



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월09일
(11) 등록번호 10-1876697
(24) 등록일자 2018년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) B32B 5/28 (2006.01)
C08G 59/62 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
C08K 3/00 (2018.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
B32B 5/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7027248(분할)
(22) 출원일자(국제) 2011년04월07일
심사청구일자 2017년09월26일
(85) 번역문제출일자 2017년09월26일
(65) 공개번호 10-2017-0116183
(43) 공개일자 2017년10월18일
(62) 원출원 특허 10-2012-7028085
원출원일자(국제) 2011년04월07일
심사청구일자 2016년04월01일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/058791
(87) 국제공개번호 WO 2011/126070
국제공개일자 2011년10월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-089801 2010년04월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP09003167 A*
KR1020080074037 A*
KR1020010076181 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
(72) 발명자
오가시와 다카야키
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이가이샤 도쿄테쿠노
파쿠 나이
다카하시 히로시
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이가이샤 도쿄테쿠노
파쿠 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 민병욱

(54) 발명의 명칭 수지 조성물, 프리프레그 및 적층판

(57) 요약

할로젠 화합물이나 인 화합물을 사용하지 않고, 우수한 난연성을 유지하면서, 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성도 우수하며, 또한 흡수율도 낮은 프린트 배선판용 수지 조성물을 제공한다. 본 발명에 의한 수지 조성물은 비할로젠계 에폭시 수지 (A), 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B), 말레이미드 화합물 (C), 및 무기 충전제 (D)를 함유한다.

(52) CPC특허분류

C08G 59/62 (2013.01)

C08J 5/24 (2013.01)

C08K 3/00 (2018.01)

(72) 발명자

미야히라 데츠로

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

가토 요시히로

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

명세서

청구범위

청구항 1

비할로젠계 에폭시 수지 (A),

비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B),

말레이미드 화합물 (C),

무기 충전제 (D), 및

실리콘 파우더 (F) 를 함유하고,

상기 실리콘 파우더 (F) 의 함유량이 비할로젠계 에폭시 수지 (A), 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 및 말레이미드 화합물 (C) 의 합계 질량 100 질량부에 대하여 1 ~ 30 질량부 함유되는 수지 조성물.

청구항 2

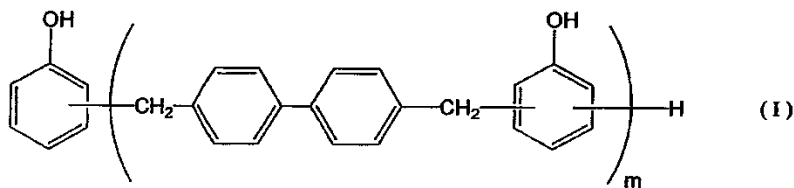
제 1 항에 있어서,

비할로젠계 에폭시 수지 (A) 가 페놀페닐아르알킬형 에폭시 수지, 페놀비페닐아르알킬형 에폭시 수지 및 나프톨아르알킬형 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 가 하기 식 (I) 로 나타내는 것인 수지 조성물.



(식 중, m 은 1 이상의 정수를 나타낸다)

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 비할로젠계 에폭시 수지 (A) 가 비할로젠계 에폭시 수지 (A), 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 및 말레이미드 화합물 (C) 의 합계 질량 100 질량부에 대하여 20 ~ 60 질량부 함유되는 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 가 비페닐아르알킬형 페놀 수지 중의 합계의 수산기수와, 상기한 비할로젠계 에폭시 수지 (A) 중의 에폭시기수의 비 (OH/Ep) 가 0.7 ~ 1.4 의 범위가 되는 양으로 함유되는 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 말레이미드 화합물 (C) 가 비할로젠계 에폭시 수지 (A), 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 및 말레이미드 화합물 (C) 의 합계 질량 100 질량부에 대하여 5 ~ 50 질량부 함유되는 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 무기 충전제 (D) 가 비할로겐계 에폭시 수지 (A), 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 및 말레이미드 화합물 (C) 의 합계 질량 100 질량부에 대하여 50 ~ 150 질량부 함유되는 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

나프톨아르알킬 수지 (E) 를 추가로 함유하여 이루어지는 수지 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 나프톨아르알킬 수지 (E) 의 함유량이 상기 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 를 함유하는 페놀 수지 전체 량에 대하여 80 질량% 이하인 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 무기 충전제 (D) 가 베마이트인 수지 조성물.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 기재된 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포하여 이루어지는 프리프레그.

청구항 13

제 12 항에 기재된 프리프레그를 적층 성형한 적층판.

청구항 14

제 12 항에 기재된 프리프레그와 금속박을 적층 성형한 금속박 피복 적층판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 프린트 배선판용 프리프레그에 사용되는 수지 조성물, 그 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포한 프리프레그, 및 그 프리프레그를 경화시켜 얻어지는 적층판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 열경화성 수지는 그 가교 구조가 높은 내열성이나 치수 안정성을 발현하기 때문에, 전자 부품 등의 높은 신뢰성이 요구되는 분야에 있어서 널리 사용되고 있다. 최근, 열경화성 수지를 사용하여 제작되는 프린트 배선판 등의 고밀도화가 점점 가속화되고 있는 것으로부터, 동장 적층판에는, 미세 배선 형성을 위한 높은 동박 접착성이나, 드릴 또는 타발에 의한 천공 가공시의 가공성이 필요시된다. 또한, 최근의 환경 문제로부터, 납프리 땀납에 의한 전자 부품의 탑재나 할로겐프리에 의한 난연화가 요구되고 있고, 동장 적층판용의 열경화성 수지에는, 종래보다 높은 내열성 및 난연성이 요구되고 있다. 또한, 제품의 안전성이나 작업 환경의 향상을 위하여, 독성이 낮은 성분만으로 구성되어, 독성 가스 등이 발생하지 않는 열경화성 수지 조성물이 요망되고 있다.

[0003] 브롬 함유 난연제를 대신하는 할로겐프리의 난연제로서, 인 화합물이 제안되어 있다. 이와 같은 난연화에

사용되는 인 화합물로는, 트리페닐포스페이트나 크레실디페닐포스페이트 등의 인산에스테르류가 사용되고 있다.

그러나, 인산에스테르는 알칼리에 대한 내성이 낮기 때문에, 인산에스테르를 함유하는 에폭시 수지 등을 사용하여 프린트 기판을 제조한 경우, 디스미어 처리 또는 조화(粗化) 프로세스에 있어서, 인산 화합물이 분해되어 재료 성분이 용출되거나, 얻어진 프린트 기판의 흡수율이 높아진다는 문제가 있다 (특허문헌 1 ~ 3). 또한, 이들 인산 화합물의 가소성에서 기인하여, 수지의 유리 전이점이 저하되거나, 파단 강도나 파단 신도의 저하 등을 초래한다.

[0004] 상기의 문제에 대한 해결책으로서, 인 화합물을 에폭시 수지 골격에 삽입하는 것이 제안되어 있어 (특허문헌 4), 디스미어 처리나 조화 프로세스시의 처리액에 인 화합물이 용출되는 문제나, 수지의 유리 전이점의 저하 등의 문제를 저감시킬 수 있다고 생각되고 있다.

[0005] 그러나, 인 화합물을 그 골격에 삽입한 에폭시 수지나 페놀 수지 등은 고가인 것에 더하여, 충분한 난연성을 얻기 위해서는 인 화합물을 다량으로 수지 중에 배합해야만 해서, 그 수지 조성물의 제반 특성을 열화시키게 된다. 또한, 인 화합물은 연소시에 포스핀 등의 유독 화합물이 발생할 우려도 있다.

[0006] 그런데, 인 화합물 이외의 다른 난연제로서 금속 수화물이 알려져 있고, 예를 들어, 수산화알루미늄은 가열시에 결정수를 방출시키는 반응을 이용한 난연제인 것이 알려져 있다 (특허문헌 5). 수산화알루미늄을 수지에 배합한 경우, 수산화알루미늄의 일반 구조인 겹사이트의 배합량이 많으면, 가열시에 방출되는 결정수의 영향으로 인해, 수지의 내열성이 저하되는 경우가 있었다. 또한, 다른 난연제로는, 질소를 함유하는 수지로서 아미노 트리아진 골격을 함유하는 페놀 수지도 제안되어 있지만 (특허문헌 6 참조), 그 배합량이 많아지면, 가열시의 분해 가스 발생에 의해 내열성이 저하되는 경우가 있었다.

[0007] 또한, 브롬 함유 난연제나 인 화합물 이외의, 상기한 바와 같은 금속 수화물을 난연제로서 사용하는 경우, 수지 조성물 중의 무기 충전제의 함유량이 높아지기 때문에, 얻어지는 수지가 단단하여 깨지기 쉬워지고, 드릴 비트의 마모가 빠르며, 드릴 비트의 파손이나 구멍 위치 정밀도의 저하로 인해 드릴 비트의 교환 빈도가 증가하는 등, 드릴 가공성이 현저하게 저하되어 버린다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평11-124489호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2001-254001호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-067968호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2001-283639호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2001-226465호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2008-127530호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 할로젠 화합물이나 인 화합물을 사용하지 않고, 우수한 난연성을 유지하면서, 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성도 우수하며, 또한 흡수율도 낮은 프린트 배선판용 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 그리고, 본 발명에 의한 수지 조성물은,

[0011] 비할로젠계 에폭시 수지 (A),

[0012] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B),

- [0013] 말레이미드 화합물 (C), 및
- [0014] 무기 충전제 (D) 를 함유하여 이루어지는 것이다.
- [0015] 또한, 본 발명의 다른 양태에 의하면, 상기 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포하여 이루어지는 프리프레그, 그리고, 그 프리프레그를 경화시켜 얻어지는 적층판 및 그 프리프레그와 금속박을 적층하고 경화시켜 이루어지는 금속박 피복 적층판도 제공된다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 의하면, 할로겐 화합물이나 인 화합물을 사용하지 않고, 우수한 난연성을 유지하면서, 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성도 우수하며, 또한 흡수율도 낮은 프린트 배선판용 수지 조성물을 실현할 수 있다.
- 그 결과, 본 발명에 의한 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포시킨 프리프레그를 경화시켜 얻어지는 적층판 또는 금속박 피복 적층판은, 할로겐 화합물이나 인 화합물을 함유하지 않고 높은 난연성이 얻어지고, 저흡수율이며 드릴 가공성이 우수한 점으로부터, 내열성, 내리플로우성, 신뢰성 및 생산성이 요구되는 반도체용 플라스틱 패키지용의 센터 코어재에 바람직하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명에 의한 수지 조성물은 비할로겐계 에폭시 수지 (A), 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B), 말레이미드 화합물 (C), 및 무기 충전제 (D) 를 필수 성분으로서 함유한다. 이하, 본 발명에 의한 수지 조성물을 구성하는 각 성분에 대하여 설명한다.

- [0018] <비할로겐계 에폭시 수지 (A)>

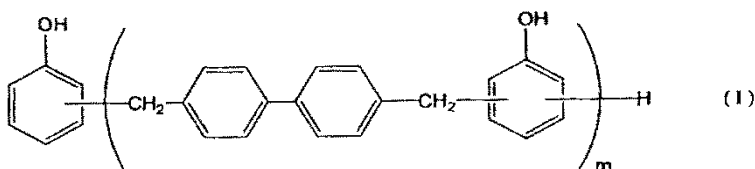
- [0019] 본 발명에 있어서 사용되는 비할로겐계 에폭시 수지 (A) 는 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖고, 분자 골격 내에 할로겐 원자를 갖지 않는 화합물이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 3 관능 페놀형 에폭시 수지, 4 관능 페놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 아르알킬 노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 폴리올형 에폭시 수지, 글리시딜아민, 글리시딜에스테르, 부타디엔 등의 2 중 결합을 에폭시화한 화합물, 수산기 함유 실리콘 수지류와 에피클로르하이드린의 반응에 의해 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 난연성의 관점에서, 특히 아르알킬 노볼락형 에폭시 수지가 바람직하다. 아르알킬 노볼락형 에폭시 수지로는, 페놀페닐아르알킬형 에폭시 수지, 페놀비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 비할로겐계 에폭시 수지 (A) 는 단독으로 또는 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용해도 된다.

- [0020] 비할로겐계 에폭시 수지 (A) 는, 수지의 총량 100 질량부에 대하여, 20 ~ 60 질량부 함유되어 있는 것이 바람직하다. 여기서, 수지의 총량이란, 비할로겐계 에폭시 수지 (A), 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 및 말레이미드 화합물 (C) 의 합계 질량을 말하는 것으로 한다.

- [0021] <비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B)>

- [0022] 본 발명에 있어서 사용되는 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 는 하기 식 (I) 로 나타내는, 1 분자 중에 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 수지이다.

- [0023] [화학식 1]



- [0024]
- [0025] (식 중, m 은 1 이상의 정수를 나타낸다)

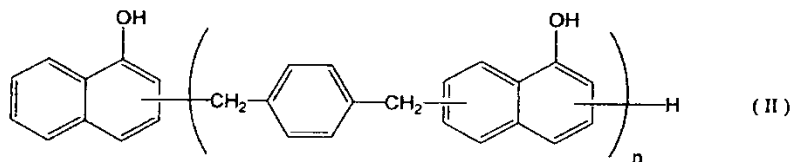
- [0026] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 는, 비페닐아르알킬형 페놀 수지 중의 합계의 수산기수와, 상기한 비할로겐계 에폭시 수지 (A) 중의 에폭시기수의 비 (OH/Ep) 가 0.7 ~ 1.4 의 범위가 되는 양으로 함유되어 있는 것이 바람직하다. OH/Ep 가 상기 범위가 되는 양으로 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 가 함유됨으로써, 유리 전이 온도를 유지하면서 내열성을 향상시킬 수 있다. 구체적인 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 의 함유량은 비

할로젠계 에폭시 수지 (A) 의 함유량에 따라 다르기도 하지만, 유리 전이 온도 및 내열성의 관점에서, 수지의 총량에 대하여 5 ~ 55 질량부가 바람직하다.

[0027] 상기의 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 는 종래 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다. 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 의 바람직한 중량 평균 분자량은 500 ~ 8,000 정도이다. 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 로서 시판되는 것을 사용해도 되고, 예를 들어, KAYAHARD GPH-103 (닛폰 화학 주식회사 제조) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0028] 본 발명의 효과가 저해되지 않는 범위에 있어서, 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 에 더하여, 다른 나프톨 수지 및/또는 페놀 수지를 병용해도 된다. 다른 나프톨 수지 및/또는 페놀 수지로는, 1 분자 내에서 방향족성의 고리에 결합하는 수소 원자가 수산기로 2 개 이상 치환된 화합물이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들어, 나프톨아르알킬 수지, 페놀 노볼락 수지, 알킬페놀노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락 수지, 디시클로펜타디엔형 페놀 수지, Xylok 형 페놀 수지, 테르펜 변성 페놀 수지, 폴리비닐페놀류, 아르알킬형 페놀 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 내열성, 흡수율의 관점에서, 특히, 하기 식 (II) 로 나타내는 나프톨아르알킬 수지 (E) 가 바람직하다.

[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] (식 중, n 은 1 이상의 정수를 나타낸다)

[0032] 나프톨아르알킬 수지 (E) 의 배합량은, 난연성, 드릴 가공성, 저흡수성 및 내열성의 관점에서, 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (B) 를 함유하는 페놀 수지 전체량에 대하여, 80 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0033] 상기의 나프톨아르알킬 수지 (E) 는 종래 공지된 방법에 의해 합성할 수 있다. 나프톨아르알킬 수지 (E) 의 바람직한 중량 평균 분자량은 200 ~ 1,000 정도이다. 나프톨아르알킬 수지 (E) 로서 시판되는 것을 사용해도 되고, 예를 들어, SN-495 (신닛테츠 화학 주식회사 제조) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0034] <말레이미드 화합물 (C)>

[0035] 본 발명에 있어서 사용되는 말레이미드 화합물 (C) 는 1 분자 중에 1 개 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, N-페닐말레이미드, N-하이드로페닐말레이미드, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3,5-디메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-말레이미드페닐)메탄 등을 들 수 있다. 상기한 비스말레이미드 화합물은 모노머의 형태뿐만 아니라, 프레폴리머의 형태이어도 되고, 또한, 비스말레이미드 화합물과 아민 화합물의 프레폴리머 등의 형태이어도 된다. 이들 말레이미드 화합물 (C) 는 단독으로 또는 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용해도 된다. 이들 중에서도, 내열성의 관점에서, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄이 바람직하다.

[0036] 내열성, 내리플로우성, 및 저흡수율의 관점에서, 말레이미드 화합물 (C) 는, 수지의 총량 100 질량부에 대하여, 5 ~ 50 질량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 ~ 20 질량부이다.

[0037] <무기 충전제 (D)>

[0038] 본 발명에 있어서 사용되는 무기 충전제 (D) 는 전기 배선관용의 수지 조성물에 통상적으로 사용되는 무기 충전제이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 천연 실리카, 용융 실리카, 아모르퍼스 실리카, 중공 실리카 등의 실리카류, 베마이트, 산화물리브덴, 몰리브덴산아연 등의 몰리브덴 화합물, 알루미늄, 탭크, 소성 탭크, 마이카, 유리 단섬유, 구형 유리 (E 유리, T 유리, D 유리 등의 유리 미분말류) 등을 들 수 있다. 이들 무기 충전제는 단독으로 또는 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용해도 된다. 난연성 및 내열성의 관점에서, 상기한 무기 충전제 중에서도 베마이트가 바람직하다.

[0039] 무기 충전제 (D) 는, 분산성의 관점에서, 평균 입자직경 (D50) 이 0.2 ~ 5 μm 인 것이 바람직하다. 또한, D50 이란, 메디안 직경을 의미하고, 측정된 분체의 입도 분포를 2 가지로 나누었을 때의 큰 쪽과 작은 쪽이 등

량이 되는 직경이다. 무기 충전제의 D50 값은 일반적으로는 습식 레이저 회절·산란법에 의해 측정된다.

[0040] 무기 충전제 (D) 는, 수지의 총량 100 질량부에 대하여, 50 ~ 150 질량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 ~ 140 질량부이다. 무기 충전제 (D) 의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 높은 내연성과 성형성을 양립시킬 수 있다.

[0041] 무기 충전제 (D) 는 단독으로 수지 조성물에 첨가되어도 되지만, 실란 커플링제나 습윤 분산제와 병용하여 첨가되어도 된다. 실란 커플링제로는, 일반적으로 무기물의 표면 처리에 사용되고 있는 실란 커플링제이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노실란계, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란 등의 에폭시실란계, γ -메타아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 비닐실란계, N- β -(N-비닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란염산염 등의 카티온성 실란계, 페닐실란계 등을 들 수 있고, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기한 실란 커플링제는 단독으로 또는 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용해도 된다.

[0042] 습윤 분산제로는, 도료용에 일반적으로 사용되고 있는 분산 안정제이면, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 이들 분산 안정제는 시판되는 것을 사용해도 되고, 예를 들어 빅케미·재팬 (주) 제조의 Disperbyk-110, 111, 180, 161, BYK-W996, W9010, W903 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0043] <실리콘 파우더 (F)>

[0044] 본 발명에 의한 수지 조성물은, 필요에 따라, 실리콘 파우더 (F) 를 함유하고 있어도 된다. 실리콘 파우더 (F) 는 연소 시간을 늦추어, 난연 효과를 높이는 난연 보조제로서의 작용이 있다. 바람직하게 사용할 수 있는 실리콘 파우더 (F) 로는, 실록산 결합이 3 차원 그물상으로 가교된 폴리메틸실세스퀴옥산을 미분말화한 것, 비닐기 함유 디메틸폴리실록산과 메틸하이드로겐폴리실록산의 부가 중합물을 미분말화한 것, 비닐기 함유 디메틸폴리실록산과 메틸하이드로겐폴리실록산의 부가 중합물에 의한 미분말의 표면에 실록산 결합이 3 차원 그물상으로 가교된 폴리메틸실세스퀴옥산을 피복시킨 것, 무기 담지체 표면에 실록산 결합이 3 차원 그물상으로 가교된 폴리메틸실세스퀴옥산을 피복시킨 것 등을 들 수 있다. 이들 실리콘 파우더 (F) 는, 분산성의 관점에서, 평균 입자직경 (D50) 이 1 ~ 15 μm 인 것이 바람직하다.

[0045] 실리콘 파우더의 함유량은, 수지의 총량 100 질량부에 대하여, 1 ~ 30 질량부 함유되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량부이다. 실리콘 파우더의 함유량이 30 질량부를 초과하면, 성형성이나 분산성이 저하되는 경우가 있다.

[0046] <그 밖의 성분>

[0047] 본 발명에 의한 수지 조성물은, 상기한 성분 이외에도, 필요에 따라 다른 성분을 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, 경화 속도를 적절히 조절하기 위하여, 경화 촉진제가 함유되어 있어도 된다. 경화 촉진제로는, 예를 들어, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸 류, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 트리에틸렌디아민, 트리에탄올아민, 1,8-디아자비스클로(5,4,0)운데센-7 등의 3 급 아민류, 트리페닐포스핀, 디페닐포스핀, 트리부틸포스핀 등의 유기 포스핀류, 옥틸산아연 등의 금속 화합물, 테트라페닐포스폰늄·테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스폰늄·에틸트리페닐보레이트, 2-에틸-4-메틸이미다졸·테트라페닐보레이트, N-메틸모르폴린·테트라페닐보레이트 등의 테트라페닐붕소염 등을 들 수 있다. 또한, 상기한 경화 촉진제는 단독으로 또는 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용해도 된다. 경화 촉진제의 첨가량은 수지의 경화도나 수지 조성물의 점도 등의 관점에서 적절히 조정할 수 있고, 통상적으로는, 수지의 총량 100 질량부에 대하여 0.01 ~ 15 질량부 정도이다.

[0048] 본 발명에 의한 수지 조성물은, 소기의 특성이 저해되지 않는 범위에 있어서, 다른 열경화성 수지, 열가소성 수지, 및 그 올리고머나 엘라스토머류 등의 여러 가지의 고분자 화합물, 다른 난연성의 화합물, 첨가제 등이 첨가되어 있어도 된다. 이들은, 프린트 배선판용의 수지 조성물에 일반적으로 사용되고 있는 것이면, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 난연성의 화합물로는, 멜라민이나 벤조구아나민 등의 질소 함유 화합물이나 옥사진 고리 함유 화합물 등을 들 수 있다. 첨가제로는, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 광 중합 개시제, 형광 증백제, 광 증감제, 염료, 안료, 증점제, 활제, 소포제, 분산제, 레벨링제, 광택제, 중합 금지제 등을 들 수 있고, 이들 첨가제는, 필요에 따라, 단독으로 또는 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용해도 된다.

[0049] <프리프레그>

[0050] 본 발명에 의한 프리프레그는 상기한 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포한 것이다. 기재로는, 각종 프린

트 배선판 재료에 사용되고 있는 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, E 유리, D 유리, S 유리, NE 유리, T 유리, Q 유리 등의 유리 섬유, 혹은 유리 이외의 무기 섬유, 또는, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 유기 섬유를 들 수 있고, 사용 용도나 성능에 따라 적절히 선택할 수 있다. 이들 기재 중에서도, 먼 방향의 팽창률과 드릴 가공성의 밸런스가 우수한 E 유리의 유리 섬유를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0051] 기재의 형태로는, 수지 조성물을 함침 또는 도포할 수 있는 것이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 직포, 부직포, 로빙, 톱트 스트랜드 매트, 서페이싱 매트 등을 들 수 있다. 또한, 기재의 두께는 통상적으로는 0.01 ~ 0.30 mm 정도이지만, 이 범위에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명에 의한 프리프레그는 상기한 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기한 수지 조성물과 유기 용제로 이루어지는 수지 바니시를 기재에 함침 또는 도포시킨 후, 100 ~ 200 °C 의 건조기 중에서, 1 ~ 60 분 가열시켜 수지를 반경화시킴으로써 제조한다. 기재에 대한 수지 조성물(무기 충전제를 포함한다)의 함유량은 프리프레그 전체에 대하여 20 ~ 90 질량%의 범위인 것이 바람직하다.

[0053] 유기 용제는 수지 조성물의 점도를 낮추고, 핸들링성을 향상시킴과 함께 유리 클로스와의 함침성을 높이기 위하여 사용된다. 수지 바니시에 사용되는 유기 용제로는, 비할로겐계 에폭시 수지(A), 비페닐아르알킬형 페놀 수지(B) 및 말레이미드 화합물(C)가 용해되는 것이면, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드나 디메틸아세트아미드 등의 아미드류 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들 유기 용제는 단독으로 또는 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용해도 된다.

[0054] <적층판>

[0055] 본 발명에 의한 적층판은 상기한 프리프레그를 적층하고, 성형(경화)시킨 것이다. 적층판은 상기한 프리프레그를 1 장 또는 2 장 이상을 중첩시키고, 원하는 바에 따라 그 편면 또는 양면에, 구리나 알루미늄 등의 금속박을 배치하여 적층하고, 성형(경화)시킴으로써 제조한다. 사용하는 금속박으로는, 프린트 배선판 재료에 사용되는 것이면, 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 또한, 적층 성형에는, 통상적인 프린트 배선판용 적층판 및 다층판의 수법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 적층 성형의 조건으로는, 다단 프레스, 다단 진공 프레스, 연속 성형, 오토클레이브 성형기 등을 사용하고, 온도는 100 ~ 300 °C, 압력은 2 ~ 100 kgf/cm², 가열 시간은 0.05 ~ 5 시간의 범위가 일반적이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 상기한 프리프레그와 별도로 준비한 내충충의 배선판을 조합하여 적층 성형함으로써, 다층판으로 할 수도 있다.

[0056] 실시예

[0057] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 실시예 1

[0059] <수지 조성물의 조제>

[0060] 비페닐아르알킬형 페놀 수지(KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약(주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지(NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약(주) 제조) 50 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄(BMI-70, KI 화성(주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제(BYK-W903, 빅케미 재팬(주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트(APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸(2E4MZ, 시코쿠 화성 공업(주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량%의 프리프레그를 얻었다.

[0061] <금속박 피복 적층판의 제작>

[0062] 상기와 같이 하여 얻어진 프리프레그를 4 장 겹치고, 12 μm 두께의 전해 동박(3EC-III, 미즈이 금속 광업(주) 제조)을 상하에 배치하고, 압력 30 kgf/cm², 온도 220 °C 에서 120 분간의 적층 성형을 실시하여, 절연층 두께 0.4 mm의 동장 적층판을 얻었다.

[0063] 실시예 2

[0064] 비페닐아르알킬형 페놀 수지(KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약(주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 나프톨아르알킬 수지(SN-495, 신닛테츠 화학(주) 제조, 수산기 당량 : 236 g/eq.) 20 질량부와 비페닐아르알

킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0065] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0066] 실시예 3

[0067] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 15 질량부, 크레졸 노볼락 수지 (PHENOLITE KA-1165, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 119 g/eq.) 15 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 55 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0068] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0069] 실시예 4

[0070] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 15 질량부, 페놀 노볼락 수지 (TD-2090, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 105 g/eq.) 15 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 55 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0071] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0072] 실시예 5

[0073] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 15 질량부, 나프탈렌 골격형 페놀 수지 (EPICLON EXB-9500, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 153 g/eq.) 15 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 55 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15.0 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0074] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0075] *실시예 6

[0076] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 50 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 실리콘 레진으로 표면을 피복한 실리콘 고무 파우더 (실리콘 복합 파우더 KMP-605, 신에츠 화학 공업 (주) 제조) 20 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하

여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0077] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0078] 실시예 7

[0079] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 40 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스 (3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 실리콘 레진 파우더 (토스펠 120, 모멘티브 · 퍼포먼스 · 머티리얼즈 · 재팬 합동회사 제조) 20 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다.

이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0080] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0081] 실시예 8

[0082] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 50 질량부와 페놀 노볼락형 에폭시 수지 (EPICLON N-770, 에폭시 당량 : 190 g/eq., DIC (주) 제조) 30 질량부, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (EPICLON N-680, 에폭시 당량 : 215 g/eq., DIC (주) 제조) 5 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0083] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0084] 실시예 9

[0085] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 55 질량부와 나프탈렌형 에폭시 수지 (EPICLON EXA-4032-70 M, 에폭시 당량 : 152 g/eq., DIC (주) 제조) 15 질량부, 나프탈렌 골격형 4 관능 에폭시 수지 (EPICLON EXA-4710, 에폭시 당량 : 170 g/eq., DIC (주) 제조) 15 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0086] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0087] 실시예 10

[0088] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 50 질량부, 비스 (3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, E 유리 필러 (EGF, 평균 입자직경 (D50) 1.41 μm, 아사히 화성 일렉트로닉스 (주) 제조) 100 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0089] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0090] 실시예 11

- [0091] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 50 질량부, 비스 (3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 구형 용융 실리카 (SC2050MOB, 아도마테크 (주) 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0092] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0093] 실시예 12
- [0094] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 40 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 55 질량부, 비스 말레이미드 올리고머 (DAIMIDO-100, 다이와 화성 공업 (주) 제조) 5 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0095] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0096] 실시예 13
- [0097] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (EXB-9891, 수산기 당량 : 137 g/eq., DIC (주) 제조) 5 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0098] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0099] 실시예 14
- [0100] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 5 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스 (3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0101] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0102] 실시예 15
- [0103] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 나프톨아르알킬 수지 (SN-495, 신닛테츠 화학 (주) 제조, 수산기 당량 : 236 g/eq.) 15 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 5 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15.0 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조

시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0104] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0105] 실시예 16

[0106] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 15 질량부, 나프탈렌 골격형 페놀 수지 (EPICLON EXB-9500, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 153 g/eq.) 15 질량부와 아미노 트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 5 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 50 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0107] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0108] 실시예 17

[0109] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 5 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 실리콘 레진으로 표면을 피복한 실리콘 고무 파우더 (실리콘 복합 파우더 KMP-605, 신에츠 화학 공업 (주) 제조) 20 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0110] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0111] 실시예 18

[0112] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 5 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 실리콘 레진 파우더 (토스펠 120, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈·재팬 합동회사 제조) 20 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0113] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0114] 비교예 1

[0115] 나프톨아르알킬 수지 (SN-495, 신닛테츠 화학 (주) 제조, 수산기 당량 : 236 g/eq.) 35 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 50 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0116] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0117] 비교예 2

- [0118] 크레졸 노볼락 수지 (PHENOLITE KA-1165, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 119 g/eq.) 25 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 60 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0119] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0120] 비교예 3
- [0121] 페놀 노볼락 수지 (TD-2090, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 105 g/eq.) 25 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 60 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0122] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0123] 비교예 4
- [0124] 나프탈렌 골격형 페놀 수지 (EPICLON EXB-9500, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 153 g/eq.) 30 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 55 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0125] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0126] 비교예 5
- [0127] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 45 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 55 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0128] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0129] 비교예 6
- [0130] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 나프톨아르알킬 수지 (SN-495, 신닛테츠 화학 (주) 제조, 수산기 당량 : 236 g/eq.) 20 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 60 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0131] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0132] 비교예 7

- [0133] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 크레졸 노볼락 수지 (PHENOLITE KA-1165, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 119 g/eq.) 20 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 60 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0134] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0135] 비교예 8
- [0136] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 15 질량부, 페놀 노볼락 수지 (TD-2090, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 105 g/eq.) 15 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 70 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0137] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0138] 비교예 9
- [0139] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 나프탈렌 골격형 페놀 수지 (EPICLON EXB-9500, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 153 g/eq.) 20 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 60 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0140] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0141] 비교예 10
- [0142] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 25 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 10 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 65 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0143] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0144] 비교예 11
- [0145] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 14 질량부, 나프톨아르알킬 수지 (SN-495, 신닛테츠 화학 (주) 제조, 수산기 당량 : 236 g/eq.) 14 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 10 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 62 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0146] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

- [0147] 비교예 12
- [0148] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 12 질량부, 나프탈렌 골격형 페놀 수지 (EPICLON EXB-9500, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 153 g/eq.) 12 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 10 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 66 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0149] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0150] 비교예 13
- [0151] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 20 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 60 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0152] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0153] 비교예 14
- [0154] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 10 질량부, 나프톨아르알킬 수지 (SN-495, 신닛테츠 화학 (주) 제조, 수산기 당량 : 236 g/eq.) 10 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 20 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 60 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0155] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0156] 비교예 15
- [0157] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 10 질량부, 나프탈렌 골격형 페놀 수지 (EPICLON EXB-9500, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 153 g/eq.) 10 질량부와 아미노트리아진 노볼락 수지 (PHENOLITE LA-3018-50P, 수산기 당량 : 151 g/eq., DIC (주) 제조) 20 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 60 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 습윤 분산제 (BYK-W903, 빅케미 재팬 (주) 제조) 1.5 질량부, 베마이트 (APYRAL AOH60, Nabaltec 제조) 120 질량부, 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.
- [0158] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.
- [0159] 비교예 16
- [0160] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 35 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 50 질량부, 비스 (3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 ℃ 에서 5 분간 가

열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0161] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0162] 비교예 17

[0163] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 나프톨아르알킬 수지 (SN-495, 신닛테츠 화학 (주) 제조, 수산기 당량 : 236 g/eq.) 20 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0164] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0165] 비교예 18

[0166] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 크레졸 노볼락 수지 (PHENOLITE KA-1165, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 119 g/eq.) 20 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0167] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0168] 비교예 19

[0169] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 페놀 노볼락 수지 (TD-2090, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 105 g/eq.) 20 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0170] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0171] 비교예 20

[0172] *페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 20 질량부, 나프탈렌 골격형 페놀 수지 (EPICLON EXB-9500, DIC (주) 제조, 수산기 당량 : 153 g/eq.) 20 질량부와 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 321 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 45 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70, KI 화성 (주) 제조) 15 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해 혼합시키고, 추가로 이미다졸 (2E4MZ, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조) 0.01 질량부를 혼합하여 바니시를 얻었다. 이 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석하여, 두께 0.1 mm 의 E 유리 직포에 함침 도포하고, 160 °C 에서 5 분간 가열 건조시켜, 수지 함유량 47.5 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

[0173] 얻어진 프리프레그를 사용하여 실시예 1 과 동일하게 하여, 절연층 두께 0.4 mm 의 동장 적층판을 얻었다.

[0174] <금속박 피복 적층판의 평가>

[0175] 얻어진 금속박 피복 적층판에 대하여, 난연성, 흡수성, 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성의 평가를 실시하였다. 난연성 및 흡수성의 평가는, 금속박 피복 적층판을 예칭에 의해 동박을 모두 제거한 후, 하기 방법으로 실시하였다.

- [0176] (1) 연소 시험
- [0177] UL94 수직 연소 시험법에 준거하여 평가를 실시하였다.
- [0178] (2) 흡수성
- [0179] 미리 125 ℃, 2 시간 건조기에서 건조시킨 50 × 50 mm 의 샘플을, 프레스 · 쿠커 시험 장치 (히라야마 제작소 (주) 제조) 를 사용하여 121 ℃, 2 atm 의 조건에서 5 시간 방치한 후의 질량 변화를 측정하여, 방치 전의 질량에 대한 질량 증가분을 흡수율 (질량%) 로서 산출하였다.
- [0180] 금속박 피복 적층판의 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성의 평가는 하기 방법으로 실시하였다.
- [0181] (3) 내열성
- [0182] 50 × 50 mm 의 샘플을, 280 ℃ 뎀납에 30 분간 플로트시켜, 딜라미네이션의 유무를 육안 판정에 의해 실시하였다. 평가 기준은 이하와 같이 하였다.
- [0183] ○ : 전혀 이상 없음
- [0184] × : 0 ~ 30 분간 플로트시키고 있는 동안에 딜라미네이션 발생
- [0185] (4) 내리플로우성
- [0186] 금속박 피복 적층판의 양면에 잔구리울 약 63 % 의 패턴을 형성한 것을 내층 코어로 하고, 레진 시트 (ABF GX-13, 두께 37.5 μm, 아지노모토 파인테크노 (주) 제조) 와 최외층에 동박 12 μm 를 빌드업시켜, 180 ℃, 1 시간 30 분 건조기로 가열한 4 층 판을 제작하였다. 120 × 60 mm 로 커팅하고, 뎀납 리플로우 장치 (사라만다, 시마즈 제작소 (주) 제조) 로 최고 도달 온도 280 ℃ 리플로우를 20 회 실시하여 빌드업층의 딜라미네이션 유무를 육안 판정에 의해 실시하였다. 평가 기준은 이하와 같이 하였다.
- [0187] ○ : 전혀 이상 없음
- [0188] × : 딜라미네이션 발생
- [0189] (5) 드릴 가공성
- [0190] 금속박 피복 적층판을 4 장 겹치고, 백업 보드에 PS-1160G (리쇼 공업 (주) 제조), 엔트리 시트에 LE450 (미츠비시 가스 화학 (주) 제조) 을 사용하여, ND-1 V212 (히타치 비아 메카닉스 (주) 제조) 로 회전수 2000 kpm, 이송 속도 2.0 m/min 으로 드릴 가공을 실시하고, 애널라이저로 9000 ~ 10000 구멍의 구멍 위치를 측정하였다.
- [0191] 난연성, 흡수율, 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성의 평가 결과는 하기의 표 1 ~ 4 에 나타내는 바와 같다. 또한, 표 중의 수지 조성의 수치는 질량부를 나타낸다.

표 1

| 수지 조성 | | 실시예 | | | | | | | | |
|-------|------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 평가 | 난연성 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| | 흡수율 (wt%) | 0.42 | 0.40 | 0.42 | 0.43 | 0.43 | 0.43 | 0.42 | 0.44 | 0.43 |
| | 내열성 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 내리플로우성 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 드릴 가공성 (㎜) | 40 | 45 | 45 | 45 | 45 | 40 | 40 | 40 | 40 |

표 2

| 수지 조성 | 실시에 | | | | | | | |
|-------|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
| 평가 | 난연성 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |
| | 흡수율 (wt%) | 0.41 | 0.38 | 0.39 | 0.42 | 0.44 | 0.41 | 0.45 |
| | 내열성 | O | O | O | O | O | O | O |
| | 내리플로우성 | O | O | O | O | O | O | O |
| | 드릴 가공성 (㎜) | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |

표 3

| 수지 조성 | | 비교예 | | | | | | | | | |
|-------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 평가 | 내연성 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-1 | V-1 | V-1 | V-1 | V-1 |
| | 흡수율 (wt%) | 0.40 | 0.42 | 0.43 | 0.41 | 0.48 | 0.45 | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.55 |
| | 내열성 | O | O | O | O | x | x | x | x | x | O |
| | 내리플로우성 | O | O | O | O | x | x | x | x | x | x |
| | 드릴 가공성 (μm) | 50 | 50 | 50 | 55 | 40 | 45 | 45 | 45 | 45 | 40 |

표 4

| 수지 조성 | 비교예 | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 1 | 1 2 | 1 3 | 1 4 | 1 5 | 1 6 | 1 7 | 1 8 | 1 9 | 2 0 |
| 난연성 | V-1 | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 | V-1 | V-1 | 전소 | 전소 | 전소 |
| 흡수율 (wt%) | 0.53 | 0.52 | 0.54 | 0.53 | 0.49 | 0.51 | 0.48 | 0.55 | 0.54 | 0.52 |
| 내열성 | x | O | x | x | x | x | O | x | x | x |
| 내리플로우성 | x | x | x | x | x | O | O | x | x | O |
| 드릴 가공성 (mm) | 45 | 45 | 40 | 45 | 45 | 30 | 40 | 35 | 35 | 40 |

표 1 및 2로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1 ~ 18의 수지 조성물을 사용한 금속박 피복 적층판은, 모두, 난연성, 흡수율, 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성이 우수하였다. 이에 반해, 표 3 및 4로부터 분명한 바와 같이, 비교예 1 ~ 18의 수지 조성물을 사용한 금속박 피복 적층판에 있어서는, 난연성, 흡수율, 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성의 각 성능의 밸런스를 취할 수 있었던 것은 없고, 어느 것의 특성이 뒤떨어져 있다. 또한, 상기의 평가 결과로부터, 이하의 것을 말할 수 있다.

1) 비교예 1 ~ 4에서는, 실시예 1의 비페닐아르알킬 수지를 함유하지 않고, 다른 페놀 수지를 사용하고 있기 때문에 드릴 가공성이 뒤떨어져 있다.

2) 비교예 5 ~ 9에서는, 실시예 1 ~ 5의 비스말레이미드가 함유되어 있지 않기 때문에, 내열성, 내리플로우성, 난연성이 뒤떨어져 있다.

3) 비교예 10 ~ 12에서는, 실시예 1, 2, 5의 비스말레이미드를 함유하지 않고, 난연화를 위하여 질소를 함유한 아미노트리아진 노볼락을 첨가하였지만 난연 효과가 낮고, 고온에서의 질소의 유리에 의해, 수지의 내리플로

우성이 뒤떨어져 있다.

- [0200] 4) 비교예 13 ~ 15 에서는, 실시예 1, 2, 5 의 비스말레이미드를 함유하지 않고, 비교예 10 ~ 12 보다 더욱 난연화시키기 위하여, 질소를 함유한 아미노트리아진 노볼락을 증량한 결과, 충분한 난연성은 얻어지지만, 고온에서의 질소의 유리에 의해 수지의 내리플로우성뿐만 아니라 내열성도 악화된다.
- [0201] 5) 비교예 16 ~ 20 에서는, 실시예 1 ~ 5 의 베마이트를 함유하고 있지 않기 때문에, 충분한 드릴 가공성은 얻어지지만, 난연성 및 흡수율이 뒤떨어진다.
- [0202] 본 발명에 의한 수지 조성물을 사용한 적층판은, 할로겐 화합물이나 인 화합물을 사용하지 않고, 우수한 난연성을 유지하면서, 내열성, 내리플로우성 및 드릴 가공성도 우수하며, 또한 흡수율도 낮은 프린트 배선판용 수지 조성물을 실현할 수 있다.