(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0087531
(43) 공개일자 2025년06월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*G03F 7/037* (2006.01) *C08F 283/04* (2006.01)
*C08F 290/06* (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
*H01L 21/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*G03F 7/037* (2013.01)
*C08F 283/045* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7009146
(22) 출원일자(국제) 2023년03월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월19일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/013231
(87) 국제공개번호 WO 2024/079926
국제공개일자 2024년04월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-165849 2022년10월14일 일본(JP)

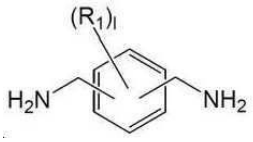
(71) 출원인
**니폰 가야꾸 가부시끼가이샤**
일본국 도꾜도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고
(72) 발명자
**타케다 마오**
일본국 도쿄도 키타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 키노우 카가쿠힌 켄큐쇼 나이
**츠바모토 마이**
일본국 도쿄도 키타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 키노우 카가쿠힌 켄큐쇼 나이
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**리앤목특허법인**

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물, 경화물, 반도체 소자 및 드라이 필름 레지스트**

## (57) 요 약

본 발명은 상용성이 양호하고, 광으로의 경화가 가능하며, 또한 추가 가열 온도가 100℃ 미만이고 나아가 가열 시간도 적은 비스말레이미드 화합물 함유 수지 조성물의 제공을 목적으로 한다. 하기 식(1)로 표시되는 방향족 디아민(a-1)과, 사염기산 이무수물(a-3)과, 말레산 무수물을 반응시켜 얻어지는, 환상 이미드 결합을 가지는 비스말레이미드 화합물(A)와, 에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)와, 광경화 개시제(C)를 포함하는 수지 조성물. ($R_1$은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기를 나타낸다. l은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.)



(1)

(52) CPC특허분류
*C08F 290/06* (2013.01)
*G03F 7/027* (2013.01)
*H01L 21/02118* (2013.01)
(72) 발명자
**야마모토 카즈요시**
일본국 도쿄도 키타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 키노우 카가쿠힌 켄큐쇼 나이
**이이즈카 마사유키**
일본국 도쿄도 키타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 키노우 카가쿠힌 켄큐쇼 나이

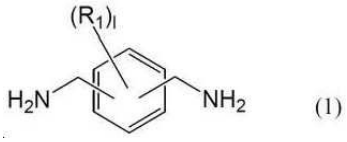
# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 식(1)로 표시되는 방향족 디아민(a-1)과, 사염기산 이무수물(a-3)과, 말레산 무수물을 반응시켜 얻어지는, 환상 이미드 결합을 가지는 비스말레이미드 화합물(A)와, 에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)를 포함하는 수지 조성물.

[화학식 1]



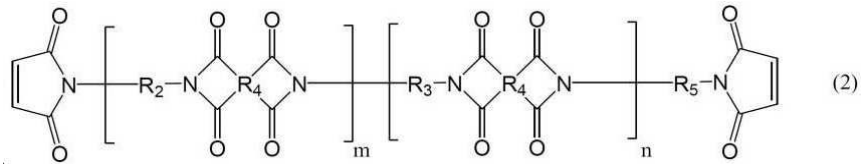
(1)

($R_1$은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기를 나타낸다. l은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.)

### 청구항 2

하기 식(2)로 표시되는 비스말레이미드 화합물(A)와, 에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)를 포함하는 수지 조성물.

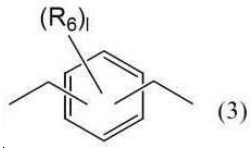
[화학식 2]



(2)

(식(2) 중, $R_4$는 독립적으로 환상 구조를 포함하는 4가의 유기기를 나타낸다. $R_3$은 독립적으로 탄소수 6 ~ 200의 2가 탄화수소기이다. $R_2$는 독립적으로 하기 식(3)

[화학식 3]



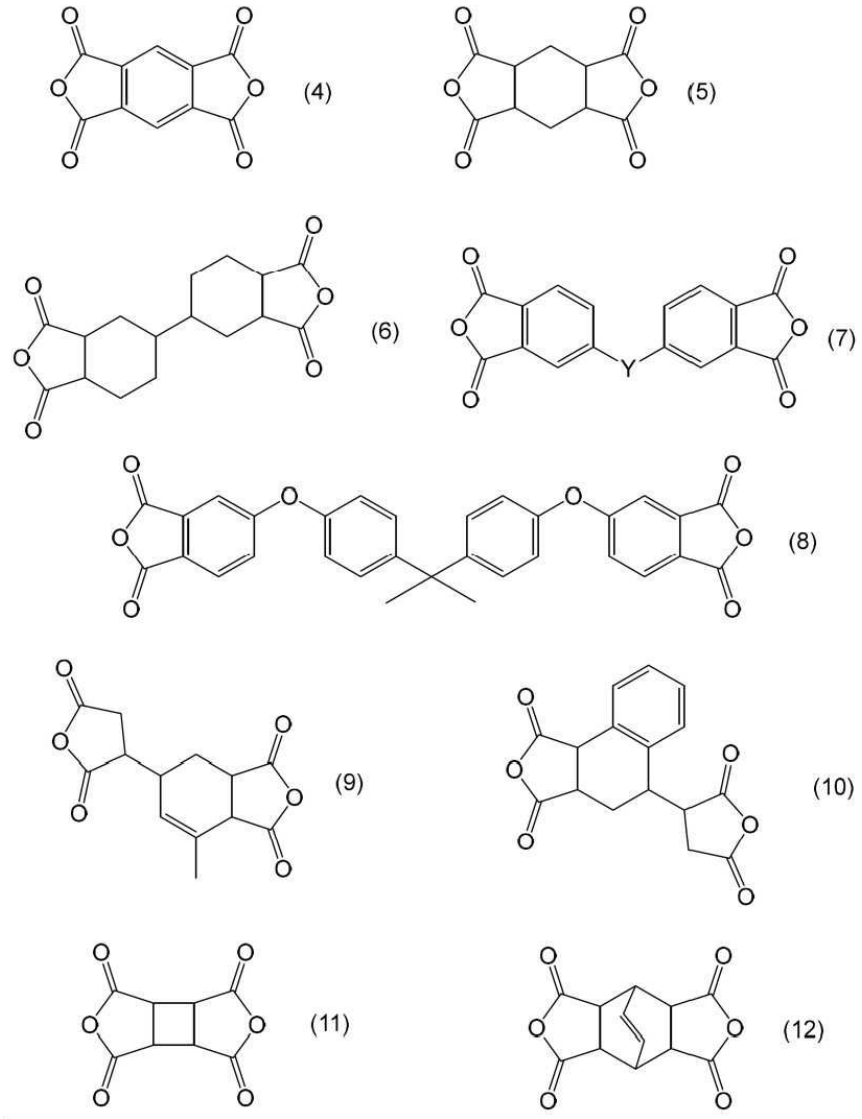
(3)

($R_6$은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기를 나타낸다. l은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.)으로 표시된다. $R_5$는 $R_2$ 또는 $R_3$이다. m은 0 ~ 100이며, n은 1 ~ 100이다. 또한, m 및 n으로 묶인 각 반복 단위의 순서는 한정되지 않고, 결합 양식은 교대이어도, 블록이어도, 랜덤이어도 된다.)

### 청구항 3

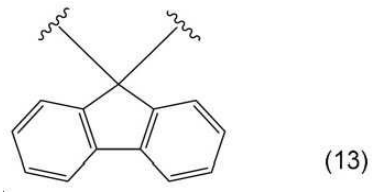
청구항 1에 있어서, 상기 사염기산 이무수물(a-3)이 하기 식(4) 내지 (12)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 상기 비스말레이미드 화합물(A)를 포함하는 수지 조성물.

[화학식 4]




(식(7) 중, Y는 $C(CF_3)_2$, $SO_2$, CO, 산소 원자, 직접 결합 또는 하기 식(13)

[화학식 5]




으로 표시되는 2가의 연결기를 나타낸다.)

**청구항 4**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 광경화 개시제(C)를 더 포함하는 수지 조성물.

**청구항 5**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 수지 조성물을 포함하는 경화물.

**청구항 6**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 수지 조성물을 포함하는 표면 보호막, 층간 절연막, 또는 재배선층의 절연막을 구비하는 반도체 소자.

**청구항 7**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 수지 조성물을 기재로 끼워넣어 얻어지는 드라이 필름 레지스트.

## 발명의 설명

### 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비스말레이미드 화합물과 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물, 또는 그 경화물 및 반도체 소자에 관한 것이다.

### 배 경 기 술

[0002] 최근에 전자기기의 소형화, 고성능화가 진행되어 다층 프린트 배선판에서는 배선의 미세화 및 고밀도화가 요구되고 있다. 나아가 차세대에서는 고주파대용 재료가 필요하고, 노이즈 대책으로서 전송 손실의 저감이 필수적이기 때문에 유전특성이 우수한 절연 재료의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 종래, 반도체 소자의 표면 보호막이나 층간 절연막 등에는 내열성이나 기계 특성 등이 우수한 폴리이미드 수지, 폴리벤조옥사졸 수지 등이 널리 사용되고 있다(특허문헌 1). 폴리이미드 수지나 폴리벤조옥사졸 수지를 표면 보호막이나 층간 절연막으로서 사용하는 경우, 이들 수지를 포함하는 포지티브형 포토레지스트를 이용한 에칭의 수법에 따라 스루홀 등을 형성하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 이 방법에서는 포토레지스트의 도포나 박리 등의 번잡한 공정이 필요한 것이 문제였다. 그래서 작업 공정의 합리화를 목적으로 감광성이 부여된 내열성 재료의 검토가 이루어져 왔다(특허문헌 2).

[0004] 특허문헌 3 및 특허문헌 4에는 방향족 테트라카르복실산과 올레산 등의 불포화 지방산의 이량체인 다이머산으로부터 유도되는 다이머 디아민 및 지환식 디아민을 원료로 하는 폴리이미드가 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 5에는 장쇄 지방쇄 부위와 지환 구조 부위를 겸비하고, 100℃ 이상의 유리 전이점(Tg)을 가지는 비스말레이미드 수지가 개시되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본공개특허 평11-199557호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본공개특허 평11-24271호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본공개특허 2017-119361호 공보

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본공개특허 2019-104843호 공보

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본공개특허 2021-123672호 공보

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: WO2018/56466A1

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 일반적으로, 내열성 향상의 목적으로 수지 조성물의 Tg를 향상시키고자 한 경우, 고리구조를 가지는 수지를 이용하는 경우가 많은데, 이 경우 분자 중의 고리구조의 증가에 의해 용제에의 용해성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 수지끼리의 상용성도 저하된다.

[0008] 최근의 연구로 저분자의 방향족 말레이미드는 200℃ 이상의 유리 전이 온도(Tg)를 달성하지만 그 강직한 골격 때문에 반응 부위의 이동도가 낮아 광으로의 반응성이 매우 낮고 광패터닝성이 낮은 것을 알 수 있었다. 또한,

장쇄 알킬기를 가지는 비스말레이미드 수지는 장쇄 알킬기가 있기 때문에 반응 부위의 이동도가 높아 광반응성이 양호하고 또한 저유전정접도 달성하지만, 저Tg화하는 것도 알 수 있었다.

[0009] 특허문헌 6에서는 경화성 수지로서 비스말레이미드 화합물을 이용하고 있지만, 통상, 말레이미드 화합물은 광투과성이 나쁘기 때문에, 말레이미드 화합물을 포함하면 광경화 개시제까지 충분히 광이 닿지 않아 광경화 개시제가 라디칼을 발생하기 어렵고, 그 반응성은 매우 낮다. 그래서, 특허문헌 8에서는 현상 전에 100℃ 이상에서 추가 가열을 수행함으로써 말레이미드 화합물을 경화시키고 있다.

[0010] 따라서, 본 발명은 상용성이 양호하고, 광으로의 경화가 가능하며, 또한 추가 가열 온도가 100℃ 미만이고 나아가 가열 시간도 적은 비스말레이미드 화합물 함유 수지 조성물의 제공을 목적으로 한다.

[0011] 추가로, 용액 상태에서도 안정하고 상용성이 우수한 수지 조성물은 수지 조성물 제조시의 작업성을 향상시킴과 아울러, 다른 다종 재료를 혼합할 수 있기 때문에 재료 설계의 폭을 넓힐 수 있다.

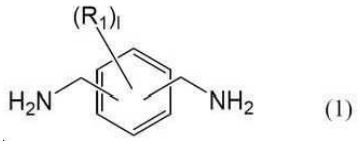
## *과제의 해결 수단*

[0012] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 하기 비스말레이미드 화합물 함유 수지 조성물이 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0013] 즉 본 발명은 하기 [1] ~ [8]에 관한 것이다.

[0014] [1] 하기 식(1)로 표시되는 방향족 디아민(a-1)과, 사염기산 이무수물(a-3)과, 말레산 무수물을 반응시켜 얻어지는, 환상 이미드 결합을 가지는 비스말레이미드 화합물(A)와, 에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)과, 광경화 개시제(C)를 포함하는 수지 조성물.

### *화학식 1*

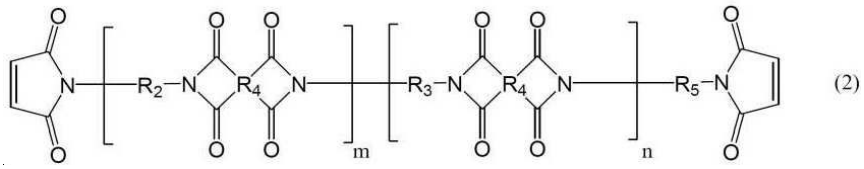
[0015] 

(1)

[0016] ($R_1$은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기를 나타낸다. l은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.)

[0017] [2] 하기 식(2)로 표시되는 비스말레이미드 화합물(A)와, 에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)를 포함하는 수지 조성물.

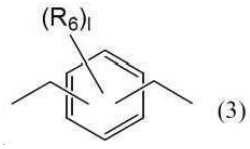
### *화학식 2*

[0018] 

(2)

[0019] (식(2) 중, $R_4$는 독립적으로 환상 구조를 포함하는 4가의 유기기를 나타낸다. $R_3$은 독립적으로 탄소수 6 ~ 200의 2가 탄화수소기이다. $R_2$는 독립적으로 하기 식(3)

*화학식 3*

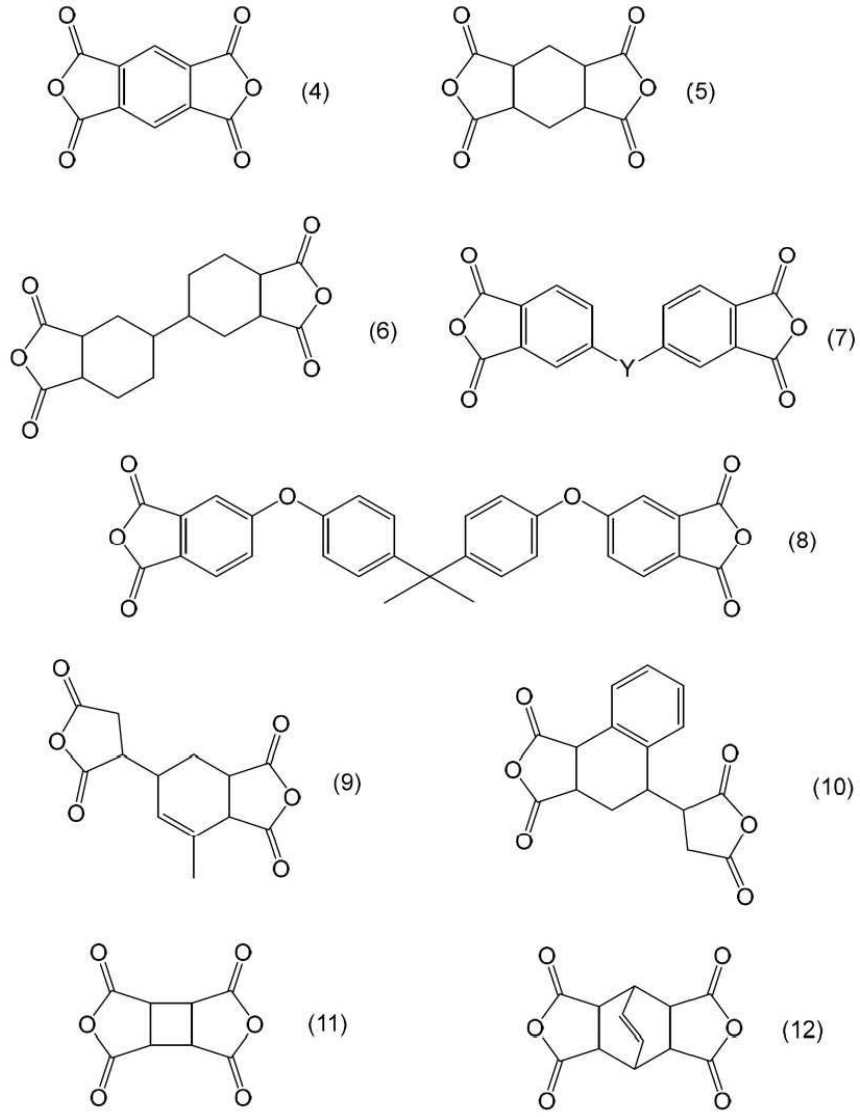
[0020] 

(3)

[0021] ($R_6$은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기를 나타낸다. l은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.)으로 표시된다. $R_5$는 $R_2$ 또는 $R_3$이다. m은 1 ~ 100이며, n은 0 ~ 100이다. 또한, m 및 n으로 묶인 각 반복 단위의 순서는 한정되지 않고, 결합 양식은 교대이어도, 블록이어도, 랜덤이어도 된다.)

[0022] [3] 상기 사염기산 이무수물(a-3)이 하기 식(4) 내지 (12)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 상기 비스말레이미드 화합물(A)를 포함하는 청구항 1에 기재된 수지 조성물.

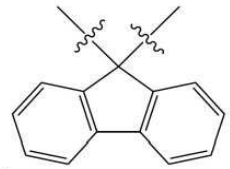
*화학식 4*

[0023] 

(4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12)

[0024] (식(7) 중, Y는 $C(CF_3)_2$, $SO_2$, CO, 산소 원자, 직접 결합 또는 하기 식(13)

*화학식 5*

[0025]  (13)

[0026] 으로 표시되는 2가의 연결기를 나타낸다.)

[0027] [4] 광경화 개시제(C)를 포함하는 청구항 1에 기재된 수지 조성물.

[0028] [5] 청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 포함하는 경화물.

[0029] [6] 청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 비스말레이미드 화합물 함유 수지 조성물을 포함하는 표면 보호막, 층간 절연막, 또는 재배선층의 절연막을 구비하는 반도체 소자.

[0030] 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 비스말레이미드 화합물 함유 수지 조성물을 기재로 끼워넣어 얻어지는 드라이 필름 레지스트.

## *발명의 효과*

[0031] 본 발명에 의하면, 양호한 상용성, 광경화성을 가지는 수지 시트를 얻을 수 있는 수지 조성물, 이를 이용한 수지 시트, 다층 프린트 배선판, 및 반도체 장치를 제공할 수 있다. _

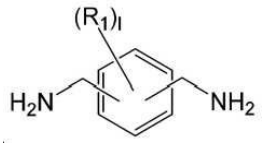
## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0032] 본 발명은 상기 식(1)로 표시되는 방향족 디아민(a-1)과, 사염기산 이무수물(a-3)과, 말레산 무수물을 반응시켜 얻어지는 환상 이미드 결합을 가지는 비스말레이미드 화합물(A)와, 에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)과, 광경화 개시제(C)를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다.

[0033] <비스말레이미드 화합물(A)>

[0034] 상기 비스말레이미드 화합물(A)는 말레이미드기를 2개 가지는 화합물로서, 하기 식(1)로 표시되는 방향족 디아민(a-1)과 환상 이미드 결합을 가진다. 이러한 비스말레이미드 화합물(A)는 방향족 디아민(a-1)과 사염기산 이무수물(a-3)과 말레산 무수물을 반응시켜 얻어진다. 추가로, 필요에 따라 상기 방향족 디아민(a-1) 이외의 탄소수 6 ~ 200의 2가의 유기 디아민(a-2)를 반응시킬 수 있다. 상기 수지 조성물에 있어서, 방향족 디아민(a-1)과 사염기산 이무수물(a-3)과 말레산 무수물에 추가하여 상기 방향족 디아민(a-1) 이외의 탄소수 6 ~ 200의 2가의 유기 디아민(a-2)를 반응시켜 얻어지는 비스말레이미드 화합물(A)이 바람직하다.

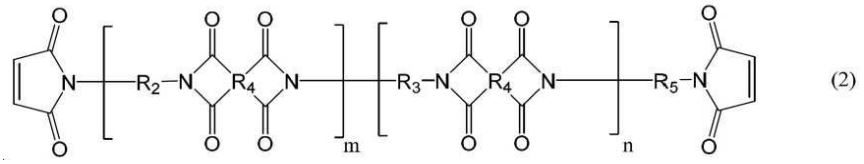
*화학식 6*

[0035]  (1)

[0036] ($R_1$은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기를 나타낸다. l은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다.)

[0037] 상기 비스말레이미드 화합물(A)는 하기 일반식(2)

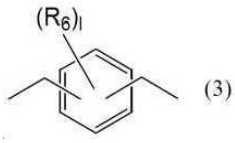
*화학식 7*

[0038] 

(2)

[0039] (식(2) 중, $R_4$는 독립적으로 환상 구조를 포함하는 4가의 유기기를 나타낸다. $R_3$은 독립적으로 탄소수 6 ~ 200의 2가 탄화수소기이다. $R_4$는 독립적으로 하기 식(3)으로 표시된다.

*화학식 8*

[0040] 

(3)

[0041] ($R_6$은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기를 나타낸다. l은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다. $R_5$는 $R_2$ 또는 $R_3$이다. n은 1 ~ 100이며, m은 0 ~ 100이다. 또한, n 및 m으로 묶인 각 반복 단위의 순서는 한정되지 않고, 결합 양식은 교대이어도, 블록이어도, 랜덤이어도 된다.)

[0042] 로 표시되는 비스말레이미드 화합물이다.

[0043] 상기 식(1) 중, $R_1$은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기, 할로겐 원자, 히드록시기, 또는 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기를 나타낸다.

[0044] 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 및 tert-부틸기를 들 수 있다. 이들 중에서도 칩 및 기판 등과의 우수한 접착성에 추가하여 용제에 대한 양호한 용해성, 저융점, 저흡수성, 및 다른 수지와의 양호한 상용성을 발현하는 점에서 탄소수 1 ~ 4의 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 및 i-프로필기가 보다 바람직하다.

[0045] 할로겐 원자로서는 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 들 수 있다.

[0046] 탄소수 1 ~ 6의 직쇄상 혹은 분지상의 알콕시기로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, iso-프로폭시기, n-부톡시기, 2-메틸프로폭시기, 1-메틸프로폭시기, tert-부톡시기를 들 수 있다. 이들 중에서도 칩 및 기판 등과의 우수한 접착성에 추가하여 용제에 대한 양호한 용해성, 저융점, 저흡수성, 및 다른 수지와의 양호한 상용성을 발현하는 점에서 탄소수 1 ~ 4의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 및 iso-프로폭시기가 보다 바람직하다.

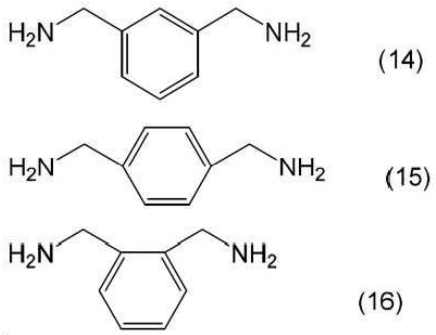
[0047] $R_1$로서는 칩 및 기판 등과의 우수한 접착성에 추가하여 용제에 대한 양호한 용해성, 저융점, 저흡수성, 및 다른 수지와의 양호한 상용성을 발현하는 점에서 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 히드록시기, 메톡시기, 및 에톡시기가 바람직하고, 수소 원자, 메틸기, 및 히드록시기가 보다 바람직하며, 수소 원자가 더욱 바람직하다.

[0048] 상기 식(1) 중, l은 각각 독립적으로 1 ~ 4의 정수를 나타낸다. l로서는 칩 및 기판 등과의 우수한 접착성에 추가하여 용제에 대한 양호한 용해성, 저융점, 저흡수성, 및 다른 수지와의 양호한 상용성을 발현하는 점에서 $R_1$이 모두 수소 원자인 것이 바람직하기 때문에, 4인 것이 바람직하다.

[0049] 상기 식(1)로 표시되는 방향족 디아민(a-1)의 구체예로서는 메타크실렌디아민(하기 식(14)), 파라크실렌디아민(하기 식(15)), 오르토크실렌디아민(하기 식(16))과 같은 방향족 디아민을 들 수 있다. 시판품으로서는 메타크

실렌디아민(MXDA: 미츠비시가스화학사 제품)이 용이하게 입수 가능하다. 상기 식(1)로 표시되는 방향족 디아민(a-1)으로서는 메타크실렌디아민(하기 식(14))인 것이 바람직하다.

*화학식 9*




[0050]

[0051] 본 실시형태의 말레이미드 화합물은 본 발명의 효과를 나타내는 한 특별히 한정되지 않지만, 용제에 대한 양호한 용해성, 저융점, 저흡수성 및 다른 수지와의 양호한 상용성의 점에서 중량 평균 분자량이 100 ~ 100,000인 것이 바람직하고, 500 ~ 30,000인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 실시형태에서 「중량 평균 분자량」이란 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의한 폴리스티렌 스탠다드 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다.

[0052] 통상, 말레이미드 화합물은 광투과성이 나쁘기 때문에, 수지 조성물이 말레이미드 화합물을 포함하면 수지 조성물 중에 분산되어 있는 광경화 개시제까지 충분히 광이 닿지 않아 광경화 개시제가 라디칼을 발생하기 어렵다. 그 때문에, 일반적으로 말레이미드 화합물의 광라디칼 반응은 진행되기 어렵고, 만약 말레이미드 단일체의 라디칼 중합이나 이량화 반응이 진행되어도 그 반응성은 매우 낮다. 그러나, 본 실시형태에 관한 말레이미드 화합물은 말레이미드기가 메틸렌기를 통해 방향환과 결합되어 있고, 공역길이가 짧다는 이유로부터 광투과성이 매우 우수하기 때문에 광경화 개시제까지 충분히 광이 닿아 말레이미드의 광라디칼 반응이 효율적으로 일어난다. 또한, 말레이미드 화합물은 1질량%로 포함되는 클로로포름 용액을 조제하고, 파장 405nm(h선)의 광선을 이용하여 이 클로로포름 용액의 광선 투과율을 측정한 경우에 투과율이 3% 이상으로 매우 우수한 광투과성을 나타낸다. 그 때문에, 예를 들면 직접 묘화 노광법을 이용하여 고밀도로 고화질 배선 형성(패턴)을 가지는 프린트 배선판을 제조할 때에 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 이용한 경우에서도 말레이미드의 광라디칼 반응이 효율적으로 일어난다.

[0053] 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 이용한 경우에는 광경화 개시제가 파장 405nm(h선)의 광을 흡수하여 라디칼을 발생하지 않으면 중합은 진행되지 않는다. 그 때문에, 이 경우, 후술하는 광경화 개시제로서는 파장 405nm(h선)의 흡광도가 0.1 이상으로 파장 405nm(h선)의 광에 대해 매우 우수한 흡수성을 나타내는 광경화 개시제를 이용하는 것이 바람직하다.

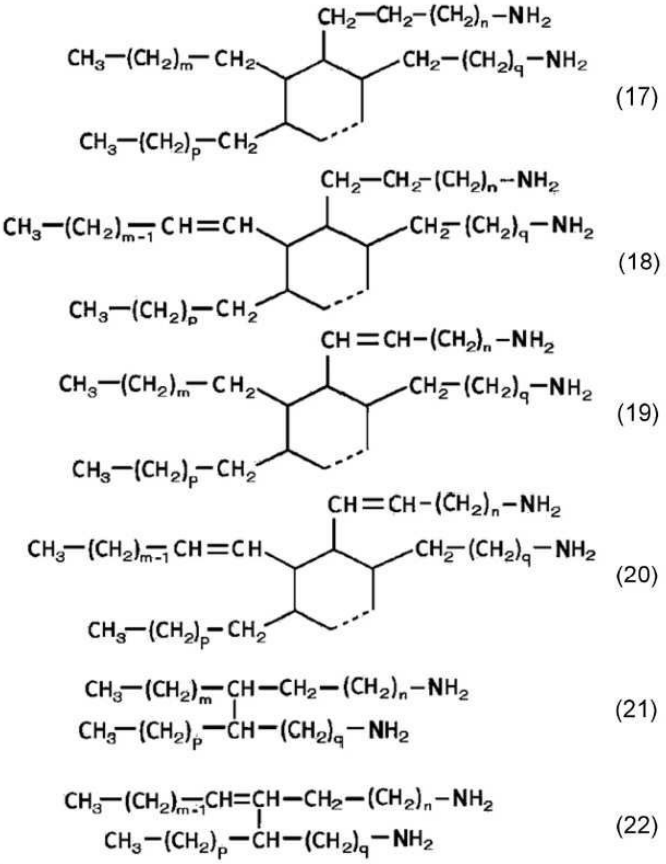
[0054] 본 실시형태의 말레이미드 화합물은 상기한 바와 같이 광투과성이 우수하기 때문에, 예를 들면 파장 405nm의 광을 이용한 경우에서도 광이 광경화 개시제까지 충분히 닿아 광경화 개시제로부터 발생한 라디칼을 이용한 라디칼 반응이 진행되고, 말레이미드 화합물이 많이 배합되어 있는 수지 조성물에서도 광경화가 가능해진다.

[0055] 그리고, 본 실시형태의 수지 조성물을 포함하여 얻어지는 경화물은 광경화성, 내열성 및 열안정성이 우수하기 때문에 보호막 및 절연층을 적합하게 형성할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 비스말레이미드 화합물(A)의 합성에 이용되는 방향족 디아민(a-1) 이외의 2가의 유기 디아민(a-2)은 독립적으로 탄소수 6 ~ 200, 바람직하게는 8 ~ 100, 보다 바람직하게는 10 ~ 50의 2가 탄화수소기이다. 그 중에서도 상기 2가 탄화수소기 중의 수소 원자의 1개 이상이 탄소수 6 ~ 200개 이상, 바람직하게는 8 ~ 100개, 보다 바람직하게는 10 ~ 50개의 알킬기 또는 알케닐기로 치환되어 있는 분지상 2가 탄화수소기인 것이 바람직하다. 분지상 2가 탄화수소기로서는 포화 지방족 탄화수소기, 불포화 탄화수소기 어느 것으로도 되고, 분자쇄의 도중에 지환식 구조 또는 방향족환 구조를 가지고 있어도 된다. 상기 분지상 2가 탄화수소기로서는 구체적으로 다이머 디아민이라고 불리는 양말단 디아민 유래의 탄화수소기를 들 수 있다. 또한, 다이머 디아민이란 하기 식(18) ~ (23)에 있는 바와 같이 올레산 등의 불포화 지방산의 이량체인 다이머산이 가지는 2개의 카르복실기를 일급 아미노기로 치환한 것이다(일본공개특허 평9-12712호 공보 등 참조). 다이머 디아민의 시판품의 구체예로서는

PRIAMINE1074 및 PRIAMINE1075(모두 크로다재팬주식회사 제품), 및 버사민 551(코그니스재팬주식회사 제품) 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다. 이하, 다이머 디아민의 비한정적인 일반식을 나타낸다(각 식에서, m+n=6 내지 17이 바람직하고, p+q=8 내지 19가 바람직하고, 점선부는 탄소-탄소 단일 결합 또는 탄소-탄소 이중 결합을 의미한다).

*화학식 10*



(17)

(18)

(19)

(20)

(21)

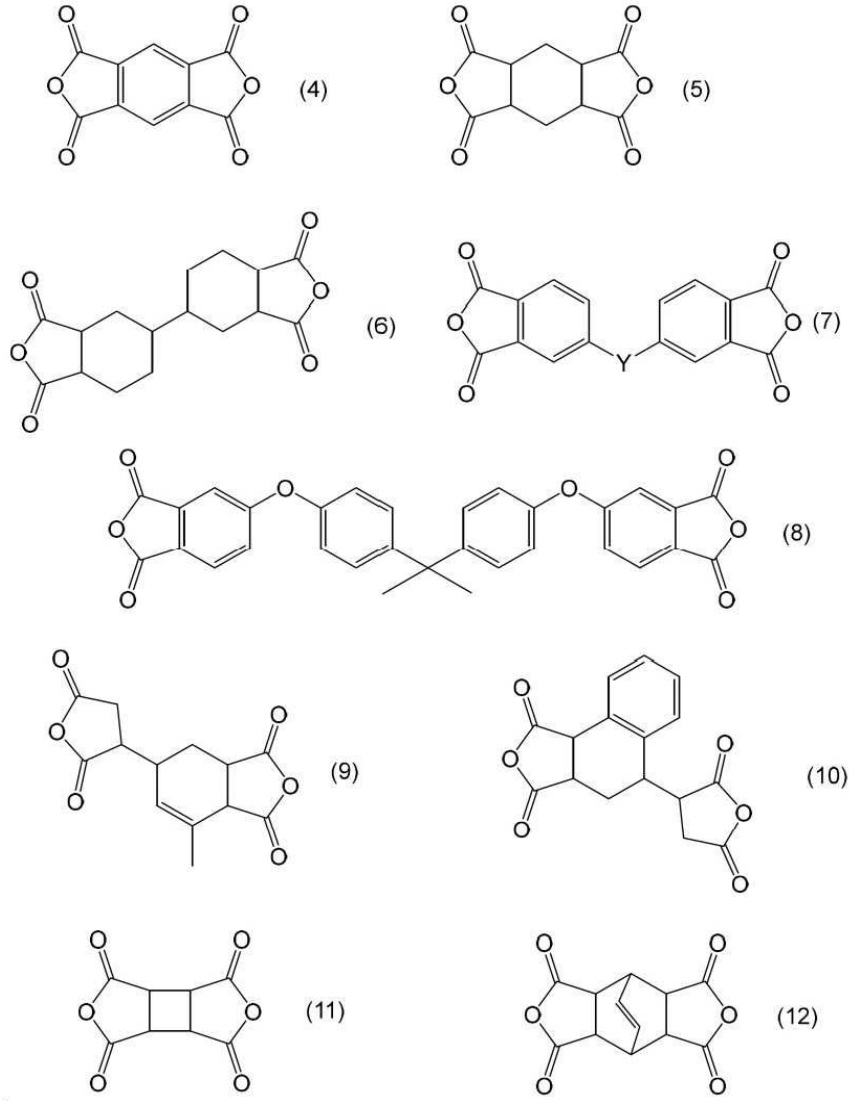
(22)

[0057]

[0058] 또한, 상기 비스말레이미드 화합물(A)의 합성에 이용되는 사염기산 이무수물(a-3)은 1분자 중에 2개의 산무수물기를 가지는 것이면 특별히 한정되지 않는다. (a-3)성분의 구체예로서는 무수피로멜리트산, 에틸렌글리콜-비스(안히드로트리멜리테이트), 글리세린-비스(안히드로트리멜리테이트)모노아세테이트, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-푸라닐)-3-메틸시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 3a,4,5,9b-테트라히드로-5-(테트라히드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)-나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 비시클로(2,2,2)-옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물 및 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, 5,5'-((프로판-2,2-디일비스(4,1-페닐렌))비스(옥시))비스(이소벤조푸란-1,3-디온), 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 4,4'-비스페놀 A산 이무수물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 용제 용해성, 기재에의 밀착성의 면에서 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 4,4'-비스페놀 A산 이무수물이 바람직하다. 이들은 1종을 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.

[0059] 상기 비스말레이미드 화합물(A)의 합성에 이용되는 사염기산 이무수물(a-3)은 최종적으로 얻어지는 비스말레이미드 수지의 용제 용해성의 관점에서 하기 식(4) 내지 (12)로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 선택하는 것이 바람직하다.

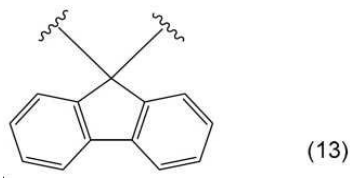
*화학식 11*




[0060]

[0061] 식(7) 중, Y는 $C(CF_3)_2$, $SO_2$, CO, 산소 원자, 직접 결합 또는 상기 식(13)으로 표시되는 2가의 연결기를 나타낸다.

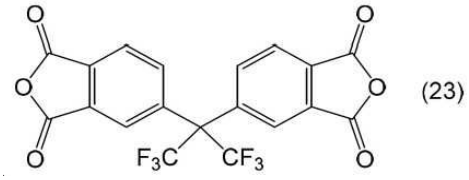
*화학식 12*




[0062]

[0063] 상기 사염기산 이무수물(a-3)은 하기 일반식(23)으로 표시되는 사염기산 이무수물(a-3)인 것이 바람직하다.

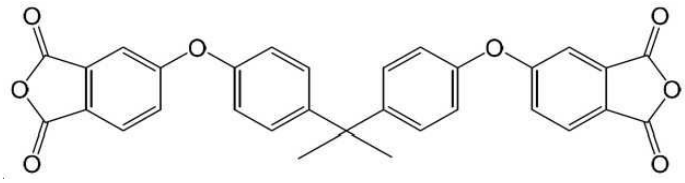
*화학식 13*

[0064] 

(23)

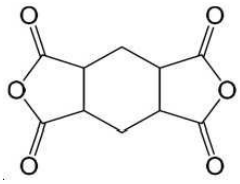
[0065] 상기 사염기산 이무수물(a-3)은 하기 일반식(24)로 표시되는 사염기산 이무수물(a-3)인 것이 바람직하다.

*화학식 14*

[0066] 
(24)

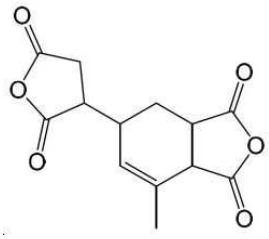
[0067] 상기 사염기산 이무수물(a-3)은 하기 일반식(25)로 표시되는 사염기산 이무수물(a-3)인 것이 바람직하다.

*화학식 15*

[0068] 
(25)

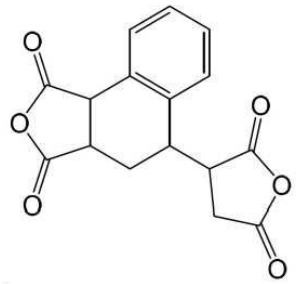
[0069] 상기 사염기산 이무수물(a-3)은 하기 일반식(26)으로 표시되는 사염기산 이무수물(a-3)인 것이 바람직하다.

*화학식 16*

[0070] 
(26)

[0071] 상기 사염기산 이무수물(a-3)은 하기 일반식(27)로 표시되는 사염기산 이무수물(a-3)인 것이 바람직하다.

*화학식 17*

[0072] 

(27)

[0073] 추가로, 상기 비스말레이미드 화합물(A)로서는 상기 방향족 디아민(a-1)과, 상기 방향족 디아민(a-1) 이외의 유기 디아민(a-2)과, 상기 테트라카르복실산 이무수물(a-3)과, 상기 말레산 무수물을 반응시켜 얻어진 비스말레이미드 화합물이어도 된다. 상기 방향족 디아민(a-1) 이외의 유기 디아민(a-2)를 공중합시킴으로써, 얻어지는 경화물의 광경화성, 크랙 내성을 더욱 향상시킨다는 것과 같은 필요에 따른 요구 물성의 제어가 가능해진다.

[0074] 상기 방향족 디아민(a-1) 이외의 유기 디아민(a-2)(이하, 경우에 따라 단지 유기 디아민(a-2)이라고 함)이란 상기 방향족 디아민(a-1)에 포함되는 디아민 이외의 디아민을 가리킨다. 이러한 유기 디아민(a-2)으로서는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 1,6-헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민; 1,4-디아미노시클로헥산, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 노르보르넨디아민 등의 지환식 디아민; 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(아미노메틸)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-디아미노벤젠, 1,3-디아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔, 4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 방향족 디아민; 4,4'-디아미노디페닐술폰; 3,3'-디아미노디페닐술폰; 4,4-디아미노벤조페논; 4,4-디아미노디페닐술피드; 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판을 들 수 있다. 이들 중에서도 내열성이 높은 경화물이 얻어진다는 관점에서는 1,6-헥사메틸렌디아민 등의 탄소수 6 ~ 12개의 지방족 디아민; 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 이소포론디아민, 노르보르넨디아민 등의 디아미노시클로헥산이 보다 바람직하다. 또한, 이들 유기 디아민(a-2)를 이용하여 상기 비스말레이미드 화합물(A)를 얻을 때에는 이들 유기 디아민(a-2) 중 1종을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0075] 상기 수지 조성물에 있어서, 비스말레이미드 화합물(A)의 합계의 함유량은 비스말레이미드 화합물을 주성분으로 한 경화물을 얻는 것이 가능해지고, 광경화성을 향상시킨다는 관점에서 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B)의 합계 100질량부에 대하여 25 ~ 99질량부인 것이 바람직하고, 30 ~ 97질량부인 것이 보다 바람직하며, 50 ~ 95질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0076] [비스말레이미드 화합물(A)의 제조 방법]

[0077] 상기 비스말레이미드 화합물(A)의 제조 방법에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 이하에 나타내는 방법에 의해 효율적으로 제조할 수 있다.

[0078] 기본적인 흐름으로서는 사염기산 이무수물과 디아민으로 아믹산을 합성하고 폐환 탈수하는 공정 A를 거쳐, 다음으로 무수말레산을 반응시키고, 말레아믹산을 합성하고, 마지막으로 폐환 탈수함으로써 분자쇄 말단을 말레이미드기로 봉쇄하는 공정 B를 거침으로써 비스말레이미드 화합물을 얻을 수 있다.

[0079] 상기 제조 방법에 있어서, 각 공정은 아믹산 또는 말레아믹산의 합성 반응과 폐환 탈수 반응의 2개로 크게 나눌 수 있고, 이하에 상술한다.

[0080] 공정 A에서는, 우선 특정 사염기산 이무수물과 특정 디아민을 반응시킴으로써 아믹산을 합성한다. 이 반응은 일반적으로 유기 용매(예를 들면, 비극성 용매 또는 고비점 비프로톤성 극성 용매) 중 실온(25℃)~100℃에서 반응이 진행된다.

[0081] 이어서, 아믹산의 폐환 탈수 반응은 90 ~ 120℃의 조건으로 반응한 후, 축합 반응에 의해 부생된 물을 계 중에서 제거하면서 진행시킨다. 폐환 탈수 반응을 촉진시키기 위해 유기 용매(예를 들면, 비극성 용매, 고비점 비프로톤성 극성 용매 등)나 산 촉매를 첨가할 수도 있다.

[0082] 유기 용매로서는 톨루엔, 크실렌, 아니솔, 비페닐, 나프탈렌, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸술폭시드

(DMSO) 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 산 촉매로서는 황산, 메탄술폰산, 트리플루오로메탄술폰산 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0083] 디아민과 사염기산 이무수물의 몰비는 디아민/사염기산 이수화물=2.5 ~ 1.02/1.0으로 하는 것이 바람직하고, 디아민/사염기산 이무수물=2.0 ~ 1.15/1.0으로 하는 것이 보다 바람직하다. 이 비로 배합함으로써, 결과적으로 양말단 아미노기 함유 코폴리머를 합성할 수 있다.

[0084] 공정 B에서는, 공정 B에서 얻어진 양말단에 아미노기를 가지는 디아민과 무수말레산을 실온(25℃)~100℃에서 반응시킴으로써 말레아믹산을 합성하고, 마지막으로 95 ~ 120℃의 조건으로 부생되는 계 중의 물을 제거하면서 폐환 탈수함으로써 분자쇄 말단을 말레이미드기로 봉쇄하여 목적으로 하는 비스말레이미드 화합물을 얻을 수 있다. 상기 분자쇄 말단의 말레이미드기에 의한 봉쇄 반응을 120℃ 이하에서 수행하면, 부반응이나 고분자량체가 발생하기 어려워지기 때문에 바람직하다.

[0085] 이러한 제조 방법이면, 얻어지는 비스말레이미드 화합물은 블록 코폴리머 구조를 가지기 때문에, 합성된 수지의 상용성을 균일하게 향상시킬 수 있다.

[0086] <수지 또는 화합물(B)>

[0087] 본 실시형태의 수지 조성물에는 비스말레이미드 화합물(A) 이외에 에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)(「성분(B)」 혹은 「수지 또는 화합물(B)」이라고도 칭함)을 포함한다. 이들 수지 또는 화합물(B)은 얻어지는 경화물의 물성 및 용도에 따라 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0088] 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물로서는 1분자 중에 에틸렌성 불포화기를 가지는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0089] 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물의 구체예로서는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 모노메틸에테르, 페닐에틸(메트)아크릴레이트, 이소보닐(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 노난디올 디(메트)아크릴레이트, 글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리스(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아누레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 아디프산에폭시 디(메트)아크릴레이트, 비스페놀 에틸렌옥사이드 디(메트)아크릴레이트, 수소화 비스페놀 에틸렌옥사이드(메트)아크릴레이트, 비스페놀 디(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 히드록시피바린산 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨 폴리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 폴리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 트리에틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 및 그 에틸렌옥사이드 부가물; 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 및 그 에틸렌옥사이드 부가물; 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트, 및 그 에틸렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

[0090] 또한, 그 밖에도 (메트)아크릴로일기와 우레탄 결합을 동일 분자 내에 겸비하는 우레탄(메트)아크릴레이트류; (메트)아크릴로일기와 에스테르 결합을 동일 분자 내에 겸비하는 폴리에스테르(메트)아크릴레이트류; 에폭시 수지로부터 유도되고, (메트)아크릴로일기를 겸비하는 에폭시(메트)아크릴레이트류; 이들 결합이 복합적으로 이용되고 있는 반응성 올리고머 등도 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물의 구체예로서 들 수 있다.

[0091] 우레탄(메트)아크릴레이트류란 수산기 함유 (메트)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트, 필요에 따라 이용되는 기타 알코올류와의 반응물을 들 수 있다. 예를 들면, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류; 글리세린모노(메트)아크릴레이트, 글리세린디(메트)아크릴레이트 등의 글리세린(메트)아크릴레이트류; 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등의 당(糖)알코올(메트)아크릴레이트류와, 톨루엔디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 수소 첨가 크실렌디이소시아네이트, 디시클로헥산메틸렌디이소시아네이트, 및 이들의 이소시아누레이트, 뷰렛 반응물 등의 폴리이소시아네이트 등을 반응시킨, 우레탄(메트)아크릴레이트류를 들 수 있다.

[0092] 폴리에스테르(메트)아크릴레이트류란 예를 들면 카프로락톤 변성 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 변성 프탈산(메트)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 호박산(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트 등의 단관능 (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트류; 히드록시피바린산에스테르 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 히드록시피바린산에스테르 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 에피클로르히드린 변성 프탈산 디(메트)아크릴레이트 등의 디(폴리)에스테르(메트)아크릴레이트류; 트리메틸올프로판 또는 글리세린 1몰에 1몰 이상의 ε-카프로락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 디 또는 트리(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0093] 또한, 펜타에리트리톨, 디메틸올프로판, 트리메틸올프로판, 또는 테트라메틸올프로판 1몰에 1몰 이상의 ε-카프로락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 디, 트리 또는 테트라(메트)아크릴레이트; 디펜타에리트리톨 1몰에 1몰 이상의 ε-카프로락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 혹은 폴리(메트)아크릴레이트의 트리올, 테트라올, 펜타올 또는 헥사올 등의 다가 알코올의 모노(메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0094] 추가로, (폴리)에틸렌글리콜, (폴리)프로필렌글리콜, (폴리)테트라메틸렌글리콜, (폴리)부틸렌글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 헥산디올 등의 디올 성분과, 말레산, 푸마르산, 호박산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 헥사히드로프탈산, 테트라히드로프탈산, 다이머산, 세바스산, 아젤라산, 5-나트륨술포이소프탈산 등의 다염기산, 및 이들의 무수물과의 반응물인 폴리에스테르폴리올의 (메트)아크릴레이트; 디올 성분과 다염기산 및 이들의 무수물과 ε-카프로락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등으로 이루어진 환상 락톤 변성 폴리에스테르디올의 (메트)아크릴레이트 등의 다관능 (폴리)에스테르(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0095] 에폭시(메트)아크릴레이트류란 에폭시기를 가지는 화합물과 (메트)아크릴산의 카르복실레이트 화합물이다. 예를 들면, 페놀 노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트, 크레졸 노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트, 트리스히드록시페닐메탄형 에폭시(메트)아크릴레이트, 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀 A형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀 F형 에폭시(메트)아크릴레이트, 비페놀형 에폭시(메트타)아크릴레이트, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시(메트)아크릴레이트, 나프탈렌 골격 함유 에폭시(메트)아크릴레이트, 글리옥살형 에폭시(메트)아크릴레이트, 복소환식 에폭시(메트)아크릴레이트 등, 및 이들의 산무수물 변성 에폭시 아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0096] 예를 들면, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 히드록시에틸비닐에테르, 에틸렌글리콜 디비닐에테르 등의 비닐에테르류; 스티렌, 메틸스티렌, 에틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 스티렌류나 트리알릴이소시아누레이트, 트리메타알릴이소시아누레이트, 및 비스알릴나디이미드 등의 비닐기를 가지는 화합물도 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물의 구체예로서 들 수 있다.

[0097] 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물로서는 시판품을 이용할 수 있고, 예를 들면 KAYARAD(등록상표) R-604, KAYARAD(등록상표) R-684, KAYARAD(등록상표) HX-220, KAYARAD(등록상표) HX-620, KAYARAD(등록상표) DPHA, KAYARAD(등록상표) DPCA-60, KAYARAD(등록상표) DPEA-12, KAYARAD(등록상표) PET-30, KAYARAD(등록상표) ZXR-1801H(상품명, 니폰카야쿠(주) 제품), (등록상표) ZXR-1806H(상품명), KAYARAD(등록상표) ZXR-1810H(상품명), KAYARAD(등록상표) ZXR-1889H(상품명), KAYARAD(등록상표) ZCR-6001H, KAYARAD(등록상표) ZCR-6002H, KAYARAD(등록상표) ZCR-8001H, KAYARAD(등록상표) ZCR-8002H, KAYARAD(등록상표) ZAR-2001H, KAYARAD(등록상표) ZAR-2002H, KAYARAD(등록상표) UXE-3000, KAYARAD(등록상표) PCR-1222H, CCR-1171H, KAYARAD(등록상표) ZFR-1494H 등을 들 수 있다. 이들 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0098] 상기 수지 조성물에 있어서, 수지 또는 화합물(B)의 합계의 함유량은 비스말레이미드 화합물을 주성분으로 한 경화물을 얻는 것이 가능해지고, 광경화성을 향상시킨다는 관점에서 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B)의 합계 100질량부에 대하여 0.5 ~ 90질량부인 것이 바람직하고, 1 ~ 84질량부인 것이 보다 바람직하며, 5 ~ 50질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0099] <광중합 개시제(C)>

[0100] 본 발명의 광중합 개시제(C)로서는 특별히 제한되지 않고, 종래 이용되고 있는 것을 적절히 채용할 수 있으며, 예를 들면 아세토페논, 2,2-디메톡시아세토페논, p-디메틸아미노아세토페논, 미힐러케톤, 벤질, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인 n-프로필에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤

조인 n-부틸에테르, 벤질디메틸케탈, 티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시-시클로헥실-페닐-케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)-페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]페닐}-2-메틸-프로판-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온, 2-(O-벤조일옥심), 에탄온,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(O-아세틸옥심), 2,4-디메틸티옥산톤 등의 광중합 개시제를 들 수 있다. 이러한 광중합 개시제(C)로서는 1종을 단독으로 이용해도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0101] 이들 중에서도 본 발명의 광중합 개시제(C)로서는 반도체의 보호막 등의 제조 공정에 표준적으로 이용되고 있는 축소 투영 노광기(스테퍼; 광원 파장: 365nm, 436nm)를 이용하여 미세한 패턴 형성이 가능하다는 관점에서 노광 파장 310 ~ 436nm(보다 바람직하게는 365nm)에서 효율적으로 라디칼을 발생하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 말레이미드기는 일반적으로 라디칼에 의한 단독 중합을 수행하지 않고, 주로 광중합 개시제로부터 발생한 라디칼과의 반응에 의해 비스말레이미드 화합물의 2량화 반응이 진행되어 가교 구조가 형성된다. 이 때문에, 비스말레이미드 화합물은 일반적으로 광중합성 화합물로서 이용되는 아크릴 화합물 등과 비교하여 겉보기상 반응성이 부족하다고 본 발명자들은 추측한다. 따라서, 보다 효율적으로 라디칼을 발생시킬 수 있고, 노광 파장 310 ~ 436nm(보다 바람직하게는 365nm)에서의 반응성이 높아진다는 관점에서 본 발명의 광중합 개시제로서는 옥심 구조 또는 티옥산톤 구조를 가지는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

[0102] 이러한 광중합 개시제로서는 예를 들면 옥심 구조를 가지는 1,2-옥탄디온,1-[4-(페닐티오)-,2-(O-벤조일옥심)](BASF 재팬 제품, 「IRGACURE OXE-01」), 에탄온,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(O-아세틸옥심)(BASF 재팬 제품, 「IRGACURE OXE-02」), 티옥산톤 구조를 가지는 2,4-디메틸티옥산톤(니폰카야쿠주식회사 제품, 「DETX-S」)을 들 수 있다. 이러한 광에 의한 라디칼 생성 능력이 높은 광중합 개시제는 통상의 아크릴 화합물 등의 광중합에 이용하는 경우에는 반응성이 너무 높아 반응의 제어가 어려워지는 경향이 있지만, 본 발명에서는 적합하게 이용할 수 있다.

[0103] 수지 조성물에 있어서, 광경화 개시제(C)의 함유량은 비스말레이미드 화합물(A) 및 말레이미드 화합물(B)과의 상용성이 보다 양호해지고, 이들의 광경화를 충분히 진행시키며, 유기 용제에서의 현상성에서 노광부를 충분히 불용화시키고, 나아가 크랙을 억제할 수 있는 수지 시트가 얻어진다는 관점에서 비스말레이미드 화합물(A) 및 말레이미드 화합물(B)의 합계 100질량부에 대하여 0.1 ~ 50질량부인 것이 바람직하고, 0.2 ~ 30질량부인 것이 보다 바람직하며, 0.3 ~ 10질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0104] <유기 용제(G)>

[0105] 본 실시형태의 수지 조성물에는 필요에 따라 유기 용제를 함유하고 있어도 된다. 유기 용제를 이용하면 수지 조성물의 조제시에서의 점도를 조정할 수 있다. 유기 용제의 종류는 수지 조성물 중의 수지의 일부 또는 전부를 용해 가능한 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0106] 이러한 유기 용제로서는 예를 들면 디클로로메탄, 클로로포름, 디클로로에탄, 및 클로로벤젠 등의 할로겐 용매; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드, 테트라히드로푸란, 디옥산, 및 아세토니트릴 등의 비프로톤성 극성 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 및 시클로헥사논 등의 케톤 용매; 2-에톡시에탄올 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 셀로솔브 용매; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 및 부탄올 등의 지방족 알코올 용매; 페놀 및 크레졸 등의 방향족기 함유 페놀 용매; 젖산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소아밀, 메톡시프로피온산메틸, 히드록시이소부티르산메틸, γ-부티로락톤, 및 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르 용매; 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소 용매 등을 들 수 있다.

[0107] 이들 중에서도 비스말레이미드 화합물(A) 및 말레이미드 화합물(B) 및 광중합 개시제(C) 등의 그 밖의 수지 및 화합물에 대해서도 우수한 용해성을 발현할 수 있고, 양호한 용해성을 가지는 바니시를 조제하기 쉬운 점에서 시클로펜타논, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 및 디메틸아세트아미드가 바람직하다. 이들 유기 용제는 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0108] [수지 조성물의 제조 방법]

[0109] 본 실시형태의 수지 조성물은 비스말레이미드 화합물(A), 수지 또는 화합물(B), 광경화 개시제(C), 필요에 따라 충전재, 그 밖의 수지, 그 밖의 화합물, 및 첨가제 등을 적절히 혼합함으로써 조제된다. 수지 조성물은 후술하

는 본 실시형태의 수지 시트를 제작할 때의 바니시로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 바니시의 조제에 사용하는 유기 용매는 특별히 한정되지 않고, 그 구체예는 상기한 바와 같다.

[0110] 수지 조성물의 제조 방법은 예를 들면 상기한 각 성분을 순차적으로 용제에 배합하여 충분히 교반하는 방법을 들 수 있다. 수지 조성물은 광경화성이 우수하고, 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물은 내열성, 열안정성, 및 절연 신뢰성이 우수하다.

[0111] 수지 조성물의 제조시에는 필요에 따라 각 성분을 균일하게 용해 또는 분산시키기 위한 공지의 처리(교반, 혼합, 혼련 처리 등)를 수행할 수 있다. 구체적으로, 적절한 교반 능력을 가지는 교반기를 부설한 교반조를 이용하여 교반 분산 처리를 수행함으로써 수지 조성물에서의 각 성분의 분산성을 향상시킬 수 있다. 교반, 혼합, 혼련 처리는 예를 들면 초음파 호모지나이저 등의 분산을 목적으로 한 교반 장치, 3본롤, 볼밀, 비즈밀, 샌드밀 등의 혼합을 목적으로 한 장치, 및 공전 또는 자전형 혼합 장치 등의 공지의 장치를 이용하여 적절히 수행할 수 있다. 또한, 수지 조성물의 조제시에서는 필요에 따라 유기 용제를 사용할 수 있다. 유기 용제의 종류는 수지 조성물 중의 수지를 용해 가능한 것이면 특별히 한정되지 않고, 그 구체예는 상기한 바와 같다.

[0112] 수지 조성물은 후술하는 본 실시형태의 수지 시트를 제작할 때의 바니시로서 적합하게 사용할 수 있다. 바니시는 공지의 방법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들면, 바니시는 본 실시형태의 수지 조성물 중의 유기 용매를 제외한 성분 100질량부에 대하여 유기 용제를 10 ~ 900질량부 추가하여 상기 공지의 혼합 처리(교반, 혼련 처리 등)를 수행함으로써 얻을 수 있다.

[0113] [용도]

[0114] 수지 조성물은 절연 신뢰성의 수지 조성물이 필요로 하는 용도에 바람직하게 사용할 수 있다. 용도로서는 예를 들면 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프리프레그, 수지 시트, 회로 기판(적층판 용도, 다층 프린트 배선판 용도 등), 솔더 레지스트, 언더필재, 다이본딩재, 반도체 봉지재, 구멍 메움 수지, 및 부품 매립 수지 등에 사용할 수 있다. 이들 중에서도 수지 조성물은 광경화성, 내열성 및 열안정성이 우수하기 때문에 다층 프린트 배선판의 절연층용으로서 또는 솔더 레지스트용으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0115] [경화물]

[0116] 경화물은 본 실시형태의 수지 조성물을 경화시켜 이루어진다. 경화물은 예를 들면 수지 조성물을 용융 또는 용매에 용해시킨 후 형 내에 흘려넣고, 광을 이용하여 통상의 조건으로 경화시킴으로써 얻을 수 있다. 광의 파장 영역은 광중합 개시제 등에 의해 효율적으로 경화가 진행되는 100 ~ 500nm의 범위에서 경화시키는 것이 바람직하다.

[0117] [수지 시트]

[0118] 본 실시형태의 수지 시트는 지지체와, 지지체의 한쪽 면 또는 양면에 배치된 수지층을 가지며, 수지층이 수지 조성물을 포함하는 지지체 부착 수지 시트이다. 수지 시트는 수지 조성물을 지지체 상에 도포 및 건조하여 제조할 수 있다. 수지 시트에서의 수지층은 우수한 내열성, 열안정성 및 절연 신뢰성을 가진다.

[0119] 지지체는 공지의 것을 사용할 수 있지만, 수지 필름인 것이 바람직하다. 수지 필름으로서는 예를 들면 폴리이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리비닐알코올 필름, 및 트리아세틸아세테이트 필름 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 PET 필름이 바람직하다.

[0120] 수지 필름은 수지층으로부터의 박리를 용이하게 하기 위해 박리제를 표면에 도포하고 있는 것이 바람직하다. 수지 필름의 두께는 5 ~ 100㎛의 범위인 것이 바람직하고, 10 ~ 50㎛의 범위인 것이 보다 바람직하다. 이 두께가 5㎛ 미만에서는 현상 전에 수행하는 지지체 박리시에 지지체가 깨지기 쉬워지는 경향이 있고, 두께가 100㎛를 초과하면 지지체 상으로부터 노광할 때의 해상도가 저하되는 경향이 있다.

[0121] 또한, 노광시의 광의 산란을 저감하기 위해 수지 필름은 투명성이 우수한 것이 바람직하다.

[0122] 추가로, 본 실시형태에서의 수지 시트에서 그 수지층은 보호 필름으로 보호되어 있어도 된다.

[0123] 수지층 측을 보호 필름으로 보호함으로써 수지층 표면에의 먼지 등의 부착이나 상처를 방지할 수 있다. 보호 필름으로서는 수지 필름과 동일한 재료에 의해 구성된 필름을 이용할 수 있다. 보호 필름의 두께는 1 ~ 50㎛의 범위인 것이 바람직하고, 5 ~ 40㎛의 범위인 것이 보다 바람직하다. 두께가 1㎛ 미만에서는 보호 필름의 취급성이 저하되는 경향이 있고, 50㎛를 초과하면 염가성이 떨어지는 경향이 있다. 또한, 보호 필름은 수지층과 지

지체의 접착력에 대해 수지층과 보호 필름의 접착력이 작은 것이 바람직하다.

[0124] 본 실시형태의 수지 시트의 제조 방법은 예를 들면 본 실시형태의 수지 조성물을 PET 필름 등의 지지체에 도포하여 건조함으로써 유기 용제를 제거함으로써 수지 시트를 제조하는 방법 등을 들 수 있다.

[0125] 도포 방법은 예를 들면 롤코터, 콤마코터, 그라비아 코터, 다이코터, 바코터, 립코터, 나이프 코터, 및 스퀴즈 코터 등을 이용한 공지의 방법으로 수행할 수 있다. 건조는 예를 들면 60 ~ 200℃의 건조기 중에서 1 ~ 60분 가열시키는 방법 등에 의해 수행할 수 있다.

[0126] 수지층 중에 잔존하는 유기용제량은 이후의 공정에서의 유기 용제의 확산을 방지하는 관점에서 수지층의 총 질량에 대하여 5질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 수지층의 두께는 취급성을 향상시킨다는 관점에서 1 ~ 50㎛로 하는 것이 바람직하다.

[0127] 수지 시트는 다층 프린트 배선판의 절연층의 제조용으로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0128] [다층 프린트 배선판]

[0129] 본 실시형태의 다층 프린트 배선판은 절연층과, 절연층의 한쪽 면 또는 양면에 형성된 도체층을 가지며, 절연층이 수지 조성물을 포함한다. 절연층은 예를 들면 수지 시트를 1장 이상 겹쳐 경화하여 얻을 수도 있다. 절연층과 도체층의 각각의 적층수는 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 용도에 따라 적절히 적층수를 설정할 수 있다. 또한, 절연층과 도체층의 순서도 특별히 한정되지 않는다. 도체층으로서는 각종 프린트 배선판 재료에 이용되는 금속박이어도 되고, 예를 들면 구리 및 알루미늄 등의 금속박을 들 수 있다. 구리의 금속박으로서는 압연 동박 및 전해 동박 등의 동박을 들 수 있다. 도체층의 두께는 통상 1 ~ 100㎛이다. 구체적으로는 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0130] [라미네이트 공정]

[0131] 라미네이트 공정에서는 수지 시트의 수지층 측을 진공 라미네이터를 이용하여 회로 기판의 한쪽 면 또는 양면에 라미네이트한다. 회로 기판으로서는 예를 들면 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 세라믹 기판, 실리콘 기판, 반도체 봉지 수지 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 및 열경화형 폴리페닐렌에테르 기판 등을 들 수 있다. 또한, 회로 기판이란 기판의 한쪽 면 또는 양면에 패턴 가공된 도체층(회로)이 형성된 기판을 말한다. 또한, 도체층과 절연층을 교대로 적층하여 이루어진 다층 프린트 배선판에 있어서, 다층 프린트 배선판의 최외층의 한쪽 면 또는 양면이 패턴 가공된 도체층(회로)으로 되어 있는 기판도 회로 기판에 포함된다. 또한, 이 다층 프린트 배선판에 적층되어 있는 절연층은 본 실시형태의 수지 시트를 1장 이상 겹쳐 경화하여 얻어진 절연층이어도 되고, 본 실시형태의 수지 시트와, 본 실시형태의 수지 시트와 상이한 공지의 수지 시트를 각각 1장 이상 겹쳐 얻어진 절연층이어도 된다. 또한, 본 실시형태의 수지 시트와, 본 실시형태의 수지 시트와 상이한 공지의 수지 시트의 겹침 방법은 특별히 한정되지 않는다. 도체층 표면에는 흑화 처리, 및/또는 구리 에칭 등에 의해 미리 조화(粗化) 처리가 실시되어 있어도 된다. 라미네이트 공정에서 수지 시트가 보호 필름을 가지고 있는 경우에는 보호 필름을 박리 제거한 후, 필요에 따라 수지 시트 및 회로 기판을 프리히팅하고, 수지 시트의 수지층을 가압 및 가열하면서 회로 기판에 압착한다. 본 실시형태에서는 진공 라미네이트법에 의해 감압하에서 회로 기판에 수지 시트의 수지층을 라미네이트하는 방법이 적합하게 이용된다.

[0132] 라미네이트 공정의 조건은 예를 들면 압착 온도(라미네이트 온도)를 50 ~ 140℃로 하고, 압착 압력을 1 ~ 15kgf/$cm^2$로 하고, 압착 시간을 5 ~ 300초간으로 하고, 공기압을 20mmHg 이하로 하는 감압하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다. 또한, 라미네이트 공정은 배치식이어도 되고 롤을 이용하는 연속식이어도 된다. 진공 라미네이트법은 시판의 진공 라미네이터를 사용하여 수행할 수 있다. 시판의 진공 라미네이터로서는 예를 들면 닛코 머티리얼즈(주) 제품 2스테이지 빌드업 라미네이터(상품명) 등을 들 수 있다.

[0133] [노광 공정]

[0134] 노광 공정에서는 라미네이트 공정에 의해 회로 기판 상에 수지층이 설치된 후, 수지층의 소정 부분에 광원으로서 활성 에너지선을 조사하여 조사부의 수지층을 경화시킨다.

[0135] 조사는 마스크 패턴을 통과해도 되고, 직접 조사하는 직접 묘화법을 이용해도 된다. 활성 에너지선으로서는 예를 들면 자외선, 가시광선, 전자선, 및 X선 등을 들 수 있다. 활성 에너지선의 파장으로서는 예를 들면 200 ~ 600nm의 범위이다. 자외선을 이용하는 경우, 그 조사량은 대략 10 ~ 1000mJ/$cm^2$이다. 또한, 스테퍼 노광법을 이용하여 고밀도로 고화질 배선 형성(패턴)을 가지는 프린트 배선판을 제조할 때에는 활성 에너지선으로서 예를

들면 파장 365nm(i선)를 포함하는 활성 에너지선을 이용하는 것이 바람직하다. 파장 365nm(i선)를 포함하는 활성 에너지선을 이용한 경우, 그 조사량은 대략 10 ~ 10,000mJ/$cm^2$이다. 직접 묘화 노광법을 이용하여 고밀도로 고화질 배선 형성(패턴)을 가지는 프린트 배선판을 제조할 때에는 활성 에너지선으로서 예를 들면 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 이용하는 것이 바람직하다. 파장 405nm(h선)를 포함하는 활성 에너지선을 이용한 경우, 그 조사량은 대략 10 ~ 10,000mJ/$cm^2$이다.

[0136] 마스크 패턴을 통과하는 노광 방법에는 마스크 패턴을 다층 프린트 배선판에 밀착시켜 수행하는 접촉 노광법과, 밀착시키지 않고 평행 광선을 사용하여 노광하는 비접촉 노광법이 있는데, 어느 쪽을 이용해도 상관없다. 또한, 수지층 상에 지지체가 존재하는 경우는 지지체 상으로부터 노광해도 되고, 지지체를 박리 후에 노광해도 된다.

[0137] [현상 공정]

[0138] 본 실시형태에서는 필요에 따라 현상 공정을 포함해도 된다.

[0139] 즉, 수지층 상에 지지체가 존재하지 않는 경우에는 노광 공정 후 습식 현상으로 광경화되지 않은 부분(미노광부)을 제거하고 현상함으로써 절연층의 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 수지층 상에 지지체가 존재하는 경우에는 노광 공정 후 그 지지체를 제거한 후에 습식 현상으로 광경화되지 않은 부분(미노광부)을 제거하고 현상함으로써 절연층의 패턴을 형성할 수 있다.

[0140] 습식 현상의 경우, 현상액으로서는 미노광 부분을 선택적으로 용출하는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 및 γ-부티로락톤 등의 유기 용매; 수산화 테트라메틸암모늄 수용액, 탄산나트륨 수용액, 탄산칼륨 수용액, 수산화나트륨 수용액, 및 수산화칼륨 수용액 등의 알칼리 현상액이 이용된다. 이들 현상액은 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0141] 또한, 현상 방법으로서는 예를 들면 딥, 패들, 스프레이, 요동 침지, 브러싱, 스크래핑 등의 공지의 방법으로 수행할 수 있다. 패턴 형성에서는 필요에 따라 이들 현상 방법을 병용하여 이용해도 된다. 또한, 현상 방법으로서는 고압 스프레이를 이용하는 것이 해상도가 보다 향상되기 때문에 적합하다. 스프레이 방식을 채용하는 경우의 스프레이압으로서는 0.02 ~ 0.5MPa가 바람직하다.

[0142] [포스트베이크 공정]

[0143] 노광 공정 종료 후, 또는 현상 공정 종료 후, 포스트베이크 공정을 수행하여 절연층(경화물)을 형성한다. 포스트베이크 공정으로서는 고압 수은 램프에 의한 자외선 조사 공정이나 클린 오븐을 이용한 가열 공정 등을 들 수 있고, 이들을 병용하는 것도 가능하다. 자외선을 조사하는 경우는 필요에 따라 그 조사량을 조정할 수 있고, 예를 들면 50 ~ 10,000mJ/$cm^2$ 정도의 조사량으로 조사를 수행할 수 있다. 또한, 가열의 조건은 필요에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 바람직하게는 150 ~ 300℃에서 20 ~ 180분간의 범위, 보다 바람직하게는 200 ~ 300℃에서 30 ~ 60분간의 범위에서 선택된다.

[0144] [도체층 형성 공정]

[0145] 절연층(경화물)을 형성 후, 건식 도금에 의해 절연층 표면에 도체층을 형성한다. 건식 도금으로서는 증착법, 스퍼터링법, 및 이온 플레이팅법 등의 공지의 방법을 사용할 수 있다. 증착법(진공 증착법)은 예를 들면 다층 프린트 배선판을 진공 용기 내에 넣고 금속을 가열 증발시킴으로써 절연층 상에 금속막을 형성할 수 있다. 스퍼터링법도 예를 들면 다층 프린트 배선판을 진공 용기 내에 넣고 아르곤 등의 불활성 가스를 도입하고, 직류 전압을 인가하여, 이온화한 불활성 가스를 타겟 금속에 충돌시켜 나간 금속에 의해 절연층 상에 금속막을 형성할 수 있다.

[0146] 다음으로, 무전해 도금이나 전해 도금 등에 의해 도체층을 형성한다. 그 후의 패턴 형성의 방법으로서는 예를 들면 서브트랙티브법, 세미애디티브법 등을 이용할 수 있다.

[0147] [봉지용 재료]

[0148] 본 실시형태의 봉지용 재료는 본 실시형태의 수지 조성물을 포함한다. 봉지용 재료의 제조 방법으로서는 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 실시형태의 수지 조성물과 봉지 재료 용도로 일반적으로 이용되는 각종 공지의 첨가제 혹은 용매 등을 공지의 믹서를 이용하여 혼합함으로써 봉지용 재료를 제조할 수 있다. 또한, 혼합시의 본 실시형태의 말레이미드 화합물, 각종 첨가제, 용매의 첨가 방법은 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[0149] [섬유 강화 복합 재료]

[0150] 본 실시형태의 섬유 강화 복합 재료는 본 실시형태의 수지 조성물과 강화 섬유를 포함한다. 강화 섬유로서는 일반적으로 공지의 것을 이용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, E 유리, D 유리, L 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, UN 유리, NE 유리, 구형 유리 등의 유리 섬유; 탄소 섬유; 아라미드 섬유; 보론 섬유; PBO 섬유; 고강력 폴리에틸렌 섬유; 알루미나 섬유; 탄화규소 섬유를 들 수 있다. 강화 섬유의 형태나 배열에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 직물, 부직포, 매트, 니트, 꼰 끈, 일방향 스트랜드, 로빙, 및 촙드 등에서 적절히 선택할 수 있다. 또한, 강화 섬유의 형태로서 프리폼(강화 섬유로 이루어진 직물기포를 적층한 것, 또는 이를 스티치사에 의해 봉합 일체화한 것, 혹은 입체 직물이나 편조물 등의 섬유 구조물)을 적용할 수도 있다.

[0151] 이들 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서는 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 리퀴드 컴퍼짓 몰딩법, 레진 필름 인퓨전법, 필라멘트 와인딩법, 핸드 레이업법, 및 풀트루전법을 들 수 있다. 이들 중에서도 리퀴드 컴퍼짓 몰딩법의 하나인 레진 트랜스퍼 몰딩법은 금속판, 폼 코어, 하니컴 코어 등, 프리폼 이외의 소재를 성형형 내에 미리 세팅해 둘 수 있기 때문에 여러 가지의 용도에 대응 가능하기 때문에, 비교적 형상이 복잡한 복합 재료를 단시간에 대량생산하는 경우에 바람직하게 이용된다.

[0152] [접착제]

[0153] 본 실시형태의 접착제는 본 실시형태의 수지 조성물을 포함한다. 접착제의 제조 방법으로서는 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 실시형태의 수지 조성물과 접착제 용도로 일반적으로 이용되는 각종 공지의 첨가제 혹은 용매 등을 공지의 믹서를 이용하여 혼합함으로써 접착제를 제조할 수 있다. 또한, 혼합시의 본 실시형태의 말레이미드 화합물, 각종 첨가제, 용매의 첨가 방법은 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[0154] [반도체 장치]

[0155] 본 발명의 수지 조성물에 의해 형성한 내열성 수지 피막은 반도체 장치나 다층 배선판 등의 전자 부품, 유기 EL 표시 장치에 사용할 수 있다. 구체적으로 반도체의 패시베이션막, 반도체 소자의 표면 보호막, 층간 절연막, 재배선층의 절연막, 고밀도 실장용 다층 배선의 층간 절연막, 인덕터나 SAW 필터 등의 전자 부품의 층간 절연막, 유기 전계 발광 소자의 절연막이나 평탄층 등의 용도에 적합하게 이용되지만, 이에 한정되지 않고, 다양한 구조를 취할 수 있다.

[0156] 본 발명의 화합물 및 조성물을 드라이 필름 레지스트의 형태로 이용할 수도 있다. 즉, 본 발명의 화합물 및 조성물을 베이스 필름 상에 롤코터, 다이코터, 나이프 코터, 바코터, 그라비아 코터 등을 이용하여 해당 화합물 및 조성물을 도포한 후, 45 내지 140℃로 설정한 건조로에서 건조하고, 소정량의 용제를 제거함으로써, 또한 필요에 따라 커버 필름 등을 적층함으로써 드라이 필름 레지스트로 할 수 있다. 이 때, 베이스 필름 상의 레지스트의 두께는 2 내지 200μm로 조정된다. 베이스 필름 및 커버 필름으로서는 예를 들면 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, TAC, 폴리이미드 등의 필름이 사용된다. 이들 필름에는 필요에 따라 실리콘계 이형 처리제나 비실리콘계 이형 처리제에 의해 처리된 필름을 이용해도 된다. 드라이 필름 레지스트로서 공급하면, 지지체 상에의 도포 및 건조 공정을 생략하는 것이 가능하고, 보다 간편하게 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용할 수 있다.

[0157] **실시예**

[0158] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또, 실시예 중의 「부」 및 「%」는 질량 기준이다. 또, 각 실시예 및 비교예에서의 상용성 및 유전특성, 내열성(유리 전이 온도(Tg)), 열안정성(5% 중량 감소 온도(Td5)), 광패터닝 후의 크랙 내성의 평가를 각각 이하와 같이 수행하였다.

[0159] 분자량의 측정 조건은 이하와 같다.

[0160] 기종: GPC TOSOH HLC-8220GPC

[0161] 칼럼: Super HZM-N

[0162] 용리액: THF(테트라히드로푸란); 0.35ml/분, 40℃

[0163] 검출기: RI(시차굴절계)

[0164] 분자량 표준: 폴리스티렌

[0165] <비스말레이미드 화합물(A)>

[0166] 합성예 1(A-1)

[0167] 온도계, 환류 냉각기, 딘스타크 장치, 분체 도입구, 질소 도입 장치 및 교반 장치를 장착한 1L의 둥근바닥 플라스크에 165g의 톨루엔과 165g의 N-메틸피롤리돈을 투입하였다. 다음으로, 메타크실렌디아민(미츠비시가스화학주식회사 제품) 26.6g(0.20mol)과 PRIAMINE 1075(크로다재팬주식회사 제품) 11.7(0.02mol)을 추가하고, 다음으로 메탄술폰산 20.9g(0.22mol)을 천천히 추가하여 염을 형성하였다. 거의 10분간 교반하여 혼합하고, 다음으로 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(48.2g, 0.11mol)을 교반된 혼합물에 천천히 추가하였다. 혼합물을 6시간 가열 환류하여 아민 말단의 디이미드를 형성하였다. 이 축합으로부터의 생성수의 이론량은 이 때까지 얻을 수 있었다. 반응 혼합물은 실온 이하로 냉각되고, 무수 말레산 25.5g(0.26mol)이 플라스크에 추가되었다. 혼합물은 추가로 8시간 환류되어 기대된 양의 생성수를 얻었다. 실온으로 냉각된 후, 유기층을 물(100ml×5회)로 세정하고 염이나 미반응 원료를 제거하여 비스말레이미드 화합물의 바니시를 얻었다. 그 후, 바니시를 1,000g의 메탄올에 적하시킴으로써 재침전 공정을 실시하고, 용제를 제거하여 건조시킴으로써 목적의 연한 갈색 고체의 비스말레이미드 화합물 72g(수율 72%, Mw=4,000)을 얻었다(A-1).

[0168] 합성예 2(A-2)

[0169] 온도계, 환류 냉각기, 딘스타크 장치, 분체 도입구, 질소 도입 장치 및 교반 장치를 장착한 1L의 둥근바닥 플라스크에 165g의 톨루엔과 165g의 N-메틸피롤리돈을 투입하였다. 다음으로, 메타크실렌디아민(미츠비시가스화학주식회사 제품) 26.6g(0.20mol)과 PRIAMINE 1075(크로다재팬주식회사 제품) 35.1(0.06mol)을 추가하고, 다음으로 메탄술폰산 20.9g(0.22mol)을 천천히 추가하여 염을 형성하였다. 거의 10분간 교반하여 혼합하고, 다음으로 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(48.2g, 0.11mol)을 교반된 혼합물에 천천히 추가하였다. 혼합물을 6시간 가열 환류하여 아민 말단의 디이미드를 형성하였다. 이 축합으로부터의 생성수의 이론량은 이 때까지 얻을 수 있었다. 반응 혼합물은 실온 이하로 냉각되고, 무수 말레산 25.5g(0.26mol)이 플라스크에 추가되었다. 혼합물은 추가로 8시간 환류되어 기대된 양의 생성수를 얻었다. 실온으로 냉각된 후, 유기층을 물(100ml×5회)로 세정하고 염이나 미반응 원료를 제거하여 비스말레이미드 화합물의 바니시를 얻었다. 그 후, 바니시를 1,000g의 메탄올에 적하시킴으로써 재침전 공정을 실시하고, 용제를 제거하여 건조시킴으로써 목적의 연한 갈색 고체의 비스말레이미드 화합물 72g(수율 72%, Mw=4,000)을 얻었다(A-2).

[0170] 합성예 3(A-3)

[0171] 특허문헌 일본공개특허 2021-123672호 공보의 실시예 1에 기재된 수법을 이용하여 이미 알려진 방법으로 합성하였다.

[0172] 온도계, 환류 냉각기, 딘스타크 장치, 분체 도입구, 질소 도입 장치 및 교반 장치를 장착한 1L의 둥근바닥 플라스크에 165g의 톨루엔과 165g의 N-메틸피롤리돈을 투입하였다. 다음으로, 이소포론디아민 37.25g(0.219mol)을 추가하고, 다음으로 메탄술폰산 20.9g(0.22mol)을 천천히 추가하여 염을 형성하였다. 거의 10분간 교반하여 혼합하고, 다음으로 피로멜리트산 무수물 38.47g(0.11mol)을 교반된 혼합물에 천천히 추가하였다. 혼합물을 6시간 가열 환류하여 아민 말단의 디이미드를 형성하였다. 이 축합으로부터의 생성수의 이론량은 이 때까지 얻을 수 있었다. 반응 혼합물은 실온 이하로 냉각되고, 무수 말레산 25.5g(0.26mol)이 플라스크에 추가되었다. 혼합물은 추가로 8시간 환류되어 기대된 양의 생성수를 얻었다. 실온으로 냉각된 후, 유기층을 물(100ml×5회)로 세정하고 염이나 미반응 원료를 제거하여 비스말레이미드 화합물의 바니시를 얻었다. 그 후, 바니시를 1,000g의 메탄올에 적하시킴으로써 재침전 공정을 실시하고, 용제를 제거하여 건조시킴으로써 목적의 연한 갈색 고체의 비스말레이미드 화합물 72g(수율 72%, Mw=4,000)을 얻었다(A-3).

[0173] <에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)>

[0174] 에틸렌성 불포화기를 가지는 수지 또는 화합물(B)로서 이하의 6개를 준비하였다.

[0175] (B-1) 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물

[0176] 니폰카야쿠(주) 제품, 상품명 「ZXR-1889H」

[0177] (디시클로펜타디엔형 산변성 에폭시아크릴레이트)

[0178] (B-2) 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물

[0179] 니폰카야쿠(주) 제품, 상품명 「ZCR-8002H」

[0180] (비페닐형 산변성 에폭시아크릴레이트)

[0181] (B-3) 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물

[0182] 니폰카야쿠(주) 제품, 상품명 「ZCR-6002H」

[0183] (TrisP-PA형 산변성 에폭시아크릴레이트)

[0184] (B-4) 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물

[0185] 니폰카야쿠(주) 제품, 상품명 「ZAR-2002H」

[0186] (비스페놀 A형 산변성 에폭시아크릴레이트)

[0187] (B-5) 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물

[0188] 니폰카야쿠(주) 제품, 상품명 「HX-220」

[0189] (2관능형 아크릴레이트 모노머)

[0190] (B-6) 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물

[0191] 니폰카야쿠(주) 제품, 상품명 「R-684」

[0192] (2관능형 아크릴레이트 모노머)

[0193] <광중합 개시제(C)>

[0194] 에탄온,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-,1-(O-아세틸옥심)(BASF 재팬 제품, 「IRGACURE OXE-02」)

[0195] (실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 2)

[0196] 표 1에 나타낸 배합량(질량부)의 (A) ~ (C)성분, 유기 용제(G)로서 시클로펜타논 103질량부를 배합하여 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 2의 감광성 수지 조성물을 조제하였다.

[0197] <특성 평가>

[0198] 제작한 경화성 수지 조성물 및 경화막에 대해 하기의 여러 가지 특성을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0199] [상용성]

[0200] 육안의 상용성이란 성분(A) ~ (G)를 배합하여 교반한 후의 경화성 수지 조성물을 육안으로 관찰한 상태를 가리킨다. 상용성이 양호한 경우, 석출물 등이 없어 기재에의 도포 등이 가능한 것을 가리키고, 상용성이 나쁜 경우, 석출물 등이 있어 기재에의 도포 등이 곤란해지는 것을 가리킨다.

[0201] (평가 기준)

[0202] ○: 석출물 없음

[0203] ×: 석출물 있음

[0204] [광경화성 평가]

[0205] 실시예 1 ~ 7 및 비교예 1 ~ 2에서 얻어진 감광성 수지 조성물을 실리콘 기판 상에 스핀코팅하고 100℃에서 2분간 가열하여 막두께 10 ~ 15㎛의 도막을 형성하였다. 다음으로, USHIO 제품 「초고압 수은등 500W 멀티라이트」를 이용하여 Stouffer사 제품의 21단 스텝 태블릿을 통해 i선(365nm)으로 축소 투영 노광하였다. 노광량은 1000mJ/$cm^2$이었다. 노광 후, 80℃에서 1분간 가열하고, 시클로펜타논을 이용하여 현상하였다. 현상 후, 기판 상에 남은 단수(段數)를 읽어 광경화성을 평가하였다.

[0206] 각각 기판 상에 남은 단수의 결과를 표 1에 나타내었다.

[0207] [표 1]

| | 실시예1 | 실시예2 | 실시예3 | 실시예4 | 실시예5 | 실시예6 | 실시예7 | 비교예1 | 비교예2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| A-1 | 90 | | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | | |
| A-2 | | 90 | | | | | | | |
| A-3 | | | | | | | | 90 | 100 |
| B-1 | 10 | 10 | | | | | | 10 | |
| B-2 | | | 10 | | | | | | |
| B-3 | | | | 10 | | | | | |
| B-4 | | | | | 10 | | | | |
| B-5 | | | | | | 10 | | | |
| B-6 | | | | | | | 10 | | |
| C | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| G | 103 | 103 | 103 | 103 | 103 | 103 | 103 | 103 | 103 |
| 상용성 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | – |
| 노광량 ($mJ/cm^2$) | 1000 | | | | | | | | |
| 추가가열 | 80℃×1min | | | | | | | | |
| 스텝태블릿 단수 | 8 | 9 | 10 | 11 | 10 | 11 | 11 | – | 0 |

[0208]

[0209] *상용성이 나쁜 샘플에 대해서는 광경화성 평가를 수행하지 않았다.

[0210] 표 1에 나타낸 결과로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 이용함으로써 상용성, 광경화성이 양호한 우수한 경화물이 얻어지는 것이 나타났다.

## 산업상 이용가능성

[0211] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 수지끼리의 상용성이 양호하고, 비교적 저노광량(1000mJ/$cm^2$ 이하), 추가 가열도 저온 및 단시간으로의 경화가 가능하다.

[0212] 따라서, 이러한 본 발명의 비스말레이미드 화합물, 감광성 수지 조성물은 반도체 소자의 표면 보호막, 층간 절연막, 및 재배선층의 절연막 등으로서 매우 유용하다.