



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044975
(43) 공개일자 2020년04월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/62 (2006.01) B32B 15/092 (2006.01)
C08K 13/00 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 59/621 (2013.01)
B32B 15/092 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7010828
- (22) 출원일자(국제) 2018년12월25일
심사청구일자 2020년04월14일
- (85) 번역문제출일자 2020년04월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/047428
- (87) 국제공개번호 WO 2019/131574
국제공개일자 2019년07월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-250350 2017년12월27일 일본(JP)

- (71) 출원인
미츠비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
- (72) 발명자
하마지마 도모키
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
미츠비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 도쿄테쿠노
파쿠 나이
이토 메구루
일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
미츠비시 가스 가가쿠 가부시키키가이샤 도쿄테쿠노
파쿠 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

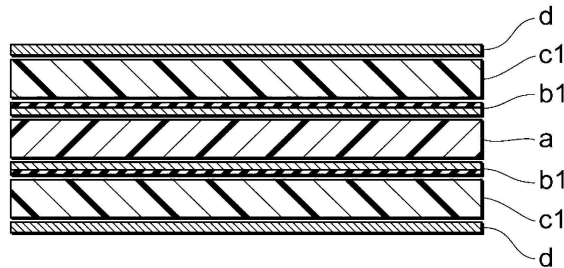
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 수지 조성물, 프리프레그, 적층판, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판

(57) 요약

유기 수지를 적어도 포함하는 수지 조성물로서, 소정 온도의 저장 탄성률에 의해 규정된 물성 파라미터 및 유리 전이 온도가 소정 범위 내를 만족하는 수지 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 13/00 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 61/26 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
H05K 1/0373 (2013.01)

(72) 발명자

구보 다카시

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

모리시타 도모에

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

시가 에이스케

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

명세서

청구범위

청구항 1

유기 수지를 적어도 포함하는 수지 조성물로서, 하기 식 (i), (ii), (iii) 및 (x) 으로 나타내는 관계를 만족하는, 수지 조성물.

$$0.80 \leq b/a \leq 0.95 \quad \dots (i)$$

$$0.40 \leq c/a \leq 0.65 \quad \dots (ii)$$

$$13 \leq a \leq 25 \quad \dots (iii)$$

$$175 \leq T_g \leq 215 \quad \dots (x)$$

(상기 식 중, a, b, 및 c 는, 각각, 기재에 상기 수지 조성물을 함침 또는 도포하여 얻어지는 프리프레그를 경화시킨 경화물의 40 °C, 170 °C, 및 230 °C 에 있어서의 저장 탄성률 (단위 : GPa) 을 나타내고, T_g 는, 상기 경화물의 유리 전이 온도 (단위 : °C) 를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 식 (iv) 로 나타내는 관계를 추가로 만족하는, 수지 조성물.

$$0.40 \leq d/a \leq 0.65 \quad \dots (iv)$$

(상기 식 중, d 는, 기재에 상기 수지 조성물을 함침 또는 도포하여 얻어지는 프리프레그를 경화시킨 경화물의 260 °C 에 있어서의 저장 탄성률 (단위 : GPa) 을 나타내고, a 는, 상기와 동일한 의미이다.)

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유기 수지가, 시안산에스테르 화합물, 페놀 화합물, 에폭시 화합물, 및 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 2 종류 이상을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 유기 수지가, 상기 시안산에스테르 화합물 및 상기 페놀 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상과, 상기 에폭시 화합물 및 상기 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 유기 수지가, 상기 페놀 화합물의 1 종류 이상과, 상기 에폭시 화합물 및 상기 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상을 포함하는, 수지 조성물.

청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 수지가, 상기 에폭시 화합물의 2 종류 이상을 함유하고, 상기 2 종류 이상의 에폭시 화합물이, 나프탈렌 골격을 함유하는 나프탈렌형 에폭시 수지 및/또는 아르알킬형 에폭시 수지를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

충전재를 추가로 함유하고,

상기 충전재의 함유량이, 상기 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 100 질량부 이상 700 질량부 이하인, 수지 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 충전재가, 실리카, 베마이트, 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상의 무기 충전재를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 충전재가, 무기 충전재와 유기 충전재를 포함하는, 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

금속박 피복 적층판용인, 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

프린트 배선판용인, 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

다층 프린트 배선판용인, 수지 조성물.

청구항 13

기재와, 그 기재에 함침 또는 도포된 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는, 프리프레그.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 기재가, 유리 기재인, 프리프레그.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 유리 기재가, E 유리, D 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, L 유리, NE 유리, 및 HME 유리로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 유리의 점유로 구성되어 있는, 프리프레그.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그를 갖는, 적층판.

청구항 17

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그와,

그 프리프레그의 편면 또는 양면에 배치된 금속박
을 갖는 금속박 피복 적층판.

청구항 18

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그로 형성된 절연층과, 그 절연층의 표면에 형성된 도
체층을 갖는 프린트 배선판.

청구항 19

제 1 절연층과, 상기 제 1 절연층의 편면측에 적층된 1 개 또는 복수의 제 2 절연층으로 이루어지는 복수의 절
연층과,

상기 복수의 절연층의 각각의 사이에 배치된 제 1 도체층과, 상기 복수의 절연층의 최외층의 표면에 배치된 제
2 도체층으로 이루어지는 복수의 도체층을 갖고,

상기 제 1 절연층 및 상기 제 2 절연층이, 각각, 제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 기재된 프리프레그의
경화물을 갖는, 다층 프린트 배선판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수지 조성물, 프리프레그, 적층판, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판에 관
한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 기기나 통신기, 퍼스널 컴퓨터 등에 널리 사용되고 있는 반도체 패키지의 고기능화, 소형화가 진행
됨에 따라, 반도체 패키지용의 각 부품의 고집적화나 고밀도 실장화가 최근 점점 더 가속되고 있다. 이에
수반하여, 반도체 패키지용의 프린트 배선판에 요구되는 제특성은 점점 더 엄격한 것이 되고 있다. 이와 같
은 프린트 배선판에 요구되는 특성으로는, 예를 들어, 저흡수성, 흡습 내열성, 난연성, 저유전율, 저유전 정접,
저열팽창률, 내열성, 내약품성, 높은 도금 필 강도 등을 들 수 있다. 또, 이것들에 더하여, 프린트 배선판
의 휨을 억제하는 (저휨을 달성하는) 것이 최근 중요한 과제가 되고 있으며, 여러 가지 검토가 이루어지고
있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 저온 경화했을 때에 있어서도, 저열팽창성, 높은 유리 전이 온도, 난연성, 및 높
은 경화도를 동시에 만족하는 것을 목적으로 하여, 특정한 구조를 갖는 이미다졸 화합물, 에폭시 화합물, 페놀
화합물 및 말레이미드 화합물을 함유하는 수지 조성물이 개시되어 있다. 이 문헌의 실시예에서는, E 유리
직포에, 상기의 수지 조성물을 함침 도공하여 얻어진 프리프레그를 사용하여 형성한 동박 적층판이, 우수한 저
열팽창률, 높은 유리 전이 온도, 난연성, 높은 경화도, 높은 흡습 내열성, 및 높은 필 강도를 갖는 것이 개시되
어 있다. 한편, 이 문헌에서는, 프린트 배선판의 휨을 억제하는 (저휨을 달성하는) 것에 대하여 검토되어
있지 않다.

[0004] 특허문헌 2 에는, 할로겐 화합물이나 인 화합물을 사용하지 않고, 우수한 난연성을 유지하면서, 우수한 내열성,
내리플로성, 및 드릴 가공성, 및 저흡수성을 동시에 만족하는 것을 목적으로 하여, 비할로겐계 에폭시 수지, 비
페닐아르알킬형 페놀 수지, 말레이미드 화합물, 및 무기 충전재를 함유하는 수지 조성물이 개시되어 있다.
이 문헌의 실시예에서는, E 유리 직포에, 상기의 수지 조성물을 함침 도공하여 얻어진 프리프레그를 사용하여
형성한 구리 피복 적층판이, 우수한 난연성, 흡수율, 내열성, 내리플로성, 드릴 가공성을 갖는 것이 개시되어
있다. 한편, 이 문헌도 또한, 프린트 배선판의 휨을 억제하는 (저휨을 달성하는) 것에 대하여 검토되어 있
지 않다.

[0005] 특허문헌 3 에는, 필러 함유량이 높은 수지 조성물을 사용하여 가열 가압 성형했을 때에 발생하는 외관 이상
(성형 줄무늬) 을 억제하는 것을 목적으로 하여, 섬유 기재와, 충전재를 소정의 비율로 함유하는 열경화성 수지
조성물을 포함하고, 소정의 측정 조건에서 측정된 표면의 광택도가 특정 값 이상인 프리프레그가 개시되어
있다. 이 문헌에는, 소정 조건하에서 경화시킨 후의 25 ℃ 의 저장 탄성률 (E') 이 13 ~ 50 GPa 이하이고,
260 ℃ 의 저장 탄성률 (E') 이 5 ~ 20 GPa 임으로써, 성형 줄무늬의 발생을 억제할 수 있는 것이 개시되어 있

다. 한편, 이 문헌도 또한, 프린트 배선판의 휨을 억제하는 (저휨을 달성하는) 것에 대하여 검토되어 있지 않다.

[0006] 특허문헌 4 에는, 프린트 배선판의 두께가 얇아도, 온도 변화에 의한 반도체 패키지의 휨량을 저감시키는 것을 목적으로 하여, 소정의 에폭시 수지와, 소정의 페놀 수지와, 저탄성 성분과, 무기 충전제를 소정의 비율로 함유하는 프리프레그로서, 경화 후의 유리 전이 온도 (Tg) 가 220 °C 이며, 또한 260 °C 에 있어서의 탄성률이 10 GPa 이하인 프리프레그가 개시되어 있다. 그러나, 이 문헌도 또한, 프린트 배선판의 휨을 억제하는 (저휨을 달성하는) 것에 대하여 검토되어 있지 않다.

[0007] 특허문헌 5 에는, 다층 프린트 배선판의 제조 공정, 및 반도체 장치의 제조 공정에 있어서의 휨의 저감을 목적으로 하여, 기재와 열경화성 수지 조성물로 구성되는 적층판에 있어서, 열경화성 수지 조성물이, 방향 고리 골격 함유 에폭시 수지를 포함하고, 적층판의 소정 온도에 있어서의 선 팽창 계수가 소정 범위 내이고, 30 °C 에 있어서의 저장 탄성률이 22 ~ 40 GPa 이고, 180 °C 에 있어서의 저장 탄성률이 10 ~ 18 GPa 인 적층판이 개시되어 있다. 이 문헌에는, 선 팽창 계수, 및 소정 온도에 있어서의 저장 탄성률이 상기 범위 내에 있음으로써, 다층 프린트 배선판의 휨이 저감되고, 다층 프린트 배선판을 사용한 반도체 장치의 제조 공정에 있어서, 다층 프린트 배선판부의 휨이 작아지는 것이 개시되어 있다. 이 문헌의 실시예 1 ~ 6 에서는, 상기의 구성을 갖는 적층판 (양면 구리 피복 적층판) 의 리플로 처리 전 및 리플로 처리 후의 저휨성이 양호하다는 것이 개시되어 있다. 또한, 이 문헌의 실시예 1 ~ 6 에서의 30 °C 에 있어서의 저장 탄성률 E'(30) 에 대한 180 °C 에 있어서의 저장 탄성률 E'(180) 의 비 (E'(180)/E'(30)) 는, 0.44 ~ 0.67 정도이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2014-37485호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2016-40391호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2013-129827호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2017-193614호
- (특허문헌 0005) 일본 특허공보 제5056787호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 본 발명자들의 상세한 검토에 의하면, 상기 종래의 기술로도, 프린트 배선판, 특히, 다층 코어리스 기관의 휨을 여전히 충분하게 저감시킬 수 없다. 특히 다층 코어리스 기관 등의 박형 기관에 있어서 휨의 발생이 한층 더 현저해진다. 이 때문에, 휨의 저감에 관하여, 더 나은 개량이 요망되고 있다.

[0010] 이에 대하여, 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 프린트 배선판의 휨을 저감시키기 위해서는, 프린트 배선판에 사용하는 수지 조성물 (수지 재료) 을 포함하는 프리프레그의 경화물의 탄성률을 저하시키고, 점성 거동을 발현시키는 것이 유효하다는 지견을 얻었다. 그래서, 본 발명자들은, 낮은 탄성률을 가지며, 또한 소성 변형하기 쉬운 (점성 거동을 나타내는) 수지 재료를 사용하는 것을 검토하였다. 그러나, 이와 같은 수지 재료를 사용하면, 강성이 낮은 것에서 기인하여, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기관 등의 박형 기관) 의 제조 공정에 있어서의 핸들링성 (취급성) 이 충분하지 않다고 하는 다른 문제가 발생한다. 또, 이와 같은 수지 재료는, 흡수율이 높고, 내열성 및 내약품성이 충분하지 않은 경향이 있기 때문에, 품질의 관점에서 추가적인 문제가 발생할 수 있다.

[0011] 그래서, 본 발명의 목적은, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기관) 의 휨을 충분히 저감 (저휨을 달성) 시킬 수 있음과 함께, 우수한 강성 및 내열성을 발현 가능한 수지 조성물, 프리프레그, 적층판, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기관) 을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 프리프레그를 경화시킨 경화물의 형태에 있어서, 소정 온도의 저장 탄성률에 의해 규정된 물성 파라미터 및 유리 전이 온도가 소정 범위 내를 만족하는 수지 조성물은, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 충분히 저감 가능하고, 우수한 강성 및 내열성을 발현 가능한 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0013] 즉, 본 발명은 다음과 같다.
- [0014] (1)
- [0015] 유기 수지를 적어도 포함하는 수지 조성물로서, 하기 식 (i), (ii), (iii) 및 (x) 으로 나타내는 관계를 만족하는, 수지 조성물.
- [0016] $0.80 \leq b/a \leq 0.95 \quad \dots (i)$
- [0017] $0.40 \leq c/a \leq 0.65 \quad \dots (ii)$
- [0018] $13 \leq a \leq 25 \quad \dots (iii)$
- [0019] $175 \leq T_g \leq 215 \quad \dots (x)$
- [0020] (상기 식 중, a, b, 및 c 는, 각각, 기재에 상기 수지 조성물을 함침 또는 도포하여 얻어지는 프리프레그를 경화시킨 경화물의 40 °C, 170 °C, 및 230 °C 에 있어서의 저장 탄성률 (단위 : GPa) 을 나타내고, T_g 는, 상기 경화물의 유리 전이 온도 (단위 : °C) 를 나타낸다.)
- [0021] (2)
- [0022] 하기 식 (iv) 로 나타내는 관계를 추가로 만족하는, (1) 의 수지 조성물.
- [0023] $0.40 \leq d/a \leq 0.65 \quad \dots (iv)$
- [0024] (상기 식 중, d 는, 기재에 상기 수지 조성물을 함침 또는 도포하여 얻어지는 프리프레그를 경화시킨 경화물의 260 °C 에 있어서의 저장 탄성률 (단위 : GPa) 을 나타내고, a 는, 상기와 동일한 의미이다.)
- [0025] (3)
- [0026] 상기 유기 수지가, 시안산에스테르 화합물, 페놀 화합물, 에폭시 화합물, 및 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 2 종류 이상을 포함하는, (1) 또는 (2) 의 수지 조성물.
- [0027] (4)
- [0028] 상기 유기 수지가, 상기 시안산에스테르 화합물 및 상기 페놀 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상과, 상기 에폭시 화합물 및 상기 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상을 포함하는, (3) 의 수지 조성물.
- [0029] (5)
- [0030] 상기 유기 수지가, 상기 페놀 화합물의 1 종류 이상과, 상기 에폭시 화합물 및 상기 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는, (3) 또는 (4) 의 수지 조성물.
- [0031] (6)
- [0032] 상기 유기 수지가, 상기 에폭시 화합물의 2 종류 이상을 함유하고, 상기 2 종류 이상의 에폭시 화합물이, 나프탈렌 골격을 함유하는 나프탈렌형 에폭시 수지 및/또는 아르알킬형 에폭시 수지를 포함하는, (3) ~ (5) 중 어느 하나의 수지 조성물.
- [0033] (7)
- [0034] 충전제를 추가로 함유하고,
- [0035] 상기 충전제의 함유량이, 상기 수지 조성물 중의 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 100 질량부 이상 700 질량부 이하인, (1) ~ (6) 중 어느 하나의 수지 조성물.

- [0036] (8)
- [0037] 상기 충전재가, 실리카, 베마이트, 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상의 무기 충전재를 포함하는, (7)의 수지 조성물.
- [0038] (9)
- [0039] 충전재가, 무기 충전재와 유기 충전재를 포함하는 (7) 또는 (8)의 수지 조성물.
- [0040] (10)
- [0041] 금속박 피복 적층판용인, (1) ~ (9) 중 어느 하나의 수지 조성물.
- [0042] (11)
- [0043] 프린트 배선판용인, (1) ~ (9) 중 어느 하나의 수지 조성물.
- [0044] (12)
- [0045] 다층 프린트 배선판용인, (1) ~ (9) 중 어느 하나의 수지 조성물.
- [0046] (13)
- [0047] 기재와, 그 기재에 함침 또는 도포된 (1) ~ (12) 중 어느 하나의 수지 조성물을 포함하는, 프리프레그.
- [0048] (14)
- [0049] 상기 기재가, 유리 기재인, (13)의 프리프레그.
- [0050] (15)
- [0051] 상기 유리 기재가, E 유리, D 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, L 유리, NE 유리, 및 HME 유리로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 유리의 섬유로 구성되어 있는, (14)의 프리프레그.
- [0052] (16)
- [0053] (13) ~ (15) 중 어느 하나의 프리프레그를 갖는, 적층판.
- [0054] (17)
- [0055] (13) ~ (15) 중 어느 하나의 프리프레그와,
- [0056] 그 프리프레그의 편면 또는 양면에 배치된 금속박
- [0057] 을 갖는 금속박 피복 적층판.
- [0058] (18)
- [0059] (13) ~ (15) 중 어느 하나의 프리프레그로 형성된 절연층과, 그 절연층의 표면에 형성된 도체층을 갖는 프린트 배선판.
- [0060] (19)
- [0061] 제 1 절연층과, 상기 제 1 절연층의 편면측에 적층된 1 개 또는 복수의 제 2 절연층으로 이루어지는 복수의 절연층과,
- [0062] 상기 복수의 절연층의 각각의 사이에 배치된 제 1 도체층과, 상기 복수의 절연층의 최외층의 표면에 배치된 제 2 도체층으로 이루어지는 복수의 도체층을 갖고,
- [0063] 상기 제 1 절연층 및 상기 제 2 절연층이, 각각, (13) ~ (15) 중 어느 하나의 프리프레그의 경화물을 갖는, 다층 프린트 배선판.
- [0064] (20)
- [0065] (1) ~ (9) 중 어느 하나의 수지 조성물의 금속박 피복 적층판에 대한 사용.
- [0066] (21)

[0067] (1) ~ (9) 중 어느 하나의 수지 조성물의 프린트 배선판에 대한 사용.

[0068] (22)

[0069] (1) ~ (9) 중 어느 하나의 수지 조성물의 다층 프린트 배선판에 대한 사용.

발명의 효과

[0070] 본 발명에 의하면, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 충분히 저감 (저휨을 달성) 가능하고, 우수한 강성 및 내열성을 발현 가능한 수지 조성물, 프리프레그, 적층판, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판을 제공 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0071] 도 1 은, 다층 코어리스 기판의 패널을 제작하는 순서의 일례를 나타내는 프로세스 플로도이다 (단, 다층 코어리스 기판의 제조 방법은 이것에 한정되지 않는다. 이하의 도 2 ~ 도 8 에 있어서도 동일하다.).

도 2 는, 다층 코어리스 기판의 패널을 제작하는 순서의 일례를 나타내는 프로세스 플로도이다.

도 3 은, 다층 코어리스 기판의 패널을 제작하는 순서의 일례를 나타내는 프로세스 플로도이다.

도 4 는, 다층 코어리스 기판의 패널을 제작하는 순서의 일례를 나타내는 프로세스 플로도이다.

도 5 는, 다층 코어리스 기판의 패널을 제작하는 순서의 일례를 나타내는 프로세스 플로도이다.

도 6 은, 다층 코어리스 기판의 패널을 제작하는 순서의 일례를 나타내는 프로세스 플로도이다.

도 7 은, 다층 코어리스 기판의 패널을 제작하는 순서의 일례를 나타내는 프로세스 플로도이다.

도 8 은, 다층 코어리스 기판의 패널을 제작하는 순서의 일례를 나타내는 프로세스 플로도이다.

도 9 는, 다층 코어리스 기판의 패널의 일례의 구성을 나타내는 부분 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0072] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태 (이하 「본 실시형태」라고 한다.) 에 대하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지 변형이 가능하다.

[0073] 본 명세서에서 말하는 「수지 고형분」이란, 특별한 기재가 없는 한, 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의, 용제 및 충전제를 제외한 성분을 말하고, 수지 고형분 100 질량부란, 수지 조성물에 있어서의 용제 및 충전제를 제외한 성분의 합계가 100 질량부인 것을 말한다.

[0074] [수지 조성물]

[0075] 본 실시형태의 수지 조성물은, 유기 수지를 적어도 포함하고, 하기 식 (i), (ii), (iii) 및 (x) 으로 나타내는 관계를 만족한다.

[0076] $0.80 \leq b/a \leq 0.95 \quad \dots (i)$

[0077] $0.40 \leq c/a \leq 0.65 \quad \dots (ii)$

[0078] $13 \leq a \leq 25 \quad \dots (iii)$

[0079] $175 \leq T_g \leq 215 \quad \dots (x)$

[0080] 각 식 중, a, b, 및 c 는, 각각, 기재에 본 실시형태의 수지 조성물을 함침 또는 도포하여 얻어지는 프리프레그를 경화시킨 경화물의 40 ℃, 170 ℃, 및 230 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률 (단위 : GPa) 을 나타내고, T_g 는, 경화물의 유리 전이 온도 (단위 : ℃) 를 나타낸다.

[0081] 본 실시형태의 수지 조성물은, 상기의 구성을 구비함으로써, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 충분히 저감 가능하고, 우수한 강성 및 내열성을 발현 가능하다.

이 요인은, 이하와 같이 생각할 수 있다. 한편, 이하의 기술에 고찰이 포함되지만, 이 고찰에 의해 본 발명은 전혀 한정되지 않는다.

[0082] 즉, 프린트 배선판의 휨을 저감시키기 위해서는, 프린트 배선판에 사용하는 수지 조성물 (수지 재료) 을 포함하

는 프리프레그의 경화물의 탄성률을 저하시키고, 점성 거동을 발현시키는 것이 중요하다. 그래서, 낮은 탄성률을 가지며, 또한 소성 변형하기 쉬운 (점성 거동을 나타내는) 수지 재료를 사용하는 것을 생각할 수 있다.

그러나, 이와 같은 수지 재료를 사용하면, 강성이 낮은 것에서 기인하여, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 제조 공정에 있어서의 핸들링성 (취급성) 이 충분하지 않다. 또, 이와 같은 수지 재료는, 흡수율이 높고, 내열성 및 내약품성이 충분하지 않은 경향이 있고, 품질의 관점에서 문제가 발생한다.

[0083] 이에 대하여, 본 실시형태의 수지 조성물은, 먼저, 프리프레그를 경화시킨 경화물의 형태 (「프리프레그의 경화 형태」라고도 한다.) 에 있어서, 40 ℃ 에서의 저장 탄성률을 소정 범위 내로 하는 것 (상기 관계 (iii) 을 만족하는 것) 에서 주로 기인하여, 강성을 충분히 확보할 수 있음과 함께, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 저감시킬 수 있다. 또, 프리프레그의 경화 형태에 있어서, 40 ℃ 에서의 저장 탄성률에 대한 170 ℃ 에서의 저장 탄성률의 비율을 소정 범위 내로 하는 것 (상기 관계 (i) 을 만족하는 것) 에서 주로 기인하여, 170 ℃ 까지 가열해도, 강성이 충분히 유지되어 있고, 그 결과, 본 실시형태의 수지 조성물은, 예를 들어, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 제조 공정에 있어서의 핸들링성 (취급성) 을 부여할 수 있다. 또, 40 ℃ 에서의 저장 탄성률에 대한 230 ℃ 에서의 저장 탄성률의 비율을 소정 범위 내로 하는 것 (상기 관계 (ii) 를 만족하는 것) 에서 기인하여, 가열 처리를 포함하는 공정 (예를 들어, 프레스 성형 공정, 어닐 공정 등) 시에 점성 거동을 발현할 수 있고, 그 결과, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 저감시킬 수 있다. 또, 40 ℃ 에서의 저장 탄성률을 소정 범위 내로 하는 것 (상기 관계 (iii) 을 만족하는 것) 과, 유리 전이 온도를 소정 범위 내로 하는 것 (상기 관계 (x) 을 만족하는 것) 에서 주로 기인하여, 금속박 피복 적층체, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선체에 우수한 내열성을 부여할 수 있다.

[0084] [수지 조성물의 특성]

[0085] 본 실시형태의 수지 조성물은, 상기 서술한 바와 같이, 기재에 함침 또는 도포하여 얻어지는 프리프레그를 경화시킨 경화물 (이하, 간단히 「경화물」 또는 「프리프레그의 경화물」이라고도 한다.) 에 있어서, 소정 온도의 저장 탄성률에 의해 규정된 물성 파라미터 및 유리 전이 온도 (Tg) 가 소정 범위 내를 만족한다.

[0086] $0.80 \leq b/a \leq 0.95 \quad \dots (i)$

[0087] $0.40 \leq c/a \leq 0.65 \quad \dots (ii)$

[0088] $13 \leq a \leq 25 \quad \dots (iii)$

[0089] $175 \leq Tg \leq 215 \quad \dots (x)$

[0090] 식 중, a, b, 및 c 는, 각각, 경화물의 40 ℃, 170 ℃, 및 230 ℃ 에 있어서의 저장 탄성률 (단위 : GPa) 을 나타낸다.

[0091] 상기 프리프레그는, 공지된 방법에 의해 얻어지는 프리프레그여도 된다. 구체적으로는, 상기 프리프레그는, 본 실시형태의 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포시킨 후, 100 ~ 200 ℃ 의 조건에서 가열 건조시켜 반경화 (B 스테이지화) 시킴으로써 얻어진다. 여기서 말하는 기재는, 각종 프린트 배선판의 재료에 사용되는 공지된 기재이면 되고, 함침 또는 도포 방법도 또한 공지된 방법을 사용하면 된다.

[0092] 상기 경화물은, 상기 프리프레그를 200 ~ 230 ℃ 의 가열 온도 및 60 ~ 180 분의 가열 시간의 조건에서 열경화시켜 얻어지는 경화물을 말한다. 또한, 경화시키기 위한 압력 조건은, 본 발명의 작용 효과를 저해하지 않는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 통상 프리프레그를 경화시키기 위한 바람직한 조건을 사용할 수 있고, 프리프레그를 경화시키기 위한 가열 수단도 또한 본 발명의 작용 효과를 저해하지 않는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 통상적인 가열 수단 (예를 들어, 건조기 등) 을 사용하면 된다.

[0093] 경화물의 저장 탄성률 및 유리 전이 온도는, JIS C6481 에 준거하여 DMA 법 (Dynamic Mechanical Analysis 법) 에 의해 측정할 수 있다. 보다 상세한 측정 방법으로는, 먼저, 프리프레그 1 장의 상하 양면에, 동박 (3EC-VLP, 미츠이 금속 광업 주식회사 제품, 두께 12 μm) 을 배치하고, 압력 30 kgf/cm², 온도 230 ℃ 에서 100 분간의 적층 성형 (열경화) 을 실시하여, 소정의 두께를 갖는 동박 피복 적층판을 얻는다. 이어서, 얻어진 동박 피복 적층판을 다이싱 소로 사이즈 5.0 mm × 20 mm 로 절단 후, 표면의 동박을 에칭에 의해 제거하여, 측정용 샘플을 얻는다. 얻어진 측정용 샘플의 저장 탄성률 및 유리 전이 온도를, 동적 점탄성 분석 장치 (TA 인스트루먼트 제품) 를 사용하여 측정한다. 측정치는, 예를 들어, 3 회의 측정치의 상가 평균치로 구해진다.

- [0094] 식 (iii) 에 있어서, a (40 °C 에서의 저장 탄성률) 가 13 GPa 이상인 것에서 기인하여, 강성을 충분히 확보할 수 있다. 동일한 관점에서, a 는, 15 GPa 이상인 것이 바람직하고, 16 GPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, a 가 25 GPa 이하인 것에서 기인하여, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 저감시킬 수 있다. 동일한 관점에서, a 는, 23 GPa 이하인 것이 바람직하고, 20 GPa 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0095] 식 (i) 에 있어서, b/a (40 °C 에서의 저장 탄성률에 대한 170 °C 에서의 저장 탄성률의 비율) 가 0.80 이상인 것에서 기인하여, 170 °C 까지 가열해도, 강성이 충분히 유지되어 있고, 그 결과, 본 실시형태의 수지 조성물은, 예를 들어, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 제조 공정에 있어서 핸들링성 (취급성) 이 우수하다. 동일한 관점에서, b/a 는, 0.81 이상인 것이 바람직하고, 0.82 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, b/a 는, 0.92 이하인 것이 바람직하고, 0.90 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0096] 식 (ii) 에 있어서, c/a (40 °C 에서의 저장 탄성률에 대한 230 °C 에서의 저장 탄성률의 비율) 가 상기 범위 내인 것에서 기인하여, 가열 처리를 포함하는 공정 (예를 들어, 프레스 성형 공정, 어닐 공정 등) 시에 점성 거동을 발현할 수 있고, 그 결과, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판, 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 저감시킬 수 있다. c/a 의 하한치는, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 제조 공정에 있어서 핸들링성 (취급성) 이 한층 더 우수한 관점에서, 0.42 인 것이 바람직하고, 0.44 인 것이 보다 바람직하고, c/a 의 상한치는, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판, 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 한층 더 저감시킬 수 있는 관점에서, 0.63 인 것이 바람직하고, 0.61 인 것이 보다 바람직하다.
- [0097] 본 실시형태의 수지 조성물은, 경화물의 유리 전이 온도가 식 (x) 을 만족하는 것에서 기인하여, 내열성을 향상시킬 수 있다. 동일한 관점에서, 유리 전이 온도는, 178 °C 이상인 것이 바람직하고, 180 °C 이상인 것이 바람직하고, 185 °C 이상인 것이 보다 바람직하고, 190 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0098] 본 실시형태의 수지 조성물은, 식 (iv) 로 나타내는 관계를 추가로 만족하는 것이 바람직하다.
- [0099] $0.40 \leq d/a \leq 0.65 \quad \dots (iv)$
- [0100] 상기 식 중, d 는, 기재에 본 실시형태의 수지 조성물을 함침 또는 도포하여 얻어지는 프리프레그를 경화시킨 경화물의 260 °C 에 있어서의 저장 탄성률 (단위 : GPa) 을 나타낸다.
- [0101] 본 실시형태의 수지 조성물은, 식 (iv) 로 나타내는 관계를 만족함으로써, 얻어지는 경화물의 내열성이 한층 더 우수하고, 예를 들어, 300 °C 의 고온에 노출되어도 충분한 내열성을 나타내는 경향이 있고, 나아가서는 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 에 반도체 칩을 실장하기 위한 실장 공정에 있어서 핸들링성이 한층 더 우수한 경향이 있다. 동일한 관점에서, d/a 의 하한치는 0.41 이상인 것이 바람직하고, 0.42 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0102] [구성 성분]
- [0103] 본 실시형태의 수지 조성물은, 구성 성분으로서, 유기 수지를 적어도 포함하고, 무기 충전제, 실란 커플링제, 습윤 분산제, 및 경화 촉진제를 추가로 포함해도 된다.
- [0104] (유기 수지)
- [0105] 유기 수지로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 시안산에스테르 화합물, 페놀 화합물, 에폭시 화합물, 말레이미드 화합물 등을 들 수 있다. 이들 유기 수지는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 유기 수지는, 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도, 내약품성 및 필 강도가 한층 더 향상되는 관점에서, 시안산에스테르 화합물, 페놀 화합물, 에폭시 화합물, 알릴기 함유 화합물, 및 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 2 종류 이상 (바람직하게는 3 종류 이상) 을 포함하는 것이 바람직하다. 동일한 관점에서, 유기 수지는, 시안산에스테르 화합물 및 페놀 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상과, 에폭시 화합물, 알릴기 함유 화합물, 및 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상을 포함하는 것이 바람직하고, 페놀 화합물의 1 종류 이상과, 에폭시 수지 및 말레이미드 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종류 이상을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0106] (시안산에스테르 화합물)
- [0107] 본 실시형태의 유기 수지는, 시안산에스테르 화합물을 함유해도 된다. 본 명세서에 있어서, 「시안산에스테

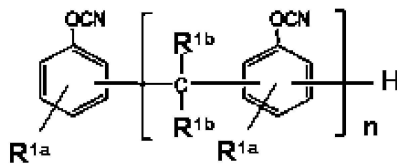
르 화합물」이란, 1 분자 중에 2 개 이상의 시아나토기 (시아산에스테르기) 를 갖는 화합물을 말하고, 「화합물」은, 수지를 포함하는 개념을 말한다. 시안산에스테르 화합물로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 시아나토기 (시아산에스테르기) 를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1 분자 중에 2 개 이상의 시아나토기를 함유하는 방향족 탄화수소 화합물, 2 개 이상의 시아나토기를 함유하는 2 개의 방향 고리가 연결기에 의해 결합한 화합물, 노볼락형 시안산에스테르, 비스페놀형 시안산에스테르, 디알릴비스페놀형 시안산에스테르 (예를 들어, 디알릴비스페놀 A 형 시안산에스테르, 디알릴비스페놀 E 형 시안산에스테르, 디알릴비스페놀 F 형 시안산에스테르, 디알릴비스페놀 S 형 시안산에스테르 등), 아르알킬형 시안산에스테르, 이들 시안산에스테르의 프리폴리머를 들 수 있다. 시안산에스테르 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0108] 1 분자 중에 2 개 이상의 시아나토기를 갖는 방향족 탄화수소 화합물로는, 예를 들어, 식 (I) : Ar-(OCN)_p (식 중, Ar 은, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리 및 비페닐 고리 중 어느 것을 나타내고, p 는, 2 이상의 정수를 나타낸다.) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 식 (I) 로 나타내는 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1,3-디시아나토벤젠, 1,4-디시아나토벤젠, 1,3,5-트리아나토벤젠, 1,3-디시아나토나프탈렌, 1,4-디시아나토나프탈렌, 1,6-디시아나토나프탈렌, 1,8-디시아나토나프탈렌, 2,6-디시아나토나프탈렌, 2,7-디시아나토나프탈렌, 1,3,6-트리아나토나프탈렌, 4,4'-디시아나토비페닐 등을 들 수 있다.

[0109] 2 개 이상의 시아나토기를 함유하는 2 개의 방향 고리가 연결기에 의해 결합한 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비스(4-시아나토펜일)에테르, 비스(4-시아나토펜일)티오에테르, 비스(4-시아나토펜일)술폰 등을 들 수 있다.

[0110] 노볼락형 시안산에스테르로는, 예를 들어, 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0111] [화학식 1]



(1)

[0112]

[0113] 식 (1) 중, R^{1a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R^{1b} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기 (바람직하게는 수소 원자) 를 나타내고, n 은, 1 ~ 10 의 정수 (바람직하게는 1 ~ 7 의 정수) 를 나타낸다.

[0114] 식 (1) 로 나타내는 화합물로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비스(3,5-디메틸4-시아나토펜일)메탄, 비스(4-시아나토펜일)메탄, 2,2'-비스(4-시아나토펜일)프로판 등을 들 수 있다.

[0115] 이들 시안산에스테르 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 시안산에스테르 화합물은, 얻어지는 경화물의 내열성 및 저흡수성이 한층 더 우수한 관점에서, 비스페놀형 시안산에스테르 및/또는 아르알킬형 시안산에스테르인 것이 바람직하다.

[0116] (비스페놀형 시안산에스테르)

[0117] 비스페놀형 시안산에스테르로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비스페놀 A 형 시안산에스테르, 비스페놀 E 형 시안산에스테르, 비스페놀 F 형 시안산에스테르, 비스페놀 S 형 시안산에스테르 등을 들 수 있다.

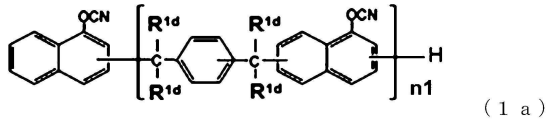
[0118] 비스페놀형 시안산에스테르는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 비스페놀형 시안산에스테르의 시판품으로는, 예를 들어, 미츠비시 가스 화학 주식회사 제품의 「CA210」 등을 들 수 있다.

[0119] (아르알킬형 시안산에스테르)

[0120] 아르알킬형 시안산에스테르로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 나프톨아르알킬형 시안산에스테르, 비페닐아르알킬형 시안산에스테르 등을 들 수 있다.

[0121] 나프톨아르알킬형 시안산에스테르로는, 예를 들어, 하기 식 (1a) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0122] [화학식 2]

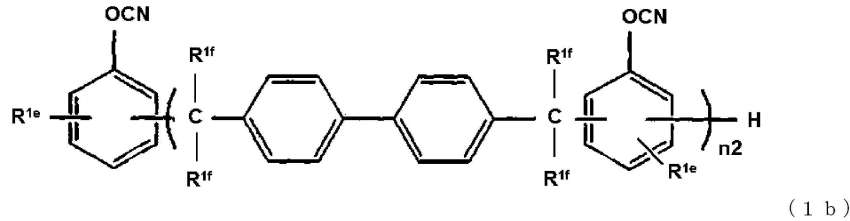


[0123]

[0124] 식 (1a) 중, R^{1d} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기 (바람직하게는 수소 원자) 를 나타내고, n1 은, 1 ~ 10 의 정수 (바람직하게는 1 ~ 6 의 정수)를 나타낸다.

[0125] 비페닐아르알킬형 시안산에스테르로는, 예를 들어, 하기 식 (1b) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0126] [화학식 3]



[0127]

[0128] 식 (1b) 중, R^{1e} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, R^{1f} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기 (바람직하게는 수소 원자) 를 나타내고, n2 는, 1 ~ 10 의 정수 (바람직하게는 1 ~ 6 의 정수) 를 나타낸다.

[0129] 아르알킬형 시안산에스테르는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 합성한 제품을 사용해도 된다. 아르알킬형 시안산에스테르의 합성 방법으로는, 예를 들어, 목적으로 하는 아르알킬형 시안산에스테르에 대응하는 페놀 수지 (이하, 「대응하는 페놀 수지」라고도 한다.) 와, 할로겐화시아나과, 염기성 화합물을 불활성 유기 용매 중에서 반응시키는 방법, 대응하는 페놀 수지와 염기성 화합물을 수용액 중에서 반응시킴으로써 형성한 염과, 할로겐화시아나를 2 단계 계면 반응시키는 방법 등을 들 수 있다. 어느 방법에 있어서도, 대응하는 페놀 수지의 페놀성 수산기의 수소 원자를 시아네이트화시킴으로써 아르알킬형 시안산에스테르를 얻을 수 있다. 보다 상세하게는, 예를 들어, 실시예에 기재된 방법 등이 사용된다.

[0130] 시안산에스테르 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 10 질량부 이상 45 질량부 이하이다. 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 가열시의 저장 탄성률이 힘의 억제에 바람직한 값으로 되는 경향이 있고, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 힘을 한층 더 저감시킬 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 함유량의 하한치는, 바람직하게는 10 질량부이고, 보다 바람직하게는 15 질량부이고, 더욱 바람직하게는 20 질량부이고, 함유량의 상한치는, 바람직하게는 45 질량부이고, 보다 바람직하게는 40 질량부이고, 더욱 바람직하게는 35 질량부이다.

[0131] 시안산에스테르 화합물의 시아네이트 당량은, 바람직하게는 100 ~ 500 g/eq 이고, 보다 바람직하게는 400 g/eq 이하이고, 더욱 바람직하게는 300 g/eq 이하이다. 시아네이트 당량이 상기 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 우수함과 함께, 유리 전이 온도, 및 가열시의 저장 탄성률이 힘의 억제에 바람직한 값으로 되는 경향이 있다.

[0132] (페놀 화합물)

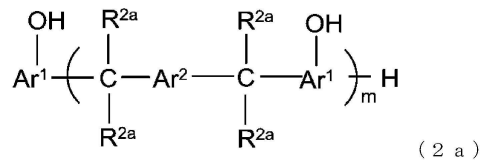
[0133] 본 실시형태의 유기 수지는, 페놀 화합물을 함유해도 된다. 본 명세서에 있어서, 「페놀 화합물」이란, 1 분자 중에 2 개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 말하고, 「화합물」은, 수지를 포함하는 개념을 말한다. 페놀 화합물로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1 분자 중에 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 페놀류, 비스페놀류 (예를 들어, 비스페놀 A, 비스페놀 E, 비스페놀 F, 비스페놀 S 등), 디알릴비스페놀류 (예를 들어, 디알릴비스페놀 A, 디알릴비스페놀 E, 디알릴비스페놀 F, 디알릴비스페놀 S 등), 비스페놀형 페놀 수지 (예를 들어, 비스페놀 A 형 수지, 비스페놀 E 형 수지, 비스페놀 F 형 수지, 비스페놀 S 형 수지 등), 페놀류 노볼락 수지 (예를 들어, 페놀노볼락 수지, 나프톨노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지 등), 글리시딜에스테르형 페놀 수지, 나프탈렌형 페놀 수지, 안트라센형 페놀 수지,

디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 비페닐형 페놀 수지, 지환식 페놀 수지, 폴리올형 페놀 수지, 아르알킬형 페놀 수지, 페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 등을 들 수 있다. 이들 페놀 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 페놀 화합물은, 얻어지는 경화물의 내열성 및 저흡수성이 한층 더 우수한 관점에서, 아르알킬형 페놀 수지 및/또는 페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지인 것이 바람직하다.

[0134] (아르알킬형 페놀 수지)

[0135] 아르알킬형 페놀 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (2a) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0136] [화학식 4]



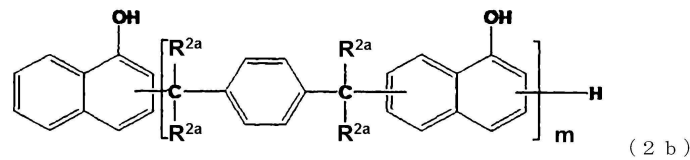
[0137]

[0138] 식 (2a) 중, Ar¹ 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar² 는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 또는 비페닐 고리를 나타내고, R^{2a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, m 은, 1 ~ 50 의 정수를 나타내고, 각 고리는, 수산기 이외의 치환기 (예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 페닐기 등) 를 가져도 된다.

[0139] 식 (2a) 로 나타내는 화합물은, 얻어지는 경화물의 내열성 및 저흡수성이 한층 더 우수한 관점에서, 식 (2a) 중, Ar¹ 이 나프탈렌 고리이고, Ar² 가 벤젠 고리인 화합물 (「나프톨아르알킬형 페놀 수지」라고도 한다.), 및 식 (2a) 중, Ar¹ 이 벤젠 고리이고, Ar² 가 비페닐 고리인 화합물 (「비페닐아르알킬형 페놀 수지」라고도 한다.) 인 것이 바람직하다.

[0140] 나프톨아르알킬형 페놀 수지는, 하기 식 (2b) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0141] [화학식 5]

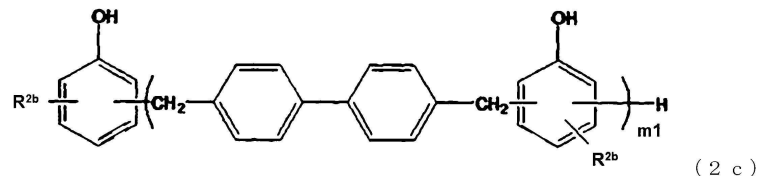


[0142]

[0143] 식 (2b) 중, R^{2a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기 (바람직하게는 수소 원자) 를 나타내고, m 은, 1 ~ 10 의 정수 (바람직하게는 1 ~ 6 의 정수) 를 나타낸다.

[0144] 비페닐아르알킬형 페놀 수지는, 하기 식 (2c) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0145] [화학식 6]



[0146]

[0147] 식 (2c) 중, R^{2b} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 페닐기 (바람직하게는 수소 원자) 를 나타내고, m1 은, 1 ~ 20 의 정수 (바람직하게는 1 ~ 6 의 정수) 를 나타낸다.

[0148] 아르알킬형 페놀 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 합성한 제품을 사용해도 된다. 아르알킬형 페놀 수지의 시판품으로는, 닛폰 화학 주식회사 제품의 「KAYAHARD GPH-65」, 「KAYAHARD GPH-78」, 「KAYAHARD GPH-103」 (모두 식 (2c) 로 나타내는 비페닐아르알킬형 페놀 수지), 신닛테츠 화학 주식회사 제품의

「SN-495」(식(2b)로 나타내는 나프톨아르알킬형 페놀 수지)를 들 수 있다.

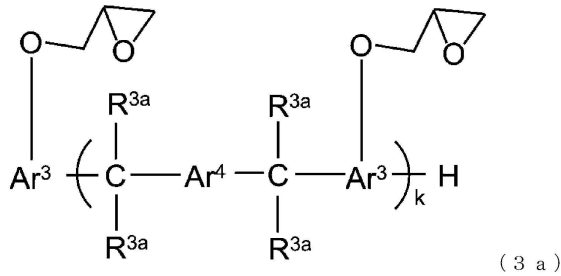
- [0149] (페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지)
- [0150] 본 명세서에 있어서, 「페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지」란, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지와, 페놀류를 산성 촉매(예를 들어, 파라톨루엔술폰산, 옥살산 등)의 존재하에서 가열하고, 축합 반응(변성 축합 반응)시킴으로써 얻어지는 수지를 말한다.
- [0151] 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 방향족 탄화수소 화합물(예를 들어, 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 메시틸렌, 슈도쿠멘, 탄소수가 10 이상인 단고리 방향족 탄화수소 화합물, 메틸나프탈렌 등의 다고리 방향족 탄화수소 화합물 등)과, 포름알데히드를 축합 반응시킴으로써 얻어지는 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 자일렌과 포름알데히드를 축합 반응시킴으로써 얻어지는 자일렌 포름알데히드 수지인 것이 바람직하다.
- [0152] 페놀류로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 페놀, 크레졸류, 비스페놀프로판, 비스페놀메탄, 레조르신, 피로카테콜, 하이드로퀴논, 파라터셔리부틸페놀, 비스페놀술폰, 비스페놀에테르, 파라페닐페놀 등을 들 수 있다. 이들 페놀류는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0153] 페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지는, 자일렌 포름알데히드 수지와, 상기의 페놀류를 상기의 산성 촉매의 존재하에서 가열하고, 축합 반응시킴으로써 얻어지는 페놀 변성 자일렌 포름알데히드 수지인 것이 바람직하다.
- [0154] 페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 페놀 변성 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지의 시판품으로는, 예를 들어, 푸도 주식회사 제품의 「HP-120」, 「HP-100」, 「HP-210」, 「HP-70」, 「NP-100」, 「GP-212」, 「P-100」, 「GP-100」, 「GP-200」, 「HP-30」 등을 들 수 있다. 공지된 방법으로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2015-174874호에 기재된 방법 등을 들 수 있다.
- [0155] 페놀 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 10 질량부 이상 60 질량부 이하이다. 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 가열시의 저장 탄성률이 휨의 억제에 바람직한 값으로 되는 경향이 있고, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판(특히 다층 코어리스 기판)의 휨을 한층 더 저감시킬 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 함유량의 하한은, 바람직하게는 10 질량부이고, 보다 바람직하게는 20 질량부이고, 더욱 바람직하게는 30 질량부이고, 함유량의 상한치는, 바람직하게는 60 질량부이고, 보다 바람직하게는 55 질량부이고, 더욱 바람직하게는 50 질량부이고, 특히 바람직하게는 40 질량부이다.
- [0156] 페놀 화합물의 페놀 당량(페놀성 수산기의 수산기 당량)은, 바람직하게는 500 g/eq 이하(예를 들어, 100 ~ 500 g/eq)이고, 보다 바람직하게는 400 g/eq 이하이고, 더욱 바람직하게는 350 g/eq 이하이고, 특히 바람직하게는 300 g/eq 이하이다. 페놀 당량이 상기 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 우수함과 함께, 유리 전이 온도, 및 가열시의 저장 탄성률이 휨의 억제에 바람직한 값으로 되는 경향이 있다.
- [0157] (에폭시 화합물)
- [0158] 본 실시형태의 유기 수지는, 에폭시 화합물을 함유해도 된다. 본 명세서에 있어서, 「에폭시 화합물」이란, 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물을 말하고, 「화합물」은, 수지를 포함하는 개념을 말한다. 에폭시 화합물로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 비스페놀형 에폭시 수지(예를 들어, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 E 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지, 비스페놀 S 형 에폭시 수지), 디알릴비스페놀형 에폭시 수지(예를 들어, 디알릴비스페놀 A 형 에폭시 수지, 디알릴비스페놀 E 형 에폭시 수지, 디알릴비스페놀 F 형 에폭시 수지, 디알릴비스페놀 S 형 에폭시 수지 등), 페놀류 노볼락형 에폭시 수지(예를 들어, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지), 아르알킬형 에폭시 수지, 비페닐 골격을 함유하는 비페닐형 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 함유하는 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센 골격을 함유하는 안트라센형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 폴리올형 에폭시 수지, 이소시아누레이트 고리 함유 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지, 이들의 할로겐 화합물을 들 수 있다. 이들 에폭시 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 얻어지는 경화물의 내열성 및 저흡수성이 한층 더 우수한 관점에서, 아르알킬형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 및 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구

조 단위로 이루어지는 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 것이 바람직하다. 본 실시형태의 유기 수지는, 가열시의 저장 탄성률이 휨의 억제에 한층 더 바람직한 값으로 되는 관점에서, 에폭시 화합물의 2 종류 이상을 함유하고, 2 종류 이상의 에폭시 화합물이, 나프탈렌 골격을 함유하는 나프탈렌형 에폭시 수지 및/또는 아르알킬형 에폭시 수지 (특히 비페닐아르알킬형 에폭시 수지) 를 함유하는 것이 바람직하고, 나프탈렌형 에폭시 수지 및 아르알킬형 에폭시 수지 (특히 비페닐아르알킬형 에폭시 수지) 를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0159] (아르알킬형 에폭시 수지)

[0160] 아르알킬형 에폭시 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (3a) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0161] [화학식 7]



[0162]

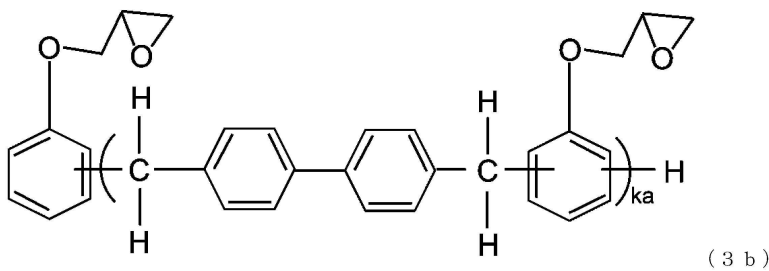
[0163] 식 (3a) 중, Ar³ 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar⁴ 는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 또는 비페닐 고리를 나타내고, R^{3a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, k 는 1 ~ 50 의 정수를 나타내고, 각 고리는, 글리시딜옥시기 이외의 치환기 (예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 또는 페닐기) 를 가져도 된다.

[0164] 식 (3a) 로 나타내는 화합물은, 얻어지는 경화물의 내열성 및 저흡수성이 한층 더 우수한 관점에서, 식 (3a) 중, Ar³ 은 나프탈렌 고리이고, Ar⁴ 는 벤젠 고리인 화합물 (「나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지」 라고도 한다.), 및 Ar³ 은 벤젠 고리이고, Ar⁴ 는 비페닐 고리인 화합물 (「비페닐아르알킬형 에폭시 수지」 라고도 한다.) 인 것이 바람직하고, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지인 것이 보다 바람직하다.

[0165] 아르알킬형 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, 신닛테츠 주금 화학 주식회사 제품의 「에포토티 (등록상표) ESN-155」, 「에포토티 (등록상표) ESN-355」, 「에포토티 (등록상표) ESN-375」, 「에포토티 (등록상표) ESN-475V」, 「에포토티 (등록상표) ESN-485」, 「에포토티 (등록상표) ESN-175」, 닛폰 화학 주식회사 제품의 「NC-7000」, 「NC-7300」, 「NC-7300L」, DIC 주식회사 제품의 「HP-5000」, 「HP-9900」, 「HP-9540」, 「HP-9500」 등을 들 수 있다. 비페닐아르알킬형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, 닛폰 화학 주식회사 제품의 「NC-3000」, 「NC-3000L」, 「NC-3000FH」 등을 들 수 있다.

[0166] 비페닐아르알킬형 에폭시 수지는, 얻어지는 경화물의 내열성 및 저흡수성이 한층 더 우수한 관점에서, 하기 식 (3b) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.

[0167] [화학식 8]

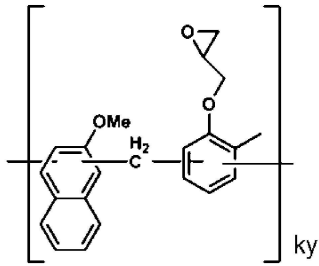


[0168]

[0169] 식 (3b) 중, ka 는, 1 이상의 정수를 나타내고, 1 ~ 20 이 바람직하고, 1 ~ 6 이 보다 바람직하다.

[0170] 또, 아르알킬형 에폭시 수지는, 하기 식 (3-a) 로 나타내는 화합물이어도 된다.

[0171] [화학식 9]



(3-a)

[0172]

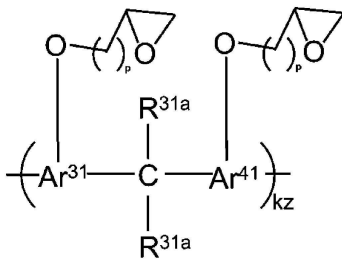
[0173] 식 (3-a) 중, ky 는, 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

[0174] (나프탈렌형 에폭시 수지)

[0175] 나프탈렌형 에폭시 수지로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 상기의 나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지를 제외한 에폭시 수지로서, 하기 식 (3-1) 로 나타내는 나프탈렌 골격을 갖는 나프탈렌 골격 함유 다관능 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지 (예를 들어, 하기 식 (3c-1) 로 나타내는 에폭시 수지) 를 들 수 있다.

나프탈렌형 에폭시 수지의 구체예로는, 예를 들어, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 등을 들 수 있고, 얻어지는 경화물의 내열성 및 저흡수성이 한층 더 우수한 관점에서, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0176] [화학식 10]



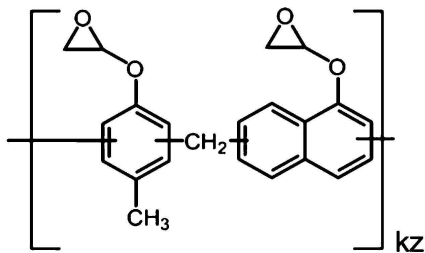
(3-1)

[0177]

[0178] 식 (3-1) 중, Ar³¹ 은, 각각 독립적으로, 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 나타내고, Ar⁴¹ 은, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 또는 비페닐 고리를 나타내고, R^{31a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, p 는, 0 ~ 2 의 정수 (바람직하게는 0 또는 1 의 정수) 를 나타내고, kz 는 1 ~ 50 의 정수를 나타내고, 각 고리는, 글리시딜옥시기 이외의 치환기 (예를 들어, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 알콕시기 또는 페닐기) 를 가져도 되고, Ar³¹ 및 Ar⁴¹ 의 적어도 일방은 나프탈렌 고리를 나타낸다.

[0179] 식 (3-1) 로 나타내는 화합물로는, 식 (3b) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0180] [화학식 11]



(3b)

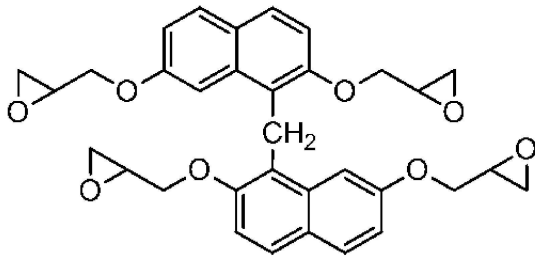
[0181]

[0182] (식 (3b) 중, kz 는, 상기 식 (3-1) 중의 kz 와 동일한 의미이다.)

[0183] 나프탈렌 골격 함유 다관능 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 나프탈렌 골격 함유 다관능 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「

HP-9540」, 「HP-9500」 등을 들 수 있다.

[0184] [화학식 12]



(3c-1)

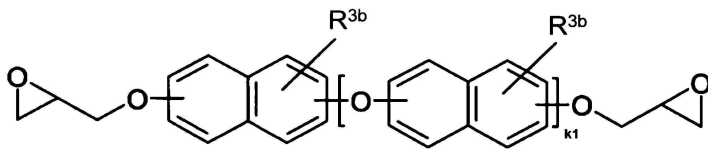
[0185]

[0186] 상기 식 (3c-1) 로 나타내는 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 시판품으로는, DIC 주식회사 제품의 「HP-4710」 등을 들 수 있다.

[0187] (나프틸렌에테르형 에폭시 수지)

[0188] 나프틸렌에테르형 에폭시 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (3c) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0189] [화학식 13]



(3c)

[0190]

[0191] 식 (3c) 중, R^{3b} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 아르알킬기, 나프틸기 또는 글리시딜옥시기를 함유하는 나프틸기를 나타내고, k1 은, 1 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

[0192] 식 (3c) 로 나타내는 화합물에 있어서, 분자 중의 에폭시기를 함유하는 글리시딜옥시기의 수는, 2 ~ 6 인 것이 바람직하고, 2 ~ 4 인 것이 보다 바람직하다.

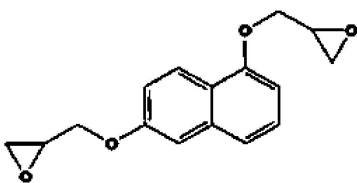
[0193] 식 (3c) 중, k1 은, 0 ~ 10 의 정수를 나타내고, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 0 ~ 6 의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 0 ~ 4 의 정수를 나타내는 것이 보다 바람직하고, 2 ~ 3 인 것이 더욱 바람직하다.

[0194] 식 (3c) 중, R^{3b} 는, 각각 독립적으로, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 수소 원자, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기, 아르알킬기, 및 나프틸기를 나타내는 것이 바람직하다.

[0195] 또한, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지는, 식 (3c) 로 나타내는 화합물을 포함하는 경우, k1 이 동일한 복수 종류의 화합물을 포함해도 되고, k1 이 상이한 복수 종류의 화합물을 포함해도 된다. 나프틸렌에테르형 에폭시 수지는, k1 이 상이한 복수 종류의 화합물을 포함하는 경우, 식 (3c) 중, k1 이 0 ~ 4 인 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 2 ~ 3 인 화합물을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0196] 식 (3c) 로 나타내는 화합물로는, 예를 들어, 식 (3c-2) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0197] [화학식 14]



(3c-2)

[0198]

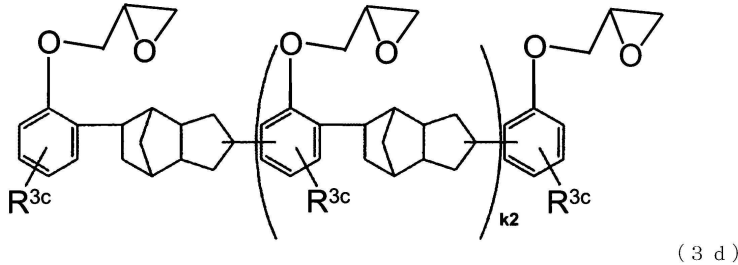
[0199] 상기 식 (3c-2) 로 나타내는 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 시판품으로는, DIC 주식회사 제품의 「HP-4032」 등을 들 수 있다.

[0200] 나프틸렌에테르형 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 나프틸렌에테르형 에폭시 수지의 시판품으로는, 예를 들어, DIC 주식회사 제품의 「HP-4032」, 「HP-6000」, 「EXA-7300」, 「EXA-7310」, 「EXA-7311」, 「EXA-7311L」, 「EXA7311-G3」 등을 들 수 있다.

[0201] (디시클로펜타디엔형 에폭시 수지)

[0202] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (3d) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0203] [화학식 15]



[0204]

[0205] 식 (3d) 중, R^{3c} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, k_2 는, 0 ~ 10 의 정수를 나타낸다.

[0206] 식 (3d) 중, k_2 는, 0 ~ 10 의 정수를 나타내고, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 0 ~ 6 의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 0 ~ 2 의 정수 (바람직하게는 0 또는 1) 를 나타내는 것이 바람직하다.

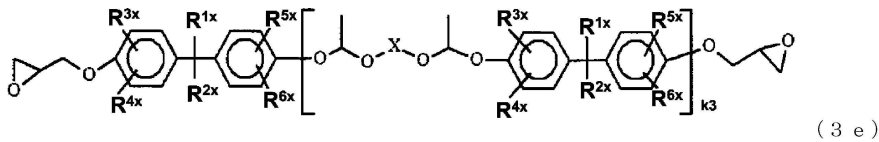
[0207] 또한, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지는, 식 (3d) 로 나타내는 화합물을 포함하는 경우, k_2 가 동일한 복수 종류의 화합물을 포함해도 되고, k_2 가 상이한 복수 종류의 화합물을 포함해도 된다. 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지는, k_2 가 상이한 복수 종류의 화합물을 포함하는 경우, 식 (3d) 중, k_2 가 0 ~ 2 인 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0208] 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지의 시판품으로는, 다이닛폰 잉크 화학 공업 주식회사 제품의 「EPICRON HP-7200L」, 「EPICRON HP-7200」, 「EPICRON HP-7200H」, 「EPICRON HP-7000HH」 등을 들 수 있다.

[0209] (비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지)

[0210] 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지 (「특정한 에폭시 수지」라고도 한다.) 는, 분자 중에, 1 개 이상의 비스페놀 A 형 구조 단위와, 1 개 이상의 탄화수소계 구조 단위를 갖는다. 상기의 특정한 에폭시 수지로는, 예를 들어, 하기 식 (3e) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0211] [화학식 16]



[0212]

[0213] 식 (3e) 중, R^{1x} 및 R^{2x} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, $R^{3x} \sim R^{6x}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 염소 원자, 또는 브롬 원자를 나타내고, X 는, 에틸렌옥시에틸기, 디(에틸렌옥시)에틸기, 트리(에틸렌옥시)에틸기, 프로필렌옥시프로필기, 디(프로필렌옥시)프로필기, 트리(프로필렌옥시)프로필기, 또는 탄소수 2 ~ 15 의 알킬렌기를 나타내고, k_3 은, 자연수를 나타낸다.

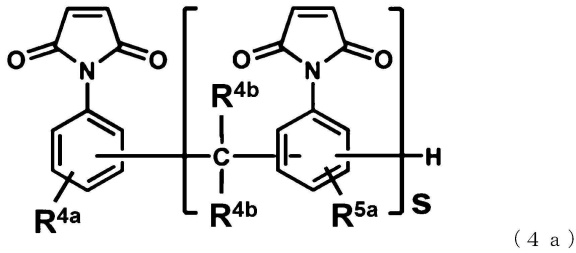
[0214] 식 (3e) 중, k_3 은, 자연수를 나타내고, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 1 ~ 10 의 자연수인 것이 바람직하고, 1 ~ 6 의 자연수인 것이 보다 바람직하고, 1 ~ 2 의 자연수인 것이 더욱 바람직하고, 1 인 것이 특히 바람직하다.

[0215] 식 (3e) 중, X 는, 본 발명의 작용 효과를 보다 유효하게 또한 확실하게 발휘하는 관점에서, 에틸렌기인 것이

바람직하다.

- [0216] 특정한 에폭시 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 특정한 에폭시 수지의 시판품으로는, DIC 주식회사 제품의 「EPICLON EXA-4850-150」, 「EPICLON EXA-4816」 등을 들 수 있다.
- [0217] 에폭시 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 10 질량부 이상 80 질량부 이하이다. 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 가열시의 저장 탄성률이 휨의 억제에 바람직한 값으로 되는 경향이 있고, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨을 한층 더 저감시킬 수 있는 경향이 있다. 또, 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 경화물의 강성, 내열성 및 저흡수성이 한층 더 향상되는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 함유량의 하한은, 바람직하게는 10 질량부이고, 보다 바람직하게는 20 질량부이고, 더욱 바람직하게는 30 질량부이고, 특히 바람직하게는 40 질량부이고, 함유량의 상한은, 바람직하게는 80 질량부이고, 보다 바람직하게는 75 질량부이고, 더욱 바람직하게는 70 질량부이다.
- [0218] 에폭시 화합물의 에폭시 당량은, 바람직하게는 100 ~ 500 g/eq 이하이고, 보다 바람직하게는 400 g/eq 이하이고, 더욱 바람직하게는 350 g/eq 이하이다. 에폭시 당량이 상기 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 우수함과 함께, 유리 전이 온도, 및 가열시의 저장 탄성률이 휨의 억제에 바람직한 값으로 되는 경향이 있다.
- [0219] 수지 조성물이, 페놀 화합물 및/또는 시안산에스테르 화합물과, 에폭시 화합물을 함유하는 경우, 수지 조성물 중의 에폭시기량 (함유 질량부/에폭시 당량) 에 대한 수지 조성물 중의 페놀기량 (함유 질량부/페놀 당량) 및/또는 시안산에스테르기량 (함유 질량부/시안산에스테르 당량) 의 비율은, 0.5 ~ 1.5 인 것이 바람직하다. 또한, 수지 조성물이, 페놀 화합물 및 시안산에스테르 화합물의 양방을 함유하는 경우에는, 상기의 비율은, 상기 에폭시기량에 대한 상기 페놀기량 및 상기 시아네이트기량의 합계량의 비율이 된다. 비율이 상기 범위 내에 있음으로써, 가열시의 저장 탄성률이 휨의 억제에 바람직한 값으로 되는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 비율의 하한치는, 0.5 인 것이 바람직하고, 0.6 인 것이 보다 바람직하고, 0.7 인 것이 더욱 바람직하고, 0.9 인 것이 특히 바람직하고, 비율의 상한치는, 1.5 인 것이 바람직하고, 1.4 인 것이 보다 바람직하고, 1.3 인 것이 더욱 바람직하고, 1.2 인 것이 특히 바람직하다. 또한, 페놀 화합물의 종류가 복수인 경우에는, 상기의 페놀기량이란, 각 페놀 화합물의 페놀기량의 합계치를 말하고, 시안산에스테르 화합물의 종류가 복수인 경우에는, 상기의 시아네이트기량이란, 각 시안산에스테르 화합물의 시아네이트기량의 합계치를 말하고, 에폭시 화합물의 종류가 복수인 경우에는, 상기의 에폭시기량이란, 각 에폭시 화합물의 에폭시기량의 합계치를 말한다.
- [0220] (말레이미드 화합물)
- [0221] 본 실시형태의 유기 수지는, 말레이미드 화합물을 함유해도 된다. 본 명세서에 있어서, 「말레이미드 화합물」이란, 1 분자 중에 1 개 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물을 말하고, 「화합물」은, 수지를 포함하는 개념을 말한다. 말레이미드 화합물로는, 1 분자 중에 1 개 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 1 분자 중에 말레이미드기를 1 개 갖는 모노말레이미드 화합물 (예를 들어, N-페닐 말레이미드, N-하이드록시페닐말레이미드 등), 1 분자 중에 말레이미드기를 2 개 이상 갖는 폴리말레이미드 화합물 (예를 들어, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-말레이미드페닐)메탄), 이들 말레이미드 화합물과 아민 화합물의 프리폴리머 등을 들 수 있다. 이들 말레이미드 화합물은, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 말레이미드 화합물은, 얻어지는 경화물의 내열성 및 유리 전이 온도가 한층 더 향상되는 관점에서, 폴리말레이미드 화합물인 것이 바람직하다.
- [0222] 폴리말레이미드 화합물로는, 예를 들어, 벤젠 고리에 말레이미드기가 복수 결합한 화합물 (예를 들어, m-페닐렌 비스말레이미드 등의 페닐렌비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드 등), 직사슬형 또는 분기형 알킬 사슬의 양말단에 말레이미드기가 결합한 화합물 (예를 들어, 1,6-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산 등), 비스페놀 A 디페닐에테르비스말레이미드, 하기 식 (4a) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0223] [화학식 17]



[0224]

[0225] 식 중, R^{4a} 및 R^{5a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다. R^{4b} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 바람직하게는 수소 원자를 나타낸다. s 는, 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 10 이하의 정수이고, 보다 바람직하게는 7 이하의 정수이다.

[0226]

식 (4a) 로 나타내는 화합물의 구체예로는, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄을 들 수 있다. 말레이미드 화합물이, 식 (4a) 로 나타내는 말레이미드 화합물을 포함함으로써, 얻어지는 경화물의 열팽창률이 보다 저하되고, 내열성, 유리 전이 온도 (Tg) 가 보다 향상되는 경향이 있다. 말레이미드 화합물은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[0227]

말레이미드 화합물은, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 말레이미드 화합물의 시판품으로는, 케이·아이 화성 주식회사 제품의, 「BMI-70」, 「BMI-80」, 다이와 화성 공업 주식회사 제품의 「BMI-2300」, 「BMI-1000P」, 「BMI-3000」, 「BMI-4000」, 「BMI-5100」, 「BMI-7000」 등을 들 수 있다.

[0228]

말레이미드 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 1 질량부 이상 45 질량부 이하이다. 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 경화물의 저흡수성이 한층 더 우수하거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨을 한층 더 저감시키거나 할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 함유량의 하한치는, 바람직하게는 1 질량부이고, 보다 바람직하게는 4 질량부이고, 더욱 바람직하게는 10 질량부이고, 함유량의 상한치는, 바람직하게는 45 질량부이고, 보다 바람직하게는 40 질량부이고, 더욱 바람직하게는 30 질량부이고, 특히 바람직하게는 20 질량부이다.

[0229]

본 실시형태의 유기 수지는, 소정의 온도에 있어서 경화물의 탄성률을 저하시키기 위해, 엘라스토머 (예를 들어, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 코어 셸 고무 등) 를 함유해도 되고, 함유하지 않아도 된다.

[0230]

엘라스토머의 함유량은, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 예를 들어, 30 질량부 미만이고, 바람직하게는 25 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 20 질량부 이하이고, 더욱 바람직하게는 15 질량부 이하이고, 특히 10 질량부 이하 (바람직하게는 5 질량부 이하, 보다 바람직하게는 0 질량부) 이다. 함유량이 상기한 값 이하 (미만) 임으로써, 얻어지는 경화물의 내열성 및 흡수성을 한층 더 향상시킬 수 있는 경향이 있다. 또한, 여기서 말하는 「수지 고형분」 이란, 용제, 충전제 및 엘라스토머를 제외한 성분을 말하고, 수지 고형분 100 질량부란, 수지 조성물에 있어서의 용제, 충전제 및 엘라스토머를 제외한 성분의 합계가 100 질량부인 것을 말한다.

[0231]

(그 밖의 수지)

[0232]

본 실시형태의 수지 조성물은, 그 밖의 수지를 추가로 함유해도 된다. 그 밖의 수지로는, 예를 들어, 알케닐 치환 나디이미드 화합물, 옥세탄 수지, 벤조옥사진 화합물, 및 중합 가능한 불포화기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 수지는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

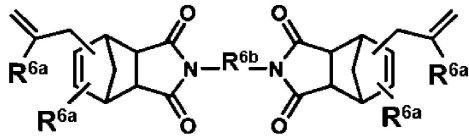
[0233]

(알케닐 치환 나디이미드 화합물)

[0234]

본 명세서에 있어서, 「알케닐 치환 나디이미드 화합물」 이란, 분자 중에 1 개 이상의 알케닐 치환 나디이미드기를 갖는 화합물을 말한다. 알케닐 치환 나디이미드 화합물은, 예를 들어, 하기 식 (5a) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

[0235] [화학식 18]

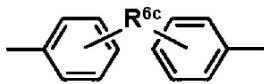


(5 a)

[0236]

[0237] 식 (5a) 중, R^{6a} 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, R^{6b} 는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬렌기, 페닐렌기, 비페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 하기 식 (5b) 또는 (5c) 로 나타내는 기를 나타낸다.

[0238] [화학식 19]



(5 b)

[0239]

[0240] 식 (5b) 중, R^{6c} 는, 메틸렌기, 이소프로필렌기, 또는, CO, O, S, 또는 SO₂ 로 나타내는 치환기를 나타낸다.

[0241] [화학식 20]



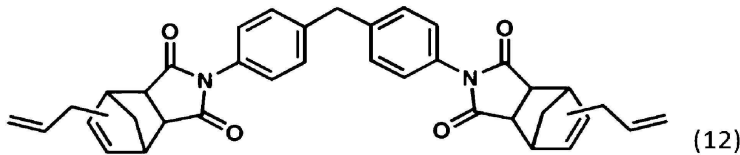
(5 c)

[0242]

[0243] 식 (5c) 중, R^{6d} 는, 각각 독립적으로, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기, 또는 탄소수 5 ~ 8 의 시클로알킬렌기를 나타낸다.

[0244] 또, 알케닐 치환 나디이미드 화합물은, 하기 식 (12) 및/또는 (13) 으로 나타내는 화합물도 들 수 있다.

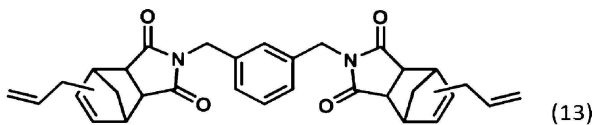
[0245] [화학식 21]



(12)

[0246]

[0247] [화학식 22]



(13)

[0248]

[0249] 알케닐 치환 나디이미드 화합물은, 시판품을 사용해도 되고, 공지된 방법에 의해 조제한 조제품을 사용해도 된다. 알케닐 치환 나디이미드 화합물의 시판품으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 마루젠 석유 화학 주식회사 제품의 「BANI-M」, 「BANI-X」 등을 들 수 있다.

[0250] (옥세탄 수지)

[0251] 옥세탄 수지로는, 예를 들어, 옥세탄, 2-메틸옥세탄, 2,2-디메틸옥세탄, 3-메틸옥세탄, 3,3-디메틸옥세탄 등의 알킬옥세탄, 3-메틸-3-메톡시메틸옥세탄, 3,3'-디(트리플루오로메틸)퍼플루옥세탄, 2-클로로메틸옥세탄, 3,3-비스(클로로메틸)옥세탄, 비페닐형 옥세탄, 토아 합성 주식회사 제품의 「OXT-101」, 「OXT-121」 등을 들 수 있다.

[0252] (벤조옥사진 화합물)

[0253] 본 명세서에서 말하는 「벤조옥사진 화합물」이란, 1 분자 중에 2 개 이상의 디하이드로벤조옥사진 고리를 갖는

화합물을 말한다. 벤조옥사진 화합물로는, 코니시 화학 주식회사 제품의 「비스페놀 F 형 벤조옥사진 BF-BXZ」, 「비스페놀 S 형 벤조옥사진 BS-BXZ」 등을 들 수 있다.

[0254] (중합 가능한 불포화기를 갖는 화합물)

[0255] 중합 가능한 불포화기를 갖는 화합물로는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐 등의 비닐 화합물 ; 메틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 1 가 또는 다가 알코올의 (메트)아크릴레이트류 ; 비스페놀 A 형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀 F 형 에폭시(메트)아크릴레이트 등의 에폭시(메트)아크릴레이트류 ; 벤조시클로부텐 수지 등을 들 수 있다.

[0256] [충전재]

[0257] 본 실시형태의 수지 조성물은, 충전재를 추가로 함유해도 된다. 충전재로는, 무기 충전재 및/또는 유기 충전재를 들 수 있다.

[0258] 무기 충전재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실리카류, 규소 화합물 (예를 들어, 화이트 카본 등), 금속 산화물 (예를 들어, 알루미늄, 티탄 화이트, 산화아연, 산화마그네슘, 산화지르코늄 등), 금속 질화물 (예를 들어, 질화붕소, 응집 질화붕소, 질화규소, 질화알루미늄 등), 금속 황산화물 (예를 들어, 황산바륨 등), 금속 수산화물 (예를 들어, 수산화알루미늄, 수산화알루미늄 가열 처리품 (예를 들어, 수산화알루미늄을 가열 처리하고, 결정수의 일부를 감소시킨 것), 베마이트, 수산화마그네슘 등), 몰리브덴 화합물 (예를 들어, 산화몰리브덴, 몰리브덴산아연 등), 아연 화합물 (예를 들어, 붕산아연, 주석산아연 등), 클레이, 카울린, 탭크, 소성 클레이, 소성 카울린, 소성 탭크, 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 등을 들 수 있다. 이들 무기 충전재는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 충전재는, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 우수하거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨을 한층 더 저감시키거나 하는 관점에서, 실리카, 금속 수산화물, 및 금속 산화물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 것이 바람직하고, 실리카, 베마이트, 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 실리카인 것이 더욱 바람직하다.

[0259] 실리카류로는, 예를 들어, 천연 실리카, 용융 실리카, 합성 실리카, 아모르퍼스 실리카, 아에로젤, 중공 실리카 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 우수하거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨을 한층 더 저감시키거나 하는 관점에서, 용융 실리카인 것이 바람직하다.

[0260] 유기 충전재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 스티렌형 파우더, 부타디엔형 파우더, 아크릴형 파우더 등의 고무 파우더 ; 코어 셀형 고무 파우더 ; 실리콘형 파우더 등을 들 수 있다. 이들 유기 충전재는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 우수하거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨을 한층 더 저감시키거나 하는 관점에서, 실리콘형 파우더인 것이 바람직하다.

[0261] 실리콘형 파우더로는, 예를 들어, 실리콘 레진 파우더, 실리콘 고무 파우더, 실리콘 복합 파우더 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 우수하거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨을 한층 더 저감시키거나 하는 관점에서, 실리콘 복합 파우더인 것이 바람직하다.

[0262] 본 실시형태의 충전재는, 무기 충전재와 유기 충전재를 포함하는 것이 바람직하다. 이로써, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 우수하거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨을 한층 더 저감시키거나 할 수 있는 경향이 있다.

[0263] 무기 충전재의 함유량은, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 90 질량부 이상 700 질량부 이하인 것이 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 향상되거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨이 한층 더 저감되거나 할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 함유량의 하한치는 90 질량부인 것이 바람직하고, 120 질량부인 것이 보다 바람직하고, 140 질량부여도 되고, 함유량의 상한치는 700 질량부인 것이 바람직하고, 600 질량부인 것이 보다 바람직하고, 500 질량부인 것이 더욱 바람직하고, 250 질량부인 것이 특히 바람직하다.

- [0264] 수지 조성물이 유기 충전재를 포함하는 경우, 유기 충전재의 함유량은, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 1 질량부 이상 50 질량부 이하인 것이 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 향상되거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨이 한층 더 저감되거나 할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 함유량의 하한치는 1 질량부인 것이 바람직하고, 5 질량부인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부여도 되고, 함유량의 상한치는 50 질량부인 것이 바람직하고, 40 질량부인 것이 보다 바람직하고, 30 질량부 (미만) 인 것이 더욱 바람직하고, 25 질량부 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0265] 충전재의 함유량은, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 100 질량부 이상 700 질량부 이하인 것이 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 향상되거나, 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판 등의 박형 기판) 의 휨이 한층 더 저감되거나 할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 함유량의 하한치는 100 질량부인 것이 바람직하고, 130 질량부인 것이 보다 바람직하고, 150 질량부여도 되고, 함유량의 상한치는 700 질량부인 것이 바람직하고, 600 질량부인 것이 보다 바람직하고, 500 질량부인 것이 더욱 바람직하고, 250 질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0266] [실란 커플링제]
- [0267] 본 실시형태의 수지 조성물은, 실란 커플링제를 추가로 함유해도 된다. 본 실시형태의 수지 조성물은, 실란 커플링제를 함유함으로써, 충전재의 분산성이 한층 더 향상되거나, 본 실시형태의 수지 조성물의 성분과 후술하는 기재의 접착 강도가 한층 더 향상되거나 할 수 있는 경향이 있다.
- [0268] 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), 아크릴실란계 화합물 (예를 들어, γ -아크릴록시프로필트리메톡시실란 등), 카티오닉실란계 화합물 (예를 들어, N- β -(N-비닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란염산염 등), 페닐실란계 화합물 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 실란 커플링제는, 에폭시실란계 화합물인 것이 바람직하다. 에폭시실란계 화합물로는, 예를 들어, 신에츠 화학 공업 주식회사 제품의 「KBM-403」, 「KBM-303」, 「KBM-402」, 「KBE-403」 등을 들 수 있다.
- [0269] 실란 커플링제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 0.1 ~ 5.0 질량부여도 된다.
- [0270] [습윤 분산제]
- [0271] 본 실시형태의 수지 조성물은, 습윤 분산제를 추가로 함유해도 된다. 본 실시형태의 수지 조성물은, 습윤 분산제를 함유함으로써, 충전재의 분산성이 한층 더 향상되거나, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 향상되거나, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨이 한층 더 저감되거나 할 수 있는 경향이 있다.
- [0272] 습윤 분산제로는, 충전재를 분산시키기 위해 사용되는 공지된 분산제 (분산 안정제) 이면 되고, 예를 들어, 빅 케미·재팬 (주) 제조의 DISPER BYK-110, 111, 118, 180, 161, BYK-W996, W9010, W903 등을 들 수 있다.
- [0273] 습윤 분산제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 1.0 질량부 이상 5.0 질량부 이하인 것이 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 충전재의 분산성이 한층 더 향상되거나, 얻어지는 경화물의 강성이 한층 더 향상되거나, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판 및 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 휨이 한층 더 저감되거나 할 수 있는 경향이 있다. 동일한 관점에서, 함유량의 하한치는, 1.0 질량부인 것이 바람직하고, 1.5 질량부인 것이 보다 바람직하고, 2.0 질량부인 것이 더욱 바람직하다.
- [0274] [경화 촉진제]
- [0275] 본 실시형태의 수지 조성물은, 경화 촉진제를 추가로 함유해도 된다. 경화 촉진제로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 이미다졸류 (예를 들어, 트리페닐이미다졸 등), 유기 과산화물 (예를 들어, 과산화벤조일, 라우로일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 파라클로로벤조일퍼옥사이드, 디-tert-부틸-디-퍼프탈레이트 등), 아조 화합물 (예를 들어, 아조비스니트릴 등), 제 3 급 아민류 (예를 들어, N,N-디메틸벤질아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디메틸톨루이딘, N,N-디메틸피리딘, 2-N-에틸아닐리노에탄올, 트리-n-부틸아민, 피리딘, 퀴놀린, N-메틸모르폴린, 트리에탄올아민, 트리에틸렌디아민, 테트라메틸부탄디아민, N-메틸피페리딘 등), 페놀류 (예를 들어,

페놀, 자일레놀, 크레졸, 레조르신, 카테콜 등), 유기 금속염 (예를 들어, 나프텐산납, 스테아르산납, 나프텐산아연, 옥틸산아연, 올레산주석, 디부틸주석말레이트, 나프텐산망간, 나프텐산코발트, 아세틸아세톤철 등), 이들 유기 금속염을 페놀, 비스페놀 등의 수산기 함유 화합물에 용해시켜 이루어지는 것, 무기 금속염 (예를 들어, 염화주석, 염화아연, 염화알루미늄 등) 유기 주석 화합물 (예를 들어, 디옥틸주석옥사이드, 그 밖의 알킬주석, 알킬주석옥사이드 등) 을 들 수 있다. 이들 경화 촉진제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 경화 촉진제는, 경화 반응을 촉진하고, 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도 (T_g) 가 한층 더 향상되는 관점에서, 트리페닐이미다졸인 것이 바람직하다.

[0276] [용제]

[0277] 본 실시형태의 수지 조성물은, 용제를 추가로 함유해도 된다. 본 실시형태의 수지 조성물은, 용제를 포함함으로써, 수지 조성물의 조제시에 있어서의 점도가 낮아져, 핸들링성 (취급성) 이 한층 더 향상되거나, 기재에 대한 함침성이 한층 더 향상되거나 하는 경향이 있다.

[0278] 용제로는, 수지 조성물 중의 유기 수지의 일부 또는 전부를 용해 가능하면, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 케톤류 (아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸셀로솔브 등), 방향족 탄화수소류 (예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등), 아미드류 (예를 들어, 디메틸포름알데히드 등), 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 그 아세테이트 등을 들 수 있다. 이들 용제는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다.

[0279] 본 실시형태의 수지 조성물의 제조 방법으로는, 예를 들어, 각 성분을 일괄적으로 또는 축차적으로 용제에 배합하고, 교반하는 방법을 들 수 있다. 이 때, 각 성분을 균일하게 용해 또는 분산시키기 위해, 교반, 혼합, 혼련 처리 등의 공지된 처리가 사용된다.

[0280] [용도]

[0281] 본 실시형태의 수지 조성물은, 상기와 같이, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판, 다층 프린트 배선판 (특히 다층 코어리스 기판) 의 힘을 충분히 저감 가능하고, 우수한 강성 및 내열성을 발현할 수 있다. 이 때문에, 본 실시형태의 수지 조성물은, 금속박 피복 적층판, 프린트 배선판, 다층 프린트 배선판에 사용된다. 특히 다층 코어리스 기판에 있어서는 힘의 문제는 현저한 점에서, 본 실시형태의 수지 조성물은, 다층 코어리스 기판에 바람직하게 사용된다. 또한, 본 실시형태의 수지 조성물은, 프리프레그, 절연층, 적층판으로서도 바람직하게 사용된다.

[0282] [프리프레그]

[0283] 본 실시형태의 프리프레그는, 기재와, 기재에 함침 또는 도포된 본 실시형태의 수지 조성물을 포함한다. 프리프레그는, 전술한 바와 같이, 공지된 방법에 의해 얻어지는 프리프레그여도 되고, 구체적으로는, 본 실시형태의 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포시킨 후, 100 ~ 200 °C 의 조건에서 가열 건조시킴으로써 반경화 (B 스테이지화) 시킴으로써 얻어진다.

[0284] 본 실시형태의 프리프레그는, 반경화 상태의 프리프레그를 200 ~ 230 °C 의 가열 온도 및 60 ~ 180 분의 가열 시간의 조건에서 열경화시켜 얻어지는 경화물의 형태도 포함한다.

[0285] 상기 프리프레그에 있어서의 수지 조성물의 함유량은, 프리프레그의 총량에 대하여, 고형분 환산으로, 바람직하게는 30 ~ 90 체적% 이고, 보다 바람직하게는 35 ~ 85 체적% 이고, 더욱 바람직하게는 40 ~ 80 체적% 이다. 수지 조성물의 함유량이 상기 범위 내임으로써, 성형성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, 여기서 말하는 고형분은, 수지 조성물에 있어서 용제를 제거한 성분을 말하고, 예를 들어, 충전제는, 고형분에 포함된다.

[0286] (기재)

[0287] 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 각종 프린트 배선판의 재료에 사용되고 있는 공지된 기재를 들 수 있다. 기재의 구체예로는, 유리 기재, 유리 이외의 무기 기재 (예를 들어, 퀴츠 등의 유리 이외의 무기 섬유로 구성된 무기 기재), 유기 기재 (예를 들어, 전방향족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸, 폴리이미드 등의 유기 섬유로 구성된 유기 기재) 등을 들 수 있다. 이들 기재는, 1 종을 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용된다. 이들 중에서도, 강성을 한층 더 향상시키거나, 가열 치수 안정성이 한층 더 우수하거나 하는 관점에서, 유리 기재가 바람직하다.

[0288] (유리 기재)

- [0289] 유리 기재를 구성하는 섬유로는, 예를 들어, E 유리, D 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, L 유리, NE 유리, HME 유리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 유리 기재를 구성하는 섬유는, 강도와 저흡수성이 한층 더 우수한 관점에서, E 유리, D 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, L 유리, NE 유리, 및 HME 유리로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 섬유인 것이 바람직하다.
- [0290] 기재의 형태로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 직포, 부직포, 로빙, 촘드 스트랜드 매트, 서페이싱 매트 등의 형태를 들 수 있다. 직포의 직조법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 평직, 사자직, 능직 등이 알려져 있고, 이들 공지된 것으로부터 목적으로 하는 용도나 성능에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 또, 이것들을 개성 처리한 것이나 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 유리 직포가 바람직하게 사용된다. 기재의 두께나 질량은, 특별히 한정되지 않지만, 통상은 0.01 ~ 0.1 mm 정도의 것이 바람직하게 사용된다.
- [0291] [적층판]
- [0292] 본 실시형태의 적층판은, 본 실시형태의 프리프레그를 갖는다. 본 실시형태의 적층판은, 프리프레그를 1 개 또는 복수 포함하고, 복수 포함하는 경우에는, 프리프레그가 적층된 형태를 갖는다. 본 실시형태의 적층판은, 본 실시형태의 프리프레그를 가짐으로써, 휨이 충분히 저감되어 있고, 우수한 강성 및 내열성을 갖는다.
- [0293] [금속박 피복 적층판]
- [0294] 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은, 본 실시형태의 프리프레그와, 프리프레그의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 갖는다. 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은, 프리프레그를 1 개 또는 복수 포함한다. 프리프레그의 수가 1 개인 경우에는, 금속박 피복 적층판은, 프리프레그의 편면 또는 양면에 금속박이 배치된 형태를 갖는다. 프리프레그의 수가 복수인 경우에는, 금속박 피복 적층판은, 적층한 프리프레그 (프리프레그의 적층체) 의 편면 또는 양면에 금속박이 배치된 형태를 갖는다. 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은, 본 실시형태의 프리프레그를 가짐으로써, 휨이 충분히 저감되어 있고, 우수한 강성 및 내열성을 갖는다.
- [0295] 금속박 (도체층) 으로는, 각종 프린트 배선판 재료에 사용되는 금속박이면 되고, 예를 들어, 구리, 알루미늄 등의 금속박을 들 수 있고, 구리의 금속박으로는, 압연 동박, 전해 동박 등의 동박을 들 수 있다. 도체층의 두께는, 예를 들어, 1 ~ 70 μm 이고, 바람직하게는 1.5 ~ 35 μm 이다.
- [0296] 적층판 및 금속박 피복 적층판의 성형 방법 및 그 성형 조건은, 특별히 한정되지 않고, 일반적인 프린트 배선판용 적층판 및 다층판의 수법 및 조건을 적용할 수 있다. 예를 들어, 적층판 또는 금속박 피복 적층판의 성형시에는 다단 프레스기, 다단 진공 프레스기, 연속 성형기, 오토클레이브 성형기 등을 사용할 수 있다. 또, 적층판 또는 금속박 피복 적층판의 성형 (적층 성형) 에 있어서, 온도는 100 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$, 압력은 면압 2 ~ 100 kgf/cm^2 , 가열 시간은 0.05 ~ 5 시간의 범위가 일반적이다. 또한, 필요에 따라, 150 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 후경화를 실시할 수도 있다. 특히 다단 프레스기를 사용한 경우에는, 프리프레그의 경화를 충분히 촉진시키는 관점에서, 온도 200 $^{\circ}\text{C}$ ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, 압력 10 ~ 40 kgf/cm^2 , 가열 시간 80 분 ~ 130 분이 바람직하고, 온도 215 $^{\circ}\text{C}$ ~ 235 $^{\circ}\text{C}$, 압력 25 ~ 35 kgf/cm^2 , 가열 시간 90 분 ~ 120 분이 보다 바람직하다. 또, 상기 서술한 프리프레그와, 별도 제조한 내층용의 배선판을 조합하여 적층 성형함으로써, 다층판으로 할 수도 있다.
- [0297] [프린트 배선판]
- [0298] 본 실시형태의 프린트 배선판은, 본 실시형태의 프리프레그로 형성된 절연층과, 절연층의 표면에 형성된 도체층을 갖는다. 본 실시형태의 프린트 배선판은, 예를 들어, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층으로 함으로써 형성할 수 있다. 본 실시형태의 프린트 배선판은, 본 실시형태의 프리프레그를 가짐으로써, 휨이 충분히 저감되어 있고, 우수한 강성 및 내열성을 갖는다.
- [0299] 본 실시형태의 프린트 배선판은, 구체적으로는, 예를 들어, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 먼저, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판을 준비한다. 금속박 피복 적층판의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층 (내층 회로) 을 갖는 내층 기관을 제조한다. 다음으로, 내층 기관의 도체층 (내장 회로) 표면에, 소정 수의 프리프레그와, 외층 회로용의 금속박을 이 순서로 적층하고, 가열 가압하여 일체 성형 (적층 성형) 함으로써, 적층체를 얻는다. 또한, 적층 성형의 방법 및 그 성형 조건은, 상기의 적층판 및 금속박 피복 적층판에 있어서의 적층 성형의 방법 및 그 성형 조건과 동일하다. 다음으로, 적층체에 스루홀, 비어홀용의 천공 가공을 실시하고, 이로써 형성된 구멍의 벽면에 도체층 (내장 회로) 과, 외층 회로용의 금속박을 도통시키기 위한 도금 금속 피막을 형성한다. 다음으로, 외층 회로용의 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도

체층 (외층 회로) 을 갖는 외층 기판을 제조한다. 이와 같이 하여 프린트 배선판이 제조된다.

[0300] 또, 금속박 피복 적층판을 사용하지 않는 경우에는, 상기 프리프레그에, 회로가 되는 도체층을 형성하고 프린트 배선판을 제작해도 된다. 이 때, 도체층의 형성에 무전해 도금의 수법을 사용할 수도 있다.

[0301] [다층 프린트 배선판 (다층 코어리스 기판)]

[0302] 본 실시형태의 다층 프린트 배선판은, 제 1 절연층과, 제 1 절연층의 편면측에 적층된 1 개 또는 복수의 제 2 절연층으로 이루어지는 복수의 절연층과, 복수의 절연층의 각각의 사이에 배치된 제 1 도체층과, 복수의 절연층의 최외층의 표면에 배치된 제 2 도체층으로 이루어지는 복수의 도체층을 갖고, 제 1 절연층 및 상기 제 2 절연층이, 각각, 본 실시형태의 프리프레그의 경화물을 갖는다. 본 실시형태의 다층 프린트 배선판의 구체예를 도 9 에 나타낸다. 도 9 에 나타내는 다층 프린트 배선판은, 제 1 절연층 (1) 과, 제 1 절연층 (1) 의 편면 방향 (도시 하면 방향) 에 적층된 2 개의 제 2 절연층 (2) 을 포함하고, 제 1 절연층 (1) 및 2 개의 제 2 절연층 (2) 은, 각각 1 개의 본 실시형태의 프리프레그로 형성되어 있다. 또, 도 9 에 나타내는 다층 프린트 배선판은, 복수의 절연층 (1, 2) 의 각각의 사이에 배치된 제 1 도체층 (3), 및, 그들 복수의 절연층 (1, 2) 의 최외층에 배치된 제 2 도체층 (3) 으로 이루어지는 복수의 도체층을 가지고 있다.

[0303] 본 실시형태의 다층 프린트 배선판은, 예를 들어, 제 1 절연층의 편면 방향에만, 제 2 절연층을 적층시키는, 이른바 코어리스 타입의 다층 프린트 배선판 (다층 코어리스 기판) 이다. 다층 코어리스 기판에서는, 통상, 프리프레그로 형성된 절연층의 편면 방향에만, 다른 프리프레그로 형성된 다른 절연층을 적층시키기 때문에, 기판의 휨의 문제가 현저하다. 이에 대하여, 본 실시형태의 다층 프린트 배선판은, 본 실시형태의 프리프레그를 가짐으로써, 휨이 충분히 저감되어 있고, 우수한 강성 및 내열성을 갖는다. 이 때문에, 본 실시형태의 수지 조성물은, 다층 코어리스 기판에 있어서, 휨을 충분히 저감 (저휨을 달성) 시킬 수 있는 점에서, 반도체 패키지용 다층 코어리스 기판으로서 유효하게 사용할 수 있다.

[0304] 본 실시형태의 다층 프린트 배선판은, 예를 들어, 본원 실시예에 기재된 방법을 참조할 수 있다.

[0305] 이하에 실시예 및 비교예를 사용하여 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 한정되지 않는다.

[0306] [합성예 1]

[0307] α -나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 (SN495VCN) 은 이하의 순서로 합성하여 사용하였다.

[0308] α -나프톨아르알킬 수지 (SN495V, OH 기 당량 : 236 g/eq., 신닛테즈 화학 (주) 제조 : 나프톨아르알킬의 반복 단위수 n 은 1 ~ 5 의 것이 포함된다.) 0.47 몰 (OH 기 환산) 을, 클로로포름 500 ml 에 용해시키고, 이 용액에 트리에틸아민 0.7 몰을 첨가하였다 (용액 1). 온도를 -10 °C 로 유지하면서, 0.93 몰의 염화시안을 용해시킨 클로로포름 용액 300 g 에, 상기 용액 1 을 1.5 시간에 걸쳐 적하하고, 적하 종료 후, 30 분 교반하였다. 그 후 추가로, 0.1 몰의 트리에틸아민과 클로로포름 30 g 의 혼합 용액을 반응기 내에 적하하고, 30 분 교반하여 반응을 완결시켰다. 부생한 트리에틸아민의 염산염을 반응액으로부터 여과 분리한 후, 얻어진 여과액을 0.1 N 염산 500 ml 로 세정한 후, 물 500 ml 로의 세정을 4 회 반복하였다. 이것을 황산나트륨에 의해 건조시킨 후, 75 °C 에서 이베퍼레이트하고, 추가로 90 °C 에서 감압 탈기함으로써, 갈색 고형의 상기 식 (1a) 로 나타내는 α -나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 (식 중의 R^{1d} 는 모두 수소 원자이다.) 을 얻었다. 얻어진 α -나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물을 적외 흡수 스펙트럼에 의해 분석한 결과, 2264 cm⁻¹ 부근에 시안산에스테르기의 흡수가 확인되었다.

[0309] [실시예 1]

[0310] 비페닐아르알킬형 페놀 화합물 (KAYAHARD GPH-103, 닛폰 화약 (주) 제조, 수산기 당량 : 231 g/eq.) 36 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH, 에폭시 당량 : 320 g/eq., 닛폰 화약 (주) 제조) 39 질량부, 나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지 (HP-9900, 에폭시 당량 : 274 g/eq., DIC (주) 제조) 7 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드디페닐)메탄 (BMI-70, 케이·아이 화성 (주) 제조) 18 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μ m, 아도마텍스 (주) 제조) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB, 평균 입경 1.5 μ m, 아도마텍스 (주) 제조) 100 질량부, 실리콘 복합 파우더 (KMP-600, 닛신 화학 (주) 제조) 20 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161, 빅케미 제팬 (주) 제조) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111, 빅케미 제팬 (주) 제조) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403, 신에즈 화학 (주) 제조) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸

(도쿄 화학 공업 (주) 제조) 0.5 질량부를 배합 (혼합) 하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0311] [실시에 2]

[0312] 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH) 의 배합량을 39 질량부 대신에 19 질량부로 하고, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 (HP-6000, 에폭시 당량 : 250 g/eq., DIC (주) 제조) 20 질량부를 배합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0313] [실시에 3]

[0314] 슬러리 실리카 2 (SC-5050MOB) 및 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0315] [실시에 4]

[0316] 슬러리 실리카 2 (SC-5050MOB) 의 배합량을 100 질량부 대신에 50 질량부로 하고, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0317] [실시에 5]

[0318] 비페닐아르알킬형 페놀 화합물 (KAYAHARD GPH-103) 20 질량부, 페놀 변성 자일렌 화합물 (자이스타 GP-100, 푸도 (주), 페놀 당량 : 194 g/eq.) 15 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH) 34 질량부, 나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지 (HP-9900) 5 질량부, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 (HP-7200L, 에폭시 당량 : 249 g/eq., DIC (주) 제조) 7 질량부, 폴리페닐메탄말레이미드 화합물 (BMI-2300, 다이와 화학 공업 (주) 제조) 19 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μm) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB, 평균 입경 1.5 μm) 100 질량부, 실리콘 복합 파우더 (KMP-600) 20 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0319] [실시에 6]

[0320] 나프톨아르알킬형 페놀 화합물 (SN-495V, 신닛테츠 화학 (주) 제조, 수산기 당량 : 236 g/eq.) 41 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH) 45 질량부, 나프탈렌아르알킬형 에폭시 수지 (HP-9900) 9 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70) 5 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μm) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB, 평균 입경 1.5 μm) 100 질량부, 실리콘 복합 파우더 (KMP-600) 20 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0321] [실시에 7]

[0322] 합성예 1 에 기재한 방법으로 합성한 α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 (시아네이트 당량 : 261 g/eq) 34 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH) 15 질량부, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 (HP-6000) 5 질량부, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 (HP-7200L) 26 질량부, 비스페놀 A 형 구조 단위와 탄화수소계 구조 단위로 이루어지는 에폭시 수지 (EPICLON EXA-4816, DIC (주) 제조, 에폭시 당량 : 403 g/eq.) 15 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70) 5 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μm) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB, 평균 입경 1.5 μm) 100 질량부, 실리콘 복합 파우더 (KMP-600) 20 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

플러징제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0323] [실시에 8]

[0324] 비스페놀 A 형 시안산에스테르 화합물 (CA210, 미즈비시 가스 화학 (주) 제조, 시아네이트 당량 : 139 g/eq.) 21 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70) 5 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH) 15 질량부, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 (HP-6000) 5 질량부, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 (HP-7200L) 54 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μm) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB, 평균 입경 1.5 μm) 100 질량부, 실리콘 복합 파우더 (KMP-600) 20 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐 이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0325] [비교예 1]

[0326] 합성예 1 에 기재한 방법으로 합성한 α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 (시아네이트 당량 : 261 g/eq) 40 질량부, 폴리페닐메탄말레이미드 화합물 (BMI-2300) 20 질량부, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 (HP-6000) 40 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μm) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB, 평균 입경 1.5 μm) 100 질량부, 실리콘 복합 파우더 (KMP-600) 20 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0327] [비교예 2]

[0328] 비페닐아르알킬형 페놀 화합물 (KAYAHARD GPH-103) 20 질량부, 페놀 변성 자일렌 화합물 (자이스타 GP-100) 15 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH) 30 질량부, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지 (HP-7200L) 20 질량부, 비스(3-에틸-5-메틸-말레이미드페닐)메탄 (BMI-70) 15 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μm) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB, 평균 입경 1.5 μm) 100 질량부, 실리콘 복합 파우더 (KMP-600) 20 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0329] [비교예 3]

[0330] 합성예 1 에 기재한 방법으로 합성한 α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 5 질량부, 폴리페닐메탄말레이미드 화합물 (BMI-2300) 50 질량부, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지 (NC-3000-FH) 10 질량부, 알케닐 치환 나디이미드 화합물 (BANI-M, 마루젠 석유 화학 (주) 제품) 35 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μm) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB, 평균 입경 1.5 μm) 100 질량부, 실리콘 복합 파우더 (KMP-600) 20 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 °C 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 중의 수지 조성물의 함유량 (고형분량) 은, 73 체적% 였다.

[0331] [비교예 4]

[0332] 합성예 1 에 기재한 방법으로 합성한 α-나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 30 질량부, 폴리페닐메탄말레이미드 화합물 (BMI-2300) 35 질량부, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 (HP-6000) 5 질량부, 아크릴산에스테르 고

무 화합물 (테이산레진 SG-P3, 나가세 켈텍스 (주) 제조) 30 질량부, 슬러리 실리카 1 (SC2050-MB, 평균 입경 0.7 μm) 100 질량부, 슬러리 실리카 2 (SC5050-MOB) 100 질량부, 습윤 분산제 1 (DISPERBYK-161) 1 질량부, 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 2 질량부, 실란 커플링제 (KBM-403) 1 질량부, 2,4,5-트리페닐이미다졸 0.5 질량부를 혼합하고, 그 후 메틸에틸케톤으로 희석하여 바니시 (수지 조성물) 를 얻었다. 이 바니시 (수지 조성물) 를 E 유리 (유니티카 (주) 제조 IPC#1030) 에 함침 도공하고, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 분간 가열 건조시켜 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0333] [비교예 5]

[0334] 슬러리 실리카 2 (SC-5050MOB) 및 습윤 분산제 2 (DISPERBYK-111) 를 사용하지 않고, 슬러리 실리카 1 (SC-2050MB) 의 배합량을 100 질량부 대신에 75 질량부로 한 것 이외에는, 비교예 4 와 동일하게 하여 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 중의 수지 조성물 (고형분량) 의 함유량은, 73 체적% 였다.

[0335] [물성 측정 평가]

[0336] 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그를 사용하여, 이하의 각 항목에 나타내는 순서에 의해 물성 측정 평가용의 샘플을 제작하고, 기계 특성 (40 $^{\circ}\text{C}$, 170 $^{\circ}\text{C}$, 230 $^{\circ}\text{C}$, 260 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률), 유리 전이 온도 (Tg), 휨량 (2 종류), 흡수율, 강성을 측정 평가하였다. 실시예의 결과를 정리하여 표 1 에 나타내고, 비교예의 결과를 정리하여 표 2 에 나타낸다.

[0337] [기계 특성]

[0338] 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그 1 장의 상하 양면에, 동박 (3EC-VLP, 미즈이 금속 광업 (주) 제조, 두께 12 μm) 을 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100 분간의 적층 성형 (열경화) 을 실시하여, 프리프레그로 형성된 절연층과 동박을 갖는 동박 피복 적층판을 얻었다. 이 동박 피복 적층판의 절연층의 두께는, 45 μm 정도였다. 얻어진 동박 피복 적층판을 다이싱 소로 사이즈 5.0 mm \times 20 mm 로 절단 후, 표면의 동박을 에칭에 의해 제거하여, 측정용 샘플을 얻었다. 이 측정용 샘플을 사용하고, JIS C6481 에 준거하여 동적 점탄성 분석 장치 (TA 인스트루먼트 제조) 로 DMA 법에 의해, 기계 특성 (40 $^{\circ}\text{C}$, 170 $^{\circ}\text{C}$, 230 $^{\circ}\text{C}$, 260 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서의 저장 탄성률 (E')) 을 측정하였다 (n = 3 의 평균치).

[0339] [유리 전이 온도 (Tg)]

[0340] 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그 1 장의 상하 양면에, 동박 (3EC-VLP, 두께 12 μm) 을 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100 분간의 적층 성형 (열경화) 을 실시하여, 프리프레그로 형성된 절연층과 동박을 갖는 동박 피복 적층판을 얻었다. 이 동박 피복 적층판의 절연층의 두께는, 45 μm 정도였다. 얻어진 동박 피복 적층판을 다이싱 소로 사이즈 12.7 mm \times 2.5 mm 로 절단 후, 표면의 동박을 에칭에 의해 제거하여, 측정용 샘플을 얻었다. 이 측정용 샘플을 사용하고, JIS C6481 에 준거하여 동적 점탄성 분석 장치 (TA 인스트루먼트 제조) 로 DMA 법에 의해, 유리 전이 온도 (Tg) 를 측정하였다 (n = 3 의 평균치).

[0341] [휨량 : 바이메탈법]

[0342] 먼저, 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그 1 장의 상하 양면에, 동박 (3EC-VLP, 두께 12 μm) 을 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120 분간의 적층 성형 (열경화) 을 실시하여, 동박 피복 적층판을 얻었다. 다음으로, 얻어진 동박 피복 적층판으로부터 상기 동박을 에칭에 의해 제거하였다. 이어서, 동박을 제거한 적층판의 편면에, 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그 1 장을 추가로 배치하고, 그 상하 양면에, 상기 동박 (3EC-VLP, 두께 12 μm) 을 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120 분간의 적층 성형 (열경화) 을 실시하여, 다시 동박 피복 적층판을 얻었다. 또한, 얻어진 동박 피복 적층판으로부터 상기 동박을 에칭에 의해 제거하여, 적층판을 얻었다. 그리고, 얻어진 적층판으로부터 20 mm \times 200 mm 의 단축상 판을 절단하고, 2 장짜로 적층한 프리프레그의 면을 위로 하여, 장축 방향 양단의 휨량의 최대치를 금척으로 측정하고, 그 평균치를 바이메탈법에 의한 「휨량」 으로 하였다.

[0343] [휨량 : 다층 코어리스 기관]

[0344] 먼저, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 지지체 (a) 가 되는 프리프레그의 양면에, 캐리어 부착 극박 동박 (b1) (MT18Ex, 미즈이 금속 광업 (주) 제조, 두께 5 μm) 의 캐리어 동박면을 프리프레그측을 향하여 배치하고, 그 위에 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그 (c1) 을 추가로 배치하고, 그 위에 동박 (d) (3EC-VLP, 두께 12 μm) 를 추가로 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120 분간의 적층 성형을 실시하여 도

2 에 나타내는 동박 피복 적층판을 얻었다.

[0345] 이어서, 얻어진 도 2 에 나타내는 동박 피복 적층판의 상기 동박 (d) 를, 예를 들어 도 3 에 나타내는 바와 같이 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층 (d') 를 형성하였다. 다음으로, 도체층 (d') 가 형성된 도 3 에 나타내는 적층판 상에, 도 4 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그 (c2) 를 배치하고, 그 위에 추가로, 캐리어 부착 극박 동박 (b2) (MT18Ex, 두께 5 μm) 를 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120 분간의 적층 성형을 실시하여 도 5 에 나타내는 동박 피복 적층판을 얻었다.

[0346] 이어서, 도 5 에 나타내는 동박 피복 적층판에 있어서, 지지체 (a) (경화한 지지체용 프리프레그) 에 배치한 캐리어 부착 극박 동박 (b1) 의 캐리어 동박과 극박 동박을 박리함으로써, 도 6 에 나타내는 바와 같이, 지지체 (a) 로부터 2 장의 적층판을 박리하고, 추가로, 이들 각 적층판에 있어서의 상부의 캐리어 부착 극박 동박 (b2) 로부터 캐리어 동박을 박리하였다. 다음으로, 얻어진 각 적층판의 상하의 극박 동박 상에 레이저 가공기에 의한 가공을 실시하고, 도 7 에 나타내는 바와 같이, 화학 구리 도금으로 소정의 비아 (v) 를 형성하였다. 그 후, 예를 들어 도 8 에 나타내는 바와 같이, 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 도체층을 형성하고, 다층 코어리스 기판의 패널 (사이즈 : 500 mm \times 400 mm) 을 얻었다. 그리고, 얻어진 패널의 4 개 각 및 4 변 중앙 부분의 합계 8 개 지점에 있어서의 휨량을 금척으로 측정하고, 그 평균치를 다층 코어리스 기판의 패널의 「휨량」으로 하였다.

[0347] [내열성]

[0348] 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그를 9 장 중첩하고 상하 양면에, 동박 (3EC-VLP, 두께 12 μm) 을 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100 분간의 적층 성형 (열경화) 을 실시하여, 프리프레그로 형성된 절연층과 동박을 갖는 동박 피복 적층판을 얻었다. 얻어진 동박 피복 적층판을 사이즈 50 mm \times 50 mm 로 절단하여, 측정용 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플의 전처리로서, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에서 1 시간 방치한 후에, 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 땀납조에 부유시키고, 30 분간 방치함으로써, 평가를 실시하였다. 30 분 경과 후에 샘플의 동박, 샘플 간, 및 샘플의 프리프레그층 간의 델라미네이션의 발생의 유무를 확인하였다. 델라미네이션이 발생하지 않은 경우를 「A」로 하고, 발생한 경우를 「B」로 하였다.

[0349] [흡수율]

[0350] 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그를 9 장 중첩하고 상하 양면에, 동박 (3EC-VLP, 두께 12 μm) 을 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100 분간의 적층 성형 (열경화) 을 실시하여, 프리프레그로 형성된 절연층과 동박을 갖는 동박 피복 적층판을 얻었다. 얻어진 구리 피복 적층판으로부터, 동박을 에칭에 의해 제거한 후에, 사이즈 50 \times 50 mm 로 절단하여, 측정용 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플의 전처리로서, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 항온조에서 1 시간 방치한 후에, 칭량에 의해 중량 A (g) 를 얻었다. 칭량한 샘플을 85 $^{\circ}\text{C}$, 85 % RH 의 항온 항습조에 1 주간 방치한 후에, 칭량에 의해 중량 B (g) 를 얻었다. 하기 식으로부터 흡수율을 평가하였다.

[0351] 흡수율 (%) = $(B - A)/A \times 100$ 식

[0352] [강성]

[0353] 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 프리프레그 1 장의 상하 양면에, 동박 (3EC-VLP, 두께 12 μm) 을 배치하고, 압력 30 kgf/cm^2 , 온도 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100 분간의 적층 성형 (열경화) 을 실시하여, 소정의 절연층 두께의 동박 피복 적층판을 얻었다. 얻어진 구리 피복 적층판으로부터, 동박을 에칭에 의해 제거한 후에, 사이즈 20 \times 200 mm 로 절단하여, 측정용 샘플을 얻었다. 측정용 샘플을 측정대 상으로부터 50 mm 돌출하도록 설치하고, 외팔보에서의 휨량의 최대치를 휨량으로 하였다.

[0354] [표 1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
탄성률 (GPa)	E'(40)	20	20	16	19	18	19	20	19
	E'(170)	16	18	14	16	15	16	17	17
	E'(230)	10	12	9	9	9	8	10	9
	E'(260)	9	10	7	8	8	8	9	8
0.80<b/a<0.95		0.82	0.89	0.84	0.84	0.8	0.84	0.86	0.88
0.40<c/a<0.65		0.5	0.61	0.53	0.47	0.51	0.44	0.48	0.45
0.40<d/a<0.65		0.45	0.51	0.41	0.42	0.45	0.41	0.43	0.4
Tg	(°C)	195	214	195	195	178	191	208	207
휨량	바이메탈법 (mm)	1.5	1.9	1.4	1.7	1.5	1.7	1.6	1.8
	다층 코어리스 패널 (mm)	0.8	1.1	0.7	1	1	1.1	0.9	0.9
내열성		A	A	A	A	A	A	A	A
흡수율	(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4
강성	(mm)	8	9	13	12	8	9	10	9

[0355] ※표 중, E'(x) (x = 40, 170, 230, 260) 는, x °C 에 있어서의 저장 탄성률을 나타낸다.

[0356] [표 2]

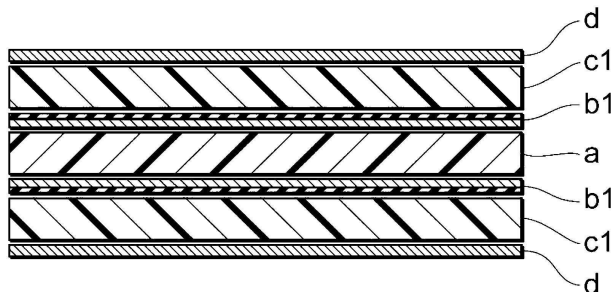
		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
탄성률 (GPa)	E'(40)	20	18	18	11	8
	E'(170)	18	13	18	10	7
	E'(230)	14	8	17	8	5
	E'(260)	8	8	16	8	4
0.80<b/a<0.95		0.9	0.68	0.98	0.9	0.91
0.40<c/a<0.65		0.71	0.45	0.94	0.74	0.73
0.40<d/a<0.65		0.41	0.43	0.88	0.69	0.51
Tg	(°C)	305	163	350<	278	278
휨량	바이메탈법 (mm)	4.5	2.1	8	1.8	1.8
	다층 코어리스 패널 (mm)	1.8	1.2	6	0.9	0.9
내열성		A	B	A	B	B
흡수율	(%)	0.4	0.3	0.6	0.8	0.8
강성	(mm)	8	11	11	33	48

[0357] ※표 중, E'(x) (x = 40, 170, 230, 260) 는, x °C 에 있어서의 저장 탄성률을 나타낸다.

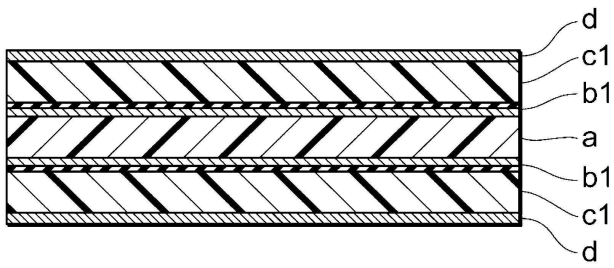
[0358] 본 출원은, 2017년 12월 27일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허출원 (특원 2017-250350) 에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

도면

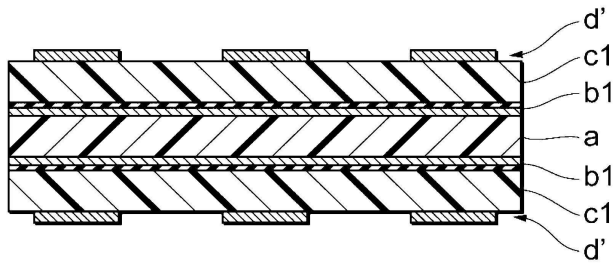
도면1



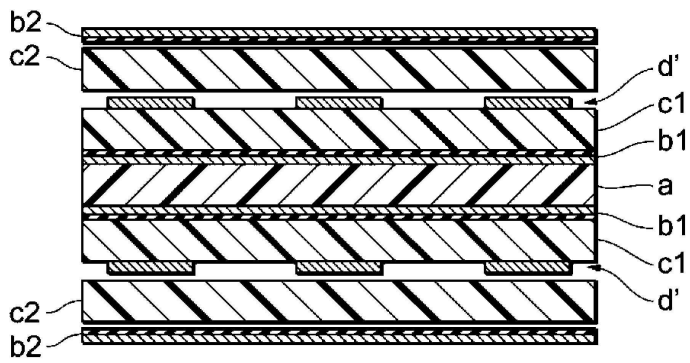
도면2



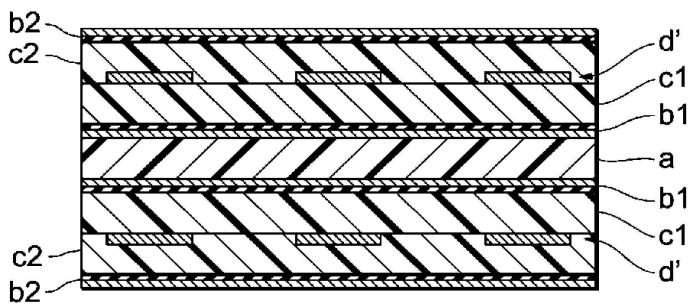
도면3



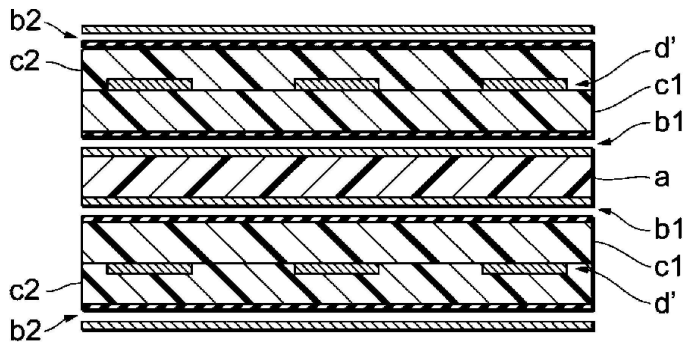
도면4



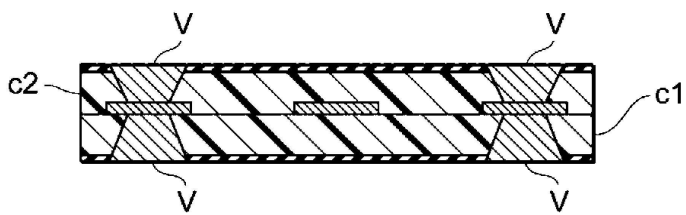
도면5



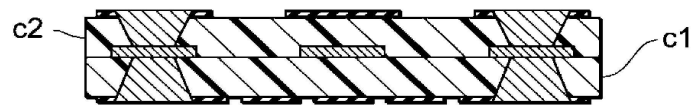
도면6



도면7



도면8



도면9

