



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년07월25일  
(11) 등록번호 10-1051873  
(24) 등록일자 2011년07월19일

(51) Int. Cl.  
C08G 59/62 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)  
C08L 63/00 (2006.01) B32B 15/092 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-7009166  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년09월18일  
심사청구일자 2011년04월22일  
(85) 번역문제출일자 2011년04월22일  
(65) 공개번호 10-2011-0054072  
(43) 공개일자 2011년05월24일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/004742  
(87) 국제공개번호 WO 2010/035452  
국제공개일자 2010년04월01일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2008-244555 2008년09월24일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02007032424 A1  
JP2006036916 A  
JP2005298740 A  
JP2002146233 A  
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자  
세키스이가가꾸 고교가부시킴가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시텐마 2쵸메 4-4  
(72) 발명자  
교토, 노부히로  
일본 3004292 이바라끼켄 츠쿠바시 와다이 32 세  
끼스이 가가꾸 고교 가부시킴가이샤 내  
헤이시, 마사루  
일본 1058450 도쿄도 미나토꾸 도라노몬 2-3-17  
세끼스이 가가꾸 고교 가부시킴가이샤 내  
무라카미, 준노스케  
일본 3004292 이바라끼켄 츠쿠바시 와다이 32 세  
끼스이 가가꾸 고교 가부시킴가이샤 내  
(74) 대리인  
박보현, 장수길

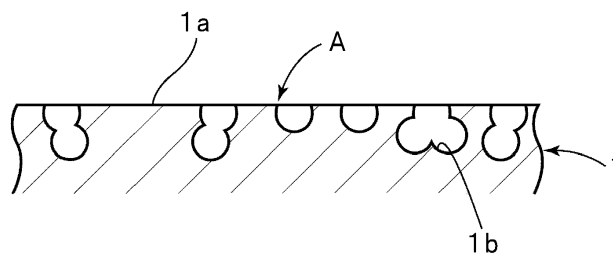
심사관 : 김장강

**(54) 경화체 및 적층체**

**(57) 요약**

본 발명은, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있으며, 경화체와 금속층의 접착 강도를 높일 수 있는 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물을 사용한 경화체를 제공한다. 본 발명에 따른 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)와, 경화제 (B)와, 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (C)를 함유한다. 실리카 성분 (C)는, 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분 (C1)을 함유한다. 실리카 성분 (C) 100 부피% 중, 실리카 성분 (C1)의 함유량은 30 내지 100 부피%의 범위 내이다. 상기 수지 조성물 100 부피% 중, 실리카 성분 (C)의 함유량은 11 내지 68 부피%의 범위 내이다. 경화체 (1)은, 상기 수지 조성물을 반응시킨 반응물을 조화 처리함으로써 얻어진다. 경화체 (1)의 조화 처리된 표면의 산술 평균 조도 Ra가 0.3  $\mu\text{m}$  이하이고, 십점 평균 조도 Rz가 3.0  $\mu\text{m}$  이하이다.

**대표도 - 도1**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

수지 조성물을 반응시킴으로써 얻어진 반응물이 조화 처리되어 있는 경화체로서,  
 조화 처리된 표면의 산술 평균 조도 Ra가 0.3  $\mu\text{m}$  이하, 십점 평균 조도 Rz가 3.0  $\mu\text{m}$  이하이고,  
 상기 수지 조성물이 에폭시 수지 (A)와, 경화제 (B)와, 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (C)를 함유하고,  
 상기 실리카 성분 (C)가 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분 (C1)을 포함하고,  
 상기 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 상기 실리카 성분 (C1)의 함유량이 65 부피% 이상이고,  
 상기 실리카 성분 (C)가 입경이 0.2  $\mu\text{m}$  미만인 실리카 성분 (C3)을 더 포함하고,  
 상기 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 상기 실리카 성분 (C3)의 함유량이 35 부피% 이하이고,  
 수지 조성물 100 부피% 중 상기 실리카 성분 (C)의 함유량이 11 내지 68 부피%의 범위 내인 경화체.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 실리카 성분 (C)가 입경이 1.0  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 실리카 성분 (C2)를 포함하지 않거나, 또는 상기 실리카 성분 (C2)를 더 포함하고,  
 상기 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 상기 실리카 성분 (C2)의 함유량이 0 내지 15 부피%의 범위 내인 경화체.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리카 성분 (C)의 최대 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하인 경화체.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 실리카 성분 (C)는 상기 실리카 입자 100 중량부가 상기 실란 커플링제 0.5 내지 4.0 중량부에 의해 표면 처리된 실리카 성분인 경화체.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 에폭시 수지 (A)가 나프탈렌 구조를 갖는 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지, 안트라센 구조를 갖는 에폭시 수지, 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지, 비스페놀 A 구조를 갖는 에폭시 수지 및 비스페놀 F 구조를 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 경화체.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 경화제 (B)가 나프탈렌 구조를 갖는 페놀 화합물, 디시클로펜타디엔 구조를 갖는 페놀 화합물, 비페닐 구조를 갖는 페놀 화합물, 아미노트리아진 구조를 갖는 페놀 화합물, 활성 에스테르 화합물 및 시아네이트에스테르 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 경화체.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지 조성물이 상기 에폭시 수지 (A) 및 상기 경화제 (B)의 합계 100 중량부에 대하여, 이미다졸실란 화합물을 0.01 내지 3 중량부의 범위 내로 더 함유하는 경화체.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응물이 50 내지 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 30분 조화 처리되어 있는 경화체.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 조화 처리 전에 상기 반응물이 팽윤 처리되어 있는 경화체.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 반응물이 50 내지 80 ℃에서 5 내지 30분 팽윤 처리되어 있는 경화체.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 기재된 경화체와, 상기 경화체의 표면에 도금 처리에 의해 형성된 금속층을 구비하고, 상기 경화체와 상기 금속층의 접촉 강도가 4.9 N/cm 이상인 적층체.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 에폭시 수지, 경화제 및 실리카 성분을 함유하는 수지 조성물에 관한 것이며, 보다 상세하게는 예를 들면 구리 도금층 등이 표면에 형성된 경화체를 얻기 위해 사용되는 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물을 사용한 경화체 및 적층체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 종래, 다층 기판 또는 반도체 장치 등을 형성하기 위해 다양한 열경화성 수지 조성물이 사용되었다.

[0003] 예를 들면, 하기의 특허문헌 1에는 비스페놀 A형 에폭시 수지와, 분자 중에 포스파페난트렌류 구조를 갖는 변성 페놀노블락형 에폭시 수지와, 분자 중에 트리아진환을 갖는 페놀노블락 경화제와, 무기 충전재를 함유하는 에폭시 수지 조성물이 개시되어 있다. 여기서는, 에폭시 수지 조성물 100 질량% 중, 무기 충전재의 함유량은 10 내지 50 질량% 정도가 바람직하다는 것이 기재되어 있다. 또한, 평균 입경 1 μm 이하의 무기 충전재가 바람직하고, 평균 입경 0.5 μm 이하의 무기 충전재가 특히 바람직하다는 것이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-074929호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 그러나, 특허문헌 1에서는 조화(粗化) 처리된 수지 절연층 표면의 표면 조도가 충분히 작아지지 않는 경우가 있었다. 또한, 수지 절연층의 표면에 도금 처리에 의해 금속층을 형성한 경우, 수지 절연층과 금속층의 접촉 강도가 낮은 경우가 있었다.

[0006] 본 발명의 목적은, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있으며, 추가로 조화 처리된 경화체의 표면에 금속층이 형성된 경우 경화체와 금속층의 접촉 강도를 높일 수 있는 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물을 사용한 경화체 및 적층체를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 본 발명에 따르면, 수지 조성물을 반응시킴으로써 얻어진 반응물이 조화 처리되어 있는 경화체로서, 조화 처리된 표면의 산술 평균 조도 Ra가 0.3  $\mu\text{m}$  이하, 십점 평균 조도 Rz가 3.0  $\mu\text{m}$  이하이고, 상기 수지 조성물이 에폭시 수지 (A)와, 경화제 (B)와, 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (C)를 함유하고, 상기 실리카 성분 (C)가 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분 (C1)을 포함하고, 상기 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 상기 실리카 성분 (C1)의 함유량이 65 부피% 이상이고, 상기 실리카 성분 (C)가 입경이 0.2  $\mu\text{m}$  미만인 실리카 성분 (C3)을 더 포함하고, 상기 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 상기 실리카 성분 (C3)의 함유량이 35 부피% 이하이고, 수지 조성물 100 부피% 중 상기 실리카 성분 (C)의 함유량이 11 내지 68 부피%의 범위 내인 경화체가 제공된다.
- [0008] 삭제
- [0009] 본 발명에 따른 경화체의 다른 특정한 국면에서는, 상기 실리카 성분 (C)는 입경이 1.0  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 실리카 성분 (C2)를 포함하지 않거나, 또는 상기 실리카 성분 (C2)를 더 포함하고, 상기 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 상기 실리카 성분 (C2)의 함유량은 0 내지 15 부피%의 범위 내이다.
- [0010] 삭제
- [0011] 본 발명에 따른 경화체의 또 다른 특정한 국면에서는, 상기 실리카 성분 (C)의 최대 입경은 5  $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0012] 본 발명에 따른 경화체의 또 다른 특정한 국면에서는, 상기 실리카 성분 (C)는 상기 실리카 입자 100 중량부가 상기 실란 커플링제 0.5 내지 4.0 중량부에 의해 표면 처리된 실리카 성분이다.
- [0013] 본 발명에 따른 경화체의 별도의 특정한 국면에서는, 상기 에폭시 수지 (A)는 나프탈렌 구조를 갖는 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지, 안트라센 구조를 갖는 에폭시 수지, 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지, 비스페놀 A 구조를 갖는 에폭시 수지 및 비스페놀 F 구조를 갖는 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함한다.
- [0014] 본 발명에 따른 경화체의 또 다른 특정한 국면에서는, 상기 경화제 (B)는 나프탈렌 구조를 갖는 페놀 화합물, 디시클로펜타디엔 구조를 갖는 페놀 화합물, 비페닐 구조를 갖는 페놀 화합물, 아미노트리아진 구조를 갖는 페놀 화합물, 활성 에스테르 화합물 및 시아네이트에스테르 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종이다.
- [0015] 본 발명에 따른 경화체의 다른 특정한 국면에서는, 상기 에폭시 수지 (A) 및 상기 경화제 (B)의 합계 100 중량부에 대하여, 이미다졸실란 화합물이 0.01 내지 3 중량부의 범위 내로 더 함유된다.
- [0016] 삭제
- [0017] 본 발명에 따른 경화체의 어느 특정한 국면에서는, 상기 반응물은 50 내지 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 30분 조화 처리되어 있다.
- [0018] 본 발명에 따른 경화체의 다른 특정한 국면에서는, 상기 조화 처리 전에 상기 반응물은 팽윤 처리되어 있다.
- [0019] 본 발명에 따른 경화체의 또 다른 특정한 국면에서는, 상기 반응물은 50 내지 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 30분 팽윤 처리되어 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 적층체는, 본 발명에 따라 구성된 경화체와, 상기 경화체의 표면에 도금 처리에 의해 형성된 금속층을 구비하고, 상기 경화체와 상기 금속층의 접착 강도가 4.9 N/cm 이상이다.

**발명의 효과**

- [0021] 본 발명에 따른 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)와, 경화제 (B)와, 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (C)를 함유하고, 실리카 성분 (C) 100 부피% 중에 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분 (C1)이 30 내지 100 부피%의 범위 내로 포함되고 있고, 수지 조성물 100 부피% 중 실리카 성분 (C)의 함유량

이 11 내지 68 부피%의 범위 내이기 때문에, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있다. 또한, 조화 처리된 경화체의 표면에 구리 도금층 등의 금속층이 형성된 경우, 경화체와 금속층의 접착 강도를 높일 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1은, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 경화체를 모식적으로 나타내는 부분 절결(切欠) 정면 단면도이다.

도 2는, 경화체의 표면에 금속층이 형성된 적층체의 일례를 나타내는 부분 절결 정면 단면도이다.

도 3은, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 수지 조성물을 사용한 다층 적층판의 일례를 모식적으로 나타내는 부분 절결 정면 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 본원 발명자들은 에폭시 수지 (A)와, 경화제 (B)와, 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (C)를 함유하고, 실리카 성분 (C) 100 부피% 중에 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분 (C1)이 30 내지 100 부피%의 범위 내로 포함되고 있고, 수지 조성물 100 부피% 중 실리카 성분 (C)의 함유량이 11 내지 68 부피%의 범위 내인 조성을 사용함으로써, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있으며, 경화체와 금속과의 접착 강도를 높일 수 있다는 것을 발견하여 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0024] 본 발명에 따른 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)와, 경화제 (B)와, 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (C)를 함유한다. 실리카 성분 (C)는, 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분 (C1)을 포함한다. 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 실리카 성분 (C1)의 함유량은 30 내지 100 부피%의 범위 내이다. 상기 수지 조성물 100 부피% 중 실리카 성분 (C)의 함유량은 11 내지 68 부피%의 범위 내이다.

[0025] 본 발명의 특징은, 특히 실리카 성분 (C)에 상기 특정한 입경의 실리카 성분 (C1)이 상기 특정한 부피 비율로 함유되어 있고, 수지 조성물에 실리카 성분 (C)가 상기 특정한 부피 비율로 함유되어 있는 것에 있다.

[0026] 종래, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 하고, 경화체와 금속층의 접착 강도를 높인다는 2 가지 요구를 만족시키는 것은 곤란하였다.

[0027] 본 발명에서는, 실리카 성분 (C)에 상기 특정한 입경의 실리카 성분 (C1)이 상기 특정한 부피 비율로 함유되어 있고, 수지 조성물에 실리카 성분 (C)가 상기 특정한 부피 비율로 함유되어 있기 때문에, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있으며, 경화체와 금속층의 접착 강도를 높일 수 있다. 또한, 조화 처리된 표면의 산술 평균 조도 Ra가 0.3  $\mu\text{m}$  이하이고, 십점 평균 조도 Rz가 3.0  $\mu\text{m}$  이하인 경화체를 얻을 수 있다.

[0028] 우선, 본 발명에 따른 수지 조성물에 포함되는 각 성분을 이하 설명한다.

[0029] (에폭시 수지 (A))

[0030] 본 발명에 따른 수지 조성물에 포함되어 있는 에폭시 수지 (A)는, 적어도 1개의 에폭시기(옥시란환)를 갖는 유기 화합물이다. 에폭시 수지 (A)의 1 분자당의 에폭시기의 수는 1 이상이다. 상기 에폭시기의 수는 2 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0031] 에폭시 수지 (A)로서, 종래 공지된 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 에폭시 수지 (A)는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다. 또한, 에폭시 수지 (A)에는 에폭시 수지의 유도체 또는 에폭시 수지의 수소 첨가물도 포함된다.

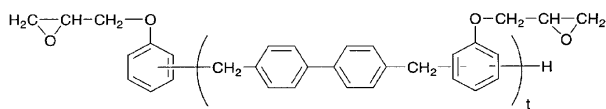
[0032] 에폭시 수지 (A)로서는, 예를 들면 방향족 에폭시 수지, 지환족 에폭시 수지, 지방족 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 글리시딜아크릴형 에폭시 수지 또는 폴리에스테르형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0033] 에폭시 수지 (A)로서, 상기 에폭시 수지 이외에 이하에 나타내는 에폭시 수지를 사용할 수도 있다.

[0034] 에폭시 수지 (A)로서는, 예를 들면 에폭시화 폴리부타디엔, 에폭시화 디시클로펜타디엔 또는 에폭시화 SBS와 같은 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 (공)중합체의 탄소-탄소 이중 결합을 에폭시화한 화합물, 또는 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 (공)중합체의 부분 수소 첨가물의 탄소-탄소 이중 결합을 에폭시화한 화합물 등을 들 수 있다.

- [0035] 에폭시 수지 (A)로서, 가요성을 갖는 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다. 가요성 에폭시 수지의 사용에 의해 경화체의 유연성을 높일 수 있다.
- [0036] 상기 가요성 에폭시 수지로서는, 폴리에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜의 디글리시딜에테르, 장쇄 폴리올의 폴리글리시딜에테르, 글리시딜(메트)아크릴레이트와 라디칼 중합성 단량체의 공중합체, 에폭시기를 갖는 폴리에스테르 수지, 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 (공)중합체의 탄소-탄소 이중 결합을 에폭시화한 화합물, 공액 디엔 화합물을 주체로 하는 (공)중합체의 부분 수소 첨가물의 탄소-탄소 이중 결합을 에폭시화한 화합물, 우레탄 변성 에폭시 수지, 또는 폴리카프로락톤 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 가요성 에폭시 수지로서는 다이머산 또는 다이머산의 유도체의 분자 내에 에폭시기가 도입된 다이머산 변성 에폭시 수지, 또는 고무 성분의 분자 내에 에폭시기가 도입된 고무 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0038] 상기 고무 성분으로서, NBR, CTBN, 폴리부타디엔 또는 아크릴 고무 등을 들 수 있다.
- [0039] 상기 가요성 에폭시 수지는 부타디엔 골격을 갖는 것이 바람직하다. 부타디엔 골격을 갖는 가요성 에폭시 수지의 사용에 의해 경화체의 유연성을 더욱 높일 수 있다. 또한, 저온 영역으로부터 고온 영역까지의 넓은 온도 범위에 걸쳐서 경화체의 신도를 높일 수 있다.
- [0040] 에폭시 수지 (A)로서는, 비페닐형 에폭시 수지를 사용할 수도 있다. 상기 비페닐형 에폭시 수지로서는, 페놀 화합물의 수산기의 일부를 에폭시기 함유기로 치환하고, 나머지 수산기를 수산기 이외의 수소 등의 치환기로 치환한 화합물 등을 들 수 있다.
- [0041] 에폭시 수지 (A)는 나프탈렌 구조를 갖는 에폭시 수지(나프탈렌형 에폭시 수지), 디시클로펜타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지(디시클로펜타디엔형 에폭시 수지), 비페닐 구조를 갖는 에폭시 수지(비페닐형 에폭시 수지), 안트라센 구조를 갖는 에폭시 수지(안트라센형 에폭시 수지), 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지(트리아진 골격 에폭시 수지), 비스페놀 A 구조를 갖는 에폭시 수지(비스페놀 A형 에폭시 수지) 및 비스페놀 F 구조를 갖는 에폭시 수지(비스페놀 F형 에폭시 수지)로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 성분 (A1)을 포함하는 것이 바람직하다. 에폭시 수지 (A) 100 중량% 중 성분 (A1)의 함유량의 바람직한 하한은 1 중량부, 보다 바람직한 하한은 10 중량부, 더욱 바람직한 하한은 20 중량부, 특히 바람직한 하한은 50 중량부, 가장 바람직한 하한은 80 중량부, 바람직한 상한은 100 중량부이다. 에폭시 수지 (A)는 성분 (A1)인 것이 바람직하다. 성분 (A1)의 사용에 의해 반경화체 및 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있다.
- [0042] 상기 비페닐형 에폭시 수지는, 하기 화학식 8로 표시되는 비페닐형 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 이 바람직한 비페닐형 에폭시 수지의 사용에 의해 경화체의 선팽창률을 더욱 낮출 수 있다.

**화학식 8**

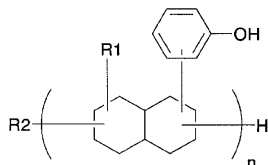


- [0043] (상기 화학식 8 중, t는 1 내지 11의 정수를 나타냄)
- [0044] 에폭시 수지 (A)는 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지 또는 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 이 바람직한 에폭시 수지의 사용에 의해 경화체의 선팽창률을 낮출 수 있다. 경화체의 선팽창률을 더욱 낮출 수 있기 때문에, 에폭시 수지 (A)는 안트라센형 에폭시 수지 또는 트리아진 골격 에폭시 수지인 것이 보다 바람직하다.
- [0045] (경화제 (B))
- [0046] 본 발명에 따른 수지 조성물에 포함되는 경화제 (B)는, 에폭시 수지 (A)를 경화시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 경화제 (B)로서, 종래 공지된 경화제를 사용할 수 있다.
- [0047] 경화제 (B)로서는, 예를 들면 디시안디아미드, 아민 화합물, 아민 화합물의 유도체, 히드라지드 화합물, 펠라민 화합물, 산 무수물, 페놀 화합물(페놀 경화제), 활성 에스테르 화합물, 벤조옥사진 화합물, 말레이미드 화합물, 열잠재성 양이온 중합 촉매, 광잠재성 양이온 중합 개시제 또는 시아네이트에스테르 수지 등을 들 수 있다. 이

들 경화제의 유도체를 사용할 수도 있다. 경화제 (B)는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다. 또한, 경화제 (B)와 함께 아세틸아세톤철 등의 경화 촉매를 사용할 수도 있다.

- [0049] 상기 아민 화합물로서는, 예를 들면 쇠상 지방족 아민 화합물, 환상 지방족 아민 화합물 또는 방향족 아민 화합물 등을 들 수 있다.
- [0050] 상기 아민 화합물의 유도체의 구체예로서는, 폴리아미노아미드 화합물, 폴리아미노이미드 화합물 또는 케티민 화합물 등을 들 수 있다.
- [0051] 상기 폴리아미노아미드 화합물로서는, 예를 들면 상기 아민 화합물과 카르복실산으로부터 합성되는 화합물 등을 들 수 있다. 상기 카르복실산으로서는, 예를 들면 숙신산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데카이산, 이소프탈산, 테레프탈산, 디히드로이소프탈산, 테트라히드로이소프탈산 또는 헥사히드로이소프탈산 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 폴리아미노이미드 화합물로서는, 예를 들면 상기 아민 화합물과 말레이미드 화합물로부터 합성되는 화합물 등을 들 수 있다. 상기 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면 디아미노디페닐메탄비스말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 케티민 화합물로서는, 예를 들면 상기 아민 화합물과 케톤 화합물로부터 합성되는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0054] 상기 산 무수물로서는, 예를 들면 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 에틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 글리세롤트리스안히드로트리멜리테이트, 메틸테트라히드로 무수 프탈산, 테트라히드로무수프탈산, 나프산 무수물, 메틸나프산 무수물, 트리알킬테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸릴)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 트리알킬테트라히드로 무수 프탈산-무수 말레산 부가물, 도데세닐 무수 숙신산, 폴리아젤라산 무수물, 폴리도데칸이산 무수물 또는 클로렌드산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0055] 상기 광잠재성 양이온 중합 촉매로서는, 예를 들면 이온성 광잠재성 양이온 중합 개시제 또는 비이온성 광잠재성 양이온 중합 개시제를 들 수 있다.
- [0056] 상기 이온성 광잠재성 양이온 중합 개시제의 구체예로서는, 오늄염류 또는 유기 금속 착체류 등을 들 수 있다. 상기 오늄염류로서는, 예를 들면 6불화안티몬, 6불화인 또는 4불화붕소 등을 상대 음이온으로 하는 방향족 디아조늄염, 방향족 할로늄염 또는 방향족 술포늄염 등을 들 수 있다. 상기 유기 금속 착체류로서는, 예를 들면 철-아렌 착체, 티타노센 착체 또는 아틸실라놀-알루미늄 착체 등을 들 수 있다.
- [0057] 상기 비이온성 광잠재성 양이온 중합 개시제의 구체예로서는, 니트로벤질에스테르, 술포산 유도체, 인산에스테르, 페놀술포산에스테르, 디아조나프토퀸 또는 N-히드록시이미드술포네이트 등을 들 수 있다.
- [0058] 상기 페놀 화합물로서는, 예를 들면 페놀노볼락, o-크레졸노볼락, p-크레졸노볼락, t-부틸페놀노볼락, 디시클로펜타디엔크레졸, 페놀아르알킬 수지, α-나프톨아르알킬 수지, β-나프톨아르알킬 수지 또는 아미노트리아진 노볼락 수지 등을 들 수 있다. 페놀 화합물로서는, 이들의 유도체를 사용할 수도 있다. 페놀 화합물은 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0059] 경화제 (B)로서는, 상기 페놀 화합물이 바람직하게 사용된다. 상기 페놀 화합물의 사용에 의해 경화체의 내열성 및 치수 안정성을 높일 수 있으며, 경화체의 흡수성을 낮출 수 있다. 또한, 수지 조성물의 반응물이 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있다. 구체적으로는, 경화체 표면의 산술 평균 조도 Ra 및 십점 평균 조도 Rz를 더욱 작게 할 수 있다.
- [0060] 경화제 (B)로서는, 하기 화학식 1, 하기 화학식 2 및 하기 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 페놀 화합물이 보다 바람직하게 사용된다. 이 경우에는, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있다.

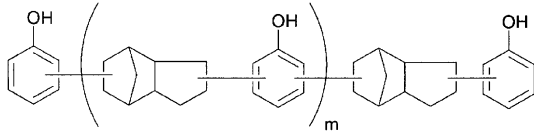
**화학식 1**



[0061]

[0062] (상기 화학식 1 중, R1은 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R2는 수소 또는 탄화수소기를 나타내고, n은 2 내지 4의 정수를 나타냄)

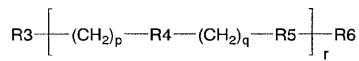
**화학식 2**



[0063]

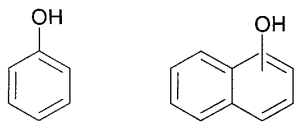
[0064] (상기 화학식 2 중, m은 0 내지 5의 정수를 나타냄)

**화학식 3**



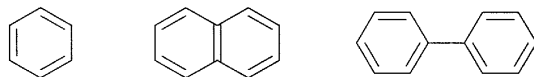
[0065]

[0066] (상기 화학식 3 중, R3은 하기 화학식 (4a) 또는 하기 화학식 (4b)로 표시되는 기를 나타내고, R4는 하기 화학식 (5a), 하기 화학식 (5b) 또는 하기 화학식 (5c)로 표시되는 기를 나타내고, R5는 하기 화학식 (6a) 또는 하기 화학식 (6b)로 표시되는 기를 나타내고, R6은 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타내고, p는 1 내지 6의 정수를 나타내고, q는 1 내지 6의 정수를 나타내고, r은 1 내지 11의 정수를 나타냄)



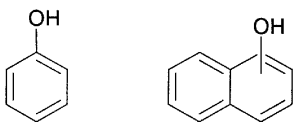
(4a) (4b)

[0067]



(5a) (5b) (5c)

[0068]



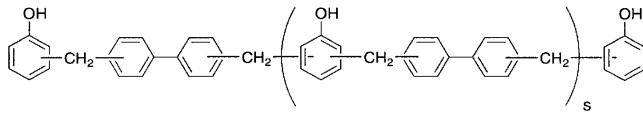
(6a) (6b)

[0069]

[0070] 그 중에서도 상기 화학식 3으로 표시되는 페놀 화합물이며, 상기 화학식 3 중의 R4가 상기 화학식 (5c)로 표시되는 기인 비페닐 구조를 갖는 페놀 화합물이 바람직하다. 이 바람직한 경화체의 사용에 의해 경화체의 전기 특성 및 내열성을 더욱 높일 수 있으며, 경화체의 선펡창률 및 흡수성을 더욱 낮출 수 있다. 또한, 열 이력이 부여된 경우의 경화체의 치수 안정성을 더욱 높일 수 있다.

[0071] 경화체 (B)는, 하기 화학식 7로 표시되는 구조를 갖는 페놀 화합물인 것이 특히 바람직하다. 이 경우에는, 경화체의 전기 특성 및 내열성을 더욱 높일 수 있으며, 경화체의 선펡창률 및 흡수성을 더욱 낮출 수 있다. 또한, 열 이력이 부여된 경우의 경화체의 치수 안정성을 더욱 높일 수 있다.

화학식 7



[0072]

[0073]

(상기 화학식 7 중, s는 1 내지 11의 정수를 나타냄)

[0074]

상기 활성 에스테르 화합물로서는, 예를 들면 방향족 다가 에스테르 화합물 등을 들 수 있다. 활성 에스테르 화합물을 사용한 경우에는 활성 에스테르기와 에폭시 수지의 반응시에 OH기가 생성되지 않기 때문에, 유전을 및 유전 정점이 우수한 경화체를 얻을 수 있다. 상기 활성 에스테르 화합물의 구체예는, 예를 들면 일본 특허 공개 제2002-12650호 공보에 개시되어 있다.

[0075]

상기 활성 에스테르 화합물의 시판품으로서, 예를 들면 DIC사 제조의 상품명 "에피클론 EXB9451-65T" 및 "에피클론 EXB9460S-65T" 등을 들 수 있다.

[0076]

상기 벤조옥사진 화합물로서는, 지방족 벤조옥사진 수지 또는 방향족계 벤조옥사진 수지를 들 수 있다.

[0077]

상기 벤조옥사진 화합물의 시판품으로서, 예를 들면 시코쿠 가세이 고교사 제조의 상품명 "P-d형 벤조옥사진" 및 "F-a형 벤조옥사진" 등을 들 수 있다.

[0078]

상기 시아네이트에스테르 수지로서는, 예를 들면 노볼락형 시아네이트에스테르 수지, 비스페놀형 시아네이트에스테르 수지 및 일부가 트리아진화된 예비 중합체 등을 사용할 수 있다. 시아네이트에스테르 수지의 사용에 의해 경화체의 선풍창률을 더욱 낮출 수 있다.

[0079]

상기 말레이미드 화합물은, N,N'-4,4-디페닐메탄비스말레이미드, N,N'-1,3-페닐렌디말레이미드, N,N'-1,4-페닐렌디말레이미드, 1,2-비스(말레이미드)에탄, 1,6-비스말레이미드헥산, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 폴리페닐메탄말레이미드, 비스페놀 A 디페닐에테르비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 1,6-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산 및 이들의 올리고머, 및 말레이미드 골격 함유 디아민 축합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것이 바람직하다. 이들 바람직한 말레이미드 화합물의 사용에 의해 경화체의 선풍창률을 더욱 낮출 수 있으며, 경화체의 유리 전이 온도를 더욱 높일 수 있다. 상기 올리고머는, 상술한 말레이미드 화합물 중의 단량체인 말레이미드 화합물을 축합시킴으로써 얻어진 올리고머이다.

[0080]

그 중에서도, 상기 말레이미드 화합물은 폴리페닐메탄말레이미드 및 비스말레이미드 올리고머 중 적어도 하나인 것이 보다 바람직하다. 상기 비스말레이미드 올리고머는, 페닐메탄비스말레이미드와 4,4-디아미노디페닐메탄의 축합에 의해 얻어진 올리고머인 것이 바람직하다. 이들 바람직한 말레이미드 화합물의 사용에 의해 경화체의 선풍창률을 더욱 낮출 수 있으며, 경화체의 유리 전이 온도를 더욱 높일 수 있다.

[0081]

상기 말레이미드 화합물의 시판품으로서, 폴리페닐메탄말레이미드(야마토 가세이사 제조, 상품명 "BMI-2300") 및 비스말레이미드 올리고머(야마토 가세이사 제조, 상품명 "다이마이드-100H") 등을 들 수 있다.

[0082]

경화제 (B)는, 페놀 화합물, 활성 에스테르 화합물, 시아네이트에스테르 수지 및 벤조옥사진 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것이 바람직하다. 경화제 (B)는, 페놀 화합물, 활성 에스테르 화합물 및 시아네이트에스테르 수지로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다. 이들 바람직한 경화제를 사용한 경우, 수지 조성물을 반응시킨 반응물을 조화 처리할 때 조화 처리에 의해 수지 성분이 악영향을 받기 어렵다.

[0083]

경화제 (B)로서 활성 에스테르 화합물을 사용한 경우에는 유전을 및 유전 정점이 더욱 우수하고, 미세 배선 형성성이 우수하다는 효과가 얻어진다. 그 때문에, 예를 들면 수지 조성물을 빌드업용 절연 재료로서 사용했을 때, 특히 고주파 영역에서의 신호 전송이 우수하다는 효과를 기대할 수 있다.

[0084]

경화제 (B)로서 활성 에스테르 화합물 또는 벤조옥사진 화합물을 사용한 경우에는, 유전을 및 유전 정점이 더욱 우수한 경화체를 얻을 수 있다. 활성 에스테르 화합물은 방향족 다가 에스테르 화합물인 것이 바람직하다. 방향족 다가 에스테르 화합물의 사용에 의해 유전을 및 유전 정점이 더욱 우수한 경화체를 얻을 수 있다.

[0085]

경화제 (B)는, 나프탈렌 구조를 갖는 페놀 화합물, 디시클로펜타디엔 구조를 갖는 페놀 화합물, 비페닐 구조를

갖는 페놀 화합물 및 아미노트리아진 구조를 갖는 페놀 화합물, 활성 에스테르 화합물 및 시아네이트에스테르 수지로 이루어지는 균으로부터 선택된 적어도 1종의 성분 (B1)인 것이 특히 바람직하다. 이들 바람직한 경화제의 사용에 의해 상기 반응물을 조화 처리할 때 조화 처리에 의해 수지 성분이 더욱 악영향을 받기 어렵다. 구체적으로는, 조화 처리시에 상기 반응물의 표면이 지나치게 거칠어지지 않고, 실리카 성분을 선택적으로 이탈시켜 미세한 구멍을 형성할 수 있다. 그 때문에, 경화체의 표면에 표면 조도가 매우 작고 미세한 요철을 형성할 수 있다. 이 중에서도, 비페닐 구조를 갖는 페놀 화합물이 바람직하다.

[0086] 비페닐 구조를 갖는 페놀 화합물, 나프탈렌 구조를 갖는 페놀 화합물 또는 시아네이트에스테르 수지의 사용에 의해 전기 특성, 특히 유전 정접이 우수하고, 강도 및 선풍창률도 우수할 뿐만 아니라 흡수율이 낮은 경화체를 얻을 수 있다.

[0087] 상기 에폭시 수지 및 상기 경화제의 분자량이 크면, 경화체의 표면에 미세한 조면을 형성하기 쉽다. 에폭시 수지의 중량 평균 분자량은 미세한 조면을 형성하는 데 영향을 준다. 단, 경화제의 중량 평균 분자량이 에폭시 수지의 중량 평균 분자량보다 미세한 조면을 형성하는 데 크게 영향을 준다. 경화제의 중량 평균 분자량은 500 이상인 것이 바람직하고, 1800 이상인 것이 보다 바람직하다. 경화제의 중량 평균 분자량의 바람직한 상한은 15000이다.

[0088] 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량 및 상기 경화제의 당량이 크면, 경화체의 표면에 미세한 조면을 형성하기 쉽다. 또한, 경화제가 고체이며 경화제의 연화 온도가 60 °C 이상이면, 경화체의 표면에 미세한 조면을 형성하기 쉽다.

[0089] 에폭시 수지 (A) 100 중량부에 대하여 경화제 (B)의 함유량은 1 내지 200 중량부의 범위 내인 것이 바람직하다. 경화제 (B)의 함유량이 지나치게 적으면, 수지 조성물이 충분히 경화되지 않는 경우가 있다. 경화제 (B)의 함유량이 지나치게 많으면, 에폭시 수지를 경화시키는 효과가 포화되는 경우가 있다. 에폭시 수지 (A) 100 중량부에 대하여 경화제 (B)의 함유량의 바람직한 하한은 30 중량부이고, 바람직한 상한은 140 중량부이다.

[0090] (경화 촉진제)

[0091] 본 발명에 따른 수지 조성물은 경화 촉진제를 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 경화 촉진제는 임의 성분이다. 경화 촉진제는 특별히 한정되지 않는다.

[0092] 상기 경화 촉진제는 이미다졸 경화 촉진제인 것이 바람직하다. 상기 이미다졸 경화 촉진제는, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸류트림멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸류트림멜리테이트, 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-운데실이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-에틸-4'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-[2'-페닐이미다졸이소시아누르산 부가물, 2-페닐이미다졸이소시아누르산 부가물, 2-메틸이미다졸이소시아누르산 부가물, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸 및 2-페닐-4-메틸-5-디히드록시메틸이미다졸로 이루어지는 균으로부터 선택된 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0093] 또한, 상기 경화 촉진제로서는, 트리페놀포스핀 등의 포스핀 화합물, 디아자비시클로운데센(DBU), 디아자비시클로노넨(DBN), DBU의 페놀염, DBN의 페놀염, 옥틸산염, p-톨루엔술폰산염, 포르산염, 오르토프탈산염 또는 페놀노볼락 수지염 등을 들 수 있다.

[0094] 에폭시 수지 (A) 100 중량부에 대하여 상기 경화 촉진제의 함유량은 0.01 내지 3 중량부의 범위 내인 것이 바람직하다. 경화 촉진제의 함유량이 지나치게 적으면, 수지 조성물이 충분히 경화되지 않는 경우가 있다.

[0095] 본 발명에서는, 경화 촉진제를 첨가하지 않아도 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있다. 단, 경화 촉진제를 첨가하지 않는 경우에는, 수지 조성물의 경화가 충분히 진행되지 않아 유리 전이 온도 Tg가 낮아지거나, 경화체의 강도가 충분히 높아지지 않는 경우가 있다. 따라서, 수지 조성물은 경화 촉진제를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0096] 상기 경화 촉진제의 함유량이 지나치게 많으면 반응 개시점이 많아지기 때문에, 수지 조성물을 반경화 또는 경화시켜도 분자량이 충분히 커지지 않거나 에폭시 수지의 가교가 불균일해지는 경우가 있다. 또한, 수지 조성물의 보존 안정성이 악화된다는 문제점도 있다. 에폭시 수지 (A) 100 중량부에 대하여 상기 경화 촉진제의 함유

량의 바람직한 하한은 0.5 중량부이고, 바람직한 상한은 2.0 중량부이다.

- [0097] (실리카 성분 (C))
- [0098] 본 발명에 따른 수지 조성물은, 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있는 실리카 성분 (C)를 함유한다. 실리카 성분 (C)는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다. 또한, 실리카 성분 (C)는, 예를 들면 입도 분포가 상이한 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0099] 본 발명에 따른 수지 조성물에서 실리카 성분 (C)는 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있고, 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분 (C1)을 포함한다. 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 실리카 성분 (C1)의 함유량은 30 내지 100 부피%의 범위 내이다. 이에 따라, 조화 처리된 경화체에 미세한 조면을 형성할 수 있으며, 경화체와 금속층의 접착 강도를 높일 수 있다.
- [0100] 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 실리카 성분 (C1)의 함유량이 30 부피% 미만이면, 경화체 표면의 표면 조도가 커지거나 상기 접착 강도가 낮아진다. 입경 0.2  $\mu\text{m}$  미만의 실리카 성분 (C3)의 함유량이 상대적으로 많아지면, 경화체의 표면 조도는 작아지지만, 상기 접착 강도가 낮아진다. 또한, 입경이 1  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 실리카 성분 (C2)의 함유량이 상대적으로 많아지면, 경화체 표면의 표면 조도가 커지기 쉽다.
- [0101] 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분 (C1)의 함유량은 50 내지 100 부피%의 범위 내인 것이 바람직하고, 65 내지 100 부피%의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 이 경우에는, 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있으며, 경화체와 금속층의 접착 강도를 더욱 높일 수 있다.
- [0102] 실리카 성분 (C)는 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있고, 입경이 1.0  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 실리카 성분 (C2)를 포함하지 않거나, 또는 상기 실리카 성분 (C2)를 포함한다. 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 실리카 성분 (C2)의 함유량은 0 내지 15 부피%의 범위 내인 것이 바람직하다. 실리카 성분 (C2)의 함유량이 상기 바람직한 상한을 만족하면, 수지 조성물을 반응시킨 반응물을 조화 처리할 때 실리카 성분 (C)가 이탈하기 쉬워져서, 경화체와 금속층의 접착 강도를 더욱 높일 수 있다. 또한, 이탈하지 않은 실리카 성분과 수지 성분 사이의 공극에 도금이 잠입하기 어려워져서, 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있다.
- [0103] 실리카 성분 (C)는 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있고, 입경이 0.2  $\mu\text{m}$  미만인 실리카 성분 (C3)을 포함하지 않거나, 또는 상기 실리카 성분 (C3)을 포함한다. 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 실리카 성분 (C3)의 함유량은 0 내지 50 부피%의 범위 내인 것이 바람직하다. 실리카 성분 (C3)의 함유량이 상기 바람직한 상한을 만족하면, 입경이 큰 실리카 성분의 함유량이 상대적으로 많아지고, 따라서 경화체의 표면에 실리카 성분 (C)의 이탈에 의해 형성된 구멍의 깊이가 깊어진다. 그 때문에, 경화체와 금속층의 접착 강도를 더욱 높일 수 있다. 또한, 입경이 큰 실리카 성분의 함유량이 상대적으로 많아지며 입경이 큰 실리카는 비표면적이 작기 때문에, 실리카 성분 (C)와 수지 성분에 의해 형성되는 계면의 계면적이 작아지고, 팽윤 처리 및 조화 처리가 단시간이어도 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있다. 또한, 실리카 성분 (C)와 수지 성분에 의해 형성되는 계면의 계면적이 작아짐으로써 경화체의 흡수율이 낮아진다. 그 때문에, 경화체의 절연 성능이 저하되기 어려워지고, 흡습 조건하에서의 전기 특성의 변화율이 작아진다.
- [0104] 실리카 성분 (C)의 최대 입경은 5  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 최대 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하이면, 상기 반응물을 조화 처리할 때 실리카 성분 (C)가 더욱 이탈하기 쉬워진다. 또한, 조화 처리된 경화체의 표면에 비교적 큰 구멍이 발생하기 어렵고, 균일하면서도 미세한 요철을 형성할 수 있다. 최대 입경이 5  $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 경화체의 표면에 금속층이 회로로서 형성되어 있는 경우 도금의 잠입이 발생하여, 회로에 문제가 발생할 우려가 있다. 예를 들면, 미세 패턴에서의 배선간 또는 층간의 절연 신뢰성을 확보하는 것이 곤란해지는 경우가 있다.
- [0105] 실리카 성분 (C)의 평균 입경으로서, 50 %가 되는 메디안 직경(d50)의 값을 이용할 수 있다. 상기 평균 입경은, 레이저 회절 산란 방식의 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정할 수 있다. 이 평균 입경의 측정 결과로부터, 특정한 입경의 실리카 성분의 함유량을 산출할 수 있다. 실리카 성분의 입경은, 구체적으로 예를 들면 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치(모델 번호 "LA-750", 호리바 세이사쿠쇼사 제조)를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0106] 나프탈렌 구조, 디시클로펜타디엔 구조, 비페닐 구조 및 아미노트리아진 구조 중 어느 하나의 구조를 갖는 페놀 화합물, 방향족 다가 에스테르 화합물 또는 벤조옥사진 화합물을 경화제 (B)로서 사용한 경우, 조화 처리에 의해 실리카 성분 (C)의 주변의 수지 성분은 깎이기 어렵다. 또한, 이들 경화제를 사용한 경우, 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 실리카 성분 (C2)의 함유량이 15 부피%를 초과하면, 실리카 성분 (C)가 더욱 이탈하기 어려워지기 때문에 경화체와 금속층의 접착 강도가 저하되기 쉬워지는 경향이 있다. 그 때문에, 나프탈렌 구조, 디시클

로펜타디엔 구조, 비페닐 구조 및 아미노트리아진 구조 중 어느 하나의 구조를 갖는 페놀 화합물, 방향족 다가 에스테르 화합물 또는 벤조옥사진 화합물을 경화제 (B)로서 사용한 경우, 실리카 성분 (C) 100 부피% 중에 실리카 성분 (C2)는 포함되지 않거나, 또는 15 부피% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

- [0107] 평균 입경이 상이한 복수의 종류의 실리카 입자가 사용될 수도 있다. 세밀 충전을 고려하여, 입도 분포가 상이한 복수의 종류의 실리카 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 예를 들면 부품 내장 기관과 같은 유동성이 요구되는 용도에 상기 수치 조성물을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 평균 입경이 수십 nm인 실리카 입자의 사용에 의해 수치 조성물의 점도를 높이거나, 텍스토포피성을 제어할 수 있다.
- [0108] 나프탈렌 구조, 디시클로펜타디엔 구조, 비페닐 구조 및 아미노트리아진 구조 중 어느 하나의 구조를 갖는 페놀 화합물, 방향족 다가 에스테르 화합물 또는 벤조옥사진 화합물을 경화제 (B)로서 사용한 경우에는, 수치 조성물을 반응시킨 반응물의 표면으로부터 상기 반응물 내에 조화액이 침투하기 어렵고, 실리카 성분 (C)가 비교적 이탈하기 어렵다. 그러나, 실리카 성분 (C1)을 상기 특정한 부피 비율로 사용함으로써, 실리카 성분 (C)를 무리없이 이탈시킬 수 있다. 또한, 경화제 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있으며, 경화제와 금속층의 접착 강도를 높일 수 있다.
- [0109] 경화제의 표면에 L/S가 15  $\mu\text{m}$ /15  $\mu\text{m}$  이하인 미세 배선을 형성하는 경우, 실리카 성분 (C) 100 부피% 중에 상기 실리카 성분 (C2)이 포함되지 않거나, 또는 15 부피% 이하로 포함되어 있고, 실리카 성분 (C)의 최대 입경이 5  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 이 경우에는 도금의 잠입이 발생하지 않고, 실질적인 절연 거리의 길이를 확보할 수 있기 때문에 절연 신뢰성을 높일 수 있다. 또한, "L/S"란, 배선의 폭 방향의 치수 (L)/배선이 형성되어 있지 않은 부분의 폭 방향의 치수 (S)를 나타낸다.
- [0110] 실리카 입자의 형상은 특별히 한정되지 않는다. 실리카 입자의 형상으로서, 예를 들면 구상 또는 부정형상 등을 들 수 있다. 상기 반응물을 조화 처리할 때 실리카 성분이 더욱 이탈하기 쉽기 때문에 실리카 입자는 구상인 것이 바람직하고, 진구상인 것이 보다 바람직하다.
- [0111] 상기 실리카 입자로서는, 천연 실리카 원료를 분쇄하여 얻어지는 결정성 실리카, 천연 실리카 원료를 화염 용융하고, 분쇄하여 얻어지는 파쇄 용융 실리카, 천연 실리카 원료를 화염 용융, 분쇄 및 화염 용융하여 얻어지는 구상 용융 실리카, 폼드 실리카(아에로젤), 또는 졸겔법 실리카 등의 합성 실리카 등을 들 수 있다.
- [0112] 순도가 높기 때문에 상기 실리카 입자로서 용융 실리카가 바람직하게 사용된다. 실리카 입자는, 용제에 분산된 상태에서 실리카 슬러리로서 사용될 수 있다. 실리카 슬러리를 사용한 경우에는, 수치 조성물의 제조시에 작업성 및 생산성을 높일 수 있다.
- [0113] 상기 실란 커플링제로서는, 일반적인 실란 화합물을 사용할 수 있다. 상기 실란 커플링제는, 에폭시실란, 아미노실란, 이소시아네이트실란, 아크릴옥시실란, 메타크릴옥시실란, 비닐실란, 스티릴실란, 우레이도실란, 술폰실란 및 이미다졸실란으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종인 것이 바람직하다. 또한, 실라잔과 같은 알콕시실란에 의해 실리카 입자가 표면 처리될 수도 있다. 실란 커플링제는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0114] 상기 실리카 입자를 상기 실란 커플링제에 의해 표면 처리하여 실리카 성분 (C)를 얻은 후, 상기 실리카 성분 (C)를 수치 조성물에 첨가하는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 실리카 성분 (C)의 분산성을 더욱 높일 수 있다.
- [0115] 상기 실리카 입자를 실란 커플링제에 의해 표면 처리하는 방법으로서, 예를 들면 이하의 제1 내지 제3 방법을 들 수 있다.
- [0116] 제1 방법으로서 건식법을 들 수 있다. 건식법으로서, 예를 들면 실리카 입자에 실란 커플링제를 직접 부착시키는 방법 등을 들 수 있다. 건식법에서는 믹서에 실리카 입자를 투입하고, 교반하면서 실란 커플링제의 알코올 용액 또는 수용액을 적하 또는 분무한 후, 추가로 교반하고 체에 의해 분급한다. 그 후, 가열에 의해 실란 커플링제와 실리카 입자를 탈수 축합시킴으로써, 실리카 성분 (C)를 얻을 수 있다. 얻어진 실리카 성분 (C)는, 용제에 분산된 상태에서 실리카 슬러리로서 사용될 수도 있다.
- [0117] 제2 방법으로서 습식법을 들 수 있다. 습식법으로서, 실리카 입자를 포함하는 실리카 슬러리를 교반하면서 실란 커플링제를 첨가하고 교반한 후, 여과, 건조 및 체에 의한 분급을 행한다. 이어서, 가열에 의해 실란 화합물과 실리카 입자를 탈수 축합시킴으로써, 실리카 성분 (C)를 얻을 수 있다.
- [0118] 제3 방법으로서, 실리카 입자를 포함하는 실리카 슬러리를 교반하면서 실란 커플링제를 첨가한 후, 가열 환류

처리에 의해 탈수 축합을 진행시키는 방법을 들 수 있다. 얻어진 실리카 성분 (C)는 용제에 분산된 상태에서 실리카 슬러리로서 사용될 수도 있다.

[0119] 미처리된 실리카 입자를 사용한 경우, 수지 조성물을 경화시키면 실리카 입자와 에폭시 수지 (A)가 충분히 적응하지 않은 상태에서 복합화된다. 상기 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있는 실리카 성분 (C)를 사용한 경우, 수지 조성물을 반응시키면 실리카 성분 (C)와 에폭시 수지 (A)가 양자의 계면에서 충분히 적응한 상태에서 복합화된다. 그 때문에, 경화체의 유리 전이 온도 Tg가 높아진다. 즉, 미처리된 실리카 입자가 아닌, 상기 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있는 실리카 성분 (C)를 수지 조성물에 함유시킴으로써, 경화체의 유리 전이 온도 Tg를 높일 수 있다. 또한, 실리카 성분 (C)의 분산성을 높일 수 있기 때문에, 더욱 균일한 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 실리카 성분 (C)의 분산성을 높임으로써, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도의 변동을 작게 할 수 있다.

[0120] 또한, 실리카 성분 (C)의 사용에 의해 경화체의 리플로우 내성을 높일 수 있다. 또한, 경화체의 흡수성을 낮출 수 있으며, 절연 신뢰성을 높일 수 있다.

[0121] 본 발명에 따른 수지 조성물 100 부피% 중 실리카 성분 (C)의 함유량은 11 내지 68 부피%의 범위 내이다. 실리카 성분 (C)의 함유량이 11 부피%보다 적으면, 수지 조성물을 반응시킨 반응물을 조화 처리했을 때 실리카 성분 (C)의 이탈에 의해 형성되는 구멍의 총 표면적이 작아진다. 그 때문에, 경화체와 금속층의 접착 강도를 충분히 높일 수 없는 경우가 있다. 실리카 성분 (C)의 함유량이 68 부피%를 초과하면 조화 처리된 경화체가 취약해지기 쉽고, 경화체와 금속층의 접착 강도가 저하되는 경우가 있다.

[0122] 본 발명에 따른 수지 조성물 100 부피% 중 실리카 성분 (C)의 함유량의 바람직한 하한은 12 부피%, 보다 바람직한 하한은 18 부피%, 바람직한 상한은 56 부피%, 보다 바람직한 상한은 36 부피%이다. 실리카 성분 (C)의 함유량이 이 바람직한 범위 내에 있으면, 경화체와 금속층의 접착 강도를 더욱 높일 수 있다.

[0123] (추가될 수 있는 다른 성분)

[0124] 상기 수지 조성물은, 이미다졸실란 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 이미다졸실란 화합물의 사용에 의해 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있다.

[0125] 에폭시 수지 (A) 및 경화제 (B)의 합계 100 중량부에 대하여 상기 이미다졸실란 화합물의 함유량은 0.01 내지 3 중량부의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 이미다졸실란 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있으며, 경화체와 금속층의 조화 접착 강도를 더욱 높일 수 있다. 에폭시 수지 (A) 및 경화제 (B)의 합계 100 중량부에 대하여 상기 이미다졸실란 화합물의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.03 중량부, 보다 바람직한 상한은 2 중량부, 더욱 바람직한 상한은 1 중량부이다. 에폭시 수지 (A) 100 중량부에 대한 경화제 (B)의 함유량이 30 중량부를 초과하는 경우에는, 에폭시 수지 (A) 및 경화제 (B)의 합계 100 중량부에 대하여 상기 이미다졸실란 화합물은 0.01 내지 2 중량부의 범위 내로 함유되는 것이 특히 바람직하다.

[0126] 본 발명에 따른 수지 조성물은, 유기화 층상 규산염을 함유하고 있을 수도 있다.

[0127] 유기화 층상 규산염을 포함하는 수지 조성물에서는, 실리카 성분 (C)의 주위에 유기화 층상 규산염이 존재한다. 그 때문에, 상기 반응물을 팽윤 처리 및 조화 처리할 때, 상기 반응물의 표면에 존재하는 실리카 성분 (C)가 더욱 이탈하기 쉬워진다. 이것은, 유기화 층상 규산염의 층간 또는 유기화 층상 규산염과 수지 성분 사이의 나노 오더의 무수한 계면에 팽윤액 또는 조화액이 침투함과 동시에, 에폭시 수지 (A)와 실리카 성분 (C)의 계면에도 팽윤액 또는 조화액이 침투하기 때문인 것으로 추정된다. 단, 실리카 성분 (C)가 이탈하기 쉬워지는 메커니즘은 분명하지 않다.

[0128] 상기 유기화 층상 규산염으로서는, 예를 들면 스�멕타이트계 점토 광물, 팽윤성 마이커, 버미큘라이트 또는 할로 이사이트 등의 층상 규산염이 유기화 처리된 유기화 층상 규산염을 들 수 있다. 유기화 층상 규산염은 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

[0129] 상기 스�멕타이트계 점토 광물로서는, 몬모릴로나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 베이델라이트, 스티븐사이트 또는 논트로나이트 등을 들 수 있다.

[0130] 상기 유기화 층상 규산염으로서는, 몬모릴로나이트, 헥토라이트 및 팽윤성 마이커로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 층상 규산염이 유기화 처리된 유기화 층상 규산염이 바람직하게 사용된다.

- [0131] 상기 유기화 층상 규산염의 평균 입경은 500 nm 이하인 것이 바람직하다. 유기화 층상 규산염의 평균 입경이 500 nm를 초과하면, 수지 조성물 중에서의 유기화 층상 규산염의 분산성이 저하되는 경우가 있다. 상기 유기화 층상 규산염의 평균 입경은 100 nm 이상인 것이 바람직하다.
- [0132] 상기 유기화 층상 규산염의 평균 입경으로서는, 50 %가 되는 메디안 직경(d50)의 값을 이용할 수 있다. 상기 평균 입경은 레이저 회절 산란 방식의 입도 분포 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0133] 에폭시 수지 (A) 및 경화제 (B)의 합계 100 중량부에 대하여, 상기 유기화 층상 규산염의 함유량은 0.01 내지 3 중량부의 범위 내인 것이 바람직하다. 상기 유기화 층상 규산염의 함유량이 지나치게 적으면, 실리카 성분 (C)를 이탈하기 쉽게 하는 효과가 부족한 경우가 있다. 상기 유기화 층상 규산염의 함유량이 지나치게 많으면, 팽윤액 또는 조화액이 침투하는 계면이 지나치게 많아져 경화체 표면의 표면 조도가 비교적 커지기 쉽다. 특히, 수지 조성물이 밀봉제 용도에 사용되는 경우에는, 유기화 층상 규산염의 함유량이 지나치게 많으면 팽윤액 또는 조화액의 침투 속도가 빨라지기 때문에, 조화 처리에 의해 경화체 표면의 표면 조도가 변화되는 속도가 지나치게 빨라, 팽윤 처리 또는 조화 처리의 처리 시간을 충분히 확보할 수 없는 경우가 있다.
- [0134] 또한, 에폭시 수지 (A) 및 경화제 (B)의 합계 100 중량부에 대하여 유기화 층상 규산염의 함유량이 3 중량부를 초과하는 경우에는, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도가 비교적 커지기 쉬워지는 경향이 있다.
- [0135] 또한, 유기화 층상 규산염을 사용하지 않은 경우에는, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도는 더욱 작아진다. 실리카 성분 (C)와 유기화 층상 규산염의 배합 비율의 조정에 따라, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 제어할 수 있다. 구체적으로, 실리카 성분 (C)의 함유량이 적은 경우에는 유기화 층상 규산염을 비교적 많이 배합하고, 실리카 성분 (C)의 함유량이 많은 경우에는 유기화 층상 규산염을 배합하지 않거나, 또는 비교적 적게 배합함으로써, 경화체 표면의 표면 조도를 작게 제어할 수 있다.
- [0136] 상기 수지 조성물은, 에폭시 수지 (A)뿐만 아니라 필요에 따라 에폭시 수지 (A)와 공중합 가능한 수지를 함유하고 있을 수도 있다.
- [0137] 상기 공중합 가능한 수지는 특별히 한정되지 않는다. 상기 공중합 가능한 수지로서는, 예를 들면 페녹시 수지, 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르 수지 또는 벤조옥사진 수지 등을 들 수 있다. 상기 공중합 가능한 수지는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0138] 상기 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 구체예로서는, 에폭시기, 이소시아네이트기 또는 아미노기 등의 관능기에 의해 폴리페닐렌에테르 수지를 변성시킨 수지 등을 들 수 있다. 상기 열경화형 변성 폴리페닐렌에테르 수지는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0139] 에폭시기에 의해 폴리페닐렌에테르 수지를 변성시킨 경화형 변성 폴리페닐렌에테르 수지의 시판품으로서, 예를 들면 미쯔비시 가스 가가꾸사 제조의 상품명"OPE-2G1y" 등을 들 수 있다.
- [0140] 상기 벤조옥사진 수지는 특별히 한정되지 않는다. 상기 벤조옥사진 수지의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 페닐기, 비페닐기 또는 시클로헥실기 등의 아릴기 골격을 갖는 치환기가 옥사진환의 질소에 결합된 수지, 또는 메틸렌기, 에틸렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프탈렌기 또는 시클로헥실렌기 등의 아릴렌기 골격을 갖는 치환기가 2개의 옥사진환의 질소 사이에 결합된 수지 등을 들 수 있다. 상기 벤조옥사진 수지는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다. 벤조옥사진 수지와 에폭시 수지 (A)의 반응에 의해 경화체의 내열성을 높이거나, 경화체의 흡수성 및 선팽창률을 낮출 수 있다.
- [0141] 또한, 벤조옥사진 단량체 또는 올리고머, 또는 벤조옥사진 단량체 또는 올리고머가 옥사진환의 개환 중합에 의해 고분자량화된 수지는, 상기 벤조옥사진 수지에 포함된다.
- [0142] 상기 수지 조성물에는, 필요에 따라 열가소성 수지류, 에폭시 수지 (A) 이외의 열경화성 수지류, 열가소성 엘라스토머류, 가교 고무, 올리고머류, 무기 화합물, 조핵제, 산화 방지제, 노화 방지제, 열안정제, 광안정제, 자외선 흡수제, 윤활제, 난연 보조제, 대전 방지제, 방담제, 충전제, 연화제, 가소제 또는 착색제 등의 첨가제가 첨가될 수도 있다. 이들 첨가제는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0143] 상기 열가소성 수지류의 구체예로서는, 폴리술폰 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에테르이미드 수지 또는 페녹시 수지 등을 들 수 있다. 상기 열가소성 수지류는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.
- [0144] 상기 열경화성 수지류로서는, 폴리비닐벤질에테르 수지, 또는 이관능 폴리페닐렌에테르 올리고머와 클로로메틸

스티렌의 반응에 의해 얻어지는 반응 생성물 등을 들 수 있다. 상기 이관능 폴리페닐렌에테르 올리고머와 클로로메틸스티렌의 반응에 의해 얻어지는 반응 생성물의 시판품으로서, 미쯔비시 가스 가가꾸사 제조의 상품명 "OPE-2St" 등을 들 수 있다. 상기 열경화성 수지류는 1종만이 사용될 수도 있고, 2종 이상이 병용될 수도 있다.

[0145] 상기 열가소성 수지류 또는 상기 열경화성 수지류를 사용하는 경우, 에폭시 수지 (A) 100 중량부에 대하여 상기 열가소성 수지류 또는 상기 열경화성 수지류의 함유량은 0.5 내지 50 중량부의 범위 내인 것이 바람직하고, 1 내지 20 중량부의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 열가소성 수지류 또는 열경화성 수지류의 함유량이 지나치게 적으면 경화체의 신장이나 인성이 충분히 높아지지 않는 경우가 있으며, 지나치게 많으면 경화체의 강도가 저하되는 경우가 있다.

[0146] (수지 조성물)

[0147] 본 발명에 따른 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 수지 조성물의 제조 방법으로서, 예를 들면 에폭시 수지 (A)와, 경화제 (B)와, 실리카 성분 (C)와, 필요에 따라 배합되는 성분을 용제에 첨가한 후, 건조하여 용제를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

[0148] 본 발명에 따른 수지 조성물은, 예를 들면 적당한 용매에 용해된 후 사용될 수도 있다.

[0149] 본 발명에 따른 수지 조성물의 용도는 특별히 한정되지 않는다. 상기 수지 조성물은, 예를 들면 다층 기판의 코어층 또는 빌드업층 등을 형성하는 기판용 재료, 접착 시트, 적층판, 수지 부착 동박, 동장 적층판, TAB용 테이프, 인쇄 기판, 프리프레그 또는 바니시 등에 바람직하게 사용된다.

[0150] 또한, 본 발명에 따른 수지 조성물의 사용에 의해 경화체의 표면에 미세한 구멍을 형성할 수 있다. 그 때문에, 경화체의 표면에 미세한 배선을 형성할 수 있으며, 상기 배선에서의 신호 전송 속도를 빠르게 할 수 있다. 따라서, 상기 수지 조성물은 수지 부착 동박, 동장 적층판, 인쇄 기판, 프리프레그, 접착 시트 또는 TAB용 테이프 등의 절연성이 요구되는 용도에 바람직하게 사용된다.

[0151] 경화체의 표면에 도전성 도금층을 형성한 후 회로를 형성하는 에디티브법, 및 세미에디티브법 등에 의해 경화체와 도전성 도금층을 복수 적층하는 빌드업 기판 등에, 상기 수지 조성물은 보다 바람직하게 사용된다. 이 경우에는, 경화체와 도전성 도금층의 접합 신뢰성을 높일 수 있다. 또한, 경화체의 표면에 형성된 실리카 성분 (C)가 탈락된 구멍이 작기 때문에, 패턴 사이의 절연 신뢰성을 높일 수 있다. 또한, 실리카 성분 (C)가 탈락된 구멍의 깊이가 얕기 때문에, 층간의 절연 신뢰성을 높일 수 있다. 따라서, 신뢰성이 높은 미세한 배선을 형성할 수 있다.

[0152] 상기 수지 조성물은, 밀봉용 재료 또는 솔더 레지스트 등에도 사용할 수 있다. 또한, 경화체의 표면에 형성된 배선의 고속 신호 전송 성능을 높일 수 있기 때문에, 높은 고주파 특성이 요구되는 패시브 부품 또는 액티브 부품이 내장된 부품 내장 기판 등에도 상기 수지 조성물을 사용할 수 있다.

[0153] 본 발명에 따른 수지 조성물은 다공질 기재에 함침되어 프리프레그로서 사용될 수도 있다.

[0154] 상기 다공질 기재는 상기 수지 조성물을 함침시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 상기 다공질 기재로서는, 유기 섬유 또는 유리 섬유 등을 들 수 있다. 상기 유기 섬유로서는, 카본 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아라미드 섬유 또는 폴리에스테르 섬유 등을 들 수 있다. 또한, 다공질 기재의 형태로서는 평직 또는 능직 등의 직물의 형태, 또는 부직포의 형태 등을 들 수 있다. 상기 다공질 기재는 유리 섬유 부직포인 것이 바람직하다.

[0155] (경화제 및 적층제)

[0156] 본 발명에 따른 수지 조성물을 반응시킴으로써 반응물을 얻을 수 있다. 얻어진 반응물을 조화 처리함으로써 경화체를 얻을 수 있다.

[0157] 얻어진 경화체는 일반적으로 B 스테이지라고 불리는 반경화 상태이다. 본 명세서에서 경화체는 반경화체로부터 완전한 경화 상태인 경화체까지의 범위를 의미한다. 반경화체란, 완전히 경화되지 않은 것이다. 반경화체는 경화가 더욱 진행될 수 있는 것이다.

[0158] 본 발명에 따른 경화체는, 구체적으로는 이하와 같이 하여 얻어진다.

[0159] 상기 수지 조성물을 반응(예비 경화 또는 반경화)시켜 반응물을 얻는다. 상기 수지 조성물을 적절히 반응시키

기 위해, 상기 수지 조성물을 가열 또는 빛의 조사 등에 의해 반응시키는 것이 바람직하다.

- [0160] 상기 수지 조성물을 반응시킬 때의 가열 온도는 특별히 한정되지 않는다. 가열 온도는 130 내지 190 °C의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 가열 온도가 130 °C보다 낮으면, 수지 조성물이 충분히 경화되지 않기 때문에 조화 처리된 경화체 표면의 요철이 커지기 쉽다. 가열 온도가 190 °C보다 높으면, 수지 조성물의 경화 반응이 급속히 진행되기 쉽다. 그 때문에, 경화도가 부분적으로 상이하기 쉽고, 거친 부분과 조밀한 부분이 형성되기 쉽다. 그 결과, 경화체 표면의 요철이 커진다.
- [0161] 상기 수지 조성물을 반응시킬 때의 가열 시간은 특별히 한정되지 않는다. 가열 시간은 30분 이상인 것이 바람직하다. 가열 시간이 30분보다 짧으면, 수지 조성물이 충분히 경화되지 않기 때문에 조화 처리된 경화체 표면의 요철이 커진다. 생산성을 높이는 관점에서는, 가열 시간은 1 시간 이하인 것이 바람직하다.
- [0162] 경화체의 표면에 미세한 요철을 형성하기 위해, 상기 반응물은 조화 처리된다. 상기 조화 처리 전에 반응물은 팽윤 처리되는 것이 바람직하다. 단, 상기 반응물은 반드시 팽윤 처리되지 않을 수도 있다.
- [0163] 상기 팽윤 처리의 방법으로는, 예를 들면 에틸렌글리콜 등을 주성분으로 하는 화합물의 수용액 또는 유기 용매 분산 용액 등에 의해 상기 반응물을 처리하는 방법이 이용된다. 상기 팽윤 처리에는 40 중량% 에틸렌글리콜 수용액이 바람직하게 사용된다.
- [0164] 상기 조화 처리에는, 예를 들면 망간 화합물, 크롬 화합물 또는 과황산 화합물 등의 화학 산화제 등이 사용된다. 이들 화학 산화제는 물 또는 유기 용제가 첨가된 후, 수용액 또는 유기 용매 분산 용액으로서 사용된다.
- [0165] 상기 망간 화합물로서는, 과망간산칼륨 또는 과망간산나트륨 등을 들 수 있다. 상기 크롬 화합물로서는, 중크롬산칼륨 또는 무수 크롬산칼륨 등을 들 수 있다. 상기 과황산 화합물로서는, 과황산나트륨, 과황산칼륨 또는 과황산암모늄 등을 들 수 있다.
- [0166] 상기 조화 처리의 방법은 특별히 한정되지 않는다. 상기 조화 처리에는, 예를 들면 30 내지 90 g/L 과망간산 또는 과망간산염 용액, 또는 30 내지 90 g/L 수산화나트륨 용액이 바람직하게 사용된다.
- [0167] 조화 처리의 횟수가 많으면 조화 효과도 크다. 그러나, 조화 처리의 횟수가 3회를 초과하면 조화 효과가 포화되는 경우가 있거나, 또는 경화체 표면의 수지 성분이 필요 이상으로 깎여 경화체의 표면에 실리카 성분이 이탈한 형상의 구멍이 형성되기 어려워진다. 그 때문에, 조화 처리는 1회 또는 2회 행해지는 것이 바람직하다.
- [0168] 상기 반응물은, 50 내지 80 °C에서 5 내지 30분 조화 처리되는 것이 바람직하다. 상기 반응물이 상기 팽윤 처리되는 경우, 상기 반응물은 50 내지 80 °C에서 5 내지 30분 팽윤 처리되는 것이 바람직하다. 조화 처리 또는 팽윤 처리가 복수회 행해지는 경우, 상기 조화 처리 또는 팽윤 처리의 시간은 합계된 시간을 나타낸다. 상기 특정한 수지 조성물을 반응시킨 반응물을 상기 조건으로 조화 처리 또는 팽윤 처리함으로써, 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있다. 구체적으로는, 조화 처리된 표면의 산술 평균 조도 Ra가 0.3 μm 이하이고, 십점 평균 조도 Rz가 3.0 μm 이하인 경화체를 더욱 용이하게 얻을 수 있다.
- [0169] 실리카 성분 (C) 중에 실리카 성분 (C1)을 상기 특정한 부피 분율로 함유하고, 수지 조성물 중에 실리카 성분 (C)를 상기 특정한 부피 분율로 함유하는 수지 조성물을 반응시킨 반응물의 사용에 의해 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있다.
- [0170] 또한, 본원 발명자들은 입경이 0.2 μm 미만인 실리카 성분 (C3)과, 입경이 0.2 내지 1.0 μm인 실리카 성분 (C1)과, 입경이 1.0 μm를 초과하는 실리카 성분 (C3)의 부피 분율이 특정한 범위 내이면, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 더욱 작게 할 수 있으며, 경화체와 금속층의 접착 강도를 더욱 높일 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 에폭시 수지 (A)로서 특정한 상기 성분 (A1)을 사용하거나, 경화제 (B)로서 특정한 상기 성분 (B1)을 사용함으로써, 더욱 작은 표면 조도와 더욱 높은 접착 강도를 양립할 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0171] 도 1에, 본 발명의 한 실시 형태에 따른 경화체를 모식적으로 부분 절결 정면 단면도로 나타낸다.
- [0172] 도 1에 나타낸 바와 같이, 경화체 (1)의 표면 (1a)에는 실리카 성분 (C)의 이탈에 의해 형성된 구멍 (1b)가 형성되어 있다.
- [0173] 본 발명에 따른 수지 조성물에서는, 상기 실리카 입자가 실란 커플링제에 의해 표면 처리되어 있는 실리카 성분 (C)가 함유되어 있기 때문에, 실리카 성분 (C)의 분산성이 우수하다. 따라서, 경화체 (1)에는 실리카 성분 (C)의 응집물의 이탈에 의한 큰 구멍이 형성되기 어렵다. 따라서, 경화체 (1)의 강도가 국소적으로 저하되지

어렵고, 경화체 (1)과 금속층의 접착 강도를 높일 수 있다. 또한, 경화체의 선펡창률을 낮추기 위해 실리카 성분 (C)를 수지 조성물에 많이 배합할 수 있다. 실리카 성분 (C)를 많이 배합하여도 경화체 (1)의 표면에 미세한 복수의 구멍 (1b)를 형성할 수 있다. 구멍 (1b)는 실리카 성분 (C)가 수개 정도, 예를 들면 2 내지 10개 정도 합쳐져 이탈한 구멍일 수도 있다.

[0174] 실리카 성분 (C)의 이탈에 의해 형성된 구멍 (1b)의 근방에서는, 도 1에 화살표 (A)로 나타난 부분의 수지 성분이 필요 이상으로 많이 깎여 있지 않다. 특히 나프탈렌 구조, 디시클로펜타디엔 구조, 비페닐 구조 또는 아미노트리아진 구조 중 어느 하나의 구조를 갖는 페놀 화합물, 방향족 다가 에스테르 화합물 또는 벤조옥사진 구조를 갖는 화합물을 경화제 (B)로서 사용한 경우, 실리카 성분 (C)의 이탈에 의해 형성된 구멍 (1b)의 표면에서는 수지 성분이 비교적 많이 깎이기 쉽다. 그러나, 실리카 성분 (C)를 사용한 경우에는, 나프탈렌 구조, 디시클로펜타디엔 구조, 비페닐 구조 및 아미노트리아진 구조 중 어느 하나의 구조를 갖는 페놀 화합물, 방향족 다가 에스테르 화합물 또는 벤조옥사진 구조를 갖는 화합물을 경화제 (B)로서 사용하여도 수지 성분이 필요 이상으로 많이 깎이지 않는다. 그 때문에, 경화체의 강도를 높일 수 있다.

[0175] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 경화체 (1)의 조화 처리된 표면의 산술 평균 조도 Ra는 0.3  $\mu\text{m}$  이하이고, 십점 평균 조도 Rz는 3.0  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 상기 조화 처리된 표면의 산술 평균 조도 Ra는 0.2  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 0.15  $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 조화 처리된 표면의 십점 평균 조도 Rz는 2  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5  $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 산술 평균 조도 Ra가 지나치게 크거나 상기 십점 평균 조도 Rz가 지나치게 크면, 경화체의 표면에 형성된 배선에서의 전기 신호의 전송 속도를 고속화할 수 없는 경우가 있다. 산술 평균 조도 Ra 및 십점 평균 조도 Rz는, JIS B0601-1994에 준거한 측정법에 의해 구할 수 있다.

[0176] 경화체 (1)의 표면에 형성된 복수의 구멍의 평균 직경은 5  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 복수의 구멍의 평균 직경이 5  $\mu\text{m}$ 보다 크면 경화체의 표면에 L/S가 작은 배선을 형성하는 것이 곤란한 경우가 있으며, 형성된 배선간이 단락되기 쉬워진다.

[0177] 경화체 (1)에는 필요에 따라 공지된 도금용 촉매를 실시하거나 무전해 도금을 실시한 후, 전해 도금을 실시할 수 있다. 경화체 (1)의 표면을 도금 처리함으로써, 경화체 (1)과 금속층 (2)를 구비하는 적층체 (10)을 얻을 수 있다. 경화체 (1)이 반경화 상태인 경우, 경화체 (1)은 필요에 따라 경화된다.

[0178] 도 2에, 경화체 (1)의 상면 (1a)에 도금 처리에 의해 금속층 (2)가 형성된 적층체 (10)을 부분 절결 정면 단면도로 나타낸다. 도 2에 나타난 적층체 (10)에서는, 금속층 (2)가 경화체 (1)의 상면 (1a)에 형성된 미세한 구멍 (1b) 내에 이르고 있다. 따라서, 물리적인 앵커 효과에 의해 경화체 (1)과 금속층 (2)의 접착 강도를 높일 수 있다. 또한, 실리카 성분 (C)의 이탈에 의해 형성된 구멍 (1b)의 근방에서는, 수지 성분이 필요 이상으로 많이 깎여 있지 않기 때문에 경화체 (1)과 금속층 (2)의 접착 강도를 높일 수 있다.

[0179] 실리카 성분 (C)의 평균 입경이 작을수록 경화체 (1)의 표면에 미세한 요철을 형성할 수 있다. 실리카 성분 (C) 100 부피% 중에 입경이 비교적 작은 실리카 성분 (C1)이 상기 특정한 부피 비율로 함유되어 있기 때문에 구멍 (1b)를 작게 할 수 있으며, 따라서 경화체 (1)의 표면에 미세한 요철을 형성할 수 있다. 그 때문에, 회로의 배선의 미세 정도를 나타내는 L/S를 작게 할 수 있다.

[0180] L/S가 작은 구리 등의 배선을 경화체 (1)의 표면 (1a)에 형성한 경우, 배선의 신호 처리 속도를 높일 수 있다. 예를 들면, 신호가 5 GHz 이상인 고주파역도 경화체 (1)의 표면 조도가 작기 때문에, 경화체 (1)과 금속층 (2)의 계면에서의 전기 신호의 손실을 작게 할 수 있다.

[0181] L/S가 45  $\mu\text{m}/45 \mu\text{m}$ 보다 작은 경우, 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 실리카 성분 (C1)의 함유량이 30 내지 100 부피%의 범위 내인 수지 조성물의 사용에 의해 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있다.

[0182] L/S가 13  $\mu\text{m}/13 \mu\text{m}$ 보다 작은 경우, 실리카 성분 (C) 100 부피% 중 실리카 성분 (C1)의 함유량이 65 내지 100 부피%의 범위 내인 수지 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, L/S가 13  $\mu\text{m}/13 \mu\text{m}$ 보다 작은 경우, 실리카 성분 (C) 100 부피% 중에 실리카 성분 (C2)가 포함되지 않거나, 또는 15 부피% 이하로 포함되는 수지 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, L/S가 13  $\mu\text{m}/13 \mu\text{m}$ 보다 작은 경우, 실리카 성분 (C)의 최대 입경은 5  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 이러한 경우에는, 조화 처리된 경화체 표면의 표면 조도를 작게 할 수 있다.

[0183] 본 발명에 따른 수지 조성물을 사용하여 경화체를 형성함으로써 표면 조도의 변동이 작고, 예를 들면 L/S가 13  $\mu\text{m}/13 \mu\text{m}$  정도인 미세한 배선을 경화체의 표면에 형성할 수 있다. 또한, 배선간의 단락을 발생시키지 않고, L/S가 10  $\mu\text{m}/10 \mu\text{m}$  이하인 미세한 배선을 경화체 (1)의 표면에 형성할 수 있다. 이러한 배선이 형성된 경화체

(1)에서는, 안정적이면서도 작은 손실로 전기 신호를 전송할 수 있다.

- [0184] 상기 금속층 (2)를 형성하는 재료로서, 실드용 또는 회로 형성용 등에 사용되는 금속박 또는 금속 도금, 또는 회로 보호용에 사용하는 도금용 재료를 사용할 수 있다.
- [0185] 상기 도금 재료로서는, 예를 들면 금, 은, 구리, 로듐, 팔라듐, 니켈 또는 주석 등을 들 수 있다. 이들 2종 이상의 합금을 사용할 수도 있고, 2종 이상의 도금 재료에 의해 복수층의 금속층을 형성할 수도 있다. 또한, 목적에 따라, 도금 재료에는 상기 금속 이외의 다른 금속 또는 물질이 함유될 수도 있다. 금속층 (2)는, 구리 도금 처리에 의해 형성된 구리 도금층인 것이 바람직하다.
- [0186] 적층체 (10)에서는, 경화체 (1)과 금속층 (2)의 접착 강도가 4.9 N/cm 이상인 것이 바람직하다. 적층체 (10)은 적층판으로서 사용할 수 있다.
- [0187] (시트상 성형체 및 다층 적층판)
- [0188] 상기 수지 조성물, 상기 프리프레그, 또는 상기 수지 조성물 또는 상기 프리프레그를 경화시킨 경화체를 시트상으로 성형함으로써, 시트상 성형체를 얻을 수 있다.
- [0189] 또한, 본 명세서에 있어서 시트에는 필름도 포함된다. 또한, 시트는 자립성을 갖고 있을 수도 있고, 자립성을 갖고 있지 않을 수도 있다. 시트상 성형체에는 접착성 시트가 포함된다.
- [0190] 상기 수지 조성물을 시트상으로 성형하는 방법으로서, 예를 들면 압출기를 사용하여 수지 조성물을 용융 혼련하고, 압출한 후, T 다이 또는 서클러 다이 등에 의해 필름상으로 성형하는 압출 성형법, 수지 조성물을 유기 용제 등의 용매에 용해 또는 분산시킨 후, 캐스팅하여 필름상으로 성형하는 캐스팅 성형법, 또는 종래 공지된 기타 시트 성형법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 박형화를 진행시킬 수 있기 때문에 압출 성형법 또는 캐스팅 성형법이 바람직하다.
- [0191] 다층 적층판은 적층된 상기 시트상 성형체와, 상기 시트상 성형체 사이에 배치된 적어도 1개의 금속층을 구비한다. 다층 적층판에서는, 최표층의 시트상 성형체의 외측의 표면에 적층된 금속층이 더 구비되어 있을 수도 있다.
- [0192] 상기 다층 적층판의 시트상 성형체에는, 적어도 일부의 영역에 접착층이 배치되어 있을 수도 있다. 또한, 다층 적층판이 적층된 시트상 성형체에는, 적어도 일부의 영역에 접착층이 배치되어 있을 수도 있다.
- [0193] 상기 다층 적층판의 금속층은 회로로서 형성되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 시트상 성형체와 금속층의 접착 강도가 높기 때문에 회로의 신뢰성을 높일 수 있다.
- [0194] 도 3에 본 발명의 한 실시 형태에 따른 수지 조성물을 사용한 다층 적층판의 일례를 모식적으로 부분 절결 정면 단면도로 나타낸다.
- [0195] 도 3에 나타낸 다층 적층판 (11)에서는, 기관 (12)의 상면 (12a)에 복수의 경화체 (13) 내지 (16)이 적층되어 있다. 최상층의 경화체 (16) 이외의 경화체 (13) 내지 (15)에는, 상면의 일부 영역에 금속층 (17)이 형성되어 있다. 즉, 적층된 경화체 (13) 내지 (16)의 각 층간에 금속층 (17)이 각각 배치되어 있다. 하층의 금속층 (17)과 상층의 금속층 (17)은 도시하지 않은 비아홀 접속 및 스루홀 접속 중 적어도 하나에 의해 서로 접속되어 있다.
- [0196] 다층 적층판 (11)에서는, 경화체 (13) 내지 (16)이 본 발명의 한 실시 형태에 따른 수지 조성물을 시트상으로 성형함으로써 얻어진 시트상 성형체를 경화시킴으로써 형성되어 있다. 그 때문에, 경화체 (13) 내지 (16)의 표면에는 도시하지 않은 미세한 구멍이 형성되어 있다. 또한, 미세한 구멍의 내부에 금속층 (17)이 이르고 있다. 따라서, 경화체 (13) 내지 (16)과 금속층 (17)의 접착 강도를 높일 수 있다. 또한, 다층 적층판 (11)에서는, 금속층 (17)의 폭 방향 치수 (L)과 금속층 (17)이 형성되어 있지 않은 부분의 폭 방향 치수 (S)를 작게 할 수 있다.
- [0197] 또한, 반송의 보조, 먼지의 부착 또는 손상의 방지 등을 목적으로서, 상술한 시트상 성형체 또는 적층판의 표면에는 필름이 적층될 수도 있다.
- [0198] 상기 필름으로서, 수지 코팅지, 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 필름 또는 폴리프로필렌(PP) 필름 등을 들 수 있다. 이들 필름은, 필요에 따라 이형성을 높이기 위해 이형 처리되어 있을 수도 있다.

- [0199] 상기 이형 처리의 방법으로서, 실리콘 화합물, 불소 화합물 또는 계면활성제 등을 상기 필름 중에 함유시키는 방법, 상기 필름의 표면에 요철을 부여하는 방법, 또는 실리콘 화합물, 불소 화합물 또는 계면활성제 등의 이형성을 갖는 물질을 상기 필름의 표면에 도포하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 필름의 표면에 요철을 부여하는 방법으로서, 상기 필름의 표면에 엠보싱 가공 등을 실시하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0200] 상기 필름을 보호하기 위해, 수지 코팅지, 폴리에스테르 필름, PET 필름, PP 필름 등의 보호 필름이 상기 필름에 적층되어 있을 수도 있다.
- [0201] 상기 부피 분율을 구할 때 진비중을 측정할 필요가 있다. 진비중을 측정할 때에는, 측정 원리가 아르키메데스 법에 따른 측정 장치를 사용할 수 있다.
- [0202] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예로 한정되지 않는다.
- [0203] 실시예 및 비교예에서는, 이하에 나타내는 재료를 사용하였다.
- [0204] (에폭시 수지)
- [0205] 비페닐형 에폭시 수지(닛본 가야꾸사 제조, 상품명 "NC-3000-H", 비중: 1.17)
- [0206] 비스페놀 A형 에폭시 수지(닛본 가야꾸사 제조, 상품명 "RE-310S", 비중: 1.17)
- [0207] 안트라센형 에폭시 수지(재팬 에폭시 레진사 제조, 상품명 "YX8800", 비중: 1.17)
- [0208] 나프탈렌형 에폭시 수지(닛본 가야꾸사 제조, 상품명 "NC-7300L", 비중: 1.17)
- [0209] 트리아진 골격 함유 에폭시 수지(닛산 가가꾸 고교사 제조, 상품명 "TEPIC-SP", 비중: 1.45)
- [0210] (경화제)
- [0211] 비페닐 구조를 갖는 페놀 경화제(메이와 가세이사 제조, 상품명 "MEH7851-4H", 상기 화학식 7로 표시되는 페놀 화합물에 상당하고, 비중 1.17)
- [0212] α-나프톨형 페놀 경화제(도토 가세이사 제조, 상품명 "SN-485", 비중 1.20)
- [0213] 활성 에스테르 화합물(DIC사 제조, 상품명 "에피클론 EXB9460S-65T", 고형분 65 중량%의 톨루엔 용액, 비중: 1.22)
- [0214] 시아네이트에스테르 수지(론자(Lonza)사 제조, 상품명 "프리마세트(PRIMASET) BA-230S", 고형분 75 중량%의 메틸에틸케톤 용액, 용액의 비중: 1.09, 시아네이트에스테르 수지 단일체의 비중: 1.18)
- [0215] (경화 촉진제)
- [0216] 이미다졸 경화 촉진제(시코쿠 가세이 고교사 제조, 상품명 "2PN-CN", 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 비중 1.26)
- [0217] (실리카 슬러리)
- [0218] 실리카 성분 (1) 50 중량% 함유 슬러리:
- [0219] 실리카 입자(에드마 테크스사 제조, 상품명 "SOC1") 100 중량부가 아미노실란(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명 "KBM-573") 2 중량부에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (1)(비중 2.20) 50 중량%와, DMF(N,N-디메틸포름아미드) 50 중량%를 포함하는 실리카 성분 (1) 50 중량% 함유 슬러리
- [0220] 실리카 성분 (2) 50 중량% 함유 슬러리:
- [0221] 실리카 입자(다쓰모리사 제조, 상품명 "1-Fx") 100 중량부가 아미노실란(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명 "KBM-573") 2 중량부에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (2)(비중 2.20) 50 중량%와, DMF 50 중량%를 포함하는 실리카 성분 (2) 50 중량% 함유 슬러리
- [0222] 실리카 성분 (3) 30 중량% 함유 슬러리:
- [0223] 실리카 입자(덴키 가가꾸 고교사 제조, 상품명 "UFP-80") 100 중량부가 아미노실란(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명 "KBM-573") 2 중량부에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (3)(비중 2.20) 30 중량%와, DMF 70 중량%를 포함하는 실리카 성분 (3) 30 중량% 함유 슬러리

- [0224] 실리카 성분 (4) 50 중량% 함유 슬러리:
- [0225] 실리카 입자(텐키 가가꾸 고교사 제조, 상품명 "B-21") 100 중량부가 아미노실란(신에쓰 가가꾸 고교사 제조, 상품명 "KBM-573") 2 중량부에 의해 표면 처리된 실리카 성분 (4)(비중 2.20) 50 중량%와, DMF 50 중량%를 포함하는 실리카 성분 (4) 50 중량% 함유 슬러리
- [0226] 상기 실리카 성분 (1) 내지 (4) 함유 슬러리의 입도 분포를 측정하였다. 상기 실리카 성분 (1) 내지 (4) 함유 슬러리에 포함되는 실리카 성분 100 부피% 중 입경 0.2  $\mu\text{m}$  미만의 실리카 성분과, 입경 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분과, 입경 1.0  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 실리카 성분의 함유량을 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 상기 실리카 성분 (1) 내지 (4) 함유 슬러리에 포함되는 실리카 성분의 최대 입경을 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 실리카 성분의 입경은, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치(모델 번호 "LA-750", 호리바 세이사꾸쇼 제조)를 사용하여 측정하였다.

표 1

	실리카 성분(1)	실리카 성분(2)	실리카 성분(3)	실리카 성분(4)
입경 0.2 $\mu\text{m}$ 미만의 실리카 성분의 부피%※1	20	37	100	0
입경 0.2~1.0 $\mu\text{m}$ 의 실리카 성분의 부피%※1	74	63	0	18
입경 1.0 $\mu\text{m}$ 를 초과하는 실리카 성분의 부피%※1	6	0	0	82
최대 입경 ( $\mu\text{m}$ )	5.0	5.0	1.0	6.0

※1 전체 실리카 성분 100 부피 % 중의 함유량

- [0227]
- [0228] (용제)
- [0229] N,N-디메틸포름아미드(DMF, 특급, 와코 준야꾸사 제조)
- [0230] (실시예 1)
- [0231] (1) 수지 조성물의 제조
- [0232] 상기 실리카 성분 (1) 50 중량% 함유 슬러리 53.08 g과 DMF 7.00 g을 혼합하여, 균일한 용액이 될 때까지 상온에서 교반하였다. 그 후, 상기 이미다졸 경화 촉진제(시코쿠 가세이 고교사 제조, 상품명 "2PN-CN") 0.20 g을 더 첨가하고, 균일한 용액이 될 때까지 상온에서 교반하였다.
- [0233] 이어서, 에폭시 수지로서의 비스페놀 A형 에폭시 수지(닛본 가야꾸사 제조, 상품명 "RE-310S") 18.61 g을 첨가하고, 균일한 용액이 될 때까지 상온에서 교반하여 용액을 얻었다. 얻어진 용액에 경화제로서의 비페닐 구조를 갖는 페놀 경화제(메이와 가세이사 제조, 상품명 "MEH7851-4H") 21.00 g을 첨가하고, 균일한 용액이 될 때까지 상온에서 교반하여 수지 조성물을 제조하였다.
- [0234] (2) 수지 조성물의 미경화물의 제작
- [0235] 이형 처리된 투명한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(상품명 "PET5011 550", 두께 50  $\mu\text{m}$ , 린텍사 제조)을 준비하였다. 이 PET 필름 위에 어플리케이터를 사용하여 건조 후의 두께가 50  $\mu\text{m}$ 가 되도록 얻어진 수지 조성물을 도공하였다. 이어서, 100  $^{\circ}\text{C}$ 의 기어 오븐 내에서 12분간 건조함으로써, 세로 200 mm×가로 200 mm×두께 50  $\mu\text{m}$  크기의 시트상의 수지 조성물의 미경화물을 제작하였다.
- [0236] (3) 경화체의 제작
- [0237] 얻어진 시트상의 수지 조성물의 미경화물을 유리 에폭시 기판(FR-4, 모델 번호 "CS-3665", 리쇼 고교사 제조)에 진공 라미네이트하고, 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분 반응시켰다. 이와 같이 하여 유리 에폭시 기판 위에 반응물을 형성하여, 유리 에폭시 기판과 반응물의 적층 샘플을 얻었다. 그 후, 하기의 팽윤 처리를 행한 후, 하기의 조화 처리(과망간산염 처리)를 행하였다.
- [0238] 팽윤 처리:
- [0239] 80  $^{\circ}\text{C}$ 의 팽윤액(스웰링 덱 세큐리간트 P, 아토텍 재팬사 제조)에 상기 적층 샘플을 넣고, 팽윤 온도 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서

15분간 요동시켰다. 그 후, 순수로 세정하였다.

- [0240] 조화 처리(과망간산염 처리):
- [0241] 80 °C의 과망간산칼륨(콘센트레이트 컴팩트 CP, 아토텍 재팬사 제조) 조화 수용액에 팽윤 처리된 상기 적층 샘플을 넣고, 조화 온도 80 °C에서 15분간 요동시켰다. 그 후, 25 °C의 세정액(리덕션 세큐리간트 P, 아토텍 재팬사 제조)에 의해 2분간 세정한 후, 순수로 더 세정하였다. 이와 같이 하여, 유리 에폭시 기판 위에 조화 처리된 경화체 A를 형성하였다.
- [0242] (4) 적층체의 제작
- [0243] 상기 조화 처리 후에 하기의 구리 도금 처리를 행하였다.
- [0244] 구리 도금 처리:
- [0245] 유리 에폭시 기판 위에 형성된 경화체에 이하의 절차로 무전해 구리 도금 및 전해 구리 도금 처리를 실시하였다.
- [0246] 조화 처리된 경화체 A의 표면을 60 °C의 알칼리 클리너(클리너 세큐리간트 902)로 5분간 처리하고, 탈지 세정하였다. 세정 후, 상기 경화체를 25 °C의 프리딤액(프리딤 네오간트 B)으로 2분간 처리하였다. 그 후, 상기 경화체를 40 °C의 액티베이터액(액티베이터 네오간트 834)으로 5분간 처리하고, 팔라듐 촉매를 첨가하였다. 이어서, 30 °C의 환원액(리듀서 네오간트 WA)에 의해 경화체를 5분간 처리하였다.
- [0247] 이어서, 상기 경화체를 화학 구리액(베이직 프린트간트 MSK-DK, 코퍼 프린트간트 MSK, 스테빌라이저 프린트간트 MSK)에 넣고, 무전해 도금을 도금 두께가 0.5 μm 정도가 될 때까지 실시하였다. 무전해 도금 후, 잔류하고 있는 수소 가스를 제거하기 위해 120 °C의 온도에서 30분간 어닐링을 가하였다. 무전해 도금 공정까지의 모든 공정은 비이커 스케일로 처리액을 1 L로 하고, 경화체를 요동시키면서 실시하였다.
- [0248] 이어서, 무전해 도금 처리된 경화체에 전해 도금을 도금 두께가 25 μm가 될 때까지 실시하였다. 전기 구리 도금으로서 황산구리(리듀서 Cu)를 사용하여 0.6 A/cm<sup>2</sup>의 전류를 흘렸다. 그 후, 경화체를 180 °C에서 1 시간 가열하고, 경화체를 추가로 경화시켰다. 이와 같이 하여, 경화체 위에 구리 도금층이 형성된 적층체를 얻었다.
- [0249] (실시에 3, 4, 6 내지 14, 참고예 2, 5 및 비교예 1 내지 10)
- [0250] 사용한 재료의 종류 및 배합량을 하기 표 2 내지 4에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 수지 조성물을 제조하고, 시트상의 수지 조성물의 미경화물, 경화체 및 적층체를 제작하였다. 또한, 수지 조성물이 이미다졸실란을 함유하는 경우에는, 상기이미다졸실란은 경화제와 함께 첨가하였다.
- [0251] (평가)
- [0252] (경화체 B의 제작)
- [0253] 실시예 및 비교예에서 얻어진 시트상의 수지 조성물의 미경화물을 170 °C에서 1 시간 가열한 후, 180 °C에서 1 시간 경화시켜 경화체 B를 얻었다.
- [0254] (1) 유전율 및 유전 정접
- [0255] 얻어진 상기 경화체 B를 15 mm×15 mm의 크기로 재단하였다. 재단된 경화체를 8매 중첩시켜 두께 400 μm의 적층물을 얻었다. 유전율 측정 장치(모델 번호 "HP4291B", 휴렛 팩커드사 제조)를 사용하여, 주파수 1 GHz 에서의 상온(23 °C)에서의 적층물의 유전율 및 유전 정접을 측정하였다.
- [0256] (2) 평균 선팅창률
- [0257] 얻어진 상기 경화체 B를 3 mm×25 mm의 크기로 재단하였다. 선팅창률계(모델 번호 "TMA/SS120C", 세이코 인스트루먼트사 제조)를 사용하여 인장 하중  $2.94 \times 10^{-2}$  N, 승온 속도 5 °C/분의 조건으로 재단된 경화체의 23 내지 100 °C에서의 평균 선팅창률 (α1) 및 150 내지 260 °C에서의 평균 선팅창률 (α2)를 측정하였다.
- [0258] (3) 유리 전이 온도(Tg)
- [0259] 얻어진 상기 경화체 B를 5 mm×3 mm의 크기로 재단하였다. 점탄성 스펙트로 레오미터(모델 번호 "RSA-II", 레오매트릭 사이언티픽 에프이사 제조)를 사용하여, 승온 속도 5 °C/분의 조건으로 30에서 250 °C까지 재단된 경

화체의 손실률  $\tan \delta$  를 측정하고, 손실률  $\tan \delta$  가 최대값이 되는 온도(유리 전이 온도  $T_g$ )를 구하였다.

[0260]

(4) 파단 강도 및 파단점 신도

[0261]

얻어진 상기 경화체 B를 10×80 mm의 크기로 재단하였다. 재단된 경화체 B를 2개 적층하여 두께 100  $\mu\text{m}$ 의 시험 샘플을 얻었다. 인장 시험기(상품명 "텐실톤", 오리엔텍사 제조)를 사용하여 척(chuck)간 거리 60 mm, 크로스 헤드 속도 5 mm/분의 조건으로 인장 시험을 행하고, 시험 샘플의 파단 강도(MPa) 및 파단점 신도(%)를 측정하였다.

[0262]

(5) 조화 접착 강도

[0263]

경화체 위에 상기 구리 도금층이 형성된 상기 적층체의 구리 도금층의 표면에 10 mm 폭으로 절결(切欠)을 넣었다. 그 후, 인장 시험기(상품명 "오토그래프", 시마즈 세이사쿠쇼사 제조)를 사용하여, 크로스 헤드 속도 5 mm/분의 조건으로 경화체와 구리 도금층의 접착 강도를 측정하였다. 얻어진 측정값을 조화 접착 강도로 하였다.

[0264]

(6) 표면 조도(산술 평균 조도 Ra 및 십점 평균 조도 Rz)

[0265]

비접촉식의 표면 조도계(상품명 "WYKO", 비코사 제조)를 사용하여, 조화 처리된 경화체 A의 표면의 산술 평균 조도 Ra 및 십점 평균 조도 Rz를 측정하였다.

[0266]

(7) 구리 접착 강도

[0267]

CZ 처리 동박(CZ-8301, 맥크사 제조)에 실시예 및 비교예에서 얻어진 시트상의 수지 조성물의 미경화물을 진공 중에서 라미네이트하고, 170  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 가열하고, 180  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 더 가열하여 경화시켜 동박 부착 경화체를 얻었다. 그 후, 동박의 표면에 10 mm 폭으로 절결을 넣었다. 인장 시험기(상품명 "오토그래프", 시마즈 세이사쿠쇼사 제조)를 사용하여, 크로스 헤드 속도 5 mm/분의 조건으로 동박과 경화체의 접착 강도를 측정하고, 측정된 접착 강도를 구리 접착 강도로 하였다.

[0268]

결과를 하기 표 2 내지 4에 나타낸다.

표 2

시험 항목	시험 방법	시험예 1	시험예 2	시험예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
제품시 수치	비페닐렌형 에폭시 수치							
	비스페놀 A형 에폭시 수치	18.61	18.61	9.15	18.61	18.61	9.15	9.15
	안트라센형 에폭시 수치			11.31			11.31	11.31
	나프탈렌형 에폭시 수치							
경화제	트리아진 골격 함유 에폭시 수치							
	비페닐 구조를 갖는 에폭시 경화제	21.00	21.00	19.15	21.00	21.00	19.15	19.15
	α-나프톨렌계 에폭시 경화제							
	황성 에스테르 화합물							
경화 촉진제	시아네이트에스테르 수치							
	이마다졸 경화 촉진제	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	실리카 성분 (1)50중량% 함유 실러린	53.08	53.08	53.08				
	실리카 성분 (2)50중량% 함유 실러린		53.08					
실리카 슬러리	실리카 성분 (3)30중량% 함유 실러린				88.47		88.47	
	실리카 성분 (4)50중량% 함유 실러린				53.08		53.08	53.08
용제	N,N-디메틸포름아미드	7.00	7.00	7.00				7.00
이마다졸실란 화합물								
이마다졸실란								
수치		26.18	26.18	26.18	26.18	26.18	26.18	26.18
조건물 100 부피% 중의 실리카 성분의 함유량 (부피%)								
평가	(1)전기 특성(1GHz)	유전율	3.3	3.3	3.2	3.4	3.3	3.3
		유전 정전	0.017	0.017	0.013	0.018	0.016	0.015
	(2)평균 선폰광률	$\alpha 1 (\times 10^5 / ^\circ\text{C})$	37	37	34	39	37	35
		$\alpha 2 (\times 10^5 / ^\circ\text{C})$	130	134	121	138	134	122
	(3)유리 전이 온도 T <sub>g</sub>	( $^\circ\text{C}$ )	171	171	178	170	171	178
	(4)파괴점 신도	(MPa)	90	89	96	75	88	80
		(%)	5.4	4.8	6.0	3.1	5.1	4.9
(5)조해 질곡 강도	(N/cm)	9.8	6.9	8.8	2.9	1.0	3.9	
(6)표면 조도	산술 평균 조도Ra(μm)	0.06	0.08	0.06	0.36	0.45	0.32	
	실질 평균 조도Rz(μm)	0.78	0.84	0.66	4.12	5.07	3.56	
(7)구리 질화 강도	(N/cm)	9.8	9.8	8.8	6.9	9.8	7.8	

표 3

배합 성분 (재료분)	경화계	경화 촉진제	실리카 성분 (1)50중량% 함유 슬러리	실리카 성분 (2)50중량% 함유 슬러리	실리카 성분 (3)30중량% 함유 슬러리	실리카 성분 (4)50중량% 함유 슬러리	용제	이미터출입관 화합물	이미터출입관	수지 조성물 100 부피 % 중의 실리카 성분의 함유량 (부피 %)							
										실시예 4	참고예 5	실시예 6	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	
에폭시 수지	비스페놀 A형 에폭시 수지		19.83	19.83	13.20	19.83	19.83	13.20	13.20								
	안트라센형 에폭시 수지				6.67			6.67									
	다포탈렌형 에폭시 수지																
	트리아진 골격 함유 에폭시 수지																
	비페놀 구조를 갖는 페놀 경화제																
	$\alpha$ -나프톨렌 페놀 경화제	19.78	19.78	19.74	19.78	19.78	19.74	19.74									
	황성 에스테르 화합물																
	시아네이트 에스테르 수지																
배합 성분 (재료분)	실리카 성분 (1)50중량% 함유 슬러리	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20										
	실리카 성분 (2)50중량% 함유 슬러리	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08										
	실리카 성분 (3)30중량% 함유 슬러리					88.47											
	실리카 성분 (4)50중량% 함유 슬러리							88.47									
용제	N,N-디메틸포름아미드	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	
이미터출입관 화합물	이미터출입관																
수지 조성물 100 부피 % 중의 실리카 성분의 함유량 (부피 %)		26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42	26.42
평가	(1)전기 특성 (1GHz)	유전율	3.3	3.3	3.2	3.4	3.3	3.3	3.2	3.3	3.3	3.2	3.3	3.2	3.3	3.2	3.2
		유전 정접	0.015	0.015	0.018	0.017	0.015	0.015	0.020	0.018	0.015	0.020	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
	(2)평균 선팽창률	$\alpha 1 (\times 10^5 / ^\circ\text{C})$	35	35	31	37	35	34	32	34	32	34	32	34	32	32	32
		$\alpha 2 (\times 10^5 / ^\circ\text{C})$	126	127	120	130	129	130	130	130	130	130	130	130	124	124	124
	(3)유리 전이 온도 T <sub>g</sub>	( $^\circ\text{C}$ )	152	152	163	151	152	162	163	163	162	162	163	163	163	163	163
	(4)파단점 진도	(MPa)	86	85	83	71	81	81	68	80	80	68	80	80	80	80	80
		(%)	4.4	4.1	3.2	2.9	3.6	2.4	3.0	3.0	2.4	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(5)조형 적각 각도	(N/cm)	8.8	6.9	7.8	2.0	1.0	2.9	2.9	1.0	2.9	2.9	1.0	2.9	1.0	1.0	1.0	
(6)표면 조도	산술 평균 조도 Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.09	0.10	0.08	0.41	0.49	0.38	0.45	0.45	0.38	0.45	0.45	0.38	0.45	0.45	0.45	
	질점 평균 조도 Rz ( $\mu\text{m}$ )	1.04	1.32	0.96	4.52	5.33	4.12	4.96	4.96	4.12	4.96	4.96	4.12	4.96	4.96	4.96	
(7)구리 적착 각도	(N/cm)	8.8	8.8	8.8	5.9	7.8	6.9	7.8	7.8	6.9	7.8	7.8	6.9	7.8	7.8	7.8	

표 4

배합 성분	비페닐형 에폭시 수지	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	비교예 9	비교예 10
에폭시 수지	비페닐형 A형 에폭시 수지	26.93	6.67	15.35	19.38	13.67	18.61	19.38	19.83	28.61	3.79
	안드라켄형 에폭시 수지										
	나프탈렌형 에폭시 수지										
	트리아진 골격 함유 에폭시 수지			2.38							
	비페닐 구조를 갖는 케톤 경화제	30.93	7.52	21.88		15.42	21.00			32.28	4.27
	α-나프톨형 페놀 경화제										
	황성 에스테르 화합물				20.23			20.23	19.78		
	시아바이트 에스테르 수지										
경화 촉진제	시아바이트 에스테르 수지										
	이미다졸 경화 촉진제	0.28	0.03	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.30	0.04
	이미다졸 성분 (1) 50 중량% 함유 슬러리	28.80	85.58	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	53.08	21.60	91.80
	실리카 성분 (2) 50 중량% 함유 슬러리										
	실리카 성분 (3) 30 중량% 함유 슬러리										
	실리카 성분 (4) 50 중량% 함유 슬러리										
용제	N,N-디메틸포름아미드	12.93		7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	18.49	
	이미다졸실란 화합물						0.15	0.15	0.15		
	이미다졸실란										
수지 조성물 100 부피% 중의 실리카 성분의 함유량(부피%)		11.74	61.47	261.8	261.8	261.8	261.8	261.8	264.2	8.58	75.08
(1)전기 특성(1GHz)	유전율	3.2	3.6	3.4	3.1	3.2	3.3	3.1	3.3	3.2	3.6
	유전 적률	0.020	0.009	0.020	0.006	0.011	0.017	0.006	0.015	0.021	0.007
(2)평균 선형팽창률	$\alpha 1(\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C})$	49	16	30	32	26	36	30	34	54	15
	$\alpha 2(\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$	150	65	110	122	104	122	118	116	165	60
(3)유리 전이 온도T <sub>g</sub>	(°C)	170	169	190	161	196	179	168	160	170	167
(4)파단 강도	(MPa)	300	81	84	98	110	100	105	96	73	69
(5)조화 질곡 강도	(N/cm)	8.0	2.0	4.0	4.1	4.1	5.6	3.9	4.7	8.8	1.0
	(N/cm)	7.8	5.9	8.8	6.9	7.8	11.8	8.8	11.8	2.9	2.0
(6)표면 조도	산술 평균 조도Ra(μm)	0.04	0.28	0.10	0.05	0.16	0.04	0.04	0.06	0.03	0.39
	산점 평균 조도Rz(μm)	0.50	2.74	1.94	0.64	1.82	0.56	0.52	0.78	0.40	4.12
(7)구리 질곡 강도	(N/cm)	11.8	7.8	9.8	7.8	11.8	11.8	9.8	11.8	11.8	4.9

부호의 설명

- 1...경화제
- 1a...상면
- 1b...구멍
- 2...금속층
- 10...적층체
- 11...다층 적층판
- 12...기관
- 12a...상면

[0271]

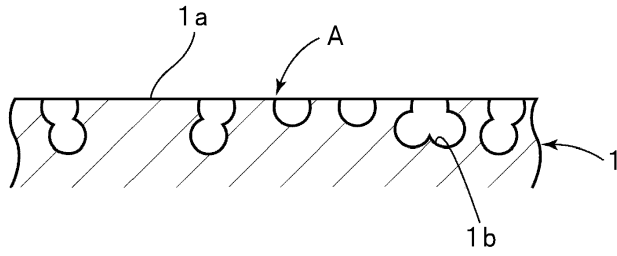
[0272]

13 내지 16...경화체

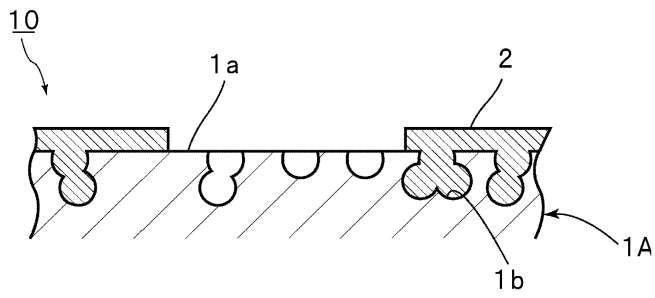
17...금속층

도면

도면1



도면2



도면3

