



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월08일  
(11) 등록번호 10-2262075  
(24) 등록일자 2021년06월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H05K 3/38 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)  
B32B 15/20 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 171/00 (2006.01) C09J 4/00 (2006.01)  
C09J 7/20 (2018.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H05K 3/382 (2013.01)  
B32B 15/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7027729
- (22) 출원일자(국제) 2018년01월15일  
심사청구일자 2019년09월23일
- (85) 번역문제출일자 2019년09월23일
- (65) 공개번호 10-2019-0121347
- (43) 공개일자 2019년10월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/000824
- (87) 국제공개번호 WO 2018/179682  
국제공개일자 2018년10월04일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2017-063283 2017년03월28일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP2016028885 A\*  
KR101605449 B1\*  
KR1020140102736 A\*  
KR1020090005070 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
교세라 가부시킴가이사  
일본국 교토후 교토시 후시미쿠 다케다 토바도노  
쵸 6반지
- (72) 발명자  
우치다 카즈미치  
일본 교토후 교토시 후시미쿠 타케다토바도노쵸 6  
교세라 코포레이션 나이
- (74) 대리인  
하영욱

전체 청구항 수 : 총 9 항

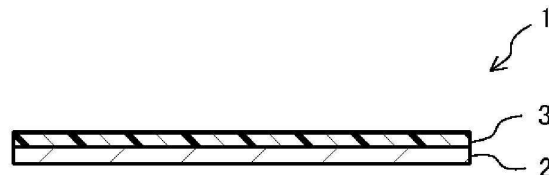
심사관 : 최동기

(54) 발명의 명칭 **접착제가 부착된 동박, 동장 적층판, 및 배선 기판**

(57) 요약

저유전을 및 저유전 정접을 갖는 배선 기판, 그 제조에 적합하며, 동박과의 접착성이 개선된 접착제가 부착된 동박, 동장 적층판을 제공한다. 동박과, 상기 동박의 편면에 형성된 접착제층을 갖는 접착제가 부착된 동박으로서, 이 동박은 편면에 메타크릴실란, 아크릴실란 또는 이소시아누레이트실란으로 표면 처리되어 이루어지는 조화면을 갖고, 상기 접착제층은 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌 에테르를 주성분으로 하는 수지 조성물로 이루어지며, 또한 상기 조화면 상에 형성되어 있는 접착제가 부착된 동박.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B32B 15/20* (2013.01)

*C09J 11/06* (2013.01)

*C09J 153/02* (2013.01)

*C09J 171/00* (2013.01)

*C09J 4/00* (2013.01)

*C09J 7/20* (2018.01)

*H05K 1/0313* (2013.01)

*C09J 2301/312* (2020.08)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

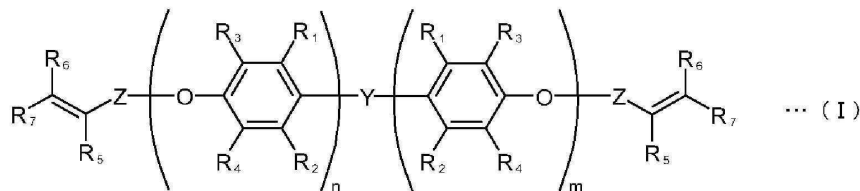
동박과, 상기 동박의 편면에 형성된 접착제층을 갖는 접착제가 부착된 동박으로서,

상기 동박은 편면에 이소시아누레이트실란으로 표면 처리되어 이루어지는 조화면을 갖고,

상기 접착제층은 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르를 주성분으로 하는 수지 조성물로 이루어지며, 또한 상기 조화면 상에 형성되어 있고,

상기 수지 조성물이 (A) 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르와, (B) 트리알릴이소시아누레이트 및 트리알릴시아누레이트 중 적어도 1종을 포함하는 시아누레이트 화합물과, (C) 유기 과산화물을 함유하고,

상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르가 하기 일반식 (I)로 나타내어지는 폴리페닐렌에테르



[식 중, R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수가 1~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알킬기, 탄소수가 2~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알케닐기, 탄소수가 2~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알키닐기 또는 탄소수가 6~10개인 아릴기이며, Y는 산소 원자, 메틸렌기 또는 디메틸메틸렌기이며, Z는 카르보닐기, 티오카르보닐기, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기 또는 테트라메틸렌기이며, n은 1~100의 정수, m은 1~100의 정수, n+m은 2~200의 정수이다]를 포함하고,

상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, 상기 (B) 시아누레이트 화합물 및 상기 (C) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%라고 했을 때 상기 (C) 유기 과산화물의 함유 비율이 0.5~20질량%인 것을 특징으로 하는 접착제가 부착된 동박.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 수지 조성물이 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 접착제가 부착된 동박.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 동박의 두께는 5~70 $\mu\text{m}$ 이며,

상기 조화면의 표면 거칠기 Rz가 상기 두께의 2~20%인 것을 특징으로 하는 접착제가 부착된 동박.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서,

상기 표면 거칠기 Rz가 0.1~2.0 $\mu\text{m}$ 인 접착제가 부착된 동박.

**청구항 5**

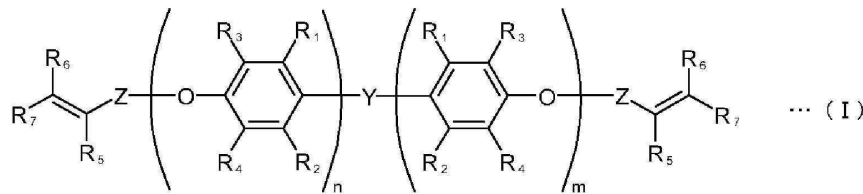
프리프레그와 동박을 적층해서 이루어지는 동장 적층판으로서,

상기 동박은 편면에 이소시아누레이트실란으로 표면 처리되어 이루어지는 조화면을 갖고,

상기 프리프레그는 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르를 주성분으로 하는 수지 조성물을 유리 클로스에 함침해서 이루어지며, 또한 상기 조화면측에 적층되어서 이루어지고,

상기 수지 조성물이 (A) 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르와, (B) 트리알릴이소시아누레이트 및 트리알릴시아누레이트 중 적어도 1종을 포함하는 시아누레이트 화합물과, (C) 유기 과산화물을 함유하고,

상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르가 하기 일반식 (I)로 나타내어지는 폴리페닐렌에테르



[식 중, R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수가 1~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알킬기, 탄소수가 2~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알케닐기, 탄소수가 2~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알키닐기 또는 탄소수가 6~10개인 아릴기이며, Y는 산소 원자, 메틸렌기 또는 디메틸메틸렌기이며, Z는 카르보닐기, 티오카르보닐기, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기 또는 테트라메틸렌기이며, n은 1~100의 정수, m은 1~100의 정수, n+m은 2~200의 정수이다]를 포함하고,

상기 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, 상기 (B) 시아누레이트 화합물 및 상기 (C) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%라고 했을 때 상기 (C) 유기 과산화물의 함유 비율이 0.5~20질량%인 것을 특징으로 하는 동장 적층판.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 동박이 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 접착제가 부착된 동박인 것을 특징으로 하는 동장 적층판.

**청구항 7**

제 5 항에 있어서,

상기 동박이 제 3 항에 기재된 접착제가 부착된 동박인 것을 특징으로 하는 동장 적층판.

**청구항 8**

동박이 배선 패턴에 가공된 제 5 항에 기재된 동장 적층판을 갖는 것을 특징으로 하는 배선 기관.

**청구항 9**

동박이 배선 패턴에 가공된 제 6 항에 기재된 동장 적층판을 갖는 것을 특징으로 하는 배선 기관.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 접착제가 부착된 동박, 동장 적층판, 및 배선 기관에 의한 것이며, 특히 저유전율 및 저유전 정접을 갖는 배선 기관, 그 제조에 적합한 접착제가 부착된 동박 및 동장 적층판에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 LSI의 고속화나 고집적화, 메모리의 대용량화 등이 진행되고, 이것에 따라 각종 전자 부품의 소형화, 경량화, 초박형화 등이 급속히 진행되어 있다. 이 때문에 재료의 면에서도 보다 우수한 내열성, 치수 안정성, 전기 특성 등이 요구되어 있다.

[0003] 종래, 프린트 배선판용에는 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지 등의 열경화성 수지가 사용되어 있다. 이들의 수지는 각종의 성능을 밸런스 좋게 갖고 있지만, 고주파 영역에서의 유전 특성이 불충분하다.

[0004] 이 문제를 해결하는 새로운 재료로서 폴리페닐렌에테르가 주목을 받아 동장 적층판으로의 응용이 시도되어 있다 (예를 들면, 특허문헌 1 참조). 또한, 최근 회로의 과인 피치화에 대응하여 동박면에 합금층과 실란 커플링제 흡착층을 형성한 것의 응용도 검토되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2, 3 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2005-008829호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제4178415호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허공개 2003-201585호 공보

**발명의 내용**

[0006] 그러나 최근 새로운 고주파 영역에서의 유전을 및 유전 정접의 저하가 요구되어 있다. 이 때문에 폴리페닐렌에테르에 대해서도 이러한 고주파 영역에서의 유전을 및 유전 정접의 추가적인 저하가 요구되어 있다. 그러나 폴리페닐렌에테르는 접착에 기여하는 극성이 높은 관능기가 적기 때문에 동박과 수지 경화층의 접착 특성이 저하되는 경향이 있으며, 접착력이 높은 저유전 기판으로의 요구가 높아지고 있다.

[0007] 본 발명은 저유전을 및 저유전 정접을 갖는 배선 기판의 제공을 목적으로 하고 있다. 또한, 본 발명은 그러한 배선 기판의 제조에 적합하며, 동박과의 접착성이 개선된 접착제가 부착된 동박, 동장 적층판의 제공을 목적으로 하고 있다.

[0008] 본 발명의 접착제가 부착된 동박은 동박과, 상기 동박의 편면에 형성된 접착제층을 갖는 접착제가 부착된 동박으로서, 상기 동박은 편면에 메타크릴실란, 아크릴실란 또는 이소시아누레이트실란으로 표면 처리되어 이루어지는 조화면(粗化面)을 갖고, 상기 접착제층은 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르를 주성분으로 하는 수지 조성물로 이루어지며, 또한 상기 조화면 상에 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 동장 적층판은 프리프레그와 동박을 적층해서 이루어지는 동장 적층판으로서, 상기 동박은 편면에 메타크릴실란, 아크릴실란 또는 이소시아누레이트실란으로 표면 처리되어 이루어지는 조화면을 갖고, 상기 프리프레그는 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르를 주성분으로 하는 수지 조성물을 유리 클로스에 함침해서 이루어지며, 또한 상기 조화면측에 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 배선 기판은 동박이 배선 패턴에 가공된 상기 본 발명의 동장 적층판을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0011] (발명의 효과)

[0012] 본 발명의 배선 기판에 의하면 저유전을 및 저유전 정접을 갖고, 동박과의 접착성이 우수한 고주파용에 적합한 배선 기판을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 접착제가 부착된 동박 및 동장 적층판은 상기 배선 기판을 제조하는데에 적합한 재료이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0013] 도 1은 본 발명의 일 실시형태인 접착제가 부착된 동박의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시형태인 동장 적층판의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시형태인 다층판의 개략 구성을 나타내는 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 이하, 본 발명에 대해서 일 실시형태를 참조하면서 설명한다.

- [0015] [접착제가 부착된 동박]
- [0016] 도 1에 나타난 바와 같이 본 실시형태의 접착제가 부착된 동박(1)은 동박(2)과, 상기 동박(2)의 편면에 형성된 접착제층(3)을 가져서 이루어진다. 이 접착제가 부착된 동박(1)은 수지 기재(프리프레그 등)와 접착시킴으로써 수지 기재 표면에 동박을 갖는 적층 부재(동장 적층판 등)가 얻어진다. 이 적층 부재는 가공해서 내층 회로판으로 하고, 추가로 접착제가 부착된 동박(1)을 겹쳐서 다층화하여 다층판(배선 기판 등)으로 할 수도 있다. 이하, 이 접착제가 부착된 동박에 있어서의 각 구성 요소에 대해서 설명한다.
- [0017] (동박)
- [0018] 본 실시형태에서 사용하는 동박은 전자 부품의 회로판 등의 재료로서 사용되는 동박이면 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 이 동박으로서는 전해 동박 및 압연 동박 중 어느 것을 사용해도 좋고, 그 종류 등의 한정은 없다. 또한, 이 동박의 표면은 편면이 조화(粗化) 처리되어 있다. 여기에서 본 명세서에 있어서 「조화 처리」란 동박의 표면에 요철을 만드는 것을 말하고, 예를 들면 전해 동박에서는 광택면과 반대측의 표면을 섞어서 거칠어지도록 해서 동박을 얻고, 그 거친 표면에 추가로 작은 요철을 형성하거나 표면이 평활한 압연 동박의 편면에 블라스트 처리 등의 공지의 방법에 의해 요철면을 형성하도록 하거나 해서 실시할 수 있다.
- [0019] 또한, 이 동박의 두께는 5~70 $\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하며, 또한 전해 동박에 있어서는 동박의 조화면의 표면 거칠기 Rz를 동박의 두께의 2~20%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이 표면 거칠기 Rz는 0.1~2.0 $\mu\text{m}$ 로 하는 것이 바람직하다. 여기에서 표면 거칠기 Rz는 JIS B0601:2001에 있어서의 최대 높이를 나타낸다. 또한, 상기 조화면은 소위 매트면이며, 그 반대면은 평활면(광택면)으로 되어 있다.
- [0020] 본 실시형태에 사용하는 동박은 상기 조화면측을 접착면으로 하는 것이며, 접착제가 부착된 동박에 있어서는 접착제층이 형성되는 면과 조화면은 동일하다. 여기에서 본 명세서에 있어서 「접착면」이란 동박의 수지 기재에 접합되는 측의 면을 가리키고, 접착제층이 형성되는 면을 가리킨다. 본 실시형태에 의한 접착제가 부착된 동박은 전해 동박 및 압연 동박 등의 종류에 특별히 의하지 않고, 접착면측의 표면을 조화 처리하고 있으며, 동박의 이 조화 처리면과 수지 기재 사이에 접착제층을 개재시킴으로써 동박과 수지 기재의 충분한 접착 강도를 얻을 수 있다.
- [0021] 즉, 본 실시형태에 의한 접착제가 부착된 동박은 소위 저조화 동박(로프로파일 동박)이어도 수지 기재와의 충분한 접착 강도를 얻을 수 있기 때문에 종래와 같이 에칭에 의한 도체 패턴 형성 시에 동박 표면을 용해할 필요가 없고, 에칭에 요하는 시간을 삭감할 수 있다. 이 때문에 에칭 팩터의 양호한 회로를 형성하는 것이 가능해진다. 보다 고세밀한 회로를 형성한다는 관점에서부터 동박의 표면 거칠기 Rz는 1.5 $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하며, 1.0 $\mu\text{m}$  이하인 것이 더 바람직하다.
- [0022] 또한, 본 실시형태에서는 동박의 편면(조화면측)에 실란 커플링제에 의한 표면 처리를 실시하여 실란 커플링제층을 형성하고, 이 실란 커플링제층의 표면에 후술하는 접착제층을 형성하는 구성으로 한다. 실란 커플링제층을 통해 접착제층을 동박의 표면에 형성함으로써 동박의 표면과 접착제층의 흡습성이 개선되고, 상기 접착제가 부착된 동박을 수지 기재에 접합했을 때의 접착 강도를 향상시켜 접합 밀착성을 보다 양호한 것으로 할 수 있다. 그리고 실란 커플링제층을 개재시킴으로써 실란 커플링제층이 존재하지 않는 경우에 비해 동박을 보다 강고하게 후술하는 수지 기재(프리프레그)에 밀착시킬 수 있다.
- [0023] 실란 커플링제층을 형성할 때에는 용매로서의 물에 실란 커플링제를 0.5~10g/L 용해시킨 것을 실온 레벨의 온도에서 침지법, 샤워법, 분무법 등에 의해 동박의 표면과 실란 커플링제를 균일하게 접촉시켜서 동박의 표면에 실란 커플링제를 균일하게 흡착시키는 것이 바람직하다. 실란 커플링제는 동박의 표면에 돌출된 OH기와 축합 결합함으로써 피막을 형성한다.
- [0024] 실란 커플링제의 농도가 0.5g/L 미만인 용액을 사용했을 경우 동박의 표면에 대한 실란 커플링제의 흡착 속도가 늦어 일반적인 상업 베이스의 채산에 맞지 않아 바람직하지 않다. 또한, 실란 커플링제도 동박의 표면에 대하여 불균일하게 흡착되기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 실란 커플링제의 농도가 10g/L를 초과할 경우 그 이상 특별히 흡착 속도나 균일성이 향상하는 등 효과가 높아지는 것은 아니고, 경제성의 관점에서부터 바람직하지 않다.
- [0025] 실란 커플링제로서는 에폭시계나 아미노계의 시판된 실란 커플링제가 에폭시계 기재에는 효과가 있어 긴 세월 사용되어 오고 있었지만, 최근 고주파화로의 대응에는 필 강도 및 내열성 등의 요구 특성을 만족할 수 없는 경우가 증가되고 있다. 그 때문에 본 실시형태에서는 실란 커플링제로서 메타크릴실란, 아크릴실란 또는 이소시아

누레이트실란을 사용하면 필 강도 및 내열성이 양호해져 고주파 특성이 양호해진다.

[0026] 또한, 본 실시형태에서는 실란 커플링제 처리 전에 동박의 표면(조화면)에 방청 처리를 실시하고, 그 후 실란 커플링제 처리를 행하고, 이 방청 처리층과 실란 커플링층이 형성된 표면에 추가로 접착제층을 형성하는 구성으로 해도 좋다. 동박에 대한 방청 처리로서 아연, 니켈, 코발트 등을 사용한 무기 방청 처리, 크롬산염을 사용한 크로메이트 처리, 벤조트리아졸, 이미다졸 등의 유기체를 사용한 유기 방청 처리 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 있어서 이하 간단히 「동박」이라고 칭한 경우, 방청 처리가 실시된 동박도 포함한다.

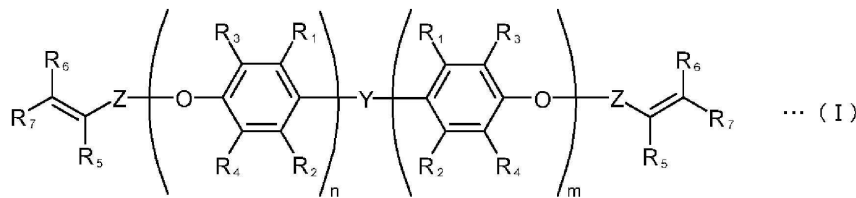
[0027] (접착제층)

[0028] 여기에서 사용하는 접착제층은 동박의 편면에 형성되는 것이며, 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르를 주성분으로 하는 수지 조성물로 이루어진다.

[0029] 여기에서 사용하는 변성 폴리페닐렌에테르는 폴리페닐렌에테르의 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 것이며, 수지 조성물의 경화물에 있어서의 유전율 및 유전 정점을 저하시킨다.

[0030] 이 수지 조성물로서는 보다 구체적으로는 (A) 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르와, (B) 트리알릴이소시아누레이트 및 트리알릴시아누레이트 중 적어도 1종을 포함하는 시아누레이트 화합물과, (C) 유기 과산화물을 함유하는 수지 조성물이 바람직하다. 이하, 각 성분에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0031] 본 실시형태에서 사용되는 (A) 변성 폴리페닐렌에테르는, 예를 들면 하기 일반식 (I)로 나타내어지는 폴리페닐렌에테르를 포함하는 것이 바람직하다.



[0032] [단, 일반식 (I) 중, R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수가 1~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알킬기, 탄소수가 2~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알케닐기, 탄소수가 2~8개인 직쇄 또는 분기쇄 알킬닐기 또는 탄소수가 6~10개인 아릴기이며, Y는 산소 원자, 메틸렌기 또는 디메틸메틸렌기를 나타내고, Z는 카르보닐기, 티오카르보닐기, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기 또는 테트라메틸렌기를 나타내고, n은 1~100의 정수, m은 1~100의 정수, n+m이 2~200의 정수이다]

[0034] 또한, 상기 일반식 (I) 중에 있어서의 R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>의 탄소 원자를 함유하는 유기기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 좋고, 이 치환기로서는, 예를 들면 카르복실기, 알데히드기, 히드록실기, 아미노기 등을 들 수 있다.

[0035] 이 R<sub>1</sub>~R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 페닐기인 것이 바람직하다. 여기에서 페닐기는 추가로 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이 치환기로서는 상술한 치환기와 동일하다.

[0036] (A) 변성 폴리페닐렌에테르의 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 시아누레이트 화합물, 및 (C) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%라고 했을 때 29.9~90질량%인 것이 바람직하다. 이 함유 범위로 함으로써 이 수지 조성물을 사용해서 얻어지는 경화물의 유전율 및 유전 정점을 저하시킬 수 있다. 또한, (A) 변성 폴리페닐렌에테르의 함유량은 40~75질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0037] 본 실시형태에서 사용되는 (B) 시아누레이트 화합물은 트리알릴이소시아누레이트 및 트리알릴시아누레이트로부터 선택되는 1종을 포함해서 이루어지는 것이며, (A) 변성 폴리페닐렌에테르와 가교하는 가교제로서 작용하는 것이다. (B) 시아누레이트 화합물은 트리알릴이소시아누레이트 및 트리알릴시아누레이트를 각각 단독으로 사용해도 좋고, 이들을 병용해도 좋다. 트리알릴이소시아누레이트 및 트리알릴시아누레이트로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 사용함으로써 우수한 유전 특성 및 내열성을 갖는 경화물을 얻을 수 있다. 그 중에서도 트리알릴이소시아누레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0038] 이 (B) 시아누레이트 화합물로서는 시판품을 사용할 수 있다. 예를 들면, 트리알릴이소시아누레이트의 시판품로서는 TAICROS(Evonik Japan Co., Ltd. 제, 상품명; 디알릴이소시아누레이트 함유량: 100~400ppm) 등을 들 수 있다. 또한, 내열성의 저하를 억제하는 관점으로부터 트리알릴이소시아누레이트에 포함되는 불순물로서의 디알

릴이소시아누레이트는 500ppm 이하인 것이 바람직하다. 이것은 트리알릴시아누레이트이어도 마찬가지이다.

- [0039] (B) 시아누레이트 화합물의 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 시아누레이트 화합물, 및 (C) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%라고 했을 때 9.9~70질량%인 것이 바람직하다. 이 함유 범위로 함으로써 높은 내열성의 경화물을 얻을 수 있다. 또한, (B) 시아누레이트 화합물의 함유량은 20~50질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0040] 본 실시형태에서 사용되는 (C) 유기 과산화물은 라디칼 개시체로서 작용하는 화합물이다. 이 (C) 유기 과산화물은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르와 (B) 시아누레이트 화합물을 라디칼 반응에 의해 중합시켜서 이들의 중합체(가교물)를 얻기 위해서 온화한 조건에서 라디칼을 발생시켜 중합 반응을 진행시키는 화합물이다.
- [0041] 이 (C) 유기 과산화물은 공지의 라디칼 개시체로서 기능하는 유기 과산화물이면 좋고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 이러한 유기 과산화물로서는, 예를 들면 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥사이드)핵산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥사이드)핵신-3, t-부틸퀴놀퍼옥사이드, α, α'-디-(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠, t-부틸퍼옥시벤조에이트 등을 들 수 있다.
- [0042] 이 (C) 유기 과산화물로서는 시판품을 사용할 수 있다. 이러한 것으로서는, 예를 들면 「PERBUTYL D」, 「PERHEXA 25B」, 「PERHEXYNE 25B」, 「PERBUTYL C」, 「PERBUTYL P」, 「PERBUTYL Z」(이상, 모두 NOF CORPORATION제) 등을 들 수 있다.
- [0043] 또한, (C) 유기 과산화물은 벤젠환을 갖지 않는 구조가 바람직하다. 벤젠환을 갖지 않음으로써 유전 정점을 보다 효율 좋게 저하시킬 수 있다.
- [0044] (C) 유기 과산화물의 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 시아누레이트 화합물, 및 (C) 유기 과산화물의 합계량을 100질량%라고 했을 때 0.1~7질량%인 것이 바람직하다. 이 함유 범위로 함으로써 높은 내열성의 경화물을 얻을 수 있다. 또한, (C) 유기 과산화물의 함유량은 0.5~5질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0045] 본 실시형태의 수지 조성물로서는 상기 (A)~(C)의 각 성분이 배합되어 있는 것이 바람직하지만, 다음에 설명하는 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체를 함유시키는 것이 더 바람직하다.
- [0046] 본 실시형태에서 사용되는 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체는 부타디엔과 스티렌을 중합해서 얻어지는 공중합체이며, (A) 변성 폴리페닐렌에테르 및 (B) 시아누레이트 화합물과 반응해서 중합체(가교물)를 형성하는 성분이다. 구체적으로는 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체 중에 존재하는 이중 결합과, (A) 변성 폴리페닐렌에테르 및 (B) 시아누레이트 화합물 중에 존재하는 이중 결합이 반응해서 중합한다.
- [0047] 이 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체는 부타디엔과 스티렌을 50/50~90/10의 질량비(부타디엔/스티렌)로 중합시킨 것이 바람직하다. 질량비가 50/50~90/10일 경우 동박과의 밀착성을 높일 수 있다. 또한, 이 질량비는 유전 정점 등의 관점으로부터 50/50~80/20이 보다 바람직하며, 50/50~70/30이 더 바람직하다.
- [0048] 이 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체의 중량 평균 분자량이나 수 평균 분자량은 특별히 한정되지 않고, 중합도가 비교적 낮은(분자량의 작은) 올리고머를 사용할 수도 있다. 또한, 이 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체로서는 통상 1,000~100,000 정도의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 사용할 수 있다.
- [0049] (D) 부타디엔·스티렌 공중합체의 함유량은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 시아누레이트 화합물, (C) 유기 과산화물, 및 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체의 합계량을 100질량%라고 했을 때 0.5~20질량%가 바람직하다. 이 함유 범위로 함으로써 전자 부품의 유전율, 유전 정점을 저하시킴과 아울러, 동박과의 밀착성을 높일 수 있다. (D) 부타디엔·스티렌 공중합체의 함유량은 3~15질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0050] 본 실시형태에 사용되는 수지 조성물은 필요에 따라, 또한 본 발명의 취지에 반하지 않는 한도에 있어서 용제를 더 포함해도 좋다. 여기에서 용제는 (A)~(D)의 각 성분을 용해 또는 분산시키기 위한 용제로서 사용되고, 예를 들면 톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0051] 이 용제는 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 시아누레이트 화합물, (C) 유기 과산화물, 및 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체의 합계량을 100질량부라고 했을 때 70~140질량부인 것이 바람직하며, 80~130질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 본 실시형태에 사용되는 수지 조성물은 추가로 필요에 따라서, 또한 본 발명의 취지에 반하지 않는 한도에 있어서 충전제, 난연제, 응력 완화제 등을 포함할 수도 있다.
- [0053] 충전제로서는, 예를 들면 분쇄 실리카, 용융 실리카 등의 실리카, 카본블랙, 산화티탄, 티탄산 바륨, 유리



비즈, 유리 중공구 등을 들 수 있고, 이들은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합해서 사용해도 좋다. 충전재로서는 시판품을 사용할 수 있고, 예를 들면 실리카로서는 메타크릴실란 처리 용융 실리카: SFP-130MHM(Denka Company Limited제, 상품명), FUSELEX E-2, Adma Fine SO-C5, PLV-3(모두 TATSUMORI LTD.제, 상품명) 등을 들 수 있다.

- [0054] 충전재의 평균 입경은 10 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 10 $\mu$ m 이하일 경우 동박과의 밀착성을 보다 높일 수 있다.
- [0055] 충전재를 배합할 경우 그 함유 비율은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 시아누레이트 화합물, (C) 유기 과산화물, 및 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체의 합계량을 100질량부라고 했을 때 5~40질량부인 것이 바람직하다. 이 함유 범위로 함으로써 수지 조성물의 용융 유동성이 양호해짐과 아울러, 동박과의 밀착성이 높아지게 되고, 스루 홀 도체의 접속 신뢰성도 높아진다. 충전재는 10질량부 이상이 보다 바람직하며, 15질량부 이상이 더 바람직하고, 20질량부 이상이 특히 바람직하다. 또한, 실리카는 35질량부 이하가 보다 바람직하다.
- [0056] 난연제로서는 인산 멜라민, 폴리인산 멜람, 폴리인산 멜렘, 피로인산 멜라민, 폴리인산 암모늄, 적린, 방향족 인산 에스테르, 포스폰산 에스테르, 포스핀산 에스테르, 포스핀옥사이드, 포스파젠, 멜라민시아노레이트 등을 들 수 있다. 이들의 난연제는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 이들 중에서도 유전 특성, 내연성, 내열성, 밀착성, 내습성, 내약품성, 신뢰성 등의 관점에서부터 피로인산 멜라민, 폴리인산 멜라민, 폴리인산 멜람, 폴리인산 암모늄이 바람직하다.
- [0057] 난연제를 배합할 경우 그 함유 비율은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 시아누레이트 화합물, (C) 유기 과산화물, 및 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체의 합계량을 100질량부라고 했을 때 15~45질량부인 것이 바람직하다. 이 함유 범위로 함으로써 경화물의 유전 특성, 밀착성, 내습성에 거의 영향을 주는 일 없이 내연성, 내열성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0058] 응력 완화제로서는 코어 셸 구조를 갖지 않는 실리콘 수지 입자 등을 들 수 있다. 이러한 실리콘 수지 입자로서는, 예를 들면 X-52-875, X-52-854(이상, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.제, 상품명), MSP-1500(NIKKO RICA CORPORATION제, 상품명), MSP-3000(NIKKO RICA CORPORATION제, 상품명) 등을 들 수 있다. 이들의 응력 완화제는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0059] 응력 완화제의 평균 입경은 10 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다. 10 $\mu$ m 이하일 경우 동박과의 밀착성을 보다 높일 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의 평균 입경은 레이저 회절·산란법을 사용하여 체적 기준의 입도 분포를 측정하고, 얻어진 입도 분포 곡선으로부터 구해지는 50% 적산값(50% 입자 지름)이다.
- [0060] 응력 완화제를 배합할 경우 그 함유 비율은 (A) 변성 폴리페닐렌에테르, (B) 시아누레이트 화합물, (C) 유기 과산화물, 및 (D) 부타디엔·스티렌 공중합체의 합계량을 100질량부라고 했을 때 1~10질량부인 것이 바람직하다. 이 함유 범위로 함으로써 경화물의 동박과의 밀착성 및 내습성을 보다 높일 수 있고, 스루 홀 도체의 접속 신뢰성도 보다 높일 수 있다.
- [0061] 본 실시형태에서 사용되는 수지 조성물은 첨가제 등을 더 포함할 수 있다. 이 첨가제로서는, 예를 들면 산화방지제, 열안정제, 대전방지제, 가소제, 안료, 염료, 착색제 등을 들 수 있다. 첨가제의 구체적인 것은, 예를 들면 R-42(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.제), IRGANOX1010(BASF Ltd.제) 등을 들 수 있다. 충전제나 첨가제는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0062] 또한 본 실시형태에서 사용되는 수지 조성물은 다른 열가소성 수지 및 열경화성 수지 중 적어도 1종을 더 포함할 수 있다. 열가소성 수지로서는, 예를 들면 GPPS(범용 폴리스티렌), HIPS(내충격성 폴리스티렌) 등을 들 수 있다. 열경화성 수지로서는, 예를 들면 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들의 수지는 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0063] 본 실시형태에서 사용되는 수지 조성물은, 예를 들면 필수 성분인 (A)~(C)의 각 성분, 필요에 따라 첨가되는 그 밖의 성분을 혼합해서 얻어진다. 혼합 방법으로서의 전체 성분을 용매 중에 균일하게 용해 또는 분산시키는 용액 혼합법, 압출기 등에 의해 가열해서 행하는 용융 블렌드법 등을 들 수 있다.
- [0064] [접착제가 부착된 동박의 제조 방법]
- [0065] 본 실시형태의 접착제가 부착된 동박(1)은 상기 동박(2)의 접착면(조화면)에 상술한 수지 조성물을 도포한 후 상기 수지 조성물을 건조시켜서 접착제층(3)을 형성함으로써 제조할 수 있다. 이때 수지 조성물은 필요에 따라 상술한 용매에 용해 또는 분산시켜서 사용할 수 있다.

- [0066] 여기에서 사용하는 도포 방법으로는 상기 수지 조성물의 용해액 또는 분산액을 동박의 접착면에 도포할 수 있는 것이면 공지의 도포 방법을 특별히 제한되는 일 없이 사용할 수 있다. 이 도포 방법으로는, 예를 들면 스프레이, 솔, 바 코터 등을 사용한 도포 방법을 들 수 있다.
- [0067] [동장 적층판]
- [0068] 도 2에 나타난 바와 같이 본 발명의 일 실시형태인 동장 적층판(10)은 프리프레그(11)의 양면에 동박(2)을 설치해서 구성된다.
- [0069] (동박)
- [0070] 여기에서 사용되는 동박(2)은 상기 접착제가 부착된 동박으로 설명한 동박과 동일한 것을 사용할 수 있다. 즉, 조화면을 갖고, 상기 조화면이 실란 커플링제로 처리된 실란 커플링제층을 갖는 동박이다. 이 동박(2)은 조화면을 프리프레그(11)측으로 해서 적층되어 동장 적층판이 구성된다.
- [0071] (프리프레그)
- [0072] 본 실시형태의 프리프레그(11)는 섬유 기재에 주쇄의 말단에 존재하는 히드록실기가 에틸렌성 불포화 화합물로 변성된 변성 폴리페닐렌에테르를 주성분으로 하는 수지 조성물을 함침해서 얻어지는 것이다.
- [0073] 여기에서 수지 조성물로서는 상기 접착제가 부착된 동박으로 설명한 수지 조성물과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0074] 또한, 섬유 기재로서는 통상 프리프레그에 사용되는 것이면 공지의 기재(예를 들면, 유리 클로스)를 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들면 유리 클로스로서는 통상의 E 유리 외 D 유리, S 유리, 퀴츠 유리 등의 재질에 의해 구성되는 것을 들 수 있다.
- [0075] 프리프레그 중에서 기재가 차지하는 비율은 프리프레그 전체의 바람직하게는 20~80질량%가 바람직하다. 기재가 이러한 비율이면 프리프레그의 경화 후의 치수 안정성 및 강도가 보다 발휘되기 쉽고, 또한 보다 우수한 유전 특성도 얻어진다. 본 실시형태에 의한 프리프레그에는 필요에 따라 실란계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등의 커플링제를 사용할 수 있다.
- [0076] (프리프레그의 제조 방법)
- [0077] 이 프리프레그는 상법에 따라 수지 조성물을 기재에 함침 도포 부착한 후 건조시켜서 수지를 반경화함으로써 제조할 수 있다.
- [0078] 본 실시형태에 의한 프리프레그를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 본 실시형태에 의한 수지 조성물을 필요에 따라 용매(예를 들면, 방향족계 용매, 아세톤과 같은 케톤계 용매 등)에 균일하게 용해 또는 분산시켜서 기재에 도포 또는 함침 후 건조하는 방법을 들 수 있다. 또한, 수지 조성물을 용융하여 기재 중에 함침시켜도 좋다.
- [0079] 도포 방법 및 함침 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 수지 조성물의 용해액 또는 분산액을 스프레이, 솔, 바 코터 등을 사용하여 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.
- [0080] (구리 장력 적층판의 제조 방법)
- [0081] 본 실시형태의 동장 적층판(10)은 상기 프리프레그(11)에 상기 실란 커플링 처리한 동박(2)을 중합하고, 가열 가압 성형해서 제조할 수 있다. 이 동장 적층판은, 예를 들면 원하는 두께에 따라 프리프레그와 동박을 복수 장 중합하고, 가열 가압 성형함으로써 얻을 수 있다. 또한, 얻어진 동장 적층판과 다른 프리프레그를 조합하여 보다 두터운 적층판으로 할 수도 있다.
- [0082] [배선 기판]
- [0083] 이어서, 본 실시형태의 배선 기판에 대해서 설명한다.
- [0084] 본 실시형태의 배선 기판은 절연층과, 절연층의 양면이나 절연층 사이에 배치된 도체층을 갖고, 절연층이 상기 수지 조성물을 포함해서 형성되어 있다. 즉, 상기 본 실시형태의 동장 적층판의 동박이 배선 패턴으로 가공되고, 그 배선 패턴을 갖는 동장 적층판을 가져서 구성되어 있는 것을 예시할 수 있다.

- [0085] 이러한 배선 기판은, 예를 들면 이하와 같이 해서 제조할 수 있다.
- [0086] 우선, 상기 동장 적층판에 회로 및 스루 홀 도체를 형성해서 내층판을 제조한다. 그 후 이 내층판의 표면에 프리프레그 및 동박(접착제가 부착된 동박도 포함한다) 등의 도전성 금속박을 적층해서 가열 가압 성형이 행해져 다층판에 가공되어 배선 기판이 얻어진다. 이 다층판에는 추가로 별도의 접착제가 부착된 동박을 적층해서 조합하여 보다 다층화된 고다층판을 얻을 수도 있다.
- [0087] 도 3에는 본 실시형태의 다층판의 일례로서 회로 형성한 내층판(21)의 양면에 접착제가 부착된 동박(1)을 적층한 다층판(20)의 개략 구성 단면도를 나타냈다.
- [0088] 가열 가압 성형은, 예를 들면 열 프레스기를 사용하여 성형과 경화를 동시에 행한다. 가열 가압 성형은 80~300℃, 0.1~50MPa의 가압하, 1분~10시간 행해지는 것이 바람직하며, 150~250℃, 0.5~6MPa의 가압하, 60분~5시간 행해지는 것이 보다 바람직하다. 또한, 성형과 경화는 나누어서 행해도 좋다. 예를 들면, 반경화 상태의 적층판을 성형한 후 열처리기에 의해 처리해서 완전히 경화시켜도 좋다.
- [0089] 이러한 방법에 의해 복수의 절연층 사이에 도체층이 배치된 배선 기판을 얻을 수 있다. 또한, 이 배선 기판의 표면에 설치된 도전성 금속박에 회로 및 스루 홀을 형성하여 다층 프린트 배선 기판으로 해도 좋다.
- [0090] 실시예
- [0091] 이어서, 실시예를 참조해서 본 실시형태를 구체적으로 설명한다. 또한, 본 실시형태는 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 우선, 본 실시예 및 비교예에서 사용한 수지 조성물의 원료, 동박 제조의 재료를 이하에 나타냈다.
- [0092] <수지 조성물>
- [0093] [성분 (A)]
- [0094] (A1): 메타크릴 변성 폴리페닐렌에테르(SABIC Ltd. 제, 상품명: SA9000; 수 평균 분자량 Mn 2,000~3,000, 일반식 (I)에 있어서 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>가 메틸기, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>이 수소 원자, Y가 디메틸메틸렌기, Z가 카르보닐기로 나타내어지는 것)
- [0095] (A2): 메타크릴 변성 폴리페닐렌에테르(SABIC Ltd. 제, 상품명: SA6000; 수 평균 분자량 Mn 3,000~5,000, 일반식 (I)에 있어서 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>가 메틸기, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>이 수소 원자, Y가 디메틸메틸렌기, Z가 카르보닐기로 나타내어지는 것)
- [0096] (A3): 폴리페닐렌에테르(SABIC Ltd. 제, 상품명: SA90, 수 평균 분자량 Mn 2,000~3,000)
- [0097] [성분 (B)]
- [0098] (B1): 트리알릴이소시아누레이트: TAICROS(Evonik Japan Co., Ltd. 제, 상품명; 디알릴이소시아누레이트량 300ppm)
- [0099] [성분 (C)]
- [0100] (C1): α, α'-디-(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠: PERBUTYL P
- [0101] [성분 (D)]
- [0102] (D1): 부타디엔·스티렌 공중합체(CRAY VALLEY 제, 상품명: RICON184; 질량비 (부타디엔/스티렌)=72/28)
- [0103] [기타]
- [0104] (실리카): SFP-130MC(Denka Company Limited 제, 상품명; 평균 입경 0.5μm)
- [0105] <동박>
- [0106] [동박]
- [0107] (동박(1)): FV0-WS(The Furukawa Electric Co., Ltd. 제, 상품명; 두께 18μm, 표면 거칠기 Rz(조화면측) 1.1μm)
- [0108] (동박(2)): FZ0-WS(The Furukawa Electric Co., Ltd. 제, 상품명; 두께 18μm, 표면 거칠기 Rz(조화면측) 0.8μm)
- [0109] [실란 커플링제]

- [0110] (메타크릴): 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란
- [0111] (아크릴): 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란
- [0112] (이소시아누레이트): 트리스-(트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트
- [0113] (에폭시): 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란
- [0114] (아민): N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란
- [0115] (비닐): 비닐트리메톡시실란
- [0116] (실시에 1~10, 비교예 1~6)
- [0117] 표 1~표 2에 나타낸 바와 같이 소정의 실란 커플링제를 물에 용해시켜서 2.0g/L로 수용액을 얻었다. 이 수용액을 크로메이트 처리된 두께 18 $\mu$ m의 전해 동박(동박(1) 또는 동박(2))의 조화면에 디핑 방식으로 균일해지도록 도포했다. 그 후 100 $^{\circ}$ C에서 4분간 건조시켜 실란 커플링 처리 동박을 얻었다.
- [0118] 이어서, 표 1~표 2에 나타내는 비율이 되도록 각 원료를 혼합하고, 이들을 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 교반하여 수지 조성물을 얻었다. 이어서, 얻어진 수지 조성물을 톨루엔에 용해시켜서 수지 바니시를 얻었다. 이 수지 바니시를 실란 커플링 처리 동박의 조화면에 도포했다. 그 후 바니시가 도포된 동박을 110 $^{\circ}$ C에서 4분간 건조시켜 두께 3 $\mu$ m의 수지층(접착제층)을 갖는 접착제가 부착된 동박을 얻었다.
- [0119] 이 접착제가 부착된 동박을 프리프레그(KYOCERA Corporation제, 상품명: TLP-596MN, 두께 100 $\mu$ m)의 상하에 중합했다. 그 후 3MPa의 가압하, 195 $^{\circ}$ C, 100분간의 가열을 행하여 접착제가 부착된 동박 및 프리프레그 중의 수지를 경화시켜 0.14mm의 두께를 갖는 동장 적층판을 얻었다.
- [0120] (실시에 11~14, 비교예 7~9)
- [0121] 표 3에 나타낸 바와 같이 소정의 실란 커플링제를 물에 용해시켜서 2.0g/L로 수용액을 얻었다. 이 수용액을 크로메이트 처리된 두께 18 $\mu$ m의 전해 동박(동박(1))의 조화면에 디핑 방식으로 균일해지도록 도포했다. 그 후 100 $^{\circ}$ C에서 4분간 건조시켜 실란 커플링 처리 동박을 얻었다.
- [0122] 이어서, 표 3에 나타내는 비율이 되도록 각 원료를 혼합하고, 이들을 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 교반하여 수지 조성물을 얻었다. 이어서, 얻어진 수지 조성물을 톨루엔에 용해시켜서 수지 바니시를 얻었다. 이 수지 바니시에 두께 100 $\mu$ m의 유리 직포(Asahi Kasei Corporation제, 상품명: #2116)를 침지하여 유리 직포에 수지 바니시를 함침시켰다. 그 후, 이 수지 바니시가 함침된 유리 직포를 130 $^{\circ}$ C에서 7분간 건조시켜 100 $\mu$ m의 두께를 갖는 프리프레그를 얻었다. 또한, 프리프레그에 있어서의 기재의 비율은 60질량%이다.
- [0123] 이 프리프레그를 8장 중합하여 적층체를 제조했다. 또한, 이 적층체의 양면에 상기에서 얻어진 실란 커플링 처리 동박을 적층했다. 그 후 4MPa의 가압하, 195 $^{\circ}$ C, 75분간의 가열을 행하고, 프리프레그 중의 수지를 경화시켜 0.8mm의 두께를 갖는 동장 적층판을 얻었다.
- [0124] [시험예]
- [0125] 이어서, 실시에 1~14 및 비교예 1~9에서 얻어진 동장 적층판 및 상기 동장 적층판을 사용한 배선판에 대해서 이하의 평가를 행했다. 결과를 표 1~표 3에 함께 나타냈다.
- [0126] (필 강도)
- [0127] 동장 적층판에 대해서 동박의 90 $^{\circ}$  박리 시험을 행함으로써 필 강도(kN/m)를 측정했다.
- [0128] (내열성)
- [0129] 288 $^{\circ}$ C, 300 $^{\circ}$ C 또는 320 $^{\circ}$ C의 땀납 중에 동장 적층판을 5분간 침지하고, 동박의 팽창을 관찰했다. 3장의 동장 적층판에 대해서 관찰을 행하고, 이하의 기준으로 평가했다.
- [0130] 「우량」: 320 $^{\circ}$ C에서 3장 모두 팽창이 발생하지 않았다.
- [0131] 「양호」: 300 $^{\circ}$ C에서 3장 모두 팽창이 발생하지 않았다.
- [0132] 「불량」: 300 $^{\circ}$ C에서 1장이라도 팽창이 발생했다.
- [0133] (내리플로성)

- [0134] 얻어진 동장 적층판에 스루 홀을 형성한 후 회로(배선층) 및 스루 홀 도체를 형성해서 내층판을 얻었다. 이 내층판과 프리프레그(KYOCERA Corporation제: TLP-596MN 100 $\mu$ m)를 중합하고, 190℃, 4MPa에서 가열 가압해서 3.0 mm 배선판을 얻었다. 내리플로성을 전처리: 85℃/85%/168h, 리플로 조건: Pb 프리 리플로(260℃)에서 시험하고, 디라미네이션의 발생을 주사형 전자 현미경으로 확인했다.
- [0135] 「우량」: 리플로 20회 후에 디라미네이션의 발생이 없다.
- [0136] 「양호」: 리플로 10회 후에 디라미네이션의 발생이 없다.
- [0137] 「불량」: 일부의 디라미네이션의 발생이 있었다.
- [0138] (절연 신뢰성)
- [0139] 얻어진 동장 적층판에 스루 홀을 형성한 후 회로(배선층) 및 스루 홀 도체를 형성해서 내층판을 얻었다. 이 내층판과 프리프레그(KYOCERA Corporation제: TLP-596MN 100 $\mu$ m)를 중합하고, 190℃, 4MPa에서 가열 가압해서 3.0 mm 배선판을 얻었다. 스루 홀 사이의 절연성을 전처리: Pb 프리 리플로 10 사이클, 조건: 65℃/85%/50VDC에서 시험하여 절연 저항을 확인하고, 이하의 기준으로 평가했다.
- [0140] 「우량」: 2000h 후에 절연 저항이 10<sup>8</sup>Ω 이상을 유지할 수 있었다.
- [0141] 「양호」: 1000h 후에 절연 저항이 10<sup>8</sup>Ω 이상을 유지할 수 있었다.
- [0142] 「불량」: 일부의 절연 저항이 10<sup>8</sup>Ω 이하이었다.
- [0143] (접속 신뢰성)
- [0144] 얻어진 동장 적층판에 스루 홀을 형성한 후 회로(배선층) 및 스루 홀 도체를 형성해서 내층판을 얻었다. 이 내층판과 프리프레그(KYOCERA Corporation제: TLP-596MN 100 $\mu$ m)를 중합하고, 190℃, 4MPa에서 가열 가압해서 3.0 mm 배선판을 얻었다.
- [0145] 스루 홀 도체와 배선판의 접속성을 전처리: Pb 프리 리플로 10 사이클, 조건: -65℃×30분과 125℃×30분에서의 온도 사이클의 반복에서 시험하고, 배선 기판의 단면을 주사형 전자 현미경으로 확인해서 이하의 기준으로 평가하여 함께 표에 나타냈다.
- [0146] 「우량」: 스루 홀 도체와 배선판이 2000 사이클 후에 접속되어 있다.
- [0147] 「양호」: 스루 홀 도체와 배선판이 1000 사이클 후에 접속되어 있다.
- [0148] 「불량」: 일부의 스루 홀 도체와 배선층이 접속되어 있지 않다.

표 1

			실시예									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
수 지 부 성 물	(A)	(A1)	50	50	50	50	50	—	50	50	—	50
		(A2)	—	—	—	—	—	50	—	—	50	—
		(A3)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	(기타)		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
치 리 동 박	동박		동박 1					동박 2		동박 1		동박 2
	표면 거칠기 Rz		1.1 $\mu$ m					0.8 $\mu$ m		1.1 $\mu$ m		0.8 $\mu$ m
	실란 커플링제		메타크릴					아크릴		이소시아누레이트		
특 성	필 강도		0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9	0.7	0.9	0.9	0.7
	내열성		우량	양호	우량	양호	우량	우량	우량	우량	우량	우량
	내리플로성		우량	우량	우량	우량	우량	양호	양호	우량	양호	양호
	절연 신뢰성		우량	우량	우량	우량	우량	양호	양호	우량	양호	양호
	접속 신뢰성		우량	우량	우량	우량	우량	양호	양호	우량	양호	양호

[0149]

표 2

			비교예					
			1	2	3	4	5	6
수지 조성물 (질량부)	(A)	(A1)	50	—	50	—	50	—
		(A2)	—	—	—	—	—	—
		(A3)	—	50	—	50	—	50
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10
		(기타)	30	30	30	30	30	30
처리 동박	동박		동박 1					
	표면 거칠기 Rz		1.1 μm					
	실란 커플링제		에폭시		아민		비닐	
특성	필 강도		0.2	0.9	0.2	0.9	0.7	0.9
	내열성		불량	우량	양호	양호	불량	양호
	내리플로성		불량	양호	양호	양호	불량	양호
	절연 신뢰성		불량	양호	불량	양호	양호	양호
	접속 신뢰성		불량	양호	양호	양호	불량	양호

[0150]

표 3

			실시예				비교예		
			11	12	13	14	7	8	9
수지 조성물 (부질량)	(A)	(A1)	50	50	50	50	50	50	50
		(A2)	—	—	—	—	—	—	—
		(A3)	—	—	—	—	—	—	—
	(B)	(B1)	35	35	35	35	35	35	35
	(C)	(C1)	5	5	5	5	5	5	5
	(D)	(D1)	10	10	10	10	10	10	10
		(기타)	30	30	30	30	30	30	
처리 동박	종류		동박 1						
	표면 거칠기 Rz		1.1 μm						
	실란 커플링제		메타크릴		아크릴	이소시아누레이트	에폭시	아민	비닐
특성	필 강도		0.7	0.7	0.9	0.9	0.2	0.2	0.7
	내열성		우량	양호	우량	우량	불량	양호	불량
	내리플로성		우량	우량	우량	우량	불량	양호	불량
	절연 신뢰성		우량	우량	우량	우량	불량	불량	양호
	접속 신뢰성		우량	우량	우량	우량	불량	양호	불량

[0151]

[0152]

표 1~표 3으로부터 명백한 바와 같이 특정 폴리페닐렌에테르, 시아누레이트 화합물, 유기 과산화물, 및 부타디엔·스티렌 공중합체를 함유하는 수지 조성물을 메타크릴실란, 아크릴실란, 이소시아누레이트실란 중 어느 하나로 표면 처리된 조화면을 갖는 동박의 표면의 조화면측 표면에 설치한 접착제가 부착된 동박을 사용한 동장 적층판은 그 필 강도 및 내열성을 높게 할 수 있다. 또한, 이 동장 적층판을 사용하여 회로 기관으로 했을 때 그 내리플로성, 절연 신뢰성, 접속 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

부호의 설명

