



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0109376
 (43) 공개일자 2014년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08G 59/40 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
 C08K 3/36 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
 H05K 1/03 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7015242

(22) 출원일자(국제) 2012년11월30일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2014년06월05일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/081100

(87) 국제공개번호 WO 2013/084819
 국제공개일자 2013년06월13일

(30) 우선권주장
 JP-P-2011-267935 2011년12월07일 일본(JP)

(71) 출원인
미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고

(72) 발명자
사이토 지사토
 일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄테쿠노
 파쿠 나이

소가메 마사노부
 일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
 미츠비시 가스 가가쿠 가부시키가이샤 도쿄테쿠노
 파쿠 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물, 프리프레그 및 적층판**

(57) 요약

용매에 대한 용해성이 양호하고, 게다가 내연성이 우수함과 함께 흡수율이 낮은 경화물을 간편하게 또한 재현성 좋게 제작 가능한 프리프레그용 수지 조성물의 제공 및 이것을 사용한 프리프레그 및 적층판 그리고 프린트 배선 판 등을 제공한다. 본 발명의 프리프레그용 수지 조성물은 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 시아네이트 화한 시안산에스테르 화합물 (A), 에폭시 수지 (B) 및 무기 충전재를 적어도 함유하는 것이다.

(72) 발명자

마부치 요시노리

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

가토 요시히로

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

특허청구의 범위

청구항 1

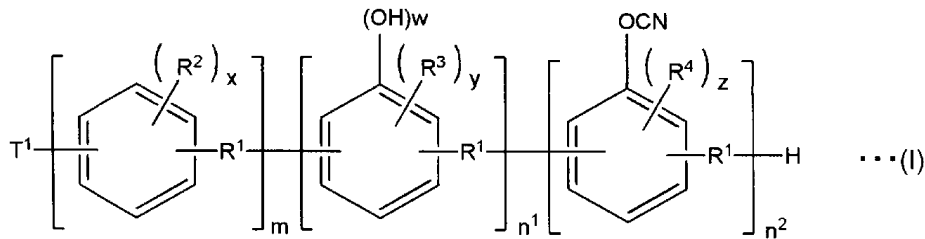
페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 시아네이트화한 시안산에스테르 화합물 (A), 에폭시 수지 (B) 및 무기 충전제 (C) 를 적어도 함유하는 프리프레그용 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 시안산에스테르 화합물 (A) 가 하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 갖는 프리프레그용 수지 조성물.

[화학식 1]



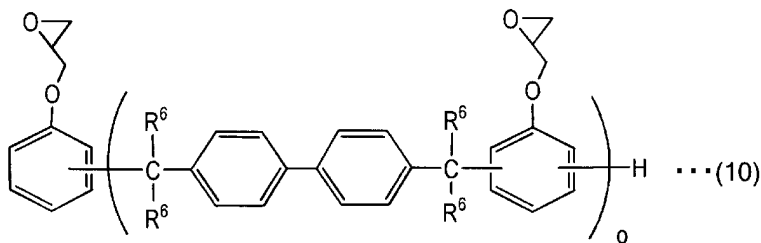
(식 중, R¹ 은 각각 독립적으로 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타내고, R² ~ R⁴ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수가 1 ~ 3 인 알킬기, 수산기 또는 하이드록시메틸렌기를 나타내고, T¹ 은 수소 원자, 수산기 또는 하이드록시메틸렌기를 나타내고, x 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, y 및 z 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, w 는 0 또는 1 의 정수를 나타내고, m 은 0 이상의 정수를 나타내고, n¹ 및 n² 는 각각 독립적으로 1 이상의 정수를 나타낸다)

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

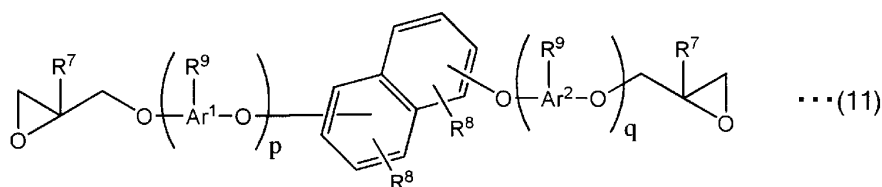
상기 에폭시 수지 (B) 가 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 및/또는 하기 일반식 (11) 로 나타내는 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지인 프리프레그용 수지 조성물.

[화학식 2]



(식 중, R⁶ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, o 는 1 ~ 50 의 정수를 나타낸다)

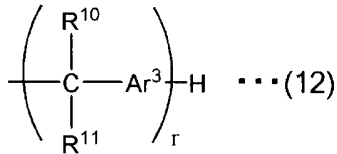
[화학식 3]



(식 중, R^7 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 나프틸렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, 양 기는 각각 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 페닐렌기를 치환기로서 가져도 된다.

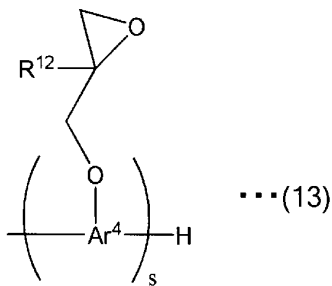
R^8 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 하기 일반식 (12) 로 나타내는 아르알킬기를 나타내고, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수이며, 단, p 와 q 중 어느 일방은 1 이상이고, R^9 는 각각 독립적으로 수소 원자, 하기 일반식 (12) 로 나타내는 아르알킬기 또는 하기 일반식 (13) 으로 나타내는 에폭시 함유 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 여기서 상기 일반식 (11) 에 있어서 나프탈렌 구조 부위에 대한 결합 위치는 그 나프탈렌 구조 부위를 구성하는 2 개의 벤젠 고리 중 어느 쪽이어도 된다)

[화학식 4]



(식 중, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar^3 은 페닐렌기, 1 ~ 3 의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 핵 치환된 페닐렌기 혹은 나프틸렌기 또는 1 ~ 3 의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 핵 치환된 나프틸렌기를 나타낸다. r 은 평균적으로 0.1 ~ 4 의 수이다)

[화학식 5]



(식 중, R^{12} 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar^4 는 나프틸렌기, 또는 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기, 아르알킬기 혹은 페닐렌기를 치환기로서 갖는 나프틸렌기를 나타내고, s 는 1 또는 2 의 정수이다)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 무기 충전재 (C) 가 실리카인 프리프레그용 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 시안산에스테르 화합물 (A) 가 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 30 ~ 70 질량부 함유되는 프리프레그용 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 에폭시 수지 (B) 가 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 30 ~ 70 질량부 함유되는 프리프레그용 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 충전재 (C) 가 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 10 ~ 300 질량부 함유되는 프리프레그용 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그용 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포하여 이루어지는 프리프레그.

청구항 9

제 8 항에 기재된 프리프레그가 복수 적층된 적층판.

청구항 10

제 8 항에 기재된 프리프레그와, 상기 프리프레그 상에 적층된 금속박을 갖는 금속박 피복 적층판.

청구항 11

제 10 항에 기재된 적층판을 갖는 프린트 배선판.

청구항 12

절연층과 상기 절연층의 표면에 형성된 도체층을 포함하는 프린트 배선판으로서, 상기 절연층이 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그용 수지 조성물을 함유하는 프린트 배선판.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 프린트 배선판용 프리프레그에 사용되는 수지 조성물, 그리고 이것을 사용한 프리프레그 및 적층판에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 기기나 통신기, 퍼스널 컴퓨터 등에 널리 사용되고 있는 프린트 배선판에 있어서 고밀도 배선화나 고집적화가 진전되고 있다. 이에 수반하여 프린트 배선판에 사용되는 금속박 피복 적층판에는 내열성, 저흡수성, 흡습 내열성, 유전 특성, 필 강도 등의 특성이 우수한 것이 요구되고 있다.

[0003] 한편, 시안산에스테르 화합물은 흡습 내열성이나 유전 특성 등이 우수한 열경화성 수지의 원료로서 오래전부터 알려져 있다. 그리고, 시안산에스테르 화합물을 함유하는 열경화성 수지 조성물은 전기 특성, 기계 특성, 내약품성, 접착성 등이 우수한 특성을 갖는 경화물이 비교적 용이하게 얻어지는 점에서, 최근 반도체 플라스틱 패키지용 등의 고기능의 프린트 배선판용 재료 등으로서 폭넓게 사용되고 있다.

[0004] 예를 들어, 비스페놀 A 형 시안산에스테르 화합물을 함유하는 열경화성 수지 조성물이 잘 알려져 있다. 그러나, 그 경화물은 저흡수성이나 내연성면에서 가혹한 조건하에 있어서는 불충분한 경우가 있다. 그 때문에, 추가적인 특성 향상을 목표로 하여, 다른 구조의 시안산에스테르 화합물을 사용한 열경화성 수지 조성물의 검토가 이루어지고 있다.

[0005] 다른 구조의 시안산에스테르 화합물을 사용한 것으로는, 수 평균 분자량 260 ~ 450 의 페놀노블락형 시안산에스테르를 함유하는 열경화성 수지 조성물 (특허문헌 1 참조) 이나, 비스페놀 A 형 시안산에스테르와 노블락형 시안산에스테르의 공중합체를 함유하는 열경화성 수지 조성물 (특허문헌 2 참조) 등이 알려져 있다.

[0006] 그 외에 시아네이트 화합물과 페놀 화합물을 반응시킨 페놀 변성 시안산에스테르 올리고머를 함유하는 열경화성 수지 조성물 (특허문헌 3 참조) 이나, 비페닐아르알킬형 시안산에스테르 화합물을 함유하는 열경화성 수지 조성물 (특허문헌 4 참조) 등이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평11-124433호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2000-191776호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2001-339130호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2010-174242호

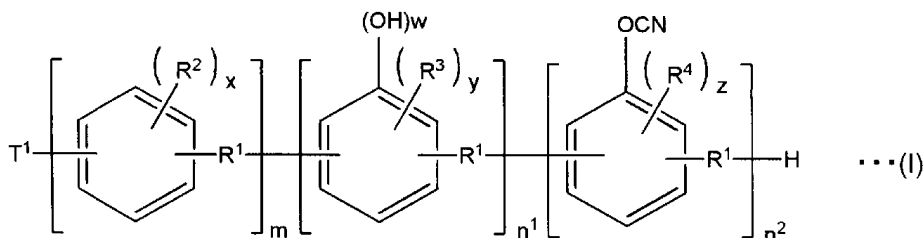
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 노볼락형 시안산에스테르 화합물을 사용한 경우, 통상적인 경화 조건에서는 경화 부족이 되기 쉽고, 또 얻어지는 경화물에 있어서 흡수율 및 흡습 내열성이 불충분해지기 쉽다는 문제가 있었다. 한편, 상기 특허문헌 3 의 페놀 변성 시안산에스테르 올리고머를 사용한 경우, 얻어지는 경화물에 있어서 흡수율이 여전히 불충분하다는 문제가 있었다. 한편, 상기 특허문헌 4 의 비페닐아르알킬형 시안산에스테르 화합물은 원래 용매에 대한 용해성이 나쁘기 때문에, 그 산업적 이용에는 큰 문제점이 있었다.
- [0009] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 용매에 대한 용해성이 양호하고, 게다가 내연성이 우수함과 함께 흡수율이 낮은 경화물을 간편하게 또한 재현성 좋게 제작 가능한 프리프레그용 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 다른 목적은 내연성이 우수하고, 흡수율이 낮고, 취급성 및 생산성이 우수한 프리프레그 및 적층판 그리고 프린트 배선판 등을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 시아네이트화한 시안산에스테르 화합물과 에폭시 수지 및 무기 충전재를 함유하는 수지 조성물이 용매에 대한 용해성이 양호하고, 또 그 경화물은 내연성이 우수하고 또한 흡수율이 낮은 것이 되는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0011] 즉, 본 발명은 이하 <1> ~ <12> 를 제공한다.
- [0012] <1> 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 시아네이트화한 시안산에스테르 화합물 (A), 에폭시 수지 (B) 및 무기 충전재 (C) 를 적어도 함유하는,
- [0013] 프리프레그용 수지 조성물.
- [0014] <2> 상기 시안산에스테르 화합물 (A) 가 하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조를 갖는,
- [0015] [화학식 1]

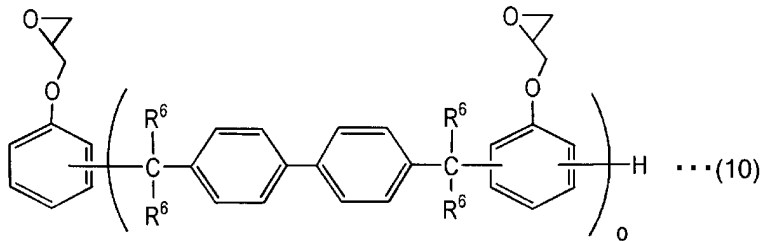


- [0016]
- [0017] (식 중, R¹ 은 각각 독립적으로 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타내고, R² ~ R⁴ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수가 1 ~ 3 의 알킬기, 수산기 또는 하이드록시메틸렌기를 나타내고, T¹ 은 수소 원자, 수산기 또는 하이드록시메틸렌기를 나타내고, x 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수를 나타내고, y 및 z 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, w 는 0 또는 1 의 정수를 나타내고, m 은 0 이상의 정수를 나타내고, n¹ 및 n² 는 각각 독립적으로 1 이상의 정수를 나타낸다)

[0018] 상기 <1> 에 기재된 프리프레그용 수지 조성물.

[0019] <3> 상기 에폭시 수지 (B) 가 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 및/또는 하기 일반식 (11) 로 나타내는 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지인,

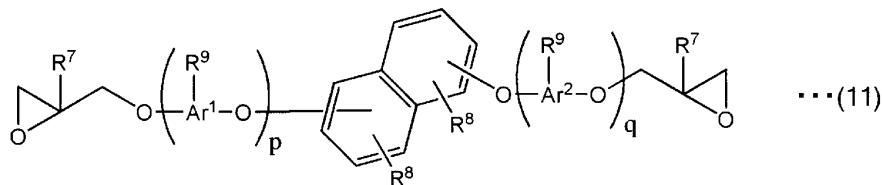
[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] (식 중, R⁶ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, o 는 1 ~ 50 의 정수를 나타낸다)

[0023] [화학식 3]

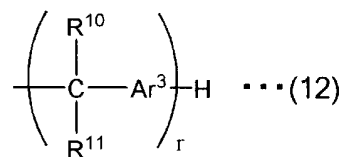


[0024]

[0025] (식 중, R⁷ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar¹ 및 Ar² 는 각각 독립적으로 나프틸렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, 양 기는 각각 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 페닐렌기를 치환기로서 가져도 된다.

R⁸ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 하기 일반식 (12) 로 나타내는 아르알킬기를 나타내고, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수이며, 단, p 와 q 중 어느 일방은 1 이상이고, R⁹ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 하기 일반식 (12) 로 나타내는 아르알킬기 또는 하기 일반식 (13) 으로 나타내는 에폭시기 함유 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 여기서 상기 일반식 (11) 에 있어서 나프탈렌 구조 부위에 대한 결합 위치는 그 나프탈렌 구조 부위를 구성하는 2 개의 벤젠 고리 중 어느 쪽이어도 된다)

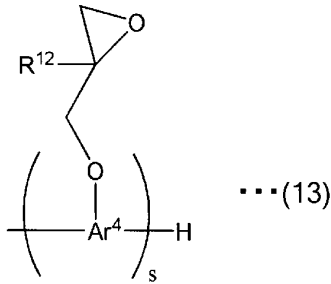
[0026] [화학식 4]



[0027]

[0028] (식 중, R¹⁰ 및 R¹¹ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar³ 은 페닐렌기, 1 ~ 3 의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 핵 치환된 페닐렌기 혹은 나프틸렌기 또는 1 ~ 3 의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 핵 치환된 나프틸렌기를 나타낸다. r 은 평균적으로 0.1 ~ 4 의 수이다)

[0029] [화학식 5]



[0030]

[0031] (식 중, R¹² 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar⁴ 는 나프틸렌기, 또는 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기, 아르알킬기 혹은 페닐렌기를 치환기로서 갖는 나프틸렌기를 나타내고, s 는 1 또는 2 의 정수이다)

[0032] 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 프리프레그용 수지 조성물.

[0033] <4> 상기 무기 충전재 (C) 가 실리카인,

[0034] 상기 <1> ~ <3> 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그용 수지 조성물.

[0035] <5> 상기 시안산에스테르 화합물 (A) 가 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 30 ~ 70 질량부 함유되는,

[0036] 상기 <1> ~ <4> 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그용 수지 조성물.

[0037] <6> 상기 에폭시 수지 (B) 가 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 30 ~ 70 질량부 함유되는,

[0038] 상기 <1> ~ <5> 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그용 수지 조성물.

[0039] <7> 상기 무기 충전재 (C) 가 상기 (A) 성분과 상기 (B) 성분의 합계 100 질량부에 대하여 10 ~ 300 질량부 함유되는,

[0040] 상기 <1> ~ <6> 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그용 수지 조성물.

[0041] <8> 상기 <1> ~ <7> 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그용 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포하여 이루어지는 프리프레그.

[0042] <9> 상기 <8> 에 기재된 프리프레그가 복수 적층된 적층판.

[0043] <10> 상기 <8> 에 기재된 프리프레그와, 상기 프리프레그 상에 적층된 금속박을 갖는 금속박 피복 적층판.

[0044] <11> 상기 <10> 에 기재된 적층판을 갖는 프린트 배선판.

[0045] <12> 절연층과, 상기 절연층의 표면에 형성된 도체층을 포함하는 프린트 배선판으로서, 상기 절연층이 상기 <1> ~ <7> 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그용 수지 조성물을 함유하는 프린트 배선판.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 의하면, 용매에 대한 용해성이 양호하고, 게다가 내연성도 우수함과 함께 흡수성이 낮은 경화물이나 적층판 등을 간이하게 또한 재현성 좋게 제작 가능한 프리프레그용 수지 조성물이 실현된다. 그리고, 이러한 프리프레그용 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 프리프레그 및 적층판 그리고 프린트 배선판 등은, 고내연성 및 저흡수성인 점에서, 고밀도화 대응의 프린트 배선판으로서 바람직하고, 또 취급성 및 생산성이 우수하여 공업적인 실용성이 매우 높다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 또한, 이하의 실시형태는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명은 그 실시형태에만 한정되지 않는다.

[0048] 본 실시형태의 수지 조성물은 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 시아네이트화한 시안산에스테르 화합물

(A), 에폭시 수지 (B) 및 무기 충전재 (C) 를 적어도 함유하는 것이다.

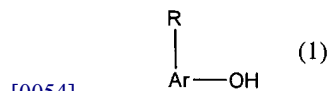
[0049] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 시안산에스테르 화합물 (A) 는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지가 갖는 수산기를 시아네이트화함으로써 얻어지는 것이다. 이와 같이 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 시아네이트화함으로써, 용매에 대한 용해성이 양호한 신규 시안산에스테르 화합물 (A) 가 얻어진다. 또, 이 시안산에스테르 화합물 (A) 를 사용함으로써, 수지 조성물의 경화성이 높아짐과 함께 내연성이 우수한 경화물을 얻을 수 있다.

[0050] 상기 시안산에스테르 화합물 (A) 의 원료가 되는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지는 자일렌포름알데히드 수지를 페놀 변성시킨 것이다. 여기서, 자일렌포름알데히드 수지란, (메타)자일렌을 산성 촉매하에서 포름알데히드와 반응시켜 얻어지는 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지이다. 또, 본 명세서에 있어서 페놀 변성이란, 페놀류 (페놀성 수산기를 갖는 화합물) 를 이용하여 변성시킨 것을 의미한다.

[0051] 자일렌포름알데히드 수지의 페놀 변성은 당업계에 있어서 공지된 방법에 따라 실시할 수 있으며, 그 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 자일렌포름알데히드 수지 및 페놀류를 산성 촉매의 존재하에 반응시킴으로써 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 얻을 수 있다. 산성 촉매로는, 예를 들어 황산, 염산, 인산 등의 무기산이나, 옥살산, 말론산, 호박산, 아디프산, 세바크산, 시트르산, 푸마르산, 말레산, 포름산, 파라톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 트리플루오로아세트산, 디클로로아세트산, 트리클로로아세트산, 트리플루오로메탄술폰산, 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 나프탈렌디술폰산 등의 유기산, 염화아연, 염화알루미늄, 염화철, 삼불화붕소 등의 루이스산, 혹은 규텡스텐산, 인텡스텐산, 규몰리브덴산 또는 인몰리브덴산 등의 고체산 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 반응 온도는 일반적으로는 50 ℃ ~ 200 ℃ 가 바람직하다. 반응 종료 후, 통상적인 방법에 따라 산성 촉매의 중화, 메틸에틸케톤이나 메타자일렌 등의 유기 용매에 의한 회석, 수세, 추출, 증류, 미반응 페놀류의 증류 제거 등을 실시함으로써 목적물을 회수할 수 있다.

[0052] 상기의 페놀 변성에 사용하는 페놀류는 페놀성 수산기를 갖는 화합물 (일반적으로 벤젠 고리 등의 방향 고리에 수산기가 결합된 것) 이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 페놀류가 바람직하게 사용된다.

[0053] [화학식 6]



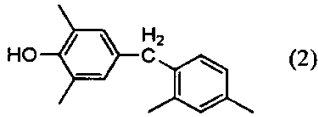
[0054] (식 중, Ar 은 방향 고리를 나타내고, R 은 방향 고리 상의 모든 수소 원자 또는 1 개의 치환기를 나타내고, 1 개의 치환기는 알킬기 또는 아릴기이며, 방향 고리 상에 복수 존재하는 R 은 각각이 동일하거나 상이해도 되고, 단 R 중 적어도 1 개는 수소 원자이다)

[0056] 상기 일반식 (1) 에 있어서 방향 고리로는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리 등이 예시되지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 또, R 의 알킬기로는, 탄소수 1 ~ 8 의 직사슬형 또는 분지형의 알킬기, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 4 의 직사슬형 또는 분지형의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등이 예시되지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 또한, R 의 아릴기로는, 페닐기, p-톨릴기, 나프틸기, 안트릴기 등이 예시되지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 이들 중에서도 하기 일반식 (1) 로 나타내는 페놀류는 Ar 이 벤젠 고리이고, R 이 0 ~ 3 개의 알킬기인 것, 및 Ar 이 벤젠 고리이고, R 이 0 ~ 2 개의 아릴기인 것이 바람직하다.

[0057] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 페놀의 구체예로는, 예를 들어 페놀, 2,6-자일레놀, 나프톨, 비페놀 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 취급의 관점에서 페놀 및 2,6-자일레놀이 바람직하다.

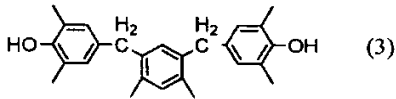
[0058] 반응 후에 얻어지는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 주생성물은 반응시에 포름알데히드가 메틸렌기가 되고, 이 메틸렌기를 개재하여 자일렌 및 페놀류의 방향 고리 (예를 들어 벤젠 고리) 끼리가 결합된 것이 된다. 또한, 반응 후에 얻어지는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지는, 포름알데히드가 자일렌 및 페놀류의 방향 고리에 결합하는 위치, 페놀류가 결합하는 위치, 중합수 등이 일치하지 않기 때문에, 대부분의 화합물의 혼합물로서 얻어진다. 예를 들어 자일렌, 포르말린 수용액, 2,6-자일레놀 및 진한황산을 질소 기류 중, 수용매를 7 시간 환류시킨 후, 산을 중화하고, 유기 용매로 추출하여 얻어지는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지는 하기 식 (2) ~ (5) 로 나타내는 화합물을 대표 조성으로 하는 혼합물이 된다.

[0059] [화학식 7]



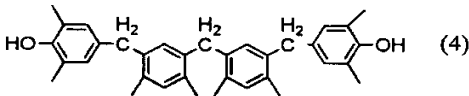
[0060]

[0061] [화학식 8]



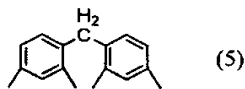
[0062]

[0063] [화학식 9]



[0064]

[0065] [화학식 10]



[0066]

[0067] 이들 중, 상기 식 (5) 와 같은 구조 중에 수산기를 갖지 않는 방향족 탄화수소 화합물은 시아네이트화할 수 없기 때문에, 사전에 증류 분리하거나 하여 제거하는 것이 바람직하다.

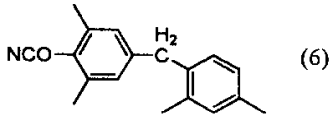
[0068] 취급성을 보다 높임과 함께, 얻어지는 경화성 수지 조성물 및 경화물의 유전율, 유전 정접, 난연성 및 내열성 등의 물성을 보다 높이는 관점에서, 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지는 JISK1557-1 에 기초하여 구해지는 OH 가가 150 ~ 400 mgKOH/g 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 200 ~ 350 mgKOH/g 이다.

[0069] 또한, 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지는 시판품을 사용할 수도 있다. 시판품으로는, 예를 들어 후도 (주) 제조의 니카놀 GL16 이나 니카놀 G 등이 바람직하게 사용된다. 또, 시안산에스테르 화합물 (A) 는 목적에 따라 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0070] 그리고, 본 실시형태의 시안산에스테르 화합물 (A) 는 상기의 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지가 갖는 수산기를 시아네이트화함으로써 얻을 수 있다. 그 합성 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 적용할 수 있다. 예를 들어, IAN HAMERTON, "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins", BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL 에 기재된 방법에 의해 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지가 갖는 수산기를 시아네이트화하여 시안산에스테르 화합물 (A) 를 얻을 수 있다. 또, 용매 중, 염기의 존재하에서, 할로겐화시안이 항상 염기보다 과잉으로 존재하도록 하여 반응시키는 방법 (미국 특허 제3553244호) 이나, 염기로서 3 급 아민을 사용하고, 이것을 할로겐화시안보다 과잉으로 사용하면서 합성하는 방법 (일본 공개특허공보 평7-53497호), 연속 플러그 플로우 방식으로 트리알킬아민과 할로겐화시안을 반응시키는 방법 (일본 공표특허공보 2000-501138호), 페놀과 할로겐화시안을 tert-아민의 존재하, 비수용액 중에서 반응시킬 때에 부생하는 tert-암모늄할라이드를 카티온 및 아니온 교환체로 처리하는 방법 (일본 공표특허공보 2001-504835호), 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 물과 분액 가능한 용매의 존재하에서, 3 급 아민과 할로겐화시안을 동시에 첨가하여 반응시킨 후, 수세 분액하고, 얻어진 용액으로부터 2 급 또는 3 급 알코올류 혹은 탄화수소의 빈용매를 이용하여 침전 정제하는 방법 (일본 특허 제2991054호), 나아가서는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지, 할로겐화시안, 및 3 급 아민을 물과 유기 용매의 2 상계 용매 중에서, 산성 조건하에서 반응시키는 방법 (일본 공개특허공보 2007-277102호) 등이 알려져 있으며, 이들 공지된 방법을 바람직하게 사용하여 상기 시안산에스테르 화합물 (A) 를 얻을 수 있다. 또한, 얻어진 시안산에스테르 화합물 (A) 는 NMR 등의 공지된 방법에 의해 동정할 수 있다.

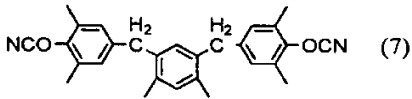
[0071] 구체적으로 예시하면, 상기 식 (2) ~ (4) 로 나타내는 2,6-자일렌 변성 자일렌포름알데히드 수지와 염화시안을 용매 중에서, 염기성 화합물의 존재하에서 반응시킴으로써, 하기 식 (6) ~ (8) 로 나타내는 화합물을 대표 조성으로 하는 시안산에스테르 (혼합물) 을 얻을 수 있다.

[0072] [화학식 11]



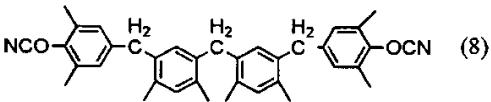
[0073]

[0074] [화학식 12]



[0075]

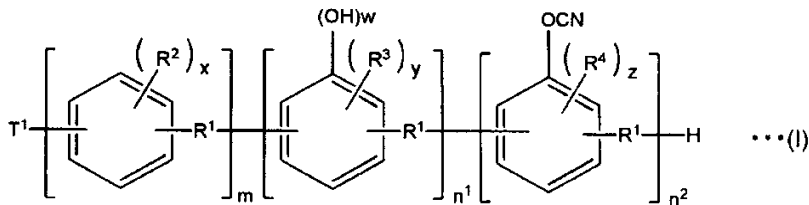
[0076] [화학식 13]



[0077]

[0078] 특히, 경화성 및 내연성의 관점에서 시안산에스테르 화합물 (A) 는 하기 일반식 (I) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0079] [화학식 14]



[0080]

[0081] (식 중, R^1 은 각각 독립적으로 메틸렌기, 메틸렌옥시기, 메틸렌옥시메틸렌기 또는 옥시메틸렌기를 나타내고, $R^2 \sim R^4$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수가 1 ~ 3 인 알킬기 (바람직하게는 메틸기), 수산기 또는 하이드록시메틸렌기를 나타내고, T^1 은 수소 원자, 수산기 또는 하이드록시메틸렌기를 나타내고, x 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수 (바람직하게는 0 ~ 2 의 정수) 를 나타내고, y 및 z 는 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수 (바람직하게는 0 ~ 2 의 정수) 를 나타내고, w 는 0 또는 1 의 정수를 나타내고, m 은 0 이상의 정수를 나타내고, n^1 및 n^2 는 각각 독립적으로 1 이상의 정수를 나타낸다)

[0082] 또한, 상기 일반식 (I) 에 있어서 m , n^1 및 n^2 는 각 구성 단위의 비율을 나타내는 것으로, 각 반복 단위의 배열은 임의이다. 즉, 상기 일반식 (I) 의 화합물은 랜덤 공중합체이어도 되고, 블록 공중합체이어도 된다 (본 명세서 중 각 구성 단위의 비율은 모두 동일하다). 또, 상기 일반식 (I) 의 화합물은 2 이상의 R^1 에 의해 가교·연결되어 있어도 된다. 또한, m 의 상한치는 통상은 50 이하, 바람직하게는 20 이하이며, n^1 및 n^2 의 상한치는 통상은 20 이하이다.

[0083] 상기 시안산에스테르 화합물 (A) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 특별히 한정되지 않지만, 250 ~ 10,000 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 300 ~ 5,000 이다.

[0084] 본 실시형태의 수지 조성물 중의 시안산에스테르 화합물 (A) 의 함유량은 목적으로 하는 용도나 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 수지 조성물의 용매 용해성이나 내열성 등의 관점에서, 시안산에스테르 화합물 (A) 의 함유량은 시안산에스테르 화합물 (A) 및 에폭시 수지 (B) 의 합계 100 질량부에 대하여 10 ~ 90 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ~ 70 질량부이다.

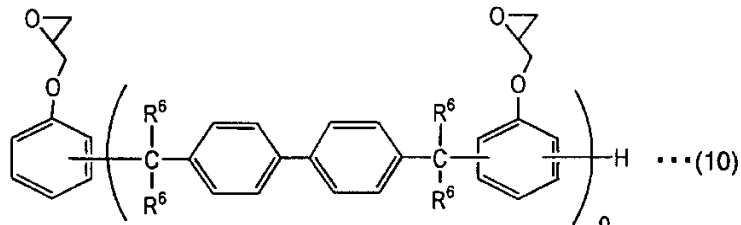
[0085] 또한, 본 실시형태의 수지 조성물은 상기 서술한 시안산에스테르 화합물 (A) 이외의 시안산에스테르 화합물 (이하, 「다른 시안산에스테르 화합물」이라고도 한다) 을 함유하고 있어도 된다. 다른 시안산에스테르 화합물로는, 일반식 R-O-CN 으로 나타내는 화합물 (식 중, R 은 유기기이다) 이면 공지된 것을 적절히 사용할 수

있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는, 예를 들어 비스페놀 A 형 시안산에스테르 화합물, 비스페놀 F 형 시안산에스테르 화합물, 비스페놀 M 형 시안산에스테르 화합물, 비스페놀 P 형 시안산에스테르 화합물, 비스페놀 E 형 시안산에스테르 화합물, 페놀노볼락형 시안산에스테르 화합물, 크레졸노볼락형 시안산에스테르 화합물, 디시클로펜타디엔노볼락형 시안산에스테르 화합물, 테트라메틸비스페놀 F 형 시안산에스테르 화합물, 비페놀형 시안산에스테르 화합물, 페놀아르알킬형 시안산에스테르 화합물, 자일레놀아르알킬형 시안산에스테르 화합물, 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물, 및 이들의 프레폴리머 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 이들은 목적에 따라 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0086] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 에폭시 수지 (B) 로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 것이면 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 최근 환경 문제에 대한 관심의 고조로부터 비할로겐계 에폭시 수지가 바람직하다. 그 구체예로는, 예를 들어 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 E 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 3 관능 페놀형 에폭시 수지, 4 관능 페놀형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 아르알킬노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 폴리올형 에폭시 수지, 글리시딜아민, 글리시딜에스테르, 부타디엔 등의 2 중 결합을 에폭시화한 화합물, 수산기 함유 실리콘 수지류와 에피클로르하이드린의 반응에 의해 얻어지는 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 이들 중에서도 내열성이 우수하고, 흡수성이나 흡습 내열성 등의 특성이 우수하다는 관점에서, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 브롬화비스페놀 A 형 에폭시 수지, 브롬화페놀노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지가 바람직하고, 보다 바람직하게는 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지이다. 또한, 이들 에폭시 수지 (B) 는 목적에 따라 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0087] 이들 중에서도 얻어지는 경화물이나 적층판 등의 난연성을 향상시키는 관점에서는, 에폭시 수지 (B) 로는 아르알킬노볼락형 에폭시 수지가 바람직하다. 아르알킬노볼락형 에폭시 수지 중에서도 특히 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 비페닐아르알킬형 에폭시 수지가 바람직하다. 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 에폭시 수지의 제품예로는, 예를 들어 닛폰 화약 주식회사 제조 NC-3000-FH 를 들 수 있다.

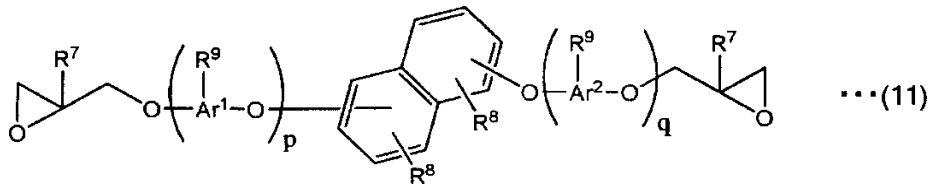
[0088] [화학식 15]



[0089] (식 중, R⁶ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, o 는 1 ~ 50 의 정수를 나타낸다)

[0091] 한편, 열팽창률을 저감시키는 관점에서는, 하기 일반식 (11) 로 나타내는 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지가 바람직하다. 하기 일반식 (11) 로 나타내는 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지의 제품예로는, 예를 들어 DIC 주식회사 제조 HP-6000, DIC 주식회사 제조 EXA-7310, DIC 주식회사 제조 EXA-7311, DIC 주식회사 제조 EXA-7311-L, DIC 주식회사 제조 EXA-7311-G3, DIC 주식회사 제조 EXA-7311-G4 등을 들 수 있다.

[0092] [화학식 16]

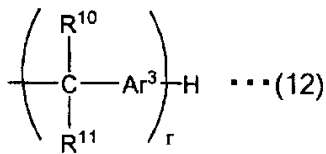


[0093]

[0094] (식 중, R⁷ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar¹ 및 Ar² 는 각각 독립적으로 나프틸렌기 또는 페닐렌기를 나타내고, 양 기는 각각 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 페닐렌기를 치환기로서 가져도 된다.

R⁸ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 하기 일반식 (12) 로 나타내는 아르알킬기를 나타내고, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 ~ 4 의 정수이며, 단, p 와 q 중 어느 일방은 1 이상이고, R⁹ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 하기 일반식 (12) 로 나타내는 아르알킬기 또는 하기 일반식 (13) 으로 나타내는 에폭시기 함유 방향족 탄화수소기를 나타낸다. 여기서 상기 일반식 (11) 에 있어서 나프탈렌 구조 부위에 대한 결합 위치는 그 나프탈렌 구조 부위를 구성하는 2 개의 벤젠 고리 중 어느 쪽이어도 된다)

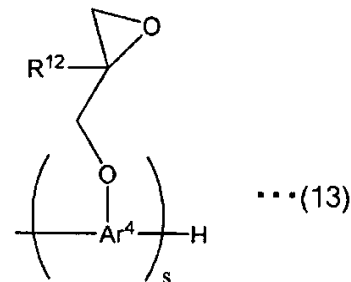
[0095] [화학식 17]



[0096]

[0097] (식 중, R¹⁰ 및 R¹¹ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar³ 은 페닐렌기, 1 ~ 3 의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 핵 치환된 페닐렌기 혹은 나프틸렌기 또는 1 ~ 3 의 수소 원자가 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기로 핵 치환된 나프틸렌기를 나타낸다. r 은 평균적으로 0.1 ~ 4 의 수이다)

[0098] [화학식 18]



[0099]

[0100] (식 중, R¹² 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Ar⁴ 는 나프틸렌기, 또는 탄소 원자수 1 ~ 4 의 알킬기, 아르알킬기 혹은 페닐렌기를 치환기로서 갖는 나프틸렌기를 나타내고, s 는 1 또는 2 의 정수이다)

[0101] 본 실시형태의 수지 조성물 중의 에폭시 수지 (B) 의 함유량은 목적으로 하는 용도나 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 수지 조성물의 용매 용해성이나 내열성 등의 관점에서, 에폭시 수지 (B) 의 함유량은 시안산에스테르 화합물 (A) 및 에폭시 수지 (B) 의 합계 100 질량부에 대하여 10 ~ 90 질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ~ 70 질량부이다.

[0102] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 무기 충전재 (C) 로는 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 일반적으로 프린트 배선판용 혹은 전기 배선판용 수지 조성물에 사용되는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 그 구체예로는, 예를 들어 천연 실리카, 용융 실리카, 합성 실리카, 아모르퍼스 실리카, 중공 실리카 등의 실리카류, 화이트 카본, 티탄 화이트, 아에로젤, 실리콘 복합 파우더, 실리콘 레진 파우더, 산화아연, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 질화붕소, 응집 질화붕소, 질화규소, 질화알루미늄, 황산 바륨, 수산화알루미늄, 수산화알루미늄 가열 처리품 (수산화알루미늄을 가열 처리하여 결정수의 일부를 줄인 것), 베마이트, 수산화마그네슘 등의 금속 수화물, 산화몰리브덴이나 몰리브덴산아연 등의 몰리브덴 화합물, 붕

산아연, 주석산아연, 알루미늄, 클레이, 카올린, 텔크, 소성 클레이, 소성 카올린, 소성 텔크, 천연 마이카, 합성 마이카, E-유리, A-유리, NE-유리, C-유리, L-유리, D-유리, S-유리, M-유리 G20, 유리 단섬유 (E 유리, T 유리, D 유리, S 유리, Q 유리 등의 유리 미분말류를 포함한다), 증공 유리, 구상 유리 등을 들 수 있다. 이들은 목적에 따라 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도 흡수성의 관점에서 바람직하게는 실리카이다.

[0103] 본 실시형태의 수지 조성물 중의 무기 충전제 (C) 의 함유량은 목적으로 하는 용도나 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 열팽창률 및 성형성의 관점에서 무기 충전제 (C) 의 함유량은 수지 고형 성분의 합계 100 질량부에 대하여 10 ~ 300 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 30 ~ 250 질량부이다.

[0104] 여기서, 본 실시형태의 수지 조성물은 필요에 따라 경화 속도를 적절히 조절하기 위한 경화 촉진제를 함유하고 있어도 된다. 이 경화 촉진제로는, 시안산에스테르 화합물이나 에폭시 수지의 경화 촉진제로서 일반적으로 사용되는 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는, 예를 들어 구리, 아연, 코발트, 니켈 등의 유기 금속염류, 이미다졸류 및 그 유도체, 제 3 급 아민 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 경화 촉진제는 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0105] 또, 본 실시형태의 수지 조성물은 소기의 특성이 손상되지 않는 범위에 있어서 상기 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 임의의 배합물로는, 예를 들어 상기 시안산에스테르 화합물 (A) 및 에폭시 수지 (B) 이외의 다른 열경화성 수지, 열가소성 수지 및 그 올리고머, 엘라스토머류 등의 다양한 고분자 화합물, 난연성 화합물, 각종 첨가제 등을 들 수 있다. 이들은 일반적으로 사용되고 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 난연성 화합물로는, 4,4'-디브로모비페닐 등의 브롬 화합물, 인산에스테르, 인산멜라민, 인 함유 에폭시 수지 등의 인 화합물, 멜라민이나 벤조구아나민 등의 질소 함유 화합물, 옥사진 고리 함유 화합물, 실리콘계 화합물 등을 들 수 있다. 또, 각종 첨가제로는, 경화 촉매, 실란 커플링제, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 광 중합 개시제, 형광 증백제, 광 증감제, 염료, 안료, 증점제, 유동 조정제, 활제, 소포제, 분산제, 습윤 분산제, 레벨링제, 광택제, 중합 금지제 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 이들 임의의 배합물은 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0106] 또한, 본 실시형태의 수지 조성물은 필요에 따라 유기 용제를 함유하고 있어도 된다. 즉, 본 실시형태의 수지 조성물은 상기 서술한 시안산에스테르 화합물 (A) 및 에폭시 수지 (B) 의 적어도 일부, 바람직하게는 전부가 유기 용제에 용해 혹은 상용된 양태 (바니시) 로서 사용할 수 있다. 유기 용매로는, 시안산에스테르 화합물 (A) 및 에폭시 수지 (B) 의 적어도 일부, 바람직하게는 전부를 용해 혹은 상용 가능한 것이면 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드나 디메틸아세트아미드 등의 아미드류 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 유기 용제는 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다.

[0107] 본 실시형태의 수지 조성물은 통상적인 방법에 따라 조제할 수 있고, 그 조제 방법은 특별히 한정되지 않는다. 상기 서술한 시안산에스테르 화합물 (A), 에폭시 수지 (B) 와 무기 충전제 (C) 등을 교반·혼합함으로써 본 실시형태의 수지 조성물을 용이하게 조제할 수 있다. 예를 들어, 에폭시 수지 (B) 에 무기 충전제 (C) 를 배합하여 이것을 호모 믹서 등으로 분산시키고, 거기에 시안산에스테르 화합물 (A) 를 추가로 배합하는 방법을 들 수 있다. 여기서, 수지 조성물의 조제시에는, 점도를 낮추어 핸들링성을 향상시키고와 함께 유리 클로스에 대한 함침성을 높이기 위해서, 유기 용매를 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 이 수지 조성물의 조제시에는, 각 성분을 균일하게 혼합시키기 위한 공지된 처리 (교반, 혼합, 혼련 처리 등) 를 실시할 수 있다. 상기의 교반, 혼합, 혼련 처리는 예를 들어 볼 밀, 비즈 밀 등의 혼합을 목적으로 한 장치, 또는 공전·자전형의 혼합 장치, 혹은 분산 장치 등의 공지된 장치를 이용하여 적절히 실시할 수 있다.

[0108] 한편, 본 실시형태의 프리프레그는 상기 본 실시형태의 수지 조성물과 기재를 조합한 것, 구체적으로는 상기의 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포시킨 것이다. 이 프리프레그는 통상적인 방법에 따라 제작할 수 있고, 그 제작 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 수지 조성물에 유기 용매를 첨가한 바니시를 기재에 함침 또는 도포시킨 후, 100 ~ 200 °C 의 건조기 중에서 1 ~ 60 분 가열시키거나 하여 반경화 (B 스테이지화) 시킴으로써 본 실시형태의 프리프레그를 제작할 수 있다. 이 때, 기재에 대한 수지 조성물의 부착량, 즉 반경화 후의 프리프레그의 총량에 대한 수지 조성물량 (무기 충전제 (C) 를 포함한다) 은 20 ~ 95 질량%

의 범위인 것이 바람직하다.

[0109] 본 실시형태의 프리프레그에 있어서 사용되는 기재는 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 각종 프린트 배선판 재료에 이용되고 있는 공지된 것 중에서 목적으로 하는 용도나 성능에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 그 구체예로는, 예를 들어 E 유리, T 유리, L 유리, D 유리, S 유리, NE 유리, Q 유리, UN 유리, 구상 유리 등의 유리 섬유, 퀴츠 등의 유리 이외의 무기 섬유, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 유기 섬유, 액정 폴리에스테르 등의 직포 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 기재는 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상을 적절히 조합하여 사용할 수 있다. 기재의 형상으로는, 직포, 부직포, 로빙, 촛드 스트랜드 매트, 서페이싱 매트 등이 알려져 있으며, 또 직포의 직조 방법으로는, 평직, 사자직, 능직 등이 알려져 있지만 어느 방법이라도 상관없다. 또, 기재의 두께는 특별히 제한은 되지 않지만, 통상은 0.01 ~ 0.3 mm 정도이며, 예를 들어 적층판 용도라면 0.01 ~ 0.2 mm 의 범위가 바람직하다. 또, 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 것이나 직포에 있어서 물리적으로 개성 처리를 실시한 것은 흡습 내열성면에서 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 필름도 기재로서 사용이 가능하다. 이들 필름의 두께는 특별히 제한은 되지 않지만, 0.002 ~ 0.05 mm 정도가 바람직하다. 또한, 플라즈마 처리 등으로 표면 처리한 필름이나 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 필름도 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 기재 중에서도 적층판 용도에 있어서는 면 방향의 팽창률과 가공성의 밸런스로부터, 특히 E 유리의 유리 섬유를 사용하는 것이 바람직하다.

[0110] 한편, 본 실시형태의 적층판은 상기 서술한 프리프레그를 이용하여 적층 성형한 것이다. 또, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은 상기 서술한 프리프레그와 금속박을 이용하여 적층 성형한 것이다. 구체적으로는 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은 전술한 프리프레그를 1 장 혹은 복수 장 이상 중첩하여, 원하는 바에 따라 그 편면 혹은 양면에 구리나 알루미늄 등의 금속박을 배치하고, 이것을 적층 성형함으로써 제작할 수 있다. 여기서 사용하는 금속박은 프린트 배선판 재료에 이용되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 압연 동박이나 전해 동박 등의 동박이 바람직하다. 고주파 영역에 있어서의 도체 손실을 고려하면, 매트면의 거칠기가 작은 전해 동박이 보다 바람직하다. 또, 금속박의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 2 ~ 70 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 ~ 35 μm 이다. 성형 조건으로는, 통상적인 프린트 배선판용 적층판 및 다층판의 수법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 다단 프레스기, 다단 진공 프레스기, 연속 성형기, 오토클레이브 성형기 등을 사용하고, 온도는 100 ~ 300 °C, 압력은 면압 2 ~ 100 kgf/cm², 가열 시간은 0.05 ~ 5 시간의 범위에서 실시하는 것이 일반적이다. 또, 상기 프리프레그와 별도 제작한 내층용 배선판을 조합하여 적층 성형함으로써 다층판으로 할 수도 있다. 구체적으로는, 예를 들어 상기 프리프레그 1 장의 양면에 동박을 배치하고, 상기 조건에서 적층 형성한 후, 내층 회로를 형성하고, 이 회로에 흑화 처리를 실시하여 내층 회로판을 형성하고, 그 후 이 내층 회로판과 상기 프리프레그를 번갈아 1 장씩 배치하고, 추가로 최외층에 동박을 배치하여, 상기 조건에서 바람직하게는 진공하에서 적층 성형함으로써 다층판을 제작할 수 있다.

[0111] 그리고, 상기 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은 소정의 배선 패턴을 형성함으로써 프린트 배선판으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은 내연성이 우수하고, 흡수율이 낮고, 생산성이 우수하므로, 그러한 성능이 요구되는 반도체 패키징용 프린트 배선판으로서 특히 유효하게 사용할 수 있다.

[0112] 상기 프린트 배선판은 예를 들어 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 우선, 상기 서술한 구리 피복 적층판 등의 금속박 피복 적층판을 준비한다. 다음으로, 금속박 피복 적층판의 표면에 에칭 처리를 실시하고 내층 회로의 형성을 실시하여, 내층 기판을 제작한다. 이 내층 기판의 내층 회로 표면에 필요에 따라 접착 강도를 높이기 위한 표면 처리를 실시하고, 이어서 그 내층 회로 표면에 상기 서술한 프리프레그를 필요한 장수 중첩하고, 추가로 그 외층에 외층 회로용 금속박을 적층하고, 가열 가압하여 일체 성형한다. 이와 같이 하여, 내층 회로와 외층 회로용 금속박 사이에 기재 및 열경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 절연층이 형성된 다층의 적층판이 제조된다. 이어서, 이 다층의 적층판에 스루홀이나 비어홀용 천공 가공을 실시한 후, 이 구멍의 벽면에 내층 회로와 외층 회로용 금속박을 도통시키는 도금 금속 피막을 형성하고, 추가로 외층 회로용 금속박에 에칭 처리를 실시하고 외층 회로를 형성하여, 프린트 배선판이 제조된다.

[0113] 이와 같이, 절연층과 이 절연층의 표면에 형성된 도체층을 포함하는 프린트 배선판에 있어서, 절연층이 상기 서술한 본 실시형태의 수지 조성물을 함유하는 구성으로 할 수 있다. 구체적으로 나타내면, 예를 들어 상기 제조예에서 나타난 프린트 배선판에 있어서는, 상기 서술한 본 실시형태의 프리프레그 (기재 및 이것에 함침 또는 도포된 본 실시형태의 수지 조성물), 상기 서술한 본 실시형태의 금속박 피복 적층판의 수지 조성물층 (본 실시형태의 수지 조성물로 이루어지는 층) 이 본 실시형태의 수지 조성물을 함유하는 절연층으로 구성되게

된다.

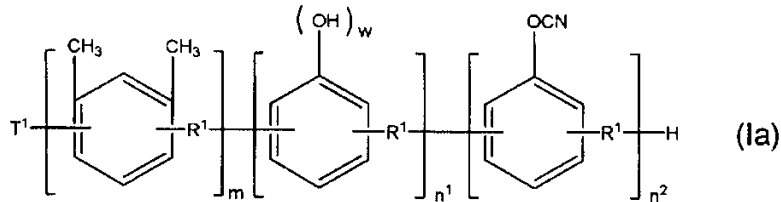
[0114] 실시예

[0115] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서 특별히 언급이 없는 한 「부」는 「질량부」를 나타낸다.

[0116] (합성예 1)

[0117] 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지 (니카놀 GLP) 를 시아네이트화한 시안산에스테르 화합물 (하기 일반식 (Ia) 의 시안산에스테르 (대표 조성으로서 하기 식 (14) 를 갖는다) : 이하, GLPC 로 약기한다) 의 합성

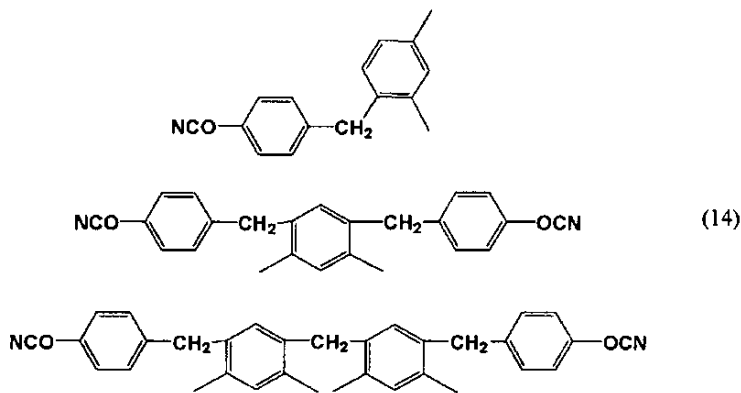
[0118] [화학식 19]



[0119]

[0120] (식 중, R¹, T¹, w, m, n¹ 및 n² 는 상기 서술한 일반식 (I) 에서 설명한 것과 동일한 의미이다)

[0121] [화학식 20]



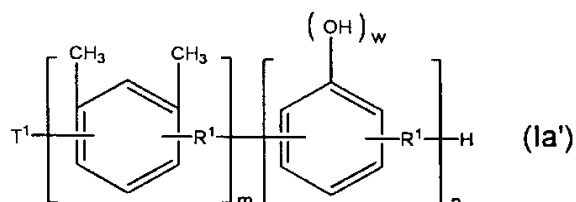
[0122]

[0123] <페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지 (니카놀 GLP) 의 합성>

[0124] 페놀 800 g (8.5 mol) 및 촉매의 PTSA (파라톨루엔술포산) 0.43 g 을 주입하여 교반 승온시키고, 액은 130 °C 에서 자일렌포름알데히드 수지 (니카놀 G, 후도 (주) 제조) 670 g 을 1 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 중, 환류 온도는 150 °C 에서 105 °C 로 저하된다. 적하 후 1 시간 동안에 반응을 완결시켰다. 반응 후, 탈페놀하기 위해 증류기 증류를 170 °C 에서 2.5 시간 실시하였다. 그 후 냉각시키면서 서서히 메틸이소부틸케톤 1700 g 을 첨가하여 희석시켰다. 이어서, 희석된 반응액을 70 ~ 80 °C 의 온수 850 g 으로 3 회 반복 세정하였다.

[0125] 다음으로, 증류 조작에 의해 탈용매 및 미반응의 페놀의 증류 제거를 실시하여, 하기 일반식 (Ia') 로 나타내는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지 (니카놀 GLP) 1130 g 을 얻었다. 얻어진 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 OH 가를 JISK1557-1 에 기초하여 구한 결과, 314 mgKOH/g 이었다.

[0126] [화학식 21]



[0127]

[0128] (식 중, R^1 , T^1 , w 및 m 은 상기 서술한 일반식 (I) 에서 설명한 것과 동일한 의미이며, n 은 상기 서술한 일반식 (I) 에서 설명한 n^2 와 동일한 의미이다)

[0129] <페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 시안산에스테르 (GLPC) 의 합성>

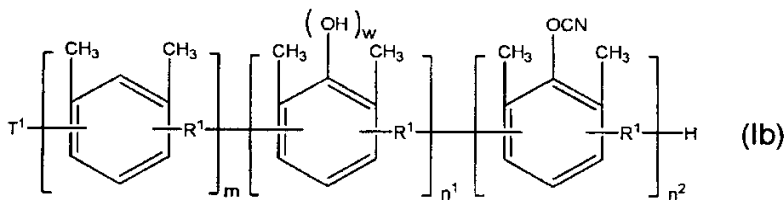
[0130] 상기 방법으로 얻어진 일반식 (Ia') 로 나타내는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지 (니카놀 GLP) 20 g (OH 기로서 0.112 mol) 및 트리에틸아민 17.13 g (0.168 mol) 을 염화메틸렌 120 g 에 용해시켰다 (용액 1). 0.249 mol 의 염화시아나의 염화메틸렌 용액 48.1 g 과 36 % 염산 23.76 g (0.235 mol) 과 물 147.3 g 을 교반 혼합한 용액에 -5 ~ +5 °C 에서 용액 1 을 10 분에 걸쳐 적하하였다. 30 분 교반한 후, 트리에틸아민 11.42 g (0.112 mol) 과 염화메틸렌 11.4 g 의 혼합 용액을 적하하고, 다시 30 분 교반하여 반응을 완결시켰다. 반응액을 분액하여, 유기상을 분리 채취하였다. 얻어진 유기상을 물 100 g 으로 4 회 세정한 후, 증류에 의해 염화메틸렌을 증류 제거하여, 목적으로 하는 상기 식 (Ia) 로 나타내는 페놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 시안산에스테르 (GLPC) 23.1 g 을 황적색 점성물로서 얻었다.

[0131] 그 화합물은 메틸에틸에틸케톤에 대하여 25 °C 에서 30 질량% 이상 용해시키는 것이 가능하였다. 또, 티·에이·인스투르먼트 제조 레오미터 AR2000EX 를 이용하여 점도를 측정 한 결과, 그 화합물의 점도는 100 °C 에서 0.4 Pa·s 였다. GPC 로 측정 한 결과, 그 화합물의 중량 평균 분자량(Mw) 은 1050 이었다.

[0132] (합성예 2)

[0133] 2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지를 시아네이트화한 시안산에스테르 화합물 (하기 일반식 (Ib) 의 시안산에스테르 (대표 조성으로서 하기 식 (15) 를 갖는다 : 이하, NXDC 로 약기한다)) 의 합성

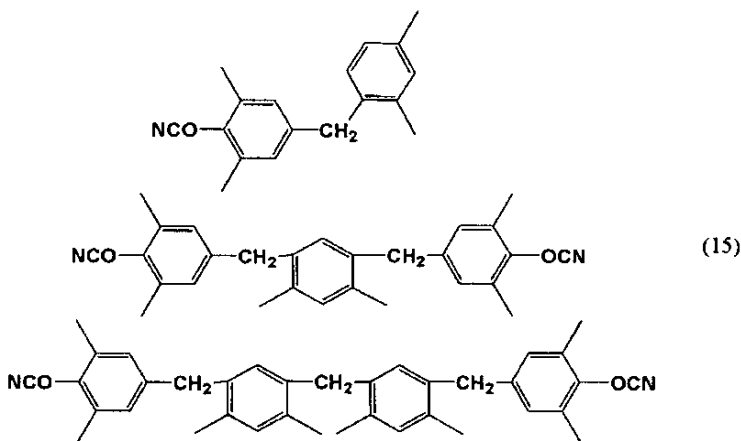
[0134] [화학식 22]



[0135]

[0136] (식 중, R^1 , T^1 , w , m , n^1 및 n^2 는 상기 서술한 일반식 (I) 에서 설명한 것과 동일한 의미이다)

[0137] [화학식 23]



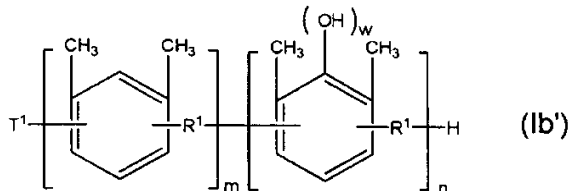
[0138]

[0139] <2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 합성법>

[0140] 2,6-자일레놀 486.8 g (3.99 mol) 및 촉매의 PTSA (파라톨루엔술포산) 6.3 g 을 주입하여 교반 승온시키고, 액온 125 °C 가 된 시점에서 자일렌포름알데히드 수지 (니카놀 GL16, 후도 (주) 제조) 144 g 을 1 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 중, 승온을 계속하여 150 °C, 3 시간 동안에 반응을 완결시켰다. 반응 후 120 °C 이하로 냉각시켜 반응액에 메타자일렌 160 g 을 첨가하고, 다음으로 메틸이소부틸케톤 240 g 을 첨가하여 반응액을 희석시켰다. 이어서, 희석된 반응액을 70 ~ 80 °C 의 온수 400 g 으로 3 회 반복 세정하였다.

[0141] 다음으로, 증류 조작에 의해 탈용매 및 미반응의 2,6-자일레놀의 증류 제거를 실시하여, 하기 식 (Ib') 로 나타내는 2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 조제품 362 g 을 얻었다. 얻어진 조제품 292 g 에 메타자일렌 300 g 을 첨가한 혼합물을 탕욕 상에서 교반 용해시키고 (일부 결정이 남는다), 교반을 계속하면서 빙수로 냉각시켜 결정을 석출시키고, 그 후 G-3 필터로 여과 조작을 실시함으로써 결정을 제거하였다. 다시, 증류 조작에 의해 여과액으로부터 용매를 증류 제거하여, 하기 일반식 (Ib') 로 나타내는 2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 정제품 175 g 을 얻었다. 얻어진 2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 OH 가를 JISK1557-1 에 기초하여 구한 결과, 318 mgKOH/g 이었다.

[0142] [화학식 24]



[0143]

[0144] (식 중, R¹, T¹, w 및 m 은 상기 서술한 일반식 (I) 에서 설명한 것과 동일한 의미이며, n 은 상기 서술한 일반식 (I) 에서 설명한 n² 와 동일한 의미이다)

[0145] <2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 시안산에스테르 (NXDC) 의 합성>

[0146] 상기 방법으로 얻어진 일반식 (Ib') 로 나타내는 2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 정제품 256 g (OH 기로서 1.45 mol) 및 1.6 mol 트리에틸아민을 3-메틸테트라히드로푸란 600 ml 에 용해시켰다 (용액 2). 그 후, 2.8 mol 의 염화시아나의 염화메틸렌 용액 500 g 에 -10 °C 에서 용액 2 를 1.5 시간에 걸쳐 적하하였다. 30 분 교반한 후, 0.8 mol 의 트리에틸아민과 염화메틸렌 115 g 의 혼합 용액을 적하하고, 다시 30 분 교반하여 반응을 완결시켰다. 그리고, 반응액으로부터 트리에틸아민의 염산염을 여과 분리하여, 얻어진 여과액을 0.1 N 염산 1000 ml 에 의해 세정한 후, 다시 NaCl 수용액 1000 ml 로 3 회 세정하고, 마지막으로 물 1000 ml 에 의한 세정을 실시하였다. 얻어진 염화메틸렌 용액을 황산나트륨에 의해 건조시키고, 증류 조작에 의해 염화메틸렌을 증류 제거함으로써, 목적으로 하는 상기 식 (Ib) 로 나타내는 2,6-자일레놀 변성 자일렌포름알데히드 수지의 시안산에스테르 (NXDC) 240 g 을 황적색 점성물로서 얻었다.

[0147] 그 화합물은 메틸에틸에틸케톤에 대하여 25 °C 에서 30 질량% 이상 용해시키는 것이 가능하였다. 또, 티·에이·인스투르먼트 제조 레오미터 AR2000EX 를 이용하여 점도를 측정된 결과, 그 화합물의 점도는 100 °C 에서 0.3 Pa·s 였다. GPC 로 측정된 결과, 그 화합물의 중량 평균 분자량 (Mw) 은 650 이었다.

[0148] (비교 합성에 1)

[0149] 비페닐아르알킬형 시안산에스테르 화합물의 합성

[0150] 비페닐아르알킬형 페놀 수지 (KAYAHARD GPH65, 닛폰 화약 (주) 제조) 0.50 몰을 클로로포름 500 ml 에 용해 후, 0.75 mol 의 트리에틸아민을 첨가 혼합하고, 이것에 1.0 몰의 염화시아안을 용해시킨 클로로포름 용액 300 g 을 -10 °C 에서 1.5 시간에 걸쳐 적하하였다. 30 분 교반한 후, 0.1 몰의 트리에틸아민과 클로로포름 30 g 의 혼합 용액을 적하하고, 다시 30 분 교반하여 반응을 완결시켰다. 그리고, 생성되는 트리에틸아민의 염산염을 반응액으로부터 여과 분리하여, 얻어진 여과액을 0.1 N 염산 500 ml 에 의해 세정한 후, 다시 물 500 ml 에 의한 세정을 4 회 반복하였다. 이것을 황산나트륨에 의해 건조시킨 후, 농축시킴으로써 결정을 얻었다. 얻어진 결정을 n-헥산 1000 ml 로 세정한 후, 감압 건조시킴으로써 비페닐아르알킬형 시안산에스테르를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 비페닐아르알킬형 시안산에스테르 화합물은 적외 흡수 스펙트럼 측정의 결과, 페놀성 OH 기에서 기인하는 3200 ~ 3600 cm⁻¹ 의 흡수 스펙트럼이 소실되고, 시안산에스테르의 니트릴에서 기인하는 2264 cm⁻¹ 부근의 흡수 스펙트럼을 갖는 것이 확인되었다.

[0151] (실시에 1)

[0152] 합성에 1 에서 얻은 GLPC50 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해시킨 후, 동일하게 메틸에틸케톤으로 용해시킨 페놀 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC3000-H, 닛폰 화약 (주) 제조) 50 질량부를 혼합하여 수지 조성물을 조제하였다. 이 수지만인 수지 조성물은 육안으로 투명하고, 수지가 용매에 용해된 상태인 것이 확인되었다. 다

음으로, 이 수지 조성물에 구상 합성 실리카 (SC-2050MR, (주) 아도마텍스 제조) 를 150 부 혼합하고, 추가로 옥틸산아연 0.04 질량부를 혼합함으로써 수지 조성물 (바니시) 을 조제하였다.

[0153] 이와 같이 하여 얻어진 바니시를 메틸에틸케톤으로 희석시키고, 이것을 두께 0.1 mm 의 E 유리 클로스에 함침 도포하고, 165 °C 에서 10.5 분간 가열 건조시킴으로써, 수지 함유량이 37 질량% 인 프리프레그를 제작하였다.

다음으로, 프리프레그를 4 장 중첩하여, 얻어진 적층체의 양면에 두께 18 μm 의 전해 동박을 배치하고, 압력 30 kgf/cm², 온도 220 °C, 120 분간의 진공 프레스를 실시하여 적층 형성함으로써, 절연층 두께 0.4 mm 의 금속 박 피복 적층판 (양면 구리 피복 적층판) 을 제작하였다. 얻어진 양면 구리 피복 적층판의 물성 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0154] (실시예 2)

[0155] GLPC50 질량부 대신에 합성예 2 에서 얻은 NXDC50 질량부를 사용하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 실시 하였다. 수지만인 바니시는 육안으로 투명하고, 수지가 용매에 용해된 상태인 것이 확인되었다. 얻어진 양면 구리 피복 적층판의 물성 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0156] (비교예 1)

[0157] GLPC50 질량부 대신에 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판의 프레폴리머 (CA210, 미즈비시 가스 화학 (주) 제조) 50 질량부를 사용하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 실시하였다. 수지만인 바니시는 육안으로 투명하고, 수지가 용매에 용해된 상태인 것이 확인되었다. 얻어진 양면 구리 피복 적층판의 물성 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0158] (비교예 2)

[0159] GLPC50 질량부 대신에 페놀노볼락형 시안산에스테르 화합물 (PrimasetPT-30, 룬더사 제조) 50 질량부를 사용하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 실시하였다. 수지만인 바니시는 육안으로 투명하고, 수지가 용매에 용해된 상태인 것이 확인되었다. 얻어진 양면 구리 피복 적층판의 물성 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0160] (비교예 3)

[0161] GLPC50 질량부 대신에 비교 합성예 1 에서 얻은 비페닐아르알킬형 시안산에스테르 화합물 50 질량부를 사용하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 실시하였다. 또한, 이 비교 합성예 1 에서 얻은 비페닐아르알킬형 시안산에스테르는 메틸에틸케톤에 용해되지 않고, 수지만인 바니시는 믹서로 교반 후에도 불용물에 의해 현탁한 상태였지만, 그대로 구상 합성 실리카 등을 첨가하여 바니시를 조제하여, 유리 클로스에 대한 함침 도포를 동일하게 실시하였다. 얻어진 양면 구리 피복 적층판의 물성 측정 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
흡수율 (wt%)	0.3	0.3	0.5	0.5	0.4
내연성	94V-0	94V-0	94V-1	94V-0	94V-0
수지의 용매용해성	용해	용해	용해	용해	시안산에스테르가 불용

[0162] (측정 방법)

[0163] 구리 피복 적층판의 동박을 에칭에 의해 제거한 후, 흡수성과 내연성의 평가를 실시하였다.

[0164] 1) 흡수율 : 얻어진 양면 구리 피복 적층판을 다이싱 소로 50 mm × 50 mm × 0.4 mm 의 사이즈로 절단하고, 양면의 동박을 에칭에 의해 모두 제거하여 얻은 샘플을 이용하여 JIS-C6481 에 준거하여 실시하였다. 구체적으로는, 우선 50 °C 에서 24 시간 건조 후의 중량을 측정하고 (W0), 이어서 프레스서 쿠키 시험기 (히라야마 제조 소 제조, PC3 형) 를 이용하여 121 °C, 2 기압으로 3 시간 흡수시킨 후의 중량을 측정하고 (W1), 흡수율을 하기 식에 기초하여 산출하였다.

[0165] 흡수율 (wt %) = 100 × (W1-W0)/W0

[0166] 2) 내연성 : 얻어진 양면 구리 피복 적층판을 다이싱 소로 13 mm × 130 mm × 0.4 mm 의 사이즈로 절단하고,

양면의 동박을 에칭에 의해 모두 제거하여 얻은 샘플을 이용하여 UL94 수직 연소 시험법에 준거하여 내연성 시험을 실시하였다.

[0168] 표 1 로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1 및 2 의 수지 조성물은 용제 용해성이 우수하고, 취급성 및 생산성이 우수한 것이 확인되었다. 또, 실시예 1 및 2 의 수지 조성물을 이용하여 제작된 프리프레그 및 적층판은 비교예 1 ~ 3 에 비하여 흡수성이 유의하게 낮을 뿐만 아니라 내연성도 충분히 우수한 것이 확인되었다.

[0169] 또한, 본 출원은 2011년 12월 7일에 일본국 특허청에 출원된 일본 특허출원 (특허출원 2011-267935호) 에 기초하는 우선권을 주장하고 있으며, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

[0170] 산업상 이용가능성

[0171] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 적층 재료나 빌드업 적층판 재료 등에 있어서 넓게 또한 유효하게 이용 가능하며, 특히 저흡수성 및 고내연성 등이 요구되는 용도, 예를 들어 고밀도화 대응의 프린트 배선판에 있어서 특히 유효하게 이용 가능하다.