



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0157733
(43) 공개일자 2024년11월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 299/00 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 222/40 (2006.01)
C08F 257/00 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 299/00 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7033052
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월03일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년10월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/007985
- (87) 국제공개번호 WO 2023/171553
국제공개일자 2023년09월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2022-038645 2022년03월11일 일본(JP)

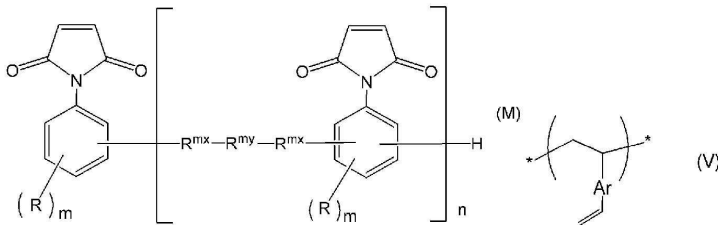
- (71) 출원인
미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
- (72) 발명자
하시구치 가즈히로
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이가이샤 도쿄경큐쇼나이
- 하세베 게이이치
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
미츠비시 가스 가가쿠 가부시카이가이샤 도쿄경큐쇼나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 수지 조성물, 경화물, 프리프레그, 금속박 피복 적층판, 수지 복합 시트, 프린트 배선판, 및 반도체 장치

(57) 요약

우수한 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 을 유지하면서, 열팽창 계수 (CTE) 가 낮은 수지 조성물, 그리고, 경화물, 프리프레그, 금속박 피복 적층판, 수지 복합 시트, 프린트 배선판, 및, 반도체 장치의 제공. 상기 수지 조성물은, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 과, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 포함하는 수지 조성물.



식 (V) 중, Ar 은 방향족 탄화수소 연결기를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)
C08F 222/40 (2022.08)
C08F 257/00 (2013.01)
C08J 5/24 (2023.05)
H05K 1/0366 (2013.01)

(72) 발명자

히라노 슌스케

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

고바야시 다카시

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

나카시마 유지

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

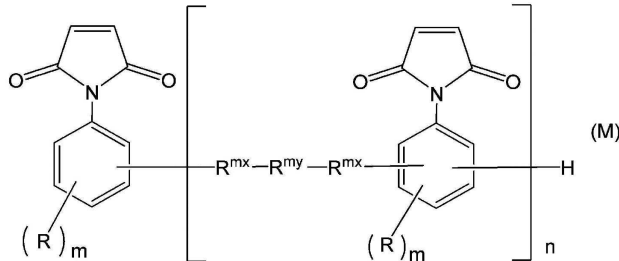
명세서

청구범위

청구항 1

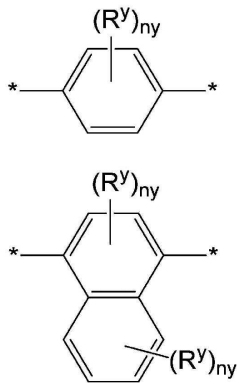
식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 과,

식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 포함하는 수지 조성물.

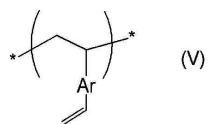


(식 (M) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, R^{mx} 는, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 에틸리덴기, 또는, 2,2-프로필리덴기이고, R^{my} 는, 하기 군 (A) 에서 선택되는 기이다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, 1.00 ≤ n ≤ 20.00 을 나타낸다.)

(군 (A))



(군 (A) 에 있어서, R^y 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 또는, 치환기를 가져도 되는 페닐기이고, ny 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, * 는, R^{mx} 와의 결합 위치이다.)



(식 (V) 중, Ar 은 방향족 탄화수소 연결기를 나타낸다. * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부인, 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부인, 수지 조성물.

청구항 4

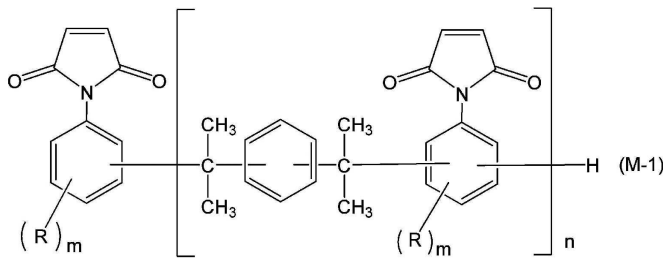
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 에 있어서, n 이, $1.05 \leq n \leq 20.00$ 인, 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이, 식 (M-1) 로 나타내는 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

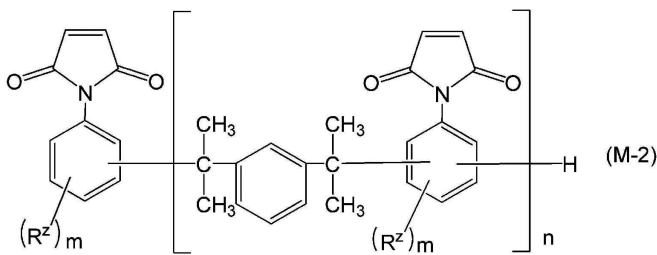


(식 (M-1) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이, 식 (M-2) 로 나타내는 화합물을 포함하는, 수지 조성물.



(식 (M-2) 중, R^z 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다. m 은 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 중량 평균 분자량이, 3,000 ~ 130,000 인, 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 중량 평균 분자량이, 10,000 ~ 130,000 인, 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물, 에폭시 화합물, 페놀 화합물, 옥세탄 수지, 벤조옥사진 화합물, (메트)알릴기를 포함하는 화합물, 및, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 다른 열경화성 화합물 (C) 를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 수지 조성물에 포함되는 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 다른 열경화성 화합물 (C) 의 함유량이 1 ~ 70 질량부인, 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 분자량이 1000 미만이고, 또한, 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기를 분자 내에 1 개 포함하는 저분자 비닐 화합물을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 분자량이 1000 미만이고, 또한, 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기를 분자 내에 1 개 포함하는 저분자 비닐 화합물이, (메트)아크릴산에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 포화 지방산 비닐 화합물, 시안화비닐 화합물, 에틸렌성 불포화 카르복실산, 에틸렌성 불포화 카르복실산 무수물, 에틸렌성 불포화 디카르복실산모노알킬에스테르, 및, 에틸렌성 불포화 카르복실산아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 충전제 (D) 를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 수지 조성물에 있어서의, 상기 충전제 (D) 의 함유량이, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 10 ~ 1600 질량부인, 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로, 열가소성 엘라스토머를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 16

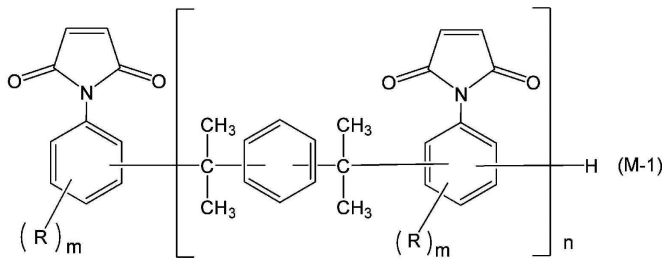
제 1 항에 있어서,

상기 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부이고,

상기 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부이고,

상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 에 있어서, n 이, $1.05 \leq n \leq 20.00$ 이고,

상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이, 식 (M-1) 로 나타내는 화합물을 포함하고,
 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 중량 평균 분자량이, 3,000 ~ 130,000 이고,
 추가로, 열가소성 엘라스토머를 포함하는, 수지 조성물.



(식 (M-1) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 중량 평균 분자량이, 10,000 ~ 130,000 인, 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항, 제 2 항, 또는 제 17 항에 기재된 수지 조성물의 경화물.

청구항 19

기재와, 제 1 항, 제 2 항, 또는 제 17 항에 기재된 수지 조성물로 형성된, 프리프레그.

청구항 20

제 19 항에 기재된 프리프레그로 형성된 적어도 1 개의 층과, 상기 프리프레그로 형성된 층의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 포함하는, 금속박 피복 적층판.

청구항 21

지지체와, 상기 지지체의 표면에 배치된 제 1 항, 제 2 항 또는 제 17 항에 기재된 수지 조성물로 형성된 층을 포함하는, 수지 복합 시트.

청구항 22

절연층과, 상기 절연층의 표면에 배치된 도체층을 포함하는 프린트 배선판으로서, 상기 절연층이, 제 1 항, 제 2 항 또는 제 17 항에 기재된 수지 조성물로 형성된 층을 포함하는, 프린트 배선판.

청구항 23

제 22 항에 기재된 프린트 배선판을 포함하는 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 수지 조성물, 경화물, 프리프레그, 금속박 피복 적층판, 수지 복합 시트, 프린트 배선판, 및 반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

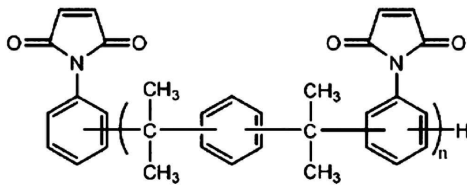
[0001]

[0002] 최근, 휴대 단말을 비롯하여, 전자 기기나 통신 기기 등에 사용되는 반도체 소자의 고집적화 및 미세화가 가속되고 있다. 이에 수반하여, 반도체 소자의 고밀도 실장을 가능하게 하는 기술이 요구되고 있으며, 그 중요한 위치를 차지하는 프린트 배선판에 대해서도 개량이 요구되고 있다.

[0003] 한편, 전자 기기 등의 용도는 다양화되어 확대를 계속하고 있다. 이에 응하여, 프린트 배선판이나 이것에 사용하는 금속박 피복 적층판, 프리프레그 등에 요구되는 여러 특성도 다양화되고, 또한 엄격한 것이 되고 있다. 그러한 요구 특성을 고려하면서, 개선된 프린트 배선판을 얻기 위해, 각종 재료나 가공법이 제안되어 있다. 그 중 하나로서, 프리프레그나 수지 복합 시트를 구성하는 수지 재료의 개량 개발을 들 수 있다.

[0004] 또, 특허문헌 1 에는, 전자 재료 용도에 적합한 말레이미드 수지로서, 하기에 나타내는 말레이미드 수지가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 1 에는, 에폭시 수지 등과 블렌드한 경화성 수지 조성물이 유전 특성이 우수한 것이 나타나 있다. 또, 특허문헌 2 에도 하기 화합물에 대해 기재가 있다.

[0005] [화학식 1]



[0006]

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2020/054601호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2021/182360호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기 서술한 바와 같이, 전자 기기 등의 용도는 다양화되어 확대를 계속하고 있으며, 프리프레그 등을 구성하는 수지 재료에 대해서도, 새로운 재질의 것이 요구되고 있다. 특히, 우수한 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 을 유지하면서, 열팽창 계수 (CTE) 가 낮은 수지 조성물에 대해, 추가적인 재료 개발이 요구되고 있다.

[0009] 본 발명은, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로서, 우수한 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 을 유지하면서, 열팽창 계수 (CTE) 가 낮은 수지 조성물, 그리고, 경화물, 프리프레그, 금속박 피복 적층판, 수지 복합 시트, 프린트 배선판, 및, 반도체 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

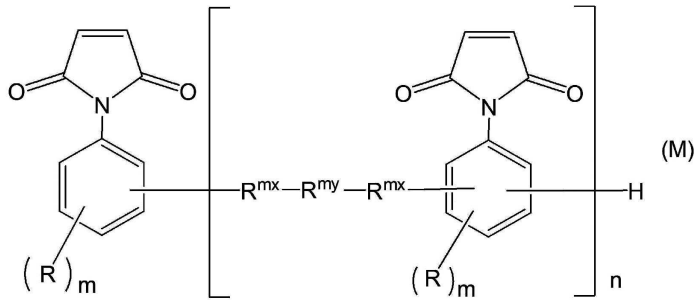
[0010] 상기 과제 아래, 본 발명자가 검토를 실시한 결과, 소정의 말레이미드 화합물과 소정의 다관능 비닐 방향족 중합체를 병용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0011] 구체적으로는, 하기 수단에 의해, 상기 과제는 해결되었다.

[0012] <1> 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 과,

[0013] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 포함하는 수지 조성물.

[0014] [화학식 2]

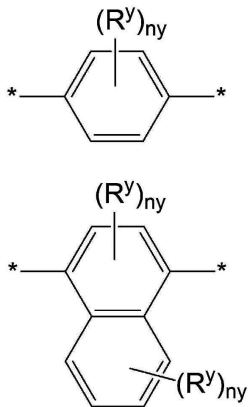


[0015]

[0016] (식 (M) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, R^{mx} 는, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 에틸렌기, 또는, 2,2-프로필렌기이고, R^{my} 는, 하기 군 (A) 에서 선택되는 기이다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, 1.00 ≤ n ≤ 20.00 을 나타낸다.)

[0017] (군 (A))

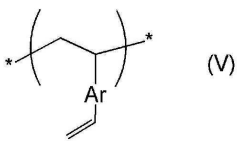
[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] (군 (A) 에 있어서, R^y 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 또는, 치환기를 가져도 되는 페닐기이고, ny 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, * 는, R^{mx} 와의 결합 위치이다.)

[0021] [화학식 4]



[0022]

[0023] (식 (V) 중, Ar 은 방향족 탄화수소 연결기를 나타낸다. * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

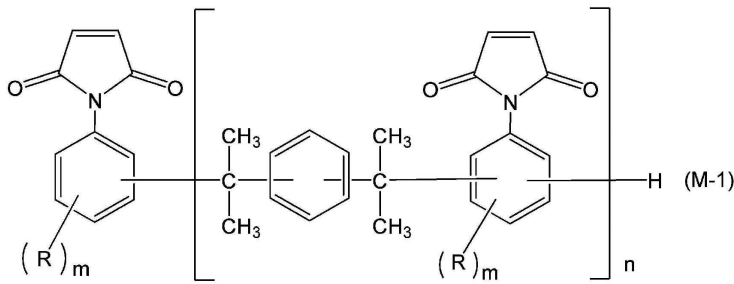
[0024] <2> 상기 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부인, <1> 에 기재된 수지 조성물.

[0025] <3> 상기 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부인, <1> 또는 <2> 에 기재된 수지 조성물.

[0026] <4> 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 에 있어서, n 이, 1.05 ≤ n ≤ 20.00 인, <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0027] <5> 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이, 식 (M-1) 로 나타내는 화합물을 포함하는, <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0028] [화학식 5]

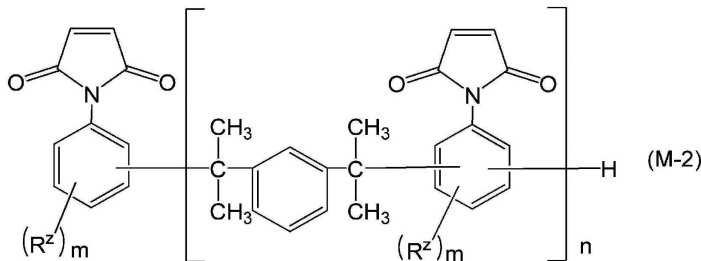


[0029]

[0030] (식 (M-1) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

[0031] <6> 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이, 식 (M-2) 로 나타내는 화합물을 포함하는, <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0032] [화학식 6]



[0033]

[0034] (식 (M-2) 중, R^z 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다. m 은 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

[0035] <7> 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 중량 평균 분자량이, 3,000 ~ 130,000 인, <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0036] <8> 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 중량 평균 분자량이, 10,000 ~ 130,000 인, <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0037] <9> 추가로, 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물, 에폭시 화합물, 페놀 화합물, 옥세탄 수지, 벤조옥사진 화합물, (메트)알틸기를 포함하는 화합물, 및, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 다른 열경화성 화합물 (C) 를 포함하는, <1> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0038] <10> 상기 수지 조성물에 포함되는 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 다른 열경화성 화합물 (C) 의 함유량이 1 ~ 70 질량부인, <9> 에 기재된 수지 조성물.

[0039] <11> 추가로, 분자량이 1000 미만이고, 또한, 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기를 분자 내에 1 개 포함하는 저분자 비닐 화합물을 포함하는, <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

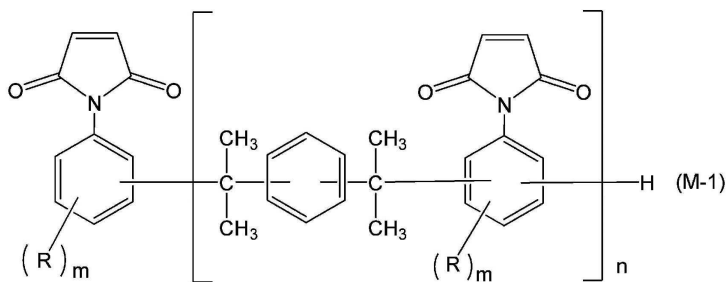
[0040] <12> 상기 분자량이 1000 미만이고, 또한, 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기를 분자 내에 1 개 포함하는 저분자 비닐 화합물이, (메트)아크릴산에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 포화 지방산 비닐 화합물, 시안화비닐 화합물, 에틸렌성 불포화 카르복실산, 에틸렌성 불포화 카르복실산 무수물, 에틸렌성 불포화 디카르복실산노모알킬에스테르, 및, 에틸렌성 불포화 카르복실산아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는, <11> 에 기재된 수지 조성물.

[0041] <13> 추가로, 충전재 (D) 를 포함하는, <1> ~ <12> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0042] <14> 상기 수지 조성물에 있어서의, 상기 충전재 (D) 의 함유량이, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 10 ~

1600 질량부인, <13> 에 기재된 수지 조성물.

- [0043] <15> 추가로, 열가소성 엘라스토머를 포함하는, <1> ~ <14> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0044] <16> 상기 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부이고,
- [0045] 상기 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부이고,
- [0046] 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 에 있어서, n 이, $1.05 \leq n \leq 20.00$ 이고,
- [0047] 상기 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이, 식 (M-1) 로 나타내는 화합물을 포함하고,
- [0048] 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 중량 평균 분자량이, 3,000 ~ 130,000 이고,
- [0049] 추가로, 열가소성 엘라스토머를 포함하는, <1> ~ <15> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0050] [화학식 7]



- [0051]
- [0052] (식 (M-1) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)
- [0053] <17> 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 중량 평균 분자량이, 10,000 ~ 130,000 인, <1> ~ <16> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.
- [0054] <18> <1> ~ <17> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물의 경화물.
- [0055] <19> 기재와, <1> ~ <17> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물로 형성된, 프리프레그.
- [0056] <20> <19> 에 기재된 프리프레그로 형성된 적어도 1 개의 층과, 상기 프리프레그로 형성된 층의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 포함하는, 금속박 피복 적층판.
- [0057] <21> 지지체와, 상기 지지체의 표면에 배치된 <1> ~ <17> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물로 형성된 층을 포함하는, 수지 복합 시트.
- [0058] <22> 절연층과, 상기 절연층의 표면에 배치된 도체층을 포함하는 프린트 배선판으로서, 상기 절연층이, <1> ~ <17> 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물로 형성된 층 및 <19> 에 기재된 프리프레그로 형성된 층의 적어도 일방을 포함하는, 프린트 배선판.
- [0059] <23> <22> 에 기재된 프린트 배선판을 포함하는 반도체 장치.

발명의 효과

- [0060] 본 발명에 의해, 우수한 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 을 유지하면서, 열팽창 계수 (CTE) 가 낮은 수지 조성물, 그리고, 경화물, 프리프레그, 금속박 피복 적층판, 수지 복합 시트, 프린트 배선판, 및, 반도체 장치를 제공 가능하게 되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태 (이하, 간단히 「본 실시형태」 라고 한다) 에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 본 실시형태는, 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 본 실시형태에만 한정되지

않는다.

[0062] 또한, 본 명세서에 있어서 「~」란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0063] 본 명세서에 있어서, 각종 물성값 및 특성값은, 특별히 서술하지 않는 한, 23 °C 에 있어서의 것으로 한다.

[0064] 본 명세서에 있어서의 기 (원자단) 의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기 (원자단) 와 함께 치환기를 갖는 기 (원자단) 도 포함한다. 예를 들어, 「알킬기」란, 치환기를 갖지 않는 알킬기 (무치환 알킬기) 뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기 (치환 알킬기) 도 포함한다. 본 명세서에서는, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 무치환인 쪽이 바람직하다.

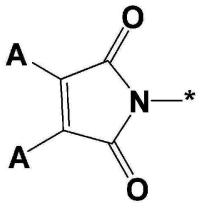
[0065] 본 명세서에 있어서, 비유전율이란, 물질의 진공의 유전율에 대한 유전율의 비를 나타낸다. 또, 본 명세서에 있어서는, 비유전율을 간단히 「유전율」 이라고 하는 경우가 있다.

[0066] 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴」은, 아크릴 및 메타크릴의 쌍방, 또는, 어느 것을 나타낸다. 「(메트)알릴」은, 알릴 및 메타알릴의 쌍방, 또는 어느 것을 나타낸다.

[0067] 본 명세서에서 나타내는 규격이 연도에 따라 측정 방법 등이 상이한 경우, 특별히 서술하지 않는 한, 2022년 1월 1일 시점에 있어서의 규격에 기초하는 것으로 한다.

[0068] 본 명세서에 있어서, 말레이미드기란, 하기로 나타내는 기를 말한다.

[0069] [화학식 8]



[0070]

[0071] (식 중, A 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 4 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기를 나타낸다. * 는 다른 부위와의 결합 위치이다.)

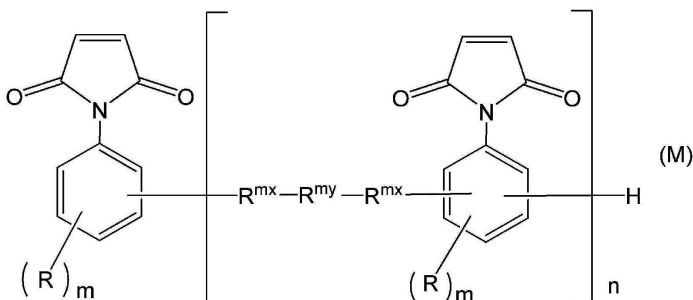
[0072] A 는, 바람직하게 경화되는 점에서, 양방 모두 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0073] 알킬기의 탄소수로는, 바람직하게 경화되는 점에서, 1 ~ 3 인 것이 바람직하다.

[0074] 본 명세서에 있어서, 수지 고형분이란, 충전제 및 용제를 제외한 성분을 말하며, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M), 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V), 그리고, 필요에 따라 배합되는 다른 열경화성 화합물 (C), 및 그 밖의 수지 첨가제 성분 (난연제 등의 첨가제 등) 을 포함하는 취지이다.

[0075] 본 실시형태의 수지 조성물은, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 과, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0076] [화학식 9]



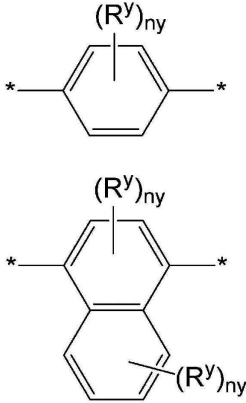
[0077]

[0078] (식 (M) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, R^{mx} 는, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 에틸렌기, 또는, 2,2-프로필렌기이고, R^{my} 는, 하기 군 (A) 에

서 선택되는 기이다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

[0079] (군 (A))

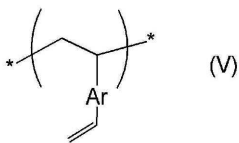
[0080] [화학식 10]



[0081]

[0082] (군 (A) 에 있어서, R^y 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 또는, 치환기를 가져도 되는 페닐기이고, ny 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, * 는, R^{mx} 와의 결합 위치이다.)

[0083] [화학식 11]



[0084]

[0085] (식 (V) 중, Ar 은 방향족 탄화수소 연결기를 나타낸다. * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

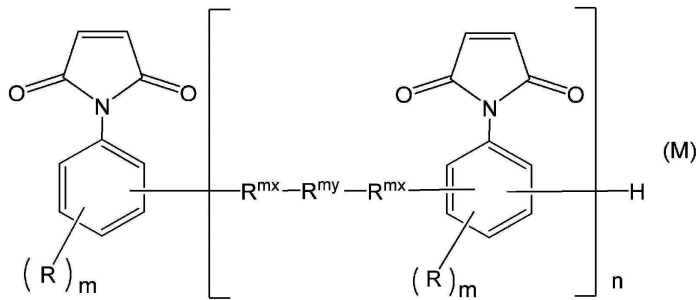
[0086] 이와 같은 구성으로 함으로써, 우수한 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 을 유지하면서, 열팽창 계수 (CTE) 가 낮은 수지 조성물이 얻어진다.

[0087] 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 에 있어서, R^{mx} 가, 메틸렌기, 에틸리덴기, 또는, 2,2-프로필리덴기이고, 또한, 2 개의 R^{mx} 가 1 개의 벤젠 고리에 결합되어 있음으로써, 콤팩트한 구조가 되기 때문에, 가교 반응이 진행되어도, 강직해지기 어렵고, 다른 수지 성분과 상용되기 쉬워지는 것으로 추측된다. 특히, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 과 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 조합함으로써, 강고한 네트워크를 갖는 수지 경화물이 형성되어, 저유전 특성 (저유전율, 저유전 정접 (특히 저유전 정접)), 저열팽창 계수 (저 CTE) 가 달성되는 것으로 추측된다.

[0088] <식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M)>

[0089] 본 실시형태의 수지 조성물은, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 을 포함한다. 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 을 포함함으로써, 얻어지는 수지 조성물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 을 효과적으로 달성할 수 있다.

[0090] [화학식 12]

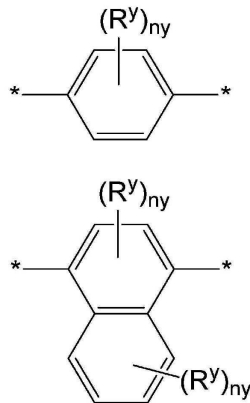


[0091]

[0092] (식 (M) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, R^{mx} 는, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 에틸리덴기, 또는, 2,2-프로필리덴기이고, R^{my} 는, 하기 군 (A) 에서 선택되는 기이다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

[0093] (군 (A))

[0094] [화학식 13]



[0095]

[0096] (군 (A) 에 있어서, R^y 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 또는, 치환기를 가져도 되는 페닐기이고, ny 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, * 는, R^{mx} 와의 결합 위치이다.)

[0097] 식 (M) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타내고, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 또는, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 페닐기인 것이 바람직하고, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 (바람직하게는 이소프로필기), 부틸기 (바람직하게는 sec-부틸기, tert-부틸기), 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 보다 바람직하다. 상기 할로겐 원자는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 또는, 요오드 원자인 것이 바람직하고, 불소 원자, 또는, 염소 원자인 것이 보다 바람직하다. 본 실시형태에 있어서, R 은 할로겐 원자로 치환되어 있지 않은 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0098] 식 (M) 중, m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 인 것이 보다 바람직하고, 0 인 것이 더욱 바람직하다.

[0099] 식 (M) 중, R^{mx} 는, 각각 독립적으로, 메틸렌기, 에틸리덴기, 또는, 2,2-프로필리덴기이다. R^{mx} 로서, 메틸렌기, 에틸리덴기, 또는, 2,2-프로필리덴기를 사용함으로써, 방향 고리와 비교하여, 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 을 갖고, 또한 유연한 구조이기 때문에, 가교 반응이 진행되어도, 강직해지기 어렵고, 다른 수지 성분과 상용되기 쉬워지는 것으로 추측된다. R^{mx} 는, 각각 독립적으로, 에틸리덴기, 또는, 2,2-프로필리덴기인 것이 바람직하고, 2,2-프로필리덴기인 것이 보다 바람직하다.

[0100] 식 (M) 중, R^{my} 는, 군 (A) 에서 선택되는 기이다. 이와 같이, 1 개의 벤젠 고리를 개재하여 인접하는 2 개

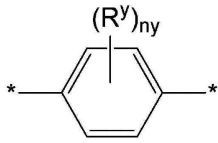
의 R^{mx} 와 결합하는 구조임으로써, 필요 이상으로 강직한 구조가 되지 않고, 다른 수지 성분과 상용되기 쉬워진다.

[0101] 군 (A) 에 있어서, R^y 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 4 의 알콕시기, 또는, 치환기를 가져도 되는 페닐기이고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 메톡시기, 에톡시기, 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.

[0102] n_y 는, 각각 독립적으로 0 ~ 3 의 정수이고, 0 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하고, 0 또는 1 인 것이 보다 바람직하고, 0 인 것이 더욱 바람직하다.

[0103] 본 실시형태에 있어서는, 군 (A) 중,

[0104] [화학식 14]



[0105]

[0106] 가 바람직하다.

[0107] 또, 식 (M) 중, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.

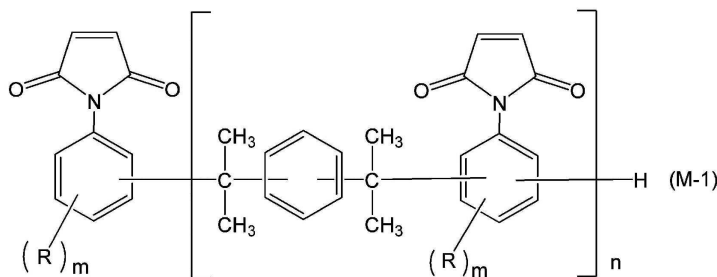
[0108] n 은, 1.05 이상 ($1.05 \leq n$) 인 것이 바람직하고, 1.10 이상 ($1.10 \leq n$) 인 것이 보다 바람직하고, 1.20 이상 ($1.20 \leq n$) 인 것이 더욱 바람직하고, 1.25 이상 ($1.25 \leq n$) 인 것이 한층 바람직하고, 1.30 이상 ($1.30 \leq n$) 인 것이 보다 한층 바람직하고, 1.50 이상 ($1.50 \leq n$) 인 것이 더욱 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상임으로써, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 저유전 특성 (D_k 및/또는 D_f) 이 향상되는 경향이 있고, 이것을 사용하는 수지 조성물 내지 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (D_k 및/또는 D_f) 도 향상되는 경향이 있다.

특히, $1.00 \leq n$ 으로 함으로써, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 결정성이 저하되기 때문에, 용제 용해성이 향상되는 경향이 있다. 또, n 은, 10.00 이하 ($n \leq 10.00$) 인 것이 바람직하고, 5.00 이하 ($n \leq 5.00$) 인 것이 보다 바람직하고, 3.00 이하 ($n \leq 3.00$) 인 것이 더욱 바람직하고, 2.75 이하 ($n \leq 2.75$) 인 것이 한층 바람직하고, 2.50 이하 ($n \leq 2.50$) 인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하임으로써, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 을 포함하는 수지 조성물의 점도가 저하되고, 함침성이 양호해지고, 성형성이 우수한 경향이 있다.

[0109] n 의 값은, 예를 들어, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC, 검출기 : RI) 의 측정에 의해 구해진 수 평균 분자량, 혹은 분리된 피크의 각각의 면적비로부터 산출할 수 있다.

[0110] 본 실시형태에 있어서, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 은, 식 (M-1) 로 나타내는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0111] [화학식 15]



[0112]

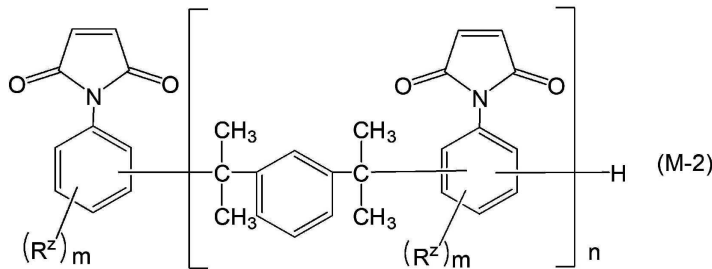
[0113] (식 (M-1) 중, R 은, 각각 독립적으로, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다. m 은, 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

[0114] 식 (M-1) 중, R , m , 및 n 은, 각각, 식 (M) 에 있어서의 R , m , 및 n 과 동일한 의미이고, 바람직한 범위도 동일

하다.

[0115] 본 실시형태에 있어서는, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 은, 식 (M-2) 로 나타내는 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0116] [화학식 16]



[0117]

[0118] (식 (M-2) 중, R^z 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기를 나타낸다. m 은 0 ~ 3 의 정수를 나타내고, n 은, 반복수의 평균값이고, $1.00 \leq n \leq 20.00$ 을 나타낸다.)

[0119] 식 (M-2) 중, m 및 n 은, 각각, 식 (M) 에 있어서의 m 및 n 과 동일한 의미이고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0120] R^z 는, 탄소수 1 ~ 10 의 탄화수소기이고, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 또는, 페닐기인 것이 바람직하고, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 (바람직하게는 이소프로필기), 부틸기 (바람직하게는 sec-부틸기, tert-부틸기), 및 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 보다 바람직하다.

[0121] 본 실시형태에 있어서는, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) (바람직하게는 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 에 포함되는 $n = 1$ 체에 있어서) 이, 2 개 있는 말단의 말레이미드기와 상기 말레이미드기에 가장 가까운 R^{mx} (바람직하게는 2,2-프로필리덴기) 가, 모두, 벤젠 고리에 대해 파라 위치가 되도록 위치하고 있는 화합물 (M-A) 와, 2 개 있는 말단의 말레이미드기의 일방과 상기 말레이미드기에 가장 가까운 R^{mx} (바람직하게는 2,2-프로필리덴기) 가, 벤젠 고리에 대해, 메타 위치 또는 오르토 위치가 되도록 위치하고, 타방의 말레이미드기와, 상기 말레이미드기에 가장 가까운 R^{mx} (바람직하게는 2,2-프로필리덴기) 가, 벤젠 고리에 대해 파라 위치가 되도록 위치하고 있는 화합물 (M-B) 와, 2 개 있는 말단의 말레이미드기와 상기 말레이미드기에 가장 가까운 R^{mx} (바람직하게는 2,2-프로필리덴기) 가, 모두, 벤젠 고리에 대해 메타 위치 또는 오르토 위치가 되도록 위치하고 있는 화합물 (M-C) 를 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 화합물 (M-A) 와, 분자 내에 있어서의 페닐렌말레이미드기 부분의 회전의 자유도가 높은, 화합물 (M-B) 및 화합물 (M-C) 가 혼합되는 구성으로 함으로써, 경화 반응시에 있어서의 수지 조성물 중의 가교 반응점의 분포의 자유도가 높아지고, 보다 강고한 네트워크를 갖는 수지 경화물이 형성되는 경향이 있다. 결과적으로, 얻어지는 경화물의 내열성 (예를 들어, 유리 전이 온도) 이나 저열팽창성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0122] 상기 화합물 (M-B) 및 화합물 (M-C) 에 있어서, 말단의 말레이미드기와 R^{mx} (바람직하게는 2,2-프로필리덴기) 가, 벤젠 고리에 대해, 오르토 위치가 되도록 위치하고 있는 화합물인 것이 바람직하다.

[0123] 본 실시형태에 있어서는, HPLC 분석에 있어서, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 중, 화합물 (M-A) 의 비율은, 90 면적% 이하인 것이 바람직하고, 80 면적% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 면적% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50 면적% 이하, 30 면적% 이하여도 된다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 결정성이 저하되기 때문에, 용제 용해성이 향상되는 경향이 있다. 또, 화합물 (M-A) 의 비율은, 0 면적% 여도 되지만, 2 면적% 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 면적% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 면적% 이상이어도 된다. 화합물 (M-A) 의 비율을 2 면적% 이상으로 함으로써, 반응성의 저하를 효과적으로 억제할 수 있는 경향이 있다.

[0124] 상기 화합물 (M-A) 의 비율은, 식 (M) 에 있어서, $1.00 \leq n \leq 5.00$ 일 때에 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하고, $1.00 \leq n \leq 3.00$ 일 때에 상기 범위를 만족하는 것이 보다 바람직하고, $n = 1$ 일 때에 상기 범위를 만족하는 것이 더욱 바람직하다. 또, 화합물 (M-A) 가 하기 화합물을 주성분으로서 (예를 들어, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 2 면적% 이상의 비율로) 포함할 때에, 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0137] 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 JIS K-7234 에 준한 방법으로 측정된 연화점은, 50 °C 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 °C 이상이고, 더욱 바람직하게는 90 °C 이상이고, 특히 바람직하게는 95 °C 이상이다. 연화점은 150 °C 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 140 °C 이하이고, 더욱 바람직하게는 130 °C 이하이고, 한층 바람직하게는 120 °C 이하이고, 110 °C 이하, 100 °C 이하여도 된다.

[0138] 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 산가는, 30 mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 1 ~ 15 mgKOH/g 인 것이 더욱 바람직하다. 산가가 높으면 말레이미드화되어 있지 않은 분자가 많아, 카르복실산을 갖는 구조가 과잉이 되어 버리는 점에서, 전기 특성이나 내수성에 영향을 미친다.

[0139] 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 은, 500 이상인 것이 바람직하고, 나아가서는 600 이상, 700 이상이어도 된다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 및 저흡수성이 보다 향상되는 경향이 있다. 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 중량 평균 분자량 (Mw) 의 상한은, 10000 이하인 것이 바람직하고, 9000 이하인 것이 보다 바람직하고, 7000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5000 이하인 것이 한층 바람직하고, 3000 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 1000 이하인 것이 더욱 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 내열성 및 취급성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0140] 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 합성 방법은, 국제 공개 제2020-054601호의 기재 및 국제 공개 제2021-182360호의 기재를 참작할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 도입된다. 이들 공보에 기재된 방법으로, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 을 합성하면, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 은 화합물 (M-A) 와 화합물 (M-B) 와 화합물 (M-C) 의 혼합물로서 얻어진다.

[0141] 또, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 으로는, 시판품을 사용해도 되며, 예를 들어, 일본 화약사 제조, MIR-5000 (식 (M-2) 에 있어서, m = 0 인 화합물) 을 들 수 있다. MIR-5000 도 상기 공보에 기재된 방법에 의해 합성할 수 있다.

[0142] 본 실시형태의 수지 조성물은, 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부인 것이 바람직하다.

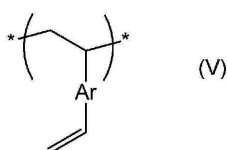
[0143] 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량의 하한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 20 질량부 이상이어도 되고, 25 질량부 이상이어도 된다. 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량이 상기 하한값 이상임으로써, 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 이 향상되는 경향이 있다. 또, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 80 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 60 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 50 질량부 이하, 40 질량부 이하여도 된다. 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 의 함유량이 상기 상한값 이하임으로써, 얻어지는 경화물의 내열성이 향상되는 경향이 있다.

[0144] 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0145] <식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V)>

[0146] 본 실시형태의 수지 조성물은, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 포함한다. 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 포함함으로써, 저유전 특성 (저유전율, 저유전 정접) 이 우수한 수지 조성물이 얻어진다. 특히, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 과 조합하여 사용함으로써, 강고한 네트워크를 갖는 수지 경화물이 형성되기 때문에, 저유전 특성이 우수하면서, 저열팽창 계수 (저 CTE) 도 우수한 것으로 추측된다.

[0147] [화학식 20]



[0148]

[0149] (식 (V) 중, Ar 은 방향족 탄화수소 연결기를 나타낸다. * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

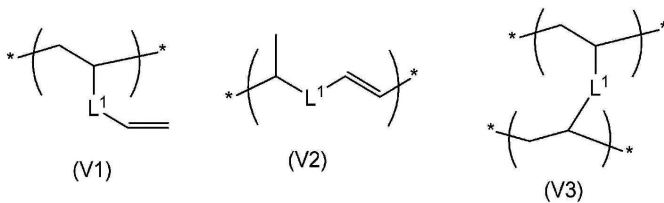
[0150] 방향족 탄화수소 연결기는, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소만으로 이루어지는 기여도 되고, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소와 다른 연결기의 조합으로 이루어지는 기여도 된다. 방향족 탄화수소 연결기는, 치환기를 갖고 있어도 되는 방향족 탄화수소만으로 이루어지는 기인 것이 바람직하다. 또한, 방향족 탄화수소가 갖고 있어도 되는 치환기는, 치환기 Z (예를 들어, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 하이드록시기, 아미노기, 카르복시기, 할로겐 원자 등) 를 들 수 있다. 또, 상기 방향족 탄화수소는, 치환기를 갖지 않는 편이 바람직하다.

[0151] 방향족 탄화수소 연결기는, 통상적으로, 2 개의 연결기이다.

[0152] 방향족 탄화수소 연결기는, 구체적으로는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 페닐렌기, 나프탈렌디일기, 안트라센디일기, 페난트렌디일기, 비페닐디일기, 플루오렌디일기를 들 수 있고, 그 중에서도 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기가 바람직하다. 치환기는, 상기 서술한 치환기 Z 가 예시되지만, 상기 서술한 페닐렌기 등의 기는 치환기를 갖지 않는 편이 바람직하다.

[0153] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위는, 하기 식 (V1) 로 나타내는 구성 단위, 하기 식 (V2) 로 나타내는 구성 단위, 및, 하기 식 (V3) 으로 나타내는 구성 단위의 적어도 1 개를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 하기 식 중의 * 는 결합 위치를 나타낸다. 또, 이하, 식 (V1) ~ (V3) 으로 나타내는 구성 단위를 합쳐서, 「구성 단위 (a)」 라고 하는 경우가 있다.

[0154] [화학식 21]



[0155]

[0156] 식 (V1) ~ (V3) 중, L¹ 은 방향족 탄화수소 연결기 (탄소수 6 ~ 22 가 바람직하고, 6 ~ 18 이 보다 바람직하고, 6 ~ 10 이 더욱 바람직하다) 이다. 구체적으로는, 치환기를 갖고 있어도 되는, 페닐렌기, 나프탈렌디일기, 안트라센디일기, 페난트렌디일기, 비페닐디일기, 플루오렌디일기를 들 수 있고, 그 중에서도 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐렌기가 바람직하다. 치환기는, 상기 서술한 치환기 Z 가 예시되지만, 상기 서술한 페닐렌기 등의 기는 치환기를 갖지 않는 편이 바람직하다.

[0157] 구성 단위 (a) 를 형성하는 화합물로는, 디비닐 방향족 화합물인 것이 바람직하고, 예를 들어, 디비닐벤젠, 비스(1-메틸비닐)벤젠, 디비닐나프탈렌, 디비닐안트라센, 디비닐비페닐, 디비닐페난트렌 등을 들 수 있다. 그 중에서도 디비닐벤젠이 특히 바람직하다. 이들 디비닐 방향족 화합물은, 1 종을 사용해도 되고, 필요에 따라 2 종 이상을 사용해도 된다.

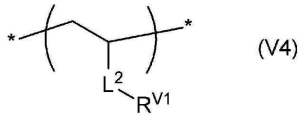
[0158] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 는, 상기 서술한 바와 같이, 구성 단위 (a) 의 단독 중합체여도 되지만, 다른 모노머 유래의 구성 단위와의 공중합체여도 된다.

[0159] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 는, 공중합체일 때, 그 공중합비는, 구성 단위 (a) 가 3 몰% 이상인 것이 바람직하고, 5 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 15 몰% 이상이어도 된다. 상한값으로는, 90 몰% 이하인 것이 바람직하고, 85 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 70 몰% 이하인 것이 한층 바람직하고, 60 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 몰% 이하인 것이 더욱 한층 바람직하고, 40 몰% 이하인 것이 보다 더욱 한층 바람직하고, 30 몰% 이하인 것이 특히 한층 바람직하고, 나아가서는 25 몰% 이하, 20 몰% 이하여도 된다.

[0160] 다른 모노머 유래의 구성 단위로는, 1 개의 비닐기를 갖는 방향족 화합물 (모노비닐 방향족 화합물) 에서 유래하는 구성 단위 (b) 가 예시된다.

[0161] 모노비닐 방향족 화합물에서 유래하는 구성 단위 (b) 는, 하기 식 (V4) 로 나타내는 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0162] [화학식 22]



[0163]

[0164] 식 (V4) 중, L^2 는 방향족 탄화수소 연결기이고, 바람직한 것의 구체예로는, 상기 L^1 의 예를 들 수 있다.

[0165] R^{V1} 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 12 의 탄화수소기 (바람직하게는 알킬기) 이다. R^{V1} 이 탄화수소기일 때, 그 탄소수는 1 ~ 6 이 바람직하고, 1 ~ 3 이 보다 바람직하다. R^{V1} 및 L^2 는 상기 서술한 치환기 Z 를 갖고 있어도 된다.

[0166] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 가 모노비닐 방향족 화합물에서 유래하는 구성 단위 (b) 를 포함하는 공중합체일 때, 모노비닐 방향족 화합물의 예로는, 스티렌, 비닐나프탈렌, 비닐비페닐 등의 비닐 방향족 화합물 ; o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, o,p-디메틸스티렌, o-에틸비닐벤젠, m-에틸비닐벤젠, p-에틸비닐벤젠, 메틸비닐비페닐, 에틸비닐비페닐 등의 핵 알킬 치환 비닐 방향족 화합물 등을 들 수 있다. 여기서 예시한 모노비닐 방향족 화합물은 적절히 상기 서술한 치환기 Z 를 갖고 있어도 된다. 또, 이들 모노비닐 방향족 화합물은, 1 종을 사용해도 되고 2 종 이상을 사용해도 된다.

[0167] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 가 구성 단위 (b) 를 포함하는 공중합체일 때, 구성 단위 (b) 의 공중합비는, 10 몰% 이상인 것이 바람직하고, 15 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 나아가서는 20 몰% 이상, 30 몰% 이상, 40 몰% 이상, 50 몰% 이상, 60 몰% 이상, 70 몰% 이상, 75 몰% 이상이어도 된다. 상한값으로는, 98 몰% 이하인 것이 바람직하고, 90 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 85 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0168] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 는, 구성 단위 (a) 및 구성 단위 (b) 이외의 그 밖의 구성 단위를 갖고 있어도 된다. 그 밖의 구성 단위로는, 예를 들어, 시클로올레핀 화합물에서 유래하는 구성 단위 (c) 등을 들 수 있다. 시클로올레핀 화합물로는, 고리 구조 내에 이중 결합을 갖는 탄화수소류를 들 수 있다. 구체적으로, 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로옥텐 등의 단고리의 고리형 올레핀 외에, 노르보르넨, 디시클로펜타디엔 등의 노르보르넨 고리 구조를 갖는 화합물, 인텐, 아세나프틸렌 등의 방향족 고리가 축합된 시클로올레핀 화합물 등을 들 수 있다. 노르보르넨 화합물의 예로는, 일본 공개특허공보 2018-39995호의 단락 0037 ~ 0043 에 기재된 것을 들 수 있고, 이 내용은 본 명세서에 도입된다. 또한, 여기서 예시한 시클로올레핀 화합물은 추가로 상기 서술한 치환기 Z 를 갖고 있어도 된다.

[0169] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 가 구성 단위 (c) 를 포함하는 공중합체일 때, 구성 단위 (c) 의 공중합비는, 10 몰% 이상인 것이 바람직하고, 20 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한값으로는, 90 몰% 이하인 것이 바람직하고, 80 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50 몰% 이하여도 되고, 30 몰% 이하여도 된다.

[0170] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 에는, 추가로 상이한 중합성 화합물 (이하, 다른 중합성 화합물이라고도 한다) 에서 유래하는 구성 단위 (d) 가 도입되어 있어도 된다. 다른 중합성 화합물 (단량체) 로는, 예를 들어, 비닐기를 3 개 포함하는 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 1,3,5-트리비닐벤젠, 1,3,5-트리비닐나프탈렌, 1,2,4-트리비닐시클로헥산을 들 수 있다. 혹은, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 부타디엔 등을 들 수 있다. 다른 중합성 화합물에서 유래하는 구성 단위 (d) 의 공중합비는, 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 20 몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0171] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 일 실시형태로서, 구성 단위 (a) 를 필수로 하고, 구성 단위 (b) ~ (d) 의 적어도 1 종을 포함하는 중합체가 예시된다. 나아가서는, 구성 단위 (a) ~ (d) 의 합계가, 전체 구성 단위의 95 몰% 이상, 나아가서는 98 몰% 이상을 차지하는 양태가 예시된다.

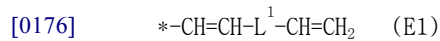
[0172] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 다른 일 실시형태로서, 구성 단위 (a) 를 필수로 하고, 말단을 제외한 전체 구성 단위 중, 방향족 고리를 포함하는 구성 단위가 90 몰% 이상인 것인 것이 바람직하고, 95 몰% 이상인 것인 것이 보다 바람직하고, 100 몰% 인 것이어도 된다.

[0173] 또한, 전체 구성 단위당 몰% 를 산출함에 있어서, 1 개의 구성 단위란, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는

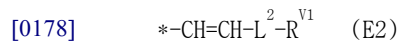
중합체 (V) 의 제조에 사용하는 단량체 (예를 들어, 디비닐 방향족 화합물, 모노비닐 방향족 화합물 등) 1 분자에서 유래하는 것으로 한다.

[0174] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고 통상적인 방법에 의하면 되는데, 예를 들어, 디비닐 방향족 화합물을 포함하는 원료를 (필요에 따라, 모노비닐 방향족 화합물, 시클로올레핀 화합물 등을 공존시켜), 루이스산 촉매의 존재하에서 중합시키는 것을 들 수 있다. 루이스산 촉매로는, 삼불화붕소 등의 금속 불화물 또는 그 착물을 사용할 수 있다.

[0175] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 사슬 말단의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 상기 디비닐 방향족 화합물에서 유래하는 기에 대해 말하면, 이하의 식 (E1) 의 구조를 취하는 것을 들 수 있다. 또한, 식 (E1) 중의 L¹ 은 상기 식 (V1) 에서 규정한 것과 동일하다. * 는 결합 위치를 나타낸다.



[0177] 모노비닐 방향족 화합물에서 유래하는 기가 사슬 말단이 됐을 때에는, 하기 식 (E2) 의 구조를 취하는 것을 들 수 있다. 식 중의 L² 및 R^{V1} 은 각각 상기의 식 (V4) 에서 정의한 것과 동일한 의미이다. * 는 결합 위치를 나타낸다.



[0179] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 분자량은, 수 평균 분자량 Mn 으로, 300 이상인 것이 바람직하고, 500 이상인 것이 보다 바람직하고, 1,000 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1,500 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한으로는, 130,000 이하인 것이 바람직하고, 120,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 110,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 100,000 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0180] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 분자량은, 중량 평균 분자량 Mw 로, 3,000 이상인 것이 바람직하고, 5,000 이상인 것이 보다 바람직하고, 10,000 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 가 갖는 우수한 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df), 특히 Df 나 흡습 후의 유전 특성을, 수지 조성물의 경화물에 효과적으로 발휘시킬 수 있다. 상한으로는 130,000 이하인 것이 바람직하고, 100,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 80,000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 50,000 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 프리프레그 혹은 수지 시트를 회로 형성 기판에 적층했을 때, 매립 불량에 일어나기 어려운 경향이 있다.

[0181] 중량 평균 분자량 Mw 와 수 평균 분자량 Mn 의 비로 나타내는 단분산도 (Mw/Mn) 는, 100 이하인 것이 바람직하고, 50 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 이하인 것이 더욱 바람직하다. 하한값으로는, 1.1 이상인 것이 실체적이고, 5 이상인 것이 바람직하고, 7 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0182] 상기 Mw 및 Mn 은 후술하는 실시예의 기재에 따라 측정된다.

[0183] 본 실시형태의 수지 조성물이 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 2 종 이상 포함하는 경우, 혼합물의 Mw, Mn 그리고 Mw/Mn 가 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

[0184] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 비닐기의 당량은, 200 g/eq. 이상인 것이 바람직하고, 230 g/eq. 이상인 것이 보다 바람직하고, 250 g/eq. 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 비닐기의 당량은, 1200 g/eq. 이하인 것이 바람직하고, 1000 g/eq. 이하인 것이 보다 바람직하고, 나아가서는 800 g/eq. 이하, 600 g/eq. 이하, 400 g/eq. 이하, 300 g/eq. 이하여도 된다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 수지 조성물의 보존 안정성이 향상되고, 수지 조성물의 유동성이 향상되는 경향이 있다. 그 때문에, 성형성이 향상되고, 프리프레그 등의 형성시에 보이드가 발생하기 어려워져, 보다 신뢰성이 높은 프리트 배선판이 얻어지는 경향이 있다. 한편, 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 내열성이 향상되는 경향이 있다.

[0185] 본 명세서에 있어서 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 에 대해서는, 국제 공개 제2017/115813호의 단락 0029 ~ 0058 에 기재된 화합물 및 그 합성 반응 조건 등, 일본 공개특허공보 2018-039995호의 단락 0013 ~ 0058 에 기재된 화합물 및 그 합성 반응 조건 등, 일본 공개특허공보 2018-168347호의 단락 0008 ~ 0043 에 기재된 화합물 및 그 합성 반응 조건 등, 일본 공개특허공보 2006-070136호의 단락 0014 ~ 0042 에 기재된 화합물 및 그 합성 반응 조건 등, 일본 공개특허공보 2006-089683호의 단락 0014 ~ 0061 에 기재된 화합물 및 그 합성 반응 조건 등, 일본 공개특허공보 2008-248001호의 단락 0008 ~ 0036 에 기재된 화합물 및 그

합성 반응 조건 등을 참조할 수 있으며, 본 명세서에 도입된다.

[0186] 본 실시형태의 수지 조성물은, 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량이 1 ~ 90 질량부인 것이 바람직하다.

[0187] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량의 하한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 20 질량부 이상이어도 되고, 25 질량부 이상이어도 된다. 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df), 특히, 저비유전율을 효과적으로 달성할 수 있다. 한편, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분을 100 질량부로 했을 때, 80 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 60 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 50 질량부 이하, 40 질량부 이하여도 된다. 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 금속박 필 강도를 효과적으로 높일 수 있다.

[0188] 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 는, 수지 조성물 중에, 1 종만 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상 포함되어 있어도 된다. 2 종 이상 포함되는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0189] <다른 열경화성 화합물 (C)>

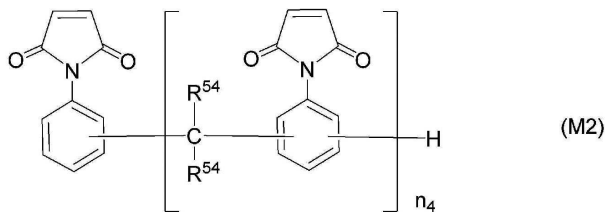
[0190] 본 실시형태의 수지 조성물은, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물, 에폭시 화합물, 페놀 화합물, 옥세탄 수지, 벤조옥사진 화합물, (메트)알릴기를 포함하는 화합물 (바람직하게는 알케닐나드이미드 화합물), 및, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 다른 열경화성 화합물 (C) 를 추가로 포함하고 있어도 된다. 이와 같은 성분을 포함함으로써, 프린트 배선판에 요구되는 원하는 성능을 보다 효과적으로 발휘시킬 수 있다.

[0191] <<식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물>>

[0192] 본 실시형태의 수지 조성물은, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물을 포함하고 있어도 된다. 본 실시형태의 수지 조성물은, 1 분자 중에 2 이상 (바람직하게는 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 2 ~ 6, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4, 한층 바람직하게는 2 또는 3, 보다 한층 바람직하게는 2) 의 말레이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 분야에서 통상적으로 사용되는 화합물을 널리 사용할 수 있다.

[0193] 본 실시형태에 있어서는, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물은, 식 (M2) ~ 식 (M4), 식 (M6) 으로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0194] [화학식 23]



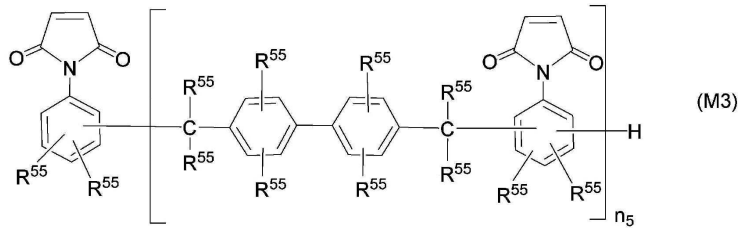
[0195]

[0196] (식 (M2) 중, R⁵⁴ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, n₄ 는 1 이상의 정수를 나타낸다.)

[0197] n₄ 는 1 ~ 10 의 정수가 바람직하고, 1 ~ 5 의 정수가 보다 바람직하고, 1 ~ 3 의 정수가 더욱 바람직하고, 1 또는 2 인 것이 한층 바람직하다.

[0198] 식 (M2) 로 나타내는 화합물은, n₄ 가 상이한 화합물의 혼합물이어도 되고, 혼합물인 것이 바람직하다.

[0199] [화학식 24]



[0200]

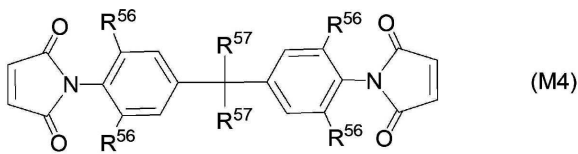
[0201] (식 (M3) 중, R^{55} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 8 의 알킬기 또는 페닐기를 나타내고, n_5 는 1 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.)

[0202] R^{55} 는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 페닐기인 것이 바람직하고, 수소 원자 및 메틸기의 일방인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자인 것이 더욱 바람직하다.

[0203] n_5 는 1 이상 5 이하의 정수인 것이 바람직하고, 1 ~ 3 의 정수가 더욱 바람직하고, 1 또는 2 인 것이 한층 바람직하다.

[0204] 식 (M3) 으로 나타내는 화합물은, n_5 가 상이한 화합물의 혼합물이어도 되고, 혼합물인 것이 바람직하다.

[0205] [화학식 25]

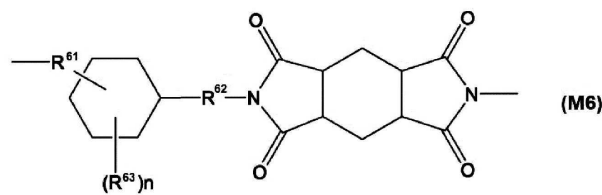


[0206]

[0207] (식 (M4) 중, R^{56} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, R^{57} 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.)

[0208] 말레이미드 화합물 (M6) 은, 식 (M6) 으로 나타내는 구성 단위와, 분자 사슬의 양 말단에 말레이미드기를 갖는 화합물이다.

[0209] [화학식 26]



[0210]

[0211] (식 (M6) 중, R^{61} 은, 탄소수 1 ~ 16 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16 의 직사슬형 혹은 분기형의 알케닐렌기를 나타낸다. R^{62} 는, 탄소수 1 ~ 16 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 ~ 16 의 직사슬형 혹은 분기형의 알케닐렌기를 나타낸다. R^{63} 은, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 16 의 직사슬형 혹은 분기형의 알킬기, 또는 탄소수 2 ~ 16 의 직사슬형 혹은 분기형의 알케닐기를 나타낸다. n 은, 각각 독립적으로, 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다.)

[0212] 말레이미드 화합물 (M6) 의 상세 및 그 제조 방법은, 국제 공개 제2020/262577호의 단락 0061 ~ 0066 의 기재 를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 도입된다.

[0213] 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물은, 공지된 방법으로 제조해도 되고, 시판품을 사용 해도 된다. 시판품으로는, 예를 들어, 식 (M2) 로 나타내는 화합물로서 다이와 화성 공업사 제조 「BMI-2300

」, 식 (M3) 으로 나타내는 화합물로서 일본 화학 주식회사 제조 「MIR-3000」, 식 (M4) 로 나타내는 화합물로서 케이·아이 화성사 제조 「BMI-70」, 말레이미드 화합물 (M6) 으로서 일본 화학사 제조 「MIZ-001」 을 들 수 있다.

[0214] 또, 상기 이외의 말레이미드 화합물로는, 2 개 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물이 예시되고, 구체적으로는, m-페닐렌비스말레이미드, 2,2-비스(4-(4-말레이미드페녹시)-페닐)프로판, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 1,6-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산, 4,4'-디페닐에테르비스말레이미드, 4,4'-디페닐술폰비스말레이미드, 1,3-비스(3-말레이미드페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-말레이미드페녹시)벤젠, 및 이들의 프레폴리머, 이들 말레이미드와 아민의 프레폴리머 등을 들 수 있다.

[0215] 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량의 하한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 질량부 이상이고, 25 질량부 이상이어도 된다. 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물의 함유량이 1 질량부 이상임으로써, 얻어지는 경화물의 내연성이 향상되는 경향이 있다. 또, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 70 질량부 이하인 것이 바람직하고, 50 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 40 질량부 이하여도 된다. 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물의 함유량이 70 질량부 이하임으로써, 금속박 필 강도 및 저흡수성이 향상되는 경향이 있다.

[0216] 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0217] 또, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 이외의 말레이미드 화합물의 함유량이 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 미만인 것을 말하며, 0.1 질량부 미만인 것이 바람직하고, 0.01 질량부 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0218] <<에폭시 화합물>>

[0219] 본 실시형태의 수지 조성물은, 에폭시 화합물을 포함하고 있어도 된다.

[0220] 에폭시 화합물은, 1 분자 중에 1 이상 (바람직하게는 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 2 ~ 6, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4, 한층 바람직하게는 2 또는 3, 보다 한층 바람직하게는 2) 의 에폭시기를 갖는 화합물 또는 수지이면 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 분야에서 통상적으로 사용되는 화합물을 널리 사용할 수 있다.

[0221] 에폭시 화합물은, 예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 E 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 아르알킬 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 다관능 페놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 나프탈렌 골격 변성 노볼락형 에폭시 수지, 페놀아르알킬형 에폭시 수지, 나프톨아르알킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 폴리올형 에폭시 수지, 인 함유 에폭시 수지, 글리시딜아민, 글리시딜에스테르, 부타디엔 등의 이중 결합을 에폭시화한 화합물, 수산기 함유 실리콘 수지류와 에피클로로하이드린의 반응에 의해 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 사용함으로써, 수지 조성물의 성형성, 밀착성이 향상된다. 이들 중에서도, 난연성 및 내열성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 다관능 페놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지인 것이 바람직하고, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지인 것이 보다 바람직하다.

[0222] 본 실시형태의 수지 조성물은, 에폭시 화합물을 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 포함하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 수지 조성물이 에폭시 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 에폭시 화합물의 함유량이 0.1 질량부 이상임으로써, 얻어지는 경화물에 대해, 금속박 필 강도, 인성이 향상되는 경향이 있다. 에폭시 화합물의 함유량의 상한값은, 본 실시형태의 수지 조성물이 에폭시 화합물을 포함하는 경우, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 50 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 8 질량부 이하, 5 질량부 이하여도 된다. 에폭시 화합물의 함

유량이 50 질량부 이하임으로써, 얻어지는 경화물의 전기 특성이 향상되는 경향이 있다.

- [0223] 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 에폭시 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0224] 또, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 에폭시 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 에폭시 화합물의 함유량이 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 미만인 것을 말하며, 바람직하게는 0.01 질량부 미만이고, 나아가서는 0.001 질량부 미만이어도 된다.
- [0225] <<페놀 화합물>>
- [0226] 본 실시형태의 수지 조성물은, 페놀 화합물을 포함하고 있어도 된다.
- [0227] 페놀 화합물은, 1 분자 중에 1 이상 (바람직하게는 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 2 ~ 6, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4, 한층 바람직하게는 2 또는 3, 보다 한층 바람직하게는 2) 의 페놀성 수산기를 갖는 페놀 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 분야에서 통상적으로 사용되는 화합물을 널리 사용할 수 있다.
- [0228] 페놀 화합물은, 예를 들어, 비스페놀 A 형 페놀 수지, 비스페놀 E 형 페놀 수지, 비스페놀 F 형 페놀 수지, 비스페놀 S 형 페놀 수지, 페놀 노볼락 수지, 비스페놀 A 노볼락형 페놀 수지, 글리시딜에스테르형 페놀 수지, 아르알킬 노볼락 페놀 수지, 비페닐아르알킬형 페놀 수지, 크레졸 노볼락형 페놀 수지, 다관능 페놀 수지, 나프톨 수지, 나프톨 노볼락 수지, 다관능 나프톨 수지, 안트라센형 페놀 수지, 나프탈렌 골격 변성 노볼락형 페놀 수지, 페놀아르알킬형 페놀 수지, 나프톨아르알킬형 페놀 수지, 디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 비페닐형 페놀 수지, 지환식 페놀 수지, 폴리올형 페놀 수지, 인 함유 페놀 수지, 수산기 함유 실리콘 수지류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 경화물의 내연성을 보다 한층 향상시키는 관점에서, 비페닐아르알킬형 페놀 수지, 나프톨아르알킬형 페놀 수지, 인 함유 페놀 수지, 및 수산기 함유 실리콘 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하다.
- [0229] 본 실시형태의 수지 조성물은, 페놀 화합물을 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 포함하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 수지 조성물이 페놀 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 50 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 5 질량부 이하여도 된다.
- [0230] 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 페놀 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0231] 또, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 페놀 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 페놀 화합물의 함유량이 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 미만인 것을 말한다.
- [0232] <<옥세탄 수지>>
- [0233] 본 실시형태의 수지 조성물은, 옥세탄 수지를 포함하고 있어도 된다.
- [0234] 옥세탄 수지는, 옥세타닐기를 1 이상 (바람직하게는 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 2 ~ 6, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4, 한층 바람직하게는 2 또는 3, 보다 한층 바람직하게는 2) 갖는 화합물이면, 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 분야에서 통상적으로 사용되는 화합물을 널리 사용할 수 있다.
- [0235] 옥세탄 수지로는, 예를 들어, 옥세탄, 알킬옥세탄 (예를 들어, 2-메틸옥세탄, 2,2-디메틸옥세탄, 3-메틸옥세탄, 3,3-디메틸옥세탄 등), 3-메틸-3-메톡시메틸옥세탄, 3,3-디(트리플루오로메틸)옥세탄, 2-클로로메틸옥세탄, 3,3-비스(클로로메틸)옥세탄, 비페닐형 옥세탄, OXT-101 (토아 합성사 제조), OXT-121 (토아 합성사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0236] 본 실시형태의 수지 조성물은, 옥세탄 수지를 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 포함하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 수지 조성물이, 옥세탄 수지를 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 옥세탄 수지의 함유량이 0.1 질량부 이상임으로써, 얻어지는 경화물에

대해, 금속박 필 강도 및 인성이 향상되는 경향이 있다. 옥세탄 수지의 함유량의 상한값은, 본 실시형태의 수지 조성물이, 옥세탄 수지를 포함하는 경우, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 50 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 5 질량부 이하여도 된다. 옥세탄 수지의 함유량이 50 질량부 이하임으로써, 얻어지는 경화물의 전기 특성이 향상되는 경향이 있다.

- [0237] 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 옥세탄 수지를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0238] 또, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 옥세탄 수지를 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 옥세탄 수지의 함유량이 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 미만인 것을 말한다.
- [0239] <<벤조옥사진 화합물>>
- [0240] 본 실시형태의 수지 조성물은, 벤조옥사진 화합물을 포함하고 있어도 된다.
- [0241] 벤조옥사진 화합물로는, 1 분자 중에 2 이상 (바람직하게는 2 ~ 12, 보다 바람직하게는 2 ~ 6, 더욱 바람직하게는 2 ~ 4, 한층 바람직하게는 2 또는 3, 보다 한층 바람직하게는 2) 의 디하이드로벤조옥사진 고리를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 프린트 배선판의 분야에서 통상적으로 사용되는 화합물을 널리 사용할 수 있다.
- [0242] 벤조옥사진 화합물로는, 예를 들어, 비스페놀 A 형 벤조옥사진 BA-BXZ (코니시 화학사 제조), 비스페놀 F 형 벤조옥사진 BF-BXZ (코니시 화학사 제조), 비스페놀 S 형 벤조옥사진 BS-BXZ (코니시 화학사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0243] 본 실시형태의 수지 조성물은, 벤조옥사진 화합물을 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 포함하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 수지 조성물이 벤조옥사진 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 50 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0244] 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 벤조옥사진 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0245] 또, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 벤조옥사진 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 벤조옥사진 화합물의 함유량이 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 미만인 것을 말한다.
- [0246] <<(메트)알릴기를 포함하는 화합물>>
- [0247] 본 실시형태의 수지 조성물은, (메트)알릴기를 포함하는 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 알릴기를 포함하는 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0248] 또, (메트)알릴기를 포함하는 화합물은, (메트)알릴기를 2 이상 포함하는 화합물인 것이 바람직하고, 알릴기를 2 이상 포함하는 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0249] (메트)알릴기를 포함하는 화합물로는, 알릴이소시아누레이트 화합물, 알릴기 치환 나드이미드 화합물, 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물, 및, 디알릴프탈레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 바람직하고, 알릴이소시아누레이트 화합물, 알릴기 치환 나드이미드 화합물, 및, 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 알릴기 치환 나드이미드 화합물을 포함하는 것이 더욱 바람직하고, 알케닐나드이미드 화합물이 더욱 바람직하다.
- [0250] 본 실시형태의 수지 조성물이, (메트)알릴기를 포함하는 화합물을 포함하는 경우, 그 분자량은, 195 이상인 것이 바람직하고, 300 이상인 것이 보다 바람직하고, 400 이상인 것이 더욱 바람직하고, 500 이상인 것이 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전성 및 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다. (메트)알릴기를 포함하는 화합물의 분자량은, 또, 3000 이하인 것이 바람직하고, 2000 이하인 것이 보다 바람직하고, 1000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 800 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저열팽창성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0251] 본 실시형태의 수지 조성물이 (메트)알릴기를 포함하는 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중

의 수치 고휘분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 3 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 질량부 이상이어도 된다. (메트)알릴기를 포함하는 화합물의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 수치 조성물의 성형성이 우수하고, 얻어지는 경화물의 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, (메트)알릴기를 포함하는 화합물의 함유량의 상한값은, 수치 조성물 중의 수치 고휘분 100 질량부에 대해, 40 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. (메트)알릴기를 포함하는 화합물의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저열팽창성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0252] 본 실시형태의 수치 조성물은, (메트)알릴기를 포함하는 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 함계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

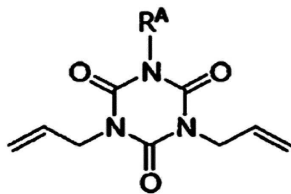
[0253] 또, 본 실시형태에 있어서의 수치 조성물은, (메트)알릴기를 포함하는 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, (메트)알릴기를 포함하는 화합물의 함유량이 수치 조성물 중의 수치 고휘분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 미만인 것을 말한다.

[0254] <<<알릴이소시아누레이트 화합물>>>

[0255] 알릴이소시아누레이트 화합물로는, 알릴기를 2 개 이상 갖고, 또한, 이소시아누레이트 고리 (누레이트 골격) 를 갖는 화합물인 한, 특별히 정하는 것은 아니지만, 식 (TA) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0256] 식 (TA)

[0257] [화학식 27]



[0258]

[0259] (식 (TA) 중, R^A 는, 치환기를 나타낸다)

[0260] 식 (TA) 중, R^A 는, 치환기를 나타내고, 식량 15 ~ 500 의 치환기인 것이 보다 바람직하다.

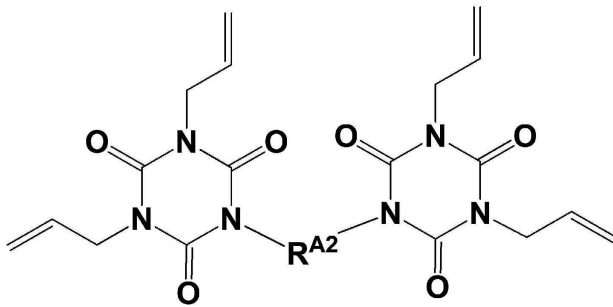
[0261] R^A 의 제 1 예는, 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기, 또는, 탄소수 2 ~ 22 의 알케닐기이다. 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기, 또는, 탄소수 2 ~ 22 의 알케닐기를 갖는 알릴 화합물을 사용함으로써, 가교성이 우수하고, 또한, 고인성을 갖는 경화물을 얻을 수 있는 수치 조성물을 제공할 수 있다. 그것에 의해, 수치 조성물에 유리 클로스 등의 기재를 포함시키지 않는 경우에도, 에칭 처리시 등에 균열되거나 하는 것을 억제할 수 있다.

[0262] 상기 알킬기 및/또는 알케닐기의 탄소수는, 핸들링성 향상의 관점에서, 3 이상이 바람직하고, 8 이상이 보다 바람직하고, 12 이상이어도 되고, 18 이하인 것이 바람직하다. 그것에 의해 수치 조성물의 수치 흐름성이 양호해지고, 본 실시형태의 수치 조성물을 사용하여 다층 회로 기판 등을 제조할 때의 회로 충전성 등이 보다 우수해지는 것으로 생각된다.

[0263] R^A 의 제 2 예는, 알릴이소시아누레이트기를 포함하는 기이다. R^A 가 알릴이소시아누레이트기를 포함하는 경우, 식 (TA) 로 나타내는 화합물은, 식 (TA-1) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0264] 식 (TA-1)

[0265] [화학식 28]



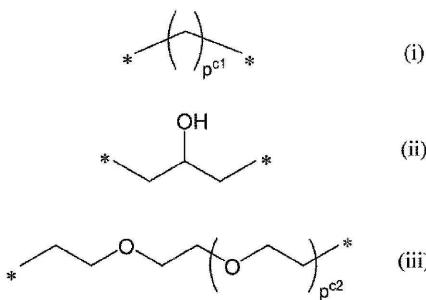
[0266]

[0267] (식 (TA-1) 중, R^{A2} 는, 2 개의 연결기이다.)

[0268] 식 (TA-1) 중, R^{A2} 는, 식량이 54 ~ 250 인 2 개의 연결기인 것이 바람직하고, 식량이 54 ~ 250 이고, 양 말단이 탄소 원자인 2 개의 연결기인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 2 ~ 20 의 지방족 탄화수소기인 것이 더욱 바람직하다 (단, 지방족 탄화수소기 중에 에테르기를 포함하고 있어도 되고, 또, 수산기를 갖고 있어도 된다).

보다 구체적으로는, R^{A2} 는, 하기 식 (i) ~ (iii) 중 어느 것으로 나타내는 기인 것이 바람직하다.

[0269] [화학식 29]



[0270]

[0271] (식 (i) ~ (iii) 중, p^{c1} 은 메틸렌기의 반복 단위수를 나타내고, 2 ~ 18 의 정수이다. p^{c2} 는 옥시에틸렌기의 반복 단위수를 나타내고, 0 또는 1 이다. * 는 결합 부위이다.)

[0272] 상기 p^{c1} 은, 바람직하게는 2 ~ 10 의 정수, 보다 바람직하게는 3 ~ 8 의 정수, 더욱 바람직하게는 3 ~ 5 의 정수이다.

[0273] 상기 p^{c2} 는, 0 이어도 되고, 1 이어도 되지만, 바람직하게는 1 이다.

[0274] R^{A2} 는 제 1 예인 것이 바람직하다.

[0275] 본 실시형태에서는, 식 (TA) 로 나타내는 화합물의 반응기 (알릴기) 당량이 1000 이하인 것이 바람직하다. 상기 당량이 1000 이하이면, 높은 Tg 를 보다 확실하게 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

[0276] 상기 탄소수 1 ~ 22 의 알킬기로는, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 알킬기를 들 수 있고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 도데실기, 테트라데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기, 도코실기 등을 들 수 있다. 또, 상기 탄소수 2 ~ 22 의 알케닐기로는, 예를 들어, 알릴기, 테세닐기 등을 들 수 있다.

[0277] 식 (TA) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 트리알릴이소시아누레이트, 5-옥틸-1,3-디알릴이소시아누레이트, 5-도데실-1,3-디알릴이소시아누레이트, 5-테트라데실-1,3-디알릴이소시아누레이트, 5-헥사데실-1,3-디알릴이소시아누레이트, 5-옥타데실-1,3-디알릴이소시아누레이트, 5-에이코실-1,3-디알릴이소시아누레이트, 5-도코실-1,3-디알릴이소시아누레이트, 5-테세닐-1,3-디알릴이소시아누레이트 등을 들 수 있다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 되고, 프레폴리머로서 사용해도 된다.

[0278] 식 (TA) 로 나타내는 화합물의 제조 방법은, 특별히 한정은 되지 않지만, 예를 들어, 디알릴이소시아누레이트와 알킬할라이드를 N,N'-디메틸포름아미드 등의 비프로톤성 극성 용제 중에 있어서, 수산화나트륨, 탄산칼륨, 트리에틸아민 등의 염기성 물질의 존재하에서, 60 °C ~ 150 °C 정도의 온도에서 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0279] 또, 식 (TA) 로 나타내는 화합물은, 시판되는 것을 사용할 수도 있다. 시판되고 있는 것으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조 L-DAIC 를 들 수 있다. 트리알릴이소시아누레이트로는, 예를 들어, 미츠비시 케미컬 (주) 제조 TAIC 를 들 수 있다. 식 (TA-1) 로 나타내는 화합물로는, 예를 들어, 시코쿠 화성 공업 (주) 제조 DD-1 을 들 수 있다.

[0280] 알릴이소시아누레이트 화합물 (바람직하게는 식 (TA) 로 나타내는 화합물) 의 분자량은, 200 이상인 것이 바람직하고, 300 이상인 것이 보다 바람직하고, 400 이상인 것이 더욱 바람직하고, 500 이상인 것이 한층 바람직하다. 상기 분자량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전성 및 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 알릴이소시아누레이트 화합물 (바람직하게는 식 (TA) 로 나타내는 화합물) 의 분자량은, 3000 이하인 것이 바람직하고, 2000 이하인 것이 보다 바람직하고, 1000 이하인 것이 더욱 바람직하고, 800 이하인 것이 한층 바람직하다. 상기 분자량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저열팽창성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0281] 본 실시형태의 수지 조성물이 알릴이소시아누레이트 화합물을 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 3 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 질량부 이상이어도 된다. 알릴이소시아누레이트 화합물의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 수지 조성물의 성형성이 우수하고, 얻어지는 경화물의 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 알릴이소시아누레이트 화합물의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 40 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 알릴이소시아누레이트 화합물의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저열팽창성이 보다 향상되는 경향이 있다.

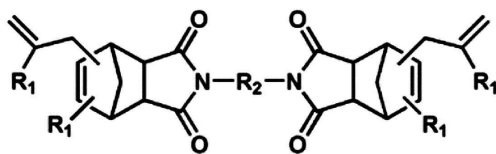
[0282] 본 실시형태의 수지 조성물은, 알릴이소시아누레이트를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0283] <<<알릴기 치환 나드이미드 화합물>>>

[0284] 알릴기 치환 나드이미드 화합물로는, 분자 중에 1 개 이상의 알릴기 치환 나드이미드기를 갖는 화합물 (바람직하게는 분자 중에 1 개 이상의 알케닐기로 치환된 나드이미드기를 갖는 화합물 (알케닐나드이미드 화합물)) 이면, 특별히 한정되는 것은 아니다. 그 구체예로는 하기 식 (AN) 으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0285] 식 (AN)

[0286] [화학식 30]

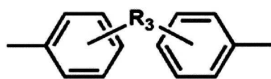


[0287]

[0288] (식 (AN) 중, R₁ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, R₂ 는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 또는, 식 (AN-2) 또는 (AN-3) 으로 나타내는 기를 나타낸다.

[0289] 식 (AN-2)

[0290] [화학식 31]



[0291]

[0292] (식 (AN-2) 중, R₃ 은, 메틸렌기, 이소프로필렌기, -C(=O)-, -O-, -S-, 또는, -S(=O)₂- 로 나타내는 기를 나타낸다.

타낸다.)

[0293] 식 (AN-3)

[0294] [화학식 32]



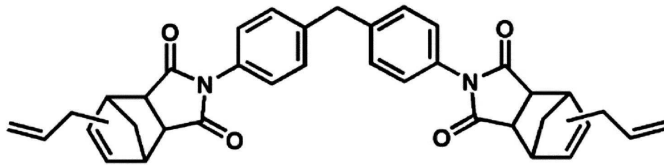
[0295]

[0296] (식 (AN-3) 중, R₄ 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는, 탄소수 5 ~ 8 의 시클로알킬렌기를 나타낸다.)

[0297] 또, 식 (AN) 으로 나타내는 화합물은, 시판되는 것을 사용할 수도 있다. 시판되고 있는 것으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 식 (AN-4) 로 나타내는 화합물 (BANI-M (마루젠 석유 화학 (주) 제조)), 식 (AN-5) 로 나타내는 화합물 (BANI-X (마루젠 석유 화학 (주) 제조)) 등을 들 수 있다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0298] 식 (AN-4)

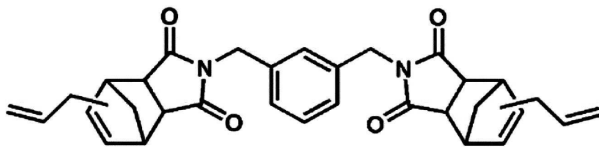
[0299] [화학식 33]



[0300]

[0301] 식 (AN-5)

[0302] [화학식 34]



[0303]

[0304] 알릴기 치환 나드이미드 화합물 (바람직하게는 식 (AN) 으로 나타내는 화합물) 의 분자량은, 400 이상인 것이 바람직하고, 500 이상인 것이 보다 바람직하고, 550 이상이어도 된다. 알릴기 치환 나드이미드 화합물의 분자량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의, 저유전성, 저열팽창성, 및, 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다. 알릴기 치환 나드이미드 화합물 (바람직하게는 식 (AN) 으로 나타내는 화합물) 의 분자량은, 또, 1500 이하인 것이 바람직하고, 1000 이하인 것이 보다 바람직하고, 800 이하인 것이 더욱 바람직하고, 700 이하, 600 이하여도 된다. 알릴기 치환 나드이미드 화합물의 분자량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 수지 조성물의 성형성, 및, 얻어지는 경화물에 대해, 필 강도가 보다 향상되는 경향이 있다.

[0305] 본 실시형태의 수지 조성물이 알릴기 치환 나드이미드 화합물 (바람직하게는 식 (AN) 으로 나타내는 화합물) 을 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 50 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 5 질량부 이하여도 된다. 알릴기 치환 나드이미드 화합물의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 수지 조성물의 성형성, 및, 얻어지는 경화물에 대해, 필 강도가 보다 향상되는 경향이 있다.

[0306] 본 실시형태의 수지 조성물은, 알릴기 치환 나드이미드 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0307] 또, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 알릴기 치환 나드이미드 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 알릴기 치환 나드이미드 화합물의 함유량이 수지 조성

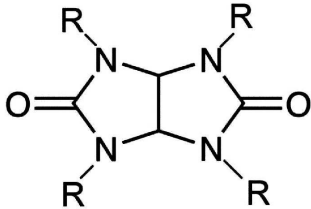
물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 미만인 것을 말한다.

[0308] <<<글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물>>>

[0309] 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물로는, 글리콜우릴 구조와 알릴기를 2 개 이상 포함하는 화합물이면, 특별히 정하는 것은 아니고, 식 (GU) 로 나타내는 화합물이 바람직하다.

[0310] 식 (GU)

[0311] [화학식 35]



[0312]

[0313] (식 (GU) 중, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기이고, R 의 적어도 2 개는, 알릴기를 포함하는 기이다.)

[0314] 식 (GU) 중, R 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 또는, 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 2 ~ 5 의 알케닐기인 것이 바람직하고, 알릴기인 것이 바람직하다.

[0315] 식 (GU) 중, R 은, 3 개 또는 4 개가 알릴기를 포함하는 기인 것이 바람직하고, 4 개가 알릴기를 포함하는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0316] 식 (GU) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 1,3,4,6-테트라알릴글리콜우릴 (식 (GU) 에 있어서, R 이 전부 알릴기인 화합물) 을 들 수 있다.

[0317] 또, 식 (GU) 로 나타내는 화합물은, 시판되는 것을 사용할 수도 있다. 시판되고 있는 것으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 시코쿠 화학 공업사 제조 TA-G 를 들 수 있다.

[0318] 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물 (바람직하게는 식 (GU) 로 나타내는 화합물) 의 분자량은, 195 이상인 것이 바람직하고, 220 이상인 것이 보다 바람직하고, 250 이상인 것이 더욱 바람직하고, 300 이상, 400 이상이어도 된다. 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물의 분자량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전성 및 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다. 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물 (바람직하게는 식 (GU) 로 나타내는 화합물) 의 분자량은, 또, 1500 이하인 것이 바람직하고, 1000 이하인 것이 보다 바람직하고, 800 이하인 것이 더욱 바람직하고, 700 이하, 600 이하여도 된다. 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물의 분자량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저열팽창성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0319] 본 실시형태의 수지 조성물이 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물 (바람직하게는 식 (GU) 로 나타내는 화합물) 을 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 3 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 질량부 이상이어도 된다. 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전성 및 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물 (바람직하게는 식 (GU) 로 나타내는 화합물) 의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 40 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 25 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 20 질량부 이하여도 된다. 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저열팽창성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0320] 본 실시형태의 수지 조성물은, 글리콜우릴 구조를 갖는 알릴 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0321] <<탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물>>

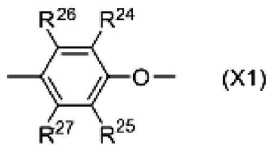
[0322] 본 실시형태의 수지 조성물은, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물을 포함하고 있어도 된다.

[0323] 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물은, 말단에, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 갖는 폴리페닐렌에테르 화합물인 것이 바람직하고, 말단에, (메트)아크릴기, 말레이미드기, 비닐벤질기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 2 이상 갖는 폴리페닐렌에테르 화합물인 것이 보다 바람직하다. 이들 폴리페닐렌에테르 화합물을 사용함으로써, 프린트 배선판 등의 유전 특성과 저흡수성 등을 보다 효과적으로 향상시킬 수 있는 경향이 있다.

[0324] 이하, 이들의 상세를 설명한다.

[0325] 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물은, 하기 식 (X1) 로 나타내는 페닐렌에테르 골격을 갖는 화합물이 예시된다.

[0326] [화학식 36]

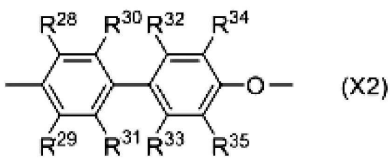


[0327]

[0328] (식 (X1) 중, R²⁴, R²⁵, R²⁶, 및, R²⁷ 은, 동일 또는 상이해도 되고, 탄소수 6 이하의 알킬기, 아릴기, 할로겐 원자, 또는, 수소 원자를 나타낸다.)

[0329] 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물은, 식 (X2) :

[0330] [화학식 37]

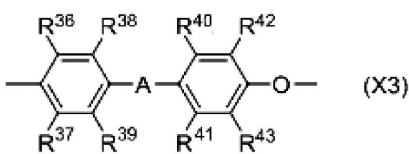


[0331]

[0332] (식 (X2) 중, R²⁸, R²⁹, R³⁰, R³⁴, 및, R³⁵ 는, 동일 또는 상이해도 되고, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기를 나타낸다. R³¹, R³², 및, R³³ 은, 동일 또는 상이해도 되고, 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이다.)

[0333] 로 나타내는 반복 단위, 및/또는, 식 (X3) :

[0334] [화학식 38]



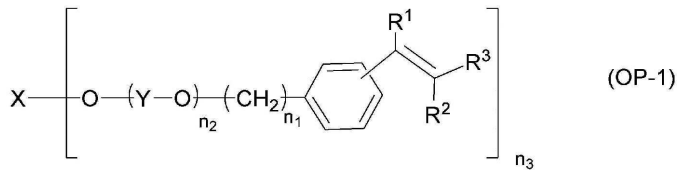
[0335]

[0336] (식 (X3) 중, R³⁶, R³⁷, R³⁸, R³⁹, R⁴⁰, R⁴¹, R⁴², 및, R⁴³ 은, 동일 또는 상이해도 되고, 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이다. -A- 는, 탄소수 20 이하의 직사슬, 분기 또는 고리형의 2 개의 탄화수소기이다.) 으로 나타내는 반복 단위를 추가로 포함해도 된다.

[0337] 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물은, 말단의 일부 또는 전부가, 에틸렌성 불포화기로 관능기화된 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (이하, 「변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (g)」라고 하는 경우가 있다) 인 것이 바람직하고, 말단에, (메트)아크릴기, 말레이미드기, 비닐벤질기로 이루어지는 군에서 선택되는 기를 2 이상 갖는 변성 폴리페닐렌에테르 화합물인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (g) 를 채용함으로써, 수지 조성물의 경화물의 유전 정점 (Df) 을 보다 작게 하고, 또한, 저흡수성, 금속박 필 강도를 높이는 것이 가능해진다. 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0338] 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (g) 로는, 식 (OP-1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0339] [화학식 39]



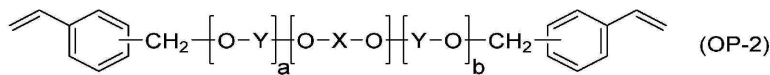
[0340]

[0341] (식 (OP-1) 중, X 는 방향족기를 나타내고, $-(Y-O)_{n_2}-$ 는 폴리페닐렌에테르 구조를 나타내고, R^1 , R^2 , 및, R^3 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기를 나타내고, n_1 은 1 ~ 6 의 정수를 나타내고, n_2 는 1 ~ 100 의 정수를 나타내고, n_3 은 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.)

[0342] n_2 및/또는 n_3 이 2 이상의 정수인 경우, n_2 개의 구성 단위 (Y-O) 및/또는 n_3 개의 구성 단위는, 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. n_3 은, 2 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 이다.

[0343] 본 실시형태에 있어서의 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (g) 는, 식 (OP-2) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

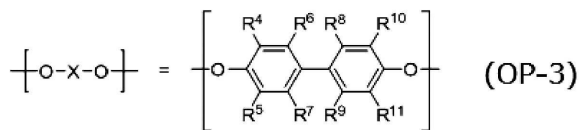
[0344] [화학식 40]



[0345]

[0346] 여기서, $-(O-X-O)-$ 는, 식 (OP-3) :

[0347] [화학식 41]

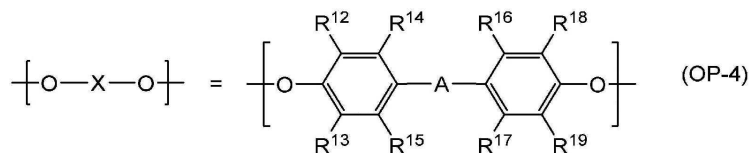


[0348]

[0349] (식 (OP-3) 중, R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , 및, R^{11} 은, 동일 또는 상이해도 되고, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이다. R^7 , R^8 , 및, R^9 는, 동일 또는 상이해도 되고, 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이다.)

[0350] 및/또는 식 (OP-4) :

[0351] [화학식 42]

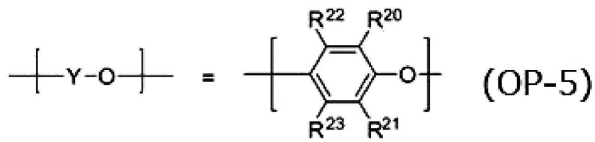


[0352]

[0353] (식 (OP-4) 중, R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , 및, R^{19} 는, 동일 또는 상이해도 되고, 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이다. $-A-$ 는, 탄소수 20 이하의 직사슬, 분기 또는 고리형의 2 개의 탄화수소기이다.) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0354] 또, $-(Y-O)-$ 는, 식 (OP-5) :

[0355] [화학식 43]



[0356]

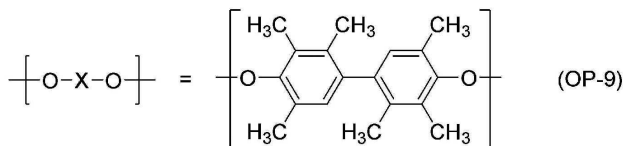
[0357] (식 (OP-5) 중, R^{20} , R^{21} 은, 동일 또는 상이해도 되고, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이다. R^{22} , R^{23} 은, 동일 또는 상이해도 되고, 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이다.) 로 나타내는 것이 바람직하다.

[0358] 식 (OP-2) 에 있어서, a, b 는, 적어도 어느 일방이 0 이 아닌, 0 ~ 100 의 정수를 나타내고, 0 ~ 50 의 정수인 것이 바람직하고, 1 ~ 30 의 정수인 것이 보다 바람직하다. a 및/또는 b 가 2 이상의 정수인 경우, 2 이상의 $-(\text{Y-O})-$ 는, 각각 독립적으로, 1 종의 구조가 배열된 것이어도 되고, 2 종 이상의 구조가 블록 또는 랜덤하게 배열되어 있어도 된다.

[0359] 식 (OP-4) 에 있어서의 -A- 로는, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸리덴기, 1-메틸에틸리덴기, 1,1-프로필리덴기, 1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)기, 1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴)기, 시클로헥실리덴기, 페닐메틸렌기, 나프틸메틸렌기, 1-페닐에틸리덴기 등의 2 개의 유기기를 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

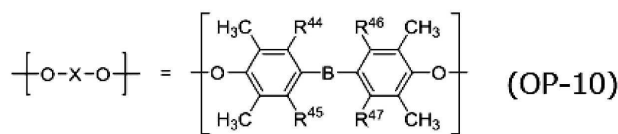
[0360] 상기 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (g) 중에서는, R^4 , R^5 , R^6 , R^{10} , R^{11} , R^{20} , 및, R^{21} 이 탄소수 3 이하의 알킬기이고, R^7 , R^8 , R^9 , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{22} , 및, R^{23} 이 수소 원자 또는 탄소수 3 이하의 알킬기인 폴리페닐렌에테르 화합물이 바람직하고, 특히 식 (OP-3) 또는 식 (OP-4) 로 나타내는 $-(\text{O-X-O})-$ 가, 식 (OP-9), 식 (OP-10), 및/또는 식 (OP-11) 이고, 식 (OP-5) 로 나타내는 $-(\text{Y-O})-$ 가, 식 (OP-12) 또는 식 (OP-13) 인 것이 바람직하다. a 및/또는 b 가 2 이상의 정수인 경우, 2 이상의 $-(\text{Y-O})-$ 는, 각각 독립적으로, 식 (OP-12) 및/또는 식 (OP-13) 이 2 이상 배열된 구조이거나, 혹은 식 (OP-12) 와 식 (OP-13) 이 블록 또는 랜덤하게 배열된 구조여도 된다.

[0361] [화학식 44]



[0362]

[0363] [화학식 45]

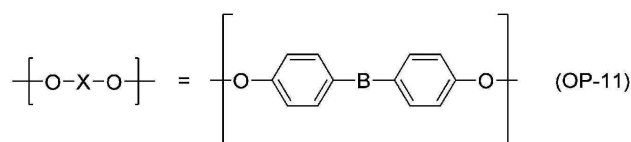


[0364]

[0365] (식 (OP-10) 중, R^{44} , R^{45} , R^{46} , 및, R^{47} 은, 동일 또는 상이해도 되고, 수소 원자 또는 메틸기이다. -B- 는, 탄소수 20 이하의 직사슬, 분기 또는 고리형의 2 개의 탄화수소기이다.)

[0366] -B- 는, 식 (OP-4) 에 있어서의 -A- 의 구체예와 동일한 것을 구체예로서 들 수 있다.

[0367] [화학식 46]

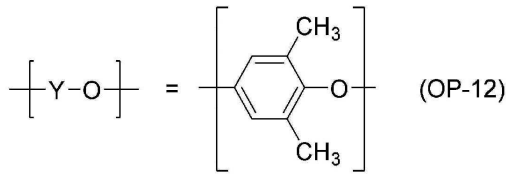


[0368]

[0369] (식 (OP-11) 중, -B- 는, 탄소수 20 이하의 직사슬, 분기 또는 고리형의 2 개의 탄화수소기이다.)

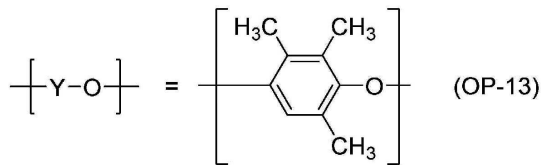
[0370] -B- 는, 식 (OP-4) 에 있어서의 -A- 의 구체예와 동일한 것을 구체예로서 들 수 있다.

[0371] [화학식 47]



[0372]

[0373] [화학식 48]



[0374]

[0375] 그 밖에, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물의 상세는, 일본 공개특허공보 2018-016709호의 기재를 참작할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 도입된다.

[0376] 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물 (바람직하게는 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (g)) 의 GPC (겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 법에 의한 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량 (상세는 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따른다) 은, 500 이상 3,000 이하인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량이 500 이상임으로써, 본 실시형태의 수지 조성물을 도막상으로 할 때에 끈적거림이 보다 한층 억제되는 경향이 있다. 수 평균 분자량이 3,000 이하임으로써, 용제에 대한 용해성이 보다 한층 향상되는 경향이 있다.

[0377] 또, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물 (바람직하게는 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (g)) 의 GPC 에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 (상세는 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따른다) 은, 800 이상 10,000 이하인 것이 바람직하고, 800 이상 5,000 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 수지 조성물의 경화물의 비유전율 (Dk) 및 유전 정접 (Df) 이 보다 낮아지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하로 함으로써, 후술하는 바니시 등을 제조할 때의 용제에 대한 수지 조성물의 용해성, 저점도성 및 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0378] 또한, 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 (g) 인 경우의, 말단의 탄소-탄소 불포화 이중 결합 당량은, 탄소-탄소 불포화 이중 결합 1 개당 400 ~ 5000 g 인 것이 바람직하고, 400 ~ 2500 g 인 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 수지 조성물의 경화물의 비유전율 (Dk) 및 유전 정접 (Df) 이 보다 낮아지는 경향이 있다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 용제에 대한 수지 조성물의 용해성, 저점도성 및 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0379] 본 실시형태의 수지 조성물이, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물을 포함하는 경우, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물의 함유량의 하한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 3 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 7 질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저흡수성 및 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 70 질량부 이하인 것이 바람직하고, 60 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 40 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 35 질량부 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 25 질량부 이하인 것이 더욱 한층 바람직하고, 20 질량부 이하여도 된다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 내열성 및 내약품성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0380] 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이

상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

- [0381] 또, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다는, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물의 함유량이 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 질량부 미만인 것을 말하며, 바람직하게는 0.01 질량부 미만이고, 나아가서는 0.001 질량부 미만이어도 된다.
- [0382] 본 실시형태의 수지 조성물이 다른 열경화성 화합물 (C) 를 포함하는 경우, 그 함유량 (총량) 은, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 20 질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 30 질량부 이상이어도 된다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의, 내열성, 도금 밀착성, 및, 저열팽창성 등이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 다른 열경화성 화합물 (C) 의 함유량의 상한값은, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 70 질량부 이하인 것이 바람직하고, 60 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 45 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 40 질량부 이하이어도 된다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 및 저흡수성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0383] 본 실시형태의 수지 조성물은, 다른 열경화성 화합물 (C) 를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0384] <충전재 (D)>
- [0385] 본 실시형태의 수지 조성물은, 충전재 (D) 를 포함하는 것이 바람직하다. 충전재 (D) 를 포함함으로써, 수지 조성물이나 그 경화물의 유전 특성 (저유전율성, 저유전 정접성 등), 내열성, 저열팽창성 등의 물성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0386] 또, 본 실시형태에서 사용하는 충전재 (D) 는, 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 이 우수한 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 본 실시형태에서 사용하는 충전재 (D) 는, 공동 공진기 섭동법에 따라 측정된 주파수 10 GHz 에 있어서의 비유전율 (Dk) 이 8.0 이하인 것이 바람직하고, 6.0 이하인 것이 보다 바람직하고, 4.0 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 비유전율의 하한값은, 예를 들어, 2.0 이상이 실제적이다. 또, 본 실시형태에서 사용하는 충전재 (D) 는, 공동 공진기 섭동법에 따라 측정된 주파수 10 GHz 에 있어서의 유전 정접 (Df) 이 0.05 이하인 것이 바람직하고, 0.01 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 유전 정접의 하한값은, 예를 들어, 0.0001 이상이 실제적이다.
- [0387] 본 실시형태에서 사용되는 충전재 (D) 로는, 그 종류는 특별히 한정되지 않고, 당업계에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 천연 실리카, 용융 실리카, 합성 실리카, 아모르퍼스 실리카, 아에로겔, 중공 실리카 등의 실리카류, 알루미늄, 화이트 카본, 티탄 화이트, 산화티탄, 산화아연, 산화마그네슘, 산화지르코늄 등의 금속 산화물, 붕산아연, 주석산아연, 포르스테라이트, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘 등의 복합 산화물, 질화붕소, 응집 질화붕소, 질화규소, 질화알루미늄 등의 질화물, 수산화알루미늄, 수산화알루미늄 가열 처리품 (수산화알루미늄을 가열 처리하여, 결정수의 일부를 줄인 것), 베마이트, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물 (수화물을 포함한다), 산화몰리브덴이나 몰리브덴산아연 등의 몰리브덴 화합물, 황산바륨, 클레이, 카올린, 텔크, 소성 클레이, 소성 카올린, 소성 텔크, 마이카, E-유리, A-유리, NE-유리, C-유리, L-유리, D-유리, S-유리, M-유리 G20, 유리 단섬유 (E 유리, T 유리, D 유리, S 유리, Q 유리 등의 유리 미분말류를 포함한다.), 중공 유리, 구상 유리 등 무기계의 충전재 외에, 스티렌형, 부타디엔형, 아크릴형 등의 고무 파우더, 코어 셀형의 고무 파우더, 실리콘 레진 파우더, 실리콘 고무 파우더, 실리콘 복합 파우더 등 유기계의 충전재 등을 들 수 있다.
- [0388] 본 실시형태에 있어서는, 무기 충전재가 바람직하고, 실리카, 수산화알루미늄, 질화알루미늄, 질화붕소, 포르스테라이트, 산화티탄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 및, 티탄산칼슘으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 의 관점에서는, 실리카, 및, 수산화알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 실리카를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 이들 무기 충전재를 사용함으로써, 수지 조성물의 경화물의 내열성, 유전 특성, 열팽창 특성, 치수 안정성, 난연성 등의 특성이 보다 향상된다.
- [0389] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 충전재 (D) 의 함유량은, 원하는 특성에 따라 적절히 설정할 수 있으며, 특별히 한정되지 않지만, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 10 질량부 이상인 것이

바람직하고, 20 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 40 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60 질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 80 질량부 이상인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저열팽창성 및 저유전 정접성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 충전재 (D) 의 함유량의 상한값은, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1600 질량부 이하인 것이 바람직하고, 1000 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 500 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 300 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 250 질량부 이하인 것이 보다 한층 바람직하고, 200 질량부 이하, 120 질량부 이하여도 된다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 수지 조성물의 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다.

- [0390] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서, 바람직한 실시형태의 일례로서, 충전재 (D) 의 함유량이 용제를 제외한 성분의 1 ~ 95 질량% 인 양태가 예시되고, 30 질량% ~ 80 질량% 인 양태가 바람직하다.
- [0391] 본 실시형태의 수지 조성물은, 충전재 (D) 를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0392] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서, 충전재 (D), 특히 무기 충전재를 사용할 때, 실란 커플링제를 추가로 포함해도 된다. 실란 커플링제를 포함함으로써, 충전재 (D) 의 분산성, 수지 성분과, 충전재 (D) 및 후술하는 기재의 접촉 강도가 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0393] 실란 커플링제로는 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 무기물의 표면 처리에 사용되는 실란 커플링제를 들 수 있고, 아미노실란계 화합물 (예를 들어, γ -아미노프로필트리메톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란 등), 에폭시실란계 화합물 (예를 들어, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등), 비닐실란계 화합물 (예를 들어, 비닐트리메톡시실란 등), 스티릴실란계 화합물 (예를 들어, p-스티릴트리메톡시실란 등), 아크릴실란계 화합물 (예를 들어, γ -아크릴옥시프로필트리메톡시실란 등), 카티오닉실란계 화합물 (예를 들어, N- β -(N-비닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란 염산염 등), 페닐실란계 화합물 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0394] 실란 커플링제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.1 ~ 5.0 질량부여도 된다.
- [0395] <분자량이 1000 미만이고, 또한, 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기를 분자 내에 1 개 포함하는 저분자 비닐 화합물>
- [0396] 본 실시형태의 수지 조성물은, 분자량이 1000 미만이고, 또한, 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기를 분자 내에 1 개 포함하는 저분자 비닐 화합물 (이하, 간단히, 「저분자 비닐 화합물」이라고 하는 경우가 있다) 을 포함하고 있어도 된다. 저분자 비닐 화합물을 배합함으로써, 얻어지는 경화물의 흡습 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0397] 여기서, 상기 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기를 구성하는 탄소-탄소 불포화 결합은, 방향 고리의 일부로서 포함되는 것은 포함하지 않는 취지이다. 한편, 비방향 고리의 일부로서 포함되는 탄소-탄소 불포화 결합은 포함하는 취지이다. 비방향 고리의 일부로서 포함되는 탄소-탄소 불포화 결합의 예로는, 시클로헥세닐기 등을 들 수 있다. 또, 직사슬 또는 분기 사슬의 유기기의 말단 이외의 부분, 즉, 직사슬 또는 분기 사슬 중에 포함되는 탄소-탄소 불포화 결합 (예를 들어, 비닐렌기) 도 포함하는 취지이다.
- [0398] 본 실시형태에 있어서는, 상기 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기가, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-$ (X 는 수소 원자 또는 메틸기이다) 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이와 같이, 분자의 단부에 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 화합물을 채용함으로써, 보다 효과적으로 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 가 갖는 비닐기와 반응시키는 것이 가능해진다.
- [0399] 상기 탄소-탄소 불포화 결합을 포함하는 유기기는, 비닐기, 알릴기, 아크릴기, 및, 메타크릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개인 것이 보다 바람직하고, 비닐기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0400] 본 실시형태에서 사용하는 저분자 비닐 화합물은, 또, 탄소 원자, 수소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 및 규소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자만으로 구성되어 있는 것이 바람직하고, 탄소 원자, 수소 원자, 산소 원자, 및 규소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자만으로 구성되어 있는 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자, 수소 원자, 및 산소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 원자만으로 구성되어 있는 것이 더욱 바람직하다.

- [0401] 본 실시형태에서 사용하는 저분자 비닐 화합물은, 또, 극성기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다. 본 실시형태에서 사용하는 저분자 비닐 화합물은, 극성기를 갖고 있지 않은 편이 바람직하다. 극성기로는, 아미노기, 카르복실기, 하이드록시기, 니트로기가 예시된다.
- [0402] 본 실시형태에 있어서, 저분자 비닐 화합물의 분자량은 70 이상인 것이 바람직하고, 80 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 본 실시형태의 수지 조성물이나 그 경화물 등으로부터의 저분자 비닐 화합물의 휘발을 억제할 수 있는 경향이 있다. 저분자 비닐 화합물의 분자량의 상한은, 500 이하인 것이 바람직하고, 400 이하인 것이 보다 바람직하고, 300 이하인 것이 더욱 바람직하고, 200 이하인 것이 한층 바람직하고, 150 이하여도 된다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 와의 반응성을 높이는 효과가 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0403] 본 실시형태의 수지 조성물이 저분자 비닐 화합물을 2 종 이상 포함하는 경우, 저분자 비닐 화합물의 평균 분자량값이 상기 범위에 포함되는 것이 바람직하고, 각각의 화합물의 분자량이 상기 바람직한 범위에 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0404] 본 실시형태에 있어서, 저분자 비닐 화합물은 비점이 110 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 115 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 120 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 수지 조성물을 열경화시킬 때의 저분자 비닐 화합물의 휘발이 억제되어, 보다 효과적으로 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 가 갖는 비닐기와 저분자 비닐 화합물을 반응시킬 수 있다. 저분자 비닐 화합물의 비점은, 300 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 250 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 200 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 경화물 중에 잔용제로서 남기 어렵게 할 수 있다.
- [0405] 본 실시형태의 수지 조성물이 저분자 비닐 화합물을 2 종 이상 포함하는 경우, 비점의 평균값이 상기 범위에 들어가면 되지만, 각각의 화합물의 비점이 상기 바람직한 범위에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0406] 저분자 비닐 화합물로는, (메트)아크릴산에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물 (바람직하게는 스티렌계 화합물), 포화 지방산 비닐 화합물, 시안화비닐 화합물, 에틸렌성 불포화 카르복실산, 에틸렌성 불포화 카르복실산 무수물, 에틸렌성 불포화 디카르복실산모노알킬에스테르, 에틸렌성 불포화 카르복실산아מיד, 비닐실란 화합물 (예를 들어, 비닐트리알콕시실란 등), 아크릴실란 화합물 (예를 들어, 아크릴트리알콕시실란 등), 메타크릴실란 화합물 (예를 들어, 메타크릴트리알콕시실란 등), 스티릴실란 화합물 (예를 들어, 스티릴트리알콕시실란 등) 등이 예시된다.
- [0407] 저분자 비닐 화합물의 제 1 형태는, (메트)아크릴산에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 포화 지방산 비닐 화합물, 시안화비닐 화합물, 에틸렌성 불포화 카르복실산, 에틸렌성 불포화 카르복실산 무수물, 에틸렌성 불포화 디카르복실산모노알킬에스테르, 및, 에틸렌성 불포화 카르복실산아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이다.
- [0408] 저분자 비닐 화합물의 제 2 형태는, (메트)아크릴산에스테르 화합물, 방향족 비닐 화합물, 포화 지방산 비닐 화합물, 비닐실란 화합물, 아크릴실란 화합물, 메타크릴실란 화합물, 스티릴실란 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이고, 방향족 비닐 화합물 및/또는 비닐실란 화합물이 바람직하다.
- [0409] 저분자 비닐 화합물의 구체예로는, 메틸스티렌, 에틸비닐벤젠, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란이 예시된다.
- [0410] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서, 저분자 비닐 화합물의 함유량은, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 2 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물 중의 미반응 관능기가 감소하고, 흡습 내열성이 개선되는 경향이 있다. 또, 저분자 비닐 화합물의 함유량의 상한값은, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 30 질량부 이하인 것이 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 8 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0411] 본 실시형태의 수지 조성물은, 저분자 비닐 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0412] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서는, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 와 저분자 비닐 화합물의 질량 비율이, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 1 에 대해, 0.025 이상인 것이

바람직하고, 0.05 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물 중의 미반응 관능기가 감소하고, 흡습 내열성이 개선되는 경향이 있다. 상기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 와 저분자 비닐 화합물의 질량 비율의 상한은, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 1 에 대해, 0.7 이하인 것이 바람직하고, 0.5 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.4 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 이하인 것이 한층 바람직하고, 0.25 이하여도 된다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0413] <에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머>

[0414] 본 실시형태의 수지 조성물에는, 열경화성 및 활성 에너지선에 의한 경화성 (예를 들어 자외선에 의한 광경화성 등) 을 높이기 위해, 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머를 병용하는 것도 가능하다. 본 실시형태에 사용하는 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머는, 1 분자 중에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머이면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비닐기, 알릴기, (메트)아크릴로일기 등을 갖는 올리고머를 들 수 있고, 비닐기를 갖는 올리고머가 바람직하다.

[0415] 또한, 본 명세서에 있어서는, 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머에 해당하는 화합물로서, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물에도 해당하는 화합물은, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 2 이상 포함하는 폴리페닐렌에테르 화합물로 한다.

[0416] 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머는, 스티렌 올리고머가 바람직하다. 본 실시형태에 관련된 스티렌 올리고머란, 스티렌 및 상기 스티렌 유도체, 비닐톨루엔으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 중합시켜 이루어지는 것이 바람직하다. 스티렌 올리고머의 수 평균 분자량은, 178 이상인 것이 바람직하고, 또, 1600 이하인 것이 바람직하다. 또, 스티렌 올리고머는, 평균의 방향 고리수가 2 ~ 14, 방향 고리수의 2 ~ 14 의 총량이 50 질량% 이상, 비점이 300 ℃ 이상인 분기 구조가 없는 화합물인 것이 바람직하다.

[0417] 본 실시형태에 사용되는 스티렌 올리고머로는, 예를 들어, 스티렌 중합체, 비닐톨루엔 중합체, α-메틸스티렌 중합체, 비닐톨루엔-α-메틸스티렌 중합체, 스티렌-α-스티렌 중합체 등을 들 수 있다. 스티렌 중합체로는, 시판품을 사용해도 되고, 예를 들어 피콜라스틱 A5 (이스트만 케미컬사 제조), 피콜라스틱 A-75 (이스트만 케미컬사 제조), 피코텍스 75 (이스트만 케미컬사 제조), FTR-8100 (미츠이 화학 (주) 제조), FTR-8120 (미츠이 화학 (주) 제조) 을 들 수 있다. 또, 비닐톨루엔-α-메틸스티렌 중합체로는, 피코텍스 LC (이스트만 케미컬사 제조) 를 들 수 있다. 또, α-메틸스티렌 중합체로는 크리스탈렉스 3070 (이스트만 케미컬사 제조), 크리스탈렉스 3085 (이스트만 케미컬사 제조), 크리스탈렉스 (3100), 크리스탈렉스 5140 (이스트만 케미컬사 제조), FMR-0100 (미츠이 화학 (주) 제조), FMR-0150 (미츠이 화학 (주) 제조) 을 들 수 있다. 또, 스티렌-α-스티렌 중합체로는 FTR-2120 (미츠이 화학 (주) 제조) 을 들 수 있다. 이들 스티렌 올리고머는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0418] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서는, α-메틸스티렌 올리고머가, 양호하게 열경화되어, 양호한 미세 배선의 매립성 및 땀납 내열성, 저비유전율, 저유전 정접이 우수한 점에서 바람직하다.

[0419] 본 실시형태의 수지 조성물이 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머를 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3 질량부 이상인 것이 한층 바람직하고, 나아가서는 5 질량부 이상이어도 된다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 30 질량부 이하인 것이 바람직하고, 25 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 보다 한층 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 얻어지는 경화물의, 저유전율성, 저유전 정접성 및 내약품성이 보다 향상되는 경향이 있다.

[0420] 본 실시형태의 수지 조성물은, 에틸렌성 불포화기를 갖는 올리고머를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0421] <열가소성 엘라스토머>

[0422] 본 실시형태의 수지 조성물은, 열가소성 엘라스토머를 포함하고 있어도 된다.

[0423] 본 실시형태에 있어서의 열가소성 엘라스토머는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리이소프렌, 폴리부타디

엔, 스티렌부타디엔, 부틸 고무, 에틸렌프로필렌 고무, 스티렌부타디엔에틸렌, 스티렌부타디엔스티렌, 스티렌이소프렌스티렌, 스티렌에틸렌부틸렌스티렌, 스티렌프로필렌스티렌, 스티렌에틸렌프로필렌스티렌, 불소 고무, 실리콘 고무, 그들의 수첨 화합물, 그들의 알킬 화합물, 및 그들의 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 들 수 있다.

- [0424] 본 실시형태에서 사용하는 열가소성 엘라스토머의 수 평균 분자량은, 5 만 이상인 것이 바람직하다. 수 평균 분자량을, 5 만 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 이 보다 우수한 경향이 있다. 수 평균 분자량을, 6 만 이상인 것이 바람직하고, 7 만 이상인 것이 보다 바람직하고, 8 만 이상인 것이 더욱 바람직하다. 열가소성 엘라스토머의 수 평균 분자량의 상한은, 40 만 이하인 것이 바람직하고, 35 만 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 만 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 열가소성 엘라스토머 성분의 수지 조성물에 대한 용해성이 향상되는 경향이 있다.
- [0425] 본 실시형태의 수지 조성물이 2 종 이상의 열가소성 엘라스토머를 포함하는 경우, 그들의 혼합물의 수 평균 분자량이 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0426] 본 실시형태에 있어서, 열가소성 엘라스토머는, 스티렌 단량체 단위와, 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 열가소성 엘라스토머 (이하, 「열가소성 엘라스토머 (E)」라고 칭한다) 가 바람직하다. 이와 같은 열가소성 엘라스토머 (E) 를 사용함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 이 보다 우수하다.
- [0427] 상기 열가소성 엘라스토머 (E) 는, 스티렌 단량체 단위를 포함한다. 스티렌 단량체 단위를 포함함으로써, 열가소성 엘라스토머 (E) 의 수지 조성물에 대한 용해성이 향상된다. 스티렌 단량체로는, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 디비닐벤젠 (비닐스티렌), N,N-디메틸-p-아미노에틸스티렌, N,N-디에틸-p-아미노에틸스티렌 등이 예시되고, 이들 중에서도, 입수성 및 생산성의 관점에서, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌이 바람직하다. 이들 중에서도 스티렌이 특히 바람직하다.
- [0428] 상기 열가소성 엘라스토머 (E) 에 있어서의 스티렌 단량체 단위의 함유량은, 전체 단량체 단위의 10 ~ 50 질량% 의 범위가 바람직하고, 13 ~ 45 질량% 의 범위가 보다 바람직하고, 15 ~ 40 질량% 의 범위가 더욱 바람직하다. 스티렌 단량체 단위의 함유량이 50 질량% 이하이면, 기재 등과의 밀착성, 점착성이 보다 양호해진다. 또, 10 질량% 이상이면, 점착 양진을 억제할 수 있어, 풀 잔존이나 스톱 마크가 발생하기 어렵고, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해지는 경향이 있기 때문에 바람직하다.
- [0429] 열가소성 엘라스토머 (E) 는 스티렌 단량체 단위를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0430] 본 실시형태의 열가소성 엘라스토머 (E) 중의 스티렌 단량체 단위의 함유량의 측정 방법은, 국제 공개 제 2017/126469호의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 도입된다. 후술하는 공액 디엔 단량체 단위 등에 대해서도 동일하다.
- [0431] 상기 열가소성 엘라스토머 (E) 는, 공액 디엔 단량체 단위를 포함한다. 공액 디엔 단량체 단위를 포함함으로써, 열가소성 엘라스토머 (E) 의 수지 조성물에 대한 용해성이 향상된다. 공액 디엔 단량체로는, 1 쌍의 공액 이중 결합을 갖는 디올레핀인 한, 특별히 한정되지 않는다. 공액 디엔 단량체는, 예를 들어, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔 (이소프렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 및, 파르네센을 들 수 있고, 1,3-부타디엔, 및, 이소프렌이 바람직하고, 1,3-부타디엔이 보다 바람직하다.
- [0432] 열가소성 엘라스토머 (E) 는 공액 디엔 단량체 단위를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다.
- [0433] 상기 열가소성 엘라스토머 (E) 에 있어서는, 스티렌 단량체 단위와 공액 디엔 단량체 단위의 질량 비율이, 스티렌 단량체 단위/공액 디엔 단량체 단위 = 5/95 ~ 80/20 의 범위인 것이 바람직하고, 7/93 ~ 77/23 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 10/90 ~ 70/30 의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 스티렌 중합체 단위와 공액 디엔 단량체 단위의 질량 비율이, 5/95 ~ 80/20 의 범위이면, 점착 양진을 억제하여 점착력을 높게 유지할 수 있고, 점착면끼리의 박리 용이성이 양호해진다.
- [0434] 상기 열가소성 엘라스토머 (E) 는, 열가소성 엘라스토머의 공액 디엔 결합의 전부가 수소 첨가되어 있어도 되고, 일부 수소 첨가되어 있어도 되고, 수소 첨가되어 있지 않아도 된다.
- [0435] 상기 열가소성 엘라스토머 (E) 는, 스티렌 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위에 더하여, 다른 단량체 단위

를 포함하고 있어도 되고, 포함하고 있지 않아도 된다. 다른 단량체 단위로는, 스티렌 단량체 단위 이외의 방향족 비닐 화합물 단위 등이 예시된다.

- [0436] 상기 열가소성 엘라스토머 (E) 는, 스티렌 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위의 합계가 전체 단량체 단위의 90 질량% 이상인 것이 바람직하고, 95 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 97 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99 질량% 이상인 것이 한층 바람직하다.
- [0437] 상기 서술한 바와 같이, 열가소성 엘라스토머 (E) 는, 스티렌 단량체 단위 및 공액 디엔 단량체 단위를, 각각, 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0438] 본 실시형태에서 사용하는 열가소성 엘라스토머 (E) 는, 블록 중합체여도 되고, 랜덤 중합체여도 된다. 또, 공액 디엔 단량체 단위가 수소 첨가된 수첨 엘라스토머여도 되고, 수소 첨가되어 있지 않은 미수첨 엘라스토머여도 되고, 부분적으로 수소 첨가된 부분 수첨 엘라스토머여도 된다.
- [0439] 본 실시형태의 일 실시형태에 있어서는, 열가소성 엘라스토머 (E) 는, 미수첨 엘라스토머이다.
- [0440] 미수첨 엘라스토머란, 엘라스토머 중의 공액 디엔 단량체 단위에 기초하는 이중 결합 중, 수소 첨가되어 있는 것의 비율, 즉, 수소 첨가율 (수첨률) 이 20 % 이하인 것을 말한다. 수첨률은, 15 % 이하가 바람직하고, 10 % 이하가 보다 바람직하고, 5 % 이하가 더욱 바람직하다.
- [0441] 본 실시형태에서 사용하는 열가소성 엘라스토머 (E) 의 시판품으로는, 주식회사 쿠라레 제조의 SEPTON (등록상표) 2104, 아사히 화학 주식회사 제조, S.O.R. (등록상표) S1606, S1613, S1609, S1605, JSR 주식회사 제조, DYNARON (등록상표) 9901P, TR2250 등이 예시된다.
- [0442] 본 실시형태의 수지 조성물이 열가소성 엘라스토머 (바람직하게는 열가소성 엘라스토머 (E)) 를 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이상이어도 된다. 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 경화물의 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 이 보다 향상되는 경향이 있다. 또, 열가소성 엘라스토머의 함유량의 상한값은, 수지 고형분 100 질량부에 대해, 45 질량부 이하인 것이 바람직하고, 40 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 35 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 한층 바람직하고, 25 질량부 이하여도 된다. 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 경화물의 내열성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0443] 본 실시형태의 수지 조성물은, 열가소성 엘라스토머를 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0444] <난연제>
- [0445] 본 실시형태의 수지 조성물은, 난연제를 포함하고 있어도 된다. 난연제로는, 인계 난연제, 할로겐계 난연제, 무기계 난연제 및 실리콘계 난연제가 예시되고, 인계 난연제가 바람직하다.
- [0446] 난연제로는, 공지된 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 브롬화예폭시 수지, 브롬화폴리카보네이트, 브롬화폴리스티렌, 브롬화스티렌, 브롬화프탈이미드, 테트라브로모비스페놀 A, 펜타브로모벤질(메트)아크릴레이트, 펜타브로모톨루엔, 트리브로모페놀, 헥사브로모벤젠, 데카브로모디페닐에테르, 비스-1,2-펜타브로모페닐에탄, 염소화폴리스티렌, 염소화파라핀 등의 할로겐계 난연제, 적린, 트리크레질포스페이트, 트리페닐포스페이트, 크레질디페닐포스페이트, 트리자일레닐포스페이트, 트리알킬포스페이트, 디알킬포스페이트, 트리스(클로로에틸)포스페이트, 포스파젠, 1,3-페닐렌비스(2,6-디자일레닐포스페이트), 10-(2,5-디하이드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등의 인계 난연제, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 부분 베마이트, 베마이트, 붕산아연, 삼산화안티몬 등의 무기계 난연제, 실리콘 고무, 실리콘 레진 등의 실리콘계 난연제를 들 수 있다.
- [0447] 본 실시형태에 있어서는, 이들 중에서도, 1,3-페닐렌비스(2,6-디자일레닐포스페이트) 가 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 을 저해하지 않는 점에서 바람직하다.
- [0448] 본 실시형태의 수지 조성물이 난연제를 포함하는 경우, 그 함유량은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 15 질량부 이상이어도 된다. 또, 난연제의 함유량의 하한값은, 30 질량부 이하인 것이 바람직하고, 25 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0449] 난연제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2 종 이상 사용하는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 된다.
- [0450] <활성 에스테르 화합물>
- [0451] 본 실시형태의 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 활성 에스테르 화합물을 포함하고 있어도 된다. 활성 에스테르 화합물로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 국제 공개 제2021/172317호의 단락 0064 ~ 0066 의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 도입된다.
- [0452] 본 실시형태의 수지 조성물이 활성 에스테르 화합물을 포함하는 경우, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 또, 50 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0453] 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 활성 에스테르 화합물을 1 종만 포함하고 있어도 되고, 2 종 이상 포함하고 있어도 된다. 2 종 이상 포함하는 경우, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0454] 또, 본 실시형태에 있어서의 수지 조성물은, 활성 에스테르 화합물을 실질적으로 포함하지 않는 구성으로 할 수도 있다. 실질적으로 포함하지 않는다면, 활성 에스테르 화합물의 함유량이 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 1 질량부 미만인 것을 말하며, 0.1 질량부 미만인 것이 바람직하고, 0.01 질량부 미만인 것이 더욱 바람직하다.
- [0455] <분산제>
- [0456] 본 실시형태의 수지 조성물은, 분산제를 포함하고 있어도 된다. 분산제로는, 일반적으로 도료용으로 사용되고 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있으며, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 분산제는, 바람직하게는 공중합체 베이스의 습윤 분산제가 사용되며, 그 구체예로는, 빅케미·재팬 (주) 제조의 DISPERBYK (등록상표)-110, 111, 161, 180, 2009, 2152, 2155, BYK (등록상표)-W996, W9010, W903, W940 등을 들 수 있다.
- [0457] 본 실시형태의 수지 조성물이 분산제를 포함하는 경우, 그 함유량의 하한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.01 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.3 질량부 이상이어도 된다. 또, 분산제의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 질량부 이하여도 된다.
- [0458] 분산제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2 종 이상 사용하는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 된다.
- [0459] <경화 촉진제>
- [0460] 본 실시형태의 수지 조성물은, 경화 촉진제를 추가로 포함해도 된다. 경화 촉진제로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 트리페닐이미다졸 등의 이미다졸류 ; 과산화벤조일, 라우로일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 파라클로로벤조일퍼옥사이드, 디-tert-부틸-디-퍼프탈레이트, α, α'-디(t-부틸퍼옥시)디소프로필벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥신-3 등의 유기 과산화물 ; 아조비스니트릴 등의 아조 화합물 ; N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸톨루이딘, 2-N-에틸아닐리노에탄올, 트리-n-부틸아민, 피리딘, 퀴놀린, N-메틸모르폴린, 트리에탄올아민, 트리에틸렌디아민, 테트라메틸부탄디아민, N-메틸피페리딘 등의 제 3 급 아민류 ; 페놀, 자일레놀, 크레졸, 레조르신, 카테콜 등의 페놀류 ; 2,3-디메틸-2,3-디페닐부탄 등의 고온 분해형 라디칼 발생제 ; 나프텐산납, 스테아르산납, 나프텐산아연, 옥틸산아연, 옥틸산망간, 올레산주석, 디부틸주석말레이트, 나프텐산망간, 나프텐산코발트, 아세틸아세톤철 등의 유기 금속염 ; 이들 유기 금속염을 페놀, 비스페놀 등의 수산기 함유 화합물에 용해시켜 이루어지는 것 ; 염화주석, 염화아연, 염화알루미늄 등의 무기 금속염 ; 디옥틸주석옥사이드, 그 밖의 알킬주석, 알킬주석옥사이드 등의 유기 주석 화합물 등을 들 수 있다.
- [0461] 바람직한 경화 촉진제는, 이미다졸류 및 유기 금속염이고, 이미다졸류 및 유기 금속염의 양방을 조합하여 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0462] 본 실시형태의 수지 조성물이 경화 촉진제를 포함하는 경우, 그 함유량의 하한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 0.005 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.01 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 경화 촉진제의 함유량의 상한값은, 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대해, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.

- [0463] 경화 촉진제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2 종 이상 사용하는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 된다.
- [0464] <용제>
- [0465] 본 실시형태의 수지 조성물은, 용제를 함유해도 되고, 유기 용제를 포함하는 것이 바람직하다. 용제를 함유하는 경우, 본 실시형태의 수지 조성물은, 상기 서술한 각종 수지 고형분의 적어도 일부, 바람직하게는 전부가 용제에 용해 또는 상용된 형태 (용액 또는 바니시) 이다. 용제로는, 상기 서술한 각종 수지 고형분의 적어도 일부, 바람직하게는 전부를 용해 또는 상용 가능한 극성 유기 용제 또는 무극성 유기 용제이면 특별히 한정되지 않고, 극성 유기 용제로는, 예를 들어, 케톤류 (예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등), 셀로솔브류 (예를 들어, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등), 에스테르류 (예를 들어, 락트산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소아밀, 락트산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 하이드록시이소부티르산메틸 등), 아미드류 (예를 들어, 디메톡시아세트아미드, 디메틸포름아미드류 등) 를 들 수 있고, 무극성 유기 용제로는, 방향족 탄화수소 (예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등) 를 들 수 있다.
- [0466] 용제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 2 종 이상 사용하는 경우에는, 합계량이 상기 범위가 된다.
- [0467] <그 밖의 성분>
- [0468] 본 실시형태의 수지 조성물은, 상기의 성분 이외에, 열가소성 수지 및 그 올리고머 등의 여러 가지 고분자 화합물, 각종 첨가제를 함유해도 된다. 첨가제로는, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 광 중합 개시제, 형광 증백제, 광 증감제, 염료, 안료, 증점제, 유동 조정제, 활제, 소포제, 레벨링제, 광택제, 중합 금지제 등을 들 수 있다. 이들 첨가제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0469] <용도>
- [0470] 본 실시형태의 수지 조성물은, 경화물로서 사용된다. 구체적으로는, 본 실시형태의 수지 조성물은, 저비유전율 재료 및/또는 저유전 정접 재료로서, 프린트 배선판의 절연층, 반도체 패키지용 재료 등, 전자 재료용 수지 조성물로서 바람직하게 사용할 수 있다. 본 실시형태의 수지 조성물은, 프리프레그, 프리프레그를 사용한 금속박 피복 적층판, 수지 복합 시트, 및 프린트 배선판용의 재료로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0471] 본 실시형태의 수지 조성물은, 두께 0.8 mm 의 경화판으로 성형했을 때의 비유전율 (Dk) 이 낮은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공동 공진기 섭동법에 따라 측정된 주파수 10 GHz 에 있어서의 비유전율 (Dk) 이 2.60 이하인 것이 바람직하고, 2.50 이하인 것이 보다 바람직하다. 비유전율 (Dk) 의 하한값에 대해서는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 0.01 이상이 실제적이다.
- [0472] 또, 본 실시형태의 수지 조성물은, 두께 0.8 mm 의 경화판으로 성형했을 때의 유전 정접 (Df) 이 낮은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공동 공진기 섭동법에 따라 측정된 주파수 10 GHz 에 있어서의 유전 정접 (Df) 이 0.0026 미만인 것이 바람직하고, 0.0023 미만인 것이 보다 바람직하다. 유전 정접 (Df) 의 하한값에 대해서는, 특별히 정하는 것은 아니지만, 예를 들어, 0.0001 이상이 실제적이다.
- [0473] 이와 같은 저유전 특성 (Dk 및/또는 Df) 은, 주로, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (V) 를 사용함으로써 달성된다.
- [0474] 상기 경화판의 비유전율 (Dk) 및 유전 정접 (Df) 은, 보다 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정된다.
- [0475] 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물은, DMA (동적 기계 측정) 에 따른 유리 전이 온도 (Tan δ) 가, 230 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 250 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 높은 유리 전이 온도는, 주로, 식 (M) 으로 나타내는 화합물 (M) 을 사용함으로써 달성된다. 유리 전이 온도의 상한값은, 예를 들어, 350 ℃ 이하가 실제적이다.
- [0476] 유리 전이 온도 (Tan δ) 는, 보다 구체적으로는, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정된다.
- [0477] 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물은, 열팽창 계수 (CTE) 가 낮은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 두께 0.8 mm 의 경화판으로 성형했을 때의, JIS C 6481 5.19 에 규정되는 TMA 법으로 측정되는 면에 대해 수직 방향의 선열팽창 계수가, 80 ppm/℃ 이하인 것이 바람직하고, 70 ppm/℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 하한값

에 대해서는, 0 이 이상적이지만, 0.001 ppm/℃ 이상이 실제적이다.

[0478] CTE의 측정은, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 측정된다.

[0479] 본 실시형태의 수지 조성물은, 프린트 배선판의 절연층이 되는, 프리프레그, 수지 복합 시트 등의 층상(필름상, 시트상 등을 포함하는 취지이다)의 재료로서 사용되지만, 이러한 층상의 재료로 했을 때, 그 두께는, 5 μm 이상인 것이 바람직하고, 10 μm 이상인 것이 보다 바람직하다. 두께의 상한값으로는, 200 μm 이하인 것이 바람직하고, 180 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 층상의 재료의 두께는, 예를 들어, 본 실시형태의 수지 조성물을 유리 클로스 등에 함침시킨 것인 경우, 유리 클로스를 포함하는 두께를 의미한다.

[0480] 본 실시형태의 수지 조성물로 형성되는 재료는, 노광 현상하여 패턴을 형성하는 용도에 사용해도 되고, 노광 현상하지 않는 용도에 사용해도 된다. 특히, 노광 현상하지 않는 용도에 적합하다.

[0481] <<프리프레그>>

[0482] 본 실시형태의 프리프레그는, 기재(프리프레그 기재)와, 본 실시형태의 수지 조성물로 형성된다. 본 실시형태의 프리프레그는, 예를 들어, 본 실시형태의 수지 조성물을 기재에 적용(예를 들어, 함침 및/또는 도포)시킨 후, 가열(예를 들어, 120 ~ 220 °C에서 2 ~ 15분 건조시키는 방법 등)에 의해 반경화시킴으로써 얻어진다. 이 경우, 기재에 대한 수지 조성물의 부착량, 즉 반경화 후의 프리프레그의 총량에 대한 수지 조성물량(충전재(D)를 포함한다)은, 20 ~ 99 질량%의 범위인 것이 바람직하고, 20 ~ 80 질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0483] 기재로는, 각종 프린트 배선판 재료에 사용되고 있는 기재이면 특별히 한정되지 않는다. 기재의 재질로는, 예를 들어, 유리 섬유(예를 들어, E-유리, D-유리, L-유리, S-유리, T-유리, Q-유리, UN-유리, NE-유리, 구상 유리 등), 유리 이외의 무기 섬유(예를 들어, 퀴츠 등), 유기 섬유(예를 들어, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르, 액정 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌 등)를 들 수 있다. 기재의 형태로는, 특별히 한정되지 않고, 직포, 부직포, 로빙, 촛드 스트랜드 매트, 서페이싱 매트 등을 들 수 있다. 이들 기재는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 이들 기재 중에서도, 치수 안정성의 관점에서, 초개섬(超開纖)처리, 눈메움 처리를 실시한 직포가 바람직하고, 강도와 저흡수성의 관점에서, 기재는, 두께 200 μm 이하, 질량 250 g/m² 이하의 유리 직포가 바람직하고, 흡습 내열성의 관점에서, 에폭시실란, 아미노실란 등의 실란 커플링제 등에 의해 표면 처리된 유리 직포가 바람직하다. 전기 특성의 관점에서, L-유리나 NE-유리, Q-유리 등의 저비유전율, 저유전 정점을 나타내는 유리 섬유로 이루어지는, 저유전 유리 클로스가 보다 바람직하다.

[0484] 저비유전율성의 기재란, 예를 들어, 비유전율이 5.0 이하(바람직하게는 3.0 ~ 4.9)인 기재가 예시된다. 저유전 정점성의 기재란, 예를 들어, 유전 정점이 0.006 이하(바람직하게는 0.001 ~ 0.005)인 기재가 예시된다. 비유전율 및 유전 정점은, 섭동법 공동 공진기에 의해, 10 GHz에서 측정된 값으로 한다.

[0485] <<금속박 피복 적층판>>

[0486] 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은, 본 실시형태의 프리프레그로 형성된 적어도 1개의 층과, 상기 프리프레그로 형성된 층의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 포함한다. 본 실시형태의 금속박 피복 적층판의 제조 방법으로는, 예를 들어, 본 실시형태의 프리프레그를 적어도 1장 배치하고(바람직하게는 2장 이상 겹치고), 그 편면 또는 양면에 금속박을 배치하여 적층 성형하는 방법을 들 수 있다. 보다 상세하게는, 프리프레그의 편면 또는 양면에 구리, 알루미늄 등의 금속박을 배치하여 적층 성형함으로써 제조할 수 있다. 프리프레그의 장수로는, 1 ~ 10장이 바람직하고, 2 ~ 10장이 보다 바람직하고, 2 ~ 9장이 더욱 바람직하다. 금속박으로는, 프린트 배선판용 재료에 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 압연 구리박, 전해 구리박 등의 구리박을 들 수 있다. 금속박(바람직하게는 구리박)의 두께는, 특별히 한정되지 않고, 1.5 ~ 70 μm 정도여도 된다. 또, 금속박으로서 구리박을 사용하는 경우, 구리박으로는, JIS B0601 : 2013에 따라 측정된 구리박 표면의 조도 Rz가, 0.2 ~ 4.0 μm로 조정되어 있는 것이 바람직하다. 구리박 표면의 조도 Rz를 0.2 μm 이상으로 함으로써, 구리박 표면의 조도가 적당한 크기가 되고, 구리박 필 강도가 보다 향상되는 경향이 있다. 한편, 구리박 표면의 조도 Rz를 4.0 μm 이하로 함으로써, 구리박 표면의 조도가 적당한 크기가 되고, 얻어지는 경화물의 유전 정점 특성이 보다 향상되는 경향이 있다. 구리박 표면의 조도 Rz는, 유전 정점 저감의 관점에서, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.6 μm 이상이고, 특히 바람직하게는 0.7 μm 이상이고, 또, 보다 바람직하게는 3.5 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 3.0 μm 이하이고, 특히 바람직하게는 2.0 μm 이하이다.

[0487] 적층 성형의 방법으로는, 프린트 배선판용 적층판 및 다층판을 성형할 때에 통상적으로 사용되는 방법을 들 수 있고, 보다 상세하게는 다단 프레스기, 다단 진공 프레스기, 연속 성형기, 오토클레이브 성형기 등을 사용하여, 온도 180 ~ 350 °C 정도, 가열 시간 100 ~ 300 분 정도, 면압 20 ~ 100 kg/cm² 정도로 적층 성형하는 방법을 들 수 있다. 또, 본 실시형태의 프리프레그와, 별도 제조한 내층용의 배선판을 조합하여 적층 성형함으로써, 다층판으로 할 수도 있다. 다층판의 제조 방법으로는, 예를 들어, 본 실시형태의 프리프레그 1 장의 양면에 35 μm 정도의 구리박을 배치하고, 상기의 성형 방법으로 적층 형성한 후, 내층 회로를 형성하고, 이 회로에 흑화 처리를 실시하여 내층 회로판을 형성하고, 이 후, 이 내층 회로판과 본 실시형태의 프리프레그를 교대로 1 장씩 배치하고, 추가로 최외층에 구리박을 배치하여, 상기 조건에서 바람직하게는 진공하에서 적층 성형함으로써, 다층판을 제조할 수 있다. 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은, 프린트 배선판으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0488] 이상과 같이, 본 실시형태의 수지 조성물 (특정 성분의 조합으로 이루어지는 수지 조성물) 을 사용하여 얻어지는 전자 재료용 수지 조성물은, 그 경화물이, 저유전 특성 (저유전율, 저유전 정접), 흡습 내열성 외에, 내열성, 디스미어 내성, 금속박 필 강도, 내크랙성, 경화물의 외관, 저열팽창성이 우수한 특성을 갖는 것으로 할 수 있다.

[0489] <<프린트 배선판>>

[0490] 본 실시형태의 프린트 배선판은, 절연층과, 상기 절연층의 표면에 배치된 도체층을 포함하는 프린트 배선판으로서, 상기 절연층이, 본 실시형태의 수지 조성물로 형성된 층 및 본 실시형태의 프리프레그로 형성된 층의 적어도 일방을 포함한다. 이와 같은 프린트 배선판은, 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있으며, 그 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이하, 프린트 배선판의 제조 방법의 일례를 나타낸다. 먼저 상기 서술한 구리박 피복 적층판 등의 금속박 피복 적층판을 준비한다. 다음으로, 금속박 피복 적층판의 표면에 에칭 처리를 실시하여 내층 회로의 형성을 실시하고, 내층 기판을 제조한다. 이 내층 기판의 내층 회로 표면에, 필요에 따라 접착 강도를 높이기 위한 표면 처리를 실시하고, 이어서 그 내층 회로 표면에 상기 서술한 프리프레그를 소요 장수 겹치고, 추가로 그 외측에 외층 회로용의 금속박을 적층하고, 가열 가압하여 일체 성형한다. 이와 같이 하여, 내층 회로와 외층 회로용의 금속박 사이에, 기재 및 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 절연층이 형성된 다층의 적층판이 제조된다. 이어서, 이 다층의 적층판에 스루홀이나 비아홀용의 천공 가공을 실시한 후, 이 구멍의 벽면에 내층 회로와 외층 회로용의 금속박을 도통시키는 도금 금속 피막을 형성하고, 추가로 외층 회로용의 금속박에 에칭 처리를 실시하여 외층 회로를 형성함으로써, 프린트 배선판이 제조된다.

[0491] 상기의 제조예에서 얻어지는 프린트 배선판은, 절연층과, 이 절연층의 표면에 형성된 도체층을 갖고, 절연층이 상기 서술한 본 실시형태의 수지 조성물 및/또는 그 경화물을 포함하는 구성이 된다. 즉, 상기 서술한 본 실시형태의 프리프레그 (예를 들어, 기재 및 이것에 함침 또는 도포된 본 실시형태의 수지 조성물로 형성된 프리프레그), 상기 서술한 본 실시형태의 금속박 피복 적층판의 수지 조성물로 형성된 층이, 본 실시형태의 절연층이 된다.

[0492] 또, 본 실시형태는, 상기 프린트 배선판을 포함하는 반도체 장치에 관한 것이기도 하다. 반도체 장치의 상세는, 일본 공개특허공보 2021-021027호의 단락 0200 ~ 0202 의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 도입된다.

[0493] 또, 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물로 형성된 절연층은, 그 절연층의 조화 처리 후의 표면 조도를 작게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 조화 처리 후의 절연층의 표면의 산술 평균 조도 Ra 는, 바람직하게는 200 nm 이하, 보다 바람직하게는 150 nm 이하, 특히 바람직하게는 100 nm 이하이다. 산술 평균 조도 Ra 의 하한값은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 10 nm 이상일 수 있다. 절연층의 표면의 산술 평균 조도 Ra 의 측정은, 비접촉형 표면 조도계를 사용하여, VSI 모드, 50 배 렌즈를 사용하여 측정하여 구한다.

[0494] 비접촉형 표면 조도계는, 비코 인스트루먼트사 제조 WYKONT3300 을 사용한다.

[0495] <<수지 복합 시트>>

[0496] 본 실시형태의 수지 복합 시트는, 지지체와, 상기 지지체의 표면에 배치된 본 실시형태의 수지 조성물로 형성된 층을 포함한다. 수지 복합 시트는, 빌드업용 필름 또는 드라이 필름 솔더 레지스트로서 사용할 수 있다. 수지 복합 시트의 제조 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 상기의 본 실시형태의 수지 조성물을 용체에 용해시킨 용액을 지지체에 도포 (도공) 하고 건조시킴으로써 수지 복합 시트를 얻는 방법을 들 수 있다.

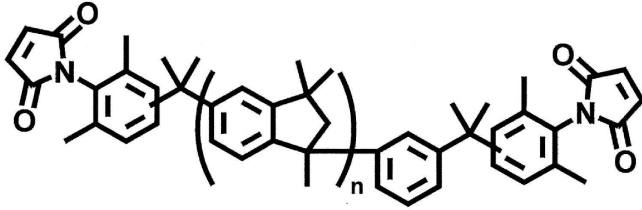
- [0497] 여기서 사용하는 지지체로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리카보네이트 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체 필름, 그리고, 이들 필름의 표면에 이형제를 도포한 이형 필름, 폴리이미드 필름 등의 유기계의 필름 기재, 구리박, 알루미늄박 등의 도체박, 유리판, SUS (Steel Use Stainless) 판, FRP (Fiber-Reinforced Plastics) 등의 판상의 것을 들 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0498] 도포 방법 (도공 방법) 으로는, 예를 들어, 본 실시형태의 수지 조성물을 용제에 용해시킨 용액을, 바 코터, 다이 코터, 닥터 블레이드, 베이커 어플리케이터 등으로 지지체 상에 도포하는 방법을 들 수 있다. 또, 건조 후에, 지지체와 수지 조성물이 적층된 수지 복합 시트로부터 지지체를 박리 또는 에칭함으로써, 단층 시트로 할 수도 있다. 또한, 상기의 본 실시형태의 수지 조성물을 용제에 용해시킨 용액을, 시트상의 캐비티를 갖는 금형 내에 공급하고 건조시키거나 하여 시트상으로 성형함으로써, 지지체를 사용하지 않고 단층 시트를 얻을 수도 있다.
- [0499] 또한, 본 실시형태의 단층 시트 또는 수지 복합 시트의 제조에 있어서, 용제를 제거할 때의 건조 조건은, 특별히 한정되지 않지만, 저온이면 수지 조성물 중에 용제가 남기 쉽고, 고온이면 수지 조성물의 경화가 진행되는 점에서, 20 °C ~ 200 °C 의 온도에서 1 ~ 90 분간이 바람직하다. 또, 단층 시트 또는 수지 복합 시트는 용제를 건조시키기만 한 미경화의 상태로 사용할 수도 있고, 필요에 따라 반경화 (B 스테이지화) 의 상태로 하여 사용할 수도 있다. 또한, 본 실시형태의 단층 시트 또는 수지 복합 시트에 있어서의 수지층의 두께는, 도포 (도공) 에 사용하는 본 실시형태의 수지 조성물의 용액의 농도와 도포 두께에 의해 조정할 수 있으며, 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 도포 두께가 두꺼워지면 건조시에 용제가 남기 쉬워지는 점에서, 0.1 ~ 500 μm 가 바람직하다.
- [0500] 실시에
- [0501] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 순서 등은, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 한, 적절히 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다.
- [0502] 실시예에서 사용한 측정 기기 등이 생산 중단 등에 의해 입수 곤란한 경우, 다른 동등의 성능을 갖는 기기를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0503] <중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량의 측정>
- [0504] 하기 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va), 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 등의 중량 평균 분자량 (Mw) 및 수 평균 분자량 (Mn) 은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법에 의해 측정하였다. 용액 펌프 (시마즈 제작소사 제조, LC-20AD), 시차 굴절률 검출기 (시마즈 제작소사 제조, RID-10A), GPC 칼럼 (쇼와 전공사 제조, GPC KF-801, 802, 803, 804) 을 사용하고, 용매에 테트라하이드로푸란, 유량 1.0 mL/분, 칼럼 온도 40 °C, 단분산 폴리스티렌에 의한 검량선을 사용하여 실시하였다.
- [0505] <합성에 1 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 의 합성>
- [0506] 디비닐벤젠 2.25 몰 (292.9 g), 에틸비닐벤젠 1.32 몰 (172.0 g), 스티렌 11.43 몰 (1190.3 g), 아세트산n-프로필 15.0 몰 (1532.0 g) 을 반응기 내에 투입하고, 70 °C 에서 600 밀리몰의 삼불화붕소의 디에틸에테르 착물을 첨가하고, 4 시간 반응시켰다. 중합 반응을 탄산수소나트륨 수용액으로 정지시킨 후, 순수로 3 회 유출을 세정하고, 60 °C 에서 감압 탈휘시켜, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 를 회수하였다. 얻어진 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 를 칭량하여, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 860.8 g 이 얻어진 것을 확인하였다.
- [0507] 얻어진 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 의 수 평균 분자량 Mn 은 2,060, 중량 평균 분자량 Mw 는 30,700, 단분산도 Mw/Mn 는 14.9 였다. ¹³C-NMR 및 ¹H-NMR 분석을 실시함으로써, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 에는, 원료로서 사용한 각 단량체 단위에서 유래하는 공명선이 관찰되었다. NMR 측정 결과, 및, GC 분석 결과에 기초하여, 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 에 있어서의 각 단량체 단위 (각 원료에서 유래하는 구성 단위) 의 비율은 이하와 같이 산출되었다.
- [0508] 디비닐벤젠 유래의 구성 단위 : 20.9 몰% (24.3 질량%)
- [0509] 에틸비닐벤젠 유래의 구성 단위 : 9.1 몰% (10.7 질량%)

- [0510] 스티렌에서 유래하는 구성 단위 : 70.0 몰% (65.0 질량%)
- [0511] 또, 디비닐벤젠 유래의 잔존 비닐기를 갖는 구성 단위는, 16.7 몰% (18.5 질량%) 였다.
- [0512] <합성에 2 변성 폴리페닐렌에테르 화합물의 합성>
- [0513] <<2 관능 페닐렌에테르 올리고머의 합성>>
- [0514] 교반 장치, 온도계, 공기 도입관, 및, 방해판이 부착된 12 L 의 세로로 긴 반응기에 CuBr₂ 9.36 g (42.1 mmol), N,N'-디-t-부틸에틸렌디아민 1.81 g (10.5 mmol), n-부틸디메틸아민 67.77 g (671.0 mmol), 톨루엔 2,600 g 을 투입하고, 반응 온도 40 °C 에서 교반을 실시하고, 미리 2,300 g 의 메탄올에 용해시킨 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸-(1,1'-비페놀)-4,4'-디올 129.32 g (0.48 mol), 2,6-디메틸페놀 878.4 g (7.2 mol), N,N'-디-t-부틸에틸렌디아민 1.22 g (7.2 mmol), n-부틸디메틸아민 26.35 g (260.9 mmol) 의 혼합 용액을, 질소와 공기를 혼합하여 산소 농도 8 체적% 로 조정된 혼합 가스를 5.2 L/분의 유속으로 버블링을 실시하면서 230 분에 걸쳐 적하하고, 교반을 실시하였다. 적하 종료 후, 에틸렌디아민사아세트산사나트륨 48.06 g (126.4 mmol) 을 용해시킨 물 1,500 g 을 첨가하고, 반응을 정지하였다. 수층과 유기층을 분액하고, 유기층을 1 N 의 염산 수용액, 이어서 순수로 세정하였다. 얻어진 용액을 이배퍼레이터로 50 질량% 로 농축시켜, 2 관능성 페닐렌에테르 올리고머체 (수지 「A」) 의 톨루엔 용액을 1981 g 얻었다. 수지 「A」의 GPC 법에 의한 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 1,975, GPC 법에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 3,514, 수산기 당량은 990 이었다.
- [0515] <<변성 폴리페닐렌에테르 화합물의 합성>>
- [0516] 교반 장치, 온도계, 및 환류관을 구비한 반응기에 수지 「A」의 톨루엔 용액 833.4 g, 비닐벤질클로라이드 (AGC 세이미 케미컬사 제조, 「CMS-P」) 76.7 g, 염화메틸렌 1,600 g, 벤질디메틸아민 6.2 g, 순수 199.5 g, 30.5 질량% 의 NaOH 수용액 83.6 g 을 투입하고, 반응 온도 40 °C 에서 교반을 실시하였다. 24 시간 교반을 실시한 후, 유기층을 1 N 의 염산 수용액, 이어서 순수로 세정하였다. 얻어진 용액을 이배퍼레이터로 농축시키고, 메탄올 중에 적하하여 고형화를 실시하고, 여과에 의해 고체를 회수, 진공 건조시켜 변성 폴리페닐렌에테르 화합물 450.1 g 을 얻었다. 변성 폴리페닐렌에테르 화합물의 GPC 법에 의한 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량은 2,250, GPC 법에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량은 3,920, 비닐기 당량은 1189 g/비닐기였다.
- [0517] 실시예 1
- [0518] 식 (M-2) 로 나타내는 화합물로서, m = 0 인 화합물 (일본 화약사 제조, 「MIR-5000」) 31.0 질량부, 합성에 1 에서 얻어진 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 31.0 질량부, 4-메틸스티렌 3.0 질량부, 열가소성 엘라스토머 (SBS, JSR 사 제조, TR2250) 15.0 질량부, 인계 난연제 (PX-200, 다이하치 화학사 제조, 1,3-페닐렌비스(2,6-디자일레닐포스페이트)) 20.0 질량부를 메틸에틸케톤으로 용해시키고 혼합하여, 바니시를 얻었다. 또한, 상기 서술한 각 첨가량은, 고형분량을 나타낸다.
- [0519] <두께 0.8 mm 의 경화판의 시험편의 제조>
- [0520] 얻어진 바니시로부터 용제를 증발 증류 제거함으로써 수지 조성물 분말을 얻었다. 수지 조성물 분말을 1 변 100 mm, 두께 0.8 mm 의 형에 충전하고, 양면에 두께 12 μm 의 구리박 (3EC-M2S-VLP, 미즈이 금속 광업 (주) 제조) 을 배치하고, 압력 30 kg/cm², 온도 220 °C 에서 120 분간 진공 프레스를 실시하여, 1 변 100 mm, 두께 0.8 mm 의 경화판을 얻었다.
- [0521] 얻어진 경화판을 사용하여, 비유전율 (Dk), 유전 정접 (Df), 유리 전이 온도 (Tan δ), 열팽창 계수 (CTE), 디스미어 내성의 평가를 실시하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0522] <측정 방법 및 평가 방법>
- [0523] (1) 비유전율 (Dk) 및 유전 정접 (Df)
- [0524] 얻어진 경화판의 양면의 구리박을 에칭에 의해 제거 후, 10 mm × 1 mm 로 다운사이징하여, 평가용 샘플을 얻었다. 얻어진 평가용 샘플을, 120 °C 에서, 60 분간 건조시킨 후, 섭동법 공동 공진기를 사용하여, 10 GHz 에 있어서의 건조 후의 비유전율 (Dk) 및 유전 정접 (Df) 을 측정하였다. 측정 온도는 23 °C 로 하였다.
- [0525] 섭동법 공동 공진기는, 애질런트 테크놀로지사 제조, Agilent8722ES 를 사용하였다.
- [0526] 비유전율 (Dk)

- [0527] A : 2.50 이하
- [0528] B : 2.50 초과 2.60 이하
- [0529] C : 2.60 초과
- [0530] 유전 정접 (Df)
- [0531] A : 0.0023 미만
- [0532] B : 0.0023 이상 0.0026 미만
- [0533] C : 0.0026 이상
- [0534] (2) 유리 전이 온도 (Tan δ)
- [0535] 유리 전이 온도는, 얻어진 경화판의 양면의 구리박을 에칭에 의해 제거 후, 12.7 mm × 30 mm 로 다운사이징한 샘플에 대해, 동적 점탄성 측정 장치를 사용하고, JIS-K7244-4 : 1999 (플라스틱-동적 기계 특성의 시험 방법-제 4 부 : 인장 진동-비공진법) 에 준거하여, 개시 온도 30 °C, 종료 온도 400 °C, 승온 속도 5 °C/분, 측정 주파수 1 Hz, 질소 분위기하에 있어서, 동적 점탄성을 측정하고, 그 때 얻어진 손실 정접 (Tan δ) 의 최대값이 되는 온도를 유리 전이 온도로 하였다.
- [0536] 동적 점탄성 측정 장치는, 세이코 인스트루 주식회사 제조, EXSTAR6000 DMS6100 을 사용하였다.
- [0537] 이하와 같이 평가하였다.
- [0538] A : 250 °C 이상
- [0539] B : 230 °C 이상 250 °C 미만
- [0540] C : 230 °C 미만
- [0541] (3) 열팽창 계수 (CTE : Coefficient of linear Thermal Expansion)
- [0542] 얻어진 경화판에 대해, JIS C 6481 5.19 에 규정되는 TMA 법 (열 기계 분석 : Thermo-Mechanical Analysis) 에 의해, 열팽창 계수를 측정하였다. 구체적으로는, 얻어진 경화판의 양면의 구리박을 에칭에 의해 제거 후, 5 mm × 5 mm 로 다운사이징한 샘플에 대해, 열 기계 분석 장치 (TA 인스트루먼트 제조) 를 사용하여 30 °C 로부터 340 °C 까지 매분 10 °C 로 승온시키고, 30 °C 로부터 300 °C 에 있어서의, 면에 대해 수직 방향의 선열팽창 계수 (CTE (Z)) (단위 : ppm/°C) 를 측정하였다. ppm 은 체적비이다. 그 밖의 상세에 대해서는, 상기 JIS C 6481 5.19 에 준거한다.
- [0543] 이하와 같이 평가하였다.
- [0544] A : 70 ppm/°C 이하
- [0545] B : 70 ppm/°C 초과 80 ppm/°C 이하
- [0546] C : 80 ppm/°C 초과
- [0547] (4) 디스미어 내성
- [0548] 얻어진 경화판의 양면의 구리박을 에칭에 의해 제거 후, 다운사이징 (50 mm × 50 mm) 한 샘플을 사용하여, 이하의 침지 처리를 실시하였다. 먼저, 얻어진 샘플을 팽윤액 (아토텍 재팬사 제조, 스웰링 딥 세큐리간트 P) 에 80 °C 에서 10 분간 침지하였다. 다음으로, 침지한 샘플을 조화액 (아토텍 재팬사 제조, 콘센트레이트 콤팩트 CP) 에 80 °C 에서 5 분간 침지하였다. 다음으로, 침지한 샘플을 중화액 (아토텍 재팬사 제조, 리덕션 컨디셔너 세큐리간트 P500) 에 45 °C 에서 10 분간 침지하였다. 이 침지 처리를 2 회 실시한 후의 샘플의 질량 감소율 (질량%) 을 측정하였다.
- [0549] 이하와 같이 평가하였다.
- [0550] A : -4 질량% 이상 -2 질량% 미만
- [0551] B : 상기 이외
- [0552] 비교예 1

[0553] 실시예 1 에 있어서, 식 (M-2) 로 나타내는 화합물 (일본 화약사 제조, 「MIR-5000」) 을 동량의 하기에 구조를 나타내는 말레이미드 화합물 (DIC 사 제조, 「NE-X-9470S」) 로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다.

[0554] [화학식 49]



[0555]

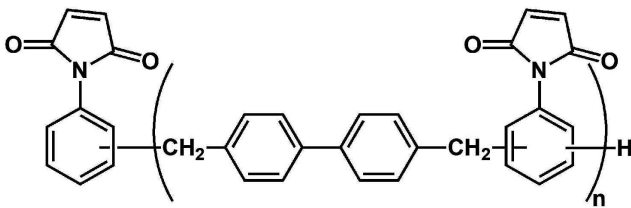
[0556] 비교예 2

[0557] 실시예 1 에 있어서, 합성에 1 에서 얻어진 식 (V) 로 나타내는 구성 단위를 갖는 중합체 (va) 를 동량의 상기 합성에 2 에서 얻어진 변성 폴리페닐렌에테르 화합물로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다.

[0558] 비교예 3

[0559] 실시예 1 에 있어서, 식 (M-2) 로 나타내는 화합물 (일본 화약사 제조, 「MIR-5000」) 을 동량의 하기에 구조를 나타내는 말레이미드 화합물 (일본 화약사 제조, 「MIR-3000」) 로 변경하고, 그 외에는 동일하게 실시하였다.

[0560] [화학식 50]



[0561]

표 1

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
비유전율 (Dk)	A	A	B	B
유전 정접 (Df)	A	A	C	B
유리 전이 온도 (Tg)	A	C	A	B
열팽창 계수 (CTE)	A	C	B	C
디스미어 내성	A	B	B	A

[0562]