 나타내는 화합물 (화합물 b2) 에서 유래하는 단위를 갖고, 한층 바람직하게는  $R^a$  의 수가 0 인 화합물 b2 와, 알킬기인  $R^b$  의 수가 4 인 화합물 b2 (시판품으로는, 예를 들어, 미츠비시 케미컬 (주) 제조의 상품명 「YL-6121H」 등) 에서 유래하는 단위를 갖는다.

[0355] 또, 중합체 D 중의 구성 단위 C 와는 별도로 존재하는 에폭시 화합물 C 로는, 전술한 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 (시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「HP-6000」 등) 및/또는 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「HP-9540」 등) 를 포함하는 것이 바람직하다.

[0356] 또한, 제 2 조성물 중, 시아네이트 당량/에폭시 당량의 값은 0.8 미만인 것이 바람직하다. 또한, 시아네이트 당량/에폭시 당량 (관능기 당량비) 은, 제 2 조성물 중에 포함될 수 있는 시안산에스테르 화합물에 있어서의 시아네이트기의 당량과, 제 2 조성물 중에 포함될 수 있는 「중합체 D 중의 구성 단위 C 와는 별도로 존재하는 에폭시 화합물 C」 에 있어서의 에폭시기의 당량의 비이며, 하기 계산식 (1) 에 의해 산출된다. 본 실시형태에서는, 시안산에스테르 화합물 및 에폭시 화합물 중 어느 것을 2 종류 이상 사용하는 것도 가능하지만, 그 경

우의 관능기 당량비의 산출 방법은, 시안산에스테르 화합물 및 에폭시 화합물의 각각에 있어서, 성분마다, 관능기수 (즉, 시아네이트기의 당량, 및 에폭시기의 당량) 를 산출하고, 그들의 값을 각각 합계함으로써, 전체 시아네이트기의 당량, 및 전체 에폭시기의 당량을 산출한다. 그리고, 관능기 당량비는, 전체 시아네이트기의 당량을 전체 에폭시기의 당량으로 나눈 값으로 한다. 또한, 관능기수는, 성분의 질량부를, 그 성분의 관능기 당량으로 나눈 값이다.

[0357] 계산식 (1) : 관능기 당량비 = (열경화성 수지 조성물 중에 있어서의 시안산에스테르 화합물의 질량부/시안산에스테르 화합물의 관능기 당량)/(열경화성 수지 조성물 중에 있어서의 에폭시 화합물의 질량부/에폭시 화합물의 관능기 당량)

[0358] [프리프레그]

[0359] 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물은, 프리프레그에 바람직하게 사용된다. 본 실시형태의 프리프레그는, 기재와, 당해 기재에 함침 또는 도포된, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물을 포함한다. 본 실시형태의 프리프레그는, 상기와 같이 구성되어 있기 때문에, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판에 적용했을 때에, 내열성 및 저열팽창성이 우수하다.

[0360] 본 실시형태의 프리프레그는, 기재와, 기재에 함침 또는 도포된 열경화성 수지 조성물을 포함한다. 프리프레그는, 공지된 방법에 의해 얻어지는 프리프레그여도 되고, 그 구체예로는, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포시킨 후, 100 ~ 200 °C 의 조건에서 가열 건조시키는 것에 의해 반경화 (B 스테이지화) 시킴으로써 얻어진다.

[0361] 본 실시형태의 프리프레그는, 반경화 상태의 프리프레그를 180 ~ 230 °C 의 가열 온도 및 60 ~ 180 분의 가열 시간의 조건에서 열경화시켜 얻어지는 경화물의 형태도 포함한다.

[0362] 프리프레그에 있어서의 열경화성 수지 조성물의 함유량은, 프리프레그의 총량에 대해, 프리프레그의 고형분 환산으로, 바람직하게는 30 ~ 90 체적% 이고, 보다 바람직하게는 35 ~ 85 체적% 이고, 더욱 바람직하게는 40 ~ 80 체적% 이다. 열경화성 수지 조성물의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 여기서 말하는 열경화성 수지 조성물의 함유량 계산에는, 본 실시형태의 열경화성 수지 조성물의 경화물도 포함한다. 또, 여기서 말하는 프리프레그의 고형분은, 프리프레그 중으로부터 용제를 제거한 성분을 말하며, 예를 들어, 충전제는, 프리프레그의 고형분에 포함된다.

[0363] [기재]

[0364] 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 각종 프린트 배선판의 재료에 사용되고 있는 공지된 기재를 들 수 있다. 기재의 구체예로는, 유리 기재, 유리 이외의 무기 기재 (예를 들어, 퀴즈 등의 유리 이외의 무기 섬유로 구성된 무기 기재), 유기 기재 (예를 들어, 전방향축 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸, 폴리이미드 등의 유기 섬유로 구성된 유기 기재) 등을 들 수 있다. 이들 기재는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 가열 치수 안정성이 한층 우수하거나 하는 관점에서, 유리 기재가 바람직하다.

[0365] 유리 기재를 구성하는 섬유로는, 예를 들어, E 유리, D 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, L 유리, NE 유리, HME 유리 등의 섬유를 들 수 있다. 이들 중에서도, 유리 기재를 구성하는 섬유는, 강도와 저흡수성이 한층 우수한 관점에서, E 유리, D 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, L 유리, NE 유리 및 HME 유리로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 섬유인 것이 바람직하다.

[0366] 기재의 형태로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 직포, 부직포, 로빙, 촛드 스트랜드 매트, 서페이싱 매트 등의 형태를 들 수 있다. 직포를 짜는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 평직, 사자직, 능직 등이 알려져 있으며, 이들 공지된 것에서 목적으로 하는 용도나 성능에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 또, 이들을 개섬 (開纖) 처리한 것이나 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 유리 직포가 바람직하게 사용된다. 기재의 두께나 질량은, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로는 0.01 ~ 0.1 mm 정도의 것이 바람직하게 사용된다.

[0367] [금속박 피복 적층판]

[0368] 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은, 본 실시형태의 프리프레그 및/또는 당해 프리프레그를 경화시켜 이루어지는 경화물을 포함하는 적층체와, 그 적층체의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 포함한다. 그 적층체는 1 개의 프리프레그 및/또는 경화물을 포함하는 것이어도 되고, 복수의 프리프레그 및/또는 경화물을 포함하는 것

이어도 된다.

[0369] 금속박 (도체층) 으로는, 각종 프린트 배선판 재료에 사용되는 금속박이면 되고, 예를 들어, 구리, 알루미늄 등의 금속박을 들 수 있고, 구리의 금속박으로는, 압연 구리박, 전해 구리박 등의 구리박을 들 수 있다. 도체층의 두께는, 예를 들어, 1 ~ 70  $\mu\text{m}$  이고, 바람직하게는 1.5 ~ 35  $\mu\text{m}$  이다.

[0370] 금속박 피복 적층판의 성형 방법 및 그 성형 조건은, 특별히 한정되지 않고, 일반적인 프린트 배선판용 적층판 및 다층판의 수법 및 조건을 적용할 수 있다. 예를 들어, 적층판 또는 금속박 피복 적층판의 성형시에는 다단 프레스기, 다단 진공 프레스기, 연속 성형기, 오토클레이브 성형기 등을 사용할 수 있다. 또, 적층판 또는 금속박 피복 적층판의 성형 (적층 성형) 에 있어서, 온도는 100 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$ , 압력은 면압 2 ~ 100  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 가열 시간은 0.05 ~ 5 시간의 범위가 일반적이다. 또한, 필요에 따라, 150 ~ 300  $^{\circ}\text{C}$  의 온도에서 후경화를 실시할 수도 있다. 특히 다단 프레스기를 사용한 경우에는, 프리프레그의 경화를 충분히 촉진시키는 관점에서, 온도 200  $^{\circ}\text{C}$  ~ 250  $^{\circ}\text{C}$ , 압력 10 ~ 40  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 가열 시간 80 분 ~ 130 분이 바람직하고, 온도 215  $^{\circ}\text{C}$  ~ 235  $^{\circ}\text{C}$ , 압력 25 ~ 35  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 가열 시간 90 분 ~ 120 분이 보다 바람직하다. 또, 상기 서술한 프리프레그와, 별도 제조한 내층용의 배선판을 조합하여 적층 성형함으로써, 다층판으로 하는 것도 가능하다.

[0371] [프린트 배선판]

[0372] 본 실시형태의 프린트 배선판은, 본 실시형태의 프리프레그를 경화시켜 이루어지는 경화물을 포함하는 절연층과, 당해 절연층의 표면에 형성된 도체층을 갖는다. 본 실시형태의 프린트 배선판은, 예를 들어, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층으로 함으로써 형성할 수 있다.

[0373] 본 실시형태의 프린트 배선판은, 구체적으로는, 예를 들어, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 먼저, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판을 준비한다. 금속박 피복 적층판의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층 (내층 회로) 을 갖는 내층 기판을 제조한다. 다음으로, 내층 기판의 도체층 (내장 회로) 표면에, 소정수의 절연층과, 외층 회로용의 금속박을 이 순서로 적층하고, 가열 가압하여 일체 성형 (적층 성형) 함으로써, 적층체를 얻는다. 또한, 적층 성형의 방법 및 그 성형 조건은, 상기의 적층판 및 금속박 피복 적층판에 있어서의 적층 성형의 방법 및 그 성형 조건과 동일하다. 다음으로, 적층체에 스루 홀, 비아 홀용의 천공 가공을 실시하고, 이것에 의해 형성된 구멍의 벽면에 도체층 (내장 회로) 과, 외층 회로용의 금속박을 도통시키기 위한 도금 금속 피막을 형성한다. 다음으로, 외층 회로용의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층 (외층 회로) 을 갖는 외층 기판을 제조한다. 이와 같이 하여 프린트 배선판이 제조된다.

[0374] 또, 금속박 피복 적층판을 사용하지 않는 경우에는, 상기 절연층에, 회로가 되는 도체층을 형성하여 프린트 배선판을 제조해도 된다. 이 때, 도체층의 형성에 무전해 도금의 수법을 사용할 수도 있다.

[0375] 실시예

[0376] 이하, 실시예에 의해 본 실시형태를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 실시형태는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

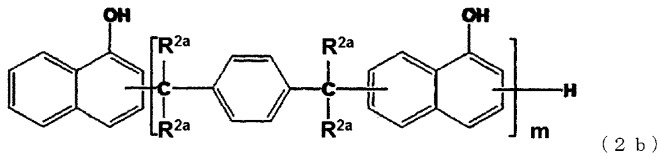
[0377] (합성에 1) 1-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 (SN495V-CN) 의 합성

[0378] 하기 식 (2b) 에 있어서의  $R^{2a}$  가 전부 수소 원자인  $\alpha$ -나프톨아르알킬형 페놀 수지 (SN495V, 하이드록시기 당량 : 236  $\text{g}/\text{eq.}$ , 신닛테츠 화학 (주) 제조) 300 g (하이드록시기 환산 1.28 mol) 및 트리에틸아민 194.6 g (1.92 mol) (하이드록시기 1 mol 에 대해 1.5 mol) 을 디클로로메탄 1800 g 에 용해시켜, 이것을 용액 1 로 하였다.

염화시안 125.9 g (2.05 mol) (하이드록시기 1 mol 에 대해 1.6 mol), 디클로로메탄 293.8 g, 36 % 염산 194.5 g (1.92 mol) (하이드록시기 1 mol 에 대해 1.5 mol), 물 1205.9 g 을, 교반하, 액온  $-2 \sim -0.5^{\circ}\text{C}$  로 유지하면서, 용액 1 을 30 분에 걸쳐 주하 (注下) 하였다. 용액 1 주하 종료 후, 동 온도에서 30 분 교반한 후, 트리에틸아민 65 g (0.64 mol) (하이드록시기 1 mol 에 대해 0.5 mol) 을 디클로로메탄 65 g 에 용해시킨 용액 (용액 2) 을 10 분에 걸쳐 주하하였다. 용액 2 주하 종료 후, 동 온도에서 30 분 교반하여 반응을 완결시켰다. 그 후, 반응액을 정지 (靜置) 하여 유기상과 수상을 분리하였다. 얻어진 유기상을 물 1300 g 으로 5 회 세정하였다. 수세 5 회째의 폐수의 전기 전도도는 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  이고, 물에 의한 세정에 의해 제거할 수 있는 이온성 화합물은 충분히 제거된 것을 확인하였다. 수세 후의 유기상을 감압하에서 농축시키고, 최종적으로 90  $^{\circ}\text{C}$  에서 1 시간 농축 건조시켜 목적으로 하는 1-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 (SN495V-CN, 시아네이트기 당량 : 261  $\text{g}/\text{eq.}$ ) (등색 점성물) 331 g 을 얻었다. 얻어진 SN495V-CN 의 적외

흡수 스펙트럼은 2250 cm<sup>-1</sup> (시아네이트기)의 흡수를 나타내고, 또한, 하이드록시기의 흡수는 나타내지 않았다.

[0379] [화학식 38]



[0380] (식 중, R<sup>2a</sup> 는, 수소 원자를 나타내고, m 은, 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0381] (실시예 1)

[0382] 온도계와 덤로드를 장착한 3 구 플라스크에, 디알틸비스페놀 A (DABPA, 다이와 화성 공업 (주)) 5.0 질량부, 비스크레졸플루오렌 (BCF, 오사카 가스 화학 (주)) 5.4 질량부, 에폭시 변성 실리콘 b1 (X-22-163, 신에츠 화학 공업 (주), 관능기 당량 200 g/mol) 3.7 질량부, 에폭시 변성 실리콘 b2 (KF-105, 신에츠 화학 공업 (주), 관능기 당량 490 g/mol) 11.0 질량부, 비페닐형 에폭시 수지 c1 (YL-6121H, 미즈비시 케미컬 (주)) 4.9 질량부, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (DOWANOL PMA, 다우·케미컬 일본 (주)) 30 질량부를 첨가하고, 오일 베스에서 120 °C 까지 가열 교반하였다. 원료가 용매에 용해된 것을 확인 후, 이미다졸 촉매 g1 (TBZ, 시코쿠 화성 공업 (주)) 0.3 질량부를 첨가하여, 140 °C 까지 승온시킨 후, 5 시간 교반하고, 냉각 후, 페녹시 폴리머 용액 (고형분 50 질량%) 을 얻었다 (폴리머 생성 공정).

[0383] 또한, 디알틸비스페놀 A 는, 「알케닐페놀 A」에 상당하고, 에폭시 변성 실리콘 b1 및 에폭시 변성 실리콘 b2 는, 「에폭시 변성 실리콘 B」에 상당하고, 비페닐형 에폭시 수지 c1 은, 「에폭시 화합물 C」에 상당한다. 또, 페녹시 폴리머 용액에는, 알케닐페놀 A 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 변성 실리콘 B 에서 유래하는 구성 단위와, 에폭시 화합물 C 에서 유래하는 구성 단위를 함유하는 중합체 D 가 포함되어 있었다. 이하, 중합체 D 를 페녹시 폴리머라고도 한다.

[0384] 중합체 D 에 대한 구성 단위 B 의 함유량은, 48.8 질량% 였다. 구성 단위 B 및 구성 단위 C 의 총량에 대한 구성 단위 C 의 함유량은, 25 질량% 였다.

[0385] [중량 평균 분자량 Mw 의 측정 방법]

[0386] 상기와 같이 하여 얻어진 페녹시 폴리머의 중량 평균 분자량 Mw 를, 이하와 같이 하여 측정하였다. 페녹시 폴리머 용액 0.5 g 을 2 g 의 THF 에 용해시킨 용액 20 μL 를 고속 액체 크로마토그래피 (시마즈 제작소 제조, 펌프 : LC-20AD) 에 주입하여 분석하였다. 칼럼은, 쇼와 전공 제조 Shodex GPC KF-804 (길이 30 cm × 내경 8 mm), Shodex GPC KF-803 (길이 30 cm × 내경 8 mm), Shodex GPC KF-802 (길이 30 cm × 내경 8 mm), Shodex GPC KF-801 (길이 30 cm × 내경 8 mm) 의 합계 4 개 사용하고, 이동상으로서 THF (용매) 를 사용하여, 유속을 1 mL/min 으로 하고, 검출기는 RID-10A 를 사용하였다. 중량 평균 분자량 Mw 는, GPC 법에 의해 표준 폴리스티렌을 표준 물질로 하여 구하였다. 상기와 같이 하여 측정된 페녹시 폴리머의 중량 평균 분자량 Mw 는, 12,000 이었다.

[0387] 이 페녹시 폴리머 용액 30 질량부 (고형분 환산) 에, 노볼락형 말레이미드 화합물 (BMI-2300, 다이와 화성 공업 (주)) 15 질량부, 비스말레이미드 화합물 (BMI-80, 다이와 화성 공업 (주)) 5 질량부, 나프탈렌크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (HP-9540, DIC (주), 관능기 당량 244 g/mol) 26 질량부, 페놀 노볼락형 시안산에스테르 화합물 (PT-30, 론자사, 관능기 당량 127 g/mol) 14 질량부, 인산에스테르 화합물 (PX-200, 다이하치 화학 공업 (주)) 10 질량부, 충전재로서의 슬러리 실리카 (SC-2050MB, 아드마텍스 (주)) 140 질량부, 습윤 분산제 (DISPERBYK-161, 빅케미·재팬 (주)) 1 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403, 신에츠 화학 공업 (주)) 5 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다 (바니시 생성 공정). 이 바니시를 S 유리 직포 (두께 100 μm) 에 함침 도공하고, 165 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 열경화성 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다 (프리프레그 제조 공정).

[0388] (실시예 2)

[0389] 다음의 점을 제외하고, 실시예 1 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고형분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, PT-30 을 대신하여 SN495V-CN 을

14 질량부 사용하였다.

[0391] (실시예 3)

[0392] 다음의 점을 제외하고, 실시예 1 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, BMI-2300 의 사용량을 16.5 질량부로 변경하고, BMI-80 의 사용량을 5.5 질량부로 변경하고, PT-30 을 대신하여 SN495V-CN 을 15 질량부 사용하고, HP-9540 의 사용량을 28 질량부로 변경하고, PX-200 의 사용량을 5 질량부로 변경하고, SC-2050MB 의 사용량을 200 질량부로 변경하였다. 또한, 프리프레그 제조 공정에 있어서, 가열 건조의 조건을 155 ℃ 에서 5 분간으로 변경하였다.

[0393] (실시예 4)

[0394] 다음의 점을 제외하고, 실시예 2 와 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, SC-2050MB 의 사용량을 200 질량부로 변경하였다. 또한, 프리프레그 제조 공정에 있어서, 가열 건조의 조건을 155 ℃ 에서 5 분간으로 변경하였다.

[0395] (실시예 5)

[0396] 다음의 점을 제외하고, 실시예 4 와 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, HP-9540 을 대신하여 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 (HP-6000, DIC (주), 관능기 당량 250 g/mol) 를 30 질량부 사용하고, SN495V-CN 의 사용량을 15 질량부로 변경하고, PX-200 의 사용량을 5 질량부로 변경하였다.

[0397] (실시예 6)

[0398] 다음의 점을 제외하고, 실시예 2 와 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, BMI-2300 의 사용량을 13 질량부로 변경하고, BMI-80 의 사용량을 4 질량부로 변경하고, HP-9540 의 사용량을 21 질량부로 변경하고, SN495V-CN 의 사용량을 22 질량부로 변경하였다. 또한, 프리프레그 제조 공정에 있어서, 가열 건조의 조건을 155 ℃ 에서 5 분간으로 변경하였다.

[0399] (실시예 7)

[0400] 다음의 점을 제외하고, 실시예 2 와 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, PX-200 을 대신하여 인 화합물 (10-(2,5-디하이드록시페닐)-9,10-디하이드로9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, HCA-HQ, 산코 (주)) 10 질량부를 사용하고, SC-2050MB 의 사용량을 200 질량부로 변경하였다. 또한, 프리프레그 제조 공정에 있어서, 가열 건조의 조건을 155 ℃ 에서 3.5 분간으로 변경하였다.

[0401] (실시예 8)

[0402] 다음의 점을 제외하고, 실시예 1 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 폴리머 생성 공정에 있어서, DABPA 의 사용량을 5.1 질량부로 변경하고, BCF 의 사용량을 5.6 질량부로 변경하고, X-22-163 의 사용량을 4.2 질량부로 변경하고, KF-105 의 사용량을 8.5 질량부로 변경하고, YL-6121H 의 사용량을 5.6 질량부로 변경하여, 페녹시 폴리머 용액을 얻었다. 이 페녹시 폴리머 용액을 오일 베이스에서 100 ℃ 까지 가열한 후, 아미노트리아진 노볼락 (LA-3018) 1.0 질량부를 첨가하고, 2 시간 교반하고, 냉각 후, 변성 페녹시 폴리머 용액 (고형분 50 질량%) 을 얻었다 (폴리머 변성 공정). 또, 바니시 생성 공정에 있어서, BMI-2300 의 사용량을 8 질량부로 변경하고, BMI-80 의 사용량을 8 질량부로 변경하고, HP-9540 의 사용량을 25 질량부로 변경하고, PT-30 을 사용하지 않고, 페놀 화합물 (SN495V, 닛테츠 케미컬 & 머티리얼 (주), 관능기 당량 236 g/mol) 24 질량부를 사용하고, PX-200 의 사용량을 5 질량부로 변경하고, SC-2050MB 의 사용량을 200 질량부로 변경하였다. 또한, 프리프레그 제조 공정에 있어서, 가열 건조의 조건을 150 ℃ 에서 3.5 분간으로 변경하였다.

[0403] 전술한 방법에 의해 측정되는, 실시예 8 에 있어서의 페녹시 폴리머의 중량 평균 분자량 Mw 는, 12,000 이었다.

[0404] (실시예 9)

- [0405] 다음의 점을 제외하고, 실시예 8 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, BMI-2300 의 사용량을 7 질량부로 변경하고, BMI-80 의 사용량을 7 질량부로 변경하고, HP-9540 의 사용량을 24 질량부로 변경하고, SN495V 의 사용량을 22 질량부로 변경하고, PX-200 의 사용량을 10 질량부로 변경하였다.
- [0406] (실시예 10)
- [0407] 다음의 점을 제외하고, 실시예 5 와 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, PX-200 을 대신하여 고리형 시아노페녹시포스파젠 (라비톨 FP-300, 후시미 제약소 (주)) 5 질량부를 사용하였다. 또한, 프리프레그 제조 공정에 있어서, 가열 건조의 조건을 165 ℃ 에서 5 분간으로 변경하였다.
- [0408] (실시예 11)
- [0409] 다음의 점을 제외하고, 실시예 10 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, FP-300 을 대신하여 인산에스테르 화합물 (아데카스타브 HP-10, ADEKA (주)) 5 질량부를 사용하였다.
- [0410] (실시예 12)
- [0411] 다음의 점을 제외하고, 실시예 10 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, FP-300 을 대신하여 인산에스테르 화합물 (아데카스타브 2112, ADEKA (주)) 5 질량부를 사용하였다.
- [0412] (비교예 1)
- [0413] 다음의 점을 제외하고, 실시예 1 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, HP-9540 의 사용량을 32 질량부로 변경하고, PT-30 의 사용량을 18 질량부로 변경하고, PX-200 을 사용하지 않았다.
- [0414] (비교예 2)
- [0415] 다음의 점을 제외하고, 비교예 1 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, BMI-2300 의 사용량을 15 질량부로 변경하고, SC-2050MB 의 사용량을 200 질량부로 변경하였다. 또한, 프리프레그 제조 공정에 있어서, 가열 건조의 조건을 155 ℃ 에서 5 분간으로 변경하였다.
- [0416] (비교예 3)
- [0417] 다음의 점을 제외하고, 실시예 8 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, BMI-2300 의 사용량을 9 질량부로 변경하고, BMI-80 의 사용량을 9 질량부로 변경하고, HP-9540 을 대신하여 HP-6000 을 27 질량부 사용하고, SN495V 의 사용량을 25 질량부로 변경하고, PX-200 을 사용하지 않았다. 또한, 프리프레그 제조 공정에 있어서, 가열 건조의 조건을 140 ℃ 에서 3 분간으로 변경하였다.
- [0418] (비교예 4)
- [0419] 다음의 점을 제외하고, 실시예 3 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, BMI-2300 의 사용량을 16 질량부로 변경하고, BMI-80 의 사용량을 5.5 질량부로 변경하고, HP-9540 의 사용량을 32.5 질량부로 변경하고, SN495V-CN 의 사용량을 16 질량부로 변경하고, PX-200 을 사용하지 않았다.
- [0420] (비교예 5)
- [0421] 다음의 점을 제외하고, 실시예 1 과 동일하게 하여, 열경화성 수지 조성물 고휘분 (충전재를 포함한다) 의 함유량 58.2 체적% 의 프리프레그를 얻었다. 즉, 바니시 생성 공정에 있어서, BMI-2300 의 사용량을 17 질량부로 변경하고, BMI-80 을 사용하지 않고, HP-9540 을 대신하여 HP-6000 을 27 질량부 사용하고, PT-30 을 대신하여 SN495V-CN 을 26 질량부 사용하고, PX-200 을 사용하지 않았다.
- [0422] [금속박 피복 적층판의 제조]

- [0423] 각 실시예 1 ~ 12 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그를 2 장 겹치고, 추가로 12  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖는 전해 구리박 (3EC-M2S-VLP, 미즈이 금속 광업 (주) 제조) 을 상하에 배치하고, 압력 30  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 온도 230  $^{\circ}\text{C}$  에서 100 분간의 적층 성형을 실시하여, 금속박 피복 적층판으로서, 0.22 mm 의 두께를 갖는 절연층을 포함하는 구리박 피복 적층판을 얻었다. 얻어진 구리박 피복 적층판의 특성을 이하에 나타내는 방법으로 평가하였다. 평가 결과를 표 1 ~ 2 에 나타낸다.
- [0424] [Tg (유리 전이 온도)]
- [0425] 얻어진 구리박 피복 적층판을 다이싱 소로 사이즈 5 mm  $\times$  10 mm  $\times$  0.22 mm 로 절단 후, 표면의 구리박을 에칭에 의해 제거하여, 측정용 샘플을 얻었다. 이 측정용 샘플을 사용하여, JIS C6481 에 준거하여, 동적 점탄성 분석 장치 (TA 인스트루먼트 제조) 를 사용하여 DMA 법에 의해, 손실 탄성률 E'' 를 측정하고, E'' 의 피크 (극대점) 의 값을 Tg (단위 :  $^{\circ}\text{C}$ ) 로 하였다.
- [0426] [선열팽창 계수 (CTE)]
- [0427] 적층판의 절연층에 대해 유리 클로스의 세로 방향의 선열팽창 계수를 측정하였다. 구체적으로는, 상기에서 얻어진 구리박 피복 적층판 (10 mm  $\times$  6 mm  $\times$  0.22 mm) 의 양면의 구리박을 에칭에 의해 제거한 후에, 220  $^{\circ}\text{C}$  의 항온조에서 2 시간 가열하여, 성형에 의한 응력을 제거하였다. 그 후, 열팽창 측정 장치 (린세이스사 제조 수평 딜러토미터) 를 사용하여 40  $^{\circ}\text{C}$  에서부터 320  $^{\circ}\text{C}$  까지 매분 10  $^{\circ}\text{C}$  로 승온시켜, 60  $^{\circ}\text{C}$  에서부터 260  $^{\circ}\text{C}$  에 있어서의 선열팽창 계수 (CTE) (단위 :  $\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ ) 를 측정하였다.
- [0428] [구리박 필 강도 (구리박 밀착성)]
- [0429] 상기 방법으로 얻어진 구리박 피복 적층판 (10 mm  $\times$  150 mm  $\times$  0.22 mm) 을 사용하여, JIS C6481 에 준하여, 구리박 필 강도 (구리박 밀착성), (단위 :  $\text{kN}/\text{m}$ ) 를 측정하였다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	실시예12	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
유리 전이 온도(°C)	230	240	266	241	269	247	198	221	214	287	283	300	273	269	235	270	295
선열팽창 계수 (ppm/°C)	5.7	5.5	5.2	4.9	5.3	5.8	5.5	6.1	5.8	6.1	6.0	6.0	6.6	6.2	6.2	5.7	6.5

[0430]

표 2

구리 박 필 강도 (kN/m)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
	0.70	0.74	0.84	0.68	0.88	0.78	0.38	0.79	0.76	0.75	0.85	0.84	0.51	0.88	0.75

[0431]

[0432]

상기 표 1 로부터, 실시예 1 ~ 12 는, 비교예 1 ~ 3 보다 내열성 및 저열팽창성이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 상기 표 2 로부터, 실시예 1 ~ 6, 10 ~ 12 는, 비교예 1 ~ 3 보다 구리박 밀착성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1 ~ 6, 10 ~ 12 에서는, 방향족 인 화합물로서 고리형 포스파젠 화합물 또는 인산 에스테르 화합물이 사용되고 있는 반면, 실시예 7 에서는 방향족 인 화합물로서 포스파페난트렌 화합물이 사용되고 있는 점에서, 실시예 1 ~ 6, 10 ~ 12 쪽이 구리박 밀착성이 우수한 결과가 된 것으로 추측된다. 실시예 8 ~ 9 의 구리박 밀착성은 미측정이지만, 시안산에스테르 화합물과 에폭시 화합물의 반응으로 형성하는 옥사졸리돈 구조가 금속 밀착성이 우수한 경향이 있는 점에서, 실시예 1 ~ 6, 10 ~ 12 는, 실시예 8 ~ 9 보다 구리박 밀착성이 우수한 것으로 추측된다 (단, 요인을 이것에 한정하는 취지는 아니다.).

[0433]

본 출원은, 2021년 8월 5일 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2021-128775호) 에 기초하는 것이며, 그들의 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

### 산업상 이용가능성

- [0435] 본 발명은, 프리프레그, 레진 시트, 금속박 피복 적층판 및 프린트 배선판 등의 재료로서 사용하는 열경화성 수지 조성물로서, 산업상 이용가능성을 갖는다.