



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0159374  
(43) 공개일자 2023년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/12 (2006.01) B32B 15/088 (2006.01)  
B32B 27/26 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01)  
C08J 5/24 (2006.01) C08K 5/5397 (2006.01)  
C08L 79/08 (2006.01) C09J 179/06 (2006.01)  
H01L 23/29 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08G 73/12 (2013.01)  
B32B 15/088 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2023-7026738  
(22) 출원일자(국제) 2021년11월04일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2023년08월04일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/040619  
(87) 국제공개번호 WO 2022/201620  
국제공개일자 2022년09월29일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2021-052293 2021년03월25일 일본(JP)

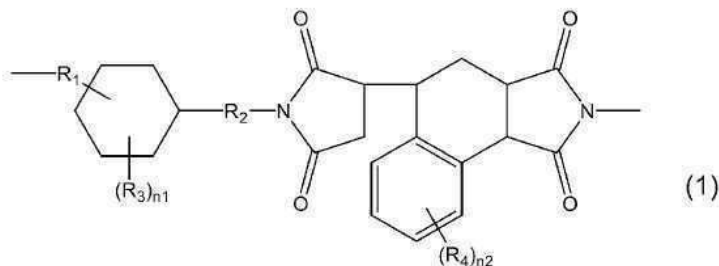
(71) 출원인  
니폰 가야꾸 가부시끼가이샤  
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1  
고  
(72) 발명자  
야마모토 카즈요시  
일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸  
가부시끼가이샤기노카가구헨켄큐쇼 나이  
미즈구치 타카후미  
일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸  
가부시끼가이샤기노카가구헨켄큐쇼 나이  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 수지 조성물, 경화물, 수지 시트, 프리프레그, 금속박부착 적층판, 다층 프린트 배선판, 밀봉  
용 재료, 섬유 강화 복합 재료, 접착제 및 반도체 장치

(57) 요약

본 발명의 수지 조성물은 식(1)로 나타내는 구성 단위와, 분자쇄의 양 말단에 말레이미드기를 포함하는 비스말레이미드 화합물(A)와, 상기 비스말레이미드 화합물(A) 이외의 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 벤조옥사진 화합물, 에폭시 수지, 카르보디이미드 화합물, 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 수지 또는 화합물(B)와, 광경화 개시제(C)를 포함하는 수지 조성물.



(식 (1) 중, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다. R<sub>2</sub>는 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다. R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기를 나타낸다. n<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다. n<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.).

(52) CPC특허분류

*B32B 27/26* (2013.01)

*B32B 27/34* (2013.01)

*C08J 5/24* (2023.05)

*C08K 5/5397* (2013.01)

*C08L 79/08* (2013.01)

*C08L 79/085* (2013.01)

*C09J 179/06* (2013.01)

*H01L 23/293* (2013.01)

*H05K 1/03* (2019.01)

(72) 발명자

**요시자와 에리**

일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸  
가부시끼가이샤기노카가구헌젠큐쇼 나이

---

**타케다 마오**

일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸  
가부시끼가이샤기노카가구헌젠큐쇼 나이

## 명세서

### 청구범위

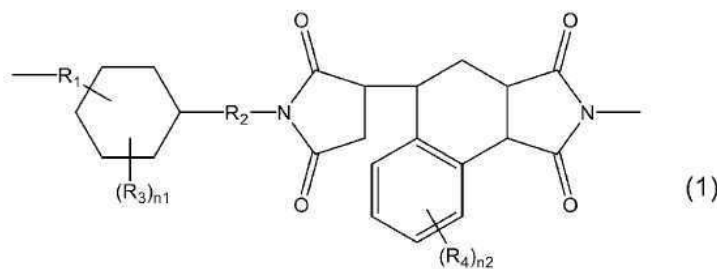
#### 청구항 1

하기 식(1)로 나타내는 구성 단위와, 분자쇄의 양 말단에 말레이미드기를 포함하는 비스말레이미드 화합물(A)와,

상기 비스말레이미드 화합물(A) 이외의 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 벤조옥사진 화합물, 에폭시 수지, 카르보디이미드 화합물, 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 수지 또는 화합물(B)와,

광경화 개시제(C)를 포함하는 수지 조성물.

[화학식 1]

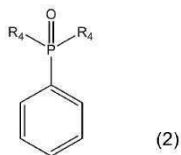


(식 (1) 중,  $R_1$ 은 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다.  $R_2$ 는 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다.  $R_3$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기를 나타낸다.  $R_4$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 할로젠 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알콕시 기를 나타낸다.  $n_1$ 은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.  $n_2$ 는 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.).

#### 청구항 2

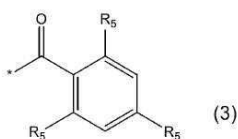
청구항 1에 있어서, 상기 광경화 개시제(C)가 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 포함하는 수지 조성물.

[화학식 2]



(식(2) 중,  $R_4$ 는 각각 독립적으로 하기 식(3)으로 표시되는 치환기 또는 페닐기를 나타낸다.).

[화학식 3]



(식 (3) 중, -\*는 결합팔을 나타내고,  $R_5$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.).

### 청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 비스말레이미드 화합물(A)와 상기 수지 또는 화합물(B)와 상기 광경화 개시제(C)의 총량을 100질량부로 한 경우, 상기 식(1)로 표시되는 비스말레이미드 수지의 함유량이 5 ~ 99.4질량부인 수지 조성물.

### 청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 충전재를 더 포함하는 수지 조성물.

### 청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 경화물.

### 청구항 6

지지체와,

상기 지지체의 편면 또는 양면에 배치된 수지층을 갖고,

상기 수지층이 청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 수지 조성물을 포함하는 수지 시트.

### 청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 수지층의 두께가 1 ~ 50 $\mu$ m인 수지 시트.

### 청구항 8

기재와,

상기 기재에 함침 또는 도포된, 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

### 청구항 9

청구항 7에 기재된 수지 시트, 및 청구항 8에 기재된 프리프레그로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 층;

상기 층의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 가지고,

상기 층이 상기 수지 조성물의 경화물을 포함하는 금속박 부착 적층판.

### 청구항 10

절연층과,

상기 절연층의 편면 또는 양면에 형성된 도체층을 가지고,

상기 절연층이 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 다층 프린트 배선판.

### 청구항 11

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 밀봉용 재료.

### 청구항 12

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물과 강화 섬유를 포함하는 섬유 강화 복합 재료.

### 청구항 13

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 접착제.

### 청구항 14

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 갖는 반도체 장치.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 수지 조성물, 경화물, 수지 시트, 프리프레그, 금속박 부착 적층판, 다층 프린트 배선판, 밀봉용 재료, 섬유 강화 복합 재료, 접착제 및 반도체 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 특히 첨단 재료 분야의 진보에 수반하여 보다 고성능의 재료의 개발이 요구되고 있다. 예를 들어, 대용량 통신기기, 스마트폰의 안테나 모듈 및 노트북의 케이블 계통용 재료, 밀리미터파 레이더용 재료 및 자동차의 오토브레이크 장치 관련 기기 등의 용도에 대해 보다 우수한 유전 특성, 내열성, 저응력, 내수성, 접착성 등의 요구가 전자회로기판에 대하여 높아지고 있다.

[0003] 다층 프린트 배선판의 소형화 및 고밀도화에 의해 다층 프린트 배선판에 사용되는 적층판을 박형화하는 검토가 활발히 행해지고 있다. 박형화에 수반하여 절연층에 대해서도 박형화가 요구되고, 유리클로스를 포함하지 않는 수지 시트가 요구되고 있다. 절연층의 재료가 되는 수지 조성물은 열경화성 수지가 주류이며, 절연층 사이에서 도통을 얻기 위한 천공은 일반적으로 레이저 가공에 의해 행해지고 있다.

[0004] 한편, 레이저 가공에 의한 천공은 구멍수가 많은 고밀도 기판이 될수록 가공 시간이 길어진다는 문제가 있다. 그 때문에 최근에는 광선 등의 조사에 의해 노광부가 경화(노광 공정)하고, 미노광부는 제거(현상 공정) 가능한 수지 조성물을 사용함으로써 노광, 및 현상 공정에서 일괄 천공 가공하는 것이 가능해지는 수지 시트가 요구되고 있다.

[0005] 노광의 방법으로는 수은등을 광원으로 하여 포토마스크를 통해 노광하는 방법이 이용되고 있고, 이 수은등의 광원에 있어서 적합하게 노광할 수 있는 재료가 요구되고 있다. 이 수은등을 광원으로 한 노광 방법은 ghi혼선(g선의 파장 436nm, h선의 파장 405nm, i선의 파장 365nm) 등이 이용되고 있어, 범용의 광경화 개시제를 선택할 수 있다. 또한, 최근 노광 방법으로서, 패턴의 디지털 데이터에 기초하여 포토마스크를 통하지 않고 감광성 수지 조성물층에 직접 묘화하는 직접 묘화 노광법의 도입도 진행되고 있다. 이 직접 묘화 노광법은 포토 마스크를 통한 노광법보다도 위치 정밀도가 양호하고, 또한 고정밀 패턴을 얻을 수 있기 때문에 고밀도의 배선 형성이 필요로 되는 기판에 있어서, 특히 도입이 진행되어 있다. 그 광원은 레이저 등의 단색광을 이용하고 있고, 그 중에서도 고화질의 레지스트 패턴을 형성할 수 있는 DMD(Digital Micro mirror Device) 방식의 장치에서는 파장 405nm(h선)의 광원이 사용되고 있다.

[0006] 상기 적층판이나 수지 시트에 사용되는 감광성 수지 조성물에는 노광 공정에서의 신속한 경화를 가능하게 하기 위해서 (메트)아크릴레이트 등의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이 사용되고 있다.

[0007] 예를 들어, 특허문헌 1에는 비스페놀형 에폭시 수지와 (메트)아크릴산을 반응시킨 후, 산 무수물을 반응시켜 얻어지는 카르복실 변성 에폭시(메트)아크릴레이트 수지와, 비페닐형 에폭시 수지와, 광경화 개시제 및 희석제를 포함하는 감광성 열경화형 수지 조성물이 기재되어 있다.

[0008] 또한, 특허문헌 2에는 광경화 가능한 바인더 폴리머, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 광중합 화합물, 광중합(경화) 개시제, 증감제, 열경화제인 비스알릴나식 이미드 화합물 및 비스말레이미드 화합물을 포함하는 수지 조성물이 기재되어 있다.

[0009] 특허문헌 3에는 적층판이나 수지 시트에 사용되는 감광성의 수지 조성물로서 비스말레이미드 화합물(경화성 수지)과, 광 라디칼 중합 개시제(경화제)를 포함하는 수지 조성물이 기재되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 2005-62450호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 2010-204298호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : W02018/56466 A1

## 발명의 내용

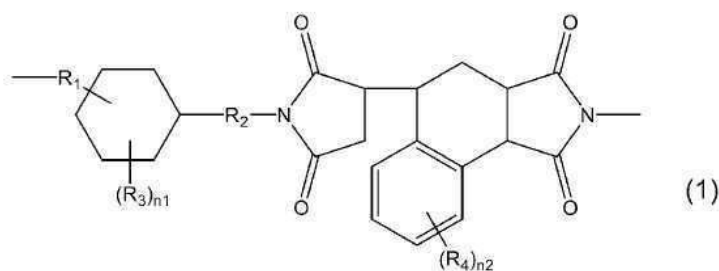
### 해결하려는 과제

- [0011] 그러나, 종래의 (메트)아크릴레이트계 수지를 사용한 경화물에서는 충분한 물성이 얻어지지 않아 우수한 보호막 및 층간 절연층의 형성에 한계가 있다.
- [0012] 특허문헌 1에 기재된 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물에서는 솔더레지스트로서 우수한 가요성 및 내열성을 갖고 있고, 내열성도 우수하다는 기재는 있지만, 내열성에 대한 구체적인 값은 나타내지 않고, 층간 절연층으로서 사용하기 위해서는 내열성 및 열안정성이 떨어진다는 문제가 있다.
- [0013] 특허문헌 2에서는 비스말레이미드 화합물을 사용하는 것이 기재되어 있지만, 열경화제로서 기재되어 있고, 광중합성 화합물로서는 (메트)아크릴레이트를 사용하고 있다. 그 때문에 층간 절연층으로서 사용하기 위해서는 내열성 및 열안정성이 떨어진다는 문제가 있다.
- [0014] 특허문헌 3에서는 경화성 수지로서 비스말레이미드 화합물을 사용하고 있지만, 통상 말레이미드 화합물은 광투과성이 나쁜지 때문에 말레이미드 화합물을 포함하면 광경화 개시제까지 충분히 광이 닿지 않고, 광경화 개시제가 라디칼을 발생시키기 어렵고, 그 반응성은 매우 낮다. 따라서, 특허문헌 3에서는 현상 전에 추가 가열을 행함으로써 말레이미드 화합물을 경화시키고 있지만, 가열을 수반하기 때문에 고정밀한 레지스트 패턴을 얻을 수 없다. 또한, 특허문헌 3에 있어서 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 조사 가능한 광원으로서 사용하는 것에 대해서는 전혀 기재되어 있지 않다.
- [0015] 따라서, 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 다층 프린트 배선판에 사용했을 때에 우수한 광경화성을 갖고, 내열성, 열안정성 및 절연 신뢰성을 균형있게 우수한 경화물을 얻을 수 있는 수지 조성물, 그것을 이용한 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 및 반도체 장치를 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명자들은 특정 비스말레이미드 화합물(A), 특정의 수지 또는 화합물(B) 및 광경화 개시제(C)를 포함하는 수지 조성물을 사용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0017] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함한다.
- [0018] [1] 하기 식(1)로 나타내는 구성 단위와, 분자쇄의 양 말단에 말레이미드기를 포함하는 비스말레이미드 화합물(A)와,
- [0019] 상기 비스말레이미드 화합물(A) 이외의 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 벤조옥사진 화합물, 에폭시 수지, 카르보다이미드 화합물, 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 수지 또는 화합물(B)와,
- [0020] 광경화 개시제(C)를 포함하는 수지 조성물.

### 화학식 1

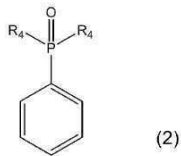


[0021]

[0022] (식 (1) 중,  $R_1$ 은 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다.  $R_2$ 는 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다.  $R_3$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기를 나타낸다.  $R_4$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알콕시 기를 나타낸다.  $n_1$ 은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.  $n_2$ 는 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.).

[0023] [2] 상기 광경화 개시제(C)가 하기 식(2)로 표시되는 화합물을 포함하는 [1]에 기재된 수지 조성물.

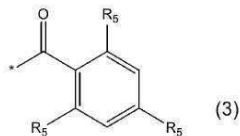
### 화학식 2



[0024]

[0025] (식(2) 중,  $R_4$ 는 각각 독립적으로 하기 식(3)으로 표시되는 치환기 또는 페닐기를 나타낸다.).

### 화학식 3



[0026]

[0027] (식 (3) 중, -\*는 결합팔을 나타내고,  $R_5$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.).

[0028] [3] 상기 비스말레이미드 화합물(A)와 상기 수지 또는 화합물(B)와 상기 광경화 개시제(C)의 총량을 100질량부로 한 경우, 상기 식(1)로 표시되는 비스말레이미드 수지의 함유량이 5 ~ 99.4질량부인, [1] ~ [2] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0029] [4] 충전제를 더 포함하는 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물.

[0030] [5] [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 경화물.

[0031] [6] 지지체와, 상기 지지체의 편면 또는 양면에 배치된 수지층을 갖고, 상기 수지층이 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 수지 시트.

[0032] [7] 상기 수지층의 두께가 1 ~ 50 $\mu$ m인, [6]에 기재된 수지 시트.

[0033] [8] 기재와, 상기 기재에 함침 또는 도포된, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.

[0034] [9] [7]에 기재된 수지 시트, 및 [8]에 기재된 프리프레그로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 층과, 상기 층의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 가지고, 상기 층이 상기 수지 조성물의 경화물을 포함하는 금속박 부착 적층판.

[0035] [10] 절연층과, 상기 절연층의 편면 또는 양면에 형성된 도체층을 가지고, 상기 절연층이 [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 다층 프린트 배선판.

[0036] [11] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 밀봉용 재료.

- [0037] [12] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물과 강화 섬유를 포함하는 섬유 강화 복합 재료.
- [0038] [13] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 접착제.
- [0039] [14] [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 갖는 반도체 장치.

### 발명의 효과

- [0040] 본 발명에 의하면, 다층 프린트 배선판에 사용했을 때에 우수한 광경화성을 갖고, 내열성, 열안정성 및 절연 신뢰성을 밸런스 좋게 우수한 경화물을 얻을 수 있는 수지 조성물, 이를 이용한 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 및 반도체 장치를 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(이하, 「본 실시형태」라고 함.)에 대하여 상세하게 설명한다. 이하의 본 실시형태는 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명을 이하의 내용으로 한정하는 취지는 아니다. 본 발명은 그 요지의 범위 내에서 적절하게 변형하여 실시할 수 있다.

- [0042] 또한, 본 명세서에 있어서의 「(메트)아크릴옥시」란 「아크릴옥시」 및 그것에 대응하는 「메타크릴옥시」의 둘다를 의미하고, 「(메트)아크릴레이트」란 「아크릴레이트」 및 그것에 대응하는 「메타크릴레이트」의 둘다를 의미하고, 「(메트)아크릴」이란 「아크릴」 및 그것에 대응하는 「메타크릴」의 둘다를 의미한다.

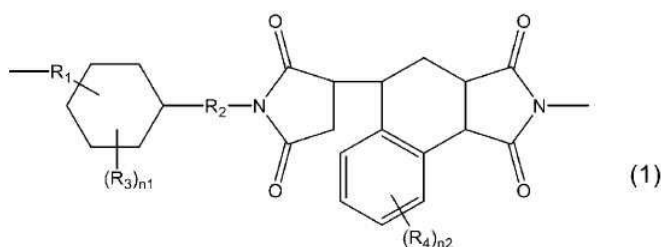
- [0043] [수지 조성물]

- [0044] 본 실시형태의 수지 조성물은 특정의 비스말레이미드 화합물(A)(「성분(A)」이라고도 칭함)와, 비스말레이미드 화합물(A) 이외의 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 벤조옥사진 화합물, 에폭시 수지, 카르보디이미드 화합물, 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 수지 또는 화합물(B)(「성분(B)」, 또는 「수지 또는 화합물(B)」라고도 칭함) 및 광경화 개시제 (C)(「성분(C)」라고도 칭함)를 포함한다. 이하, 각 성분에 대하여 설명한다.

- [0045] [비스말레이미드 화합물(A)]

- [0046] 수지 조성물은 비스말레이미드 화합물(A)(성분(A)라고도 칭함)을 포함한다. 비스말레이미드 화합물(A)은 식(1)로 표시되는 구성 단위와, 분자쇄의 양 말단에 말레이미드기를 포함한다.

### 화학식 4



- [0047]
- [0048] 식(1) 중, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다. R<sub>2</sub>는 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다. R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기를 나타낸다. n<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다. n<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.

- [0049] 통상, 말레이미드 화합물은 광투과성이 나쁘기 때문에 수지 조성물이 말레이미드 화합물을 포함하면 수지 조성물 중에 분산되어 있는 광경화 개시제까지 충분히 빛이 닿지 않고 광경화 개시제가 라디칼을 발생하기 어렵다. 그 때문에 일반적으로 말레이미드 화합물의 광 라디칼 반응은 진행하기 어렵고, 만일 말레이미드 단체의 라디칼 중합이나 이량화 반응이 진행해도 그 반응성은 매우 낮다. 그러나, 비스말레이미드 화합물(A)은 식(1)로 표시되

는 구성 단위를 포함하므로 광 투과성이 매우 우수하다. 그 때문에 광경화 개시제까지 충분히 광이 닿아 말레이미드의 광 라디칼 반응이 효율적으로 일어나 비스말레이미드 화합물(A)은 후술하는 수지 또는 화합물(B), 및 광경화 개시제(C)와 함께 다양한 활성 에너지선을 사용하여 광경화시킬 수 있다.

[0050] 본 실시형태에 있어서, 비스말레이미드 화합물(A)은 1질량%로 포함되는 클로로포름 용액을 조제하고, 파장 365nm(i선)을 포함하는 활성 에너지선을 이용하여 비스말레이미드 화합물(A)이 1질량%로 포함되는 클로로포름 용액의 투과율을 측정한 경우에는 그 투과율은 5% 이상으로 매우 우수한 광 투과성을 나타낸다. 또한, 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선(광선)을 이용하여 비스말레이미드 화합물(A)이 1질량%로 포함되는 클로로포름 용액의 투과율을 측정한 경우에는 그 투과율이 5% 이상으로 매우 우수한 광 투과성을 나타낸다. 따라서, 예를 들면 직접 묘화 노광법을 이용하여 고밀도로 고정밀한 배선 형성(패턴)을 갖는 프린트 배선판을 제조할 때 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용한 경우에도 말레이미드의 광 라디칼 반응이 효율적으로 일어난다. 파장 365nm(i선)에 있어서의 투과율은 보다 우수한 광 투과성을 나타내는 점에서, 8% 이상인 것이 바람직하고, 10% 이상인 것이 보다 바람직하다. 파장 405nm(h선)에 있어서의 투과율은 보다 고밀도이고 고정밀한 배선 형성(패턴)을 갖는 프린트 배선판을 제조하는 점에서 8% 이상인 것이 바람직하고, 10% 이상인 것이 보다 바람직하다. 파장 365nm(i선)에 있어서의 투과율 및 파장 405nm(h선)에 있어서의 투과율에 있어서, 각각의 상한은 예를 들면, 99.9% 이하이다.

[0051] 통상, 광경화 개시제는 장파장의 광선을 사용하면 흡광도가 낮아지는 경향이 있다. 예를 들면, 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용하는 경우에는 이 파장의 광은 비교적 긴 파장이기 때문에 통상의 광경화 개시제에서는 흡수하지 않고, 이 광을 적절하게 흡수하여 라디칼을 발생시킬 수 있는 광경화 개시제를 사용하지 않으면 중합은 진행되지 않는다. 따라서, 후술하는 광경화 개시제(C)로서는 광경화 개시제(C)가 0.01질량%로 포함되는 클로로포름 용액의 흡광도를 측정한 경우에 있어서 파장 405nm(h선)의 광에 대조적으로, 흡광도가 0.1 이상으로 매우 우수한 흡수성을 나타내는 광경화 개시제를 이용하는 것이 바람직하다.

[0052] 상기 비스말레이미드 화합물(A)은 상기한 바와 같이 광 투과성이 우수하기 때문에 예를 들면, 파장 365nm를 포함하는 활성 에너지선, 또는 파장 405nm를 포함하는 활성 에너지선을 사용한 경우에도 광이 광경화 개시제까지 충분히 도달하고, 광경화 개시제로부터 발생한 라디칼을 이용한 라디칼 반응이 진행되어 비스말레이미드 화합물(A)이 많이 배합되어 있는 조성물에 있어서도 광경화가 가능해진다. 따라서, 본 실시 형태의 수지 조성물은 광경화성이 우수하다.

[0053] 한편, 비스말레이미드 화합물(A)은 광경화해도 강한 이미드환을 가지기 때문에 높은 내열성 및 열안정성을 가지지만, 비스말레이미드 화합물을 광경화한 경화물을 노광 공정 종료 후 또는 현상 공정 종료 후에 행하는 포스트베이킹 공정 등에서 가열에 의해 더욱 경화할 때 주름이 발생한다. 그 때문에 비스말레이미드 화합물(A)을 단독 중합하여 얻어지는 경화물은 다층 프린트 배선판의 용도에는 부적합하다. 그러나, 비스말레이미드 화합물(A)을 후술하는 수지 또는 화합물(B)과 광경화 개시제(C)와 함께 배합함으로써 우수한 광경화성 및 절연 신뢰성을 가지면서 보다 높은 내열성 및 열 안정성을 갖는다. 따라서, 본 실시형태의 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물은 내열성, 열 안정성 및 절연 신뢰성이 우수하고, 본 실시형태에 따르면 다층 프린트 배선판 및 반도체 장치에 있어서의 보호막, 및 절연층을 적합하게 형성할 수 있다.

[0054] 상기 비스말레이미드 화합물(A)은 적합한 점도를 얻을 수 있고, 바니시의 점도 상승을 억제할 수 있다는 점에서 질량 평균 분자량이 100 ~ 6000인 것이 바람직하고, 300 ~ 5000인 것이 보다 바람직하다. 또한, 「질량 평균 분자량」이란 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의한 폴리스티렌 스탠다드 환산의 질량 평균 분자량을 의미한다.

[0055] 이어서, 비스말레이미드 화합물(A)의 구조에 대하여 설명한다.

[0056] 비스말레이미드 화합물(A)의 식(1) 중, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다. R<sub>1</sub>로서는 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 제어할 수 있다는 점에서 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 직쇄상의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.

[0057] 알킬렌기의 탄소수로서는 보다 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서 2 ~ 14인 것이 바람직하고, 4 ~ 12인 것이 보다 바람직하다.

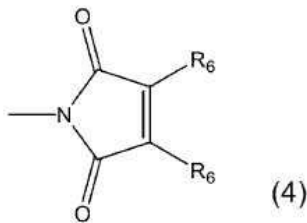
[0058] 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기로서는 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 2,2-디메틸프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 데실렌기, 도데실렌기, 운테실렌기,

트리데실렌기, 테트라데실렌기, 펜타데실렌기, 헥사데실렌기, 네오펜틸렌기, 디메틸부틸렌기, 메틸헥실렌기, 에틸헥실렌기, 디메틸헥실렌기, 트리메틸헥실렌기, 메틸헵틸렌기, 디메틸헵틸렌기, 트리메틸헵틸렌기, 테트라메틸헵틸렌기, 에틸헵틸렌기, 메틸옥틸렌기, 메틸노닐렌기, 메틸데실렌기, 메틸도데실렌기, 메틸운데실렌기, 메틸트리데실렌기, 메틸테트라데실렌기, 및 메틸펜타데실렌기를 들 수 있다.

- [0059] 알케닐렌기의 탄소수로서는 보다 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서, 2 ~ 14인 것이 바람직하고, 4 ~ 12인 것이 보다 바람직하다.
- [0060] 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기로서는 예를 들면 비닐렌기, 1-메틸비닐렌기, 알릴렌기, 프로페닐렌기, 이소프로페닐렌기, 1-부테닐렌기, 2-부테닐렌기, 1-펜테닐렌기, 2-펜테닐렌기, 이소펜테닐렌기, 시클로펜테닐렌기, 시클로헥세닐렌기, 및 디시클로펜타디에닐렌기 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 식(1) 중,  $R_2$ 는 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기를 나타낸다.  $R_2$ 로서는 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 제어할 수 있다는 점에서 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 직쇄상의 알킬렌기인 것이 보다 바람직하다.
- [0062] 알킬렌기의 탄소수로서는 보다 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서 2 ~ 14인 것이 바람직하고, 4 ~ 12인 것이 보다 바람직하다.
- [0063] 직쇄상 혹은 분기상의 알킬렌기로서는 상기의  $R_1$ 을 참조할 수 있다.
- [0064] 알케닐렌기의 탄소수로서는 보다 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서, 2 ~ 14인 것이 바람직하고, 4 ~ 12인 것이 보다 바람직하다.
- [0065] 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐렌기로서는 상기  $R_1$ 을 참조할 수 있다.
- [0066] 상기 식(1)에 있어서,  $R_1$ 과  $R_2$ 는 동일해도 상이해도 되지만, 비스말레이미드 화합물(A)를 보다 용이하게 합성할 수 있는 점에서, 동일한 것이 바람직하다.
- [0067] 상기 식(1) 중,  $R_3$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기를 나타낸다.  $R_3$ 은 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 제어할 수 있다는 점에서 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기인 것이 바람직하고,  $R_3$  중, 1 ~ 4개의 기( $R_3$ )가 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기이고, 나머지 기( $R_3$ )가 수소 원자인 것이 보다 바람직하고,  $R_3$  중, 1 ~ 3개의 기( $R_3$ )가 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기이고, 나머지 기( $R_3$ )가 수소 원자인 것이 더욱 바람직하다.
- [0068] 알킬기의 탄소수로서는 보다 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서, 2 ~ 14인 것이 바람직하고, 4 ~ 12인 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 1-에틸프로필기, n-부틸기, 2-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 2-펜틸기, tert-펜틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 2,2-디메틸프로필기, n-헥실기, 2-헥실기, 3-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-메틸헵틸기, 3-메틸헵틸기, 4-메틸헵틸기, 2-메틸펜탄-3-일기, 및 n-노닐기를 들 수 있다.
- [0070] 알케닐기의 탄소수로서는 보다 적합한 점도가 얻어지고, 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서, 2 ~ 14인 것이 바람직하고, 4 ~ 12인 것이 보다 바람직하다.
- [0071] 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기로서는 예를 들면 비닐기, 알릴기, 4-펜테닐기, 이소프로페닐기, 이소펜테닐기, 2-펜테닐기, 2-옥테닐기, 및 2-노네닐기를 들 수 있다.
- [0072] 상기 식(1) 중,  $R_4$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 또는 분기상의 알콕시기를 나타낸다.  $R_4$ 로서는 유전 특성의 점에서 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기가 바람직하다.
- [0073] 알킬기의 탄소수로서는 보다 적합한 점도가 얻어지는 점에서 탄소수 1 ~ 6인 것이 바람직하고, 1 ~ 3인 것이 보다 바람직하다.

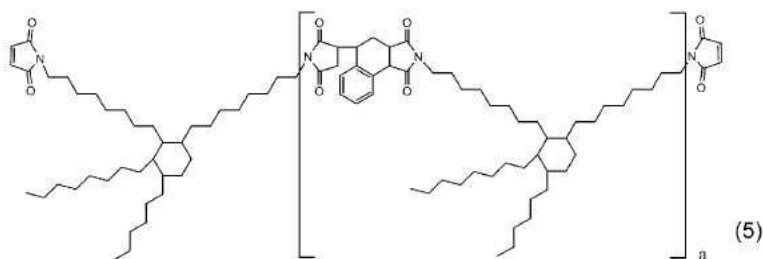
- [0074] 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기로서는 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기를 들 수 있다.
- [0075] 할로겐 원자로서는 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 포함한다.
- [0076] 알콕시기 탄소수로서는 보다 적합한 점도가 얻어지는 점에서 수소 1 ~ 6인 것이 바람직하고, 1 ~ 3인 것이 보다 바람직하다.
- [0077] 직쇄상 혹은 분기상의 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기를 들 수 있다.
- [0078] 상기 식(1) 중,  $n_1$ 은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.  $n_2$ 는 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.
- [0079] 상기 비스말레이미드 화합물(A)은 분자쇄의 양 말단에 말레이미드기를 갖는다. 본 실시형태에 있어서, 양 말단이란 비스말레이미드 화합물(A)의 분자쇄에 있어서 양쪽 말단을 의미하고, 예를 들면 식(1)로 나타내는 구조 단위가 비스말레이미드 화합물(A)의 분자쇄의 말단에 있는 경우에는 말레이미드 기는  $R_1$ 의 분자쇄의 말단에 있거나, 말레이미드 고리의 N 원자에서의 분자쇄의 말단에 있거나, 또는 양쪽의 말단에 있는 것을 의미한다. 비스말레이미드 화합물(A)은 분자쇄의 양 말단 이외에 말레이미드기를 갖고 있어도 된다.
- [0080] 본 실시형태에 있어서, 말레이미드기는 식(4)로 나타내고, N 원자가 상기 식(1)의 분자쇄에 결합하고 있다. 또한, 상기 식(1)에 결합되는 말레이미드기는 전부 동일해도 상이해도 되지만, 분자쇄의 양 말단의 말레이미드기는 동일한 것이 바람직하다.

### 화학식 5



- [0081]
- [0082] 상기 식(4) 중,  $R_6$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 4의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기를 나타낸다.  $R_6$ 는 바람직하게 광경화하는 점에서 양쪽 모두 수소 원자인 것이 바람직하다.
- [0083] 알킬기의 탄소수로서는 적합하게 광경화하는 점에서, 1 ~ 3인 것이 바람직하고, 1 ~ 2인 것이 보다 바람직하다.
- [0084] 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기로서는 상기  $R_6$ 를 참조할 수 있다.
- [0085] 이러한 비스말레이미드 화합물(A)로서는 예를 들면, 식(5)로 표시되는 비스말레이미드 화합물을 들 수 있다. 이들은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

### 화학식 6



[0086]

- [0087] 상기 식(5) 중, a는 1 ~ 10의 정수를 나타낸다. a는 보다 적합한 점도가 얻어지고 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있는 점에서 1 ~ 6의 정수인 것이 바람직하다.
- [0088] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서, 상기 비스말레이미드 화합물(A)의 함유량은 비스말레이미드 화합물을 주 성분으로 한 경화물을 얻는 것이 가능해져 광경화성, 내열성 및 유전 특성을 균형있게 향상시킬 수 있다는 관점에서 비스말레이미드 화합물(A), 후술하는 수지 또는 화합물(B) 및 후술하는 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 5질량부 ~ 99.4질량부인 것이 바람직하고, 8질량부 ~ 98질량부인 것이 보다 바람직하고, 13질량부 ~ 93질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0089] 상기 비스말레이미드 화합물(A)은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0090] (비스말레이미드 화합물(A)의 제조 방법)
- [0091] 상기 비스말레이미드 화합물(A)는 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 무수물과, 다이머 디아민 등을 포함하는 디아민을 포함하는 모노머와, 무수 말레이미드산 등의 말레이미드 화합물을 통상 80 ~ 250℃ 정도, 바람직하게는 100 ~ 200℃ 정도의 온도에서, 통상 0.5 ~ 50시간 정도, 바람직하게는 1 ~ 20시간 정도 중부가 반응시켜 중부가물을 얻는다. 그 후, 통상 60 ~ 120℃ 정도, 바람직하게는 80 ~ 100℃ 정도의 온도에서, 통상 0.1 ~ 2시간 정도, 바람직하게는 0.1 ~ 0.5시간 정도, 중부가물을 이미드화 반응, 즉 탈수 폐환 반응시킴으로써 비스말레이미드 화합물(A)을 얻을 수 있다.
- [0092] 다이머 디아민은 예를 들면, 다이머산의 환원적 아미노화 반응에 의해 얻어지고, 아미노화 반응은 예를 들면, 암모니아 및 촉매를 사용하는 환원법 등, 공지의 방법(예를 들면, 일본 특허 공개 평9-12712호 공보에 기재된 방법)에 의해 수행할 수 있다. 다이머산이란 불포화 지방산을 분자간 중합 반응 등에 의해 이량화하여 얻어지는 이염기산이다. 합성 조건 및 정제 조건에 따라 다르나, 통상은 다이머산 외에 모노머산이나 트리머산 등도 소량 포함된다. 반응 후에는 얻어진 분자 내에 이중 결합이 잔존하지만, 본 실시형태에서는 수소 첨가 반응에 의해 분자 내에 존재하는 이중 결합이 환원되어 포화 이염기산이 된 것도 다이머산에 포함된다. 다이머산은 예를 들면, 루이스산 및 브뢴스테드산을 촉매로서 이용하여 불포화 지방산의 중합을 행함으로써 얻어진다. 다이머산은 공지의 방법(예를 들면, 일본 특허 공개 평9-12712호 공보에 기재된 방법)에 의해 제조할 수 있다. 불포화 지방산으로서는 예를 들면 크로톤산, 미리스톨레산, 팔미트레인산, 올레산, 엘라이딘산, 박센산, 가드레인산, 에이코센산, 에루카산, 넵본산, 리놀산, 피놀렌산, 엘레오스테아르산, 미드산, 디호모- $\gamma$ -리놀렌산, 에이코사트리엔산, 스테아리돈산, 아라키돈산, 에이코사테트라엔산, 아드렌산, 보세오펜타엔산, 오즈본드산, 정어리산, 테트라코사펜타엔산, 도코사헥사엔산, 및 니신산을 들 수 있다. 불포화 지방산의 탄소수는 통상 4 ~ 24이며, 바람직하게는 14 ~ 20이다.
- [0093] 비스말레이미드 화합물(A)의 제조에 있어서, 디아민을 포함하는 모노머는 미리 예를 들면, 아르곤, 질소 등의 불활성 분위기 중에서 유기 용매 중에 용해 또는 슬러리상으로 분산시켜 디아민을 포함하는 모노머 용액으로 하는 것이 바람직하다. 그리고, 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 무수물은 유기 용매에 용해 또는 슬러리상으로 분산시킨 후 또는 고체의 상태에서 상기 디아민을 포함하는 모노머 용액에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0094] 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 무수물의 몰수와, 디아민을 포함하는 모노머 및 말레이미드 화합물의 전량의 몰수를 조정함으로써 임의의 비스말레이미드 화합물(A)을 얻을 수 있다.
- [0095] 중부가 반응 및 이미드화 반응에 있어서는 다양한 공지의 용매를 사용할 수 있다. 용매로서는 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 및 N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 및 이소포론 등의 케톤류;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\alpha$ -메틸- $\gamma$ -부티로락톤, 젯산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 및 아세트산에틸 등의 에스테르류; 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등의 탄소수 1 ~ 10의 지방족 알코올류; 페놀, 및 크레졸 등의 방향족기 함유 페놀류; 벤질알코올 등의 방향족기 함유 알코올류; 에틸렌글리콜, 및 프로필렌글리콜 등의 글리콜류, 또는 이들의 글리콜류와, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 헥산올, 옥탄올, 벤질알코올, 페놀, 및 크레졸 등과의 모노에테르 혹은 디에테르, 또는 이들 모노에테르의 에스테르류 등의 글리콜에테르류; 디옥산, 및 테트라히드로푸란 등의 에테르류; 에틸렌 카보네이트, 및 프로필렌 카보네이트 등의 환상 카보네이트류; 지방족 및 톨루엔, 및 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸설폭시드 등의 비양성 극성 용매를 들 수 있다. 이들 용매는 필요에 따라 1종류를 단독으

로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0096] 또한, 이미드화 반응에서는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매로서는 예를 들어 3급 아민, 및 탈수 촉매를 사용할 수 있다. 3급 아민으로서는 복소환식의 3급 아민이 바람직하고, 예를 들면 피리딘, 피롤린, 퀴놀린, 및 이소퀴놀린 등을 들 수 있다. 탈수 촉매로서는 예를 들면 무수 아세트산, 프로피온산 무수물, n-부티르산 무수물, 벤조산 무수물, 및 트리플루오로아세트산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0097] 촉매의 첨가량은 예를 들어 이미드화제를 아미드기에 대하여 0.5 ~ 5.0배 몰 당량 정도, 탈수 촉매를 아미드기에 대하여 0.5 ~ 10.0배 몰 당량으로하는 것이 바람직하다.
- [0098] 이미드화 반응이 완결된 후, 이 용액을 비스말레이미드 화합물(A) 용액으로서 사용해도 되고, 반응 용매 중에 빈용매를 투입하고, 비스말레이미드 화합물(A)을 고형물로 해도 된다. 빈용매로서는 예를 들면 물, 메틸알코올, 에틸알코올, 2-프로필알코올, 에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 2-부틸알코올, 2-펜틸알코올, 2-헥실알코올, 시클로헥실알코올, 페놀, t-부틸알코올 등을 들 수 있다.
- [0099] [수지 또는 화합물(B)]
- [0100] 본 실시형태의 수지 조성물에는 비스말레이미드 화합물(A) 이외의 말레이미드 화합물, 시안산에스테르 화합물, 벤조옥사진 화합물, 에폭시 수지, 카르보디이미드 화합물 및 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 수지 또는 화합물(B) (성분 (B)라고도 칭함)를 포함한다. 이들 수지 또는 화합물(B)는 얻어지는 경화물의 물성 및 용도에 따라 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0101] 본 실시형태에 있어서, 비스말레이미드 화합물(A) 및 후술하는 광경화 개시제와 함께, 수지 또는 화합물(B)를 사용하면 광경화성, 내열성 및 열안정성이 우수하다. 그 이유는 확실하지 않지만, 본 발명자들은 비스말레이미드 화합물(A)이 가지는 광경화성 및 절연 신뢰성과, 수지 또는 화합물(B)이 가지는 내열성 및 열안정성을 양립하는 것이 가능하기 때문이라고 추정하고 있다. 또한, 얻어지는 경화물에는 비스말레이미드 화합물(A)과, 수지 또는 화합물(B)이 갖는 각종 물성을 부여하는 것도 가능해진다. 비스말레이미드 화합물(A)는 광투과성이 매우 우수하기 때문에 수지 또는 화합물(B)를 사용해도 광경화 개시제까지 충분히 광이 닿아 말레이미드의 광 라디칼 반응이 효율적으로 일어나, 다양한 활성 에너지선을 이용하여 광경화시킬 수 있다. 그 때문에, 예를 들면 파장 365nm를 포함하는 활성 에너지선, 또는 파장 405nm를 포함하는 활성 에너지선을 사용해도 광이 광경화 개시제까지 충분히 도달하고, 광경화 개시제로부터 발생한 라디칼을 이용한 라디칼 반응이 진행하여 수지 또는 화합물(B)가 배합되어 있는 조성물에 있어서도 광경화가 가능해진다.
- [0102] 수지 또는 화합물(B)은 비스말레이미드 화합물(A) 및 광경화 개시제(C)와 함께, 다양한 활성 에너지선을 사용하여 광경화시켜 경화물을 얻을 수 있다.
- [0103] 본 실시형태에 있어서, 수지 또는 화합물(B)은 각각 1질량%로 포함되는 N-메틸피롤리돈 용액을 조제하고, 파장 365nm(i선)을 포함하는 활성 에너지선을 이용하여 카르복시기를 1개 이상 포함하는 화합물(B)이 1질량%로 포함되는 N-메틸피롤리돈 용액의 투과율을 측정한 경우에 있어서는 그 투과율은 5% 이상인 것이 바람직하다. 수지 또는 화합물(B)는 매우 우수한 광 투과성을 나타낸다. 또한, 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용하여 각각 수지 또는 화합물(B)이 1질량%로 포함되는 N-메틸피롤리돈 용액의 투과율을 측정한 경우에는 그 투과율이 5% 이상인 것이 바람직하고, 이 경우에도 매우 우수한 광 투과성을 나타낸다. 이 수지 또는 화합물 (B)를 사용하면, 예를 들면 직접 묘화 노광법을 이용하여 고밀도로 고선명한 배선 형성(패턴)을 갖는 프린트 배선판을 제조할 때에 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용한 경우에도 말레이미드의 광 라디칼 반응이 효율적으로 일어난다. 또한, 파장 365nm(i선)에 있어서의 투과율은 광경화성에 의해 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있기 때문에 8% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 파장 405nm(h선)에 있어서의 투과율은 광경화성에 의해 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있기 때문에 8% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 파장 365nm(i선)에 있어서의 투과율 및 파장 405nm(h선)에 있어서의 투과율에 있어서, 각각의 상한은 예를 들면, 99.9% 이하이다.
- [0104] 수지 또는 화합물(B)는 바니시의 점도 상승을 억제할 수 있는 관점에서 각각 분자량이 100 ~ 5,000인 것이 바람직하다. 또한, 수지 또는 화합물(B)는 본 발명의 효과를 발휘하는 한 특별히 한정되지 않지만, 바니시의 점도 상승을 억제할 수 있는 관점에서 각각 질량 평균 분자량이 100 ~ 50,000인 것이 바람직하다. 또한, 본 실시형태에 있어서, 「질량 평균 분자량」이란 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의한 폴리스티렌 스탠다드 환산의 질량 평균 분자량을 의미한다.

[0105] 수지 조성물에 있어서, 수지 또는 화합물(B)의 합계의 함유량은 비스말레이미드 화합물을 주성분으로 한 경화물을 얻는 것이 가능하게 되어 광경화성을 향상시킨다는 관점에서 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B) 및 후술하는 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 0.5 ~ 85질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 84질량부인 것이 보다 바람직하고, 5 ~ 80질량부인 것이 더욱 바람직하다.

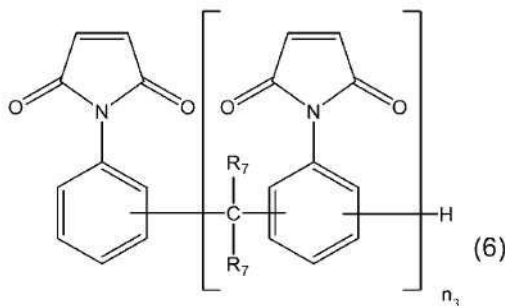
[0106] (비스말레이미드 화합물(A) 이외의 말레이미드 화합물)

[0107] 수지 조성물에는 비스말레이미드 화합물(A) 이외의 말레이미드 화합물(B1)(성분(B1)이라고도 칭함)을 사용할 수 있다. 이하에 말레이미드 화합물(B1)에 대하여 설명한다.

[0108] 말레이미드 화합물(B-1)은 비스말레이미드 화합물(A) 이외이며, 분자 중에 1개 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는 N-페닐말레이미드, N-시클로헥실말레이미드, N-히드록시페닐말레이미드, N-카르복시페닐말레이미드, N-(4-카르복시-3-히드록시페닐)말레이미드, 6-말레이미드헥산산, 4-말레이미드부티르산, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 4,4-디페닐메탄비스말레이미드, 비스(3,5-디메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-말레이미드페닐)메탄, 페닐메탄말레이미드, o-페닐렌비스말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, p-페닐렌비스말레이미드, o-페닐렌비스시트라콘이미드, m-페닐렌비스시트라콘이미드, p-페닐렌비스시트라콘이미드, 2,2-비스(4-(4-말레이미드페녹시)-페닐)프로판, 3,3-디메틸-5,5-디에틸-4,4-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 1,2-비스말레이미드에탄, 1,4-비스말레이미드부탄, 1,5-비스말레이미드펜탄, 1,5-비스말레이미드-2-메틸펜탄, 1,6-비스말레이미드헥산, 1,6-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산, 1,8-비스말레이미드-3,6-디옥사옥탄, 1,11-비스말레이미드-3,6,9-트리옥사운데칸, 1,3-비스(말레이미드메틸)시클로헥산, 1,4-비스(말레이미드메틸)시클로헥산, 4,4-디페닐에테르비스말레이미드, 4,4-디페닐술폰비스말레이미드, 1,3-비스(3-말레이미드페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-말레이미드페녹시)벤젠, 4,4-디페닐메탄비스시트라콘이미드, 2,2-비스[4-(4-시트라콘이미드페녹시)페닐]프로판, 비스(3,5-디메틸-4-시트라콘이미드페닐)메탄, 비스(3-에틸-5-메틸-4-시트라콘이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-시트라콘이미드페닐)메탄, 폴리페닐메탄말레이미드 등의 하기 식(6)으로 표시되는 말레이미드 화합물, 하기 식(7)로 표시되는 말레이미드 화합물, 플루오레세인-5-말레이미드, 및 이들 말레이미드 화합물의 프리폴리머, 또는 말레이미드 화합물과 아민 화합물의 프리폴리머 등을 들 수 있다. 이들 말레이미드 화합물(B-1)은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0109] 하기 식(6)으로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면 다이와화성공업(주)사 제조 BMI-2300(상품명)을 들 수 있다. 하기 식(7)로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들어, 니폰카야쿠(주)사 제조 MIR-3000(상품명)을 들 수 있다. 하기 식(8)로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들어 니폰카야쿠(주)사 제조 MIR-5000(상품명)을 들 수 있다.

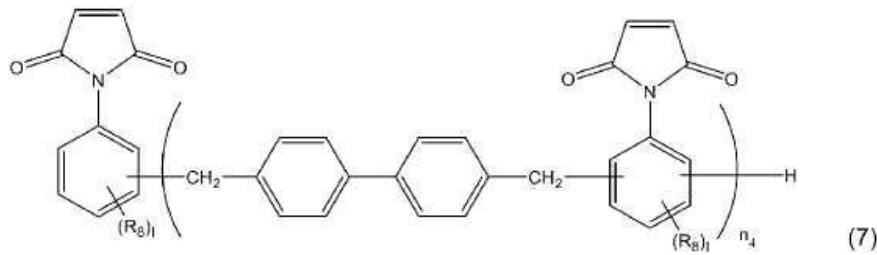
## 화학식 7



[0110]

[0111] 상기 식(6) 중, 복수의 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n<sub>3</sub>는 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 ~ 10의 정수를 나타내고, 보다 바람직하게는 1 ~ 5의 정수를 나타낸다.

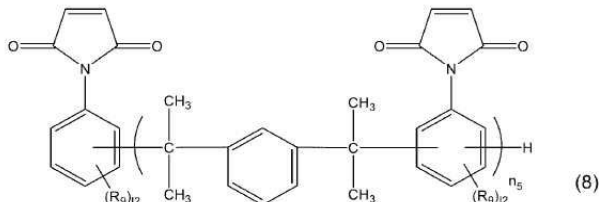
## 화학식 8



[0112]

[0113] 상기 식(7) 중,  $R_8$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.  $n_4$ 는 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 ~ 5의 정수를 나타낸다.

## 화학식 9



[0114]

[0115] 상기 식(8) 중,  $R_9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, 12는 각각 독립적으로 1 ~ 3의 정수를 나타내고,  $n_5$ 는 1 ~ 10의 정수를 나타낸다.

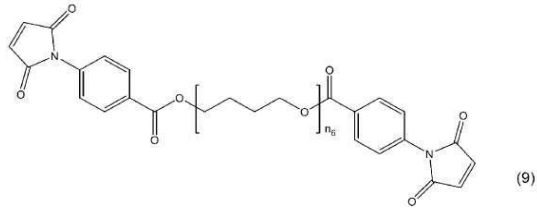
[0116] 탄소수 1 ~ 5의 알킬기로서는 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 및 네오펜틸기를 들 수 있다.

[0117] 본 실시형태에 있어서, 비스말레이미드 화합물(A)의 광 라디칼 반응을 효율적으로 일으키기 위해 말레이미드 화합물(B1)이 1질량%로 포함되는 클로로포름 용액을 조제하고, 파장 365nm(i선)를 포함하는 활성 에너지선을 이용하여 이 클로로포름 용액의 투과율을 측정한 경우에 투과율이 5% 이상의 광 투과성을 나타내는 것이 바람직하다. 이 경우의 투과율은 8% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0118] 또한, 비스말레이미드 화합물(A)의 광 라디칼 반응을 효율적으로 일으키기 위해 말레이미드 화합물(B1)이 1질량%로 포함되는 클로로포름 용액을 조제하고, 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 이용하여 이 클로로포름 용액의 투과율을 측정한 경우에 투과율이 5% 이상의 광 투과성을 나타내는 것이 바람직하다. 해당 말레이미드 화합물(B1)을 사용함으로써 예를 들어 직접 묘화 노광법을 이용하여 고밀도로 고정밀한 배선 형성(패턴)을 갖는 프린트 배선판을 제조할 때에 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용한 경우에도 말레이미드의 광 라디칼 반응이 효율적으로 일어난다. 광 투과율은 광경화성에 의해 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있기 때문에 8% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0119] 상기 말레이미드 화합물(B-1)로서는 예를 들면, 하기 식(9)로 표시되는 말레이미드 화합물, 하기 식(10)으로 표시되는 말레이미드 화합물, 하기 식(17)로 표시되는 말레이미드 화합물 등의 하기 식(11)로 나타내는 말레이미드 화합물, 하기 식(12)로 나타내는 말레이미드 화합물, 하기 식(13)으로 나타내는 말레이미드 화합물, 하기 식(14)로 나타내는 말레이미드 화합물, 1,6-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산(하기 화학식 14로 표시되는 말레이미드 화합물), 하기 식(16)으로 표시되는 말레이미드 화합물, 및 플루오레세인-5-말레이미드를 들 수 있다.

화학식 10

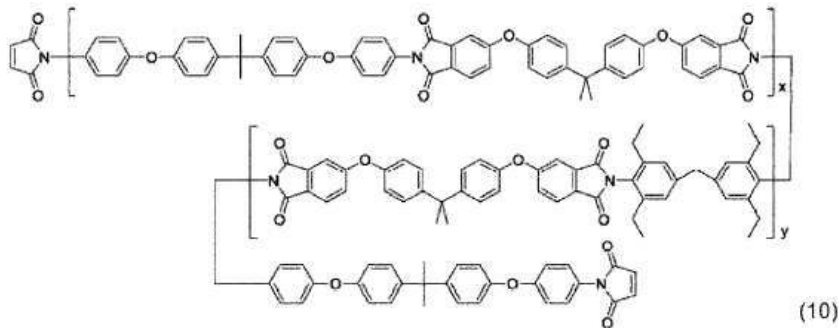


[0120]

[0121]

상기 식(9) 중,  $n_6$ (평균)은 1 이상이고, 바람직하게는 1 ~ 21이며, 보다 바람직하게는 우수한 광경화성을 나타내는 관점에서 1 ~ 16이다.

화학식 11



[0122]

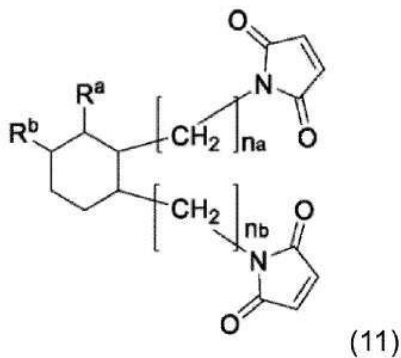
[0123]

상기 식(10) 중, x의 수는 10 ~ 35이다.

[0124]

상기 식(10) 중, y의 수는 10 ~ 35이다.

화학식 12



[0125]

[0126]

상기 식(11) 중,  $R^a$ 는 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기를 나타낸다.  $R^a$ 로서는 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기인 것이 바람직하고, 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 직쇄상의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.

[0127]

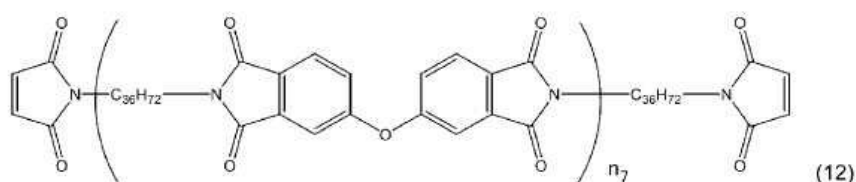
알킬기의 탄소수로서는 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 4 ~ 12가 바람직하다.

[0128]

알케닐기의 탄소수로서는 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 4 ~ 12가 바람직하다.

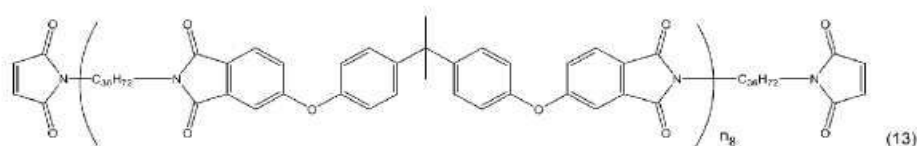
- [0129] 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기로서는 비스말레이미드 화합물(A)에 있어서의  $R_3$ 를 참조할 수 있다. 이들 중에서도, 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기가 바람직하고, n-옥틸기가 보다 바람직하다.
- [0130] 직쇄상 또는 분기상의 알케닐기로서는 비스말레이미드 화합물(A)에 있어서의  $R_3$ 를 참조할 수 있다. 이들 중에서도, 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 2-헵테닐기, 2-옥테닐기, 2-노네닐기가 바람직하고, 2-옥테닐기가 보다 바람직하다.
- [0131] 상기 식(11) 중,  $R^b$ 는 탄소수 1 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기를 나타낸다.  $R^b$ 로서는 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기인 것이 바람직하고, 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 직쇄상의 알킬기인 것이 보다 바람직하다.
- [0132] 알킬기의 탄소수로서는 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 4 ~ 12가 바람직하다.
- [0133] 알케닐기의 탄소수로서는 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 4 ~ 12가 바람직하다.
- [0134] 알킬기의 구체예로서는 상기  $R^a$ 에 있어서의 알킬기를 참조할 수 있다. 이 중에서도 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기가 바람직하고, n-옥틸기가 보다 바람직하다.
- [0135] 알케닐기의 구체예로서는 상기  $R^a$ 에 있어서의 알케닐기를 참조할 수 있다. 이 중에서도 우수한 광경화성을 나타내기 때문에 2-헵테닐기, 2-옥테닐기, 2-노네닐기가 바람직하고, 2-옥테닐기가 보다 바람직하다.
- [0136] 상기 식(11) 중,  $n_a$ 의 수는 1 이상이며, 바람직하게는 2 ~ 16이며, 보다 바람직하게는 우수한 광경화성을 나타내는 관점에서 3 ~ 14이다.
- [0137] 상기 식(11) 중,  $n_b$ 의 수는 1 이상이며, 바람직하게는 2 ~ 16이며, 보다 바람직하게는 우수한 광경화성을 나타내는 관점에서 3 ~ 14이다.
- [0138]  $n_a$  및  $n_b$ 의 수는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

### 화학식 13



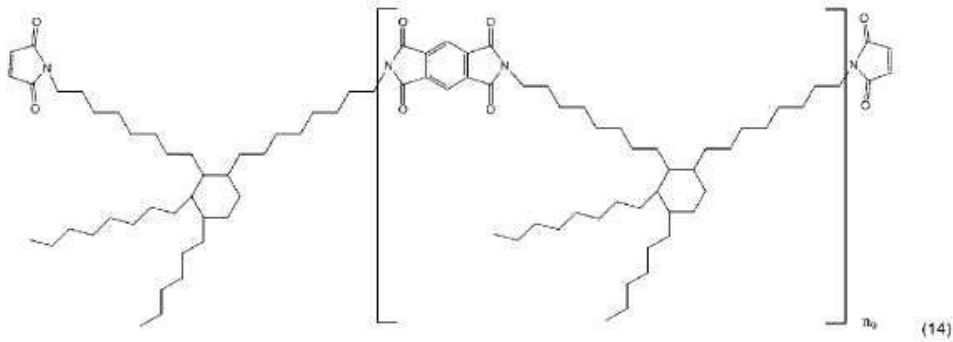
- [0139]
- [0140] 상기 식(12) 중,  $n_7$ (평균)은 0.5 이상이며, 바람직하게는 0.8 ~ 10이며, 보다 바람직하게는 우수한 광경화성을 나타내는 관점에서 1 ~ 8이다.

### 화학식 14



- [0141]
- [0142] 상기 식(13) 중,  $n_8$ 은 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 ~ 10의 정수를 나타낸다.

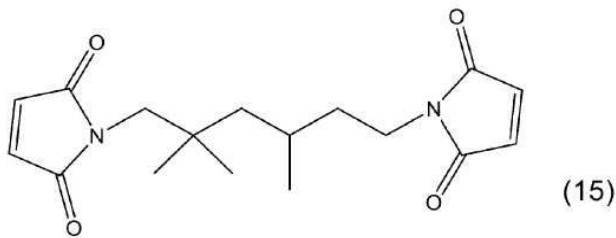
화학식 15



[0143]

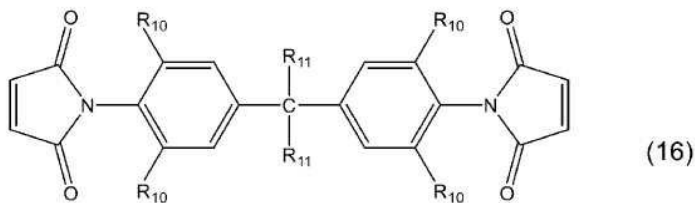
[0144] 상기 식(14) 중,  $n_0$ 는 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 ~ 10의 정수를 나타낸다.

화학식 16



[0145]

화학식 17



[0146]

[0147] 상기 식(16) 중,  $R_{10}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고,  $R_{11}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

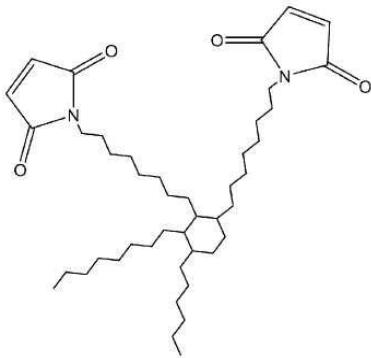
[0148] 말레이미드 화합물(B-1)은 시판품을 이용할 수도 있다.

[0149] 식(9)로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 예를 들면 케이·아이화성(주) 제조 BMI-1000P(상품명, 상기 식(9) 중의  $n_6 = 13.6$ (평균)), 케이·아이화성(주)사 제조 BMI-650P(상품명, 상기 식(9) 중의  $n_6 = 8.8$ (평균)), 케이·아이화성(주)사 제조 BMI-250P(상품명, 상기 식(9) 중의  $n_6 = 3 \sim 8$ (평균)), 케이·아이화성(주)사 제조 CUA-4(상품명, 상기 식(9) 중의  $n_6 = 1$ ) 등을 들 수 있다.

[0150] 상기 식(10)으로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 예를 들면 Designer Molecules Inc. 제조 BMI-6100 (상품명, 상기 식(10) 중의  $x = 18$ ,  $y = 18$ ) 등을 들 수 있다.

[0151] 상기 식(11)로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 예를 들면 Designer Molecules Inc. 제조 BMI-689(상품명, 하기 식(17), 관능기 당량: 346 g/eq.) 등을 들 수 있다.

### 화학식 18



(17)

[0152]

[0153] 상기 식(12)로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 예를 들면 Designer Molecules Inc. 제조 BMI-1500(상품명, 상기 식(12) 중의  $n_7 = 1.3$ , 관능기 당량: 754g/eq.) 등을 들 수 있다.

[0154] 상기 식(13)으로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면 Designer Molecules Inc.(DMI) 제조 BMI-1700(상품명)을 들 수 있다.

[0155] 상기 식(14)로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면 Designer Molecules Inc.(DMI) 제조 BMI-3000 (상품명), Designer Molecules Inc.(DMI) 제조 BMI-5000 (상품명), Designer Molecules Inc.(DMI)제 BMI-9000(상품명)을 들 수 있다.

[0156] 상기 식(15)로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면 다이와화성공업주식회사 제조 BMI-TMH(상품명)를 들 수 있다.

[0157] 상기 식(16)으로 표시되는 말레이미드 화합물로서는 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면 케이·아이화성(주) 제조 BMI-70(상품명)을 들 수 있다.

[0158] 이들 말레이미드 화합물(B1)은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

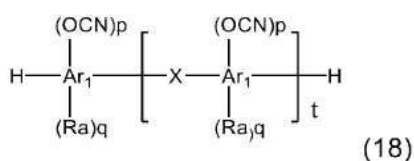
[0159] 수지 조성물에 있어서, 말레이미드 화합물(B1)의 함유량은 비스말레이미드 화합물(A), 말레이미드 화합물(B-1) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.5 ~ 85질량부인 것이 바람직하다.

[0160] (시안산에스테르 화합물)

[0161] 수지 조성물에는 시안산에스테르 화합물(B-2)(성분(B-2)이라고도 칭함)을 사용할 수 있다. 이하, 시안산 에스테르 화합물 (B-2)에 대하여 설명한다.

[0162] 시안산에스테르 화합물로서는 시아네이트기(시아산에스테르기)가 적어도 1개 치환된 방향족 부분을 분자 내에 갖는 수지이면 특별히 한정되지 않는다.

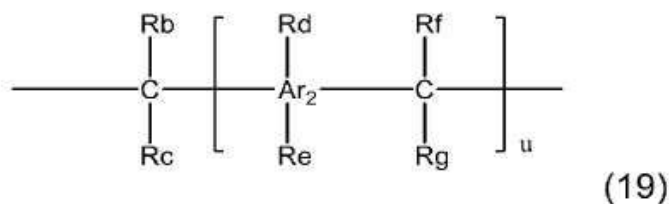
[0163] 예를 들면, 하기 식(18)로 나타내는 것을 들 수 있다.



[0164]

- [0165] 상기 식(18) 중,  $Ar_1$ 은 벤젠환, 나프탈렌환 또는 2개의 벤젠환이 단일결합된 것을 나타낸다. 복수의 경우는 서로 동일해도 되고 상이해도 된다.  $Ar_1$ 은 나프탈렌환인 것이 바람직하다.  $Ra$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6의 알케닐기, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기, 탄소수 1 ~ 4의 알콕실기, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기와 탄소수 6 ~ 12의 아릴기가 결합된 기를 나타낸다.  $Ra$ 는 수소 원자인 것이 바람직하다.  $Ra$ 에 있어서의 방향환은 치환기를 갖고 있어도 되고,  $Ar_1$  및  $Ra$ 에 있어서의 치환기는 임의의 위치를 선택할 수 있다.  $p$ 는  $Ar_1$ 에 결합하는 시아네이트기의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 1 ~ 3의 정수이며, 1인 것이 바람직하다.  $q$ 는  $Ar_1$ 에 결합하는  $Ra$ 의 수를 나타내고,  $Ar_1$ 이 벤젠환일 때는 4- $p$ , 나프탈렌환일 때는 6- $p$ , 2개의 벤젠환이 단일결합된 경우는 8- $p$ 이다.  $t$ 는 평균 반복수를 나타내고, 0 ~ 50의 정수이며, 바람직하게는 1 ~ 30의 정수이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 10의 정수이다. 시안산에스테르 화합물은  $t$ 가 상이한 화합물의 혼합물이어도 된다.  $X$ 는 복수 있는 경우는 각각 독립적으로 단일결합, 탄소수 1 ~ 50의 2가의 유기기(수소 원자가 헤테로 원자로 치환되어 있어도 된다.), 질소수 1 ~ 10의 2가의 유기기(예를 들면 -N-R-N-(여기서 R은 유기기를 나타낸다.)), 카르보닐기(-CO-), 카르복시기(-C(=O)O-), 카르보닐디옥사이드기(-OC(=O)O-), 설폰기(-SO<sub>2</sub>-), 2가의 황 원자 또는 2가의 산소 원자 중 어느 하나를 나타낸다.
- [0166] 상기 식(18)의  $Ra$ 에 있어서의 알킬기는 직쇄 또는 분기의 쇄상 구조, 및 환상 구조(예를 들면 시클로알킬기 등) 중 어느 하나를 갖고 있어도 된다.
- [0167] 또한, 상기 식(18)에 있어서의 알킬기 및  $Ra$ 에 있어서의 아릴기 중의 수소 원자는 불소 원자, 염소 원자 등의 할로젠 원자, 메톡시기, 페녹시기 등의 알콕실기, 또는 시아노기 등으로 치환되어 있어도 된다.
- [0168] 알킬기의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 1-에틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 시클로펜틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 및 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다.
- [0169] 알케닐기의 구체예로서는 비닐기, (메트)알릴기, 이소프로페닐기, 1-프로페닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1,3-부탄디에닐기, 2-메틸-2-프로페닐, 2-펜테닐기, 및 2-헥세닐기 등을 들 수 있다.
- [0170] 아릴기의 구체예로서는 페닐기, 자일릴기, 메실릴기, 나프틸기, 페녹시페닐기, 에틸페닐기, o-, m- 또는 p-플루오로페닐기, 디클로로페닐기, 디시아노페닐기, 트리플루오로페닐기, 메톡시페닐기, 및 o-, m- 또는 p-톨릴기 등을 들 수 있다. 나아가 알콕실기로서는 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, 및 tert-부톡시기 등을 들 수 있다.
- [0171] 식(18)의  $X$ 에 있어서의 탄소수 1 ~ 50의 2가의 유기기의 구체예로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 시클로펜틸렌기, 시클로헥실렌기, 트리메틸시클로헥실렌기, 비페닐일메틸렌기, 디메틸메틸렌-페닐렌-디메틸메틸렌기, 디메틸메틸렌-페닐렌-메틸렌기, 플루오렌디일기, 및 프탈리도디일기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 메틸렌-페닐렌-디메틸메틸렌기가 바람직하다. 2가의 유기기 중의 수소 원자는 불소 원자, 염소 원자 등의 할로젠 원자, 메톡시기, 페녹시기 등의 알콕실기, 시아노기 등으로 치환되어 있어도 된다.
- [0172] 상기 식(18)의  $X$ 에 있어서의 질소수 1 ~ 10의 2가의 유기기로서는 이미노기, 폴리이미드기 등을 들 수 있다.
- [0173] 또한, 상기 식(18) 중의  $X$ 의 유기기로서 예를 들면, 하기 식(19) 또는 하기 식(20)으로 표시되는 구조인 것을 들 수 있다.

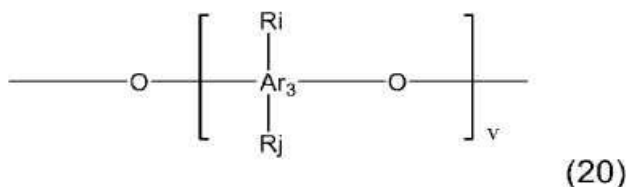
## 화학식 20



[0174]

[0175] 식 (19) 중, Ar<sub>2</sub>는 벤젠디일기, 나프탈렌디일기 또는 비페닐디일기를 나타내고, u가 2 이상의 정수인 경우 서로 동일해도 상이해도 된다. Rb, Rc, Rf 및 Rg는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기, 트리플루오로메틸기, 또는 페놀성 히드록시기를 적어도 1개 갖는 아릴기를 나타낸다. Rd 및 Re는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기, 탄소수 1 ~ 4의 알콕실기, 또는 히드록시기 중 어느 하나로부터 선택된다. u는 0 ~ 5의 정수를 나타낸다.

## 화학식 21

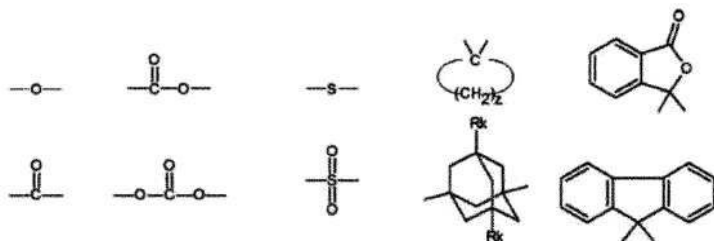


[0176]

[0177] 식 (20) 중, Ar<sub>3</sub>은 벤젠디일기, 나프탈렌디일기 또는 비페닐디일기를 나타내고, v가 2 이상의 정수인 경우 서로 동일해도 상이해도 된다. Ri 및 Rj는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 6 ~ 12의 아릴기, 벤질기, 탄소수 1 ~ 4의 알콕실기, 히드록시기, 트리플루오로메틸기, 또는 시아네이트기가 적어도 1개 치환된 아릴기를 나타낸다. v는 0 ~ 5의 정수를 나타내지만, v가 상이한 화합물의 혼합물이어도 된다.

[0178] 또한, 상기 식(18) 중의 X로서는 하기 식으로 표시되는 2가의 기를 들 수 있다.

## 화학식 22



[0179]

[0180] 여기서 상기 식 중, z는 4 ~ 7의 정수를 나타낸다. Rk는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 알킬기를 나타낸다.

[0181] 상기 식(19)의 Ar<sub>2</sub> 및 상기 식(20)의 Ar<sub>3</sub>의 구체예로서는 상기 식(19)에 나타내는 2개의 탄소 원자, 또는 상기 식(20)에 나타내는 2개의 산소 원자가 1,4 또는 1,3 위치에 결합하는 벤젠디일기, 2개의 탄소 원자 또는 2개의 산소 원자가 4,4'위치, 2,4'위치, 2,2'위치, 2,3'위치, 3,3'위치, 또는 3,4'위치에 결합하는 비페닐디일기 및 2

개의 탄소 원자 또는 2 개의 산소 원자가 2,6위치, 1,5위치, 1,6위치, 1,8위치, 1,3위치, 1,4위치, 또는 2,7위치에 결합하는 나프탈렌디일기를 들 수 있다.

[0182] 상기 식(19)의 Rb, Rc, Rd, Re, Rf 및 Rg, 및 상기 식(20)의 Ri, Rj에서의 알킬기 및 아릴기는 상기 식(18)의 것과 동일한 의미이다.

[0183] 상기 식(18)로 표시되는 시아네이트 치환 방향족 화합물의 구체예로서는 시아네이트벤젠, 1-시아네이트-2-, 1-시아네이트-3-, 또는 1-시아네이트-4-메틸벤젠, 1-시아네이트-2-, 1-시아네이트-3-, 또는 1-시아네이트-4-메톡시벤젠, 1-시아네이트-2,3-, 1-시아네이트-2,4-, 1-시아네이트-2,5-, 1-시아네이트-2,6-, 1-시아네이트-3,4- 또는 1-시아네이트-3,5-디메틸벤젠, 시아네이트에틸벤젠, 시아네이트부틸벤젠, 시아네이트옥틸벤젠, 시아네이트노닐벤젠, 2-(4-시아나페닐)-2-페닐프로판(4- $\alpha$ -쿠밀페놀의 시아네이트), 1-시아네이트-4-시클로헥실벤젠, 1-시아네이트-4-비닐벤젠, 1-시아네이트-2- 또는 1-시아네이트-3-클로로벤젠, 1-시아네이트-2,6-디클로로벤젠, 1-시아네이트-2-메틸-3-클로로벤젠, 시아네이트니트로벤젠, 1-시아네이트-4-니트로-2-에틸벤젠, 1-시아네이트-2-메톡시-4-알릴벤젠(오이게놀의 시아네이트), 메틸(4-시아네이트페닐)설파이드, 1-시아네이트-3-트리플루오로메틸벤젠, 4-시아네이트비페닐, 1-시아네이트-2- 또는 1-시아네이트-4-아세틸벤젠, 4-시아네이트벤즈알데히드, 4-시아네이트벤조산메틸에스테르, 4-시아네이트벤조산페닐에스테르, 1-시아네이트-4-아세트아미노벤젠, 4-시아네이트벤조페논, 1-시아네이트-2,6-디-tert-부틸벤젠, 1,2-디시아네이트벤젠, 1,3-디시아네이트벤젠, 1,4-디시아네이트벤젠, 1,4-디시아네이트-2-tert-부틸벤젠, 1,4-디시아네이트-2,4-디메틸벤젠, 1,4-디시아네이트-2,3,4-디메틸벤젠, 1,3-디시아네이트-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,3-디시아네이트-5-메틸벤젠, 1-시아네이트 또는 2-시아네이트나프탈렌, 1-시아네이트-4-메톡시나프탈렌, 2-시아네이트-6-메톡시나프탈렌, 2-시아네이트-7-메톡시나프탈렌, 2,2'-디시아네이트-1,1'-비나프틸, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6- 또는 2,7-디시아네이트나프탈렌, 2,2'- 또는 4,4'-디시아네이트비페닐, 4,4'-디시아네이트옥타플루오로비페닐, 2,4'- 또는 4,4'-디시아네이트디페닐메탄, 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)에탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 2,2-비스(4-시아네이트)-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(2-시아네이트-5-비페닐일)프로판, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)부탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)이소부탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)펜탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)-3-메틸부탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)-2,2-디메틸프로판, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)부탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)펜탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)헥산, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-3-메틸부탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-4-메틸펜탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-3,3-디메틸부탄, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)헥산, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)헵탄, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)옥탄, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)-2-메틸펜탄, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)-2-메틸헥산, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)-2,2-디메틸펜탄, 4,4-비스(4-시아네이트페닐)-3-메틸헵탄, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)-2-메틸헵탄, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)-2,2-디메틸헥산, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)-2,4-디메틸헥산, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)-2,2,4-트리메틸펜탄, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스(4-시아네이트페닐)페닐메탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-시아네이트페닐)비페닐메탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)시클로펜탄, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)시클로헥산, 2,2-비스(4-시아네이트-3-이소프로필페닐)프로판, 1,1-비스(3-시클로헥실-4-시아네이트페닐)시클로헥산, 비스(4-시아네이트페닐)디페닐메탄, 비스(4-시아네이트페닐)-2,2-디클로로에틸렌, 1,3-비스[2-(4-시아네이트페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스[2-(4-시아네이트페닐)-2-프로필]벤젠, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 4-[비스(4-시아네이트페닐)메틸]비페닐, 4,4-디시아네이트벤조페논, 1,3-비스(4-시아네이트페닐)-2-프로펜-1-온, 비스(4-시아네이트페닐)에테르, 비스(4-시아네이트페닐)설파이드, 비스(4-시아네이트페닐)설펜, 4-시아네이트벤조산-4-시아네이트페닐에스테르(4-시아네이트페닐-4-시아네이트벤조에이트), 비스(4-시아네이트페닐)카보네이트, 1,3-비스(4-시아네이트페닐)아다만탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐)-5,7-디메틸아다만탄, 3,3-비스(4-시아네이트페닐)이소벤조푸란-1(3H)-온(페놀프탈레인의 시아네이트), 3,3-비스(4-시아네이트-3-메틸페닐)이소벤조푸란-1(3H)-온( $\alpha$ -크레졸프탈레인의 시아네이트), 9,9'-비스(4-시아네이트페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-시아네이트-3-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(2-시아네이트-5-비페닐일)플루오렌, 트리스(4-시아네이트페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4-시아네이트페닐)에탄, 1,1,3-트리스(4-시아네이트페닐)프로판,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ '-트리스(4-시아네이트페닐)-1-에틸-4-이소프로필벤젠, 1,1,2,2-테트라키스(4-시아네이트페닐)에탄, 테트라키스(4-시아네이트페닐)메탄, 2,4,6-트리스(N-메틸-4-시아네이트아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(N-메틸-4-시아네이트아닐리노)-6-(N-메틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 비스(N-4-시아네이트-2-메틸페닐)-4,4'-옥시디프탈이미드, 비스(N-3-시아네이트-4-메틸페닐)-4,4'-옥시디프탈이미드, 비스(N-4-시아네이트페닐)-4,4'-옥시디프탈이미드, 비스(N-4-시아네이트-2-메틸페닐)-4,4'-(헥사플루오로

이소프로필리덴)디프탈이미드, 트리스(3,5-디메틸-4-시아네이트벤질)이소시아누레이트, 2-페닐-3,3-비스(4-시아네이트페닐)프탈이미딘, 2-(4-메틸페닐)-3,3-비스(4-시아네이트페닐)프탈이미딘, 2-페닐-3,3-비스(4-시아네이트-3-메틸)페닐)프탈이미딘, 1-메틸-3,3-비스(4-시아네이트페닐)인돌린-2-온, 2-페닐-3,3-비스(4-시아네이트페닐)인돌린-2-온, 및  $\alpha$ -나프톨알랄킬형 시안산 에스테르 수지를 들 수 있다. 이들 중에서도 경화물의 내열성이 향상된다는 이유로 하기 식(28)로 표시되는  $\alpha$ -나프톨알랄킬형 시안산에스테르 수지(후술하는 식(28)에서  $n_{18}$ 이 1 ~ 4인 것이 포함된다)가 바람직하다.

[0184] 이들 시안산 에스테르 화합물은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0185] 상기 식(18)로 표시되는 시안산 에스테르 화합물의 다른 구체예로서는 페놀 노볼락 수지 및 크레졸 노볼락 수지(공지의 방법에 의해 페놀, 알킬 치환 페놀 또는 할로젠 치환 페놀과, 포르말린이나 파라포름알데히드 등의 포름알데히드 화합물을 산성 용액 중에서 반응시킨 것), 트리스페놀노볼락 수지(히드록시벤즈알데히드와 페놀을 산성 촉매의 존재하에 반응시킨 것), 플루오렌노볼락 수지(플루오렌은 화합물과 9,9-비스(히드록시아릴)플루오렌류를 산성 촉매의 존재하에 반응시킨 것), 페놀아랄킬 수지, 크레졸아랄킬 수지, 나프톨아랄킬 수지 및 비페닐아랄킬 수지(공지의 방법에 의해  $Ar_4-(CH_2Y)_2$  ( $Ar_4$ 는 페닐기를 나타내고, Y는 할로젠 원자를 나타낸다. 이하, 이 단락에 있어서 동일.)로 표시되는 비스할로게노메틸 화합물과 페놀 화합물을 산성 촉매 또는 무촉매로 반응시킨 것,  $Ar_4-(CH_2OR)_2$  (R은 알킬기를 나타낸다.)로 표시되는 비스(알콕시메틸) 화합물과 페놀 화합물을 산성 촉매의 존재하에 반응시킨 것, 또는  $Ar_4-(CH_2OH)_2$ 로 표시되는 비스(히드록시메틸) 화합물과 페놀 화합물을 산성 촉매의 존재하에 반응시킨 것, 혹은 방향족 알데히드 화합물과 아랄킬 화합물과 페놀 화합물을 중축합시킨 것), 페놀 변성 크실렌포름알데히드 수지(공지의 방법에 의해 크실렌포름알데히드 수지와 페놀 화합물을 산성 촉매의 존재하에 반응시킨 것), 변성 나프탈렌포름알데히드 수지(공지의 방법에 의해 나프탈렌포름알데히드 수지와 히드록시 치환 방향족 화합물을 산성 촉매의 존재하에 반응시킨 것), 페놀 변성 디시클로펜타디엔 수지, 폴리나프틸렌 에테르 구조를 갖는 페놀 수지(공지의 방법에 의해 페놀성 히드록시기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 다가 히드록시나프탈렌 화합물을 염기성 촉매의 존재하에 탈수축합시킨 것) 등의 페놀 수지를 상기와 동일한 방법으로 시아네이트화한 것 등, 및 이들의 프리폴리머 등을 들 수 있다. 이들 시안산에스테르 화합물은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0186] 이들 시안산에스테르 화합물의 제조 방법으로서 특별히 한정되지 않고, 공지의 방법을 사용할 수 있다. 이러한 제조 방법의 예는 원하는 골격을 갖는 히드록시기 함유 화합물을 입수 또는 합성하고, 히드록시기를 공지된 수법에 의해 수식하여 시아네이트화하는 방법을 들 수 있다. 히드록시기를 시아네이트화하는 수법으로서 예를 들면, Ian Hammerton, Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Blackie Academic & Professional 에 기재된 수법을 들 수 있다.

[0187] 이들 시안산에스테르 화합물을 사용한 경화물은 유리 전이 온도, 저열팽창성, 및 도금 접착성 등이 우수한 특성을 갖는다.

[0188] 수지 조성물에 있어서, 시안산에스테르 화합물의 함유량은 비스말레이미드 화합물(A), 시안산에스테르 화합물(B-2) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 0.5 ~ 85질량부인 것이 바람직하다.

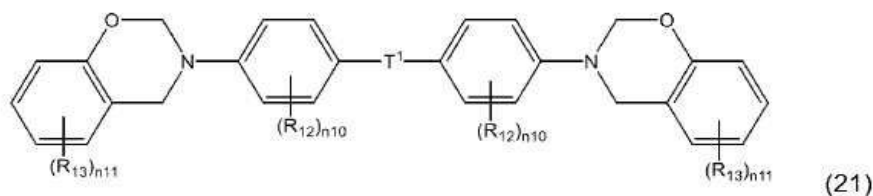
[0189] (벤조옥사진 화합물)

[0190] 수지 조성물에는 벤조옥사진 화합물(B-3)(성분(B-3)이라고도 칭함)을 사용할 수 있다. 이하에 벤조옥사진 화합물(B-3)에 대하여 설명한다.

[0191] 벤조옥사진 화합물(B-3)로서는 기본 골격으로서 옥사진환을 가지고 있으면 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있다. 벤조옥사진 화합물에는 또한 나프토옥사진 화합물 등의 다환 옥사진 골격을 갖는 화합물도 포함된다.

[0192] 벤조옥사진 화합물(B-3)로서는 양호한 광경화성이 얻어지는 점에서 식(21)로 표시되는 화합물, 및 식(22)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

화학식 23



[0193]

[0194]

상기 식(21) 중,  $R_{12}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴기, 아랄킬기, 알케닐기, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.  $n_{10}$ 은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.  $R_{13}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴기, 아랄킬기, 알케닐기, 알킬기, 또는 시클로알킬기를 나타낸다.  $n_{11}$ 은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.  $T^1$ 은 알킬렌기, 식(22)로 표시되는 기, 식 「 $-SO_2-$ 」로 표시되는 기, 「 $-CO-$ 」로 표시되는 기, 산소 원자 또는 단일 결합을 나타낸다.

[0195]

$R_{12}$  및  $R_{13}$  모두 아릴기로서는 탄소 원자수 6 ~ 18의 아릴기인 것이 바람직하다. 해당 아릴기로서는 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 인데닐기, 비페닐기, 및 안트릴기를 들 수 있다. 그 중에서도, 페닐기가 보다 바람직하다. 이들 아릴기는 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬기를 1개 이상, 바람직하게는 1 ~ 3개의 범위로 갖고 있어도 된다. 이러한 저급 알킬기를 갖는 아릴기로서는 예를 들면 톨릴기, 크실릴기, 및 메틸나프틸기 등을 들 수 있다.

[0196]

$R_{12}$  및  $R_{13}$  모두 아랄킬기는 벤질기 및 페네틸기인 것이 바람직하다. 이들은 그 페닐기 상에 탄소 원자수 1 ~ 4의 저급 알킬기를 1개 이상, 바람직하게는 1 ~ 3개의 범위로 갖고 있어도 된다.

[0197]

$R_{12}$  및  $R_{13}$  모두 알케닐기로서는 예를 들면 비닐기, (메트)알릴기, 프로페닐기, 부테닐기 및 헥세닐기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 비닐기, 알릴기, 및 프로페닐기가 바람직하고, 알릴기가 보다 바람직하다.

[0198]

$R_{12}$  및  $R_{13}$  모두 알킬기로서는 탄소수 1 ~ 20의 알킬기가 바람직하고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1 ~ 10의 알킬기이다. 탄소 원자수 3 이상의 알킬기는 직쇄상이어도 분기쇄상이어도 된다. 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 텍실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-에틸헥실기, n-노닐기, 및 n-데실기를 들 수 있다.

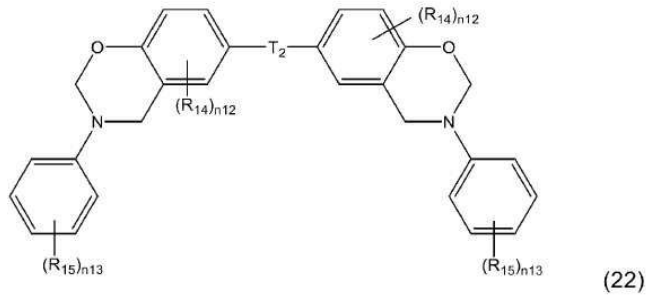
[0199]

$R_{12}$  및  $R_{13}$  모두 시클로알킬기로서는 예를 들면, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 및 시클로헵틸기를 들 수 있다. 바람직하게는 시클로헥실기이다.

[0200]

$T^1$ 에 있어서의 알킬렌기로서는 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬렌기가 바람직하다. 직쇄상의 알킬렌기로서는 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 데카닐렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기 및 헥사메틸렌기를 들 수 있다. 분기쇄상의 알킬렌기로서는 예를 들면,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)-$  및  $-C(CH_2CH_3)_2-$ 의 알킬 메틸렌기;  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$  및  $-C(CH_2CH_3)_2CH_2-$ 의 알킬 에틸렌기를 들 수 있다.

## 화학식 24



[0201]

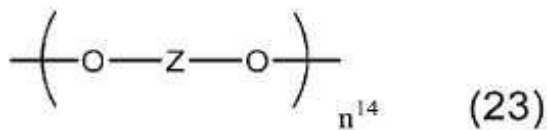
[0202]

상기 식(22) 중,  $R_{14}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴기, 아랄킬기, 알케닐기, 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.  $n_{12}$ 는 각각 독립적으로 1 ~ 3의 정수를 나타낸다.  $R_{15}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 아릴기, 아랄킬기, 알케닐기, 알킬기, 또는 시클로알킬기를 나타낸다.  $n_{13}$ 은 각각 독립적으로 1 ~ 5의 정수를 나타낸다.  $T_2$ 는 알킬렌기, 식(22)로 표시되는 기, 식 「 $-SO_2-$ 」로 표시되는 기, 「 $-CO-$ 」로 표시되는 기, 산소 원자 또는 단일 결합을 나타낸다.

[0203]

$R_{14}$  및  $R_{15}$  모두 아릴기, 아랄킬기, 알케닐기, 알킬기, 및 시클로알킬기에 대해서는 상기한 바와 같다.  $T_2$ 에 있어서의 알킬렌기에 대해서는 상기한 바와 같다.

## 화학식 25



[0204]

[0205]

상기 식(23) 중,  $Z$ 는 알킬렌기 또는 방향족환을 갖는 탄소수 6 이상 30 이하의 탄화수소기이다.  $n_{14}$ 는 0 이상 5 이하의 정수를 나타낸다.  $n_{14}$ 는 1 이상 3 이하의 정수인 것이 바람직하고, 1 또는 2인 것이 보다 바람직하다.

[0206]

$Z$ 에 있어서의 알킬렌기에 대해서는 상기한 바와 같다.

[0207]

방향족환을 갖는 탄소수 6 이상 30 이하의 탄화수소기로서는 예를 들면, 벤젠, 비페닐, 나프탈렌, 안트라센, 플루오렌, 페난트레인, 인다센, 터페닐, 아세나프틸렌, 및 페날렌의 방향족성을 갖는 화합물의 핵으로부터 수소 원자를 2개 제외한 2개의 기를 들 수 있다.

[0208]

벤조옥사진 화합물(B-3)로서는 시판품을 사용해도 되고, 예를 들면 P-d형 벤조옥사진(시코쿠화학공업사 제조, 3,3'-(메틸렌-1,4-디페닐렌)비스(3,4-디히드로-2H-1,3-벤조옥사진), 식(20)으로 표시되는 화합물), F-a형 벤조옥사진(시코쿠화학공업사 제조, 2,2-비스(3,4-디히드로-2H-3-페닐-1,3-벤조옥사지닐)메탄, 식(21)로 표시되는 화합물), 비스페놀 A형 벤조옥사진 BA-BXZ(코니시화학공업(주) 제조, 상품명) 비스페놀 F형 벤조옥사진 BF-BXZ(코니시화학공업(주) 제조, 상품명), 비스페놀 S형 벤조옥사진 BS-BXZ(코니시화학공업(주) 제조, 상품명), 및 페놀프탈레인형 벤조옥사진 등을 들 수 있다.

[0209]

이들 벤조옥사진 화합물(B-3)은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0210]

벤조옥사진 화합물은 양호한 내열성을 가진다는 이유로 식(20)으로 표시되는 화합물, 및 식(21)로 표시되는 화합물이 바람직하고, 3,3'-(메틸렌-1,4-디페닐렌)비스(3,4-디히드로-2H-1,3-벤조옥사진)이 보다 바람직하다.

[0211]

수지 조성물에 있어서, 벤조옥사진 화합물의 함유량은 비스말레이미드 화합물(A), 벤조옥사진 화합물(B-3) 및

광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 0.5 ~ 85질량부인 것이 바람직하다.

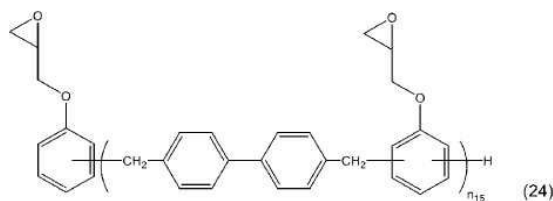
(에폭시 수지)

수지 조성물에는 에폭시 수지(B-4)(성분(B-4)라고도 칭함)를 사용할 수 있다. 이하, 에폭시 수지 (B-4)에 대하여 설명한다.

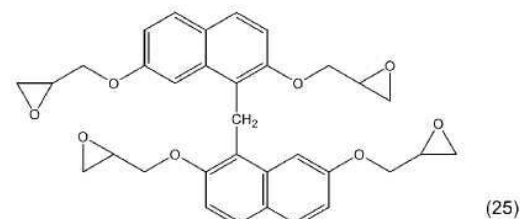
에폭시 수지(B-4)로서는 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 E형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 크실렌 노볼락형 에폭시 수지, 다관능 페놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프탈렌 골격 변성 노볼락형 에폭시 수지, 나프틸렌 에테르형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 3관능 페놀형 에폭시 수지, 4관능 페놀형 에폭시 수지, 트리글리시딜이소시아누레이트, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔노볼락형 에폭시 수지, 비페닐노볼락형 에폭시 수지, 페놀아랄킬노볼락형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬 노볼락형 에폭시 수지, 아랄킬노볼락형 에폭시 수지, 나프톨 아랄킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 폴리올형 에폭시 수지, 인 함유 에폭시 수지, 글리시딜아민, 부타디엔 등의 이중 결합을 에폭시화한 화합물, 수산기 함유 실리콘 수지류와 에피클로로히드린의 반응에 의해 얻어지는 화합물, 및 이들의 할로겐화물을 들 수 있다. 이들 에폭시 수지는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

에폭시 수지로서는 시판품을 이용할 수도 있다. 시판품으로서의 예를 들면, 하기 식(24)로 표시되는 에폭시 수지(니폰카야쿠(주) 제조 NC-3000FH(상품명), 하기 식(24) 중,  $n_{15}$ 는 3 ~ 5이며, 약 4이다), 및 하기 식(25)로 표시되는 나프탈렌형 에폭시 수지(DIC(주) 제조 HP-4710(상품명))를 들 수 있다.

## 화학식 26



## 화학식 27



이들 에폭시 수지는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

에폭시 수지는 경화물의 내열성이 우수하다는 이유로 상기 식(23)으로 표시되는 에폭시 수지 및 상기 식(24)로 표시되는 에폭시 수지가 바람직하고, 상기 식(23)으로 표시되는 에폭시 수지가 보다 바람직하다.

수지 조성물에 있어서, 에폭시 수지의 함유량은 비스말레이미드 화합물(A), 에폭시 수지(B4) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여, 0.5 ~ 85질량부인 것이 바람직하다.

(카르보디이미드 화합물)

- [0222] 수지 조성물에는 카르보다이미드 화합물(B-5)(성분(B-5)이라고도 칭함)을 사용할 수 있다. 이하에 카르보다이미드 화합물(B-5)에 대하여 설명한다.
- [0223] 카르보다이미드 화합물(B-5)로서는 적어도 분자 중에 1개 이상의 카르보다이미드기를 갖고 있으면 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, N,N'-디시클로헥실카르보다이미드, 디시클로헥실카르보다이미드, 디이소프로필카르보다이미드, 디메틸카르보다이미드, 디이소부틸카르보다이미드, 디옥틸카르보다이미드, t-부틸이소프로필카르보다이미드, 디페닐카르보다이미드, 디-t-부틸카르보다이미드, 디-β-나프틸카르보다이미드, n,n'-디-2,6-디이소프로필페닐카르보다이미드, 2,6,2',6'-테트라이소프로필디페닐카르보다이미드, 환상 카르보다이미드, 카르보딜라이트(등록상표) B-01(닛신보케미칼(주) 제조), 및 스타박졸(등록상표: Rhein Chemie 사 제조) 등의 폴리카르보다이미드 등을 들 수 있다.
- [0224] 이들 카르보다이미드 화합물(B-5)은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0225] 카르보다이미드 화합물은 양호한 내열성을 갖고, 프린트 배선판의 절연층에 사용했을 경우에 도체층과 양호한 밀착성을 갖는 이유로 카르보딜라이트(등록상표) B-01, V-03, V05(이상, 상품명, 닛신보케미칼(주) 제조)가 바람직하고, 카르보딜라이트(등록상표) B-01(상품명, 닛신보케미칼(주) 제조)이 보다 바람직하다.
- [0226] 수지 조성물에 있어서, 카르보다이미드 화합물의 함유량은 수지 조성물 중의 수지 고형분 100질량부에 대하여 0.5 ~ 85질량부인 것이 바람직하다.
- [0227] (에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물)
- [0228] 수지 조성물에는 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B-6)(성분(B-6)이라고도 칭함)을 사용할 수 있다. 이하에 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B-6)에 대하여 설명한다.
- [0229] 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B-6)로서는 1분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이면 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, (메트)아크릴로일기, 및 비닐기 등을 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0230] (메트)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 모노메틸에테르, 페닐에틸(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 테트라히드로프루필(메트)아크릴레이트, 부탄디올디(메트)아크릴레이트, 헥산디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 노난디올 디(메트)아크릴레이트, 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리스(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아누레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 아디프산에폭시디(메트)아크릴레이트, 비스페놀에틸렌옥사이드 디(메트)아크릴레이트, 수소화 비스페놀에틸렌옥사이드 (메트)아크릴레이트, 비스페놀 디(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 히드록시피발린산 네오펜트리콜 디(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리스리톨 폴리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 폴리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리에틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 및 그의 에틸렌옥사이드 부가물; 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 및 그의 에틸렌옥사이드 부가물; 펜타에리스리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 및 그의 에틸렌옥사이드 부가물을 들 수 있다.
- [0231] 또한, 이 외에도 (메트)아크릴로일기와 우레탄 결합을 동일 분자 내에 겸비하는 우레탄(메트)아크릴레이트류; (메트)아크릴로일기와 에스테르 결합을 동일 분자 내에 겸비하는 폴리에스테르(메트)아크릴레이트류; 에폭시 수지로부터 유도되고, (메트)아크릴로일기를 겸비하는 에폭시(메트)아크릴레이트류; 이들의 결합이 복합적으로 이용되고 있는 반응성 올리고머 등도 들 수 있다.
- [0232] 우레탄(메트)아크릴레이트류란 수산기 함유(메트)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트, 필요에 따라 사용되는 그 밖의 알코올류와의 반응물을 들 수 있다. 예를 들면, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류; 글리세린 모노(메트)아크릴레이트, 글리세린 디(메트)아크릴레이트 등의 글리세린 (메트)아크릴레이트류; 펜타에리스리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등의 당알코올 (메트)아크릴레이트류와, 톨루엔 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 노르보르넨 디이소시아네

이트, 크실렌 디이소시아네이트, 수소 첨가 크실렌 디이소시아네이트, 디시클로헥산메틸렌 디이소시아네이트, 및 이들의 이소시아누레이트, 뷰렛 반응물 등의 폴리이소시아네이트 등을 반응시킨 우레탄 (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다.

[0233] 폴리에스테르(메트)아크릴레이트류란, 예를 들면 카프로락톤 변성 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 변성 프탈산(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 숙신산(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트 등의 단관능 (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트류; 히드록시피발산에스테르 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 카프로락톤변성 히드록시피발산에스테르 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에피클로르히드린변성 프탈산 디(메트)아크릴레이트 등의 디(폴리)에스테르(메트)아크릴레이트류; 트리메틸올프로판 또는 글리세린 1몰에 1몰 이상의  $\varepsilon$ -카프로락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\delta$ -발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 디 또는 트리(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0234] 펜타에리스리톨, 디메틸올프로판, 트리메틸올프로판, 또는 테트라메틸올프로판 1몰에 1몰 이상의  $\varepsilon$ -카프로락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\delta$ -발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 디, 트리 또는 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 1몰에 1몰 이상의  $\varepsilon$ -카프로락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\delta$ -발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 혹은 폴리(메트)아크릴레이트의 트리올, 테트라올, 펜타올 혹은 헥사올 등의 다가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

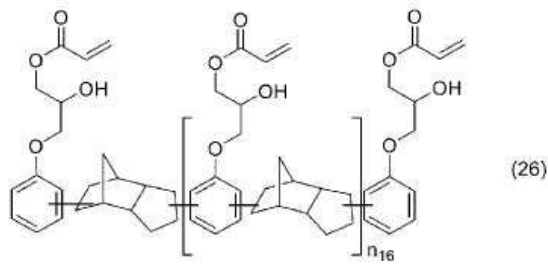
[0235] 나아가, (폴리)에틸렌글리콜, (폴리)프로필렌글리콜, (폴리)테트라메틸렌글리콜, (폴리)부틸렌글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 헥산디올 등의 디올 성분과, 말레산, 푸마르산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산, 다이머산, 세바스산, 아젤라산, 5-나트륨 설포이소프탈산 등의 다염기산, 및 이들의 무수물과의 반응물인 폴리에스테르폴리올의 (메트)아크릴레이트; 디올 성분과 다염기산 및 이들의 무수물과  $\varepsilon$ -카프로락톤,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\delta$ -발레로락톤 등으로 이루어진 환상 락톤 변성 폴리에스테르디올의 (메트)아크릴레이트 등의 다관능(폴리)에스테르(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0236] 에폭시(메트)아크릴레이트류란 에폭시기를 갖는 화합물과 (메트)아크릴산과의 카르복실레이트 화합물이다. 예를 들면, 페놀노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트, 크레졸노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트, 트리스히드록시페닐 메탄형 에폭시(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀 F형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비페놀형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트, 나프탈렌 골격 함유 에폭시(메트)아크릴레이트, 글리옥살형 에폭시(메트)아크릴레이트, 복소환식 에폭시(메트)아크릴레이트 등, 및 이들의 산 무수물 변성 에폭시아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0237] 비닐기를 갖는 화합물로서는 예를 들어 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 에틸렌글리콜디비닐에테르 등의 비닐에테르류; 스티렌, 메틸스티렌, 에틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 스티렌류를 들 수 있다. 그 밖의 비닐 화합물로서는 트리알릴이소시아누레이트, 트리메타알릴이소시아누레이트, 및 비스알릴나디이미드 등을 들 수 있다.

[0238] 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로서는 시판품을 이용할 수 있고, 예를 들면 식(26)으로 표시되는 화합물인 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시아크릴레이트(니폰카야쿠(주) 제조 KAYARAD(등록상표) ZXA-101H(상품명)), 하기 식(27)로 표시되는 화합물인 산 변성 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시아크릴레이트(니폰카야쿠(주) 제조 KAYARAD(등록상표) ZXA-1807H(상품명), KAYARAD(등록상표) ZXR-1810H(상품명), KAYARAD(등록상표) ZXR-1816H(상품명), 및 KAYARAD(등록상표) ZXR-1889H(상품명))을 들 수 있다.

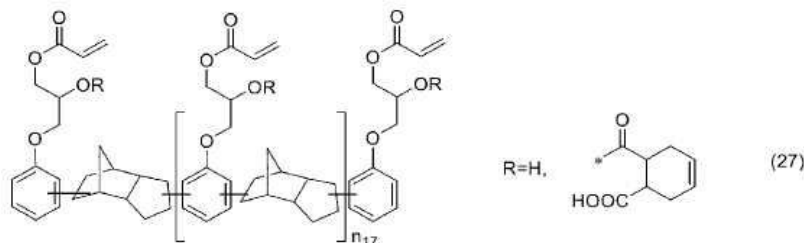
화학식 28



[0239]

[0240] 식 (26) 중,  $n_{16}$ 은 0 ~ 10의 정수를 나타낸다.  $n_{16}$ 은 보다 적합한 점도가 얻어지고 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서, 0 ~ 5의 정수인 것이 바람직하다.

화학식 29



[0241]

[0242] 식 (27) 중,  $n_{17}$ 은 0 ~ 10의 정수를 나타낸다.  $n_{17}$ 은 보다 적합한 점도가 얻어지고 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서, 0 ~ 5의 정수인 것이 바람직하다.

[0243] 이들 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B-6)은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0244] 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로서는 양호한 열안정성을 갖는다는 이유로 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시아크릴레이트 화합물의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 바람직하다.

[0245] 수지 조성물에 있어서, 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 함유량은 비스말레이미드 화합물(A), 벤조옥사진 화합물(B-3) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 0.5n ~ 85질량부인 것이 바람직하다.

[0246] [광경화 개시제(C)]

[0247] 본 실시형태에 따른 수지 조성물에는 광경화 개시제(C)(성분(C)라고도 칭함)를 포함한다. 광경화 개시제(C)는 일반적으로 광경화성 수지 조성물에 사용되는 분야에서 공지된 것을 사용할 수 있다. 광경화 개시제(C)는 비스말레이미드 화합물(A), 및 수지 또는 화합물(B)과 함께 다양한 활성 에너지선을 사용하여 광경화시키기 위해 사용된다.

[0248] 광경화 개시제(C)로서는 예를 들면, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 및 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인류, 과산화벤조일, 라우로일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 파라클로로벤조일퍼옥사이드, 및 디-tert-부틸-디-퍼옥시프탈레이트 등으로 예시되는 유기 과산화물; 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등의 포스핀옥사이드류; 아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세트페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세트페논, 1,1-디클로로아세트페논, 2-히드록시-2-메틸-페닐프로판-1-온, 디에톡시아세트페논, 1-히드록시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온, 및 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1 등의 아세토페논류; 2-에틸안트라퀴논, 2-t-부틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 및 2-아틸안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-디에틸티옥산톤,

2-이소프로필티옥산톤, 및 2-클로로티옥산톤 등의 티옥산톤류; 아세트페논디메틸케탈, 및 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐설파이드, 및 4,4'-비스메틸아미노벤조페논 등의 벤조페논류; 1,2-옥탄디온, 1-[4-(페닐티오)-, 2-(0-벤조일옥심)], 및 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄논-1-(0-아세틸옥심) 등의 옥심에스테르류 등의 라디칼형 광경화 개시제나, p-메톡시페닐디아조늄플로로포스포네이트, 및 N,N-디에틸아미노페닐디아조늄헥사플로로포스포네이트 등의 루이스산의 디아조늄염; 디페닐요오도늄헥사플로로포스포네이트, 및 디페닐요오도늄헥사플로로안티모네이트 등의 루이스산의 요오드늄염; 트리페닐설포늄헥사플로로포스포네이트, 및 트리페닐술포늄 헥사플로로안티모네이트 등의 루이스산의 술포늄염; 트리페닐포스포늄헥사플로로안티모네이트 등의 루이스산의 포스포늄염; 그 외의 할로겐화물; 트리아진계 개시제; 보레이트계 개시제; 그 외의 광산 발생제 등의 양이온계 광경화 개시제를 들 수 있다.

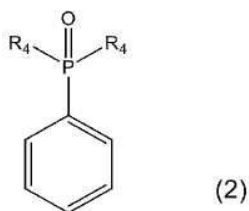
[0249] 광경화 개시제(C)로서는 시판품을 이용할 수도 있다. 시판품으로서의 예를 들면, IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) 369(상품명), IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) 819(상품명), IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) 819DW(상품명), IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) 907(상품명), IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) TPO(상품명), IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) TPO-L(상품명), IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) 784(상품명), BASF제팬주식회사 제조 Irgacure(등록상표) OXE01(상품명), BASF제팬주식회사 제조 Irgacure(등록상표) OXE02(상품명), BASF제팬주식회사 제조 Irgacure(등록상표) OXE03(상품명), 및 BASF제팬주식회사 제조 Irgacure(등록상표) OXE04(상품명) 등을 들 수 있다.

[0250] 이들 광경화 개시제(C)는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0251] 본 실시형태에 있어서, 광경화 개시제(C)는 0.01질량%로 포함되는 클로로포름 용액을 조제하고, 파장 365nm(i선)을 포함하는 활성 에너지선을 사용하여 광경화 개시제(C)가 0.01질량%로 포함되는 클로로포름 용액의 흡광도를 측정한 경우에 있어서는 그 흡광도는 0.1 이상인 것이 바람직하고, 이 광경화 개시제(C)는 매우 우수한 흡광성을 나타낸다. 또한, 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용하여 광경화 개시제(C)가 0.01질량%로 포함되는 클로로포름 용액의 흡광도를 측정한 경우에는 그 흡광도가 0.1 이상인 것이 바람직하고, 이 경우에도 매우 우수한 흡광성을 나타낸다. 해당 광경화 개시제(C)를 사용하면, 예를 들어 직접 묘화 노광법을 이용하여 고밀도로 고정밀한 배선 형성(패턴)을 갖는 프린트 배선판을 제조할 때에 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용하는 경우에도 말레이미드의 광 라디칼 반응이 효율적으로 일어난다. 또한, 파장 365nm(i선)에 있어서의 흡광도는 광경화성에 의해 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있기 때문에 0.15 이상인 것이 보다 바람직하다. 파장 405nm(h선)에 있어서의 흡광도는 광경화성에 의해 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있기 때문에 0.15 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 파장 365(i선)에 있어서의 흡광도 및 파장 405nm(h선)에서의 흡광도에 있어서 각각의 상한은 예를 들면, 99.9 이하이다.

[0252] 해당 광경화 개시제 (C)로서는 하기 식(2)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

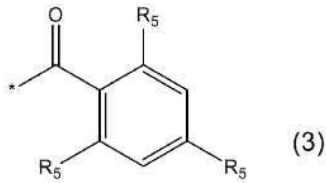
### 화학식 30



[0253]

[0254] 상기 식(2) 중, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 하기 식(3)으로 표시되는 치환기 또는 페닐기를 나타낸다.

화학식 31



[0255]

[0256]

상기 식(3) 중, R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 식(3) 중, -\*는 식(2) 중의 인원자(P)와의 결합관을 나타낸다.

[0257]

상기 식(2)로 표시되는 화합물은 이 화합물이 0.01질량%로 포함되는 클로로포름 용액을 조제하고, 파장 365nm(i 선)을 포함하는 활성 에너지선을 이용하여 이 클로로포름 용액의 흡광도를 측정한 경우에 흡광도가 0.1 이상이면 파장 365nm (i 선)의 광에 대하여 매우 우수한 흡수성을 나타낸다. 따라서, 이 화합물은 파장 365nm (i 선)의 광에 대하여 적합하게 라디칼을 발생시킨다. 흡광도는 0.15 이상인 것이 바람직하다. 상한값은 예를 들면 5.0 이하이고, 10.0 이하이어도 된다.

[0258]

또한, 상기 식(2)로 표시되는 화합물은 이 화합물이 0.01질량%로 포함되는 클로로포름 용액을 조제하고, 파장 405nm(h선)을 포함하는 활성 에너지선을 이용하여 이 클로로포름 용액의 흡광도를 측정한 경우에 흡광도가 0.1 이상이면 파장 405nm(h선)의 광에 대하여 매우 우수한 흡수성을 나타낸다. 따라서, 이 화합물은 파장 405nm (h 선)의 광에 대하여 적합하게 라디칼을 발생시킨다. 흡광도는 0.15 이상인 것이 바람직하다. 상한값은 예를 들면 5.0 이하이고, 10.0 이하이어도 된다.

[0259]

식(2) 중, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 식(3)으로 표시되는 치환기 또는 페닐기를 나타낸다. R<sub>4</sub> 중, 1개 이상이 식(3)으로 표시되는 치환기인 것이 바람직하다.

[0260]

식(3) 중, R<sub>5</sub>는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R<sub>5</sub> 중, 1개 이상이 메틸기인 것이 바람직하고, 모두 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0261]

상기 식(2)로 표시되는 화합물로서는 예를 들면, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 및 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드 등의 포스 핀옥사이드류를 들 수 있다. 이들 중에서도 우수한 광 투과성을 갖기 때문에 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드가 바람직하다. 이들 화합물은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0262]

아실포스핀옥사이드류는 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선에 대하여 매우 우수한 흡수성을 나타내고, 예를 들면 파장 405nm(h선)의 투과율이 5% 이상인 비스말레이미드 화합물(A)는 바람직하게 라디칼 중합될 수 있다. 그 때문에 특히 다층 프린트 배선판에 사용했을 때에 우수한 광경화성을 갖고, 내열성, 열 안정성 및 절연 신뢰성이 균형있게 우수한 경화물을 얻을 수 있는 수지 조성물, 수지 시트, 이들을 이용한 다층 프린트 배선판, 및 반도체 장치를 적절하게 제조하는 것이 가능해진다.

[0263]

수지 조성물에 있어서, 광경화 개시제(C)의 함유량은 비스말레이미드 화합물(A), 및 수지 또는 화합물(B)의 광경화를 충분히 진행시켜 보다 우수한 내열성 및 열안정성을 얻는 관점에서 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 0.1 ~ 10질량부인 것이 바람직하고, 1~ 8질량부인 것이 보다 바람직하고, 2 ~ 7질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0264]

[충전재]

[0265]

본 실시형태의 수지 조성물에는 도막성이나 내열성 등의 여러 특성을 향상시키기 위해서 충전재(D)(성분(D)라고도 칭함)를 포함할 수도 있다. 충전재(D)로서는 절연성을 갖고, 광경화에 사용하는 각종 활성 에너지선에 대한 투과성을 저해하지 않는 것이 바람직하고, 파장 365nm(i 선) 및/또는 파장 405nm(h선)을 포함하는 활성 에너지선에 대한 투과성을 저해하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0266]

충전재(D)로서는 예를 들면 실리카(예를 들면, 천연 실리카, 용융 실리카, 비정질 실리카, 및 중공 실리카 등), 알루미늄 화합물(예를 들면, 베마이트, 수산화알루미늄, 알루미늄, 및 질화알루미늄 등), 붕소 화합물(예를 들

면, 질화붕소 등), 마그네슘 화합물(예를 들면, 산화마그네슘, 및 수산화마그네슘 등), 칼슘 화합물(예를 들면, 탄산칼슘 등), 몰리브덴 화합물(예를 들면, 산화몰리브덴, 및 몰리브덴산아연 등), 바륨 화합물(예를 들면, 황산바륨, 및 규산바륨 등), 탈크(예를 들면, 천연 탈크, 및 조성 탈크 등), 마이카, 유리(예를 들면, 단섬유상 유리, 구상 유리, 미분말 유리, E 유리, T 유리, 및 D 유리 등), 실리콘 파우더, 불소 수지계 충전재, 우레탄 수지계 충전재, (메트)아크릴 수지계 충전재, 폴리에틸렌계 충전재, 스티렌·부타디엔 고무와, 실리콘 고무 등을 들 수 있다. 이들 충전재(D)는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0267] 이들 중에서도 실리카, 베마이트, 황산바륨, 실리콘 파우더, 불소 수지계 충전재, 우레탄 수지계 충전재, (메트)아크릴 수지계 충전재, 폴리에틸렌계 충전재, 스티렌·부타디엔 고무, 및 실리콘 고무가 바람직하다.

[0268] 이들 충전재(D)는 후술하는 실란 커플링제 등으로 표면 처리되어 있어도 된다.

[0269] 경화물의 내열성을 향상시키고, 또한 양호한 도막성이 얻어지는 관점에서 실리카가 바람직하고, 용융 실리카가 보다 바람직하다. 실리카의 구체예로서는 덴카(주) 제조의 SFP-130MC(상품명) 등, (주)애드마텍스 제조의 SC2050-MB(상품명), SC1050-MLE(상품명), YA010C-MFN(상품명), 및 YA050C-MJA(상품명) 등을 들 수 있다.

[0270] 충전재(D)의 입경은 수지 조성물의 자외광 투과성이라는 관점에서 통상 0.005 ~ 10 $\mu$ m이고, 바람직하게는 0.01 ~ 1.0 $\mu$ m이다.

[0271] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 충전재(D)의 함유량은 수지 조성물의 광투과성이나 경화물의 내열성을 양호하게 한다는 관점에서, 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 300질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 200질량부 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 100질량부 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 상한값은 30질량부 이하여도 되고, 20질량부 이하여도 되고, 10질량부 이하여도 된다. 또한, 충전재(D)를 함유하는 경우, 하한값은 도막성이나 내열성 등의 여러 특성을 향상시키는 효과가 얻어지는 관점에서, 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 통상 1질량부이다.

[0272] [실란 커플링제 및 습윤 분산제]

[0273] 본 실시형태의 수지 조성물에는 충전재의 분산성, 폴리머 및/또는 수지와 충전재와의 접착 강도를 향상시키기 위해 실란 커플링제 및/또는 습윤 분산제를 병용할 수 있다.

[0274] 이들 실란 커플링제로서는 일반적으로 무기물의 표면 처리에 사용되고 있는 실란 커플링제이면 한정되지 않는다. 구체예로는 3-아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디메톡시메틸실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디메톡시메틸실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디에톡시메틸실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, [3-(6-아미노헥실아미노)프로필]트리메톡시실란, 및 [3-(N,N-디메틸아미노)-프로필]트리메톡시실란 등의 아미노실란계;  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필디메톡시메틸실란, 3-글리시독시프로필디에톡시메틸실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 및 [8-(글리시딜옥시)-n-옥틸]트리메톡시실란 등의 에폭시실란계; 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 디메톡시메틸비닐실란, 디에톡시메틸비닐실란, 트리메톡시(7-옥텐-1-일)실란, 및 트리메톡시(4-비닐페닐)실란 등의 비닐실란계; 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메톡시메틸실란, 3-메타크릴옥시프로필디에톡시메틸실란 등의 메타크릴실란계,  $\gamma$ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 및 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 (메트)아크릴실란계; 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 및 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트실란계; 트리스-(트리메톡시실릴프로필)이소시아누라이드등의 이소시아누라이드실란계; 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 및 3-메르캅토프로필디메톡시메틸실란 등의 메르캅토실란계; 3-우레이도프로필트리에톡시실란등의 우레이도실란계; p-스티릴트리메톡시실란 등의 스티릴실란계; N- $\beta$ -(N-비닐벤질아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란 염산염 등의 양이온성 실란계; [3-(트리메톡시실릴)프로필]숙신산 무수물 등의 산무수물계; 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디메톡시메틸페닐실란, 디에톡시메틸페닐실란, 및 p-톨릴트리메톡시실란 등의 페닐실란계 트리메톡시(1-나프틸)실란 등의 아릴실란계를 들 수 있다. 이들 실란 커플링제는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0275] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서, 실란 커플링제의 함유량은 통상, 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 0.1 ~ 10질량부이다.

- [0276] 습윤 분산제로서는 도료용으로 사용되고 있는 분산 안정제이면 특별히 한정되지 않는다. 구체예로는 빅케미·재팬(주) 제조의 DISPERBYK(등록상표)-110(상표명), 111(상표명), 118(상표명), 180(상표명), 161(상표명), BYK(등록상표)-W996(상표명), W9010(상표명), W903(상표명) 등의 습윤 분산제를 들 수 있다. 이들 습윤 분산제는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0277] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서, 습윤 분산제의 함유량은 통상, 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 0.1 ~ 10질량부이다.
- [0278] [경화 촉진제]
- [0279] 본 실시 형태의 수지 조성물에는 필요에 따라 경화 속도를 적절히 조절하기 위해 경화 촉진제를 포함하는 것이 바람직하다. 경화 촉진제로서는 시안산에스테르 화합물 등의 경화 촉진제로서 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 경화 촉진제로서는 예를 들면, 옥틸산아연, 나프텐산아연, 나프텐산코발트, 나프텐산구리, 아세틸아세톤철, 옥틸산니켈, 및 옥틸산망간 등의 유기금속염류; 페놀, 자일레놀, 크레졸, 레조르신, 카테콜, 옥틸페놀, 및 노닐페놀 등의 페놀 화합물; 1-부탄올, 및 2-에틸헥산올 등의 알코올류; 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 및 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸 등의 이미다졸 및 이들의 이미다졸류의 카르복실산 혹은 그의 산 무수류의 부가체 등의 유도체; 디시안디아미드, 벤질디메틸아민, 및 4-메틸-N,N-디메틸벤질아민 등의 아민류; 포스핀계 화합물, 포스핀옥사이드계 화합물, 포스포늄염계 화합물, 및 다이포스핀계 화합물 등의 인 화합물; 에폭시-이미다졸 아덕트계 화합물; 벤조일퍼옥사이드, p-클로로벤조일퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시카보네이트, 및 디-2-에틸헥실퍼옥시카보네이트 등의 과산화물; 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(이하 'AIBN'이라고도 칭함) 등의 아조 화합물을 들 수 있다. 이들 경화 촉진제는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0280] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서, 경화 촉진제의 함유량은 통상, 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 0.1 ~ 20질량부이다.
- [0281] [유기 용제]
- [0282] 본 실시형태의 수지 조성물에는 필요에 따라 유기 용제를 포함하고 있어도 된다. 유기 용제를 사용하면 수지 조성물의 조제시에 있어서의 점도를 조정할 수 있다. 유기 용제의 종류는 수지 조성물 중의 수지의 일부 또는 전부를 용해 가능한 것이면 특별히 한정되지 않는다. 유기 용제로서는 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, 및 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 시클로펜타논, 및 시클로헥사논 등의 지환식 케톤류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 셀로솔브계 용매; 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소아밀, 메톡시프로피온산메틸, 히드록시이소부티르산메틸, 및  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르계 용매; 디메틸아세트아미드, 및 디메틸포름아미드 등 아미드류 등의 극성용제류; 톨루엔, 자일렌, 및 아니솔 등의 방향족 탄화수소 등의 무극성 용제를 들 수 있다.
- [0283] 이들 유기 용제는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0284] [그 밖의 성분]
- [0285] 본 실시형태의 수지 조성물에는 본 실시형태의 특성이 손상되지 않는 범위에서 지금까지 열거되지 않은 열경화성 수지, 열가소성 수지, 및 그 올리고머, 그리고 엘라스토머류 등의 각종 고분자 화합물; 지금까지 열거되지 않은 난연성 화합물; 첨가제 등의 병용도 가능하다. 이들은 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 난연성의 화합물로서는 멜라민이나 벤조구아나민 등의 질소 함유 화합물, 옥사진환 함유 화합물, 및 인계 화합물의 포스페이트 화합물, 방향족 축합 인산 에스테르, 할로겐함유 축합 인산에스테르 등을 들 수 있다. 첨가제로서는 자외선 흡수제, 산화 방지제, 형광 증백제, 광증감제, 염료, 안료, 증점제, 활제, 소포제, 표면 조정제, 광택제, 중합 금지제, 열경화 촉진제 등을 들 수 있다. 이들 성분은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.
- [0286] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서, 그 밖의 성분의 함유량은 통상, 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B) 및 광경화 개시제(C)의 합계 100질량부에 대하여 각각 0.1 ~ 10질량부이다.
- [0287] [수지 조성물의 제조 방법]
- [0288] 본 실시형태의 수지 조성물은 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B), 광경화 개시제(C)와, 필요에 따라 충전제(D), 그 밖의 수지, 그 밖의 화합물, 및 첨가제 등을 적절히 혼합함으로써 조제된다. 수지 조성물은

후술하는 본 실시형태의 수지 시트를 제작할 때의 바니시로 하여 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 바니시의 조제에 사용하는 유기 용매는 특별히 한정되지 않고, 그 구체예는 상기한 바와 같다.

- [0289] 수지 조성물의 제조 방법은 예를 들면, 상기한 각 성분을 순차 용제에 배합하고, 충분히 교반하는 방법을 들 수 있다. 수지 조성물은 광경화성이 우수하고, 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물은 내열성, 열안정성 및 절연 신뢰성이 우수하다.
- [0290] 수지 조성물의 제조시에는 필요에 따라 각 성분을 균일하게 용해 또는 분산시키기 위한 공지의 처리(교반, 혼합, 혼련 처리 등)를 행할 수 있다. 구체적으로는 적절한 교반 능력을 갖는 교반기를 부설한 교반조를 사용하여 교반 분산 처리를 행함으로써 수지 조성물에 대한 각 성분의 분산성을 향상시킬 수 있다. 교반, 혼합, 혼련 처리는 예를 들면, 조임과 호모지나이저 등의 분산을 목적으로 한 교반 장치, 3본 롤, 볼밀, 비드밀, 샌드밀 등의 혼합을 목적으로 한 장치, 및 공전 또는 자전형의 혼합 장치 등의 공지된 장치를 사용하여 적절히 실시할 수 있다. 또한, 수지 조성물의 조제시에 있어서는 필요에 따라 유기 용제를 사용할 수 있다. 유기 용제의 종류는 수지 조성물 중의 수지를 용해 가능한 것이면 특별히 한정되지 않고, 그 구체예는 상기한 바와 같다.
- [0291] 수지 조성물은 후술하는 본 실시형태의 수지 시트를 제작할 때의 바니시로서 적합하게 사용할 수 있다. 바니시는 공지의 방법으로 얻을 수 있다. 예를 들어, 바니시는 본 실시형태의 수지 조성물 중의 유기 용매를 제외한 성분 100질량부에 대하여, 유기 용제를 10 ~ 900질량부 가하여 상기한 공지의 혼합 처리(교반, 혼련 처리 등)를 행하여 얻을 수 있다.
- [0292] [용도]
- [0293] 수지 조성물은 절연 신뢰성의 수지 조성물이 필요로 되는 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 용도로서는 예를 들면 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프리프레그, 수지 시트, 회로 기판(적층판 용도, 다층 프린트 배선판 용도 등), 솔더 레지스트, 언더필재, 다이 본딩재, 반도체 봉지 고정재, 구멍 매립 수지, 부품 매립 수지 등에 사용할 수 있다. 이들 중에서도 수지 조성물은 광경화성, 내열성 및 열안정성이 우수하기 때문에 다층 프린트 배선판의 절연층용으로서, 또는 솔더 레지스트용으로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0294] [경화물]
- [0295] 경화물은 본 실시 형태의 수지 조성물을 경화시켜 이루어진다. 경화물은 예를 들면, 수지 조성물을 용융 또는 용매에 용해시킨 후, 형 내에 흘려 넣고, 광을 이용하여 통상의 조건으로 경화시킴으로써 얻을 수 있다. 광의 파장 영역은 광중합 개시제 등에 의해 효율적으로 경화가 진행되는 100 ~ 500nm의 범위에서 경화시키는 것이 바람직하다.
- [0296] [수지 시트]
- [0297] 본 실시 형태의 수지 시트는 지지체와, 지지체의 편면 또는 양면에 배치된 수지층을 갖고, 수지층이 수지 조성물을 포함하는 지지체 부착 수지 시트이다. 수지 시트는 수지 조성물을 지지체 상에 도포 및 건조하여 제조할 수 있다. 수지 시트의 수지 층은 우수한 내열성, 열안정성 및 절연 신뢰성을 갖는다.
- [0298] 지지체는 공지의 것을 사용할 수 있으나, 수지 필름인 것이 바람직하다. 수지 필름으로서의 예를 들면, 폴리이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리에틸렌 나프탈레이트 필름, 폴리비닐알코올 필름, 및 트리아세틸아세테이트 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도 PET 필름이 바람직하다.
- [0299] 수지 필름은 수지층으로부터의 박리를 용이하게 하기 위해 박리제를 표면에 도포하고 있는 것이 바람직하다. 수지 필름의 두께는 5 ~ 100 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하고, 10 ~ 50 $\mu$ m의 범위인 것이 보다 바람직하다. 이 두께가 5 $\mu$ m 미만에서는 현상 전에 행하는 지지체 박리시에 지지체가 찢어지기 쉬워지는 경향이 있고, 두께가 100 $\mu$ m를 초과하면 지지체 상으로부터 노광할 때의 해상도가 저하되는 경향이 있다.
- [0300] 또한, 노광시의 광의 산란을 저감하기 위해 수지 필름은 투명성이 우수한 것이 바람직하다.
- [0301] 또한, 본 실시형태에서의 수지 시트에 있어서, 그 수지층은 보호 필름으로 보호되어 있어도 된다.
- [0302] 수지층측을 보호 필름으로 보호함으로써 수지층 표면의 먼지 등의 부착이나 상처를 방지할 수 있다. 보호 필름으로서의 수지 필름과 동일한 재료에 의해 구성된 필름을 사용할 수 있다. 보호 필름의 두께는 1 ~ 50 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하고, 5 ~ 40 $\mu$ m의 범위인 것이 보다 바람직하다. 두께가 1 $\mu$ m 미만에서는 보호 필름의 취급성이 저하되는 경향이 있고, 50 $\mu$ m를 초과하면 염가성이 떨어지는 경향이 있다. 또한, 보호 필름은 수지층과 지지체과

의 접착력에 대비하여 수지층과 보호 필름과의 접착력이 작은 것이 바람직하다.

- [0303] 본 실시형태의 수지 시트의 제조 방법은 예를 들면 본 실시형태의 수지 조성물을 PET 필름 등의 지지체에 도포하고, 건조함으로써 유기 용제를 제거함으로써 수지 시트를 제조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0304] 도포 방법은 예를 들면, 롤 코터, 콤마 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 바 코터, 립 코터, 나이프 코터, 및 스퀴즈 코터 등을 이용한 공지의 방법으로 행할 수 있다. 건조는 예를 들면, 60 ~ 200℃의 건조기 중에서 1 ~ 60분 가열시키는 방법 등에 의해 행할 수 있다.
- [0305] 수지층 중에 잔존하는 유기 용제량은 후의 공정에서의 유기 용제의 확산을 방지하는 관점에서 수지층의 총 질량에 대하여 5질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 수 지층의 두께는 취급성을 향상시킨다는 관점에서 1 ~ 50 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하다.
- [0306] 본 실시형태의 수지 시트는 다층 프린트 배선판의 절연층의 제조용으로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0307] [다층 프린트 배선판]
- [0308] 본 실시형태의 다층 프린트 배선판은 절연층과, 절연층의 편면 또는 양면에 형성된 도체층을 갖고, 절연층이 수지 조성물을 포함한다. 절연층은 예를 들어, 수지 시트를 1장 이상 겹쳐 경화하여 얻을 수도 있다. 절연층과 도체층의 각각의 적층수는 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 용도에 따라 적층수를 적절히 설정할 수 있다. 또한, 절연층과 도체층의 순서도 특별히 한정되지 않는다. 도체층으로서는 각종 프린트 배선판 재료에 사용되는 금속박이어도 되고, 예를 들면, 구리, 및 알루미늄 등의 금속박을 들 수 있다. 구리의 금속박으로서는 압연 구리박, 및 전해 구리박 등의 구리박을 들 수 있다. 도체층의 두께는 통상 1 ~ 100 $\mu$ m이다. 구체적으로는 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0309] (라미네이트 공정)
- [0310] 라미네이트 공정에서는 수지 시트의 수지층 측을 진공 라미네이터를 사용하여 회로 기판의 한면 또는 양면에 라미네이트한다. 회로 기판으로서는 예를 들면 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 세라믹 기판, 실리콘 기판, 반도체 밀봉 수지 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 및 열경화형 폴리페닐렌 에테르 기판 등을 들 수 있다. 또한, 회로 기판이란 기판의 편면 또는 양면에 패턴 가공된 도체층(회로)이 형성된 기판을 말한다. 또한, 도체층과 절연층을 교대로 적층하여 이루어지는 다층 프린트 배선판에 있어서, 다층 프린트 배선판의 최외층의 편면 또는 양면이 패턴 가공된 도체층(회로)으로 되어 있는 기판도 회로 기판 포함된다. 또한, 이 다층 프린트 배선판에 적층되어 있는 절연층은 본 실시형태의 수지 시트를 1장 이상 겹쳐 경화하여 얻어진 절연층이어도 되고, 본 실시형태의 수지 시트와, 본 실시형태의 수지 시트와 상이한 공지의 수지 시트를 각각 1장 이상 겹쳐 얻어지는 절연층이어도 된다. 또한, 본 실시 형태의 수지 시트와 본 실시형태의 수지 시트와 상이한 공지의 수지 시트의 중첩 방법은 특별히 한정되지 않는다. 도체층 표면에는 흑화 처리, 및/또는 구리 에칭 등에 의해 미리 조화 처리가 실시되어 있어도 된다. 라미네이트 공정에 있어서, 수지 시트가 보호 필름을 갖고 있는 경우에는 보호 필름을 박리 제거한 후, 필요에 따라 수지 시트 및 회로 기판을 예열하고, 수지 시트의 수지층을 가압 및 가열하면서 회로 기판에 압착한다. 본 실시형태에 있어서는 진공 라미네이트법에 의해 감압 하에서 회로 기판에 수지 시트의 수지층을 라미네이트하는 방법이 적합하게 사용된다.
- [0311] 라미네이트 공정의 조건은 예를 들면, 압착 온도(라미네이트 온도)를 50 ~ 140℃로 하고, 압착 압력을 1 ~ 15kgf/cm<sup>2</sup>로 하고, 압착 시간을 5 ~ 300초간으로 하고, 공기압을 20mmHg 이하로 하는 감압 하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다. 또한, 라미네이트 공정은 배치식이어도 되고, 물을 사용하는 연속식이어도 된다. 진공 라미네이트법은 시판되는 진공 라미네이터를 사용하여 행할 수 있다. 시판되는 진공 라미네이터로서는 예를 들면 닛코·머티리얼즈(주) 제조의 2스테이지 빌드 업 라미네이터(상품명) 등을 들 수 있다.
- [0312] (노광 공정)
- [0313] 노광 공정에서는 라미네이트 공정에 의해 회로 기판 상에 수지층을 설치한 후, 수지층의 소정 부분에 광원으로 서 활성 에너지선을 조사하고, 조사부의 수지층을 경화시킨다.
- [0314] 조사는 마스크 패턴을 통해서도 되고, 직접 조사하는 직접 묘화법을 이용해도 된다. 활성 에너지선으로서는 예를 들면, 자외선, 가시광선, 전자선, 및 X선 등을 들 수 있다. 활성 에너지선의 파장으로서는 예를 들면 200 ~ 600nm의 범위이다. 자외선을 사용하는 경우, 그 조사량은 대체로 10 ~ 1000mJ/cm<sup>2</sup>이다. 또한, 스테퍼 노광법을 이용하여 고밀도의 고선명 배선 형성(패턴)을 갖는 프린트 배선판을 제조할 때에는 활성 에너지선으로서, 예를 들면 파장 365nm(i선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용하는 것이 바람직하다. 파장 365nm(i선)를 포함하는 활

성 에너지선을 사용한 경우, 그 조사량은 대체로  $10 \sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이다. 직접 묘화 노광법을 이용하여 고밀도의 고정밀 배선 형성(패턴)을 갖는 프린트 배선판을 제조할 때에는 활성 에너지선으로서, 예를 들면 파장  $405\text{nm}$ (h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용하는 것이 바람직하다. 파장  $405\text{nm}$ (h선)를 포함하는 활성 에너지선을 사용한 경우, 그 조사량은 대체로  $10 \sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이다.

[0315] 마스크 패턴을 통한 노광 방법에는 마스크 패턴을 다층 프린트 배선판에 밀착시켜 실시하는 접촉 노광법과, 밀착시키지 않고 평행 광선을 사용하여 노광하는 비접촉 노광법이 있지만, 어느 것을 사용해도 무관하다. 또한, 수지층 상에 지지체가 존재하는 경우에는 지지체 위로부터 노광해도 되고, 지지체를 박리 후에 노광해도 된다.

[0316] (현상 공정)

[0317] 본 실시예에서는 필요에 따라 현상 공정을 포함해도 된다.

[0318] 즉, 수지층 상에 지지체가 존재하지 않는 경우에는 노광 공정 후, 습식 현상에서 광경화되어 있지 않은 부분(미노광부)을 제거하고 현상함으로써 절연층의 패턴을 형성될 수 있다. 또한, 수지층 상에 지지체가 존재하고 있는 경우에는 노광 공정 후, 그 지지체를 제거한 후에 습식 현상으로 광경화되어 있지 않은 부분(미노광부)을 제거하여 현상함으로써 절연층의 패턴을 형성할 수 있다.

[0319] 습식 현상의 경우, 현상액으로서는 미노광 부분을 선택적으로 용출하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 및  $\gamma$ -부티로락톤 등의 유기 용매; 수산화테트라메틸암모늄 수용액, 탄산나트륨 수용액, 탄산칼륨 수용액, 수산화나트륨 수용액 및 수산화칼륨 수용액 등의 알칼리 현상액이 이용된다. 이들 현상액은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0320] 또한, 현상 방법으로서의 예를 들면, 딥, 패들, 스프레이, 요동 침지, 브러싱, 스크래핑 등의 공지의 방법으로 행할 수 있다. 패턴 형성에 있어서는 필요에 따라서, 이들의 현상 방법을 병용하여 사용해도 된다. 또한, 현상 방법으로서의 고압 스프레이를 사용하는 것이 해상도가 보다 향상되기 때문에 적합하다. 스프레이 방식을 채용하는 경우의 스프레이압으로서의  $0.02 \sim 0.5\text{MPa}$ 가 바람직하다.

[0321] (포스트베이킹 공정)

[0322] 노광 공정 종료 후, 또는 현상 공정 종료 후, 포스트베이킹 공정을 행하여 절연층(경화물)을 형성한다. 포스트 베이킹 공정으로서의 고압 수은 램프에 의한 자외선 조사 공정이나 클린 오븐을 이용한 가열 공정 등을 들 수 있고, 이들을 병용하는 것도 가능하다. 자외선을 조사하는 경우에는 필요에 따라 그 조사량을 조정할 수 있고, 예를 들면  $50 \sim 10,000\text{mJ}/\text{cm}^2$  정도의 조사량으로 조사를 행할 수 있다. 또한 가열의 조건은 필요에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 바람직하게는  $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 에서  $20 \sim 180$ 분간의 범위, 보다 바람직하게는  $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 에서  $30 \sim 150$ 분간의 범위에서 선택된다.

[0323] (도체층 형성 공정)

[0324] 절연층(경화물)을 형성한 후, 건식 도금에 의해 절연층 표면에 도체층을 형성한다. 건식 도금으로서는 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법 등의 공지의 방법을 사용할 수 있다. 증착법(진공 증착법)은 예를 들면, 다층 프린트 배선판을 진공 용기 내에 넣고, 금속을 가열 증발시킴으로써 절연층 상에 금속막을 형성할 수 있다. 스퍼터링법도 예를 들어, 다층 프린트 배선판을 진공 용기 내에 넣고 아르곤 등의 불활성 가스를 도입하고, 직류 전압을 인가하여 이온화한 불활성 가스를 타겟 금속에 충돌시켜 튀어나온 금속에 의해 절연층 상에 금속막을 형성할 수 있다.

[0325] 이어서, 무전해 도금이나 전해 도금 등에 의해 도체층을 형성한다. 그 후의 패턴 형성 방법으로서의 예를 들면, 서브트랙티브법, 세미에디티브법 등을 사용할 수 있다.

[0326] [봉지용 재료]

[0327] 본 실시형태의 밀봉용 재료는 본 실시형태의 수지 조성물을 포함한다. 밀봉용 재료의 제조 방법으로서의 일반적인 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 실시형태의 수지 조성물과 밀봉 재료 용도로 일반적으로 사용되는 각종 공지의 첨가제 혹은 용매 등을 공지의 믹서를 사용하여 혼합함으로써 밀봉용 재료를 제조할 수 있다. 또한, 혼합시의 본 실시형태의 말레이미드 화합물, 각종 첨가제, 용매의 첨가 방법은 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[0328] [섬유 강화 복합 재료]

- [0329] 본 실시형태의 섬유 강화 복합 재료는 본 실시형태의 수지 조성물과 강화 섬유를 포함한다. 강화 섬유로서는 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, E 유리, D 유리, L 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, UN 유리, NE 유리, 구상 유리 등의 유리 섬유; 탄소 섬유; 아라미드 섬유; 붕소 섬유; PBO 섬유; 고강력 폴리에틸렌 섬유; 알루미늄 섬유; 탄화규소 섬유를 들 수 있다. 강화 섬유의 형태나 배열에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 직물, 부직포, 매트, 니트, 조립 끈, 일방향 스트랜드, 로빙, 및 촘프 등으로부터 적절히 선택할 수 있다. 또한, 강화 섬유의 형태로서 프리폼(강화 섬유로 이루어지는 직물 기포를 적층한 것, 또는 이것을 스티치사에 의해 봉합 일체화한 것, 혹은 입체 직물이나 편조물 등의 섬유 구조물)을 적용하는 것도 할 수 있다.
- [0330] 이들 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서도 일반적으로 공지된 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 리퀴드·폼포지트·몰딩법, 레진·필름·인퓨전법, 필라멘트·와인딩법, 핸드·레이업법, 및 풀트루전 법을 들 수 있다. 이들 중에서도, 리퀴드·폼포지트·몰딩법의 하나인 레진·트랜스퍼·몰딩법은 금속판, 폼 코어, 허니컴 코어 등, 프리폼 이외의 소재를 성형형 내에 미리 세팅해 둘 수 있다는 점에서 다양한 용도에 대응가능하기 때문에 비교적 형상이 복잡한 복합 재료를 단시간에 대량 생산하는 경우에 바람직하게 사용된다.
- [0331] [접착제]
- [0332] 본 실시형태의 접착제는 본 실시형태의 수지 조성물을 포함한다. 접착제의 제조 방법으로서도 일반적으로 공지된 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 실시형태의 수지 조성물과 접착제 용도에서 일반적으로 사용되는 각종 공지의 첨가제 혹은 용매 등을 공지의 믹서를 사용하여 혼합함으로써 접착제를 제조할 수 있다. 또한, 혼합시의 본 실시형태의 말레이미드 화합물, 각종 첨가제, 용매의 첨가 방법은 일반적으로 공지된 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.
- [0333] [반도체 장치]
- [0334] 본 실시형태의 반도체 장치는 수지 조성물을 포함한다. 구체적으로는 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 다층 프린트 배선판의 도통 개소에 반도체 칩을 실장함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 여기서, 도통 개소란 다층 프린트 배선판에서의 전기 신호를 전달하는 개소를 말하며, 그 장소는 표면이어도, 매립된 개소이어도 된다. 또한, 반도체 칩은 반도체를 재료로 하는 전기 회로 소자이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0335] 반도체 장치를 제조할 때의 반도체 칩의 실장 방법은 반도체 칩이 유효하게 기능하면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는 와이어본딩 실장 방법, 플립 칩 실장 방법, 무범프 빌드업층(BBUL)에 의한 실장 방법, 이방성 도전 필름(ACF)에 의한 실장 방법, 및 비도전성 필름(NCF)에 의한 실장 방법 등을 들 수 있다.
- [0336] 또한, 반도체 칩이나 반도체 칩을 탑재하고 있는 기판에 수지 조성물을 포함하는 절연층을 형성함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 반도체 칩을 탑재하고 있는 기판의 형상은 웨이퍼 형상이어도 패널 형상이어도 된다. 형성 후에는 다층 프린트 배선판과 동일한 방법을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0337] **실 시 예**
- [0338] 이하, 본 실시형태를 실시예 및 비교예를 이용하여 보다 구체적으로 설명한다. 본 실시형태는 이하의 실시예에 의해 전혀 한정되는 것이 아니다.
- [0339] 분자량의 측정 조건은 이하와 같다.
- [0340] 기종: GPC TOSOH HLC-8220GPC
- [0341] 컬럼: Super HZM-N
- [0342] 용리액: THF(테트라히드로푸란); 0.35ml/분, 40℃
- [0343] 검출기: RI(시차 굴절계)
- [0344] 분자량 표준: 폴리스티렌
- [0345] <비스말레이미드 화합물의 합성>
- [0346] [합성예 1]
- [0347] 불소수지 코팅된 교반바가 장착된 500ml 둥근 바닥 플라스크에 100g의 톨루엔과 33g의 N-메틸피롤리돈을 투입했

다. 이어서, PRIAMINE 1075(쿠로다제팬주식회사 제조) 80.2g(0.16mol)을 가하고, 이어서 무수 메탄술포산 14.4g(0.16mol)을 천천히 첨가하여 염을 형성하였다. 약 10분간 교반하여 혼합하고 이어서 4-(2,5--디옥소테트라히드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2디카르복실산 무수물(22.5g, 0.08 mol)을 교반된 혼합물에 천천히 첨가하였다. 디스타크트랩과 콘덴서를 플라스크에 부착하였다. 혼합물을 6시간 동안 가열하여 환류시켜 아민 말단의 디이미드를 형성하였다. 이 축합으로부터의 생성수의 이론량은 이 시점까지 얻어졌다. 반응 혼합물을 실온 이하로 냉각시키고, 무수말레산의 17.6g(0.19mol)을 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 추가로 8시간 동안 환류시켜 기대된 양의 생성수를 얻었다. 실온으로 냉각시킨 후, 추가로 200ml의 톨루엔을 플라스크에 첨가하였다. 이어서, 희석된 유기층을 물(100ml×3회)로 세정하고, 염이나 미반응의 원료를 제거하였다. 그 후, 용제를 진공하에 제거하고 암호박색 액상의 비스말레이미드 화합물 104g(수율 93%, Mw=3,700)을 얻었다(A-1).

[0348] [비교 합성에 1]

[0349] 불소수지 코팅된 교반바를 장착한 500ml 둥근 바닥 플라스크에 110g의 톨루엔과 36g의 N-메틸피롤리돈을 투입하였다. 이어서 PRIAMINE 1075(쿠로다제팬주식회사 제조) 90.5g(0.17mol)을 가하고, 이어서 무수메탄술포산 16.3g(0.17mol)을 천천히 가하여 염을 형성하였다. 약 10분 동안 교반하여 혼합한 후, 이어서 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물(18.9 g, 0.08 mol)을 교반된 혼합물에 천천히 가하였다. 디스타크트랩과 콘덴서를 플라스크에 부착하였다. 혼합물을 6시간 동안 가열하여 환류시켜 아민 말단의 디이미드를 형성하였다. 이 축합으로부터의 생성수의 이론량은 이 시점까지 얻어졌다. 반응 혼합물을 실온 이하로 냉각시키고, 무수말레산 19.9g(0.20mol)을 플라스크에 가하였다. 혼합물을 추가로 8시간 동안 환류시켜 기대된 양의 생성수를 얻었다. 실온으로 냉각시킨 후, 추가로 200ml의 톨루엔을 플라스크에 가하였다. 이어서, 희석된 유기층을 물(100ml×3회)로 세정하고, 염이나 미반응의 원료를 제거하였다. 그 후, 용매를 진공하에 제거하여 호박색 왁스 형상의 비스말레이미드 화합물 110g(수율 92%, Mw=3,000)을 얻었다(A'-3).

[0350] <시안산에스테르 화합물의 합성>

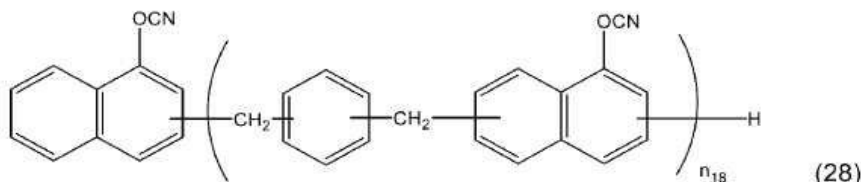
[0351] [합성에 2]

[0352] α-나프톨아랄킬형 페놀 수지(신닛코화학(주)제 SN495V(상품명), OH기 당량: 236g/eq., 나프톨아랄킬의 반복 단위 수 n은 1 ~ 5의 것이 포함된다) 0.47mol(OH기 환산)을 클로로포름 500mL에 용해시키고, 이 용액에 트리에틸아민 0.7mol을 첨가하였다(용액 1).

[0353] 온도를 -10℃로 유지하면서, 0.93mol의 염화시아나의 클로로포름 용액 300g에 대하여 용액 1을 1.5시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후 30분 교반하였다.

[0354] 그 후, 추가적으로 0.1mol의 트리에틸아민과 클로로포름 30g의 혼합 용액을 반응기에 적하하고, 30분 교반하여 반응을 완결시켰다. 부생한 트리에틸아민의 염산염을 반응액으로부터 여과 분리한 후, 얻어진 여액을 0.1N 염산 500mL로 세정한 후, 물 500mL로 세정을 4회 반복했다. 이것을 황산나트륨에 의해 건조한 후, 75℃에서 증발시키고, 또한 90℃에서 감압 탈기함으로써 갈색 고형의 α-나프톨아랄킬형 시안산에스테르 수지(SNCN, 식(28), n<sub>18</sub>은 1 ~ 4의 것이 포함됨)을 얻었다(B-2). 얻어진 α-나프톨아랄킬형 시안산에스테르 수지를 적외 흡수 스펙트럼에 의해 분석한 바, 2264cm<sup>-1</sup> 부근의 시안산에스테르기의 흡수가 확인되었다.

### 화학식 32



[0355]

[0356] <에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 합성>

[0357] [합성에 3]

[0358] 온도계, 냉각관, 교반기를 장착한 플라스크에 XD-1000(니폰카야쿠(주) 제조, 연화점 74.8℃, 에폭시 당량 255g/eq.)을 225g, 아크릴산을 72.1g, 촉매로서 트리페닐포스핀 3g, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르모노아세테이트를 고형분 함유량 80%가 되도록 가하고, 100℃에서 24시간 반응시켜 반응 중간체인 에폭시카르복실레이트 화합물 용액을 얻었다.

[0359] 이어서, 얻어진 반응성 에폭시카르복실레이트 화합물 용액에 다염기산 무수물로서 1,2,3,6-테트라히드로프탈산 무수물(THPA)(상품명: 리카시드 TH, 신니폰리카(주) 제조)를 140g 넣고, 용제로서 고형분 함유량이 65%가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르 모노아세테이트를 첨가하고, 100℃에서 6시간 반응시켜 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B-6)을 얻었다. 얻어진 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물(B-6)의 고형분산가(AV:mgKOH/g)는 110이었다.

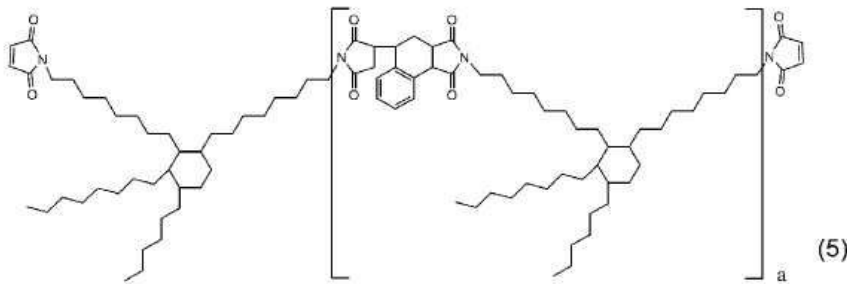
[0360] 본 실시예에서 사용된 재료를 나타낸다.

[0361] <(A) 비스말레이미드 화합물>

[0362] (A-1) 일반식(1)로 표시되는 구성 단위와, 분자쇄의 양 말단에 말레이미드기를 포함하는 비스말레이미드 수지

[0363] 합성예 1의 비스말레이미드 수지 A-1(하기 식(3))으로 표시되는 화합물, 25℃에서 고점도 액체)

### 화학식 33



[0364]

[0365] 식(5) 중, a는 1 ~ 10의 정수를 나타낸다. a는 보다 적합한 점도가 얻어지고 바니시의 점도 상승을 보다 제어할 수 있다는 점에서, 1 ~ 6의 정수인 것이 바람직하다.

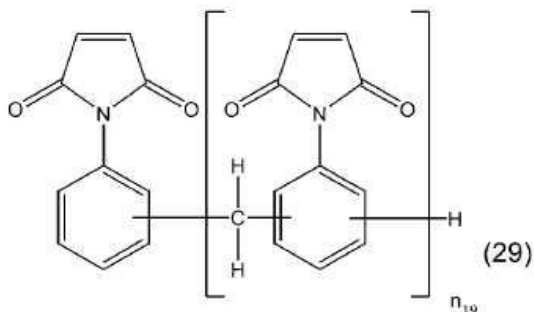
[0366] <(A') 일반식(1)을 만족하지 않는 비스말레이미드 화합물>

[0367] (A'-1) BMI-2300(폴리페닐메탄말레이미드, 하기 식(29))으로 표시되는 화합물, 다이와화성(주) 제조, 25℃에서 고형)

[0368] (A'-2) BMI-3000(하기 식(14))로 표시되는 화합물, DESIGNER MOLECURES Inc. 제조, 25℃에서 고형)

[0369] (A'-3) 비교 합성예 1(하기 식(30))으로 표시되는 화합물, 25℃에서 액상)

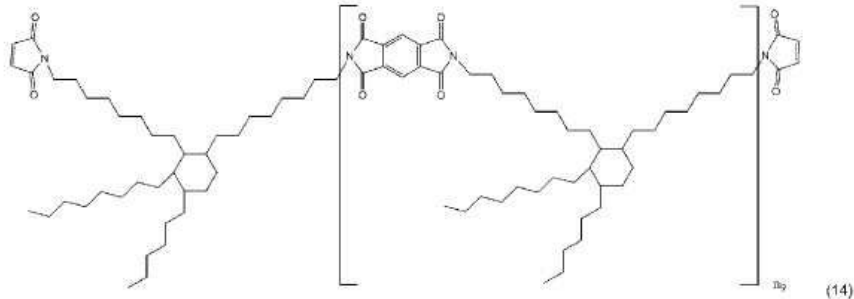
### 화학식 34



[0370]

[0371] 상기 식(29) 중,  $n_{19}$ 는 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 ~ 10의 정수를 나타내고, 보다 바람직하게는 1 ~ 5의 정수를 나타낸다.

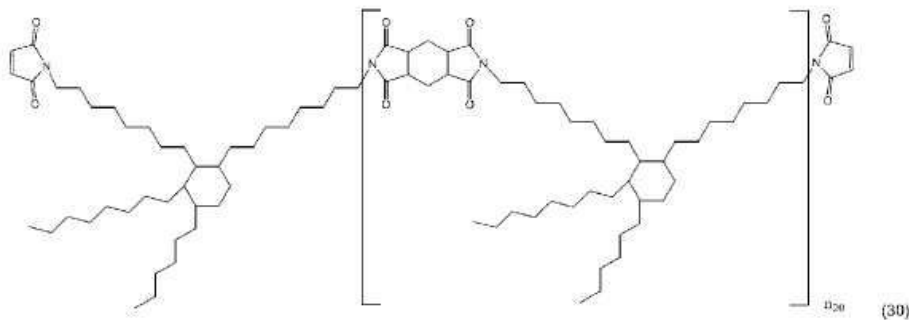
### 화학식 35



[0372]

[0373] 상기 식(14) 중,  $n_9$ 는 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 ~ 10의 정수를 나타낸다.

### 화학식 36



[0374]

[0375] 상기 식(30) 중,  $n_{20}$ 은 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1 ~ 6의 정수를 나타낸다.

[0376] <(B) 수지 또는 화합물>

[0377] (B-1) 비스말레이미드 수지인 MIR-5000(하기 식(31)으로 표시되는 화합물, 니폰카야쿠(주) 제조, 25℃에서 고형)

[0378] (B-2) 합성예 2에서 얻어진  $\alpha$ -나프톨아랄킬형 시안산에스테르 수지(SNCN, 시안산에스테르 수지)

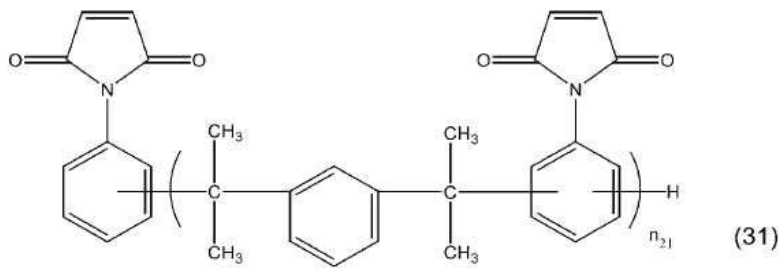
[0379] (B-3) P-d형 벤조옥사진 화합물(시코쿠화성공업(주) 제조, 3,3'-(메틸렌-1,4-디페닐렌)비스(3,4-디히드로-2H-1,3-벤조옥사진), 벤조옥사진 화합물)

[0380] (B-4) 비페닐아랄킬형 에폭시 수지(니폰카야쿠(주)제 NC-3000H(상품명), 에폭시 수지)

[0381] (B-5) 카르보디이미드 화합물(닛신보케미컬(주) 제조 카르보딜라이트 B-01(상품명))

[0382] (B-6) 합성예 3에서 얻어진 산 변성 디시클로헥사디엔페놀형 에폭시아크릴레이트 화합물(니폰카야쿠(주) 제조 KAYARAD(등록상표) ZXR-1889H(상품명), 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물)

화학식 37



[0383]

[0384]

식(31) 중,  $n_{21}$ 은 1 ~ 10의 정수를 나타낸다.

[0385]

<(C) 광중합 개시제>

[0386]

(C-1) 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드(IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) 819(상품명))

[0387]

(C-2) 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부타논-1(IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) 369(상품명))

[0388]

(C-3) 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온(IGM Resins사 제조 Omnirad(등록상표) 907(상품명))

[0389]

<수지 조성물의 평가>

[0390]

실시에 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 3의 수지 조성물에 대해서, 이하에 나타내는 평가를 행했다. 그 결과를 표 1에 정리하여 나타내었다.

[0391]

[감도]

[0392]

실시에 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 3에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 구리 부착 적층판(스미토모베이클라이트(주) ELC4762) 상에 어플리케이션으로 도포하고, 온도 80℃에서 30분간 가열하고, 막 두께 20 $\mu$ m의 도막을 형성했다. 이어서, 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 조사 가능한 광원(USHIO(주) 제조 초고압 수은등 USH-500BY1(상품명))을 이용하여 21단 스텝태블릿을 이용하여 현상 후의 잔존 단수가 7단이 되는 노광량으로 투영 노광기로 노광했다.

[0393]

이하의 기준으로 감도를 평가하고, 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

[0394]

[평가 기준]

[0395]

◎: 노광량 500mJ/cm<sup>2</sup> 미만으로 7단 잔존

[0396]

○: 노광량 500mJ/cm<sup>2</sup> 이상 1000mJ/cm<sup>2</sup> 미만으로 7단 잔존

[0397]

△: 노광량 1000mJ/cm<sup>2</sup> 이상 3000mJ/cm<sup>2</sup> 미만으로 7단 잔존

[0398]

×: 노광량 3000mJ/cm<sup>2</sup> 이상이라도 경화하지 않음

[0399]

[인장 탄성률]

[0400]

우선, 두께 12 $\mu$ m의 초저조도 전해 구리박(CF-T4X-SV(상품명), 후쿠다금속박분공업주식회사 제조) 상에 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 어플리케이션을 사용하여 도포 후, 온도 80℃에서 30분간 건조시켜 구리박 상에 필름상 감광성 수지 조성물을 형성시켰다. 건조 후의 필름상 감광성 수지 조성물의 막 두께는 20 $\mu$ m가 되도록 감광성 수지 조성물의 도포 두께를 조정했다. 이 필름상 감광성 수지 조성물에 대하여 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 조사 가능한 광원(USHIO(주) 제조 초고압 수은등 500W 멀티라이트(상품명))을 이용하여 노광량 3000mJ/cm<sup>2</sup>로 노광을 행하고, 이어서 온도 180℃로 60분간 가열하여 경화시킨 후, 구리박을 에칭에 의해 제거함으로써 경화막을 얻었다.

[0401]

이어서, 얻어진 경화막을 6cm×5mm의 시험편으로 절단하고, 인장 시험기(상품명 「RTG-1201」 주식회사 에이·앤

드·데이 제조)로 25℃에서 5mm/min의 속도로 인장 탄성률(MPa)과 파단 신도(%)를 측정하였다.

[유전 특성]

구리박 적층체의 구리박을 에칭에 의해 제거하고, 130℃에서 30분 건조시킨 후, 수지 필름의 경화물을 절단하여 10cm×5cm의 시험편을 제작하였다. 얻어진 시험편에 대해서 공동공진기법 유전율 측정장치(주식회사 에이티 제조)로 10GHz에서의 비유전율 및 유전정점을 측정하였다. 측정 후, 시험편을 24시간 물에 침지하여 흡수 후, 물로부터 꺼내 수분을 닦아내고, 25℃ 30%의 환경에 하루 방치한 후, 다시 10GHz에서의 비유전율 및 유전정점을 측정했다.

[유리 전이 온도]

구리박 적층체의 양면의 구리박을 에칭에 의해 제거하고, 130℃에서 30분 건조시킨 후, 수지 필름의 경화물을 절단하여 5cm×5mm의 시험편을 제작하였다. 얻어진 시험편에 대해서 동적 점탄성 시험기(DMA:상품명 「RSA-G2」, TAInstruments 제조)에 의해 측정하고, tan δ가 최대값일 때의 온도를 유리 전이 온도로서 구하였다.

[흡수율]

구리박 적층체의 양면의 구리박을 에칭에 의해 제거하고, 130℃에서 30분 건조시킨 후, 수지 필름의 경화물을 절단하여 10cm×5cm의 시험편을 제작하였다. 얻어진 시험편을 24시간 물에 침지하여 흡수 후, 물로부터 꺼내어 수분을 닦아낸 후, 시험편의 중량 증가율을 흡수율로 하였다.

[HAST 내성]

각 조성물을 스크린 인쇄법에 의해 25μm의 두께가 되도록 L/S=100μm/100μm의 빗형 패턴이 형성된 에스파렉스 M 시리즈(신닛테츠화학 제조: 베이스이미드 두께 25μm Cu 두께 18μm) 위에 도포하고, 도막을 80℃의 열풍 건조기로 60분 건조시켰다. 이어서, 애플렉스(Grade:25N NT)(AGC주식회사 제조)를 수지면에 덮고, 220℃에서 2시간 가열함으로써 HAST 평가용의 시험 기판을 얻었다. 얻어진 기판의 전극 부분을 뿔납에 의한 배선 접속을 행하고, 130℃, 85% RH의 환경하에 두고, 100V의 전압을 가하여 저항값이  $1 \times 10^8 \Omega$  이하가 될 때까지의 시간을 측정했다.

○·· 300시간 이상

△·· 30 ~ 300시간

×·· 30시간 이하

표 1

| 성분             | 재료                       | 실시예    |        |        |        |        |        |        |        | 비교예  |        |        |
|----------------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------|--------|--------|
|                |                          | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 1    | 2      | 3      |
| 비스말레이드 화합물 (A) | A-1                      | 85     | 85     | 85     | 85     | 85     | 85     | 85     | 85     | 85   |        |        |
|                | A'-1                     |        |        |        |        |        |        |        |        |      | 85     |        |
|                | A'-2                     |        |        |        |        |        |        |        |        |      |        | 85     |
|                | A'-3                     |        |        |        |        |        |        |        |        |      |        | 85     |
| 수지 또는 화합물 (B)  | B-1 비스말레이드 화합물           | 10     |        |        |        |        |        | 10     | 10     | 10   | 10     | 10     |
|                | B-2 신안신에스테르 수지           |        | 10     |        |        |        |        |        |        |      |        |        |
|                | B-3 벤조옥사진 화합물            |        |        | 10     |        |        |        |        |        |      |        |        |
|                | B-4 에폭시수지                |        |        |        | 10     |        |        |        |        |      |        |        |
|                | B-5 카르보다이미드 화합물          |        |        |        |        | 10     |        |        |        |      |        |        |
|                | B-6 에틸렌성불포화기를 갖는 화합물     |        |        |        |        |        | 10     |        |        |      |        |        |
| 광중합제시제 (C)     | C-1 Omirad 819           | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |        |        | 5    | 5      | 5      |
|                | C-2 Omirad 369           |        |        |        |        |        |        | 5      |        |      |        |        |
|                | C-3 Omirad 907           |        |        |        |        |        |        |        | 5      |      |        |        |
| 용제             | 톨루엔                      | 30     | 30     | 30     | 30     | 30     | 30     | 30     | 30     |      |        | 30     |
| 광경화성           | 광도 (mJ/cm <sup>2</sup> ) | 80     | 80     | 80     | 80     | 80     | 80     | 80     | 80     | × #1 | ○      | 80     |
| 유전특성           | 유전율 Dk                   | 2.2    | 2.3    | 2.3    | 2.4    | 2.3    | 2.5    | 2.2    | 2.2    | — #2 | 2.4    | 2.3    |
|                | 유전정점 Df                  | 0.0032 | 0.0034 | 0.0034 | 0.0043 | 0.0035 | 0.0044 | 0.0035 | 0.0036 | — #2 | 0.0035 | 0.0034 |
|                | 흡수후 유전율 Dk               | 2.2    | 2.3    | 2.3    | 2.5    | 2.3    | 2.5    | 2.2    | 2.2    | — #2 | 2.4    | 2.3    |
|                | 흡수후 유전정점 Df              | 0.0033 | 0.0034 | 0.0035 | 0.0048 | 0.0035 | 0.0050 | 0.0037 | 0.0038 | — #2 | 0.0052 | 0.0054 |
| 기계물성           | 인장탄성률 (MPa)              | 615    | 710    | 688    | 632    | 540    | 607    | 866    | 658    | — #2 | 520    | 470    |
|                | 파단점신도 (%)                | 72     | 88     | 69     | 70     | 73     | 71     | 67     | 88     | — #2 | 58     | 51     |
| 내열성            | T <sub>g</sub> (℃)       | 111    | 114    | 110    | 98     | 92     | 98     | 108    | 100    | — #2 | 86     | 77     |
| 열연신뢰성          | 흡수율 (%)                  | 0.05   | 0.05   | 0.06   | 0.18   | 0.04   | 0.16   | 0.05   | 0.06   | — #2 | 0.34   | 0.23   |
|                | HAST 내성                  | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | — #2 | △      | △      |

[0413]

- [0414] \*1:  $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$  노광에서도 경화막이 얻어지지 않았다.
- [0415] \*2: 경화막을 얻을 수 없었기 때문에 미측정.
- [0416] 표 1로부터 명백한 바와 같이, 본 실시형태에 의하면 파장 200 ~ 600nm를 포함하는 활성 에너지선의 어떠한 광선으로 노광한 경우에도 양호하게 감광하여 광경화가 가능하다.
- [0417] 또한, 실시예 1 ~ 8의 수지 조성물은 그 경화물의 특성으로서 저유전 특성 및 흡수 후의 유전 특성에 변화가 작고, 저탄성이면서 고신도, 고내열이면서 저흡수율이고, 우수한 절연 신뢰성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

### 산업상 이용가능성

- [0419] 본 실시 형태의 수지 조성물은 광경화성 및 알칼리 현상성이 우수하기 때문에 공업적으로 유용하며, 예를 들면 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프리프레그, 수지 시트, 회로 기판(적층판 용도, 다층 프린트 배선판 용도 등), 솔더 레지스트, 언더필재, 다이본딩재, 반도체 밀봉재, 구멍 매립 수지, 부품 매립 수지, 섬유 강화 복합 재료 등의 용도에 사용할 수 있다.