



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월13일
 (11) 등록번호 10-1971757
 (24) 등록일자 2019년04월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 71/12 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C08F 283/08* (2006.01)
C08G 65/335 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08K 5/5313 (2006.01) *C08K 5/5399* (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7026471
 (22) 출원일자(국제) 2013년03월14일
 심사청구일자 2018년01월22일
 (85) 번역문제출일자 2014년09월22일
 (65) 공개번호 10-2014-0146589
 (43) 공개일자 2014년12월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2013/057220
 (87) 국제공개번호 WO 2013/146302
 국제공개일자 2013년10월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2012-077449 2012년03월29일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008088079 A
 JP2009073996 A
 KR1020120000081 A
 WO2009041137 A1

- (73) 특허권자
 미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 5반 2고
 (72) 발명자
 이토 쇼우이치
 일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
 미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 도쿄테쿠노
 파쿠 나이
 후카사와 에미
 일본 도쿄도 가츠시카쿠 니이주쿠 6초메 1방 1고
 미츠비시 가스 가가쿠 가부시카가이샤 도쿄테쿠노
 파쿠 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

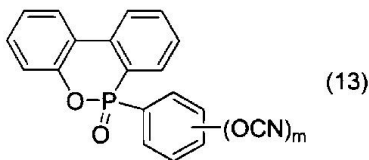
전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 수지 조성물, 프리프레그, 수지 시트 및 금속박 피복 적층판

(57) 요약

높은 난연성을 가질뿐만 아니라, 내열성, 동박과의 필 강도, 열팽창률, 흡습 내열성 및 전기 특성도 우수한 수지 조성물, 이것을 사용한 프리프레그 및 단층 혹은 적층 시트 그리고 그 프리프레그를 사용한 금속박 피복 적층판 등을 제공한다. 본 발명의 수지 조성물은 수평균 분자량이 500 ~ 5000 인 폴리페닐렌에테르 (A), 하기 식 (13) 으로 나타내는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B), 시클로포스파젠 화합물 (C), 비할로겐계 에폭시 수지 (D), 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 시안산에스테르 화합물 (E), 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F), 그리고 충전재 (G) 를 함유하고, 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 1 ~ 10 질량부인 수지 조성물이다.



(식 중, m 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다)

(72) 발명자

우에노 요시타카

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

야기누마 미치오

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

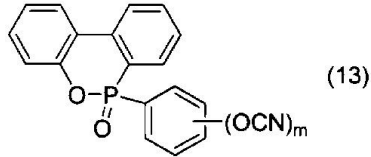
명세서

청구범위

청구항 1

수평균 분자량이 500 ~ 5000 인 폴리페닐렌에테르 (A), 하기 식 (13) :

[화학식 1]



(식 중, m 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다)

으로 나타내는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B), 시클로포스파젠 화합물 (C), 비할로젠계 에폭시 수지 (D), 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 시안산에스테르 화합물 (E), 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F), 그리고 충전재 (G) 를 함유하고,

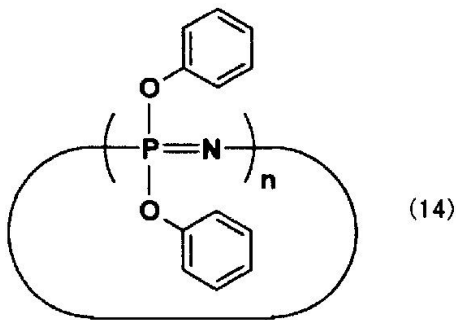
상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 1 ~ 10 질량부인 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 시클로포스파젠 화합물 (C) 가 하기 식 (14) :

[화학식 2]



(식 중, n 은 3 ~ 6 의 정수를 나타낸다)

로 나타내는 것인 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

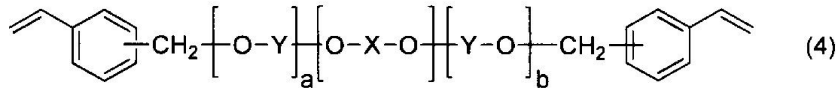
상기 시클로포스파젠 화합물 (C) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 10 ~ 25 질량부인 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

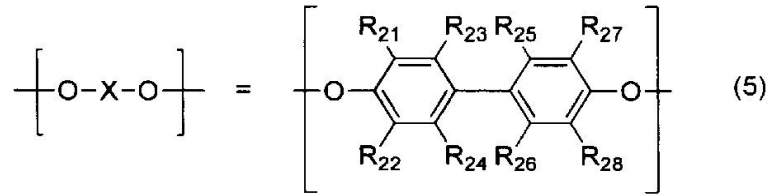
상기 폴리페닐렌에테르 (A) 가 하기 일반식 (4) :

[화학식 3]



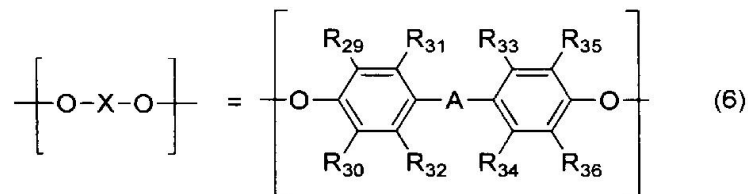
(식 (4) 중, $-(\text{O}-\text{X}-\text{O})-$ 는 하기 일반식 (5) 또는 (6) :

[화학식 4]



(식 중, $\text{R}_{21}, \text{R}_{22}, \text{R}_{23}, \text{R}_{27}$ 및 R_{28} 은 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, $\text{R}_{24}, \text{R}_{25}$ 및 R_{26} 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 된다)

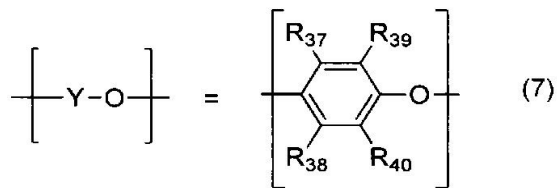
[화학식 5]



(식 중, $\text{R}_{29}, \text{R}_{30}, \text{R}_{31}, \text{R}_{32}, \text{R}_{33}, \text{R}_{34}, \text{R}_{35}$ 및 R_{36} 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, $-\text{A}-$ 는 탄소수 20 이하의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 2 개의 탄화수소기이다)

으로 나타내는 구조로 이루어지고, $-(\text{Y}-\text{O})-$ 는 하기 일반식 (7) :

[화학식 6]



(식 중, R_{39} 및 R_{40} 은 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, R_{37} 및 R_{38} 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 된다)

로 나타내는 구조로 이루어지고, 1 종류의 구조 또는 2 종류 이상의 구조가 랜덤하게 배열되어 있다. a 및 b 는 각각 독립적으로 0 ~ 100 의 정수를 나타내고, 적어도 어느 일방은 0 은 아니다.)

로 나타내는 것인 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 폴리페닐렌에테르 (A) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 40 ~ 80 질량부인 수

지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 비할로겐계 에폭시 수지 (D) 가 나프탈렌 변성 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 및 비스페놀 A 형 에폭시 수지로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 비할로겐계 에폭시 수지 (D) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 3 ~ 20 질량부인 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 시안산에스테르 화합물 (E) 가 비스페놀 A 형 시안산에스테르 화합물 및 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 시안산에스테르 화합물 (E) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 5 ~ 30 질량부인 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 0.1 ~ 5 질량부인 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F) 가 200 ~ 1000 의 수평균 분자량을 갖는 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 충전재 (G) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 20 ~ 150 질량부인 수지 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 충전재 (G) 가 실리카인 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항에 기재된 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포하여 이루어지는 프리프레그.

청구항 15

제 14 항에 기재된 프리프레그를 적어도 1 장 이상 중첩하고, 그 편면 혹은 양면에 금속박을 배치하여 적층 성형하여 이루어지는 금속박 피복 적층판.

청구항 16

제 1 항에 기재된 수지 조성물을 시트상으로 성형하여 이루어지는 단층 시트.

청구항 17

제 1 항에 기재된 수지 조성물을 시트 기재의 표면에 도포 및 건조시켜 이루어지는 적층 시트.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 시트 기재가 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리부텐, 폴리부타디엔, 폴리우레탄, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리메틸펜텐 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트를 함유하는 필름, 알루미늄박 및 동박으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 적층 시트.

청구항 19

절연층과, 상기 절연층의 표면에 형성된 도체층을 함유하는 프린트 배선판으로서,

상기 절연층이 제 1 항에 기재된 수지 조성물을 함유하는 프린트 배선판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수지 조성물, 프리프레그, 수지 시트 및 금속박 피복 적층판 등에 관한 것으로, 특히, 전기 회로를 형성하는 프린트 배선판에 사용되는 프리프레그 및 금속박 피복 적층판 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 퍼스널 컴퓨터, 서버를 비롯한 정보 단말 기기, 및 인터넷 루터나 광 통신 등의 통신 기기는 대용량의 정보를 고속으로 처리하는 것이 요구되고, 전기 신호의 고속화·고주파화가 진행되고 있다. 그에 따라, 이들 에 사용되는 프린트 배선판용 재료에는, 종래 요구되고 있던 난연성, 내열성 및 동박 등과의 필 강도 등의 특성에 더하여, 저유전율화·저유전 정접화가 요구되고 있으며, 이들 특성 요구에 부응하기 위해 수지 조성물의 구성에 여러 가지 시도가 이루어지고 있다.

[0003] 이와 같은 재료에 전기 특성을 부여하기 위해, 불소 수지나 시안산에스테르 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 스티렌을 주로 한 비닐 화합물과 같은 저유전율·저유전 정접을 갖는 수지를 수지 조성물에 함유시키는 수법이 알려져 있다 (예를 들어 특허문헌 1 참조). 그러나, 일반적으로 이와 같은 수지나 화합물을 사용한 적층판은 난연성이 떨어지기 때문에, 높은 난연성을 부여하기 위해서는, 할로겐계 화합물을 수지 조성물에 함유시킬 필요가 있었다 (예를 들어 특허문헌 2 및 3 참조). 그런데, 할로겐계 화합물을 사용하면, 소각시에 다이옥신 등의 유해 물질이 발생할 우려가 있는 등 환경상의 문제가 있다.

[0004] 그래서, 난연성을 높이는 다른 수법으로서, 예를 들어 인이나 질소를 함유하는 화합물을 수지 조성물에 첨가하는 검토가 이루어지고 있다 (예를 들어 특허문헌 4 및 5 참조). 그러나, 질소 함유 화합물의 경우에는 유해한 질소 산화물 생성의 우려가 있으며, 또 종래부터 사용되어 온 인 함유 화합물의 경우에는, 높은 난연성을 부여하기 위해 첨가량을 늘림에 따라, 내열성의 악화, 즉 수지 조성물의 유리 전이 온도 (Tg) 가 저하된다는 문제가 있었다 (예를 들어 특허문헌 6 및 7 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2002-194212호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-273518호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-120173호

- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평11-035795호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2002-194235호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평10-292122호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2003-221430호

발명의 내용

해결하려는 과제

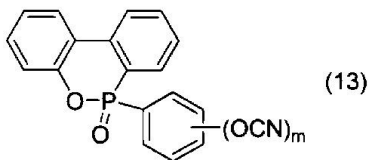
- [0006] 상기 서술한 바와 같이, 종래, 수지 조성물에 질소 함유 화합물이나 인 함유 화합물을 배합함으로써, 할로젠계 화합물을 사용하지 않아도 난연성을 높이는 것은 가능하였다. 그러나, 높은 난연성을 가질뿐만 아니라, 내열성, 동박과의 필 강도, 열팽창률, 흡습 내열성, 저유전율·저유전 정접 등의 전기 특성에 있어서도 고차원으로 밸런스를 잡은 것은 얻지 못하고 있다.
- [0007] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 높은 난연성을 가질뿐만 아니라, 내열성, 동박과의 필 강도, 열팽창률, 흡습 내열성 및 전기 특성도 우수한 프린트 배선판을 실현할 수 있는 수지 조성물, 이것을 사용한 프리프레그 및 단층 혹은 적층 시트, 그리고 상기 프리프레그를 사용한 금속박 피복 적층판이나 프린트 배선판 등을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은 상기 과제에 대해 예의 검토한 결과, 특정한 수평균 분자량을 갖는 폴리페닐렌에테르, 특정한 인 함유 시안산에스테르 화합물, 시클로포스파젠 화합물, 비할로젠계 에폭시 수지, 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 이외의 시안산에스테르 화합물, 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머, 그리고 충전재를 함유하는 수지 조성물을 사용함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명에 도달하였다.
- [0009] 즉, 본 발명은 이하 <1> ~ <19> 를 제공한다.

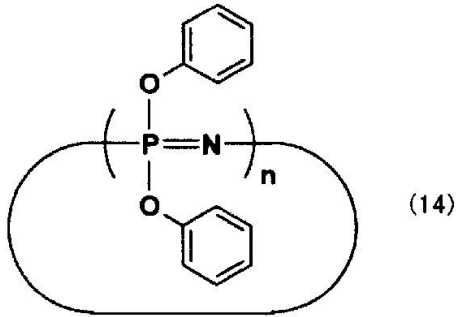
[0010] <1> 수평균 분자량이 500 ~ 5000 인 폴리페닐렌에테르 (A), 하기 식 (13) :

[0011] [화학식 1]



- [0012] .
- [0013] (식 중, m 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다)
- [0014] 으로 나타내는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B), 시클로포스파젠 화합물 (C), 비할로젠계 에폭시 수지 (D), 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 시안산에스테르 화합물 (E), 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F), 그리고 충전재 (G) 를 함유하고, 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 1 ~ 10 질량부인 수지 조성물.
- [0015] <2> 상기 시클로포스파젠 화합물 (C) 가 하기 식 (14) :

[0016] [화학식 2]



[0017]

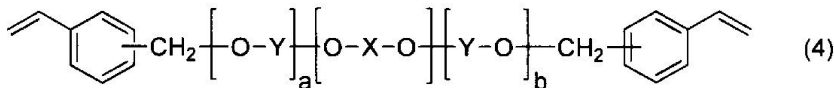
[0018] (식 중, n 은 3 ~ 6 의 정수를 나타낸다)

[0019] 로 나타내는 것인 상기 <1> 에 기재된 수지 조성물.

[0020] <3> 상기 시클로포스파젠 화합물 (C) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 10 ~ 25 질량부인 상기 <1> 또는 <2> 에 기재된 수지 조성물.

[0021] <4> 상기 폴리페닐렌에테르 (A) 가 하기 일반식 (4) :

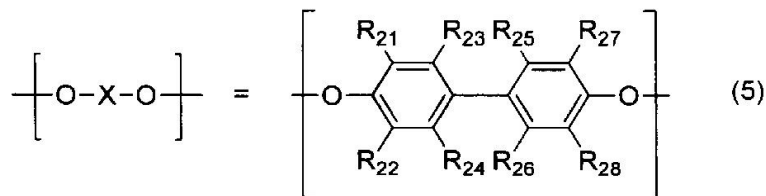
[0022] [화학식 3]



[0023]

[0024] (식 (4) 중, -(O-X-O)- 는 하기 일반식 (5) 또는 (6) :

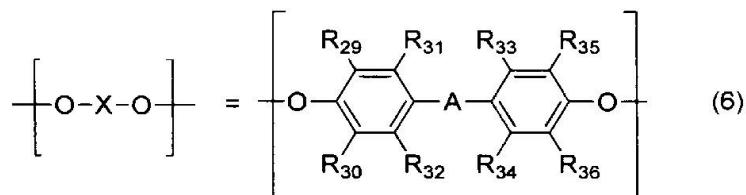
[0025] [화학식 4]



[0026]

[0027] (식 중, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₇ 및 R₂₈ 은 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, R₂₄, R₂₅ 및 R₂₆ 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 된다)

[0028] [화학식 5]

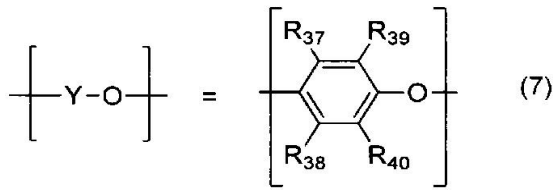


[0029]

[0030] (식 중, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅ 및 R₃₆ 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, -A- 는 탄소수 20 이하의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 2 가의 탄화수소기이다)

[0031] 으로 나타내는 구조로 이루어지고, -(Y-O)- 는 하기 일반식 (7) :

[0032] [화학식 6]



[0033]

[0034] (식 중, R₃₉ 및 R₄₀ 은 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, R₃₇ 및 R₃₈ 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 된다)

[0035] 로 나타내는 구조로 이루어지고, 1 종류의 구조 또는 2 종류 이상의 구조가 랜덤하게 배열되어 있다. a 및 b 는 각각 독립적으로 0 ~ 100 의 정수를 나타내고, 적어도 어느 일방은 0 은 아니다.)

[0036] 로 나타내는 것인 상기 <1> ~ <3> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0037] <5> 상기 폴리페닐렌에테르 (A) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 40 ~ 80 질량부인 상기 <1> ~ <4> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0038] <6> 상기 비할로젠계 에폭시 수치 (D) 가 나프탈렌 변성 에폭시 수치, 크레졸 노볼락형 에폭시 수치 및 비스페놀 A 형 에폭시 수치로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 상기 <1> ~ <5> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0039] <7> 상기 비할로젠계 에폭시 수치 (D) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 3 ~ 20 질량부인 상기 <1> ~ <6> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0040] <8> 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 시안산에스테르 화합물 (E) 가 비스페놀 A 형 시안산에스테르 화합물 및 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상인 상기 <1> ~ <7> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0041] <9> 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 시안산에스테르 화합물 (E) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 5 ~ 30 질량부인 상기 <1> ~ <8> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0042] <10> 상기 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 0.1 ~ 5 질량부인 상기 <1> ~ <9> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0043] <11> 상기 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F) 가 200 ~ 1000 의 수평균 분자량을 갖는 상기 <1> ~ <10> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0044] <12> 상기 충전재 (G) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 20 ~ 150 질량부인 상기 <1> ~ <11> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0045] <13> 상기 충전재 (G) 가 실리카인 상기 <1> ~ <12> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물.

[0046] <14> 상기 <1> ~ <13> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물을 기재에 함침 또는 도포하여 이루어지는 프리프레그.

[0047] <15> 상기 <14> 에 기재된 프리프레그를 적어도 1 장 이상 중첩하고, 그 편면 혹은 양면에 금속박을 배치하여 적층 성형하여 이루어지는 금속박 피복 적층판.

[0048] <16> 상기 <1> ~ <13> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물을 시트상으로 성형하여 이루어지는 단층 시트.

[0049] <17> 상기 <1> ~ <13> 중 어느 한 항에 기재된 수치 조성물을 시트 기재의 표면에 도포 및 건조시켜 이루어지는 적층 시트.

[0050] <18> 상기 시트 기재가 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리부텐, 폴리부타디엔, 폴리우레탄, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리메틸렌, 폴리부틸렌테레프탈레이트를 함유하는 필름, 알루미늄박 및 동박으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종

이상인 상기 <17> 에 기재된 적층 시트.

[0051] <19> 절연층과, 상기 절연층의 표면에 형성된 도체층을 함유하는 프린트 배선판으로서, 상기 절연층이 상기 <1> ~ <13> 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 함유하는 프린트 배선판.

발명의 효과

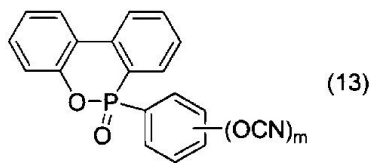
[0052] 본 발명에 의하면, 난연성뿐만 아니라, 내열성, 동박과의 필 강도, 열팽창률, 흡습 내열성 및 전기 특성도 우수한 프리프레그, 단층 혹은 적층 시트, 금속박 피복 적층판 등을 실현할 수 있고, 고성능인 프린트 배선판을 실현할 수 있다. 또, 본 발명의 바람직한 양태에 의하면, 비할로겐계 화합물만으로 이루어지는 수지 조성물 (바꾸어 말하면, 할로겐계 화합물을 함유하지 않는 수지 조성물, 비할로겐계 수지 조성물), 프리프레그, 단층 혹은 적층 시트, 금속박 피복 적층판 등을 실현할 수도 있어, 그 공업적인 실용성은 매우 높은 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 설명한다. 또한, 이하의 실시형태는 본 발명을 설명하기 위한 예시이며, 본 발명은 그 실시형태에만 한정되지 않는다.

[0054] 본 실시형태의 수지 조성물은 수평균 분자량이 500 ~ 5000 인 폴리페닐렌에테르 (A), 하기 식 (13) 으로 나타내는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B), 시클로포스파젠 화합물 (C), 비할로겐계 에폭시 수지 (D), 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 시안산에스테르 화합물 (E), 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F), 그리고 충전제 (G) 를 함유하고, 상기 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 의 함유량이 상기 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 1 ~ 10 질량부인 수지 조성물이다.

[0055] [화학식 7]

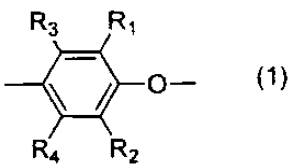


[0056]

[0057] (식 중, m 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다)

[0058] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 폴리페닐렌에테르 (A) 는 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않지만, 하기 일반식 (1) :

[0059] [화학식 8]

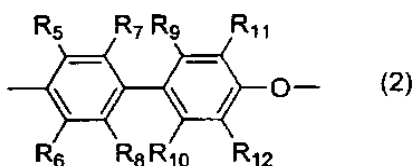


[0060]

[0061] (식 중, R₁, R₂, R₃ 및 R₄ 는 탄소수 6 이하의 알킬기, 아릴기, 할로젠 원자 또는 수소 원자이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 된다)

[0062] 로 나타내는 반복 단위를 적어도 함유하는 중합체인 것이 바람직하다. 그 중합체는 하기 일반식 (2) :

[0063] [화학식 9]



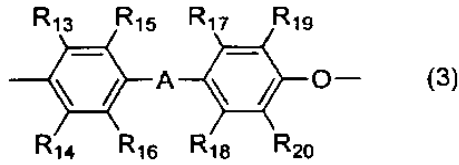
[0064]

[0065] (식 중, R₅, R₆, R₇, R₁₁ 및 R₁₂ 는 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이

해도 되고, R₈, R₉ 및 R₁₀ 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 된다)

[0066] 로 나타내는 반복 단위, 및/또는 하기 일반식 (3) :

[0067] [화학식 10]



[0068]

[0069] (식 중, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉ 및 R₂₀ 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, -A- 는 탄소수 20 이하의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 2 개의 탄화수 소기이다)

[0070] 으로 나타내는 반복 단위를 추가로 함유하고 있어도 된다.

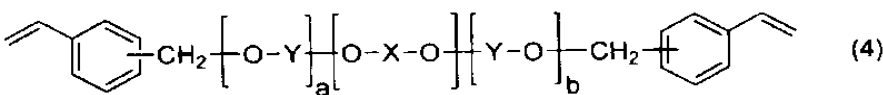
[0071] 폴리페닐렌에테르 (A) 는 그 일부 또는 전부가 비닐벤질기 등의 에틸렌성 불포화기, 에폭시기, 아미노기, 수산기, 메르캡토기, 카르복실기, 및 실릴기 등으로 관능기화된 것, 즉, 변성 폴리페닐렌에테르이어도 된다.

[0072] 변성 폴리페닐렌에테르의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 통상적인 방법에 따라 실시할 수 있다. 예를 들어, 비닐벤질기로 관능기화된 것은, 2 관능 페닐렌에테르 올리고머와 비닐벤질클로라이드를 용체에 용해시키고, 가열 교반하에서 염기를 첨가하여 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 또, 카르복실기로 관능기화된 것은, 예를 들어 라디칼 개시제의 존재하 또는 비존재하에 있어서, 폴리페닐렌에테르에 불포화 카르복실산이나 그 유도체를 용융 혼련하여 반응시킴으로써 제조할 수 있다. 혹은, 폴리페닐렌에테르와 불포화 카르복실산이나 그 유도체를 라디칼 개시제 존재하 또는 비존재하에서 유기 용체에 녹여, 용액하에서 반응시킴으로써 제조할 수도 있다.

[0073] 이들 중에서도, 폴리페닐렌에테르 (A) 는 양 말단에 에틸렌성 불포화기를 갖는 변성 폴리페닐렌에테르를 함유하는 것이 바람직하다. 여기서, 에틸렌성 불포화기로는 이들에 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 에테닐기, 알릴기, 메탈릴기, 프로페닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 및 옥테닐기 등의 알케닐기, 시클로헥세닐기 및 시클로헥세닐기 등의 시클로알케닐기, 비닐벤질기 및 비닐나프틸기 등의 알케닐아릴기 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 비닐벤질기가 바람직하다. 또한, 상기 서술한 폴리페닐렌에테르는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 양 말단의 2 개의 에틸렌성 불포화기는 동일한 관능기이어도 되고, 상이한 관능기이어도 된다.

[0074] 특히, 본 실시형태에 있어서 사용되는 폴리페닐렌에테르 (A) 는 하기 일반식 (4) :

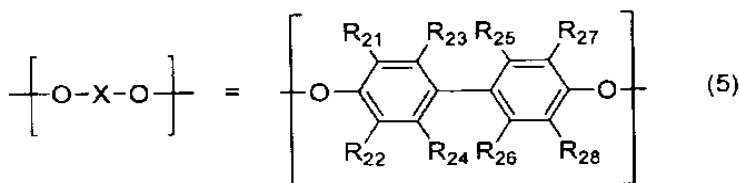
[0075] [화학식 11]



[0076]

[0077] (식 (4) 중, -(O-X-O)- 는 하기 일반식 (5) 또는 (6) :

[0078] [화학식 12]

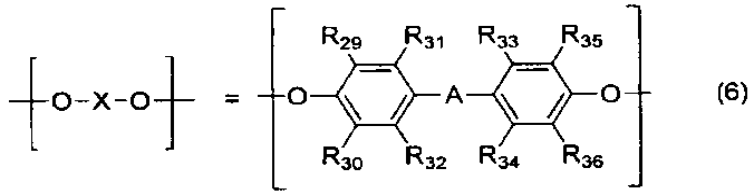


[0079]

[0080] (식 중, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₇ 및 R₂₈ 은 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상

이해도 되고, R₂₄, R₂₅ 및 R₂₆ 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 된다)

[0081] [화학식 13]

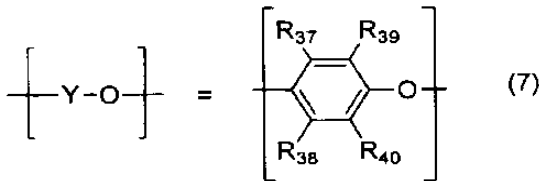


[0082]

[0083] (식 중, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅ 및 R₃₆ 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, -A- 는 탄소수 20 이하의 직사슬형, 분지형 또는 고리형의 2 개의 탄화수 소기이다)

[0084] 으로 나타내는 구조로 이루어지고, -(Y-O)- 는 하기 일반식 (7) :

[0085] [화학식 14]



[0086]

[0087] (식 중, R₃₉ 및 R₄₀ 은 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, R₃₇ 및 R₃₈ 은 수소 원자, 탄소수 6 이하의 알킬기 또는 페닐기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 된다)

[0088] 로 나타내는 구조로 이루어지고, 1 종류의 구조 또는 2 종류 이상의 구조가 랜덤하게 배열되어 있다. a 및 b 는 각각 독립적으로 0 ~ 100 의 정수를 나타내고, 적어도 어느 일방은 1 이상의 정수이다)

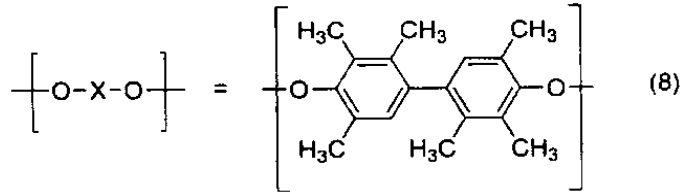
[0089] 로 나타내는 변성 폴리페닐렌에테르를 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0090] 여기서, 탄소수 6 이하의 알킬기란, 탄소수가 1 ~ 6 개인 직사슬형 또는 분지형의 알킬기를 의미하고, 그 구체 예로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, iso-프로필기, n-부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 또, 아릴기란, 탄소수가 6 ~ 14 개인 단고리성 고리형기, 또는 2 고리성 혹은 3 고리성 고리형기 등의 축합 고리형기를 의미하고, 그 구체예로는, 페닐기, 인데닐기, 나프틸기, 아즈레닐기, 헵타레닐기, 비페닐기, 인다세닐기, 아세나프틸레닐기, 플루오레닐기, 페날레닐기, 페난트레닐기, 안트라세닐기, 시클로펜타시클로옥테닐기, 또는 벤조시클로옥테닐기 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 또한, 할로젠 원자로는, 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다.

[0091] 상기 일반식 (3) 및 (6) 에 있어서의 -A- 로는, 예를 들어, 메틸렌, 에틸리덴, 1-메틸에틸리덴, 1,1-프로필리덴, 1,4-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴), 1,3-페닐렌비스(1-메틸에틸리덴), 시클로헥실리덴, 페닐메틸렌, 나프틸메틸렌, 1-페닐에틸리덴 등의 2 개의 유기기를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

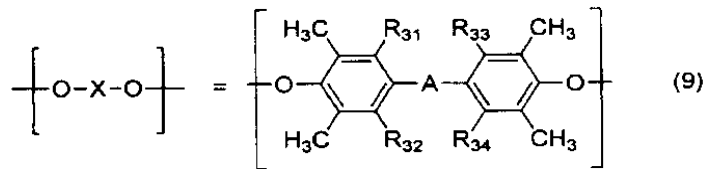
[0092] 상기 일반식 (4) 로 나타내는 폴리페닐렌에테르 중에서는, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₇, R₂₈, R₃₉ 및 R₄₀ 이 탄소수 3 이하의 알킬기이고, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇ 및 R₃₈ 이 수소 원자 또는 탄소수 3 이하의 알킬기인 폴리페닐렌에테르가 보다 바람직하다. 특히, 상기 일반식 (5) 또는 (6) 으로 나타내는 구조 중의 -(O-X-O)- 가 하기 식 (8), 하기 일반식 (9) 또는 (10) 이고, 상기 일반식 (7) 로 나타내는 구조 중의 -(Y-O)- 가 하기 식 (11) 또는 (12) 이거나, 혹은 하기 식 (11) 과 하기 식 (12) 가 랜덤하게 배열된 것인 폴리페닐렌에테르가 특히 바람직하다.

[0093] [화학식 15]



[0094]

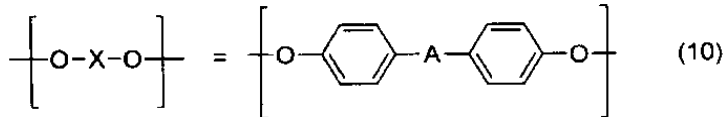
[0095] [화학식 16]



[0096]

[0097] (식 중, R₃₁, R₃₂, R₃₃ 및 R₃₄ 는 수소 원자 또는 메틸기이고, 이들은 서로 동일하거나 또는 상이해도 되고, -A- 는 탄소수 20 이하의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 2 개의 탄화수소기이다)

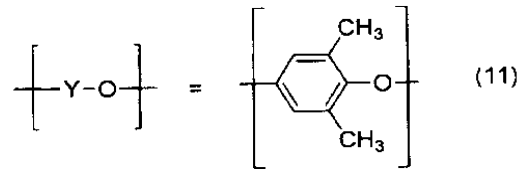
[0098] [화학식 17]



[0099]

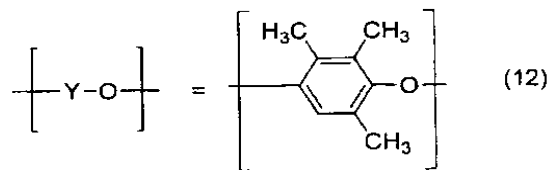
[0100] (식 중, -A- 는 탄소수 20 이하의 직사슬형, 분기형 또는 고리형의 2 개의 탄화수소기이다)

[0101] [화학식 18]



[0102]

[0103] [화학식 19]



[0104]

[0105] 상기 일반식 (4) 로 나타내는 변성 폴리페닐렌에테르의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어, 2 관능 페놀 화합물과 1 관능 페놀 화합물을 산화 커플링시켜 얻어지는 2 관능 페닐렌에테르 올리고머의 말단 페놀성 수산기를 비닐벤질에테르화함으로써 제조할 수 있다.

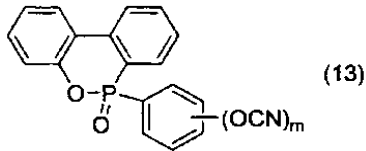
[0106] 폴리페닐렌에테르 (A) 의 수평균 분자량은, 취급성의 관점에서, GPC 법에 의한 폴리스티렌 환산으로 500 ~ 5000 의 범위이고, 1000 ~ 2500 의 범위가 보다 바람직하다. 수평균 분자량이 500 이상임으로써, 도포막상으로 했을 때에 잘 끈적거리지 않고, 또, 5000 이하임으로써, 용제에 대한 용해성의 저하를 방지할 수 있다.

[0107] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 폴리페닐렌에테르 (A) 의 함유량은 원하는 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분 100 질량부에 대해, 40 ~ 80 중량부가 바람직하고, 전기 특성이나 난연성, 필 강도의 관점에서, 45 ~ 75 질량부가 보다 바람직하고, 50 ~ 70 질량부가 특히 바람직하다. 또한, 폴리페닐렌에테르 (A) 는 본 실시형태의 수지 조성물의 주성분인 것이 바람직하다. 일반적으로, 폴리페닐렌에테르는 난연성이 낮은 경향이 있기 때문에, 상기 서술한 작용 효과의 기술적 의의

는, 본 실시형태의 수지 조성물의 주성분이 폴리페닐렌에테르 (A) 인 양태에 각별히 현저해진다. 여기서, 주성분이란, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분 중에서 가장 질량 비율이 큰 것을 의미한다.

[0108] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 는 하기 식 (13) 으로 나타내는 것이다. 이와 같이 인 원자 및 시아나토기를 갖는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 를 사용함으로써, 얻어지는 프린트 배선판용 재료의 난연성 및 수지 내열성을 향상시킬 수 있다. 하기 식 (13) 으로 나타내는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 의 시판품으로는, 예를 들어 Lonza 사 제조의 상품 FR-300 을 들 수 있다.

[0109] [화학식 20]



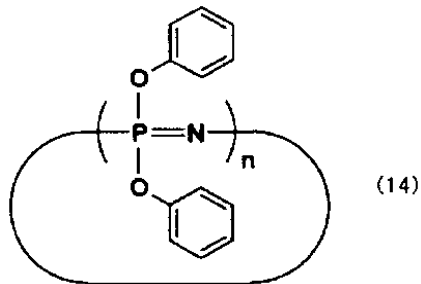
[0110]

[0111] (식 중, m 은 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다)

[0112] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 상기 식 (13) 으로 나타내는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 의 함유량은, 내열성, 난연성 및 전기 특성의 관점에서, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 1 ~ 10 질량부인 것이 필요하게 된다. 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 의 함유량은 2 ~ 8 질량부인 것이 바람직하다.

[0113] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 시클로포스파젠 화합물 (C) 로는, 인과 질소가 이중 결합으로 교호로 결합한 고리형 구조를 갖는 화합물이면, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, 예를 들어, 하기 식 (14) 로 나타내는 화합물이 난연성을 향상시킬 수 있는 관점에서 바람직하다. 이와 같은 시클로포스파젠 화합물 (C) 는 시판품으로서 용이하게 입수하는 것이 가능하다. 시판품으로는, 예를 들어 FP-100 ((주) 후시미 제약소), SPS-100, SPB-100, SPE-100 (오오즈카 화학 (주)) 등을 들 수 있다.

[0114] [화학식 21]



[0115]

[0116] (식 중, n 은 3 ~ 6 의 정수를 나타낸다)

[0117] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 시클로포스파젠 화합물 (C) 의 함유량은 원하는 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 10 ~ 25 질량부인 것이 바람직하고, 내열성, 난연성 및 전기 특성의 관점에서, 15 ~ 20 질량부인 것이 특히 바람직하다.

[0118] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 비할로젠계 에폭시 수지 (D) 는 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖고, 할로젠 원자를 함유하지 않는 에폭시 수지이면, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 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, 아르알킬노볼락형 에폭시 수지, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 다관능 페놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 나프탈렌 골격 변성한 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

에피클로르하이드린의 반응에 의해 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 비할로겐계 에폭시 수지 중에서는, 나프탈렌 골격 변성한 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지가 내열성 면에서 바람직하다. 이들 비할로겐계 에폭시 수지는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0119] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 비할로겐계 에폭시 수지 (D) 의 함유량은 원하는 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 3 ~ 20 질량부인 것이 바람직하고, 내열성, 난연성 및 전기 특성의 관점에서, 5 ~ 15 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0120] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 시안산에스테르 화합물 (E) 로는, 분자 내에 2 개 이상의 시아나토기를 갖는 화합물이고, 또한 상기 식 (13) 으로 나타내는 인 함유 시안산에스테르 화합물 (B) 이외의 것이면, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있으며, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 비스페놀 A 형 시안산에스테르 화합물 및 그 프레폴리머, 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 및 그 프레폴리머, 1,3- 또는 1,4-디시아나토벤젠, 1,3,5-트리시아나토벤젠, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6- 또는 2,7-디시아나토나프탈렌, 1,3,6-트리시아나토나프탈렌, 4,4-디시아나토비페닐, 비스(4-디시아나토펜일)메탄, 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-시아나토펜일)프로판, 비스(4-시아나토펜일)에테르, 비스(4-시아나토펜일)티오에테르, 비스(4-시아나토펜일)술폰, 트리스(4-시아나토펜일)포스파이트, 트리스(4-시아나토펜일)포스페이트, 그리고 노볼락과 할로겐화시아나의 반응에 의해 얻어지는 시안산에스테르 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 비스페놀 A 형 시안산에스테르 화합물 및 그 프레폴리머나 나프톨아르알킬형 시안산에스테르 화합물 및 그 프레폴리머가 내열성 면에서 특히 바람직하다. 이들 시안산에스테르 화합물은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0121] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 시안산에스테르 화합물 (E) 의 함유량은 원하는 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 5 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 전기 특성이나 난연성의 관점에서, 7 ~ 20 질량부인 것이 보다 바람직하다. 또, 전기 특성, 필 강도 및 난연성의 관점에서, 상기 비할로겐계 에폭시 수지 (D) 가 갖는 에폭시기에 대한 상기 시안산에스테르 화합물 (E) 가 갖는 시아나토기의 당량비가 2 ~ 8 인 것이 바람직하고, 2 ~ 5 인 것이 보다 바람직하다.

[0122] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F) 는 가교 구조를 갖는 폴리스티렌의 중합체, 또는 스티렌과 다른 방향족 비닐 화합물의 공중합체이다. 여기서 방향족 비닐 화합물로는, 예를 들어, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐벤젠, 클로르스티렌, 브롬스티렌 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 이들 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 스티렌 올리고머의 제법으로는, 예를 들어, 디비닐 화합물과의 공중합, 과산화물의 병용이나 방사선 처리 등을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않고, 공지된 수법을 적절히 사용할 수 있다. 예를 들어 스티렌 모노머와 디비닐벤젠을 사용하여, 중합 촉매하에서 현탁 중합, 또는 용액 중합 등을 시킴으로써 제조할 수도 있다.

[0123] 상기 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F) 의 수평균 분자량은 원하는 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 내열성의 향상 및 용체에 대한 용해성의 관점에서, GPC 법에 의한 폴리스티렌 환산으로 200 ~ 1000 인 것이 바람직하고, 300 ~ 800 인 것이 보다 바람직하다.

[0124] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 스티렌 및/또는 치환 스티렌의 올리고머 (F) 의 함유량은 원하는 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 0.1 ~ 5 질량부인 것이 바람직하고, 전기 특성의 관점에서, 0.5 ~ 4 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0125] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서 사용되는 충전재 (G) 는 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 적층판 용도에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 구체적으로는, 천연 실리카, 용융 실리카, 합성 실리카, 아모르퍼스 실리카, 아에로젤, 중공 실리카 등의 실리카류, 화이트 카본, 티탄 화이트, 산화아연, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 질화붕소, 응집 질화붕소, 질화규소, 질화알루미늄, 황산바륨, 수산화알루미늄, 수산화알루미늄 가열 처리품 (수산화알루미늄을 가열 처리하여 결정수의 일부를 줄인 것), 베마이트, 수산화마그네슘 등의 금속 수화물, 산화몰리브덴이나 몰리브덴산아연 등의 몰리브덴 화합물, 붕산아연, 주석산아연, 알루미늄, 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 충

전재 외에, 스티렌형, 부타디엔형, 아크릴형 등의 고무 파우더, 코어 쉘형의 고무 파우더, 실리콘 레진 파우더, 실리콘 고무 파우더, 실리콘 복합 파우더 등 유기계의 충전재 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 실리카류, 탭크가 바람직하고, 전기 특성의 관점에서, 실리카류가 특히 바람직하다. 이들 충전재는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0126] 본 실시형태의 수지 조성물의 충전재 (G) 의 평균 입자직경 (D50) 은 특별히 한정되지 않지만, 분산성, 성형시의 흐름 특성이나 소경 드릴 비트의 사용시의 절손 등을 고려하면, 평균 입자직경 (D50) 이 0.1 ~ 3 μm 인 것이 바람직하다. 이와 같은 평균 입자직경 (D50) 이 0.1 ~ 3 μm 의 바람직한 충전재로는, 메소포러스 실리카, 구상 용융 실리카, 구상 합성 실리카, 중공 구상 실리카 등을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 충전재 (G) 의 평균 입자직경 (D50) 이란, 메디안 직경 (D50) 을 의미하고, 측정된 분체의 입도 분포를 2 개로 나누었을 때의 큰 쪽과 작은 쪽이 등량이 되는 값이다. 보다 구체적으로는, 레이저 회절 산란식의 입도 분포 측정 장치에 의해, 수 분산매 중에 소량량 투입된 분체의 입도 분포를 측정하고, 작은 입자로부터 체적 적산하여, 전체 체적의 50 % 에 이르렀을 때의 값을 의미한다.

[0127] 본 실시형태의 수지 조성물에 있어서의 충전재 (G) 의 함유량은 원하는 성능에 따라 적절히 설정할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 20 ~ 150 질량부인 것이 바람직하고, 난연성이나 필 강도, 성형성, 내열성, 전기 특성의 관점에서, 40 ~ 100 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0128] 여기서 충전재 (G) 를 사용함에 있어서, 실란 커플링제나 습윤 분산제를 병용하는 것이 바람직하다. 실란 커플링제로는, 일반적으로 무기물의 표면 처리에 사용되고 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노실란계, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란 등의 에폭시실란계, γ -메타아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 비닐-트리(β -메톡시에톡시)실란 등의 비닐실란계, N- β -(N-비닐벤질아미노에틸)- γ -아미노프로필트리에톡시실란 염산염 등의 카티온실란계, 페닐실란계 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 습윤 분산제로는, 일반적으로 도료용으로 사용되고 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는 공중합체 베이스의 습윤 분산제가 사용되고, 그 구체예로는, 빅 케미·재팬 (주) 제조의 Disperbyk-110, 111, 161, 180, BYK-W996, BYK-W9010, BYK-W903, BYK-W940 등을 들 수 있다. 습윤 분산제는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0129] 또, 본 실시형태의 수지 조성물은, 필요에 따라, 경화 속도를 적절히 조절하기 위한 경화 촉진제를 함유하고 있어도 된다. 이 경화 촉진제로는, 시안산에스테르 화합물이나 에폭시 화합물의 경화 촉진제로서 일반적으로 사용되고 있는 것을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 그 구체예로는, 구리, 아연, 코발트, 니켈, 망간 등의 유기 금속염류, 이미다졸류 및 그 유도체, 제 3 급 아민류 등을 들 수 있다. 경화 촉진제는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 경화 촉진제의 사용량은 수지의 경화도나 수지 조성물의 점도 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 통상은, 상기 서술한 (A) ~ (F) 성분의 합계 100 질량부에 대해 0.005 ~ 3 질량부 정도이다.

[0130] 또한, 본 실시형태의 수지 조성물은, 소기의 특성이 저해되지 않는 범위에 있어서, 상기 서술한 것 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 임의의 배합물로는, 예를 들어, 열경화성 수지, 열가소성 수지 및 그 올리고머, 엘라스토머류 등의 여러 가지 고분자 화합물, 난연성 화합물, 각종 첨가제 등을 들 수 있다. 이들은 일반적으로 사용되고 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 난연성 화합물로는, 4,4'-디브로모비페닐 등의 브롬 화합물, 인산에스테르, 인산멜라민, 인 함유 에폭시 수지, 멜라민이나 벤조구아나민 등의 질소 화합물, 옥사진 고리 함유 화합물, 실리콘계 화합물 등을 들 수 있다. 또, 각종 첨가제로는, 경화 촉매, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 광 중합 개시제, 형광 증백제, 광 증감제, 염료, 안료, 증점제, 유동 조정제, 활제, 소포제, 분산제, 레벨링제, 광택제, 중합 금지제 등을 들 수 있다. 이들 임의의 배합물은 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0131] 또한, 본 실시형태의 수지 조성물은 필요에 따라 유기 용제를 함유하고 있어도 된다. 이 경우, 본 실시형태의 수지 조성물은 상기 서술한 각종 수지 성분의 적어도 일부, 바람직하게는 전부가 유기 용제에 용해 혹은 상용한 양태 (용액 혹은 바니시) 로서 사용할 수 있다. 유기 용제로는, 상기 서술한 각종 수지 성분의 적어도 일부, 바람직하게는 전부를 용해 혹은 상용 가능한 것이면, 공지된 것을 적절히 사용할 수 있고, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 디메틸아세트

아미드, 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등의 극성 용제류, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등의 무극성 용제 등을 들 수 있다. 유기 용제는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0132] 본 실시형태의 수지 조성물은 프린트 배선판의 절연층, 반도체 패키지용 재료로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 실시형태의 수지 조성물을 용제에 용해시킨 용액을 기체에 함침 또는 도포하여 건조시킴으로써 프리프레그로 할 수 있다.

[0133] 또, 기재로서 박리 가능한 플라스틱 필름을 사용하여 본 실시형태의 수지 조성물을 용제에 용해시킨 용액을 플라스틱 필름에 도포하여 건조시킴으로써 빌드업용 필름 또는 드라이 필름 솔더 레지스트로 할 수 있다. 여기서, 용제는 20 °C ~ 150 °C 의 온도에서 1 ~ 90 분간 가열함으로써 건조시킬 수 있다. 또, 수지 조성물은 용제를 건조시켰을 뿐인 미경화의 상태로 사용할 수도 있고, 필요에 따라 반경화 (B 스테이지화) 의 상태로 하여 사용할 수도 있다.

[0134] 이하, 본 실시형태의 프리프레그에 대해 상세히 서술한다. 본 실시형태의 프리프레그는 상기 서술한 본 실시형태의 수지 조성물을 기체에 함침 또는 도포시킨 것이다. 프리프레그의 제조 방법은 본 실시형태의 수지 조성물과 기체를 조합하여 프리프레그를 제조하는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 본 실시형태의 수지 조성물을 기체에 함침 또는 도포시킨 후, 120 ~ 220 °C 에서 2 ~ 15 분 정도 건조시키는 방법 등에 의해 반경화시킴으로써, 본 실시형태의 프리프레그를 제조할 수 있다. 이 때, 기체에 대한 수지 조성물의 부착량, 즉 반경화 후의 프리프레그의 총량에 대한 수지 조성물량 (무기 충전재 (C) 를 함유한다) 은 20 ~ 95 질량% 의 범위인 것이 바람직하다.

[0135] 본 실시형태의 프리프레그를 제조할 때에 사용하는 기재로는, 각종 프린트 배선판 재료에 사용되고 있는 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, E 유리, D 유리, L 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, UN 유리, NE 유리, 구상 유리 등의 유리 섬유, 퀴즈 등의 유리 이외의 무기 섬유, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 유기 섬유, 액정 폴리에스테르 등의 직포를 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 기재의 형상으로는, 직포, 부직포, 로빙, 촘드 스트랜드 매트, 서페싱 매트 등이 알려져 있지만, 어느 것이어도 상관없다. 기재는 1 종을 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또, 기재의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 적층판 용도이면 0.01 ~ 0.2 mm 의 범위가 바람직하고, 특히 초개섬 (超開纖) 처리나 틈막을 처리를 실시한 직포가 치수 안정성의 관점에서 바람직하다. 또한, 에폭시실란 처리, 아미노실란 처리 등의 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 유리 직포는 흡습 내열성의 관점에서 바람직하다. 또, 액정 폴리에스테르 직포는 전기 특성 면에서 바람직하다.

[0136] 한편, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은 상기 서술한 프리프레그를 적어도 1 장 이상 중첩하고, 그 편면 혹은 양면에 금속박을 배치하여 적층 성형한 것이다. 구체적으로는, 전술한 프리프레그를 1 장 혹은 복수장 중첩하고, 그 편면 혹은 양면에 구리나 알루미늄 등의 금속박을 배치하여, 적층 성형함으로써 제조할 수 있다. 여기서 사용하는 금속박은 프린트 배선판 재료에 사용되고 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 압연 동박이나 전해 동박 등의 동박이 바람직하다. 고주파 영역에 있어서의 도체 손실을 고려하면, 매트면의 조도가 작은 전해 동박이 보다 바람직하다. 또, 금속박의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 2 ~ 70 μm 가 바람직하고, 3 ~ 35 μm 가 보다 바람직하다. 성형 조건으로는, 통상적인 프린트 배선판용 적층판 및 다층판의 수법을 적용할 수 있다. 예를 들어, 다단 프레스기, 다단 진공 프레스기, 연속 성형기, 오토클레이브 성형기 등을 사용하여, 온도 180 ~ 220 °C, 가열 시간 100 ~ 300 분, 면압 20 ~ 40 kg/cm² 로 적층 성형함으로써 본 실시형태의 금속박 피복 적층판을 제조할 수 있다. 또, 상기의 프리프레그와, 별도 제조한 내층용의 배선판을 조합하여 적층 성형함으로써, 다층판으로 할 수도 있다. 다층판의 제조 방법으로는, 예를 들어, 상기 서술한 프리프레그 1 장의 양면에 35 μm 의 동박을 배치하고, 상기 조건으로 적층 형성한 후, 내층 회로를 형성하고, 이 회로에 흑화 처리를 실시하여 내층 회로판을 형성하며, 그 후, 이 내층 회로판과 상기의 프리프레그를 교대로 1 장씩 배치하고, 추가로 최외층에 동박을 배치하여, 상기 조건으로 바람직하게는 진공하에서 적층 성형함으로써, 다층판을 제조할 수 있다.

[0137] 그리고, 본 실시형태의 금속박 피복 적층판은 프린트 배선판으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 프린트 배선판은, 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있고, 그 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이하, 프린트 배선판의 제조 방법의 일례를 나타낸다. 먼저, 상기 서술한 구리 피복 적층판 등의 금속박 피복 적층판을 준비한다. 다음으로, 금속박 피복 적층판의 표면에 에칭 처리를 실시하여 내층 회로의 형성을 실시하여, 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 필요한 장수 중첩하며, 추가로 그 외측에 외층

회로용의 금속박을 적층하고, 가열 가압하여 일체 성형한다. 이와 같이 하여, 내층 회로와 외층 회로용의 금속박 사이에, 기재 및 열경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 절연층이 형성된 다층의 적층판이 제조된다. 이어서, 이 다층의 적층판에 스루홀이나 비어홀용의 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.

[0138] 상기의 제조예로 얻어지는 프린트 배선판은, 절연층과, 이 절연층의 표면에 형성된 도체층을 갖고, 절연층이 상기 서술한 본 실시형태의 수지 조성물을 함유하는 구성이 된다. 즉, 상기 서술한 본 실시형태의 프리프레그 (기재 및 이것에 함침 또는 도포된 본 실시형태의 수지 조성물), 상기 서술한 본 실시형태의 금속박 피복 적층판의 수지 조성물의 층 (본 실시형태의 수지 조성물로 이루어지는 층) 이 본 실시형태의 수지 조성물을 함유하는 절연층으로 구성되게 된다.

[0139] 한편, 본 실시형태의 적층 시트는 상기의 본 실시형태의 수지 조성물을 용제에 용해시킨 용액을 시트 기재에 도포하여 건조시킴으로써 얻을 수 있다. 여기서 사용하는 시트 기재로는, 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, 동박, 알루미늄박 등의 도체박, 유리판, SUS 판, FRP 등의 판상의 것을 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 도포 방법으로는, 예를 들어, 본 실시형태의 수지 조성물을 용제에 용해시킨 용액을 바 코터, 다이 코터, 독터 블레이드, 베이커 어플리케이터 등으로 시트 기재 상에 도포하는 방법을 들 수 있다. 또, 건조 후에, 적층 시트로부터 시트 기재를 박리 또는 에칭함으로써, 단층 시트 (수지 시트) 로 할 수도 있다. 또한, 상기의 본 실시형태의 수지 조성물을 용제에 용해시킨 용액을 시트 상의 캐비티를 갖는 금형 내에 공급하여 건조시키는 등 하여 시트상으로 성형함으로써, 시트 기재를 사용하지 않고 단층 시트 (수지 시트) 를 얻을 수도 있다.

[0140] 또한, 본 실시형태의 단층 혹은 적층 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 ℃ ~ 170 ℃ 의 온도에서 1 ~ 90 분간이 바람직하다. 또, 본 실시형태의 단층 혹은 적층 시트의 수지층의 두께는 본 실시형태의 수지 조성물의 용액의 농도와 도포 두께에 따라 조절할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 일반적으로는 도포 두께가 두꺼워지면 건조시에 용제가 남기 쉬워지는 점에서, 0.1 ~ 500 μm 가 바람직하다.

[0141] 실시예

[0142] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서 특별히 언급이 없는 한, 「부」 는 「질량부」 를 나타낸다.

[0143] (실시예 1)

[0144] 비닐벤질 변성 폴리페닐렌에테르 (OPE-2St 1200, 양 말단에 비닐기를 갖는 폴리페닐렌올리고머 (2,2',3,3',5,5'-hexamethylbiphenyl-4,4'-diol · 2,6-dimethylphenol 중축합물과 클로로메틸스티렌의 반응 생성물), 미츠비시 가스 화학 (주) 제조, 수평균 분자량 1187, 비닐기 당량 : 590 g/eq.) 55 질량부, 상기 식 (13) 에 있어서의 m 이 2 인 인 함유 시안산에스테르 화합물 (FR-300, 론자 재팬 (주) 제조, 시아네이트 당량 : 187 g/eq.) 2.0 질량부, 상기 식 (14) 에 있어서의 n 이 3 ~ 6 의 혼합물인 시클로포스파젠 화합물 (FP-100, (주) 후시미 제약소 제조) 18.8 질량부, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (N680, DIC (주) 제조, 에폭시 당량 : 215 g/eq.) 8.9 질량부, 비스페놀 A 형 시안산에스테르 화합물 (CA210, 미츠비시 가스 화학 (주) 제조, 시아네이트 당량 : 139 g/eq.) 12.8 질량부, 스티렌 올리고머 (KA3085, 이스트만 케미컬 재팬 (주) 제조, 수평균 분자량 604) 2.5 질량부, 구상 실리카 (SC2050, (주) 아도마텍 제조, 평균 입자직경 0.5 μm) 75 질량부, 옥틸산망간 0.034 질량부를 혼합하고, 메틸에틸케톤으로 고형분을 65 질량% 로 희석시켜 바니시를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 바니시를 두께 0.08 mm 의 E 유리 클로스에 함침 도포하고, 건조기 (내압 방폭형 스팀 건조기, (주) 타카스 기 제작소 제조) 를 사용하여 170 ℃, 5 분 가열 건조시켜, 수지 조성물 55 질량% 의 프리프레그를 얻었다.

그리고, 이 프리프레그 8 장을 중첩하고, 얻어진 적층체의 양면에 18 μm 동박 (3EC-III, 미즈이 금속 광업 (주) 제조) 을 배치하며, 압력 30 kg/cm², 온도 210 ℃ 에서 150 분간 진공 프레스를 실시하여, 두께 약 0.8 mm 의 양면 동박 피복 적층판을 얻었다. 얻어진 양면 동박 피복 적층판을 사용하여, 내연성, 열팽창률, 흡습 내열성, 유리 전이 온도, 전기 특성, 필 강도의 측정 및 평가를 실시하였다. 이들의 결과를 표 1 에 나타낸다.

- [0145] (측정 방법 및 평가 방법)
- [0146] 1) 내연성 : 두께 약 0.8 mm 의 양면 동박 피복 적층판을 다이싱소로 13 mm × 130 mm × 두께 약 0.8 mm 의 사이즈로 절단 후, 양면의 동박을 에칭에 의해 모두 제거하여 시험편을 얻었다. 이 시험편을 사용하여, UL94 수직 시험법에 준해 내연성 시험을 실시하였다 (n = 5).
- [0147] 2) 열팽창 계수 (α1, α2) : 두께 약 0.8 mm 의 양면 동박 피복 적층판의 동박을 에칭에 의해 모두 제거하여 시험편을 얻었다. 이 시험편을 사용하고, 열기계 분석 장치 (TA 인스트루먼트 제조) 를 사용하여, JIS C6481 에 규정되는 TMA 법에 의해, 두께 방향의 열팽창 계수를 측정하였다.
- [0148] 3) 흡습 내열성 : 두께 약 0.8 mm 의 양면 동박 피복 적층판을 다이싱소로 50 mm × 50 mm × 두께 약 0.8 mm 의 사이즈로 절단 후, 편면의 반 이외의 동박을 모두 에칭 제거하여, 편면에만 동박이 반 남겨진 시험편을 얻었다. 이 시험편을 115 °C 에서 20 시간 건조시킨 후, 프레스 쿠커 시험기 (히라야마 제작소 제조 PC-3 형) 로 121 °C, 2 기압에서 3 시간 처리 후, 288 °C 의 뎀납욕에 30 초 침지하고, 팽윤의 유무를 육안 관찰하여, 이상 없음 : (○), 팽윤 발생 : (×) 로 하였다 (n = 3).
- [0149] 4) 유리 전이 온도 (Tg) : 두께 약 0.8 mm 의 양면 동박 피복 적층판을 다이싱소로 40 mm × 20 mm × 두께 약 0.8 mm 의 사이즈로 절단하여 시험편을 얻었다. 얻어진 시험편을 사용하여, JIS C6481 에 준거하여 동적 점탄성 분석 장치 (TA 인스트루먼트 제조) 로 DMA 법에 의해 유리 전이 온도를 측정하였다.
- [0150] 5) 유전 정접 : 두께 약 0.8 mm 의 양면 동박 피복 적층판의 동박을 모두 제거한 시험편을 사용하여, 공동 공진기 섭동법 (Agilent 8722ES, 애질런트 테크놀로지 제조) 으로 2 GHz 에서의 유전 정접을 측정하였다.
- [0151] 6) 필 강도 : JIS C6481 의 프린트 배선판용 구리 피복 적층판 시험 방법 (5.7 박리 강도 참조) 에 준해, 두께 약 0.8 mm 의 양면 동박 피복 적층판의 시험편 (30 mm × 150 mm × 두께 약 0.8 mm) 을 사용하여, 동박의 박리 강도를 측정하였다.
- [0152] (실시에 2)
- [0153] 인 함유 시안산에스테르 화합물 (FR-300) 의 배합량을 5.0 질량부로, 시클로포스파젠 화합물 (FP-100) 의 배합량을 17.0 질량부로, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (N680) 의 배합량을 9.3 질량부로, 시안산에스테르 화합물 (CA210) 의 배합량을 11.2 질량부로, 옥틸산망간의 배합량을 0.043 질량부로 각각 변경하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 실시하였다. 얻어진 양면 동박 피복 적층판의 각종 물성치를 표 1 에 나타낸다.
- [0154] (실시에 3)
- [0155] 비닐벤질 변성 폴리페닐렌에테르 (OPE-2St 1200) 의 배합량을 53 질량부로, 인 함유 시안산에스테르 화합물 (FR-300) 의 배합량을 3.0 질량부로, 시클로포스파젠 화합물 (FP-100) 의 배합량을 18.0 질량부로, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (N680) 의 배합량을 7.0 질량부로, 시안산에스테르 화합물 (CA210) 의 배합량을 12.4 질량부로 각각 변경하고, 추가로 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (E-1051, DIC (주) 제조, 에폭시 당량 : 475 g/eq.) 4.6 질량부를 배합하고, 옥틸산망간 대신에 이미다졸 화합물 (2P4MZ, 시코쿠 화성 (주) 제조) 0.10 질량부를 배합하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 실시하였다. 얻어진 양면 동박 피복 적층판의 각종 물성치를 표 1 에 나타낸다.
- [0156] (비교예 1)
- [0157] 실시예 1 에서 사용한 비닐벤질 변성 폴리페닐렌에테르 (OPE-2St) 55 질량부, 동 시클로포스파젠 화합물 (FP-100) 20.0 질량부, 동 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (N680) 8.6 질량부, 동 시안산에스테르 화합물 (CA210) 13.9 질량부, 동 스티렌 올리고머 (KA3085) 2.5 질량부, 동 구상 실리카 (SC2050) 75 질량부, 동 옥틸산망간 0.009 질량부를 혼합하고, 메틸에틸케톤으로 고형분 65 질량% 로 희석시켜 바니시를 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 바니시를 사용하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 실시하였다. 얻어진 양면 동박 피복 적층판의 각종 물성치를 표 2 에 나타낸다.
- [0158] (비교예 2)
- [0159] 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (N680) 의 배합량을 6.2 질량부로, 시안산에스테르 화합물 (CA210) 의 배합량을 12.2 질량부로, 옥틸산망간의 배합량을 0.008 질량부로 각각 변경하고, 추가로 실시예 3 에서 사용한 비스페놀 A 형 에폭시 수지 (E-1051) 4.1 질량부를 배합하는 것 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 실시하였다. 얻어진 양

면 동박 피복 적층판의 각종 물성치를 표 2 에 나타낸다.

[0160] (비교예 3)

[0161] 시클로포스파젠 화합물 대신에 실시예 1 에서 사용한 인 함유 시안산에스테르 화합물 (FR-300) 20.0 질량부를 사용하고, 옥틸산망간의 배합량을 0.010 질량부로 변경하는 것 이외에는, 비교예 1 과 동일하게 실시하였다. 얻어진 양면 동박 피복 적층판의 각종 물성치를 표 2 에 나타낸다.

표 1

평가 항목		단위	실시에 1	실시에 2	실시에 3
내연성		-	V-0	V-0	V-0
열팽창 계수	Z 방향 ($\alpha 1$)	ppm / °C	46	49	48
	Z 방향 ($\alpha 2$)	ppm / °C	255	250	228
흡습 내열성		-	000	000	000
유리 전이 온도		°C	205	210	197
유전 정점		-	0.0061	0.0060	0.0055
필 강도		kN/m	0.90	0.94	0.99

[0162]

표 2

평가 항목		단위	비교예 1	비교예 2	비교예 3
내연성		-	V-1	V-1	V-0
열팽창 계수	Z 방향 ($\alpha 1$)	ppm / °C	58	57	45
	Z 방향 ($\alpha 2$)	ppm / °C	278	270	250
흡습 내열성		-	000	000	x x x
유리 전이 온도		°C	201	202	220
유전 정점		-	0.0062	0.0058	0.0053
필 강도		kN/m	0.96	0.85	0.72

[0163]

[0164] 표 1 및 2 로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 수지 조성물을 사용함으로써, 높은 난연성을 가질뿐만 아니라, 내열성, 동박과의 필 강도, 열팽창률, 흡습 내열성 및 전기 특성도 우수한 프리프레그 및 프린트 배선판을 실현할 수 있는 것이 확인되었다. 또, 비할로겐계 화합물만으로 이루어지는 수지 조성물을 사용함으로써, 환경에 대한 부담이 경감된다.

[0165] 또한, 본 출원은 2012년 3월 29일에 일본 특허청에 출원된 일본 특허출원 (일본 특허출원 2012-077449호) 에 기초하는 우선권을 주장하고 있으며, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

[0166] 산업상 이용가능성

[0167] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 수지 조성물은, 전기·전자 재료, 공작 기계 재료, 항공 재료 등의 각종 용도에 있어서, 예를 들어, 전기 절연 재료, 반도체 플라스틱 패키지, 밀봉 재료, 접착제, 적층 재료, 레지스트, 빌드업 적층판 재료 등으로서, 넓게 또한 유효하게 이용 가능하고, 특히, 최근의 정보 단말 기기나 통신 기기 등의 고집적·고밀도화 대응의 프린트 배선판 재료로서 특히 유효하게 이용 가능하다. 또, 본 발명의 적층판 및 금속박 피복 적층판 등은 높은 난연성을 가질뿐만 아니라, 내열성, 동박과의 필 강도, 열팽창률, 흡습 내열성 및 전기 특성도 우수한 성능을 가지므로, 그 공업적인 실용성은 매우 높은 것이 된다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 18

【변경전】

폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리부텐, 폴리부타디엔, 폴리우레탄, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체,

폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리메틸펜텐, 폴리부틸렌테레프탈레이트를 함유하는

【변경후】

폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리부텐, 폴리부타디엔, 폴리우레탄, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리메틸펜텐 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트를 함유하는