

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2022-0117913  
**(43) 공개일자** 2022년08월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08K 5/00* (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)  
*B32B 15/14* (2006.01) *B32B 15/20* (2006.01)  
*B32B 17/04* (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)  
*C08K 5/01* (2006.01) *C08K 5/12* (2006.01)  
*C08K 5/14* (2006.01) *C08K 5/3492* (2006.01)  
*C08L 71/12* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08K 5/0025* (2013.01)  
*B32B 15/08* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7024962  
(22) 출원일자(국제) 2021년01월18일  
심사청구일자 2022년07월19일  
(85) 번역문제출일자 2022년07월19일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/001492  
(87) 국제공개번호 WO 2021/153315  
국제공개일자 2021년08월05일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-015290 2020년01월31일 일본(JP)
- (71) 출원인  
교세라 가부시키키가이샤  
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 다케다 토바도노  
쵸 6반지
- (72) 발명자  
우치다 카즈미치  
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 다케다 토바도노  
쵸 6반지 교세라 가부시키키가이샤 나이
- (74) 대리인  
하영욱

전체 청구항 수 : 총 8 항

**(54) 발명의 명칭** 수지 조성물, 프리프레그, 금속장 적층판 및 배선 기판**(57) 요약**

(A) 주쇄의 말단을 탄소-탄소 이중결합을 갖는 관능기로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르와, (B) 가교제와, (C) 가교 조제와, (D) 유기 과산화물을 함유하고, 상기 (C) 가교 조제가 특정 구조를 갖는 화합물인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

*B32B 15/14* (2013.01)  
*B32B 15/20* (2013.01)  
*C08F 290/062* (2013.01)  
*C08J 5/24* (2021.05)  
*C08K 5/01* (2013.01)  
*C08K 5/12* (2013.01)  
*C08K 5/14* (2013.01)  
*C08K 5/34924* (2013.01)  
*C08L 71/126* (2013.01)

---

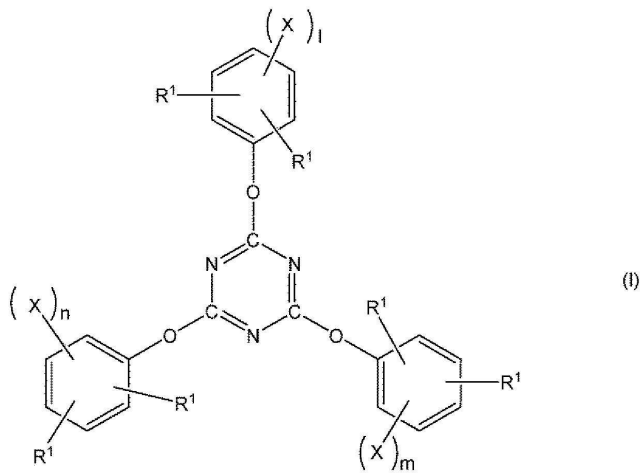
명세서

청구범위

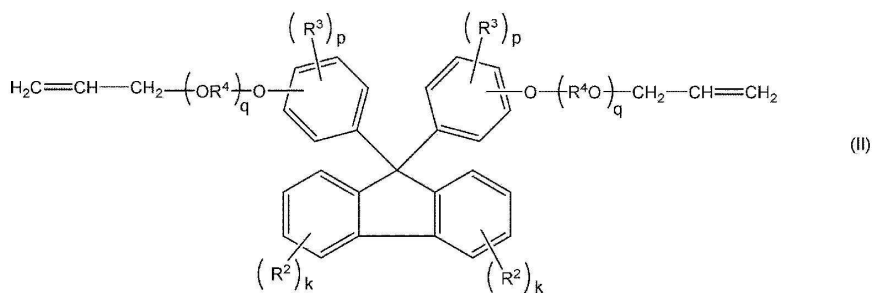
청구항 1

- (A) 주쇄의 말단을 탄소-탄소 이중결합을 갖는 관능기로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르와,
- (B) 가교제와,
- (C) 가교 조제와,
- (D) 유기 과산화물을 함유하고,

상기 (C) 가교 조제가 하기 일반식(I) 또는 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.



(식 중, X는 각각 독립적으로 2-프로페닐기, 또는 2-메틸-2-프로페닐기이며, R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기이다. X 및 R<sup>1</sup>이 복수 존재하는 경우, 복수의 X 및 복수의 R<sup>1</sup>은 각각 동일해도 상이해도 좋다. 1, m, n은 0 또는 1의 정수이며, 또한 그들 중 적어도 하나는 1이다)

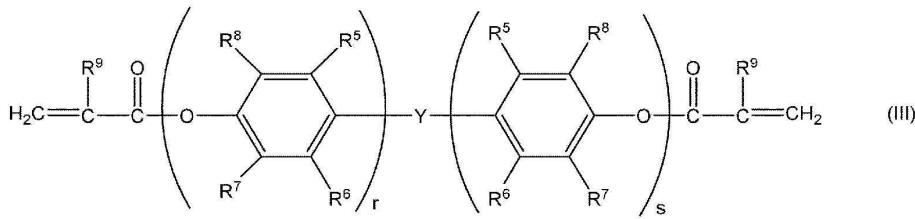


(식 중, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화수소기이며, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 알킬렌기이다. R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>가 복수 존재하는 경우, 복수의 R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>는 각각 동일해도 상이해도 좋다. k는 0 이상 4 이하의 정수, p는 0 이상 4 이하의 정수, q는 0 이상 10 이하의 정수를 나타낸다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르가, 하기 일반식(III)으로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.



(식 중,  $R^5 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1개 이상 8개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 탄소수 2개 이상 8개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알케닐기, 탄소수 2개 이상 8개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알킬닐기, 또는 탄소수 6개 이상 10개 이하의 아릴기이며,  $R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1개 이상 8개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기이며, Y는 산소 원자, 메틸렌기 또는 디메틸메틸렌기이다. 복수의  $R^5 \sim R^9$ 는 각각 동일해도 상이해도 좋다. r은 1 이상 100 이하의 정수, s는 1 이상 100 이하의 정수, r+s가 2 이상 200 이하의 정수이다)

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (B) 가교제가, 디부틸벤젠, 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디메타크릴레이트, 트리알릴시아누레이트 및 트리알릴이소시아누레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

(E) 유기 용제로서 톨루엔 또는 메틸에틸케톤 중 적어도 1종을 더 포함하고, 상기 (E) 유기 용제의 함유량이, 상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, 상기 (B) 가교제, 상기 (C) 가교 조제 및 상기 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%로 했을 때, 외첨으로 25질량% 이상 100질량% 이하인 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

### 청구항 5

기재와,

상기 기재에 도포 또는 함침시켜서 이루어지는 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물의 경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 프리프레그.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 프리프레그 중에 포함되는 상기 (E) 유기 용제가 0.5질량% 이하인 것을 특징으로 하는 프리프레그.

### 청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 기재된 프리프레그의 경화물과,

상기 프리프레그의 경화물의 표면에 형성된 도전성 금속박을 갖는 것을 특징으로 하는 금속장 적층판.

### 청구항 8

복수의 절연층과 상기 절연층 사이에 배치된 도체층을 갖는 배선 기판으로서,

상기 절연층이, 제 5 항 또는 제 6 항에 기재된 프리프레그를 완전히 경화시켜서 이루어지는 것을 특징으로 하는 배선 기판.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는 수지 조성물, 상기 수지 조성물을 사용한 프리프레그, 금속장 적층판 및 배선 기판에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, LSI의 고속화 및 고집적화, 메모리의 대용량화 등이 진행되고, 그것에 따라 각종 전자 부품의 소형화, 경량화, 박형화 등이 급속히 진행되고 있다. 그 때문에 재료의 면에서도 보다 우수한 내열성, 치수 안정성, 전기 특성 등이 요구되고 있다.

[0003] 종래, 프린트 배선판에는 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지 등의 열 경화성 수지가 사용되고 있다. 이들의 수지는 각종의 성능을 밸런스 좋게 갖고 있지만, 고주파 영역에서의 유전 특성이 불충분하다. 새로운 프린트 배선판 재료로서 폴리페닐렌에테르가 주목을 받고, 동장 적층판에의 응용이 시도되고 있다(특허문헌 1). 한편, 상기 전자 부품은 최근, 모든 환경에서 사용되도록 되고, 과혹한 환경에서 사용되는 경우에 있어서도 전자 부품의 성능을 유지하는 것이 요구되고 있다. 그러한 전자 부품에 사용되는 프린트 배선판에는 신뢰성, 특히 내리플로우성, 절연 신뢰성, 접속 신뢰성이 강하게 요구되어 있다.

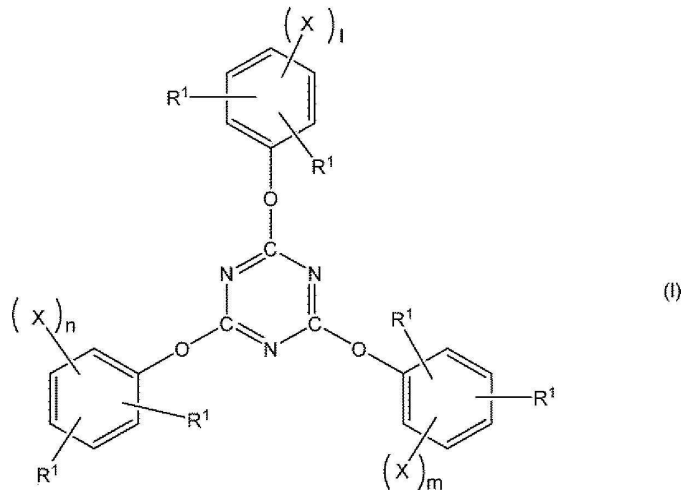
**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2000-226509호 공보

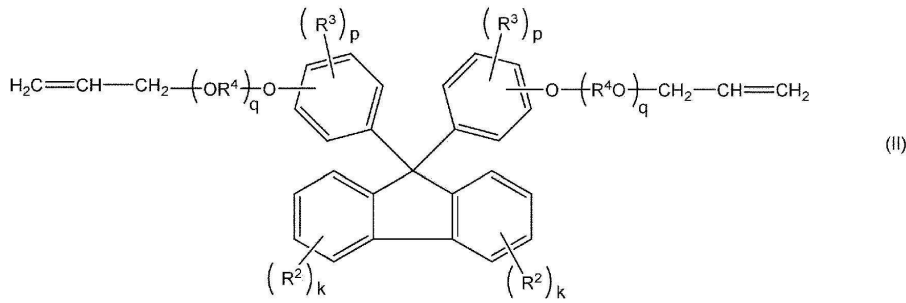
**발명의 내용**

[0005] 본 개시의 수지 조성물은 (A) 주쇄의 말단을 탄소-탄소 이중결합을 갖는 관능기로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르(이하, (A) 변성 폴리페닐렌에테르라고 생략함)와, (B) 가교제와, (C) 가교 조제와, (D) 유기 과산화물을 함유하고, 상기 (C) 가교 조제가 하기 일반식(I) 또는 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물이다.



[0006]

[0007] 식 중, X는 각각 독립적으로 2-프로페닐기, 또는 2-메틸-2-프로페닐기이며, R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기이다. X 및 R<sup>1</sup>이 복수 존재하는 경우, 복수의 X 및 복수의 R<sup>1</sup>은 각각 동일해도 상이해도 좋다. 1, m, n은 0 또는 1의 정수이며, 또한 그들 중 적어도 하나는 1이다.



[0008]

[0009] 식 중, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화수소기이며, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 알킬렌기이다. R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>가 복수 존재하는 경우, 복수의 R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>는 각각 동일해도 상이해도 좋다. k는 0 이상 4 이하의 정수, p는 0 이상 4 이하의 정수, q는 0 이상 10 이하의 정수를 나타낸다.

[0010] 본 개시의 프리프레그는 기재와, 상기 기재에 도포 또는 함침시켜서 이루어지는 본 개시의 수지 조성물의 반경화물을 갖는다.

[0011] 본 개시의 금속장 적층판은 본 개시의 프리프레그의 경화물과, 상기 프리프레그의 경화물의 표면에 형성된 도전성 금속박을 갖는다.

[0012] 본 개시의 배선 기판은 복수의 절연층과 상기 절연층 사이에 배치된 도체층을 갖는 배선 기판으로서, 상기 절연층이 본 개시의 프리프레그를 완전히 경화시켜서 이루어지는 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0013] 도 1은 본 개시의 프리프레그의 일 실시형태의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 개시의 금속장 적층판의 일 실시형태의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.

도 3은 본 개시의 배선 기판의 일 실시형태의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 프린트 배선판에는 가일층의 고주파 영역에서의 유전율 및 유전 정접의 저하가 요구되고 있다. 본 개시의 수지 조성물을 사용함으로써, 유전율 및 유전 정접이 낮은 프리프레그, 금속장 적층판, 및 우수한 유전 특성, 내리플로우성, 절연 신뢰성 및 접속 신뢰성을 갖는 배선 기판을 얻을 수 있다. 또한, 본 개시의 배선 기판은 금속박과의 밀착성 및 내열성이 우수한 것으로 할 수도 있다.

[0015] 이하, 본 개시에 대해 일 실시형태를 참조하면서 상세히 설명한다.

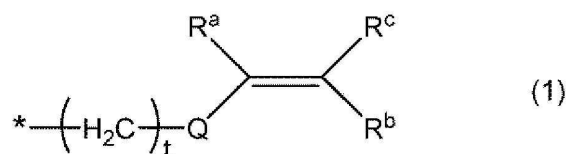
[0016] 또한, 본 명세서에 있어서, 「(메타)아크릴레이트기」란 아크릴레이트기 및/또는 메타크릴레이트기를 의미한다.

[0017] <수지 조성물>

[0018] 본 실시형태에서 사용되는 (A) 변성 폴리페닐렌에테르는 주쇄의 말단을 탄소-탄소 이중결합을 갖는 관능기로 변성된 폴리페닐렌에테르이며, (B) 가교제 및 (C) 가교 조제와 반응하여 중합체(가교물)를 형성하는 성분이다. 상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르에 의해 경화물의 유전율 및 유전 정접을 보다 낮게 억제할 수 있다.

[0019] 상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르는 주쇄의 말단이 탄소-탄소 이중결합을 갖는 관능기로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르이면 특별히 한정되지 않는다.

[0020] 상기 탄소-탄소 이중결합을 갖는 관능기로서는 특별히 한정되지 않는다. 상기 관능기로서는, 예를 들면 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 관능기 등을 들 수 있다.



[0021]

[0022] 일반식(1) 중,  $t$ 는 0 이상 10 이하의 정수이며, 0 이상 3 이하의 정수이어도 좋다.  $Q$ 는 아틸렌기이며,  $R^a \sim R^c$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기이다. 또한, \*는 결합 부분을 나타낸다.

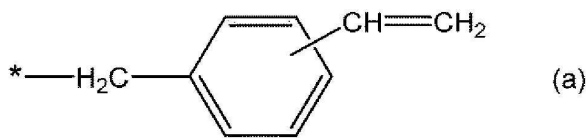
[0023] 또한, 일반식(1)에 있어서,  $t$ 가 0인 경우는  $Q$ 가 폴리페닐렌에테르의 말단에 직접 결합하고 있는 것을 나타낸다.

[0024] 아틸렌기는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 페닐렌기 등의 단환 방향족기 및 방향족이 단환이 아니라 나프탈렌환 등의 다환 방향족인 다환 방향족기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 아틸렌기에는 방향족환에 결합하는 수소 원자가 알케닐기, 알키닐기, 포르밀기, 알킬카르보닐기, 알케닐카르보닐기, 또는 알키닐카르보닐기 등의 관능기로 치환된 유도체도 포함한다.

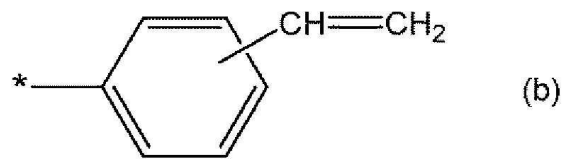
[0025]  $R^a \sim R^c$ 의 알킬기는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 탄소수 1개 이상 18개 이하의 알킬기이어도 좋고, 탄소수 1개 이상 10개 이하의 알킬기이어도 좋다. 상기 알킬기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋다. 상기 알킬기는 구체적으로는 메틸기, 에틸기,  $n$ -프로필기, 이소프로필기,  $n$ -부틸기, 이소부틸기,  $t$ -부틸기, 펜틸기, 헥실기, 데실기 등을 들 수 있다. 상기 알킬기는 메틸기이어도 좋고, 에틸기이어도 좋다.

[0026] 상기 관능기로서는 보다 구체적으로는  $p$ -에테닐벤질기 및  $m$ -에테닐벤질기 등의 비닐벤질기(에테닐벤질기), 비닐페닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 등을 들 수 있다.

[0027] 상기 일반식(1)에 나타내는 관능기는 비닐벤질기를 포함하는 관능기이어도 좋다. 상기 관능기는 구체적으로는 하기 식(a) 또는 식(b)으로부터 선택되는 적어도 1개의 관능기 등을 들 수 있다. 또한, 하기 식(a) 및 식(b) 중 \*는 결합 부분을 나타낸다.

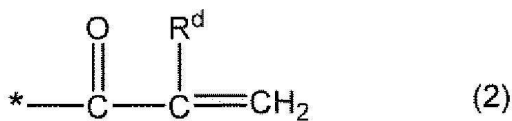


[0028]



[0029]

[0030] 본 실시형태에서 사용되는 (A) 변성 폴리페닐렌에테르에 있어서 말단 변성되는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 다른 관능기로서는 (메타)아크릴레이트기를 들 수 있고, 예를 들면 하기 일반식(2)으로 나타내어진다.

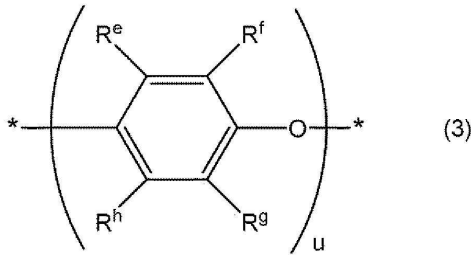


[0031]

[0032] 일반식(2) 중,  $R^d$ 는 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. 상기 알킬기는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 탄소수 1개 이상 18개 이하의 알킬기이어도 좋고, 탄소수 1개 이상 10개 이하의 알킬기이어도 좋고, 탄소수 1개 이상 8개 이하의 알킬기이어도 좋다. 상기 알킬기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋다. 상기 알킬기는 구체적으로는 메틸기, 에틸기,  $n$ -프로필기, 이소프로필기,  $n$ -부틸기, 이소부틸기,  $t$ -부틸기, 펜틸기, 헥실기, 데실기 등을 들 수 있다. 상기 알킬기는 메틸기이어도 좋고, 에틸기이어도 좋다.

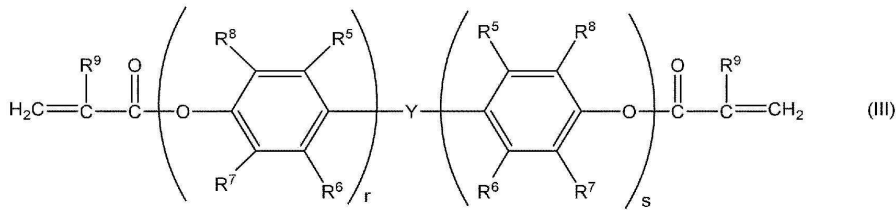
[0033] 또한, 일반식(2) 중, \*는 결합 부분을 나타낸다.

[0034] 상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르는 폴리페닐렌에테르를 분자 중에 갖고 있으며, 예를 들면 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 반복 단위를 분자 중에 갖고 있어도 좋다.



- [0035]
- [0036] 일반식(3) 중, u는 1 이상 100 이하의 정수이며, 1 이상 50 이하의 정수이어도 좋고, 1 이상 20 이하의 정수이어도 좋다. R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 포르밀기, 알킬카르보닐기, 알케닐카르보닐기, 알키닐카르보닐기 또는 아릴기이다. R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>가 복수 존재하는 경우, 복수의 R<sup>e</sup>, 복수의 R<sup>f</sup>, 복수의 R<sup>g</sup> 및 복수의 R<sup>h</sup>는 각각 동일해도 상이해도 좋다. 또한, 일반식(3) 중, \*는 결합 부분을 나타낸다.
- [0037] R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>의 알킬기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 1개 이상 18개 이하의 알킬기이어도 좋고, 탄소수 1개 이상 10개 이하의 알킬기이어도 좋고, 탄소수 1개 이상 8개 이하의 알킬기이어도 좋다. 상기 알킬기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋다. 상기 알킬기는 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 데실기 등을 들 수 있다. 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 이소프로필기이어도 좋다.
- [0038] R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>의 알케닐기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 2개 이상 18개 이하의 알케닐기이어도 좋고, 탄소수 2개 이상 10개 이하의 알케닐기이어도 좋고, 탄소수 2개 이상 8개 이하의 알케닐기이어도 좋다. 상기 알케닐기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋다. 상기 알케닐기는 구체적으로는 비닐기, 알릴기, 3-부테닐기 등을 들 수 있다.
- [0039] R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>의 알키닐기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 2개 이상 18개 이하의 알키닐기이어도 좋고, 탄소수 2개 이상 10개 이하의 알키닐기이어도 좋고, 탄소수 2개 이상 8개 이하의 알키닐기이어도 좋다. 상기 알키닐기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋다. 상기 알키닐기는 구체적으로는 에티닐기, 프로파-2-인-1-일기(프로파르길기) 등을 들 수 있다.
- [0040] R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>의 알킬카르보닐기는 알킬기로 치환된 카르보닐기이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 2개 이상 18개 이하의 알킬카르보닐기이어도 좋고, 탄소수 2개 이상 10개 이하의 알킬카르보닐기이어도 좋다. 상기 알킬카르보닐기는 구체적으로는 아세틸기, 프로피오닐기, 부티릴기, 이소부티릴기, 피발로일기, 헥사노일기, 옥타노일기, 시클로헥실카르보닐기 등을 들 수 있다.
- [0041] R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>의 알케닐카르보닐기는 알케닐기로 치환된 카르보닐기이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 3개 이상 18개 이하의 알케닐카르보닐기이어도 좋고, 탄소수 3개 이상 10개 이하의 알케닐카르보닐기이어도 좋다. 상기 알케닐카르보닐기는 구체적으로는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 크로토노일기 등을 들 수 있다.
- [0042] R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>의 알키닐카르보닐기는 알키닐기로 치환된 카르보닐기이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 3개 이상 18개 이하의 알키닐카르보닐기이어도 좋고, 탄소수 3개 이상 10개 이하의 알키닐카르보닐기이어도 좋다. 상기 알키닐카르보닐기는 구체적으로는 프로피올로일기 등을 들 수 있다.
- [0043] R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>의 아릴기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 6개 이상 10개 이하의 아릴기이어도 좋다. 상기 아릴기는 구체적으로는 페닐기 등을 들 수 있다.
- [0044] 또한, R<sup>e</sup>~R<sup>h</sup>의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 및 아릴기는 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 상기 치환기로서는, 예를 들면 카르복시기, 알데히드기, 히드록시기, 아미노기 등을 들 수 있다.
- [0045] 상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르로서는 절연 신뢰성의 관점으로부터 하기 일반식(III)으로 나타내어지는 화합물이어도 좋다.





[0046]

[0047]

일반식(III) 중, R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1개 이상 8개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기, 탄소수 2개 이상 8개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알케닐기, 탄소수 2개 이상 8개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알킬닐기, 또는 탄소수 6개 이상 10개 이하의 아릴기이다. R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>의 알킬기, 알케닐기, 알킬닐기 및 아릴기의 구체예로서는 상기 R<sup>c</sup>~R<sup>h</sup>에서 예시한 것을 들 수 있다. 또한, 복수의 R<sup>5</sup>, 복수의 R<sup>6</sup>, 복수의 R<sup>7</sup> 및 복수의 R<sup>8</sup>은 각각 동일해도 상이해도 좋다.

[0048]

그 중에서도 절연 신뢰성의 관점으로부터 R<sup>5</sup> 및 R<sup>6</sup>은 수소 원자이어도 좋고, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 메틸기이어도 좋다.

[0049]

R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1개 이상 8개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기이다. R<sup>9</sup>의 알킬기의 구체예로서는 상기 R<sup>d</sup>에서 예시한 것을 들 수 있다. 또한, 복수의 R<sup>9</sup>는 각각 동일해도 상이해도 좋다. 그 중에서도 절연 신뢰성의 관점으로부터 R<sup>9</sup>는 메틸기이어도 좋다.

[0050]

Y는 산소 원자, 메틸렌기 또는 디메틸메틸렌기이다. 그 중에서도 절연 신뢰성의 관점으로부터 Y는 디메틸메틸렌기이어도 좋다.

[0051]

r은 1 이상 100 이하의 정수이며, 1 이상 50 이하의 정수이어도 좋고, 1 이상 20 이하의 정수이어도 좋다. s는 1 이상 100 이하의 정수이며, 1 이상 50 이하의 정수이어도 좋고, 1 이상 20 이하의 정수이어도 좋다. 또한, r+s는 2 이상 200 이하의 정수이며, 2 이상 100 이하의 정수이어도 좋고, 2 이상 40 이하의 정수이어도 좋다.

[0052]

상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르의 수 평균 분자량(Mn)은 특별히 한정되지 않는다. 상기 수 평균 분자량은 구체적으로는 500 이상 8,000 이하이어도 좋고, 800 이상 6,000 이하이어도 좋고, 1,000 이상 4,000 이하이어도 좋다.

[0053]

또한, 여기서 수 평균 분자량은 일반적인 분자량 측정 방법으로 측정된 것이면 좋고, 구체적으로는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정된 값 등을 들 수 있다.

[0054]

상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르로서는 시판품을 사용할 수 있다. 상기 시판품으로서, 예를 들면 SA9000(SAPIX사제, 상품명; 수 평균 분자량(Mn) 2,000 이상 3,000 이하), OPE-2St(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. 제, 상품명; 수 평균 분자량(Mn) 2,000 이상 6,000 이하) 등을 들 수 있다.

[0055]

상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르의 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, 및 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%로 했을 때, 40질량% 이상 95질량% 이하이어도 좋고, 50질량% 이상 75질량% 이하이어도 좋다. (A) 변성 폴리페닐렌에테르의 함유량을 상기 범위로 함으로써 경화물의 유전을 및 유전 정점을 낮게 할 수 있고, 또한 내열성을 높일 수 있다.

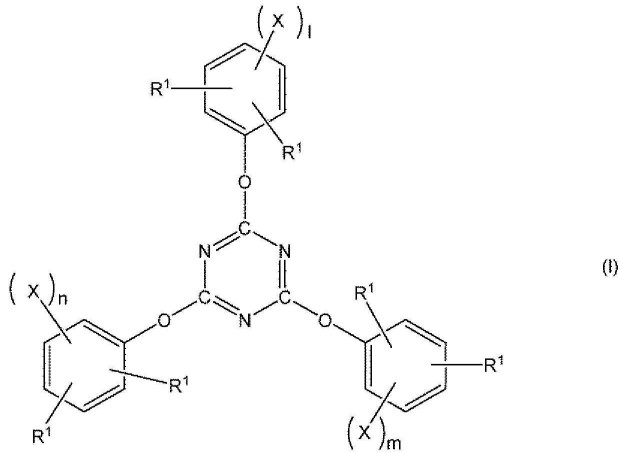
[0056]

본 실시형태에서 사용되는 (B) 가교제는 (A) 변성 폴리페닐렌에테르 및 (C) 가교 조제와 반응하여 중합체(가교물)를 형성하는 성분이다. 여기서, 본 명세서에 있어서, (B) 가교제란 (A) 변성 폴리페닐렌에테르와, (B) 가교제와, (D) 유기 과산화물을 혼합하여 가열함으로써 중합(가교)해서 높은 내열성의 중합체(가교물)가 얻어지는 것을 말한다. 또한, (C) 가교 조제란 (A) 변성 폴리페닐렌에테르와 (B) 가교제의 가교 반응의 진행을 돕는 역할을 하는 것이며, (B) 가교제를 포함하지 않고 (A) 변성 폴리페닐렌에테르와, (C) 가교 조제와, (D) 유기 과산화물을 혼합하여 가열해도 충분히 중합(가교)이 진행되지 않아 높은 내열성의 중합체(가교물)가 얻어지지 않는 것을 말한다.

[0057]

상기 (B) 가교제는 탄소-탄소 이중결합을 분자 내에 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 (B) 가교제를 사용함으로써 우수한 유전 특성 및 내열성을 갖는 경화물을 얻을 수 있다. 그리고, 상기 (B) 가교제에 있어서, 분자 내의 탄소-탄소 이중결합과 (A) 변성 폴리페닐렌에테르의 탄소-탄소 이중결합이 중합됨으로써 경화물의 내열성이 향상되고, 높은 절연 신뢰성 및 접속 신뢰성이 얻어진다.

- [0058] 상기 (B) 가교제로서는, 예를 들면 분자 중에 탄소-탄소 이중결합을 2개 이상 갖는 화합물, 알케닐이소시아누레이드 화합물, 스티렌, 스티렌 유도체, 분자 중에 알릴기를 적어도 1개 이상 갖는 알릴 화합물, 분자 중에 말레이미드기를 적어도 1개 이상 갖는 말레이미드 화합물, 변성 말레이미드 화합물, 및 분자 중에 아세나프틸렌 구조를 갖는 아세나프틸렌 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 분자 중에 탄소-탄소 이중결합을 2개 이상 갖는 화합물로서는 분자 중에 메타크릴로일기를 2개 이상 갖는 다관능 메타크릴레이트 화합물, 분자 중에 아크릴로일기를 2개 이상 갖는 다관능 아크릴레이트 화합물, 및 분자 중에 비닐기를 2개 이상 갖는 다관능 비닐 화합물 등을 들 수 있다. 상기 다관능 메타크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면 트리시클로데칸디메탄올디메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 상기 다관능 아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트 등을 들 수 있다. 상기 다관능 비닐 화합물로서는, 예를 들면 디비닐벤젠, 디부틸벤젠 및 폴리부타디엔 등을 들 수 있다.
- [0059] 상기 알케닐이소시아누레이드 화합물로서는 이소시아누레이드 구조 및 알케닐기를 분자 중에 갖는 화합물이면 좋고, 예를 들면 트리알릴이소시아누레이드(TAIC) 등의 트리알케닐이소시아누레이드 화합물 등을 들 수 있다. 상기 스티렌 유도체로서는 브로모스티렌 등을 들 수 있다. 상기 알릴 화합물로서는 트리알릴시아누레이드(TAC) 등을 들 수 있다. 상기 변성 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면 분자 중의 일부가 아민 변성된 변성 말레이미드 화합물, 분자 중의 일부가 실리콘 변성된 변성 말레이미드 화합물, 및 분자 중의 일부가 아민 변성 및 실리콘 변성된 변성 말레이미드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기 (B) 가교제로서 이들을 사용하면 경화 반응에 의해 가교가 형성된다고 생각되고, 본 실시형태의 수지 조성물의 경화물의 내열성을 보다 높일 수 있다. 상기 (B) 가교제는 예시한 가교제를 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0061] 또한, 상기 (B) 가교제로서는 탄소-탄소 이중결합을 분자 중에 2개 이상 갖는 화합물과, 탄소-탄소 이중결합을 분자 중에 1개 갖는 화합물을 병용해도 좋다. 탄소-탄소 이중결합을 분자 중에 1개 갖는 화합물로서는 구체적으로는 분자 중에 비닐기를 1개 갖는 화합물(모노비닐 화합물) 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 (B) 가교제로서는 내열성의 관점으로부터 디부틸벤젠, 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 트리시클로데칸디메탄올디메타크릴레이트, 트리알릴시아누레이드 및 트리알릴이소시아누레이드로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이어도 좋고, 트리알릴이소시아누레이드이어도 좋다.
- [0063] 상기 (B) 가교제로서는 시판품을 사용할 수 있다. 트리알릴이소시아누레이드로서는, 예를 들면 TAICROS(Evonik 사제, 상품명) 등을 들 수 있다. 트리알릴시아누레이드로서는, 예를 들면 TAC(Evonik 사제, 상품명) 등을 들 수 있다. 디비닐벤젠로서는, 예를 들면 DVB-960(NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd. 제, 상품명) 등을 들 수 있다. 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트로서는 A-DCP(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO, LTD. 제, 상품명) 등을 들 수 있다. 트리시클로데칸디메탄올디메타크릴레이트로서는 DCP(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO, LTD. 제, 상품명) 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 (B) 가교제의 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, 및 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%로 했을 때, 5질량% 이상 60질량% 이하이어도 좋고, 10질량% 이상 40질량% 이하이어도 좋다. (B) 가교제의 함유량을 상기 범위로 함으로써 경화물의 유전을 및 유전 정점을 낮게 할 수 있다.
- [0065] 본 실시형태에서 사용되는 (C) 가교 조제는 하기 일반식(I) 또는 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물이며, (A) 변성 폴리페닐렌에테르 및 (B) 가교제와 반응하여 중합체(가교물)를 형성하는 성분이다. 일반식(I) 또는 일반식(II)에 존재하는 이중결합과, (A) 변성 폴리페닐렌에테르 및 (B) 가교제에 존재하는 이중결합이 반응하여 중합해서 경화물이 된다.



[0066]

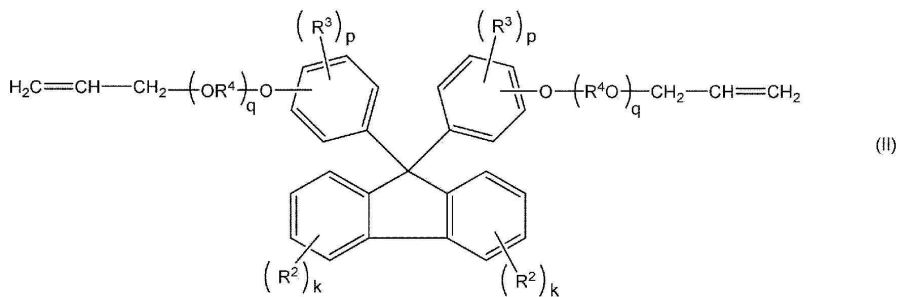
[0067] 일반식(I) 중, X는 각각 독립적으로 2-프로페닐기, 또는 2-메틸-2-프로페닐기이다. X는 2-프로페닐기이어도 좋다. R<sup>1</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 히드록시기, 저급 알킬기 또는 저급 알콕시기이다. R<sup>1</sup>은 수소 원자이어도 좋다.

[0068] R<sup>1</sup>의 저급 알킬기는 탄소수 1개 이상 6개 이하의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기이어도 좋다. 상기 저급 알킬기로서는 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다.

[0069] R<sup>1</sup>의 저급 알콕시기는 탄소수 1개 이상 6개 이하의 알콕시기이어도 좋다. 상기 저급 알콕시기로서는 구체적으로는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기 등을 들 수 있다.

[0070] 또한, X 및 R<sup>1</sup>이 복수 존재하는 경우, 복수의 X 및 복수의 R<sup>1</sup>은 각각 동일해도 상이해도 좋다.

[0071] l, m, n은 0 또는 1의 정수이며, 또한 그들 중 적어도 하나는 1이다.



[0072]

[0073] 일반식(II) 중, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄화수소기이다. 상기 탄화수소기로서는 탄소수 1개 이상 10개 이하의 알킬기이어도 좋고, 탄소수 1개 이상 6개 이하의 알킬기이어도 좋다. 상기 탄화수소기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋다. 상기 탄화수소기로서는 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등을 들 수 있다. 상기 탄화수소기는 메틸기이어도 좋고, 에틸기이어도 좋다.

[0074] R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 알킬렌기이다. 상기 알킬렌기로서는 탄소수 1개 이상 10개 이하의 알킬렌기이어도 좋고, 탄소수 1개 이상 6개 이하의 알킬렌기이어도 좋다. 상기 알킬렌기는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋다. 상기 알킬렌기로서는 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 헥실렌기, 옥틸렌기 등을 들 수 있다. 상기 알킬렌기는 메틸렌기이어도 좋고, 에틸렌기이어도 좋다.

[0075] R<sup>2</sup>~R<sup>4</sup>가 복수 존재하는 경우, 복수의 R<sup>2</sup>, 복수의 R<sup>3</sup> 및 복수의 R<sup>4</sup>는 각각 동일해도 상이해도 좋다.

[0076] k는 0 이상 4 이하의 정수이며, 0 이상 2 이하의 정수이어도 좋고, 0이어도 좋다. p는 0 이상 4 이하의 정수이며, 0 이상 2 이하의 정수이어도 좋고, 1이어도 좋다. q는 0 이상 10 이하의 정수이며, 0 이상 4 이하의 정수이

어도 좋고, 0 이상 2 이하의 정수이어도 좋고, 0이어도 좋다.

- [0077] 상기 (C) 가교 조제로서는 경화물의 내열성의 관점으로부터는 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물이어도 좋고, 배선 기판의 절연 신뢰성의 관점으로부터는 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물이어도 좋다.
- [0078] 상기 (C) 가교 조제의 분자량은 내열성의 관점으로부터 400 이상이어도 좋다. 상한값으로서는 1,000이어도 좋다.
- [0079] 상기 (C) 가교 조제로서는 시판품을 사용할 수도 있다. 일반식(I)으로 나타내어지는 화합물의 시판품으로서는 TAC HT-P(Evonik사제, 상품명) 등을 들 수 있다. 일반식(II)으로 나타내어지는 화합물의 시판품으로서는 OGSOL AL-001(OSAKA GAS CO., LTD.제, 상품명) 등을 들 수 있다.
- [0080] 상기 (C) 가교 조제의 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, 및 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%로 했을 때, 1질량% 이상 35질량% 이하이어도 좋고, 3질량% 이상 20질량% 이하이어도 좋다. (C) 가교 조제의 함유량을 상기 범위로 함으로써 경화물의 내열성을 높일 수 있고, 또한 상기경화물의 유전을 및 유전 정점을 낮게 할 수 있다.
- [0081] 또한, 본 실시형태에 의한 수지 조성물에는 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제 및 (C) 가교 조제 이외의 열 가소성 수지 및 열 경화성 수지 중 적어도 1종이 첨가되어 있어도 좋다. 열 가소성 수지로서는, 예를 들면 GPPS(범용 폴리스티렌), HIPS(내충격성 폴리스티렌) 등을 들 수 있다. 열 경화성 수지로서는, 예를 들면 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들의 수지는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0082] 본 실시형태에서 사용되는 (D) 유기 과산화물은 라디칼 개시제로서 작용하는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. (D) 유기 과산화물은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제 및 (C) 가교 조제를 라디칼 반응에 의해 중합시키고, 이들의 중합체(가교물)를 얻기 위해 온화한 조건에서 라디칼을 발생시켜 중합 반응을 진행시키는 화합물이다.
- [0083] 상기 (D) 유기 과산화물로서는 공지의 라디칼 개시제로서 기능하는 유기 과산화물을 들 수 있다. 상기 (D) 유기 과산화물은 경화물의 유전율을 보다 낮게 하는 관점으로부터 분자량이 30 이상 400 이하이어도 좋고, 30 이상 300 이하이어도 좋고, 30 이상 200 이하이어도 좋다.
- [0084] 상기 (D) 유기 과산화물의 시판품으로서는 PERBUTYL(등록상표) D(NOF CORPORATION제, 상품명; 디-t-부틸퍼옥사이드, 분자량: 146), PERBUTYL(등록상표) Z(NOF CORPORATION제, 상품명; t-부틸퍼옥시벤조에이트, 분자량: 194), PERHEXYNE(등록상표) 25B(NOF CORPORATION제, 상품명; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥사이드)헥신-3, 분자량: 286), PERBUTYL(등록상표) P(NOF CORPORATION제, 상품명; α, α'-디-(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠, 분자량: 338) 등을 들 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 (D) 유기 과산화물은 벤젠환을 갖지 않는 구조이어도 좋다. 상기 (D) 유기 과산화물은 벤젠환을 갖지 않음으로써 경화물의 유전 정점을 보다 효율적으로 저하시킬 수 있다. 상기 (D) 유기 과산화물은 내열성의 관점으로부터 PERBUTYL D이어도 좋다.
- [0086] 상기 (D) 유기 과산화물의 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, 및 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%로 했을 때, 0.01질량% 이상 15질량% 이하이어도 좋고, 0.5질량% 이상 10질량% 이하이어도 좋다. (D) 유기 과산화물의 함유량을 상기 범위로 함으로써 수지 조성물을 금속장 적층판 등의 형성에 사용하는 경우에 금속박과의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0087] 본 실시형태에 의한 수지 조성물은 (E) 유기 용제를 더 함유해도 좋다. (E) 유기 용제는 수지 성분, 즉 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제 및 (D) 유기 과산화물을 용해 또는 분산시키기 위한 용제로서 사용된다.
- [0088] 상기 (E) 유기 용제로서는, 예를 들면 톨루엔, 벤젠, 크실렌 등의 방향족계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용제, 테트라히드로푸란, 클로로포름 등의 용제를 들 수 있다. 상기 (E) 유기 용제는 용해성, 저장 안정성의 관점으로부터 톨루엔 또는 메틸에틸케톤 중 적어도 1종을 포함해도 좋다. 또한, 상기 (E) 유기 용제는 프리프레그의 건조성의 관점으로부터 메틸에틸케톤이어도 좋다.
- [0089] 상기 (E) 유기 용제를 사용하는 경우, 그 함유량은 프리프레그의 도포성, 외관의 관점으로부터 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, 및 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%로 했을 때, 외침으로 25질량% 이상 100질량% 이하이어도 좋고, 35질량% 이상 65질량% 이하이어도 좋다.

- [0090] 본 실시형태에 의한 수지 조성물은 본 개시의 효과를 저해하지 않는 범위에서 필요에 따라 실리카, 난연제, 응력 완화제 등을 포함해도 좋다.
- [0091] 실리카로서는 이 종류의 조성물에 배합되는 것이면 좋고, 예를 들면 분쇄 실리카, 용융 실리카 등을 들 수 있다. 실리카는 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 실리카로서는 보다 구체적으로는 메타크릴실란으로 표면 처리한 용융 실리카를 들 수 있고, 예를 들면 SFP-30MHM(Denka Company Limited.제, 상품명), SFP-130MC(Denka Company Limited.제, 상품명), FUSELEX E-2, Adma Fine SO-C5, PLV-3(모두 TATSUMORI LTD.제, 상품명) 등을 사용할 수 있다.
- [0092] 실리카로서는 평균 입경이 10 $\mu$ m 이하인 실리카 입자를 사용해도 좋고, 0.1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하의 실리카 입자를 사용해도 좋다. 이러한 크기의 실리카 입자를 사용함으로써 수지 조성물이, 예를 들면 금속장 적층판 등의 형성에 사용되는 경우에 금속박과의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0093] 또한, 상기 실리카의 평균 입경은 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 등을 사용하여 측정된 입도 분포에 있어서 적산 체적이 50%가 되는 입경(50% 입경 D50)이다.
- [0094] 실리카를 사용하는 경우 그 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, 및 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량부로 했을 때에 5질량부 이상 40질량부 이하이어도 좋고, 10질량부 이상 40질량부 이하이어도 좋다. 실리카의 함유량을 상기 범위로 함으로써 수지 조성물의 용융 유동성이 보다 향상된다. 또한, 수지 조성물이, 예를 들면 금속장 적층판 등에 사용되는 경우에 금속박과의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있고, 스루홀 접속 신뢰성도 보다 향상시킬 수 있다.
- [0095] 난연제는 이 종류의 수지 조성물에 배합되는 것이면 좋고, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 폴리인산멜라민, 폴리인산멜람, 피로인산멜라민, 폴리인산암모늄, 적린, 방향족 인산에스테르, 포스폰산에스테르, 포스핀산에스테르, 포스핀옥사이드, 포스파젠, 멜라민시아누레이트 등을 들 수 있다. 이들의 난연제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 유전 특성 및 내연성, 내열성, 밀착성, 내습성, 내약품성, 신뢰성 등의 관점으로부터 피로인산멜라민, 폴리인산멜라민, 폴리인산멜람, 폴리인산암모늄이 사용되어도 좋다.
- [0096] 난연제를 사용하는 경우 그 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, 및 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량부로 했을 때에 15질량부 이상 45질량부 이하이어도 좋다. 난연제의 함유량을 상기 범위로 함으로써 유전 특성, 밀착성 및 내습성에 거의 영향을 주는 일 없이 내연성 및 내열성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0097] 응력 완화제는 이 종류의 수지 조성물에 배합되는 것이면 좋고, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 코어 셀 구조체의 실리콘 수지 입자, 코어 셀 구조체 이외의 실리콘 수지 입자 등을 들 수 있다. 실리콘 수지 입자로서는, 예를 들면 실리콘 고무-실리콘 레진 복합 파우더(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제, 상품명: X-52-7030), MSP-1500(NIKKO RICA CORPORATION제, 상품명), MSP-3000(NIKKO RICA CORPORATION제, 상품명) 등을 들 수 있다. 이들의 응력 완화제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0098] 코어 셀 구조체의 실리콘 수지 입자(이하, 단지 코어 셀 구조체라고도 함)는 코어부 및 셀부 중 적어도 어느 일 방에 실리콘계 중합체를 갖는 것이며, 수지 조성물의 경화물에 탄성을 부여하기 위해 사용되는 성분이다. 코어 셀 구조체에 있어서, 코어부가 실리콘 고무와 같이 탄성을 갖는 실리콘계 중합체이며, 셀부가 실리콘 레진과 같이 내용제성을 갖는 실리콘계 중합체로 함으로써 충분히 분산시키고, 수지 조성물의 경화물에 탄성을 부여할 수 있다.
- [0099] 또한, 코어부에 실리콘계 중합체를 사용했을 경우, 내용제성이 양호하며, 셀부에 실리콘계 중합체를 사용했을 경우, 내열성이 양호하다.
- [0100] 응력 완화제로서는 10 $\mu$ m 이하의 평균 입경을 갖는 것을 사용해도 좋다. 이러한 평균 입경을 갖는 응력 완화제를 사용함으로써 수지 조성물이, 예를 들면 금속장 적층판 등의 형성에 사용되는 경우에 금속박과의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0101] 응력 완화제를 사용하는 경우 그 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, 및 (D) 유기 과산화물의 합계량을 100질량부로 했을 때에 1질량부 이상 10질량부 이하이어도 좋다. 응력 완화제의 함유량을 상기 범위로 함으로써 수지 조성물이, 예를 들면 금속장 적층판 등에 사용되는 경우에 금속박과의 밀착성 및 내습성을 보다 향상시킬 수 있고, 스루홀 접속 신뢰성도 보다 향상시킬 수 있다.
- [0102] 본 실시형태에 의한 수지 조성물에는 상술의 성분 이외에도 그 용도에 따라 실리카 이외의 충전제, 첨가제 등이

적당히 첨가되어 있어도 좋다. 실리카 이외의 충전제로서는, 예를 들면 산화티탄, 티탄산바륨, 유리 비즈, 유리 중공구 등을 들 수 있다. 첨가제로서는, 예를 들면 카본블랙, 산화 방지제, 열 안정제, 대전 방지제, 가소제, 안료, 염료, 착색제 등을 들 수 있다. 첨가제는 구체적으로는 R-42(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD. 제), IRGANOX 1010(BASF사제) 등을 들 수 있다. 충전제 및 첨가제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0103] 본 실시형태에 의한 수지 조성물은, 예를 들면 상술의 (A)~(D)의 각 성분 및 필요에 따라 다른 성분을 혼합하여 얻어지지만, 혼합 방법은 공지의 방법에 의해 행하면 좋고, 특별히 한정되지 않는다. 혼합 방법으로서, 예를 들면 전체 성분을 용매 중에 균일하게 용해 또는 분산시키는 용액 혼합법, 압출기 등에 의해 가열하여 행하는 용융 블렌드법 등을 들 수 있다.

[0104] 본 실시형태에 의한 수지 조성물의 고형분 중에 있어서의 상기 (A)~(D)성분의 함유량은 실리카를 함유하는 경우에는 35질량% 이상 70질량% 이하이어도 좋고, 50질량% 이상 60질량% 이하이어도 좋고, 실리카를 함유하지 않는 경우에는 60질량% 이상 95질량% 이하이어도 좋고, 75질량% 이상 85질량% 이하이어도 좋다.

[0105] <프리프레그>

[0106] 도 1은 본 개시의 프리프레그의 일 실시형태의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.

[0107] 본 실시형태에 의한 프리프레그(10)는 기재(1)와, 상기 기재(1)에 도포 또는 함침된 본 실시형태에 의한 수지 조성물의 반경화물(2)을 가지고 구성된다.

[0108] 예를 들면, 프리프레그는 상기 설명한 수지 조성물을 상법에 따라 기재에 도포 또는 함침 후, 건조시키고 반경화시켜서 얻어진다. 기재로서는, 예를 들면 유리, 폴리이미드 등 섬유의 직포 및 부직포, 종이 등을 들 수 있다. 유리의 재질은 통상의 E 유리 외, D 유리, S 유리, 퀴츠 유리 등을 들 수 있다.

[0109] 프리프레그 중에서 기재가 차지하는 비율은 프리프레그 전체의 20질량% 이상 80질량% 이하이어도 좋다. 기재가 이러한 비율이면 프리프레그의 경화 후의 치수 안정성 및 강도가 보다 발휘되기 쉽다. 또한, 보다 우수한 유전 특성도 얻어진다. 이 프리프레그에는 필요에 따라 실란계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등의 커플링제를 사용할 수 있다.

[0110] 본 실시형태에 의한 프리프레그를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 본 실시형태에 의한 수지 조성물을 필요에 따라 용제에 균일하게 용해 또는 분산시켜 기재에 도포 또는 함침 후, 건조시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 수지 조성물을 용융하여 기재 중에 함침시켜도 좋다.

[0111] 상기 용제로서는, 예를 들면 톨루엔과 같은 방향족계 용제, 메틸에틸케톤과 같은 케톤계 용제 등을 들 수 있다.

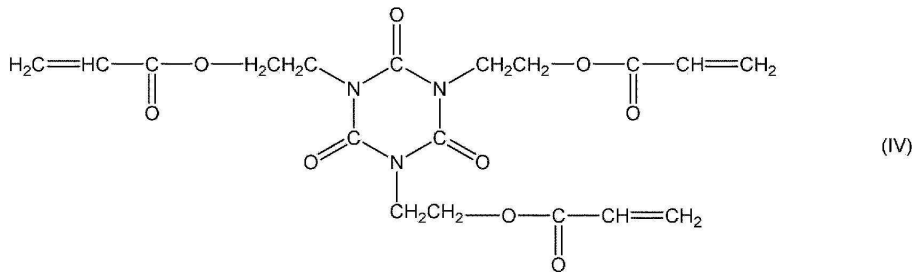
[0112] 도포 방법 및 함침 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 수지 조성물의 용해액 또는 분산액을 스프레이, 브러시, 바 코터 등을 이용하여 도포하는 방법, 수지 조성물의 용해액 또는 분산액에 기재를 침지하는 방법(디핑) 등을 들 수 있다. 도포 또는 함침은 필요에 따라 복수회 반복하는 것도 가능하다. 또는, 수지 농도가 상이한 복수의 용해액 또는 분산액을 사용하여 도포 또는 함침을 반복하는 것도 가능하다.

[0113] 상기 프리프레그는, 예를 들면 가열 성형에 제공되어서 적층판으로 가공된다. 적층판은, 예를 들면 소망의 두께에 따라 프리프레그를 복수매 포개어 가열 가압 성형함으로써 얻어진다. 또한, 얻어진 적층판과 다른 프리프레그를 조합하여 보다 두꺼운 적층판을 얻을 수도 있다. 적층 성형 및 경화는 통상 열 프레스기를 사용하여 동시에 행해지지만, 양자를 나누어서 행해도 좋다. 즉, 최초에 프리프레그를 적층 성형하여 반경화의 적층판을 얻고, 이어서 열 처리기로 처리하여 완전히 경화시켜도 좋다. 가열 가압 성형은 80℃ 이상 300℃ 이하, 0.1MPa 이상 50MPa 이하의 가압 하, 1분간 이상 10시간 이하로 행해도 좋고, 150℃ 이상 250℃ 이하, 0.5MPa 이상 10MPa 이하의 가압 하, 10분간 이상 5시간 이하로 행해도 좋다.

[0114] 또한, 상기 프리프레그는 본 실시형태의 수지 조성물로서 (E) 유기 용제를 함유하는 수지 조성물을 사용하는 경우, 프리프레그 중에 있어서의 (E) 유기 용제가 0.5질량% 이하(단, 0질량%를 제외함)가 되도록 해도 좋다. 즉, 프리프레그 중에 (E) 유기 용제가 0질량%를 초과하여 잔존하고 있으면 얻어지는 프리프레그의 유동성이 개선되고, 경화 후의 프리프레그의 금속박과의 밀착성도 향상된다. 한편, 프리프레그 중에 (E) 유기 용제가 0.5질량% 이하인 경우, 경화 후의 프리프레그의 유리 전이 온도의 저하를 저감하고, 내열성을 유지할 수 있다. 프리프레그 중에 있어서의 (E) 유기 용제의 잔존량은 0.1질량% 이상 0.3질량% 이하이어도 좋다. (E) 유기 용제의 잔존량은, 예를 들면 가스 크로마토그래프를 사용하여 측정되지만, 이 측정 방법에 한정되지 않는다.

- [0115] (E) 유기 용제의 프리프레그 중에 있어서의 함유량은 하기의 방법으로 구해진다. 예를 들면, 유기 용제에 톨루엔을 사용했을 경우, 프리프레그를 에틸벤젠에 녹이고, 이 용액을 가스 크로마토그래프에 도입한다. 상기 용액 중의 톨루엔량을 측정하고, 프리프레그 전체 중의 톨루엔의 질량을 산출함으로써 함유량이 얻어진다.
- [0116] <금속장 적층판>
- [0117] 도 2는 본 개시의 금속장 적층판의 일 실시형태의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.
- [0118] 본 실시형태에 의한 금속장 적층판(20)은 본 실시형태에 의한 프리프레그(10)의 경화물을 포함하는 절연층(11)의 표면에 도전성 금속박(12)을 구비하여 구성된다. 도전성 금속박(12)은 절연층(11)의 편면에 형성되어 있어도 좋고, 양면에 형성되어 있어도 좋다. 또한, 절연층(11)은 도 2에 나타내는 바와 같이 복수매 포갠 적층판으로 해도 좋다.
- [0119] 상기 금속장 적층판은 프리프레그와 도전성 금속박을 포개어 가열 가압 성형하여 얻을 수 있다.
- [0120] 여기서, 도전성 금속박은 공지의 금속장 적층판에 사용되는 도전성 금속박이면 좋고, 특별히 한정되지 않는다. 도전성 금속박으로서, 예를 들면 전해 동박, 압연 동박 등의 동박, 알루미늄박, 이들의 금속박을 포갠 복합박 등을 들 수 있다. 도전성 금속박은 동박이어도 좋다.
- [0121] 도전성 금속박의 두께는 특별히 한정되지 않고, 5 $\mu$ m 이상 105 $\mu$ m 이하이어도 좋다. 본 실시형태에 의한 금속장 적층판은 본 실시형태에 의한 프리프레그와 도전성 금속박을 각각 소망의 매수 포개어 가열 가압 성형해도 얻어진다. 상기 금속장 적층판은, 예를 들면 프린트 기관의 제조 등에 사용된다.
- [0122] <배선 기관>
- [0123] 도 3은 본 개시의 배선 기관의 일 실시형태의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.
- [0124] 본 실시형태에 의한 배선 기관(30)은 복수의 절연층(21)과 상기 절연층 사이에 배치된 도체층(22)을 갖는다. 상기 절연층(21)은 기재와 본 실시형태에 의한 수지 조성물의 경화물, 즉 본 실시형태의 프리프레그의 경화물로 형성되어 있다.
- [0125] 상기 도체층(22)은, 예를 들면 본 실시형태에 의한 금속장 적층판의 도전성 금속박을 소정의 배선 패턴으로 에칭하여 형성할 수 있다.
- [0126] 본 실시형태에 의한 배선 기관(30)은, 예를 들면 본 실시형태에 의한 금속장 적층판에 회로(도체층)(22) 및 스루홀(23)이 형성된 내층판과 프리프레그를 포개고, 프리프레그의 표면에 도전성 금속박을 적층시킨 후, 가열 가압 성형하여 얻어진다. 또한, 표면의 도전성 금속박에 회로(도체층)(22) 및 스루홀(23)을 형성하여 다층 프린트 배선 기관으로 해도 좋다.
- [0127] **실시예**
- [0128] 이어서 실시예에 의해 본 개시를 구체적으로 설명하지만, 본 개시는 이들의 예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.
- [0129] (실시예 1~12, 비교예 1~6)
- [0130] 표 1 및 표 2에 나타내는 비율이 되도록 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 가교제, (C) 가교 조제, (D) 유기 과산화물, 및 실리카를 혼합했다. 이들을 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 교반하여 수지 조성물을 얻었다. 또한, 수지 조성물을 (E) 유기 용제에 용해시켜 (E) 유기 용제를 포함하는 수지 조성물(수지 바니시)을 얻었다.
- [0131] 얻어진 수지 바니시에 100 $\mu$ m의 두께를 갖는 유리 직포(Asahi Kasei Corporation제, 상품명: A3313/AS760MSW)를 침지하여 수지 바니시를 유리 직포에 함침시켰다. 그 후, 유리 직포를 130 $^{\circ}$ C에서 7분간 건조시켜 130 $\mu$ m의 두께를 갖는 프리프레그를 얻었다.
- [0132] 이어서, 얻어진 프리프레그를 8매 포개어 적층체를 조제했다. 얻어진 적층체의 양면에 18 $\mu$ m의 두께를 갖는 동박을 적층했다. 3MPa의 가압 하에서, 190 $^{\circ}$ C에서 90분간 가열하고, 프리프레그 중의 수지를 경화시켜 0.9mm의 두께를 갖는 동장 적층판을 얻었다.
- [0133] 또한, 실시예 및 비교예에서 사용한 표 1 및 표 2에 기재된 각 성분의 상세는 이하와 같다.
- [0134] [(A) 변성 폴리페닐렌에테르]

- [0135] · (A1) 메타크릴 변성 폴리페닐렌에테르 SA9000(SAPIX사제, 상품명; 수 평균 분자량(Mn): 2,000 이상 3,000 이하)
- [0136] · (A2) 비닐스티렌 변성 폴리페닐렌에테르 OPE-2St(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.제, 상품명; 수 평균 분자량(Mn): 2,000 이상 6,000 이하)
- [0137] [(A)성분 이외의 변성 폴리페닐렌에테르]
- [0138] · (a1) 무수 말레산 변성 폴리페닐렌에테르 APPE-LM(Asahi Kasei Corporation제, 상품명; 수 평균 분자량(Mn): 20,000 이상 40,000 이하)
- [0139] [(B) 가교제]
- [0140] · (B1) 트리알릴이소시아누레이트(Evonik사제, 상품명: TAICROS, 분자량: 300)
- [0141] · (B2) 트리알릴시아누레이트(Evonik사제, 상품명: TAC, 분자량: 249)
- [0142] · (B3) 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO, LTD.제, 상품명: A-DCP, 분자량: 304)
- [0143] [(C) 가교 조제]
- [0144] · (C1) 트리아진 골격 화합물 TAC HT-P(Evonik사제, 상품명; 일반식(I) 중의 R<sup>1</sup>=수소 원자, X=2-프로페닐기, l=1, m=1, n=1, 분자량: 477)
- [0145] · (C2) 플루오렌 화합물 OGSOL AL-001(OSAKA GAS CO., LTD.제, 상품명; 일반식(II) 중의 R<sup>3</sup>=메틸기, k=0, p=1, q=0, 분자량: 458)
- [0146] [(C)성분 이외의 가교 조제]
- [0147] · (c1) 트리스(2-아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트 FA-731A(히타치 카세이(주)제, 상품명; 하기 식(IV)으로 나타내어지는 화합물, 분자량: 423)



- [0148] .
- [0149] [(D) 유기 과산화물]
- [0150] · (D1) PERHEXYNE(등록상표) 25B(NOF CORPORATION제, 상품명; 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥사이드)헥신-3, 분자량: 286)
- [0151] · (D2) PERBUTYL(등록상표) P(NOF CORPORATION제, 상품명; α, α'-디-(t-부틸퍼옥시)디소프로필벤젠, 분자량: 338)
- [0152] · (D3) PERBUTYL(등록상표) D(NOF CORPORATION제, 상품명; 디-t-부틸퍼옥사이드, 분자량: 146)
- [0153] [실리카]
- [0154] · 용융 실리카 SFP-30MHM(Denka Company Limited.제, 상품명; 평균 입경: 0.8 $\mu$ m)
- [0155] [(E) 유기 용제]
- [0156] · 톨루엔(Daishin-Chemical Co., Ltd.제)
- [0157] · 메틸에틸케톤(SANKYO CHEMICAL CO., LTD.제)
- [0158] (프리프레그 중의 유기 용제의 함유량)



- [0159] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 프리프레그 중의 (E) 유기 용제의 함유량(잔존량)을 가스 크로마토그래프를 사용하여 측정했다. 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0160] [특성]
- [0161] 상기 얻어진 동장 적층판에 대해 이하와 같이 특성을 평가했다. 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0162] (유전율, 유전 정접)
- [0163] 얻어진 동장 적층판의 동박을 박리하여 PNA 네트워크 애널라이저(Keysight Technologies제, 형번: N5227A)를 사용하여 JIS C2138:2007에 준하여 10GHz에 있어서의 유전율 및 유전 정접을 원반형 공동 공진기법으로 측정했다.
- [0164] 또한, 유전율은 3.6 이하를 합격으로 하고, 유전 정접은 0.009 이하를 합격으로 한다.
- [0165] (유리 전이 온도)
- [0166] 얻어진 동장 적층판의 동박을 박리하여 동적 점탄성 측정법(DMA법)으로 10Hz에 있어서의 유리 전이 온도( $\tan \delta$ 의 피크 온도)를 측정했다.
- [0167] (필 강도)
- [0168] 필 강도에 대해서는 동장 적층판의 동박에 대해 90도 박리 시험을 행함으로써 측정했다(단위: kN/m). 90도 박리 시험은 경화한 동장 적층판의 일단을 약 10mm 벗긴 시료를 지지 기구에 부착하고, 상기에서 벗긴 동박의 선단을 잡고 시료의 표면에 수직인 방향으로 50mm/min의 속도로 25mm 이상 벗겨서 행했다.
- [0169] (내리플로우성)
- [0170] 얻어진 동장 적층판에 스루홀을 형성한 후, 회로(배선층) 및 스루홀 도체를 형성하여 내층판을 얻었다. 이 내층판과 프리프레그를 포개어 190℃, 4MPa로 가열 가압하여 두께 3.0mm의 배선판을 얻었다. 얻어진 배선판을 온도 260℃에서 15초간 Pb 프리리플로우로 통과시키는 공정을 1사이클로 하는 Pb 프리리플로우 시험을 행하고, 상기 배선 기관의 단면을 주사형 전자 현미경으로 확인하여 상기 배선 기관의 단면에 부풀음 또는 벗겨짐이 발생할 때까지의 사이클수를 구했다.
- [0171] 또한, 표 1에 있어서, 20사이클 후의 배선 기관의 단면에 부풀음 및 벗겨짐이 확인되지 않았을 경우를 10사이클 이상으로 표기했다.
- [0172] (절연 신뢰성)
- [0173] 얻어진 동장 적층판에 스루홀을 형성한 후, 회로(배선층) 및 스루홀 도체를 형성하여 내층판을 얻었다. 이 내층판과 프리프레그를 포개어 190℃, 4MPa로 가열 가압하여 두께 3.0mm의 배선판을 얻었다. 스루홀 사이의 절연성을 전처리: Pb 프리리플로우(260℃, 15초간) 10사이클, 조건: 65℃/85%/20VDC로 시험하여 절연 저항이  $10^8 \Omega$  이상을 유지하고 있던 시간을 측정했다.
- [0174] 또한, 2000시간 이상을 합격으로 한다.
- [0175] (접속 신뢰성)
- [0176] 얻어진 동장 적층판에 스루홀을 형성한 후, 회로(배선층) 및 스루홀 도체를 형성하여 내층판을 얻었다. 이 내층판과 프리프레그를 포개어 190℃, 4MPa로 가열 가압하여 두께 3.0mm의 배선판을 얻었다. 얻어진 배선판을 Pb 프리리플로우(260℃, 15초간) 10사이클로 전처리한 후, -65℃×30분간과 125℃×30분간의 조건에서의 처리를 1사이클로 하는 시험을 행하고, 상기 배선 기관의 단면을 주사형 전자 현미경으로 확인하여 상기 배선 기관의 스루홀에 크랙이 발생할 때까지의 사이클수를 구했다.
- [0177] 또한, 배선 기관 단면의 주사형 전자 현미경에 의한 확인은 1,000사이클까지는 100사이클마다 행하고, 1,000사이클 이후는 500사이클마다 행했다. 또한, 표 1에 있어서, 3,500사이클 후의 배선 기관의 스루홀에 크랙이 확인되지 않았을 경우를 3,000사이클 이상으로 표기했다.
- [0178] 또한, 2,000사이클 이상을 합격으로 한다.

표 1

단위	실시예											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A) 변성 폴리메틸렌 에테르	(A1) SBA000	—	—	—	65	—	—	—	—	—	65	—
(A) 변성 폴리메틸렌 에테르	(A2) OPE-2S1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(A) 변성 폴리메틸렌 에테르	(A3) APPe-LM	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(B) 가교제	(B1) TAICROS	20	20	20	20	20	20	20	25	20	—	—
(B) 가교제	(B2) TAC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20
(B) 가교제	(B3) A-DGP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(C) 가교제	(C1) TAG HT-P	10	10	10	10	—	—	—	—	—	10	10
(C) 가교제	(C2) OGSOL AL-001	—	—	—	—	10	10	10	5	10	—	—
(C) 변성 이온 교환 수지	(c1) FA-731A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(D) 유기 과산화물	(D1) PERHEXYNE (도독성분) 25B	5	—	—	—	5	—	—	—	—	5	5
(D) 유기 과산화물	(D2) PEROXYL (도독성분) P	—	5	—	—	—	5	—	—	—	—	—
(D) 유기 과산화물	(D3) PEROXYL (도독성분) D	—	—	5	5	—	—	5	5	5	—	—
(E) 유기 용제	메틸에틸케톤	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(E) 유기 용제	부탄올	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E) 유기 용제	포리포레그 중의 유기 용제의 함유량	질량% 50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
(E) 유기 용제	유진 질점 [10GHz]	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
(E) 유기 용제	유진 질점 [10GHz]	0.0041	0.0038	0.0029	0.0028	0.0030	0.0032	0.0025	0.0026	0.0026	0.0039	0.0037
(E) 유기 용제	유진 질점 [10GHz]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E) 유기 용제	밀도	240	230	230	220	230	220	220	220	220	225	220
(E) 유기 용제	밀도	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.6
(E) 유기 용제	나리플론 유선	10 미선	10 미선	10 미선	10 미선	10 미선	10 미선	10 미선	10 미선	10 미선	10 미선	10 미선
(E) 유기 용제	유선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	2000 미선/3000 미선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	2000 미선/3000 미선	3000 미선	3000 미선
(E) 유기 용제	유선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	3000 미선	2000 미선/3000 미선	3000 미선	3000 미선

[0179]

표 2

		단위	비교예					
			1	2	3	4	5	6
(A) 변성 폴리페닐렌 에테르	(A1) SA9000	질량 %	65	65	—	65	65	65
	(A2) OPE-2St	질량 %	—	—	—	—	—	—
(A) 성분 이외의 변성 폴리페닐렌에테르	(a1) APPE-LM	질량 %	—	—	65	—	—	—
(B) 가교제	(B1) TAICROS	질량 %	30	—	20	—	—	20
	(B2) TAC	질량 %	—	30	—	—	—	—
	(B3) A-DCP	질량 %	—	—	—	—	—	—
(C) 가교 조제	(C1) TAC HT-P	질량 %	—	—	10	30	—	—
	(C2) OGSOL AL-001	질량 %	—	—	—	—	30	—
(C) 성분 이외의 가교 조제	(c1) FA-731A	질량 %	—	—	—	—	—	10
(D) 유기 과산화물	(D1) PERHEXYNE (등록상표)25B	질량 %	—	—	—	—	—	5
	(D2) PERBUTYL (등록상표)P	질량 %	—	—	—	—	—	—
	(D3) PERBUTYL (등록상표)D	질량 %	5	5	5	5	5	—
실리카	SFP-30MHM	질량 %	30	30	10	30	30	30
(E) 유기 용제	톨루엔	질량 %	—	—	—	—	—	50
	메틸에틸케톤	질량 %	50	50	50	50	50	—
프리프레그 중의 유기 용제의 함유량		질량 %	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1	0.3
유전율 [10GHz]			3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.8
유전 경계 [10GHz]			0.0028	0.0045	0.0095	0.0085	0.0075	0.0125
유리 전이 온도		°C	220	180	200	150	170	150
필 강도		kN/m	0.5	0.5	0.6	0.2	0.4	0.3
내리플로우성		cycle	10	5	5	0	3	3
절연 신뢰성		h	1,500	1,000	500	100	300	100
접속 신뢰성		cycle	1,500	1,000	300	100	300	300

[0180]

[0181]

표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예에 나타내는 (A)~(D)성분을 포함하는 수지 조성물을 사용하여 얻어진 동장 적층판은 유전 정점이 낮게 억제되어 있고, 또한 이것을 사용하여 얻어지는 배선 기판은 내리플로우성, 절연 신뢰성, 및 접속 신뢰성이 우수한 것을 알 수 있다.

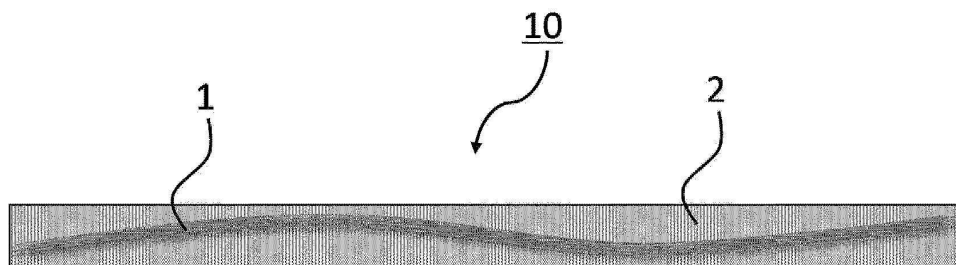
부호의 설명

[0182]

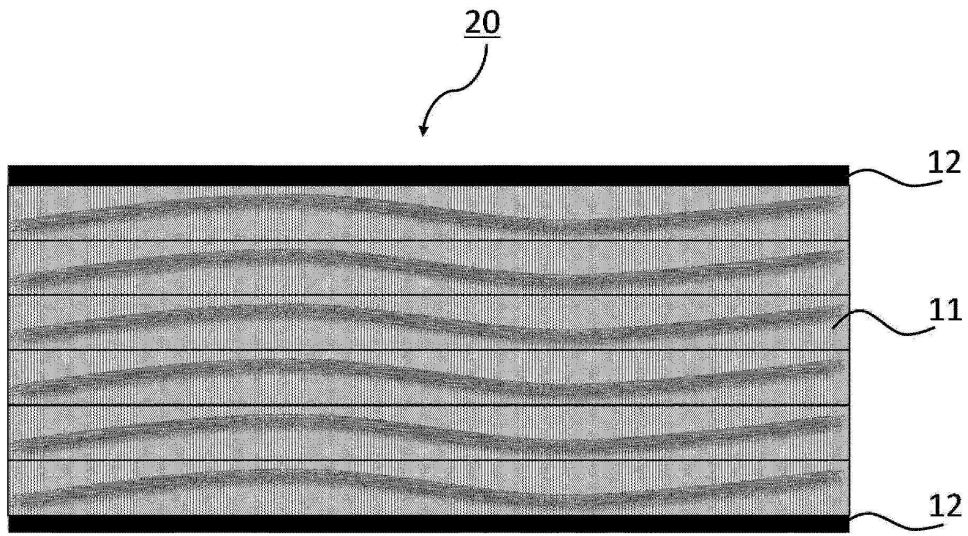
- 1 기재 2 수지 조성물의 반경화물
- 10 프리프레그 20 금속장 적층판
- 11 절연층 12 도전성 금속박
- 30 배선 기판 21 절연층
- 22 도체층(회로) 23 스루홀

도면

도면1



도면2



도면3

