



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년01월15일  
(11) 등록번호 10-1938895  
(24) 등록일자 2019년01월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 59/40 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)  
C08G 59/30 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)  
C08J 5/24 (2006.01) C08K 5/51 (2006.01)  
C08K 5/5313 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
  - (21) 출원번호 10-2012-7030557
  - (22) 출원일자(국제) 2011년05월31일  
심사청구일자 2016년02월25일
  - (85) 번역문제출일자 2012년11월22일
  - (65) 공개번호 10-2013-0103331
  - (43) 공개일자 2013년09월23일
  - (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/062516
  - (87) 국제공개번호 WO 2011/152412  
국제공개일자 2011년12월08일
  - (30) 우선권주장  
JP-P-2010-124325 2010년05월31일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)
  - (56) 선행기술조사문헌  
W02009070488 A1\*  
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 6 항

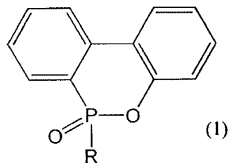
- (73) 특허권자  
히타치가세이가부시끼가이샤  
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
- (72) 발명자  
야나기다 마코토  
일본 이바라키켄 지쿠세이시 오가와 1500반치 히다찌 가세이 고평교 가부시끼가이샤 나이  
교우즈 슈우지  
일본 이바라키켄 지쿠세이시 오가와 1500반치 히다찌 가세이 고평교 가부시끼가이샤 나이
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

심사관 : 이명선

(54) 발명의 명칭 **에폭시 수지 조성물, 이 에폭시 수지 조성물을 사용한 프리프레그, 지지체가 부착된 수지 필름, 금속박 피복 적층판 및 다층 프린트 배선판**

**(57) 요약**

본 발명에 관련된 에폭시 수지 조성물은 (A) 인 함유 경화제와 (B) 에폭시 수지를 함유하고, 그 (A) 인 함유 경화제는 하기 화학식 (1) 로 나타내는 인 화합물이고, 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 페놀성 수산기를 2 개 이상 가지며, 그 유기기의 분자량이 190 이상이다.



(56) 선행기술조사문헌

KR1020110129899 A\*

US20080255315 A1

JP2004143166 A

JP2003073448 A

JP2002037852 A

JP2001220427 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(30) 우선권주장

JP-P-2010-124326 2010년05월31일 일본(JP)

JP-P-2010-124327 2010년05월31일 일본(JP)

JP-P-2010-124328 2010년05월31일 일본(JP)

---

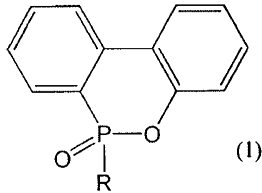
명세서

청구범위

청구항 1

(A) 인 함유 경화제와 (B) 에폭시 수지를 함유하고,

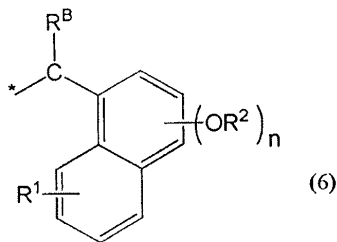
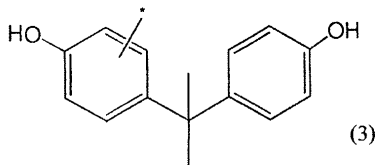
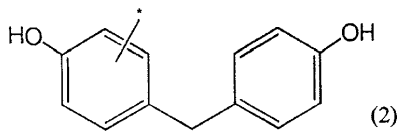
그 (A) 인 함유 경화제는 하기 화학식 (1)



로 나타내는 인 화합물이고,

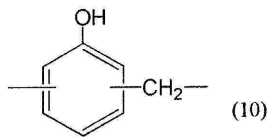
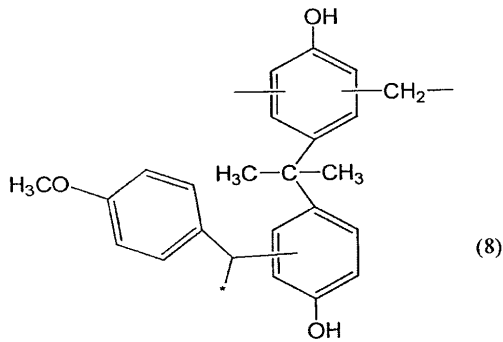
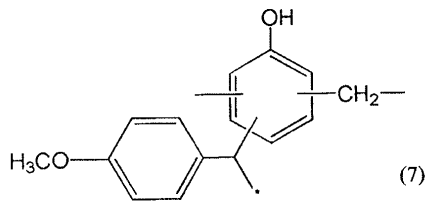
화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 페놀성 수산기를 2 개 이상 가지며, 또한, R 로 나타내는 유기기가 하기 화학식 (2), (3), (6) 및 (8) 에서 선택되는 구조의 1 종을 갖거나, 또는, 하기 화학식 (7) 및 (10) 을 가지며, 그 유기기의 분자량이 190 이상인 에폭시 수지 조성물.

(식 (2), (3) 및 (6) ~ (8) 에 있어서의 \* 는 화학식 (1) 의 인 원자에 직접 결합되는 부위인 것을 나타낸다.)



(식 (6) 에 있어서의 R<sup>1</sup> 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이고, R<sup>2</sup> 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다.

n 은 방향고리에 있어서의 OR<sup>2</sup> 기의 수이며, 1 ~ 3 중 어느 하나이다. 또, R<sup>B</sup> 는 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 유기기이다.)



**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 R 로 나타내는 유기기가 상기 화학식 (8) 의 구조를 갖거나, 또는, 상기 화학식 (7) 및 (10) 을 갖는 에폭시 수지 조성물.

**청구항 3**

제 1 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 기재에 함침시켜 이루어지는 프리프레그.

**청구항 4**

제 1 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 지지체에 적층시켜 이루어지는 지지체가 부착된 수지 필름.

**청구항 5**

제 3 항에 기재된 프리프레그 또는 제 4 항에 기재된 지지체가 부착된 수지 필름을 사용하여 이루어지는 금속박 피복 적층판.

**청구항 6**

제 3 항에 기재된 프리프레그로 이루어지는 층; 제 4 항에 기재된 지지체가 부착된 수지 필름으로 이루어지는 층; 또는 제 3 항에 기재된 프리프레그 또는 제 4 항에 기재된 지지체가 부착된 수지 필름을 사용하여 이루어지는 금속박 피복 적층판으로 이루어지는 층을 1 층 또는 2 층 이상 포함하는 다층 프린트 배선판.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 프린트 배선판용 에폭시 수지 조성물에 관한 것으로, 상기 에폭시 수지 조성물을 사용한 프리프레그, 지지체가 부착된 수지 필름, 금속박 피복 적층판 및 다층 프린트 배선판에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 퍼스널 컴퓨터나 휴대전화 등의 정보 단말 기기의 보급에 따라, 이것들에 탑재되는 프린트 배선판의 소형화, 고밀도화가 진행되고 있다. 그 실장 형태는 핀 삽입형에서 표면 실장형으로, 나아가서는 플라스틱 기판을 사용한 BGA (볼 그리드 어레이) 로 대표되는 에어리어 어레이형으로 진행되고 있다. BGA 와 같이 베어 칩이 직접 실장되는 기판에서는, 칩과 기판의 접촉은 열초음파 압착에 의한 와이어 분딩에 의해 실시되는 것이 일반적이다. 열초음파 압착에서는, 베어 칩을 실장하는 기판은 150 ℃ 이상의 고온에 노출된다. 이 때문에, 전기 절연성 수지에는, 열초음파 압착의 온도 조건에 견딜 수 있는 내열성이 필요하다.

[0003] 또한, 한 번 실장한 칩을 기판에서 떼어내는, 이른바 리페어성도 요구되는 경우가 있다. 칩을 기판에서 떼어낼 때에는, 칩 실장때와 동일한 정도의 열이 가해진다. 또, 기판에 칩이 제차 실장될 때에, 추가로 열처리가 가해지게 된다. 이 반복적인 가열에 의해, 종래의 절연성 수지계에서는, 프리프레그의 섬유 기재와 수지 사이에 박리를 일으키는 경우가 있다. 리페어성이 요구되는 기판에서는, 반복적으로 고온에 노출되는 것에 대한 내성 (내열 충격성) 이 요구된다.

[0004] 에폭시 수지에 브롬 등의 할로젠 원소를 함유하는 할로젠 화합물을 첨가함으로써, 난연성을 확보할 수 있지만, 연소에 의해 일산화탄소나 시안화수소가 발생하는 경우가 있다. 또, 브롬 등의 할로젠 화합물이 첨가된 에폭시 수지에서는, 가열시에 브롬이 분해되어, 내열성 저하나 신뢰성 저하가 일어날 수 있다. 그래서, 에폭시 수지에 할로젠 화합물을 첨가하지 않고, 난연성을 확보할 수 있는 성형물의 개발이 요망되었다.

[0005] 할로젠 화합물을 첨가하지 않고, 난연성을 확보하는 방법으로는, 질소, 규소, 수산화알루미늄 등의 필러를 배합하는 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 인 화합물을 배합하는 방법이 널리 사용되고 있다. 예를 들어, 인산 에스테르계의 화합물인 트리페닐포스테이트 (TPP) 나 트리크레실포스페이트 (TCP) 가 사용된다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조). 그러나, 이들 인 화합물은, 에폭시 수지 중에 첨가되어도, 에폭시 수지와 반응하는 경우가 없기 때문에, 얻어진 성형물의, 흡습 후의 내열성이나 내약품성 등이 저하된다는 문제가 발생하였다.

[0006] 이에 대하여, 에폭시 수지와 인 화합물을 반응시켜 인 함유 에폭시 수지를 합성한다는 방법이 제안되었다 (예를 들어, 특허문헌 2 등 참조). 그러나, 경화제로서 (디시안디아미드 (DICY) 를 사용하는 때문에, 디메틸포름아미드 (DMF) 나 디메틸아세트아미드 (DMAc) 등과 같이, 환경에 고부하의 용매를 사용하지 않을 수 없다는 문제가 있었다. 또, 요즈음에 요구되고 있는 저흡습성, 내열 충격성 등에 충분히 대응할 수 있다고는 할 수 없었다.

[0007] 또한, 예를 들어, 10-(2,5-디하이드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 (산코 주식회사 제조, 상품명 : HCA-HQ), 10-(2,5-디하이드록시나프틸)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 (산코 주식회사 제조, 상품명 : HCA-NQ) 등의 인 화합물이나, 그 유도체를 경화제로서 사용하는 방법도 들 수 있다.

[0008] 그러나, 이들 경화제는 용매에 대한 용해성이 낮기 때문에, 프리 반응을 필요로 하며, 제조 공정이 번잡해지는 등, 취급성이 저하되는 문제가 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2001-131393호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2002-265562호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

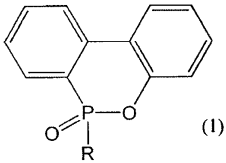
[0010] 본 발명은 이상과 같은 문제점을 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 취급성이 우수하고, 반응성이 높고, 난연성이 우수하며, 또한 고내열성이 부여된 에폭시 수지 조성물을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명은 다음의 것에 관한 것이다.

[0012] [1] (A) 인 함유 경화제와 (B) 에폭시 수지를 함유하고, 그 (A) 인 함유 경화제는 하기 화학식 (1) 로 나타내는 인 화합물이고, 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 페놀성 수산기를 2 개 이상 가지며, 그 유기기의 분자량이 190 이상인 에폭시 수지 조성물.

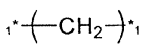
[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [2] 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 하기 구조 단위를 갖는 상기 [1] 의 에폭시 수지 조성물.

[0016] [화학식 2]



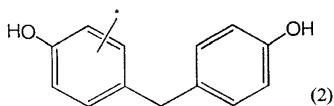
[0017]

[0018] (상기 구조 단위에 있어서 \*1 은 각각 탄소 원자에 결합된다.)

[0019] [3] 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 하기 화학식 (2), (3), (4), (5) 및 (6) 에서 선택되는 구조의 1 종 또는 2 종 이상을 가지며, 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 상기 [1] 의 에폭시 수지 조성물.

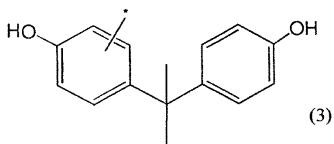
[0020] (식 (2) ~ (6) 에 있어서의 \* 는 화학식 (1) 의 인 원자에 직접 결합되는 부위인 것을 나타낸다.)

[0021] [화학식 3]



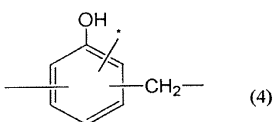
[0022]

[0023] [화학식 4]



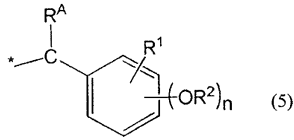
[0024]

[0025] [화학식 5]



[0026]

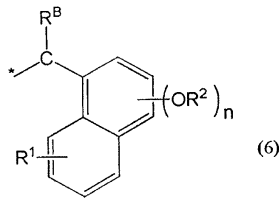
[0027] [화학식 6]



[0028]

[0029] (식 (5) 에 있어서의  $R^1$  은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이고,  $R^2$  는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다.  
 $n$  은 방향고리에 있어서의  $OR^2$  기의 수이며, 1 ~ 3 중 어느 하나이다. 또,  $R^A$  는 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 유기기이다.)

[0030] [화학식 7]



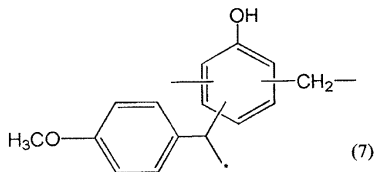
[0031]

[0032] (식 (6) 에 있어서의  $R^1$  은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이고,  $R^2$  는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다.  
 $n$  은 방향고리에 있어서의  $OR^2$  기의 수이며, 1 ~ 3 중 어느 하나이다. 또,  $R^B$  는 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 유기기이다.)

[0033] [4] 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 하기 화학식 (7), (8) 및 (9) 에서 선택되는 구조의 1 종 또는 2 종 이상을 가지며, 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 상기 [2] 또는 [3] 의 에폭시 수지 조성물.

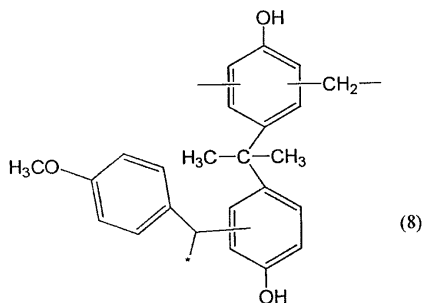
[0034] (식 (7) ~ (9) 에 있어서의 \* 는 화학식 (1) 의 인 원자에 직접 결합되는 부위인 것을 나타낸다.)

[0035] [화학식 8]



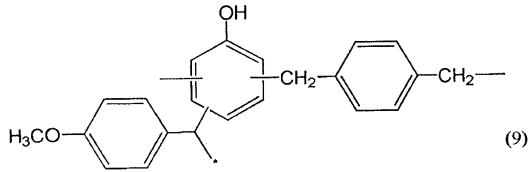
[0036]

[0037] [화학식 9]



[0038]

[0039] [화학식 10]



[0040]

[0041] [5] 상기 [1] ~ [4] 의 에폭시 수지 조성물을 기체에 함침시켜 이루어지는 프리프레그.

[0042] [6] 상기 [1] ~ [4] 의 에폭시 수지 조성물을 지지체에 적층시켜 이루어지는 지지체가 부착된 수지 필름.

[0043] [7] 상기 [5] 의 프리프레그 또는 상기 [6] 의 지지체가 부착된 수지 필름을 사용하여 이루어지는 금속박 피복 적층판.

[0044] [8] 상기 [5] 의 프리프레그로 이루어지는 층, 상기 [6] 의 지지체가 부착된 수지 필름으로 이루어지는 층, 또는 상기 [7] 의 금속박 피복 적층판으로 이루어지는 층을 1 층 또는 2 층 이상 포함하는 다층 프린트 배선판.

**발명의 효과**

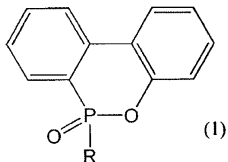
[0045] 본 발명에 따르면, 상기 화학식 (1) 로 나타내는 인 함유 경화제를 사용함으로써, 취급성이 우수하고, 반응성이 높고, 난연성이 우수하며, 또한 고내열성을 갖는 에폭시 수지 조성물, 프리프레그, 지지체가 부착된 수지 필름, 금속박 피복 적층판, 다층 프린트 배선판이 얻어진다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0046] [에폭시 수지 조성물]

[0047] 본 발명에 관련된 에폭시 수지 조성물은 하기 화학식 (1) 로 나타내는 (A) 인 함유 경화제와 (B) 에폭시 수지를 함유하고, (A) 인 함유 경화제는 하기 화학식 (1) 로 나타내는 인 화합물이고, 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 페놀성 수산기를 2 개 이상 가지며, 그 유기기의 분자량이 190 이상인 것이 바람직하다.

[0048] [화학식 11]



[0049]

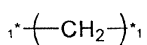
[0050] 분자량이 190 이상이면, 용매에 대한 인 함유 경화제의 용해성이 향상되어, 취급성이 향상된다. 이 에폭시 수지 조성물로부터 얻어지는 프리프레그, 지지체가 부착된 수지 필름, 금속박 피복 적층판 등의 성형품은, 난연성이 우수함과 함께, 또한 내열성, 전기 특성, 내수성 등의 특성도 매우 양호하다.

[0051] <인 함유 경화제>

[0052] (인 함유 경화제의 구조)

[0053] (A) 인 함유 경화제는 화학식 (1) 로 나타내는 인 화합물이며, 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 하기 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0054] [화학식 12]



[0055]

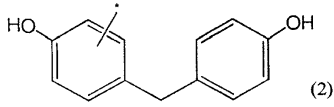
[0056] (상기 구조 단위에 있어서 \*1 은 각각 탄소 원자에 결합된다.)

[0057] 또, (A) 인 함유 경화제는 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기가 하기 화학식 (2), (3), (4), (5) 및 (6) 에서 선택되는 구조의 1 종 또는 2 종 이상을 가지며, 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는다. 식 (2) ~



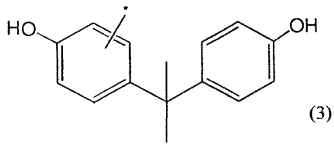
(6) 에 있어서의 \* 는 화학식 (1) 의 인 원자에 직접 결합되는 부위인 것을 나타낸다.

[0058] [화학식 13]



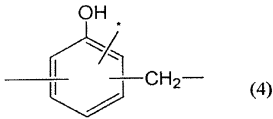
[0059]

[0060] [화학식 14]



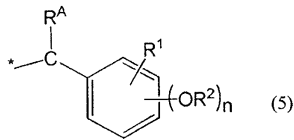
[0061]

[0062] [화학식 15]



[0063]

[0064] [화학식 16]

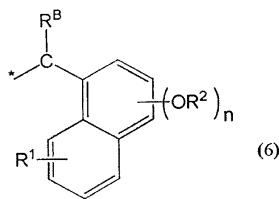


[0065]

[0066] (식 (5) 에 있어서의 R<sup>1</sup> 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이며, R<sup>2</sup> 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다.

n 은 방향고리에 있어서의 OR<sup>2</sup> 기의 수이며, 1 ~ 3 중 어느 하나이다. 또, R<sup>A</sup> 는 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 유기기이다.)

[0067] [화학식 17]



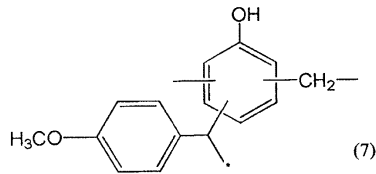
[0068]

[0069] (식 (6) 에 있어서의 R<sup>1</sup> 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 3 의 알킬기이며, R<sup>2</sup> 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이다.

n 은 방향고리에 있어서의 OR<sup>2</sup> 기의 수이며, 1 ~ 3 중 어느 하나이다. 또, R<sup>B</sup> 는 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 유기기이다.)

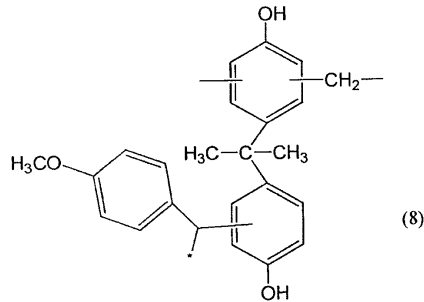
[0070] 화학식 (1) 에 있어서의 R 로 나타내는 유기기는 하기 화학식 (7), (8) 및 (9) 에서 선택되는 구조의 1 종 또는 2 종 이상을 가지며, 페놀성 수산기를 2 개 이상 갖는 유기기로 할 수 있다. 식 (7) ~ (9) 에 있어서의 \* 는 화학식 (1) 의 인 원자에 직접 결합되는 부위인 것을 나타낸다.

[0071] [화학식 18]



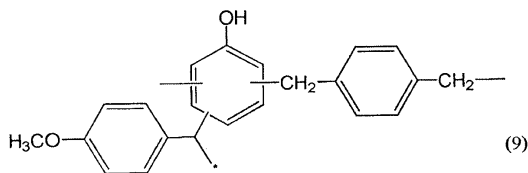
[0072]

[0073] [화학식 19]



[0074]

[0075] [화학식 20]



[0076]

[0077] 이 에폭시 수지 조성물로부터 얻어지는 프리프레그, 지지체가 부착된 수지 필름, 금속박 피복 적층판 등의 성형 품은, 난연성이 우수함과 함께, 또한 내열성, 전기 특성, 내수성 등의 특성도 매우 양호하다.

[0078] (인 함유 경화제 1)

[0079] (A) 인 함유 경화제는, 상기 화학식 (1) 중의 R 로 나타내는 유기기에, 상기 화학식 (2) 의 구조를 갖는 인 화합물로 할 수 있다. 상기 화학식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 경우, 그 인 함유 경화제를 함유하는 에폭시 수지 조성물의 내열성이 향상된다. 또, 반응계인 용매에 대한 인 함유 경화제의 용해성이 향상되기 때문에 취급성이 향상된다. 특히, 상기 화학식 (2) 로 나타내는 구조를 갖는 그 인 함유 경화제는 저점도이기 때문에, 취급성이 우수하고, 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0080] (인 함유 경화제 2)

[0081] (A) 인 함유 경화제는, 상기 화학식 (1) 중의 R 로 나타내는 유기기에, 상기 화학식 (3) 의 구조를 갖는 인 화합물로 할 수 있다. 상기 화학식 (3) 으로 나타내는 구조를 갖는 경우, (B) 에폭시 수지와 반응성이 향상된다.

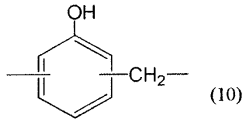
[0082] (인 함유 경화제 3)

[0083] (A) 인 함유 경화제는, 상기 화학식 (1) 중의 R 로 나타내는 유기기에, 상기 화학식 (4) 의 구조를 갖는 인 화합물로 할 수 있다. 상기 화학식 (4) 로 나타내는 구조를 갖는 경우, 그 인 함유 경화제를 함유하는 에폭시 수지 조성물의 내열성이 향상된다.

[0084] (인 함유 경화제 4)

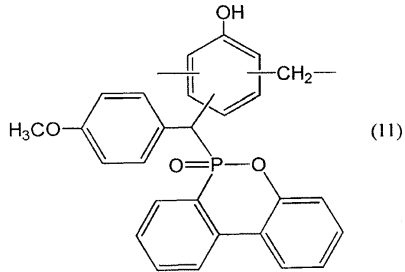
[0085] (A) 인 함유 경화제는 하기 화학식 (10) 으로 나타내는 구조 단위 A 와 화학식 (11) 로 나타내는 구조 단위 B 를 갖는 수지로 할 수 있다.

[0086] [화학식 21]



[0087]

[0088] [화학식 22]



[0089]

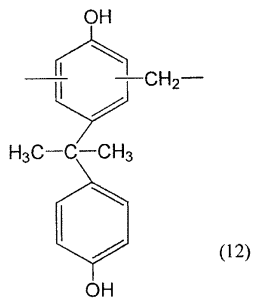
[0090] 즉, 이 수지는 구조 단위 A 가 복수개 연속되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 구조 단위 B 가 복수개 연속되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 구조 단위 A 와 구조 단위 B 가 교대로 연결되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 상기 3 자 유닛이 혼재된 구조를 가지고 있어도 된다.

[0091] 상기 서술한 구조 단위를 갖는 페놀 수지를 인 함유 경화제로서 사용한 경우에, 그 인 함유 경화제를 함유하는 에폭시 수지 조성물은 취급성이 우수하고, 높은 반응성이 얻어진다. 또, 난연성이 우수하고, 고내열성을 갖는다.

[0092] (인 함유 경화제 5)

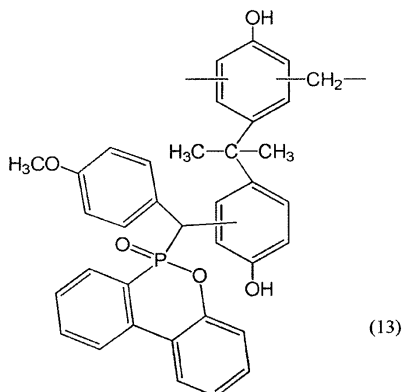
[0093] (A) 인 함유 경화제는 하기 화학식 (12) 로 나타내는 구조 단위 C 와 화학식 (13) 으로 나타내는 구조 단위 D 를 갖는 수지로 할 수 있다.

[0094] [화학식 23]



[0095]

[0096] [화학식 24]



[0097]

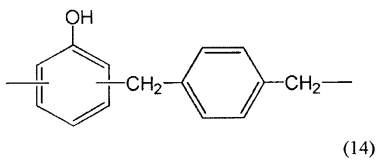
[0098] 즉, 이 수지는 구조 단위 C 가 복수개 연속되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 구조 단위 D 가 복수개 연속되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 구조 단위 C 와 구조 단위 D 가 교대로 연결되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 상기 3 자 유닛이 혼재된 구조를 가지고 있어도 된다.

[0099] 상기 서술한 구조 단위를 갖는 페놀 수지를 인 함유 경화제로서 사용한 경우에, 그 인 함유 경화제를 함유하는 에폭시 수지 조성물은 취급성이 우수하고, 높은 반응성이 얻어진다. 또한, 난연성이 우수하고, 고내열성을 갖는다.

[0100] (인 함유 경화제 6)

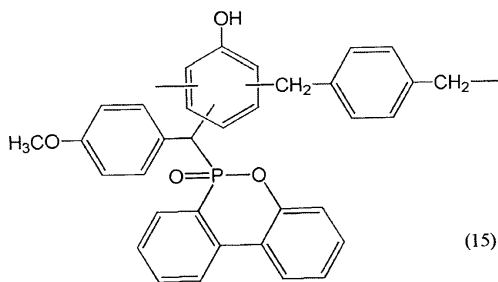
[0101] (A) 인 함유 경화제는 하기 화학식 (14) 로 나타내는 구조 단위 E 와 화학식 (15) 로 나타내는 구조 단위 F 를 갖는 수지로 할 수 있다.

[0102] [화학식 25]



[0103]

[0104] [화학식 26]



[0105]

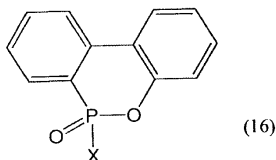
[0106] 즉, 이 수지는 구조 단위 E 가 복수개 연속되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 구조 단위 F 가 복수개 연속되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 구조 단위 E 와 구조 단위 F 가 교대로 연결되어 이루어지는 유닛을 가지고 있어도 되고, 상기 3 자 유닛이 혼재된 구조를 가지고 있어도 된다.

[0107] 상기 서술한 구조 단위를 갖는 페놀 수지를 인 함유 경화제로서 사용한 경우에, 그 인 함유 경화제를 함유하는 에폭시 수지 조성물은 취급성이 우수하고, 높은 반응성이 얻어진다. 또한, 난연성이 우수하고, 고내열성을 갖는다.

[0108] (인 함유 경화제의 제조 방법)

[0109] 화학식 (1) 로 나타내는 (A) 인 함유 경화제는, 하기 화학식 (16) 으로 나타내는 인 화합물에, 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어진다. 또한, 경우에 따라, p-아니스알데히드를 첨가해도 된다.

[0110] [화학식 27]



[0111]

[0112] 화학식 (16) 중의 X 는 H 원자 또는 할로젠 원자이다.

[0113] 인 함유 경화제의 제조에 관해 사용 가능한 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 1 분자 중에 2 개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이 바람직하고, 페놀, 크레졸, 자일레놀, 레조르신, 카테콜, 비스페놀 A, 비스페놀 F 등의 페놀류 또는 α-나프톨, β-나프톨, 디하이드록시나프탈렌 등의 나프톨류와 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 살리실알데히드 등의 알데히드류를 산성 촉매 하에서 축합

또는 공축합시켜 얻어지는 수지 (노블락류), 폴리파라비닐페놀 수지, 페놀류와 디메톡시파라자일렌으로부터 합성되는 자일릴렌기를 갖는 페놀·아르알킬 수지 등이 있고, 단독 또는 2 종류 이상 병용해도 된다.

[0114] <에폭시 수지>

[0115] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 사용하는 (B) 에폭시 수지로서는, 분자 내에 평균 1.8 개 이상의 에폭시기를 갖는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 분자 내에 평균적으로 1.8 ~ 2.5 개 (약 2 개)의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지 (2 관능의 에폭시 수지)를 사용한 경우, 수지의 가소화 효과가 크다. 이 분자 내에 평균적으로 1.8 ~ 2.5 개 (약 2 개)의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지로서 비스페놀 A 형 에폭시 수지를 사용한 경우, 접착력 등이 양호한 경화물이 되고, 비스페놀 F 형 에폭시 수지를 사용한 경우, 난연성이 잘 얻어지고, 비페닐 형 에폭시 수지를 사용한 경우, 흡수율이 낮고, 고 Tg (유리 전이 온도)의 경화물이 된다. 또, 나프탈렌형 에폭시 수지를 사용함으로써, Tg 가 높은 경화물이 얻어진다.

[0116] (B) 에폭시 수지로서, 분자 내에 평균적으로 2.5 ~ 3.9 개 (약 3 개)의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지 (3 관능의 에폭시 수지)를 사용한 경우에는, Tg 가 더욱 높은 경화물이 얻어진다.

[0117] 또, (B) 에폭시 수지로서 페놀 노블락형 에폭시 수지를 사용한 경우에는, 높은 Tg 이며, 또한 난연성이 잘 얻어지는 경화물이 된다.

[0118] <인 함유량>

[0119] 난연성의 관점에서는, 에폭시 수지 조성물 중의 인 함유량이 수지 조성물 고형분 전체의 0.8 ~ 5.0 질량% 인 것이 바람직하고, 1.0 ~ 2.5 질량% 인 것이 더 바람직하다. 인 함유량이 수지 조성물 고형분 전체의 0.8 질량% 미만인 경우에는, 안정적인 난연성이 잘 얻어지지 않고, 5.0 질량% 를 초과하는 경우에는, 경화물의 특성이 악화된다.

[0120] 여기서, 인 함유량이란, 에폭시 수지 중의 인 원자의 함유량이며, 예를 들어, 분자량 620 의 물질에 인 원자가 1 개 있고, 이 물질을 50 질량% 함유하는 배합이면, 2.5 질량% 의 인 함유량이 된다 (인 원자의 원자량이 약 31 이기 때문에,  $31/620 \times 0.5 = 0.025$ ).

[0121] <그 밖의 첨가제>

[0122] 본 발명의 에폭시 수지 조성물 중에, 첨가제로서 무기 충전제나 실란 커플링제를 첨가해도 된다. 무기 충전제를 첨가함으로써, 저열팽창률화나 난연성 향상이 우수한 재료를 얻을 수 있다. 또, 실란 커플링제를 첨가함으로써, 무기 충전제의 분산성을 향상시켜, 내약품성이나 필 강도가 우수한 재료를 얻을 수 있다.

[0123] 그 외에, 자외선 등으로 형광을 발하는 화학 물질, 또는 수지를 첨가해도 된다. 이런 점에 의해, 에폭시 수지 조성물을 사용하여 제조한 다층 프린트 배선판의 회로 형성 후의 검사시에, 동박 패턴을 실루엣 형상으로 도드라지게 하고, 이로써 패턴 형상을 인식하여, 외관 검사가 실시하기 쉬워진다.

[0124] <에폭시 수지 조성물의 제조 방법>

[0125] 본 발명에 관련된 에폭시 수지 조성물을 얻을 때, 용매를 사용해도 되고, 무용매로 실시해도 된다. 또, 이들의 에폭시 수지 조성물을 얻을 때, 경화 촉진제, 기타 특성 부여제를 필요에 따라 첨가해도 된다.

[0126] 용매를 사용한 에폭시 수지 조성물의 제조 방법의 일례를 설명한다. 메틸에틸케톤 등의 용매에, (A) 인 함유 경화제, (B) 에폭시 수지, 그 밖의 경화제 성분, 인 화합물 등을 배합하여, 계 (系) 가 균일해지도록 교반한다. 이 후, 예를 들어, 수산화알루미늄을 상기 용매에 의해 슬러리 형상으로 한 것을 필터로서 첨가하고, 다시 교반한다. 이로써, 에폭시 수지 조성물의 바니시를 제조할 수 있다.

[0127] [프리프레그, 지지체가 부착된 수지 필름, 금속박 피복 적층판, 다층 프린트 배선판]

[0128] 본 발명에 관련된 에폭시 수지 조성물의 바니시를, 콤팩트 코터, 전사 코터, 커튼 코터, 다이 코터 등을 사용하여 동박, 알루미늄박 등의 지지체에 도포하고, 연속 또는 비연속적으로 가열 건조시켜 B 스테이지화 (반경화) 시키고, 절연층을 형성하여 지지체가 부착된 수지 필름을 얻는다. 상기 지지체가 부착된 수지 필름의 금속박 두께, 절연층 수지 두께는 임의적이지만, 금속박으로는, 8 ~ 80  $\mu\text{m}$ , 절연층 수지 두께로는 20 ~ 200  $\mu\text{m}$  가 일반적이다.

[0129] 또, 본 발명에 관련된 에폭시 수지 조성물의 바니시를, 유리 클로스나 유리 부직포에 도포·함침시키고, 연속 또는 비연속적으로 가열 건조시켜 B 스테이지화시키고 프리프레그를 얻는다. 이 프리프레그의 일방 또는 양

방의 면에 금속박 (예를 들어, 동박) 을 배치하고, 적층시켜, 가열 성형함으로써, 금속박 피복 적층판이 얻어진다.

[0130] 금속박 피복 적층판 또는 회로 패턴 형성이 완료된 내층용 기관의 양면 또는 편면에, 상기 지지체가 부착된 수지 필름의 수지면을 프리프레그를 개재하여 대향시켜 적층시키고 가열 성형한다. 그리고, 외층에 회로 형성을 실시하여 다층 프린트 배선판이 얻어진다.

[0131] 실시예

[0132] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0133] [평가방법]

[0134] <난연성>

[0135] 양면 동장 적층판의 시험편을 제조하고, 양면 동장 적층판의 동박을 에칭으로 제거하여, UL-94 규격에 근거한 수직 연소 시험 (V 법) 에 준하여 난연성을 평가하였다. V-0 이면 난연성이 양호함으로 하고, V-1 이면 난연성이 불량함으로 하였다.

[0136] <땀납 내열성>

[0137] 양면 동장 적층판을 가로 세로 50 mm 의 시험편을 제조하고, 이 시험편을 288 ℃ 로 데운 땀납 내열시험기에 띄우고, 팽윤 등의 이상이 확인될 때까지의 시간을 측정하였다. 평가는, 「○ 분 OK」 는 ○ 분까지 팽윤 등의 이상이 없는 것을 나타내고, 「○ 분 NG」 는 ○ 분에 팽윤 등의 이상이 발생한 것을 나타낸다.

[0138] <유리 전이점 (Tg)>

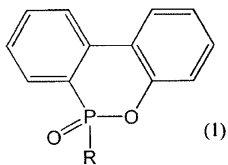
[0139] 유리 전이점 (Tg) 은 TMA (열기계 분석 장치) (맥 사이언스 주식회사 제조 TMA-4000) 를 사용하여 승온 속도 5 ℃ /min 의 조건에서 측정을 실시하였다. 승온, 강운을 2 회 반복하고, 2 회째의 승온의 열팽창 곡선의 굴곡점의 온도를 Tg 로 정의하였다.

[0140] [제조예 1 ~ 5]

[0141] <제조예 1>

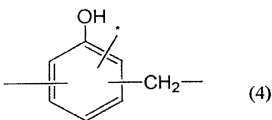
[0142] 에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 에피클론 N-673-70M) 를 143 g (수지 고형분 : 70 질량% (100 g)), 경화제로서 크레졸 노볼락형 페놀 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 페노라이트 KA-1163) 를 35 g, 2-페닐이미다졸을 0.2 g, 인 함유 경화제로서 하기 화학식 (1) 과 (4) 로 나타낸 인 함유 페놀 수지 (다우 케미컬 컴퍼니 제조, 상품명 : XZ-92741) 를 30 g, 인 화합물로서 1,3-페닐렌-비스-(디-2,6-자일레닐포스페이트) (다이하치 화학공업 주식회사 제조, 상품명 : PX200) 를 5 g, 메틸에틸케톤 (MEK) 을 100 g 배합하고, 수지가 균일해질 때까지 약 1 시간 교반하였다. 이 후, 필러로서 수산화알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 상품명 : CL-303) 40 g 을 메틸에틸케톤의 슬러리로 하여 첨가하고 추가로 1 시간 교반하였다. 이로써, 인 함유량을 1.6 질량% 로 한 에폭시 수지 조성물 바니시가 얻어졌다.

[0143] [화학식 28]



[0144]

[0145] [화학식 29]

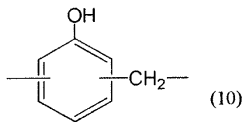


[0146]

[0147] (식 (4) 에 있어서의 \* 는 화학식 (1) 의 인 원자에 직접 결합되는 부위인 것을 나타낸다.)

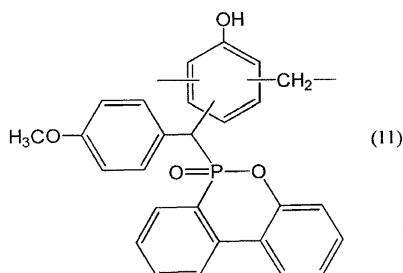
- [0148] <제조예 2>
- [0149] 1,3-페닐렌-비스-(디-2,6-자일레닐포스페이트) (다이하치 화학공업 주식회사 제조, PX200) 를 사용하지 않고, 필러를 첨가하지 않은 것 이외에는, 제조예 1 과 동일한 순서로 에폭시 수지 조성물 바니시를 제조하였다.
- [0150] <제조예 3>
- [0151] 필러로서 CL303 대신에 수산화알루미늄 (쇼와 덴코 주식회사 제조, 상품명 : HP-360) 을 첨가한 것 이외에는 제조예 1 과 동일한 순서로 에폭시 수지 조성물 바니시를 제조하였다.
- [0152] <제조예 4>
- [0153] 필러로서 CL303 대신에 베마이트 (카와이 석회 공업 주식회사 제조, 상품명 : BMT) 를 첨가한 것 이외에는 제조예 1 과 동일한 순서로 에폭시 수지 조성물 바니시를 제조하였다.
- [0154] <제조예 5>
- [0155] 필러로서 CL303 대신에 파쇄 실리카 (후쿠시마 요업 주식회사 제조, 상품명 : F05-30) 을 첨가한 것 이외에는 제조예 1 과 동일한 순서로 에폭시 수지 조성물 바니시를 제조하였다.
- [0156] [제조예 6 ~ 8]
- [0157] 제조예 6 ~ 8 에서는, 인 함유 경화제를 합성하고, 합성된 인 함유 경화제를 사용하여 에폭시 수지 조성물 바니시를 제조하였다. 또한, 인 함유 경화제의 180 °C 에 있어서의 용융 점도 및 연화점은 이하의 조건에서 측정하였다.
- [0158] 180 °C 에 있어서의 용융 점도 : 측정 온도 180 °C 에 있어서, ASTM D4287 에 준거하여 ICI/콘 플레이트 점도계를 사용하여 측정되는 점도
- [0159] 연화점 : JIS K7234 에 준거하여 B&R 법에 의해 측정되는 온도
- [0160] <제조예 6>
- [0161] (인 함유 경화제의 합성)
- [0162] 온도계, 냉각관, 분류관 (分留管), 질소 가스 도입관, 교반기를 부착한 플라스크에 페놀 노볼락 수지 192.4 g (1.85 몰) 과 p-아니스알데히드 68.0 g (0.50 몰) 과 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 (이하 HCA 로 약기) 108.0 g (0.50 몰) 을 주입하고, 180 °C 까지 승온시켜, 180 °C 에서 8 시간 반응시켰다.
- [0163] 이어서, 가열 감압하에서 물을 제거하고, 하기 화학식 (10) 으로 나타내는 구조 단위 A 와 화학식 (11) 로 나타내는 구조 단위 B 를 갖는 페놀 수지 (인 함유 경화제 X 라고 한다) 355 g 을 얻었다. 인 함유 경화제 X 의 연화점을 상기 서술한 방법으로 측정했던 결과, 125 °C 였다. 또, 180 °C 에 있어서의 용융 점도는 13 dPa · s 였다. 또, 수산기 당량은 190 g/eq, 인 함유량 4.2 질량% 였다.

[0164] [화학식 30]



[0165]

[0166] [화학식 31]



[0167]

[0168] (에폭시 수지 조성물 바니시의 제조)

[0169] 계속해서, 인 함유 경화제 X 를 인 함유 경화제로서 사용하여, 에폭시 수지 조성물 바니시를 제조하였다.

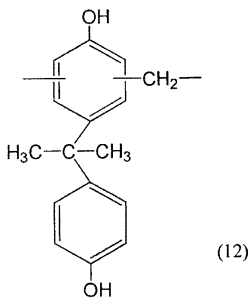
[0170] 에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (DIC 주식회사, 상품명 : N-673-70M) 를 100 g, 경화제로서 크레졸 노볼락형 페놀 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 페라이트 KA-1163) 를 20 g, 2-페닐이미다졸을 0.2 g, 인 함유 경화제로서 인 함유 경화제 X 를 60 g, 인 화합물로서 1,3-페닐렌-비스-(디-2,6-자일레닐포스페이트) (다이하치 화학공업 주식회사 제조, 상품명 : PX200) 를 20 g, 메틸에틸케톤 (MEK) 을 80 g 배합하여, 수지가 균일해질 때까지 약 1 시간 교반하였다. 이 후, 필러로서 수산화알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 상품명 : CL303) 30 g 을 메틸에틸케톤의 슬러리로 하여 첨가하고 추가로 1 시간 교반하였다. 이로써, 인 함유량을 1.4 질량% 로 한 에폭시 수지 조성물 바니시가 얻어졌다.

[0171] <제조예 7>

[0172] (인 함유 경화제의 합성)

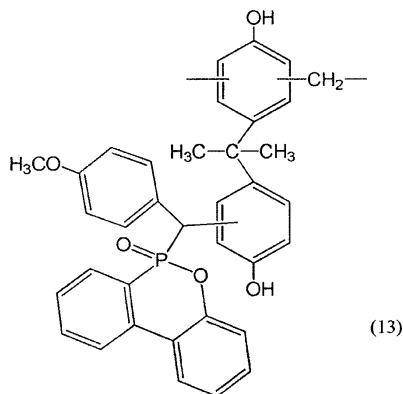
[0173] 제조예 6 에서 사용된 페놀 노볼락 수지 대신에, 비스페놀 A 노볼락 수지 330.4 g (2.80 몰) 을 사용한 것 이외에는, 제조예 6 과 동일하게 하여 반응을 실시하였다. 하기 화학식 (12) 로 나타내는 구조 단위 C 와 화학식 (13) 으로 나타내는 구조 단위 D 를 갖는 페놀 수지 (인 함유 경화제 Y 라고 한다) 490 g 을 얻었다. 인 함유 경화제 Y 의 연화점은 139 °C (B&R 법) 였다. 또, 인 함유 경화제 Y 의 용융 점도는 65 dPa · s 였다. 또, 수산기 당량은 232 g/eq, 인 함유량 3.1 질량% 였다.

[0174] [화학식 32]



[0175]

[0176] [화학식 33]



[0177]

[0178] (에폭시 수지 조성물 바니시의 제조)

[0179] 계속해서, 인 함유 경화제 Y 를 인 함유 경화제로서 사용하여, 에폭시 수지 조성물 바니시를 제조하였다.

[0180] 에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (DIC 주식회사, 상품명 : N-673-70M) 를 100 g, 경화제로서 크레졸 노볼락형 페놀 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 페라이트 KA-1163) 를 25 g, 2-페닐이미다졸을 0.2 g, 인 함유 경화제로서 인 함유 경화제 Y 를 60 g, 인 화합물로서 1,3-페닐렌-비스-(디-2,6-자일레닐포스페이트) (다이하치 화학공업 주식회사 제조, 상품명 : PX200) 를 20 g, 메틸에틸케톤 (MEK) 을 80 g 배합하여, 수지가 균일해질 때까지 약 1 시간 교반하였다. 이 후, 필러로서 수산화알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 상품명 : CL303) 30 g 을 메틸에틸케톤의 슬러리로 하여 첨가하고 추가로 1 시간 교반하였다. 이로써, 인 함유량을



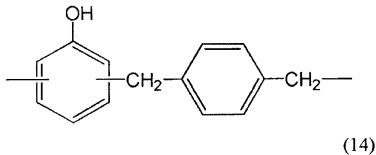
1.3 질량% 로 한 에폭시 수지 조성물 바니시가 얻어졌다.

[0181] <제조예 8>

[0182] (인 함유 경화제의 합성)

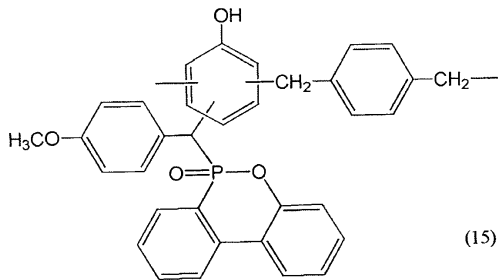
[0183] 제조예 6 에서 사용된 페놀 노볼락 수지 대신에, 페놀아르알킬 수지 392.9 g (2.35 몰) 을 사용한 것 이외에는, 제조예 6 과 동일하게 하여 반응을 실시하였다. 하기 화학식 (14) 로 나타내는 구조 단위 E 와 화학식 (15) 로 나타내는 구조 단위 F 를 갖는 페놀 수지 (인 함유 경화제 Z 라고 한다) 550 g 을 얻었다. 인 함유 경화제 Z 의 연화점은 102 ℃ (B&R 법) 였다. 또, 인 함유 경화제 Z 의 용융 점도는 2.5 dPa·s 였다. 또, 수산기 당량은 232 g/eq, 인 함유량 2.7 질량% 였다.

[0184] [화학식 34]



[0185]

[0186] [화학식 35]



[0187]

[0188] (에폭시 수지 조성물 바니시의 제조)

[0189] 계속해서, 인 함유 경화제 Z 를 인 함유 경화제로서 사용하여, 에폭시 수지 조성물 바니시를 제조하였다.

[0190] 에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (DIC 주식회사, 상품명 : N-673-70M) 를 100 g, 경화제로서 크레졸 노볼락형 페놀 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 페라이트 KA-1163) 를 25 g, 2-페닐이미다졸을 0.2 g, 인 함유 경화제로서 인 함유 경화제 Z 를 60 g, 인 화합물로서 1,3-페닐렌-비스-(디-2,6-자일레닐포스페이트) (다이하치 화학공업 주식회사 제조, 상품명 : PX200) 를 20 g, 메틸에틸케톤 (MEK) 을 80 g 배합하여, 수지가 균일해질 때까지 약 1 시간 교반하였다. 이 후, 필러로서 수산화알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 상품명 : CL303) 30 g 을 메틸에틸케톤의 슬러리로 하여 첨가하고 추가로 1 시간 교반하였다. 이로써, 인 함유량을 1.3 질량% 로 한 에폭시 수지 조성물 바니시가 얻어졌다.

[0191] [비교 제조예 1 ~ 3]

[0192] (비교 제조예 1)

[0193] 에폭시 수지로서 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 에피클론 N-673-70M) 를 143 g (수지 고형분 : 70 질량% (100 g)), 경화제로서 크레졸 노볼락형 페놀 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 페노라이트 KA-1163) 를 35 g, 2-페닐이미다졸을 0.2 g, 인 화합물로서 1,3-페닐렌-비스-(디-2,6-자일레닐포스페이트) (다이하치 화학공업 주식회사 제조, 상품명 : PX200) 를 40 g, 메틸에틸케톤을 100 g 배합하여, 수지가 균일해질 때까지 약 1 시간 교반하였다. 이 후, 필러로서 수산화알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 상품명 : CL-303) 40 g 을 메틸에틸케톤의 슬러리로 하여 첨가하고 추가로 1 시간 교반하였다. 이로써, 인 함유량을 1.4 질량% 로 한 에폭시 수지 조성물 바니시가 얻어졌다.

[0194] (비교 제조예 2)

[0195] 에폭시 수지로서 인 함유 에폭시 수지 (토토 화성 주식회사 제조, 상품명 : FX-298) 를 100 g, 경화제로서 크레졸 노볼락형 페놀 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 페노라이트 KA-1163) 를 35 g, 2-페닐이미다졸을 0.2 g,

인 화합물로서 1,3-페닐렌-비스-(디-2,6-자일레닐포스페이트) (다이하치 화학공업 주식회사 제조, 상품명 : PX200) 를 5 g, 메틸에틸케톤을 100 g 배합하여, 수지가 균일해질 때까지 약 1 시간 교반하였다. 이 후, 필러로서 수산화알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 상품명 : CL-303) 40 g 을 메틸에틸케톤의 슬러리로 하여 첨가하고 추가로 1 시간 교반하였다. 이로써, 인 함유량을 1.5 질량% 로 한 에폭시 수지 조성물 바니시가 얻어졌다.

[0196] (비교 제조예 3)

[0197] 에폭시 수지로서 인 함유 에폭시 수지 (토토 화성 주식회사 제조, 상품명 : FX-298) 를 100 g, 경화제로서 크레졸 노볼락형 페놀 수지 (DIC 주식회사 제조, 상품명 : 페노라이트 KA-1163) 를 20 g 및 디시안디아미드 (DICY) 를 5 g, 2-페닐이미다졸을 0.2 g, 인 화합물로서 1,3-페닐렌-비스-(디-2,6-자일레닐포스페이트) (다이하치 화학공업 주식회사 제조, 상품명 : PX200) 를 5 g, 메틸에틸케톤을 70 g, 디메틸포름아미드 (DMF) 를 30 g 배합하여, 수지가 균일해질 때까지 약 1 시간 교반하였다. 이 후, 필러로서 수산화알루미늄 (스미토모 화학 주식회사 제조, 상품명 : CL-303) 40 g 을 메틸에틸케톤의 슬러리로 하여 첨가하고 추가로 1 시간 교반하였다. 이로써, 인 함유량을 1.5 질량% 로 한 에폭시 수지 조성물 바니시가 얻어졌다.

[0198] 표 1 에 제조예 1 ~ 5, 비교 제조예 1 ~ 3 의 에폭시 수지 조성물 바니시의 배합표를 나타낸다. 표 2 에 제조예 6 ~ 8 의 에폭시 수지 바니시의 배합표를 나타낸다.

표 1

항목	제조예 1	제조예 2	제조예 3	제조예 4	제조예 5	비교제조예 1	비교제조예 2	비교제조예 3
에폭시 수지 (g)	N-673 100	FX-298 0	0	0	0	100	0	0
경화제 (g)	KA-1163 35	0	0	0	0	35	35	20
	DICY 0	0	0	0	0	0	0	5
인 페놀 수지 (g)	XZ-92741 30	15	15	15	15	0	0	0
	PX-200 5	0	5	5	5	40	5	5
인 화합물 (g)	CL-303 40	0	0	0	0	40	40	40
	HP-360 0	0	40	0	0	0	0	0
	BMT 0	0	0	40	0	0	0	0
용제 (g)	F05-30 100	100	100	100	100	100	100	70
	DMF 0	0	0	0	0	0	0	30

[0199]

표 2

항목		제조예 6	제조예 7	제조예 8	
에폭시수지 (g)	N-673	100	100	100	
	FX-298	0	0	0	
경화제 (g)	페놀수지	KA-1163	20	25	25
	인함유 경화제 X		60	0	0
	인함유 경화제 Y		0	60	0
	인함유 경화제 Z		0	0	60
인화합물 (g)		PX-200	20	20	20
필러 (g)	CL-303	30	30	30	
	HP-360	0	0	0	
	BMT	0	0	0	
	F05-30	0	0	0	
용제 (g)	MEK	80	80	80	
	DMF	0	0	0	

[0200]

[0201]

[프리프레그 및 동장 적층판의 제조]

[0202]

<실시에 1 ~ 5>

[0203]

제조예 1 ~ 5 에서 제조된 에폭시 수지 조성물 바니시를 두께 : 0.2 mm 의 유리천 (아사히 슈에벨 주식회사 제조, 상품명 : 7629) 에 함침 후, 120 °C, 20 분간 가열, 건조시켜 프리프레그를 얻었다.

[0204]

프리프레그의 양측에, 두께 : 18 μm 의 전해 동박 : F2-WS-18 (후루카와 전기공업 주식회사 제조, 상품명) 을 접착면이 프리프레그와 합쳐지도록 겹치고, 180 °C, 30 분간, 4 MPa 의 진공 프레스 조건에서 양면 동장 적층판을 제조하였다.

[0205]

<실시에 6 ~ 8>

[0206]

제조예 6 ~ 8 에서 제조된 에폭시 수지 조성물 바니시를 사용하여, 상기 서술과 동일한 방법에 의해 프리프레그를 얻었다. 또, 양면 동장 적층판을 제조하였다.

[0207]

<비교예 1 ~ 3>

[0208]

비교 제조예 1 ~ 3 에서 제조된 에폭시 수지 조성물 바니시를 사용하여, 상기 서술과 동일한 방법에 의해 프리프레그를 얻었다. 또, 양면 동장 적층판을 제조하였다.

[0209]

[결과]

[0210]

상기 방법으로 얻어진 결과를 표 3 에 나타냈다.

표 3

[0211]

항목	실시에1	실시에2	실시에3	실시에4	실시에5	실시에6	실시에7	실시에8	비교예1	비교예2	비교예3
난연성	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
땀납 내열성 (분)	10 OK	20 OK	15 OK	20 OK	20 OK	20 OK	20 OK	20 OK	5 NG	5 NG	10 NG
Tg(°C)	160	170	160	160	160	150	150	150	135	130	145

[0212]

상기 화학식 (1) 로 나타내는 인 함유 경화제를 사용한 실시에 1 ~ 8 의 적층판은 난연성을 가지며, 내열성이 높고, 또한, Tg 가 높음을 알 수 있었다. 또, 종래의 잠재성 경화제인 디시안디아미드 (DICY) 를 사용한 비교예 3 과 비교하여, 실시에 1 ~ 8 의 적층판은 충분한 반응성을 보인다. 또, 땀납 내열성이 우수하고, Tg 도 높아 내열성이 우수함을 알 수 있었다.

[0213]

실시에 1 ~ 8 에서는, 종래의 경화제인 디시안디아미드 (DICY) 를 사용한 경우와 비교하여, 디시안디아미드 (DICY) 를 용해시키기 위해서, 비점이 높고 흡습성이 있는 디메틸포름아미드 (DMF) 를 사용하지 않아도, 인 함유 경화제를 범용 용매인 메틸에틸케톤 (MEK) 에 용해시킬 수 있다. 한편, 상기 화학식 (1) 로 나타내는 인

함유 경화제를 사용하지 않은 비교예 1 ~ 3 은 땀납 내열성이 열등하고, Tg 가 낮아 내열성이 열등하다.