(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0074064
(43) 공개일자 2023년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 5/3415 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) *C08L 79/08* (2006.01)
C09D 179/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 5/3415 (2013.01)
C08G 73/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7042835
(22) 출원일자(국제) 2021년09월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/034853
(87) 국제공개번호 WO 2022/065376
국제공개일자 2022년03월31일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-159179 2020년09월23일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2죠메 4-4
(72) 발명자
다카하시 도시오
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 나이
시치리 도쿠시게
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물, 가고정재, 및 전자 부품의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 피착체와 지지체를 고정한 상태로 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 경우에도 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 억제할 수 있고, 고온 가공 처리를 거친 후에는 용이하게 박리할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 그 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 갖는 가고정재, 및 그 가고정재를 사용한 전자 부품의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과, 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 를 함유하는 경화성 수지 조성물이다.

(52) CPC특허분류
C08K 3/013 (2018.01)
C08L 79/08 (2013.01)
C09D 179/08 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)

(72) 발명자
하야시 사토시
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 나이
다이도 이즈미
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 나이
호시노 후미카
일본 오사카후 미시마군 시마모토쵸 햐쿠야마 2-1 세키스이가가쿠 고교가부시키가이샤 나이

(30) 우선권주장
JP-P-2020-159180 2020년09월23일 일본(JP)
JP-P-2020-159181 2020년09월23일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과, 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

5 % 중량 감소 온도가 350 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 및 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개는, 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기를 갖는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항, 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 은, 비스말레이미드 화합물 (1-I), 또는, 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 5

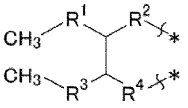
제 1 항, 제 2 항, 제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 는, 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

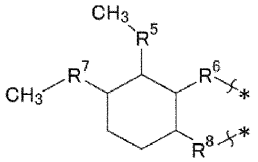
청구항 6

제 4 항에 있어서,

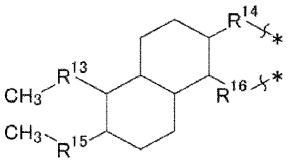
상기 비스말레이미드 화합물 (1-I) 은, 2 개의 말레이미드기와, 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기를 갖는 화합물이고, 상기 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기는, 하기 일반식 (4-1) 로 나타내는 기, 하기 일반식 (4-2) 로 나타내는 기, 하기 일반식 (4-3) 으로 나타내는 기, 및 하기 일반식 (4-4) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.



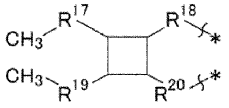
(4-1)



(4-2)



(4-3)



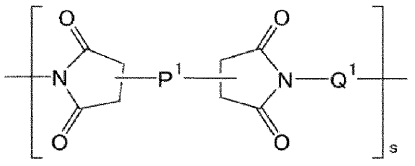
(4-4)

일반식 (4-1) ~ (4-4) 중, R^1 ~ R^8 및 R^{13} ~ R^{20} 은 각각 독립적으로, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 탄화수소기를 나타낸다.

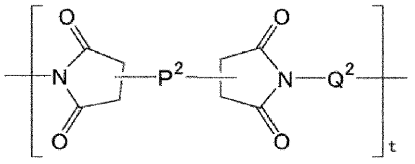
청구항 7

제 4 항에 있어서,

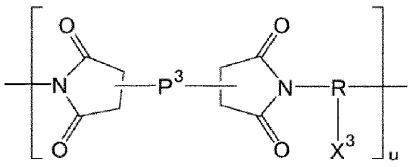
상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 는, 하기 일반식 (1a) 로 나타내는 구성 단위, 하기 일반식 (1b) 로 나타내는 구성 단위, 및 하기 일반식 (1c) 로 나타내는 구성 단위를 갖고 (단, s > 0, t ≥ 0, u ≥ 0), 양 말단이 각각 X^1 및 X^2 로 나타내는 화합물 (1-ii) 인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.



(1a)



(1b)



(1c)

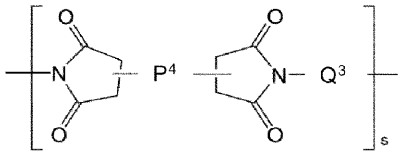
일반식 (1a) ~ (1c) 중, P^1, P^2 및 P^3 은, 각각 독립적으로, 방향족기를 나타내고, Q^1 은, 치환 또는 비치환의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 지방족기를 나타내고, Q^2 는, 치환 또는 비치환의 방향족 구조를 갖는 기

를 나타내고, R 은, 치환 또는 비치환의 분기 사슬형의 지방족기 또는 방향족기를 나타낸다. X^1, X^2 및 X^3 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개는, 말레이미드기 함유기를 나타낸다.

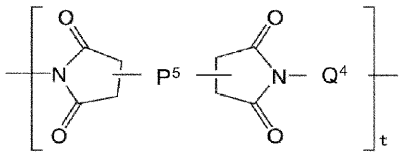
청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 은, 하기 일반식 (1d) 로 나타내는 구성 단위, 및 하기 일반식 (1e) 로 나타내는 구성 단위를 갖고 (단, s > 0, t ≥ 0), 양 말단이 각각 X^4 및 X^5 로 나타내는 수지 (2-i) 인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.



(1d)



(1e)

일반식 (1d) ~ (1e) 중, P^4 및 P^5 는, 각각 독립적으로 방향족기를 나타내고, Q^3 은, 치환 또는 비치환의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 지방족기를 나타내고, Q^4 는, 치환 또는 비치환의 방향족 구조를 갖는 기를 나타낸다. X^4 및 X^5 는, 말레이미드기를 함유하지 않은 기를 나타낸다.

청구항 9

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 는, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 2만 이상인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 10

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에서 차지하는 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 함유량이, 20 중량부 이상, 80 중량부 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에서 차지하는 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 의 함유량이, 20 중량부 이상, 80 중량부 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 12

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

추가로, 중합 개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 중합 개시제는, 광중합 개시제이고, 상기 광중합 개시제는, 405 ㎚ 에 있어서의 몰 흡광 계수가 1 이상인 광중합 개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 14

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 10 항, 제 11 항, 제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

추가로, 실리콘 화합물 또는 불소 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 15

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 10 항, 제 11 항, 제 12 항, 제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

추가로, 무기 충전제를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 무기 충전제의 평균 입자경이 5 ㎚ 이상 20 ㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 17

제 15 항 또는 제 16 항에 있어서,

상기 무기 충전제의 함유량이, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에 대하여 1 중량부 이상, 20 중량부 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 18

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 10 항, 제 11 항, 제 12 항, 제 13 항, 제 14 항, 제 15 항, 제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

추가로, 기체 발생제를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 기체 발생제는, TG-DTA (열중량-시차열 분석) 측정으로 질소 분위기하에서 30 ℃ 에서 300 ℃ 까지 10 ℃/min 의 승온 속도로 가열했을 때의 300 ℃ 에 있어서의 중량 감소율이 5 % 이하인 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 20

제 1 항, 제 2 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 5 항, 제 6 항, 제 7 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 10 항, 제 11 항, 제 12 항, 제 13 항, 제 14 항, 제 15 항, 제 16 항, 제 17 항, 제 18 항 또는 제 19 항에 기재된 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 갖는 것을 특징으로 하는 가고정재.

청구항 21

제 18 항 또는 제 19 항에 기재된 경화성 수지 조성물로 이루어지는 제 1 접착제층과, 제 2 접착제층을 갖는 것을 특징으로 하는 가고정재.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 제 1 접착제층은, 경화 후의 겔 분율이 50 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 가고정재.

청구항 23

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

추가로, 기재를 갖고, 상기 기재의 양면에 각각 제 1 접착제층 및 제 2 접착제층이 적층되어 있는 것을 특징으로 하는 가고정재.

청구항 24

제 20 항, 제 21 항, 제 22 항 또는 제 23 항에 있어서,

경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후의 25 ℃ 에 있어서의 유리에 대한 점착력이 1.5 N/inch 이하인 것을 특징으로 하는 가고정재.

청구항 25

제 20 항, 제 21 항, 제 22 항, 제 23 항 또는 제 24 항에 기재된 가고정재에 전자 부품을 가고정하는 가고정 공정과,

상기 가고정재의 접착제층을 경화하는 경화 공정과,

상기 전자 부품에 열처리를 실시하는 열처리 공정과,

상기 가고정재로부터 상기 전자 부품을 박리하는 박리 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 부품의 제조 방법.

청구항 26

제 21 항, 제 22 항 또는 제 23 항에 기재된 가고정재를 사용한 전자 부품의 제조 방법으로서,

상기 가고정재의 제 1 접착제층과 지지체를 첩부하는 지지체 첩부 공정과,

상기 가고정재의 제 2 접착제층과 전자 부품을 첩부하는 피착체 첩부 공정과,

상기 제 1 접착제층 및 상기 제 2 접착제층을 경화하는 경화 공정과,

상기 전자 부품에 열처리를 실시하는 열처리 공정과,

상기 제 1 접착제층으로부터 기체를 발생시키는 기체 발생 공정과,

상기 지지체와 상기 가고정재를 박리하는 박리 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 전자 부품의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 피착체와 지지체를 고정한 상태로 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 경우에도 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 억제할 수 있고, 고온 가공 처리를 거친 후에는 용이하게 박리할 수 있는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은, 그 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 갖는 가고정재, 및 그 가고정재를 사용한 전자 부품의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 등의 전자 부품의 가공시에 있어서는, 전자 부품 취급을 용이하게 하여, 파손되거나 하지 않도록 하기 위해서, 점착제 조성물을 개재하여 전자 부품을 지지판에 고정시키거나, 점착 테이프를 전자 부품에 첩부(貼付) 하거나 하여 보호하는 것이 행해지고 있다. 예를 들어, 고순도의 실리콘 단결정 등으로부터 잘라낸 후막 웨이퍼를 소정의 두께까지 연삭하여 박막 웨이퍼로 하는 경우에, 점착제 조성물을 개재하여 후막 웨이퍼를 지지판에 접착하는 것이 실시된다.

[0003] 이와 같이 전자 부품에 사용하는 점착제 조성물이나 점착 테이프에는, 가공 공정 중에 전자 부품을 강고하게 고정시킬 수 있을 만큼의 높은 접착성과 함께, 공정 종료 후에는 전자 부품을 손상시키지 않고서 박리할 수 있을

것이 요구된다 (이하, 「고접착 용이 박리」라고도 한다).

[0004] 고접착 용이 박리의 실현 수단으로서, 예를 들어 특허문헌 1 에는, 폴리머의 측사슬 또는 주사슬에 방사선 중합성 관능기를 갖는 다관능성 모노머 또는 올리고머가 결합된 점착제를 사용한 점착 시트가 개시되어 있다. 방사선 중합성 관능기를 가짐으로써 자외선 조사에 의해 폴리머가 경화되는 것을 이용하여, 박리시에 자외선을 조사함으로써 점착력이 저하되어, 풀의 잔류없이 박리할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평5-32946호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 최근의 전자 부품의 고성능화에 수반하여, 전자 부품에 여러 가지 가공을 실시하는 공정이 행해지게 되었다. 예를 들어, 전자 부품의 표면에 스퍼터링에 의해 금속 박막을 형성하는 공정에서는, 300 ~ 350 ℃ 정도의 고온에서 가공을 실시함으로써, 보다 도전성이 우수한 금속 박막을 형성할 수 있다.

[0007] 그러나, 종래의 점착제 조성물이나 점착 테이프를 사용하여 보호한 전자 부품에 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하면, 고온 가공 처리 중에 전자 부품을 고정시키고 있는 지지체와의 사이에 보이드 또는 들뜸이 발생하는 경우가 있고, 또한 접착 항진을 일으켜, 박리시에 충분히 점착력이 저하되지 않거나, 풀 잔류가 발생하거나 하는 경우가 있다.

[0008] 특히 최근, 높은 내열성을 갖는 재료로서 폴리이미드 수지가 많은 전자 부품에 사용되도록 되고 있어, 폴리이미드 수지로 이루어지는 피착체를, 유리 등의 무기 재료로 이루어지는 지지체에 고정시켜 다양한 가공을 실시하는 공정이 행해지게 되었다. 피착체가 폴리이미드 수지로 이루어지는 경우에 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하면, 피착체가 무기 재료로 이루어지는 경우에 비해 접착 항진이 커지는 경향이 있다. 이와 같은 경우에 폴리이미드로 이루어지는 피착체의 보호에 사용되는 점착제 조성물이나 점착 테이프에는, 폴리이미드 수지로 이루어지는 피착체와의 접착 항진의 억제가 요구되는 한편, 지지체와의 사이에 있어서의 보이드 및 들뜸의 발생 억제도 요구된다.

[0009] 본 발명은, 피착체와 지지체를 고정한 상태로 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 경우에도 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 억제할 수 있고, 고온 가공 처리를 거친 후에는 용이하게 박리할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 그 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 갖는 가고정재, 및 그 가고정재를 사용한 전자 부품의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과, 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 를 함유하는 경화성 수지 조성물이다.

[0011] 이하에 본 발명을 상세히 서술한다.

[0012] 본 발명자들은, 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과, 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 를 함유하는 경화성 수지 조성물에 대하여 검토하였다. 본 발명자들은, 이와 같은 경화성 수지 조성물이면, 피착체, 특히 폴리이미드 수지로 이루어지는 피착체와 지지체를 고정한 상태로 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 경우에도 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 억제할 수 있고, 고온 가공 처리를 거친 후에는 용이하게 박리할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0013] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과, 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 를 함유한다.

[0014] 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 을 함유함으로써, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 가열 또는 광의 조사에 의해 그 전체가 균일하면서 또한 빠르게 중합 가교되고, 탄성률이 상승함으로써 점착력이 크게 저하

되기 때문에, 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 방지할 수 있다.

[0015] 또, 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 은, 이미드 골격을 가짐으로써 매우 내열성이 우수하여, 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 경우에도 주사슬의 분해가 잘 일어나지 않는다. 이 때문에, 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 를 함유함으로써, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 억제할 수 있고, 또 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀 잔류가 발생하거나 하는 것을 방지할 수 있다.

[0016] 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 중에 있어서, 말레이미드기는, 치환되어 있어도 되고 치환되어 있지 않아도 된다.

[0017] 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 은 특별히 한정되지 않지만, 비스말레이미드 화합물 (1-I), 또는, 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 가 바람직하다. 이들 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0018] 상기 비스말레이미드 화합물 (1-I) 은, 2 개의 말레이미드기를 갖는 화합물이다.

[0019] 상기 비스말레이미드 화합물 (1-I) 의 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 5000 이하인 것이 바람직하고, 2000 이하인 것이 보다 바람직하다.

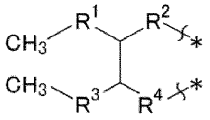
[0020] 상기 비스말레이미드 화합물 (1-I) 은, 2 개의 말레이미드기와, 디아민 화합물에서 유래하는 지방족기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 상기 디아민 화합물로는, 지방족 디아민 화합물 또는 방향족 디아민 화합물을 모두 사용할 수 있지만, 지방족 디아민 화합물이 바람직하다. 상기 디아민 화합물로서 지방족 디아민 화합물을 사용함으로써, 경화성 수지 조성물을 사용하여 형성한 접착제층은, 높은 유연성을 발휘할 수 있고, 요철을 갖는 피착체에 대하여 높은 추종성을 발휘할 수 있음과 함께, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다.

[0021] 상기 지방족 디아민 화합물 중에서도, 유연성을 높이는 관점, 및 상기 비스말레이미드 화합물 (1-I) 의 용매나 다른 성분과의 상용성이 증가하여 접착제층의 형성이 용이해지는 관점에서, 다이머 디아민이 바람직하다.

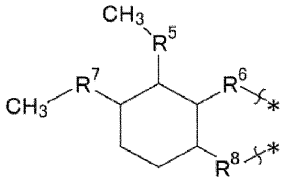
[0022] 상기 다이머 디아민이란, 불포화 지방산의 2 량체로서 얻어지는 고리형 및 비고리형 다이머산을, 환원시켜 아미노화하여 얻어지는 디아민 화합물이고, 예를 들면, 직사슬형, 단고리형, 다고리형 등의 다이머 디아민을 들 수 있다. 상기 다이머 디아민은, 탄소-탄소 불포화 이중 결합을 포함해도 되고, 수소가 부가된 수소 첨가물이어도 된다.

[0023] 상기 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기로서, 보다 구체적으로는 예를 들면, 하기 일반식 (4-1) 로 나타내는 기, 하기 일반식 (4-2) 로 나타내는 기, 하기 일반식 (4-3) 으로 나타내는 기, 및 하기 일반식 (4-4) 로 나타내는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개가 바람직하다. 그 중에서도, 하기 일반식 (4-2) 로 나타내는 기가 보다 바람직하다.

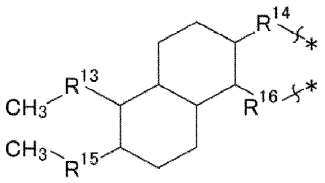
[0024] [화학식 1]



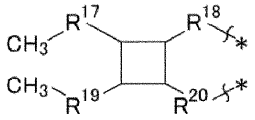
(4-1)



(4-2)



(4-3)



(4-4)

[0025]

[0026] 일반식 (4-1) ~ (4-4) 중, R^1 ~ R^8 및 R^{13} ~ R^{20} 은 각각 독립적으로, 직사슬형 또는 분기 사슬형의 탄화수소기를 나타낸다. 또한, * 는 결합손을 나타낸다. 결합손 * 는, 말레이미드기와 직접 결합하고 있어도 되고, 다른 기를 개재하여 결합하고 있어도 된다.

[0027] 상기 일반식 (4-1) ~ (4-4) 중, R^1 ~ R^8 및 R^{13} ~ R^{20} 으로 나타내는 탄화수소기는 특별히 한정되지 않고, 포화 탄화수소기여도 되고, 불포화 탄화수소기여도 된다. 그 중에서도, R^1 과 R^2, R^3 과 R^4, R^5 와 R^6, R^7 과 R^8, R^{13} 과 R^{14}, R^{15} 와 R^{16}, R^{17} 과 R^{18}, 및 R^{19} 와 R^{20} 의 탄소수의 합계가 7 이상, 50 이하이다. 상기 탄소수의 합계가 상기 범위 내임으로써, 경화성 수지 조성물을 사용하여 형성한 접착제층이 보다 높은 유연성을 발휘할 수 있고, 또한, 상기 비스말레이미드 화합물 (1-I) 의 용매나 다른 성분과의 상용성도 더욱 증가한다. 상기 탄소수의 합계는, 보다 바람직하게는 9 이상, 더욱 바람직하게는 12 이상, 보다 더 바람직하게는 14 이상이다.
상기 탄소수의 합계는, 보다 바람직하게는 35 이하, 더욱 바람직하게는 25 이하, 보다 더 바람직하게는 18 이하이다.

[0028] 상기 일반식 (4-1) 로 나타내는 기, 상기 일반식 (4-2) 로 나타내는 기, 상기 일반식 (4-3) 으로 나타내는 기, 및 상기 일반식 (4-4) 로 나타내는 기에 있어서 광학 이성은 특별히 한정되지 않고, 어떠한 광학 이성도 포함한다.

[0029] 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 를 함유함으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다.

[0030] 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 는, 말레이미드기의 관능기 당량 (중량 평균 분자량/말레이미드기의 수) 이 4000 이하인 것이 바람직하다. 상기 관능기 당량이 4000 이하임으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 이것은, 화합물의 분자 중에 일정 이상의 밀도로 말레이미드기를 가짐으로써, 가교간 거리가 짧아지는 것에 의해, 접착 항진이 보다 억제되기 때문이라고 생각된다. 상기 관능기 당량은, 3000 이하인 것이 보다 바람직하고, 2000 이하인 것이 더

욱 바람직하다. 상기 관능기 당량의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 실질적으로는 600 정도가 하한이다.

[0031] 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 는, 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 보다 중량 평균 분자량 (Mw) 이 작은 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 는, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 1000 이상, 2만 미만인 것이 바람직하다. 상기 중량 평균 분자량이 1000 이상임으로써, 경화성 수지 조성물의 성막이 용이해짐과 함께, 얻어진 접착제층이 어느 정도의 유연성을 발휘한다는 점에서, 요철을 갖는 피착체에 대하여 높은 추종성을 발휘할 수 있음과 함께, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다. 상기 중량 평균 분자량이 2만 미만임으로써, 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 의 용매에 대한 용해도를 높일 수 있다. 상기 중량 평균 분자량은 2000 이상, 1만 미만인 것이 보다 바람직하다.

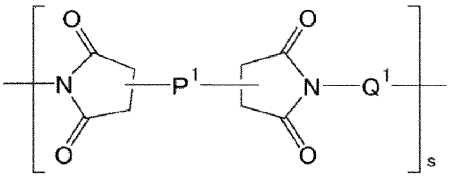
[0032] 또한, 상기 중량 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법에 의해 폴리스티렌 환산 분자량으로서 측정된다. 보다 구체적으로는, APC 시스템 (워터즈사 제조, 또는 그 동등품) 을 사용하여, 이동상 THF, 유량 1.0 mL/min, 칼럼 온도 40 ℃, 샘플 농도 0.2 중량%, RI·PDA 검출기의 조건으로 측정할 수 있다. 칼럼으로는, HR-MB-M 6.0×150 mm (품명, 워터즈사 제조, 또는 그 동등품) 등을 사용할 수 있다.

[0033] 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 에 있어서, 말레이미드기는 측사슬 또는 말단 중 어느 것에 있어도 되지만, 양 말단에 존재하는 것이 바람직하고, 양 말단에 추가하여 또한 측사슬에도 존재하는 것이 보다 바람직하다. 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 의 양 말단에 있어서의 말레이미드기는 반응성이 높아, 가열 또는 광의 조사에 의해 경화성 수지 조성물을 보다 충분히 경화시킬 수 있다. 이 결과, 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하는 것을 보다 방지할 수 있다.

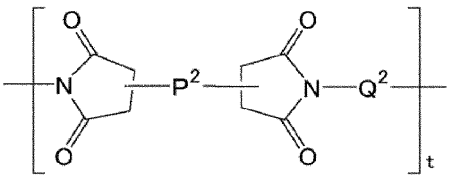
[0034] 또한, 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 의 측사슬에 말레이미드기가 있음으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 이것은, 가교간 거리가 짧아지는 것에 의해, 접착 항진이 보다 억제되기 때문이라고 생각된다. 또한, 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 의 측사슬에 말레이미드기가 있음으로써, 상기 중량 평균 분자량을 1000 이상으로 하면서, 상기 관능기 당량을 4000 이하로 조정하는 것이 용이해진다.
이로써, 경화성 수지 조성물이 초기에 충분한 감압 또는 감열 점착력을 가짐과 동시에, 고온 가공 처리 중에는 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다.

[0035] 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 로는, 구체적으로는 예를 들면, 다음의 화합물을 들 수 있다. 즉, 하기 일반식 (1a) 로 나타내는 구성 단위, 하기 일반식 (1b) 로 나타내는 구성 단위, 및 하기 일반식 (1c) 로 나타내는 구성 단위를 갖고 (단, $s > 0$, $t \geq 0$, $u \geq 0$), 양 말단이 각각 X^1 및 X^2 로 나타내는 화합물 (1-ii) 를 들 수 있다.

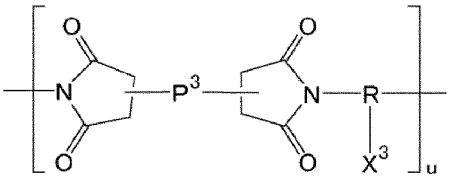
[0036] [화학식 2]



(1a)



(1b)



(1c)

[0037]

[0038] 일반식 (1a) ~ (1c) 중, P^1, P^2 및 P^3 은, 각각 독립적으로, 방향족기를 나타내고, Q^1 은, 치환 또는 비치환의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 지방족기를 나타내고, Q^2 는, 치환 또는 비치환의 방향족 구조를 갖는 기를 나타내고, R 은, 치환 또는 비치환의 분기 사슬형의 지방족기 또는 방향족기를 나타낸다. X^1, X^2 및 X^3 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개는, 말레이미드기 함유기를 나타낸다.

[0039] 상기 일반식 (1a) ~ (1c) 중, P^1, P^2 및 P^3 은, 탄소수 5 ~ 50 의 방향족기인 것이 바람직하다. P^1, P^2 및 P^3 이 탄소수 5 ~ 50 의 방향족기임으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다.

[0040] 상기 일반식 (1a) 중, Q^1 은, 치환 또는 비치환의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 탄소수 2 ~ 100 의 지방족기인 것이 바람직하다. Q^1 이 치환 또는 비치환의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 탄소수 2 ~ 100 의 지방족기임으로써, 경화성 수지 조성물을 사용하여 형성한 접착제층은, 높은 유연성을 발휘할 수 있어, 요철을 갖는 피착체에 대하여 높은 추종성을 발휘할 수 있음과 함께, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다.

[0041] 또한, Q^1 은, 디아민 화합물에서 유래하는 지방족기인 것이 바람직하다. 상기 디아민 화합물에서 유래하는 지방족기는, 상기 서술한 바와 같은 비스말레이미드 화합물 (1-I) 에 있어서의 디아민 화합물에서 유래하는 지방족기와 동일한 것이어도 된다. 그 중에서도, 유연성을 높이는 관점, 및 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 의 용매나 다른 성분과의 상용성이 증가하여 접착제층의 형성이 용이해진다는 관점에서, Q^1 은, 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기인 것이 바람직하다. 상기 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기로서도, 상기 서술한 바와 같은 비스말레이미드 화합물 (1-I) 에 있어서의 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기와 동일한 것이어도 된다.

[0042] 상기 일반식 (1b) 중, Q^2 는, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 ~ 50 의 방향족 구조를 갖는 기인 것이 바람직하다. Q^2 가 치환 또는 비치환의 탄소수 5 ~ 50 의 방향족 구조를 갖는 기임으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다.

[0043] 상기 일반식 (1c) 중, R 은, 치환 또는 비치환의 분기 사슬형의 탄소수 2 ~ 100 의 지방족기 또는 방향족기인

것이 바람직하다. R 이 치환 또는 비치환의 분기 사슬형의 탄소수 2 ~ 100 의 지방족기 또는 방향족기임으로써, 경화성 수지 조성물을 사용하여 형성한 접착제층은, 높은 유연성을 발휘할 수 있어, 요철을 갖는 피착체에 대하여 높은 추종성을 발휘할 수 있음과 함께, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다.

[0044] 상기 일반식 (1c) 중, R 은 방향족 에스테르기 또는 방향족 에테르기를 갖는 방향족기로서, R 에 있어서의 그 방향족 에스테르기 또는 그 방향족 에테르기는 X^3 과 결합하고 있는 것이 바람직하다.

[0045] 여기서, 「방향족 에스테르기」 란, 방향족 고리에 에스테르기가 직접 결합한 기를 의미하고, 「방향족 에테르기」 란, 방향족 고리에 에테르기가 직접 결합한 기를 의미한다. 이와 같이 에스테르기나 에테르기에 결합하는 부분을 방향족기로 함으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다. 한편, X^3 이 방향족 에스테르기 또는 방향족 에테르기를 개재하여 R 에 결합함으로써, X^3 중의 이중 결합이 R 과 공액하는 일이 없기 때문에, 가열 또는 광을 조사했을 때의 중합 가교를 방해하는 일이 없다.

[0046] 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 중, 말레이미드기 함유기는 X^1, X^2 및 X^3 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개이면 되지만, 적어도 X^3 이 말레이미드기 함유기인 것이 바람직하다. 적어도 X^3 이 말레이미드기 함유기임으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다.

[0047] 상기 X^1, X^2 및 X^3 중 어느 것이 말레이미드기 함유기 이외의 관능기인 경우, 그 말레이미드기 함유기 이외의 관능기로는, 각각 독립적으로, 예를 들어, 지방족기, 지환식기, 방향족기, 산 무수물, 아민 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 의 원료가 되는 산 무수물, 디아민 화합물의 편말단 미반응물을 들 수 있다. 또한, 예를 들어, 시트라콘이미드기, 비닐에테르기, 알릴기, (메트)아크릴기 등의 이중 결합을 갖는 관능기를 함유하는 기여도 된다.

[0048] 상기 일반식 (1a) ~ (1c) 중, s, t 및 u 는, 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 중에 있어서의 상기 일반식 (1a) 로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (1b) 로 나타내는 구성 단위, 및 상기 일반식 (1c) 로 나타내는 구성 단위 각각의 함유량 (몰%) 에 대응하는 것이다.

[0049] 상기 일반식 (1a) 로 나타내는 구성 단위의 함유량 (s) 은 0 몰% 보다 크고, 바람직하게는 30 몰% 이상, 보다 바람직하게는 50 몰% 이상이고, 바람직하게는 90 몰% 이하, 보다 바람직하게는 80 몰% 이하이다. 상기 일반식 (1b) 로 나타내는 구성 단위의 함유량 (t) 은 0 몰% 이상, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이상이고, 바람직하게는 50 몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 몰% 이하이다. 상기 일반식 (1c) 로 나타내는 구성 단위의 함유량 (u) 은 0 몰% 이상, 바람직하게는 10 몰% 이상, 보다 바람직하게는 20 몰% 이상이고, 바람직하게는 50 몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 몰% 이하이다. 상기 일반식 (1a) ~ (1c) 에 있어서 각각의 구성 단위의 함유량이 상기 범위 내이면, 경화성 수지 조성물은, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체와의 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 일반식 (1a) 로 나타내는 구성 단위, 상기 일반식 (1b) 로 나타내는 구성 단위, 및 상기 일반식 (1c) 로 나타내는 구성 단위는, 각각의 구성 단위가 연속하여 배열된 블록 성분으로 이루어지는 블록 구조를 가지고 있어도 되고, 각각의 구성 단위가 랜덤하게 배열된 랜덤 구조를 가지고 있어도 된다.

[0051] 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 디아민 화합물과 방향족 산 무수물을 반응시켜 이미드 화합물을 조제하고, 또한, 그 이미드 화합물의 관능기에, 그 관능기와 반응하는 관능기와 말레이미드기 함유기를 갖는 화합물 (이하, 관능기 함유 말레이미드 화합물이라고 한다) 을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 또한, 예를 들어, 디아민 화합물과 방향족 산 무수물을 반응시켜 이미드 화합물을 제조하고, 또한, 그 이미드 화합물의 말단에, 예를 들어 무수 말레산 등을 반응시킴으로써 얻을 수도 있다.

[0052] 상기 디아민 화합물로는, 지방족 디아민 화합물 또는 방향족 디아민 화합물을 모두 사용할 수 있다.

[0053] 상기 디아민 화합물로서 지방족 디아민 화합물을 사용함으로써, 경화성 수지 조성물을 사용하여 형성한 접착제층은, 높은 유연성을 발휘할 수 있어, 요철을 갖는 피착체에 대하여 높은 추종성을 발휘할 수 있음과 함께, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다. 상기 디아민 화합물로서 방향족 디아민 화합물을 사용함으로써, 경화성 수지 조성물의 내열성이 보다 향상된다. 또한, 상기 디아민 화합물로서, 관능기를 갖는 디아민 화합물을 사용하여, 그 관능기에 상기 관능기 함유 말레이미드 화합물을 반응시킴으로써, 측사슬에 말레이미드기를 갖는 화합물 (1-II) 를 제조할 수 있다.

[0054] 이들 지방족 디아민 화합물, 방향족 디아민 화합물 및 관능기를 갖는 디아민 화합물은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0055] 상기 지방족 디아민 화합물로는, 예를 들어, 1,10-디아미노데칸, 1,12-디아미노도데칸, 다이머 디아민, 1,2-디아미노-2-메틸프로판, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,2-디아미노프로판, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노멘탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 3,3'-디아미노-N-메틸디프로필아민, 디아미노말레오니트릴, 1,3-디아미노펜탄, 비스(4-아미노-3-메틸시클로헥실)메탄, 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄, 3(4),8(9)-비스(아미노메틸)트리시클로(5.2.1.02,6)데칸 등을 들 수 있다.

[0056] 상기 방향족 디아민 화합물로는, 예를 들어, 9,10-디아미노페난트렌, 4,4'-디아미노옥타플루오로비페닐, 3,7-디아미노-2-메톡시플루오렌, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,4-디아미노벤조페논, 3,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노안트라퀴논, 2,6-디아미노톨루엔, 2,3-디아미노톨루엔, 1,8-디아미노나프탈렌, 2,4-디아미노톨루엔, 2,5-디아미노톨루엔, 1,4-디아미노안트라퀴논, 1,5-디아미노안트라퀴논, 1,5-디아미노나프탈렌, 1,2-디아미노안트라퀴논, 2,4-쿠멘디아민, 1,3-비스아미노메틸벤젠, 1,3-비스아미노메틸시클로헥산, 2-클로로-1,4-디아미노벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디클로로벤젠, 1,4-디아미노-2,5-디메틸벤젠, 4,4'-디아미노-2,2'-비스트리플루오로메틸비페닐, 비스(아미노-3-클로로페니)에탄, 비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-아미노-3,5-디에틸페닐)메탄, 비스(4-아미노-3-에틸디아미노플루오렌, 2,3-디아미노나프탈렌, 2,3-디아미노페놀, -5-메틸페닐)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸페닐)메탄, 비스(4-아미노-3-에틸페닐)메탄, 4,4'-디아미노페닐술폰, 3,3'-디아미노페닐술폰, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)술폰, 2,2-비스(4-(3-아미노페녹시)페닐)술폰, 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-디아미노디페닐술파이드, 3,4'-옥시디아닐린, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디하이드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디메톡시비페닐, Bisaniline M, Bisaniline P, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, o-톨리딘 술폰, 메틸렌비스(안트라닐산), 1,3-비스(4-아미노페녹시)-2,2-디메틸프로판, 1,3-비스(4-아미노페녹시)프로판, 1,4-비스(4-아미노페녹시)부탄, 1,5-비스(4-아미노페녹시)부탄, 2,3,5,6-테트라메틸-1,4-페닐렌디아민, 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 폴리옥시알킬렌디아민류 (예를 들면 Huntsman 의 Jeffamine D-230, D400, D-2000 및 D-4000), 1,3-시클로헥산비스(메틸아민), m-자일릴렌디아민, p-자일릴렌디아민 등을 들 수 있다.

[0057] 그 중에서도, 상기 서술한 바와 같이 지방족 디아민 화합물이 바람직하고, 유연성을 높이는 관점, 및 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 의 용매나 다른 성분과의 상용성이 증가되어 접착제층의 형성이 용이해지는 관점에서, 다이머 디아민이 보다 바람직하다.

[0058] 상기 관능기를 갖는 디아민 화합물로는, 예를 들어, 수산기를 갖는 디아민 화합물, 카르복실기를 갖는 디아민 화합물, 할로겐기를 갖는 디아민 화합물 등을 들 수 있다.

[0059] 상기 수산기를 갖는 디아민 화합물로는, 예를 들어, 1,3-디아미노-2-프로판올, 2,4-디아미노페녹시에탄올, 3,5-디아미노페녹시에탄올, 2,4-디아미노페놀, 3,5-디아미노페놀, 2,4-디아미노벤질알코올, 4,6-디아미노레조르신 2 염산염, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판 등을 들 수 있다. 상기 카르복실기를 갖는 디아민 화합물로는, 예를 들어, 3,5-디아미노벤조산 등을 들 수 있다. 상기 할로겐기를 갖는 디아민 화합물로는, 예를 들어, 2,4-디아미노클로로벤젠 등을 들 수 있다.

[0060] 상기 방향족 산 무수물로는, 예를 들어, 피로멜리트산, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산, 1,2,4,5-나프탈렌테트라카르복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산, 4,4'-술포닐디프탈산, 1-트리플루오로메틸-2,3,5,6-벤젠테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테

르, 벤젠-1,2,3,4-테트라카르복실산, 2,3,2',3'-벤조페논테트라카르복실산, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르복실산, 페난트렌-1,8,9,10-테트라카르복실산, 피라진-2,3,5,6-테트라카르복실산, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 3,4,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,2',3'-비페닐테트라카르복실산, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐술파이드, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)-비스(프탈산) 등을 들 수 있다.

[0061] 상기 관능기 함유 말레이미드 화합물로는, 상기 이미드 화합물의 말단 또는 측사슬의 관능기에 따라서 선택하여 사용한다. 예를 들어, 상기 이미드 화합물의 말단 또는 측사슬의 관능기가 수산기인 경우에는, 카르복실기를 갖는 말레이미드 화합물을 들 수 있다. 그 카르복실기를 갖는 말레이미드 화합물로는, 예를 들어, 아세트산말레이미드, 말레이미드프로피온산, 말레이미드부티르산, 말레이미드헥산산, trans-4-(N-말레이미드메틸)시클로헥산-1-카르복실산, 19-말레이미드-17-옥소-4,7,10,13-테트라옥사-16-아자노나데칸산 등을 들 수 있다.

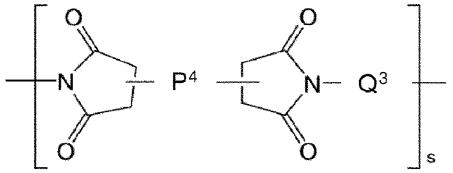
[0062] 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에서 차지하는 바람직한 하한은 20 중량부, 바람직한 상한은 80 중량부이다. 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 의 함유량이 이 범위 내이면, 경화성 수지 조성물은, 피착체와의 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다.
박리성을 더욱 높이는 관점에서, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 의 함유량의 보다 바람직한 하한은 30 중량부, 보다 바람직한 상한은 70 중량부이다.

[0063] 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 는, 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지이면 특별히 한정되지 않지만, 상기 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 보다 중량 평균 분자량 (Mw) 이 큰 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 는, 중량 평균 분자량 (Mw) 이 2만 이상인 것이 바람직하다. 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 중량 평균 분자량이 2만 이상임으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다. 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 중량 평균 분자량은 5만 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 중량 평균 분자량의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 용매에 대한 용해도의 관점에서, 바람직한 상한은 15만, 보다 바람직한 상한은 10만이다.

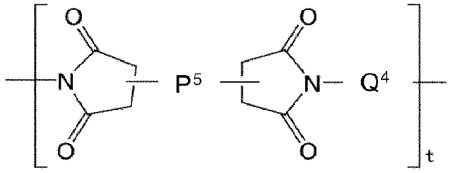
[0064] 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 는, 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 인 것이 바람직하다.

[0065] 상기 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 로는, 구체적으로는 예를 들면, 하기 일반식 (1d) 로 나타내는 구성 단위, 및 하기 일반식 (1e) 로 나타내는 구성 단위를 갖고 (단, $s > 0$, $t \geq 0$), 양 말단이 각각 X^4 및 X^5 로 나타내는 수지 (2-i) 를 들 수 있다.

[0066] [화학식 3]



(1d)



(1e)

[0067]

[0068] 일반식 (1d) ~ (1e) 중, P^4 및 P^5 는, 각각 독립적으로 방향족기를 나타내고, Q^3 은, 치환 또는 비치환의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 지방족기를 나타내고, Q^4 는, 치환 또는 비치환의 방향족 구조를 갖는 기를 나타

낸다. X^4 및 X^5 는, 말레이미드기를 함유하지 않은 기를 나타낸다.

[0069] 상기 일반식 (1d) ~ (1e) 중, P^4 및 P^5 는, 탄소수 5 ~ 50 의 방향족기인 것이 바람직하다. P^4 및 P^5 가 탄소수 5 ~ 50 의 방향족기임으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 향진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다.

[0070] 상기 일반식 (1d) 중, Q^3 은, 치환 또는 비치환의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 탄소수 2 ~ 100 의 지방족기인 것이 바람직하다. Q^3 이 치환 또는 비치환의 직사슬형, 분기 사슬형 또는 고리형의 탄소수 2 ~ 100 의 지방족기임으로써, 경화성 수지 조성물을 사용하여 형성한 접착제층은, 높은 유연성을 발휘할 수 있어, 요철을 갖는 피착체에 대하여 높은 추종성을 발휘할 수 있음과 함께, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다.

[0071] 또한, Q^3 은, 디아민 화합물에서 유래하는 지방족기인 것이 바람직하다. 상기 디아민 화합물에서 유래하는 지방족기는, 상기 서술한 바와 같은 비스말레이미드 화합물 (1-I) 및 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 에 있어서의 디아민 화합물에서 유래하는 지방족기와 동일한 것이어도 된다. 그 중에서도, 유연성을 높이는 관점, 및 상기 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 의 용매나 다른 성분과의 상용성이 증가하여 접착제층의 형성이 용이해진다는 관점에서, Q^3 은, 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기인 것이 바람직하다. 상기 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기로도, 상기 서술한 바와 같은 비스말레이미드 화합물 (1-I) 및 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 에 있어서의 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기와 동일한 것이어도 된다.

[0072] 즉, 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서는, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 및 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개가, 다이머 디아민에서 유래하는 지방족기를 갖는 것이 바람직하다.

[0073] 상기 일반식 (1e) 중, Q^4 는, 치환 또는 비치환의 탄소수 5 ~ 50 의 방향족 구조를 갖는 기인 것이 바람직하다. Q^4 가 치환 또는 비치환의 탄소수 5 ~ 50 의 방향족 구조를 갖는 기임으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 향진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다.

[0074] 상기 X^4 및 X^5 로 나타내는 말레이미드기를 함유하지 않은 기로는, 각각 독립적으로, 예를 들어, 지방족기, 지환식기, 방향족기, 산 무수물, 아민 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 상기 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 의 원료가 되는 산 무수물, 디아민 화합물의 편말단 미반응물을 들 수 있다. 또한, 예를 들어, 시트라콘이미드기, 비닐에테르기, 알릴기, (메트)아크릴기 등의 이중 결합을 갖는 관능기를 함유하는 기여도 된다.

[0075] 상기 일반식 (1d) ~ (1e) 중, s 및 t 는, 상기 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 중에 있어서의 상기 일반식 (1d) 로 나타내는 구성 단위, 및 상기 일반식 (1e) 로 나타내는 구성 단위 각각의 함유량 (몰%) 에 대응하는 것이다.

[0076] 상기 일반식 (1d) 로 나타내는 구성 단위의 함유량 (s) 은 0 몰% 보다 크고, 바람직하게는 30 몰% 이상, 보다 바람직하게는 50 몰% 이상이고, 바람직하게는 90 몰% 이하, 보다 바람직하게는 80 몰% 이하이다. 상기 일반식 (1e) 로 나타내는 구성 단위의 함유량 (t) 은 0 몰% 이상, 바람직하게는 5 몰% 이상, 보다 바람직하게는 10 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이상이고, 바람직하게는 50 몰% 이하, 보다 바람직하게는 30 몰% 이하이다. 상기 일반식 (1d) ~ (1e) 에 있어서 각각의 구성 단위의 함유량이 상기 범위 내이면, 경화성 수지 조성물은, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체와의 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다.

[0077] 또한, 상기 일반식 (1d) 로 나타내는 구성 단위, 및 상기 일반식 (1e) 로 나타내는 구성 단위는, 각각의 구성 단위가 연속하여 배열된 블록 성분으로 이루어지는 블록 구조를 가지고 있어도 되고, 각각의 구성 단위가 랜덤

하게 배열된 랜덤 구조를 가지고 있어도 된다.

[0078] 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 디아민 화합물과 방향족 산 무수물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 상기 디아민 화합물 및 상기 방향족 산 무수물은, 상기 서술한 바와 같은 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 에 있어서의 디아민 화합물 및 방향족 산 무수물과 동일한 것이어도 된다.

[0079] 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에서 차지하는 바람직한 하한은 20 중량부, 바람직한 상한은 80 중량부이다. 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 함유량이 이 범위 내이면, 경화성 수지 조성물은, 고온 가공 처리 중에는 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한, 피착체와의 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다. 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제함과 함께 박리성을 더욱 높이는 관점에서, 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 함유량의 보다 바람직한 하한은 30 중량부, 보다 바람직한 상한은 70 중량부이다.

[0080] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 추가로, 실리콘 화합물 또는 불소 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0081] 상기 실리콘 화합물 및 불소 화합물은, 내열성이 우수한 점에서, 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 거쳐도 경화성 수지 조성물의 눌어붙음을 방지하고, 박리시에는 피착체 계면에 블리드 아웃되어, 박리를 보다 용이하게 한다.

[0082] 상기 실리콘 화합물은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 실리콘 오일, 실리콘 디아크릴레이트, 실리콘계 그래프트 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 불소 화합물은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 불소 원자를 갖는 탄화수소 화합물 등을 들 수 있다.

[0083] 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물은, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 또는 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 와 가교 가능한 관능기를 갖는 것이 바람직하고, 말레이미드기와 가교 가능한 관능기를 갖는 것이 보다 바람직하다.

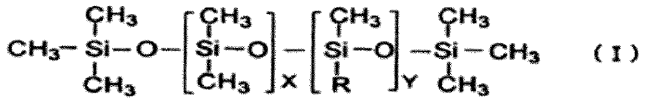
[0084] 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물이 말레이미드기와 가교 가능한 관능기를 가짐으로써, 가열 또는 광의 조사에 의해 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물이 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 화학 반응하여 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 중에 도입된다. 이 때문에, 피착체에 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물이 부착되어 오염되는 것을 억제할 수 있다. 상기 말레이미드기와 가교 가능한 관능기는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 라디칼 중합성의 불포화 결합 (예를 들어, 비닐기, (메트)아크릴로일기, 치환되어도 되는 말레이미드기) 등을 들 수 있다.

[0085] 그 중에서도, 친환경적이고, 폐기가 용이하다는 관점에서, 말레이미드기와 가교 가능한 관능기를 갖는 실리콘 화합물이 바람직하다.

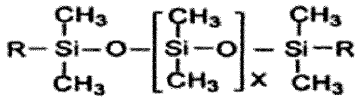
[0086] 상기 말레이미드기와 가교 가능한 관능기를 갖는 실리콘 화합물로는, 주사슬에 실록산 골격을 갖고, 측사슬 또는 말단에 이중 결합을 갖는 관능기를 갖는 실리콘 화합물이 바람직하다.

[0087] 상기 주사슬에 실록산 골격을 갖고, 측사슬 또는 말단에 이중 결합을 갖는 관능기를 갖는 실리콘 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 하기 일반식 (I) 로 나타내는 실리콘 화합물, 하기 일반식 (II) 로 나타내는 실리콘 화합물, 및 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 실리콘 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개를 함유하는 것이 바람직하다. 이들 실리콘 화합물은, 내열성이 특히 높고, 극성이 높기 때문에 경화성 수지 조성물로부터의 블리드 아웃이 용이하다.

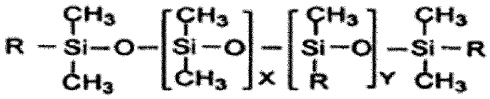
[0088] [화학식 4]



(I)



(II)



(III)

[0089]

[0090] 상기 일반식 (I), 일반식 (II), 일반식 (III) 중, X 및 Y 는 각각 독립적으로, 0 ~ 1200 의 정수를 나타내고, R 은 이중 결합을 갖는 관능기를 나타낸다.

[0091] 상기 일반식 (I), 일반식 (II), 일반식 (III) 중, R 로 나타내는 이중 결합을 갖는 관능기로는, 예를 들어, 치환되어도 되는 말레이미드기, 시트라콘이미드기, 비닐에테르기, 알릴기, (메트)아크릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 보다 높은 내열성이 얻어지는 점에서, 치환되어도 되는 말레이미드기가 바람직하다. 또한, 상기 일반식 (I), 일반식 (II) 및 일반식 (III) 에 있어서, R 이 복수 존재하는 경우, 복수의 R 은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0092] 상기 일반식 (I), 일반식 (II), 일반식 (III) 으로 나타내는 실리콘 화합물 중 시판되고 있는 것은, 예를 들면, EBECRYL350, EBECRYL1360 (모두 다이셀·사이텍사 제조) 등을 들 수 있다. 또한, BYK-UV3500 (빅케미사 제조), TEGO RAD2250 (에보닉사 제조) (모두 R 이 아크릴기) 등을 들 수 있다.

[0093] 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에 대한 바람직한 하한은 0.1 중량부, 바람직한 상한은 20 중량부이다. 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물의 함유량이 이 범위 내이면, 경화성 수지 조성물이 피착체를 오염시키지 않고서 우수한 박리성을 발휘할 수 있다. 오염을 억제하면서도 박리성을 더욱 높이는 관점에서, 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.3 중량부, 보다 바람직한 상한은 10 중량부이다.

[0094] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 내열성이 우수한 점에서, 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물의 함유량을 비교적 적게 해도 충분한 효과를 발휘할 수 있다. 그 때문에, 상기 실리콘 화합물 또는 불소 화합물에 의한 오염의 가능성을 한층 더 줄일 수 있다.

[0095] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 추가로, 중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 중합 개시제는 특별히 한정되지 않고, 열중합 개시제여도 되고 광중합 개시제여도 되지만, 광중합 개시제가 바람직하다.

[0096] 상기 광중합 개시제로는, 예를 들어, 250 ~ 800 ㎚ 의 파장의 광을 조사함으로써 활성화되는 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 및 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 흡수 파장과 중첩되기 어렵고, 경화성 수지 조성물에 광 조사했을 때에 충분히 활성화되는 점에서, 상기 광중합 개시제는, 405 nm 에 있어서의 몰 흡광 계수가 1 이상인 광중합 개시제를 함유하는 것이 바람직하다. 상기 광중합 개시제는, 405 nm 에 있어서의 몰 흡광 계수가 200 이상인 광중합 개시제를 함유하는 것이 보다 바람직하고, 405 nm 에 있어서의 몰 흡광 계수가 350 이상인 광중합 개시제를 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 405 nm 에 있어서의 몰 흡광 계수가 1 이상인 광중합 개시제의 405 nm 에 있어서의 몰 흡광 계수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 2000, 1500 등이 상한이다.

[0097] 상기 광중합 개시제로는, 예를 들어, 메톡시아세토페논 등의 아세토페논 유도체 화합물, 벤조인프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인에테르계 화합물, 벤질디메틸케탈, 아세토페논디에틸케탈 등의 케탈 유도체 화합물, 포스핀옥사이드 유도체 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 비스(η5-시클로펜타디에닐)티타노센 유도체 화합물, 벤조페논, 미힐러케톤, 클로로티오크산톤, 도데실티오크산톤, 디메틸티오크산톤, 디에틸티오크산톤, α-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-하이드록시메틸페닐프로판 등의 광 라디칼 중합 개시제를 들 수 있다.

이들 광중합 개시제는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 병용되어도 된다.

[0098] 상기 중합 개시제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에 대한 바람직한 하한은 0.1 중량부, 바람직한 상한은 10 중량부이다. 상기 중합 개시제의 함유량이 이 범위 내이면, 가열 또는 광의 조사에 의해 경화성 수지 조성물의 전체가 균일하면서 또한 빠르게 중합 가교되고, 탄성률이 상승함으로써 점착력이 크게 저하되어, 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 방지할 수 있다. 상기 중합 개시제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 0.3 중량부, 보다 바람직한 상한은 3 중량부이다.

[0099] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 추가로, 광을 조사함으로써 기체를 발생하는 기체 발생제를 함유해도 된다. 상기 기체 발생제를 함유함으로써, 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 거친 후에도, 광을 조사함으로써 발생한 기체가 피착체와의 계면에 방출되기 때문에, 보다 용이하게, 또한 풀이 잔류하는 일 없이 피착체를 박리할 수 있다. 또한, 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시한 후, 얇은 피착체를 박리하는 경우라도, 피착체의 파손을 방지할 수 있다.

[0100] 상기 기체 발생제는, TG-DTA (열중량-시차열 분석) 측정으로 질소 분위기하에서 30 ℃ 에서 300 ℃ 까지 10 ℃/min 의 승온 속도로 가열했을 때의 300 ℃ 에 있어서의 중량 감소율이 5 % 이하인 것이 바람직하다. 상기 중량 감소율이 5 % 이하이면, 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 경우에도 상기 기체 발생제의 분해가 일어나기 어렵고, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 벗겨짐을 보다 억제할 수 있고, 또한 접착 항진을 일으키거나, 박리시에 풀의 잔류가 발생하는 것을 보다 방지할 수 있다.

[0101] 또한, TG-DTA (열중량-시차열 분석) 측정은, 예를 들어 TG-DTA 장치 (STA7200RV, 히타치 하이테크 사이언스사 제조, 또는 그의 동등품) 를 사용하여 실시할 수 있다.

[0102] 상기 기체 발생제로는, 예를 들어, 가열함으로써 기체를 발생하는 기체 발생제, 광을 조사함으로써 기체를 발생하는 기체 발생제 등을 들 수 있다. 이들 기체 발생제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 광을 조사함으로써 기체를 발생하는 기체 발생제가 바람직하고, 자외선을 조사함으로써 기체를 발생하는 기체 발생제가 보다 바람직하다.

[0103] 상기 기체 발생제로는, 예를 들어, 테트라졸 화합물 또는 그 염, 트리아졸 화합물 또는 그 염, 아조 화합물, 아지드 화합물, 크산톤아세트산, 탄산염 등을 들 수 있다. 이들 기체 발생제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 특히 내열성이 우수한 점에서, 테트라졸 화합물 또는 그 염이 바람직하다.

[0104] 상기 기체 발생제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에 대한 바람직한 하한은 5 중량부, 바람직한 상한은 50 중량부이다. 상기 기체 발생제의 함유량이 이 범위 내이면, 경화성 수지 조성물이 특히 우수한 박리성을 발휘할 수 있다. 상기 기체 발생제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 8 중량부, 보다 바람직한 상한은 30 중량부이다.

[0105] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 추가로, 무기 충전제를 함유해도 된다.

[0106] 상기 무기 충전제를 함유함으로써, 경화성 수지 조성물은, 고온에 있어서의 탄성률의 저하가 억제되기 때문에, 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 경우에도 고온 가공 처리 중의 벗겨짐을 보다 억제할 수 있다.

[0107] 상기 무기 충전제는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 규소, 티탄, 알루미늄, 칼슘, 붕소, 마그네슘 및 지르코니아의 산화물, 그리고, 이들의 복합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종으로 이루어지는 무기 충전제를 들 수 있다. 그 중에서도, 시판품이고 저렴하며 또한 입수가 용이한 점에서, 실리카나 탤크가 바람직하다.

[0108] 상기 무기 충전제는, 표면 수식되어 있어도 된다. 상기 무기 충전제를 표면 수식하는 수식 관능기는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 알킬실란기, 메타크릴로일기 및 디메틸실록산기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 적당한 소수성을 갖는 점에서, 디메틸실록산기가 바람직하다.

[0109] 상기 무기 충전제의 평균 입자경은 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 5 ㎚, 바람직한 상한은 30 ㎛ 이다. 상기 무기 충전제의 평균 입자경이 이 범위 내이면, 경화성 수지 조성물은, 고온 가공 처리 중에는 벗

겨짐을 보다 억제할 수 있고, 또한 박리시에 필 처리에 의해 박리할 수 있다. 상기 무기 충전제의 평균 입자경의 보다 바람직한 하한은 10 nm, 보다 바람직한 상한은 20 ㎛ 이고, 더욱 바람직한 하한은 15 nm, 더욱 바람직한 상한은 15 ㎛ 이다.

[0110] 또한, 상기 평균 입자경은, 수평균 입자경인 것이 바람직하다. 상기 평균 입자경은, 예를 들어, 임의의 무기 충전제 50 개를 전자 현미경 또는 광학 현미경으로 관찰하여, 각 무기 충전제의 입자경의 평균값을 산출하는 것이나, 레이저 회절식 입도 분포 측정을 실시함으로써 구해진다.

[0111] 상기 무기 충전제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1) 과 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2) 의 합계 100 중량부에 대한 바람직한 하한이 1 중량부, 바람직한 상한이 20 중량부이다. 상기 무기 충전제의 함유량이 이 범위 내이면, 경화성 수지 조성물은, 고온 가공 처리 중에는 벗겨짐을 보다 억제할 수 있고, 또한 박리시에 필 처리에 의해 박리할 수 있다. 상기 무기 충전제의 함유량의 보다 바람직한 하한은 3 중량부, 보다 바람직한 상한은 15 중량부이고, 더욱 바람직한 하한은 5 중량부, 더욱 바람직한 상한은 10 중량부이다.

[0112] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 예를 들어, 광 증감제, 열 안정제, 산화 방지제, 대전 방지제, 가소제, 수지, 계면 활성제, 왁스 등의 공지된 첨가제를 함유해도 된다.

[0113] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 5 % 중량 감소 온도가 350 ℃ 이상인 것이 바람직하다. 상기 5 % 중량 감소 온도가 350 ℃ 이상임으로써, 경화성 수지 조성물은, 보다 높은 내열성을 발휘할 수 있다. 즉, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 보다 억제할 수 있고, 또한 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 피착체와의 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 보다 방지할 수 있다. 상기 5 % 중량 감소 온도는 380 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 400 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상기 5 % 중량 감소 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 실질적으로는 600 ℃ 정도가 상한이다.

[0114] 또한, 상기 5 % 중량 감소 온도는, 다음과 같이 측정할 수 있다.

[0115] 경화성 수지 조성물을 경화시킨 후에 알루미늄팬에 칭량하여 취하고, 알루미늄팬을 장치에 세팅한다. 질소 분위기하, 열중량 측정 장치 (STA7200 (히타치 하이테크 사이언스사 제조) 또는 그 동등품) 로 승온 속도 10 ℃/분으로 측정 샘플을 25 ℃ 로부터 가열하여, 5 % 중량 감소되는 온도를 측정한다. 또한, 경화 조건은, 경화성 수지 조성물이 광 경화형인 경우, 예를 들어 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사함으로써 경화시킬 수 있고, 경화성 수지 조성물이 열 경화형인 경우, 예를 들어 150 ℃ 의 오븐 중에서 10 분간 가열함으로써 경화시킬 수 있다.

[0116] 본 발명의 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층은, 경화 후의 겔 분율의 바람직한 하한이 70 중량%, 바람직한 상한이 95 중량% 이다. 상기 경화 후의 겔 분율이 상기 범위 내임으로써, 경화성 수지 조성물은, 피착체와의 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다. 상기 경화 후의 겔 분율의 보다 바람직한 하한은 75 중량%, 보다 바람직한 상한은 90 중량% 이다.

[0117] 또한, 상기 경화 후의 겔 분율은, 광 경화형인 경우에는, 경화성 수지 조성물을 사용하여 형성한 접착제층에 초고압 수은등을 사용하여, 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사함으로써 경화한 후, 또한 열 경화형인 경우에는, 150 ℃ 에서 10 분간 가열함으로써 경화한 후, 이하의 방법에 의해 측정된다.

[0118] 접착제층을 50 ㎜×100 ㎜ 의 평면 장방형상으로 재단하여 시험편을 제작한다. 시험편을 톨루엔 중에 23 ℃ 에서 24 시간 침지한 후, 톨루엔으로부터 꺼내어, 110 ℃ 의 조건하에서 1 시간 건조시킨다. 건조 후의 시험편의 중량을 측정하고, 하기 식 (1) 을 사용하여 겔 분율을 산출한다. 또한, 시험편에는, 점착제층을 보호하기 위한 이형 필름은 적층되어 있지 않은 것으로 한다.

[0119] 겔 분율 (중량%) = $100\times(W_2-W_0)/(W_1-W_0)$ (1)

[0120] (W_0 : 기재의 중량, W_1 : 침지 전의 시험편의 중량, W_2 : 침지, 건조 후의 시험편의 중량)

[0121] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1), 상기 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2), 및 필요에 따라 배합하는 첨가제를, 비드 밀, 초음파 분산, 호모게나이저, 고출력 디스퍼, 롤 밀 등을 사용하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0122] 본 발명의 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 갖는 가고정재도 또한, 본 발명의 하나이다. 이러한 가고정재를, 제 1 본 발명의 가고정재라고 부른다.

[0123] 본 발명의 경화성 수지 조성물이 상기 기체 발생제를 함유하는 경우, 상기 기체 발생제를 함유하는 본 발명의 경화형 수지 조성물로 이루어지는 제 1 접착제층과, 제 2 접착제층을 갖는 가고정재도 또한, 본 발명의 하나이다. 이와 같은 가고정재를, 제 2 본 발명의 가고정재라고 부른다.

[0124] 제 2 본 발명의 가고정재에 있어서, 상기 제 1 접착제층은, 상기 기체 발생제를 함유하는 것으로, 기체를 발생할 수 있는 경화형 접착제층이다.

[0125] 상기 제 1 접착제층은, 경화 후의 겔 분율의 바람직한 하한이 50 중량% 이다. 상기 경화 후의 겔 분율이 상기 범위 내임으로써, 상기 제 1 접착제층은, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다. 상기 경화 후의 겔 분율의 보다 바람직한 하한은 80 중량% 이다.

[0126] 또한, 상기 경화 후의 겔 분율은, 광 경화형인 경우에는 제 1 접착제층에 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사함으로써 경화한 후, 또한 열 경화형인 경우에는 150 ℃ 에서 10 분간 가열함으로써 경화한 후, 이하의 방법에 의해 측정된다.

[0127] 제 1 접착제층을 50 ㎜×100 ㎜ 의 평면 장방형상으로 재단하여 시험편을 제작한다. 시험편을 톨루엔 중에 23 ℃ 에서 24 시간 침지한 후, 톨루엔으로부터 꺼내어, 110 ℃ 의 조건하에서 1 시간 건조시킨다. 건조 후의 시험편의 중량을 측정하고, 하기 식 (1) 을 사용하여 겔 분율을 산출한다. 또한, 시험편에는, 제 1 접착제층을 보호하기 위한 이형 필름은 적층되어 있지 않은 것으로 한다.

[0128] 겔 분율 (중량%) = $100\times(W_2-W_0)/(W_1-W_0)$ (1)

[0129] (W_0 : 기재의 중량, W_1 : 침지 전의 시험편의 중량, W_2 : 침지, 건조 후의 시험편의 중량)

[0130] 상기 제 1 접착제층은, 경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후 (가열하여 냉각 후) 의 25 ℃ 에 있어서의 유리에 대한 점착력이 1.5 N/inch 이하인 것이 바람직하다. 상기 유리에 대한 점착력이 상기 범위 내임으로써, 상기 제 1 접착제층은, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다. 상기 유리에 대한 점착력은 1.2 N/inch 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.1 N/inch 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 N/inch 이하인 것이 보다 더 바람직하다.

[0131] 또한, 상기 유리에 대한 점착력은, 이하의 방법에 의해 측정된다.

[0132] 제 1 접착제층을 석영 유리 (마츠나미 유리 공업사 제조, 대형 슬라이드 글라스 백연마 (白縁磨) No.2 S9112) 에 100 ℃ 의 라미네이터 (라미코포레이션사 제조 「Leon13DX」, 또는 그 동등품) 로 가열 라미네이트한다. 가열 라미네이트로는, 온도 설정값 100 ℃, 속도 설정값 5 의 조건으로, 1 회 라미네이트한다. 가열 라미네이트 후, 초고압 수은등을 사용하여, 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사하거나, 또는 오븐 중에서 150 ℃ 에서 10 분간 가열함으로써 경화한 후, 유리측으로부터 300 ℃ 의 핫플레이트로 10 분간 가열한다. 경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후의 제 1 접착제층에 대하여, 25 ℃, 상대 습도 50 % 의 환경하에서, 인장 속도 300 ㎜/분의 조건으로 180° 필링 시험을 실시하여 점착력을 측정한다.

[0133] 상기 제 1 접착제층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 바람직한 하한은 5 ㎛, 바람직한 상한은 550 ㎛ 이다.
상기 두께가 5 ㎛ 이상이면, 상기 제 1 접착제층이 초기에 충분한 감압 또는 감열 점착력을 가질 수 있다.
상기 두께가 550 ㎛ 이하이면, 상기 제 1 접착제층은, 높은 유연성을 발휘할 수 있어, 요철을 갖는 피착체에 대하여 높은 추종성을 발휘할 수 있음과 함께, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다. 상기 두께의 보다 바람직한 하한은 10 ㎛, 더욱 바람직한 하한은 20 ㎛, 보다 더 바람직한 하한은 30 ㎛ 이다. 상기 두께의 보다 바람직한 상한은 400 ㎛, 더욱 바람직한 상한은 300 ㎛, 보다 더 바람직한 상한은 200 ㎛, 한층 바람직한 상한은 150 ㎛ 이다.

[0134] 상기 제 2 접착제층은 특별히 한정되지 않고, 상기 제 1 접착제층과 동일한 조성, 물성, 두께 등을 갖는 경화형 접착제층을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 열 경화형 접착제층인 것이 바람직하다. 상기 제 2 접착제층이 열 경화형 접착제층임으로써, 광 투과성이 낮은 기재를 사용하고, 또한 상기 제 1 접착제층이 광 경화형 접착제층으로서 상기 제 1 접착제층측으로부터 광을 조사하는 경우라도, 가열에 의해 상기 제 2 접착제층을 충분히 경화시킬 수 있다.

[0135] 상기 제 2 접착제층은, 상기 기체 발생제를 함유하고 있어도 되고, 함유하고 있지 않아도 된다.

[0136] 제 1 본 발명의 가고정재 및 제 2 본 발명의 가고정재는, 기재의 일방 또는 양방의 면에 본 발명의 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 가지고 있어도 되고, 기재를 가지고 있지 않아도 된다.

[0137] 상기 기재를 갖지 않는 경우, 광 투과성과 내열성을 함께 갖는 기재를 선정할 필요가 없어, 가고정재는, 보다 저렴하면서 간이한 구성이 된다. 또한, 상기 기재를 갖지 않는 경우, 제 2 본 발명의 가고정재에 있어서, 상기 제 1 접착제층 및 상기 제 2 접착제층이 모두 광 경화형 접착제층인 경우에도, 광을 조사하는 측과는 반대의 경화형 접착제층까지 충분히 광을 도달시킬 수 있다.

[0138] 상기 기재를 갖는 경우, 제 2 본 발명의 가고정재는, 상기 기재의 양면에 각각 상기 제 1 접착제층 및 상기 제 2 접착제층이 적층되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 상기 제 1 접착제층, 상기 기재, 상기 제 2 접착제층의 순으로 적층되어 있는 것이 바람직하다.

[0139] 상기 기재로는, 예를 들어, 아크릴, 올레핀, 폴리카보네이트, 염화비닐, ABS, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN), 나일론, 우레탄, 폴리이미드 등의 투명한 수지로 이루어지는 시트를 들 수 있다. 또한, 망목상의 구조를 갖는 시트, 구멍이 형성된 시트, 유리 등도 사용할 수 있다.

[0140] 상기 기재의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 광 투과성을 높이는 관점 및 유연성을 높이는 관점에서, 바람직한 하한은 5 ㎛, 바람직한 상한은 150 ㎛ 이고, 보다 바람직한 하한은 10 ㎛, 보다 바람직한 상한은 100 ㎛ 이다.

[0141] 본 발명의 가고정재는, 경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후 (가열하여 방랭 후), 25 ℃ 에 있어서의 유리에 대한 점착력이 1.5 N/inch 이하인 것이 바람직하다. 상기 유리에 대한 점착력이 상기 범위 내임으로써, 가고정재는, 박리시에 보다 용이하게 박리할 수 있다. 상기 유리에 대한 점착력은 1.2 N/inch 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.1 N/inch 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 N/inch 이하인 것이 보다 더 바람직하다.

[0142] 또한, 상기 유리에 대한 점착력은, 이하의 방법에 의해 측정된다.

[0143] 가고정재를 유리 (마츠나미 유리 공업사 제조, 대형 슬라이드 글라스 백연마 No.2) 에 100 ℃ 의 라미네이터 (라미코포레이션사 제조 Leon13DX) 로 가열 라미네이트한다. 가열 라미네이트로는, 온도 설정값 100 ℃, 속도 설정값 5 의 조건으로, 1 회 라미네이트한다. 가열 라미네이트 후, 유리측으로부터 초고압 수은등을 사용하여, 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사하거나, 또는 오븐 중에서 150 ℃ 에서 10 분간 가열함으로써 경화시킨다. 경화 후, 유리측으로부터 300 ℃ 의 핫플레이트로 10 분간 가열한다. 가열 후 실온이 될 때까지 방랭하고, 경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후의 가고정재에 대하여, 25 ℃, 인장 속도 300 ㎜/분의 조건으로 180° 필링 시험을 실시하여, 점착력을 측정한다.

[0144] 본 발명의 경화성 수지 조성물, 제 1 본 발명의 가고정재, 및 제 2 본 발명의 가고정재는, 초기에 충분한 감압 또는 감열 점착력을 가져, 고온 가공 처리 중에는 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 억제할 수 있다.
또한, 그 한편, 피착체에 대하여 접착 항진을 일으키거나, 박리시에 풀의 잔류가 발생하거나 하는 것을 방지할 수 있어, 피착체와의 박리시에 용이하게 박리할 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 경화성 수지 조성물, 제 1 본 발명의 가고정재 및 제 2 본 발명의 가고정재는, 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 피착체, 특히 폴리이미드 수지로 이루어지는 피착체의 보호 및 가고정에 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 반도체 등의 전자 부품의 가공시에 있어서, 전자 부품의 취급을 용이하게 하고, 파손되거나 하지 않도록 하기 위해서, 경화성 수지 조성물 또는 가고정재를 개재하여 전자 부품을 지지판에 고정하거나, 가고정재를 전자 부품에 첩부하거나 하여 보호하는 데에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0145] 제 1 본 발명의 가고정재에 전자 부품을 가고정하는 가고정 공정과, 제 1 본 발명의 가고정재의 접착제층을 경화하는 경화 공정과, 상기 전자 부품에 열처리를 실시하는 열처리 공정과, 제 1 본 발명의 가고정재로부터 상기 전자 부품을 박리하는 박리 공정을 포함하는 전자 부품의 제조 방법도 또한, 본 발명의 하나이다.

[0146] 제 1 본 발명의 가고정재의 접착제층을 경화하는 경화 공정은, 본 발명의 가고정재로부터 상기 전자 부품을 박리하는 박리 공정의 직전에 실시해도 되지만, 제 1 본 발명의 가고정재에 전자 부품을 가고정하는 가고정 공정 후, 상기 전자 부품에 열처리를 실시하는 열처리 공정 전에 실시하는 것이 바람직하다. 상기 전자 부품에 열처리를 실시하는 열처리 공정 전에 제 1 본 발명의 가고정재의 접착제층을 경화하는 경화 공정을 실시함으로써, 가고정재가 보다 우수한 내열성을 발휘할 수 있다.

[0147] 제 2 본 발명의 가고정재를 사용한 전자 부품의 제조 방법으로서, 상기 가고정재의 제 1 접착제층과 지지체를

첩부하는 지지체 첩부 공정과, 상기 가고정재의 제 2 접착제층과 전자 부품을 첩부하는 피착체 첩부 공정과, 상기 제 1 접착제층 및 상기 제 2 접착제층을 경화하는 경화 공정과, 상기 전자 부품에 열처리를 실시하는 열처리 공정과, 상기 제 1 접착제층으로부터 기체를 발생시키는 기체 발생 공정과, 상기 지지체와 상기 가고정재를 박리하는 박리 공정을 갖는 전자 부품의 제조 방법도 또한, 본 발명의 하나이다.

[0148] 상기 경화 공정은, 상기 기체 발생 공정 직전에 실시해도 되지만, 상기 지지체 첩부 공정 및 상기 피착체 첩부 공정의 후, 상기 열처리 공정의 전에 실시하는 것이 바람직하다. 상기 열처리 공정의 전에 상기 경화 공정을 실시함으로써, 가고정재가 보다 우수한 내열성을 발휘할 수 있다.

[0149] 상기 지지체로는, 예를 들어, 유리, 석영 기판 등을 들 수 있다. 상기 피착체로는, 예를 들어, 실리콘 웨이퍼 등을 들 수 있다.

발명의 효과

[0150] 본 발명에 의하면, 피착체와 지지체를 고정한 상태로 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리 (예를 들어 300 ~ 450 ℃ 의 가열) 를 실시하는 경우에도 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 억제할 수 있고, 고온 가공 처리를 거친 후에는 용이하게 박리할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 그 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 갖는 가고정재, 및 그 가고정재를 사용한 전자 부품의 제조 방법을 제공할 수 있다.

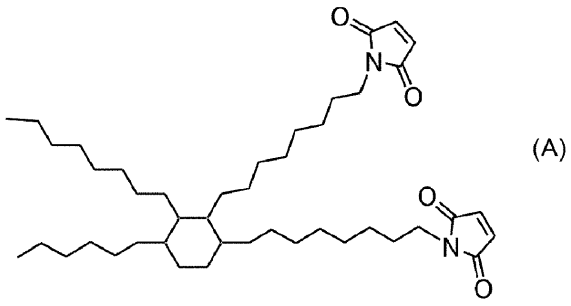
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0151] 이하에 실시예를 들어 본 발명의 양태를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.

[0152] (비스말레이미드 화합물 (1-I) 의 조제)

[0153] 테플론 (등록상표) 스터러를 넣은 500 mL 의 둥근 바닥 플라스크에 250 mL 의 톨루엔을 투입하였다. 다이머 디아민 (크로다사 제조, 프리아민 1075) 56 g (0.1 몰) 과, 무수 말레산 19.6 g (0.2 몰) 을 첨가하고, 이어서, 무수 메탄술폰산 5 g 을 첨가하였다. 용액을 12 시간 환류한 후, 실온으로 냉각하고, 톨루엔 300 mL 를 플라스크에 첨가하여, 가만히 정지시켜 둠으로써 염을 침전시켜 제거하였다. 얻어진 용액을, 실리카겔을 충전한 유리 프릿 깔때기를 통과시켜 여과한 후, 용제를 진공 제거하여, 갈색 액상의, 하기 식 (A) 로 나타내는 비스말레이미드 화합물 (1-I) 을 얻었다.

[0154] [화학식 5]



(A)

[0155]

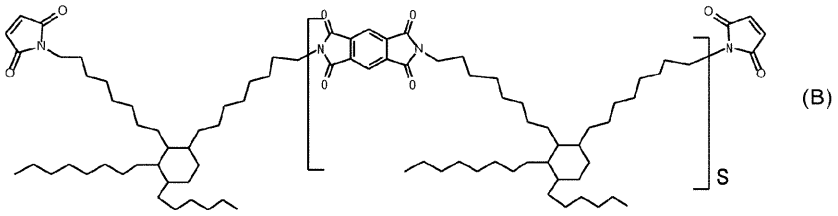
[0156] (말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 의 조제)

[0157] 테플론 (등록상표) 스터러를 넣은 500 mL 의 둥근 바닥 플라스크에 250 mL 의 톨루엔을 투입하였다. 이어서, 트리에틸아민 35 g (0.35 몰) 과 무수 메탄술폰산 35 g (0.36 몰) 을 첨가하고 교반하여, 염을 형성하였다. 10 분간 교반 후, 다이머 디아민 (크로다사 제조, 프리아민 1075) 56 g (0.1 몰) 과, 무수 피로멜리트산 19.1 g (0.09 몰) 을 이 순서로 첨가하였다. 딘스타크 트랩과 콘덴서를 플라스크에 장착하고, 혼합물을 2 시간 환류하여, 아민 말단의 디이미드를 형성하였다. 반응물을 실온 이하로 냉각 후, 무수 말레산 12.8 g (0.13 몰) 을 첨가하고, 이어서, 무수 메탄술폰산 5 g (0.05 몰) 을 첨가하였다. 혼합물을, 추가로 12 시간 환류한 후, 실온으로 냉각하고, 톨루엔 300 mL 를 플라스크에 첨가하고, 가만히 정지시켜 둠으로써 불순물을 침전시켜 제거하였다. 얻어진 용액을, 실리카겔을 충전한 유리 프릿 깔때기를 통과시켜 여과한 후, 용제를 진공 제거하여, 호박색 왁스상의, 하기 식 (B) 로 나타내는 양 말단에 말레이미드기를 갖고, 또한 이미

드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 를 얻었다.

[0158] 얻어진 화합물에 대해서, 용출액으로서 THF, 칼럼으로서 HR-MB-M (품명, 워터즈사 제조) 을 사용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법에 의해 측정한 결과, 중량 평균 분자량은 5000 이었다.

[0159] [화학식 6]

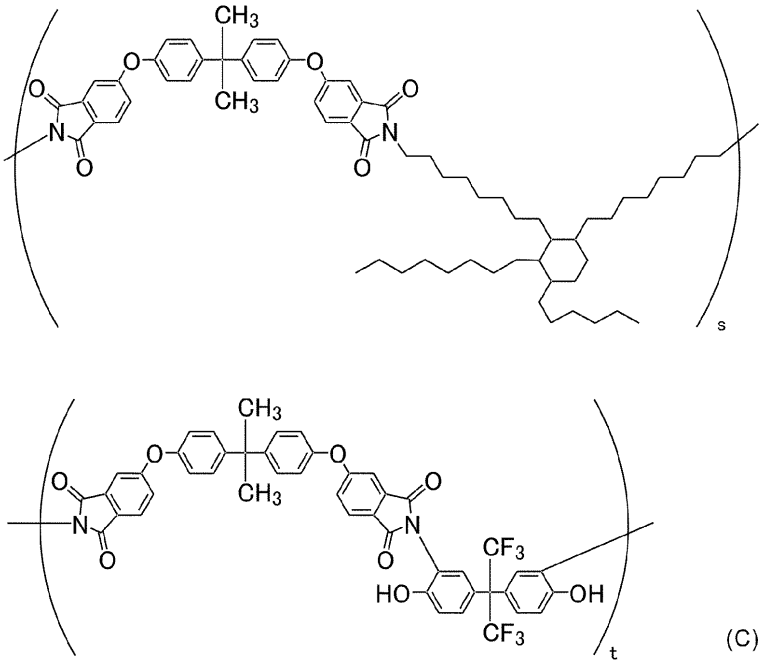
[0160] 

[0161] (말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 의 조제)

[0162] 테플론 (등록상표) 스터러를 넣은 500 mL 의 둥근 바닥 플라스크에 250 mL 의 톨루엔을 투입하였다. 이어서, 트리에틸아민 35 g (0.35 몰) 과 무수 메탄술폰산 35 g (0.36 몰) 을 첨가하고 교반하여, 염을 형성하였다. 10 분간 교반 후, 다이머 디아민 (크로다사 제조, 프리아민 1075) 31.9 g (0.06 몰), Bis-AP-AF 5.5 g (0.015 몰) 및 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산 무수물 39 g (0.075 몰) 을 이 순서대로 첨가하였다. 딘스타크 트랩과 콘덴서를 플라스크에 장착하고, 혼합물을 2 시간 환류하여, 실온으로 냉각하고, 톨루엔 300 mL 를 플라스크에 첨가하고, 가만히 정지시켜 둠으로써 불순물을 침전시켜 제거하였다. 얻어진 용액을, 실리카 겔을 충전한 유리 프릿 깔때기를 통과시켜 여과한 후, 용제를 진공 제거하여, 갈색 고체상의, 하기 식 (C) 로 나타내는 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 을 얻었다.

[0163] 얻어진 수지에 대해서, 용출액으로서 THF, 칼럼으로서 HR-MB-M (품명, 워터즈사 제조) 을 사용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법에 의해 측정한 결과, 중량 평균 분자량은 72000 이었다.

[0164] [화학식 7]

[0165] 

[0166] (아크릴계 반응성 수지의 조제)

[0167] 온도계, 교반기, 냉각관을 구비한 반응기를 준비하고, 이 반응기 내에, (메트)아크릴산알킬에스테르로서 2-에틸헥실아크릴레이트 94 중량부, 관능기 함유 모노머로서 메타크릴산하이드록시에틸 6 중량부, 라우릴메르캅탄 0.01 중량부와, 아세트산에틸 80 중량부를 첨가한 후, 반응기를 가열하여 환류를 개시하였다. 계속해서, 상기 반응기 내에, 중합 개시제로서 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 0.01 중량부를 첨가하고,

환류하에서 중합을 개시시켰다. 다음으로, 중합 개시로부터 1 시간 후 및 2 시간 후에도, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산을 0.01 중량부씩 첨가하고, 추가로, 중합 개시로부터 4 시간 후에 t-헥실퍼옥시피발레이트를 0.05 중량부 첨가하여 중합 반응을 계속시켰다. 그리고, 중합 개시로부터 8 시간 후에, 고형분 55 중량%, 중량 평균 분자량 50만의 관능기 함유 (메트)아크릴계 폴리머의 아세트산에틸 용액을 얻었다.

[0168] 얻어진 관능기 함유 (메트)아크릴계 폴리머를 함유하는 아세트산에틸 용액의 수지 고형분 100 중량부에 대하여, 관능기 함유 불포화 화합물로서 2-이소시아나토에틸메타크릴레이트 3.5 중량부를 첨가하고 반응시켜 아크릴계 반응성 수지를 얻었다.

[0169] 얻어진 아크릴계 반응성 수지에 대해서, 용출액으로서 THF, 칼럼으로서 HR-MB-M (품명, 워터즈사 제조) 을 사용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 법에 의해 측정한 결과, 중량 평균 분자량은 55만이었다.

[0170] (실시예 1)

[0171] (1) 가고정재의 제조

[0172] 톨루엔 150 mL 에, 말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II) 를 70 중량부, 말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I) 을 30 중량부 첨가하였다. 또한, 실리콘 화합물로서 2 관능 실리콘 아크릴레이트 (다이셀 올넥스사 제조, EBECRYL350) 를 5 중량부, 광중합 개시제로서 이르가큐어 819 (BASF 사 제조) 를 2 중량부 첨가하여, 경화성 수지 조성물의 톨루엔 용액을 조제하였다.

[0173] 얻어진 경화성 수지 조성물의 톨루엔 용액을, 편면 이형 처리가 실시된 두께 50 ㎛ 의 PET 필름의 이형 처리면 상에 건조 피막의 두께가 40 ㎛ 가 되도록 닥터 나이프로 도공하고, 110 ℃, 5 분간 가열하여 도공 용액을 건조시켰다. 그 후, 40 ℃, 3 일간 가만히 두어 양생을 실시하고, 접착제층을 갖는 가고정재를 얻었다.

[0174] (2) 5 % 중량 감소 온도의 측정

[0175] 얻어진 가고정재의 접착제층에 대해서, 접착제층을 경화시킨 후에 알루미늄팬에 칭량하여 취하고, 알루미늄팬을 장치에 세팅하였다.

[0176] 질소 분위기하, 열중량 측정 장치 (STA7200, 히타치 하이테크 사이언스사 제조) 로 승온 속도 10 ℃/분으로 측정 샘플을 25 ℃ 에서 500 ℃ 까지 가열하여, 5 % 중량 감소하는 온도를 측정하였다. 또한, 경화 조건은 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사하는 것, 또는 자외선 조사 대신에 150 ℃ 오븐 중에서 10 분간 가열함으로써 경화시켰다.

[0177] (3) 경화 후의 겔 분율의 측정

[0178] 얻어진 가고정재의 접착제층에 초고압 수은등을 사용하여, 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 자외선 조사한 후, 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0179] 가고정재를 50 mm×100 mm 의 평면 장방형상으로 재단하여 시험편을 제작하였다. 시험편을 톨루엔 중에 23 ℃ 에서 24 시간 침지한 후, 톨루엔으로부터 꺼내어, 110 ℃ 의 조건하에서 1 시간 건조시켰다. 건조 후의 시험편의 중량을 측정하고, 하기 식 (1) 을 사용하여 겔 분율을 산출하였다. 또한, 시험편에는, 점착제층을 보호하기 위한 이형 필름은 적층되어 있지 않은 것으로 한다.

[0180] 겔 분율 (중량%) = $100\times(W_2-W_0)/(W_1-W_0)$ (1)

[0181] (W_0 : 기재의 중량, W_1 : 침지 전의 시험편의 중량, W_2 : 침지, 건조 후의 시험편의 중량)

[0182] 또한, 후술하는 실시예 18 에 있어서는, 얻어진 가고정재의 제 1 접착제층에 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사하여, 제 1 및 제 2 접착제층을 경화시킨 후, 각각의 접착제층을 칭량하여 취하고, 시험편으로 하였다. 후술하는 실시예 19 에 있어서는, 자외선 조사 대신에, 150 ℃ 오븐 중에서 10 분간 가열함으로써 제 1 및 제 2 접착제층을 경화시킨 후에, 각각의 접착제층을 칭량하여 취하고, 시험편으로 하였다. 이들 시험편은 기재를 갖지 않기 때문에, W_0 은 0 이었다.

[0183] (실시예 2 ~ 11, 비교예 1 ~ 4)

[0184] 경화성 수지 조성물의 조성을 표 1 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 경화성 수지 조성물 및 가고정재를 얻었다. 사용한 재료를 하기에 나타낸다.

[0185] · 불소 화합물 (광 반응성 불소 화합물, DIC 사 제조, 메가팍 RS-56)

[0186] · 기체 발생제 (5,5'-Bi-1H-tetorazole disodium salt (BHT-2Na))

[0187] (실시예 12 ~ 17)

[0188] 경화성 수지 조성물의 조성을 표 2 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 경화성 수지 조성물 및 가고정재를 얻었다. 사용한 재료를 하기에 나타낸다.

[0189] · 무기 충전제 (실리카 입자, 토쿠야마사 제조, MT-10, 평균 입자경 15 nm)

[0190] · 무기 충전제 (실리카 입자, 다츠모리사 제조, 5x, 평균 입자경 1 ㎛)

[0191] (실시예 18)

[0192] (1) 제 1 접착제층 (기체 발생제 함유 경화형 접착제층) 의 형성

[0193] 톨루엔 300 mL 에, 표 3 에 나타내는 반응성 수지를 100 중량부, 기체 발생제로서 5,5'-Bi-1H-tetorazole disodium salt (BHT-2Na) 를 30 중량부, 실리콘 화합물로서 EBECRYL350 을 5 중량부, 광중합 개시제로서 이르가큐어 369 (BASF 사 제조) 를 3 중량부 첨가하였다. 이로써, 5,5'-Bi-1H-tetorazole disodium salt (BHT-2Na) 가 분산된 경화성 수지 조성물의 톨루엔 용액을 조제하였다.

[0194] 얻어진 경화성 수지 조성물의 톨루엔 용액을, 세퍼레이터로서 준비한 표면이 이형 처리된 두께 50 ㎛ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에, 건조 피막의 두께가 50 ㎛ 가 되도록 닥터 나이프로 도공하였다. 미리 110 ℃ 로 가열해 둔 오븐을 사용하여, 10 분간 가열해서 도공 용액을 건조시켜, 제 1 접착제층 (기체 발생제 함유 경화형 접착제층) 을 얻었다.

[0195] (2) 제 2 접착제층의 형성

[0196] 톨루엔 300 mL 에, 표 3 에 나타내는 반응성 수지를 100 중량부, 실리콘 화합물로서 EBECRYL350 을 5 중량부, 광중합 개시제로서 이르가큐어369 (BASF 사 제조) 를 3 중량부 첨가하였다. 이로써, 경화성 수지 조성물의 톨루엔 용액을 조제하였다.

[0197] 얻어진 경화성 수지 조성물의 톨루엔 용액을, 세퍼레이터로서 준비한 표면이 이형 처리된 두께 50 ㎛ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 상에, 건조 피막의 두께가 50 ㎛ 가 되도록 닥터 나이프로 도공하고, 미리 110 ℃ 로 가열해 둔 오븐을 사용하여, 10 분간 가열해서 도공 용액을 건조시켜, 제 2 접착제층을 얻었다.

[0198] (3) 가고정재의 제조

[0199] 얻어진 제 1 접착제층 (기체 발생제 함유 경화형 접착제층) 및 제 2 접착제층의 각각 접착제층 표면끼리를 라미네이트하여, 양 표면이 세퍼레이터로 덮인 가고정재를 얻었다.

[0200] (실시예 19)

[0201] 경화성 수지 조성물의 조성을 표 3 에 나타낸 바와 같이 변경하고, 또한 하기에 나타낸 바와 같이 기재를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 경화성 수지 조성물 및 가고정재를 얻었다.

[0202] 즉, 제 2 접착제층을 형성할 때, 얻어진 경화성 수지 조성물의 톨루엔 용액을, 편면에 코로나 처리를 실시한 두께 25 ㎛ 의 폴리이미드 필름 (우베 흥산사 제조, 캡톤 필름) 의 코로나 처리면 상에 건조 피막의 두께가 50 ㎛ 가 되도록 닥터 나이프로 도공하였다. 미리 110 ℃ 로 가열해 둔 오븐을 사용하여, 10 분간 가열해서 도공 용액을 건조시켰다. 건조 후, 캡톤 필름과 반대측의 접착제층면에 세퍼레이터로서 준비한, 표면이 이형 처리된 두께 50 ㎛ 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 라미네이트하여, 제 2 접착제층을 얻었다. 중합 개시제로는 니치유사 제조, 퍼부틸 O 를 사용하였다.

[0203] <평가>

[0204] 실시예 및 비교예에서 얻은 가고정재에 대하여, 이하의 방법에 의해 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 ~ 3 에 나타내었다.

[0205] (1) 보이드 및 들뜸의 평가

[0206] 얻어진 가고정재를 1 인치의 폭으로 커트한 후, 유리판 (마츠나미 유리 공업사 제조, 대형 슬라이드 글라스 백연마 No.2) 에 열 라미네이터 (Leon13DX) 로 100 ℃, 속도 메모리 3 으로 가열 라미네이트하였다. 또한, 실시예 18 및 19 에 있어서는, 제 2 접착제층측을 유리판에 가열 라미네이트하였다.

[0207] 라미네이트 후, 유리측으로부터 초고압 수은등을 사용하여, 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사하였다. 또한, 실시예 19 에 있어서는, 자외선 조사 대신에, 150 ℃ 오븐 중에서 10 분간 가열함으로써 제 1 및 제 2 접착제층을 경화시켰다. 경화 후, 가고정재의 이형 PET 필름을 박리하고, 유리측으로부터 300 ℃ 의 핫플레이트로 10 분간 가열하였다.

[0208] 경화 후 또한 300 ℃ 가열 후의 가고정재의 외관을 눈으로 보아 관찰하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다.

[0209] ○ : 유리판과의 사이에 보이드 및 들뜸은 확인되지 않았다

[0210] × : 유리판과의 사이에 미세한 보이드가 확인되거나, 또는, 유리판과의 사이가 일부 들떠 있었다

[0211] (2) 경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후의 박리성의 평가

[0212] 얻어진 가고정재를 1 인치의 폭으로 커트한 후, 감광성 폴리이미드막을 갖는 웨이퍼에 100 ℃ 의 라미네이터로 가열 라미네이트하였다. 또한, 실시예 18 및 19 에 있어서는, 제 2 접착제층측을 웨이퍼에 가열 라미네이트하였다.

[0213] 라미네이트 후, 가고정재측으로부터 초고압 수은등을 사용하여, 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사하였다. 또한, 실시예 19 에 있어서는, 자외선 조사 대신에, 150 ℃ 오븐 중에서 10 분간 가열함으로써 제 1 및 제 2 접착제층을 경화시켰다. 경화 후, 가고정재의 이형 PET 필름을 박리하고, 감광성 폴리이미드막을 갖는 웨이퍼측을 300 ℃ 의 핫플레이트로 10 분간 가열하였다.

[0214] 경화 후 또한 300 ℃ 가열 후의 가고정재에 대해서, 25 ℃, 인장 속도 300 mm/분의 조건으로 180° 필링 시험을 실시하였다. 가고정재를 박리한 후의 감광성 폴리이미드막을 갖는 웨이퍼 표면을 육안으로 보아 관찰하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다.

[0215] ○ : 풀 잔류는 확인되지 않았다

[0216] × : 풀 잔류는 없었지만, 박리면에 불투명함이 확인되었다

[0217] ×× : 풀 잔류가 확인되었다

[0218] (3) 경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후의 25 ℃ 유리에 대한 점착력의 측정

[0219] 얻어진 가고정재를 1 인치의 폭으로 커트한 후, 1 mm 두께의 유리 (마츠나미 유리 공업사 제조, 대형 슬라이드 글라스 백연마 No.2) 에 100 ℃ 의 라미네이터 (라미코포레이션사 제조, Leon13DX, 속도 메모리 5) 로 가열 라미네이트하였다. 라미네이트 후, 유리측으로부터 초고압 수은등을 사용하여, 405 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로 150 초간 조사하였다. 실시예 19 에 있어서는, 자외선 조사 대신에, 150 ℃ 오븐 중에서 10 분간 가열함으로써 제 1 및 제 2 접착제층을 경화시켰다. 경화 후, 가고정재의 이형 PET 필름을 박리하고, 유리측으로부터 300 ℃ 의 핫플레이트로 10 분간 가열하였다.

[0220] 경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열하고 방랭 후의 가고정재에 대하여, 25 ℃, 인장 속도 300 mm/분의 조건으로 180° 필링 시험을 실시하였다.

[0221] 또한, 실시예 18 및 19 에 대해서는, 제 1 접착제층 및 제 2 접착제층의 각각의 면에 대하여 측정을 실시하였다. 제 1 접착제층의 유리에 대한 점착력에 관해서는, 300 ℃ 10 분 가열하고 방랭 후에, 유리측으로부터 고압 수은등을 사용해서, 254 nm 의 자외선을 20 mW/cm^2 의 강도로, 180 초간 조사하여 가스 발생시킨 후에, 25 ℃, 인장 속도 300 mm/분의 조건으로 180° 필링 시험을 실시하였다.

[0222] 또한, 비교예 1, 2, 4 에서는, 300 ℃ 10 분 가열 후에 유리판과의 사이에 들뜸이나 보이드가 발생했기 때문에, 측정 불가로 하고, 비교예 3 에서는, 300 ℃ 10 분 가열 후에 고착되어 측정할 수 없었다.

[0223] (4) 경화 후 또한 300 ℃ 20 분 가열 후의 벗겨짐 및 박리성의 평가

[0224] 실시예 2 ~ 4 및 12 ~ 17 에서 얻어진 가고정재에 대해서는, 추가로 하기의 평가를 실시하였다.

[0225] 얻어진 가고정재를 1 인치의 폭으로 커트한 후, 1 ㎜ 두께의 유리에 열 라미네이터 (Leon13DX) 로 100 ℃, 속도 메모리 3 으로 1 회 가열 라미네이트하였다. 라미네이트 후, 유리측으로부터 초고압 수은등을 사용하여, 405 ㎚ 의 자외선을 20 ㎽/㎠ 의 강도로 150 초간 조사하였다. 경화 후, 이형 PET 필름을 박리하고, 유리측으로부터 300 ℃ 의 핫플레이트로 20 분간 가열하였다. 또한, 이 시험을 5 회 실시하였다.

[0226] 경화 후 또한 300 ℃ 20 분 가열 후의 가고정재의 외관을 육안으로 보아 관찰하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다.

[0227] 벗겨짐 있음 : 5 회 모든 시험에 있어서, 유리와의 사이에 벗겨짐이 확인되지 않았다

[0228] 벗겨짐 없음 : 5 회 중 1 회 이상의 시험에 있어서, 유리와의 사이가 일부 들떠 있었다

[0229] 경화 후 또한 300 ℃ 20 분 가열 후의 가고정재에 대하여, 25 ℃, 인장 속도 300 ㎜/분의 조건으로 180° 필링 시험을 실시하였다. 또한, 이 시험을 5 회 실시하였다. 가고정재의 박리성에 대해서, 이하의 기준에 의해 평가하였다. 또한, 벗겨짐의 시험에 있어서 들뜸이 발생한 것 (벗겨짐 있음) 은 평가를 실시하지 않았다.

[0230] ◎ : 5 회 모든 시험에 있어서, 박리 가능하였다

[0231] ○ : 5 회 중 1 ∼ 4 회의 시험에 있어서, 박리 가능하였다

[0232] × : 5 회 모든 시험에 있어서, 박리할 수 없었다

표 1

			실시예											비교예			
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
경화성 수지 조성물 (중량부)	말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1)	비스말레이미드 화합물(1-1)	-	30	-	25	20	-	-	-	-	-	30	-	100	-	-
		말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물(1-II)	70	-	30	25	-	80	70	70	70	70	-	100	-	-	70
	이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2)	말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-1)	30	70	70	50	80	20	30	30	30	30	70	-	-	100	-
		기타 반응성 수지 (아크릴계 반응성 수지)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
	실리콘 화합물	EBECRYL350	5	5	5	5	5	5	1	-	5	5	5	5	5	5	5
	불소 화합물	메가팍	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
	기계 발생제	BHT-2Na	-	-	-	-	-	-	-	-	5	50	30	-	-	-	-
	광중합 개시제	Irgacure819	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
물성	5% 중량 감소 온도 (℃)		422	422	426	420	423	430	425	423	423	424	421	425	411	426	393
	경화 후의 겔 분율 (중량%)		87	82	80	85	81	88	86	86	85	84	82	85	84	0	90
평가	보이드/들뜸		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×
	경화 후 또한 300℃ 10 분 가열 후의 박리성		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	××
	경화 후 또한 300℃ 10 분 가열 후의 25℃에 있어서의 유리에 대한 접착력(N/inch)		0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.2	0.1	측정 불가	측정 불가	고착	측정 불가

[0233]

표 2

			실시예												
			2	3	4	12	13	14	15	16	17				
경화성 수지 조성물 (중량부)	말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1)	비스말레이미드 화합물 (1-1)	30	-	25	30	30	30		30	25				
		말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II)	-	30	25	-	-	-	30	-	25				
	이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2)	말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-I)	70	70	50	70	70	70	70	70	50				
		기타 반응성 수지 (아크릴계 반응성 수지)	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	실리콘 화합물	EBECRYL350	5	5	5	5	5	5	-	5	5				
	불소 화합물	메가팍	-	-	-	-	-	-	5	-					
	무기 충전재	MT-10 (15nm)	-	-	-	1	5	15	1	-	5				
		5X (1 μm)	-	-	-	-	-	-	-	5	-				
	광중합 개시제	Irgacure819	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
물성	5% 중량 감소 온도 (℃)		422	426	420	422	428	432	435	428	422				
	경화 후의 겔 분율 (중량%)		82	80	85	82	82	81	80	82	85				
평가	보이드/들뜸		○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후의 박리성		○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후의 25 ℃ 에 있어서의 유리에 대한 점착력(N/inch)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.6	0.2	0.5	0.2				
	경화 후 또한 300 ℃ 20 분 가열 후	가열 후의 벗겨짐	벗겨짐 있음	벗겨짐 있음	벗겨짐 있음	벗겨짐 없음	벗겨짐 없음	벗겨짐 없음	벗겨짐 없음	벗겨짐 없음	벗겨짐 없음				
		박리성	-	-	-	○	○	○	○	○	○				

[0234]

표 3

				실시예	
				18	19
제 1 접착제층	경화성 수지 조성물 (중량부)	말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1)	비스말레이미드 화합물 (1-1)	25	25
			말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II)	25	25
		이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2)	말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-1)	50	50
		기재 발생제	BHT-2Na	30	30
		중합 개시제	Irgacure369	3	-
			퍼부틸 O	-	5
		두께 (μm)		50	50
	기재			없음	캠톤 필름
제 2 접착제층	경화성 수지 조성물 (중량부)	말레이미드기를 갖는 반응성 화합물 (1)	비스말레이미드 화합물 (1-1)	25	25
			말레이미드기를 갖고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 화합물 (1-II)	25	25
		이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2)	말레이미드기를 갖지 않고, 또한 이미드 골격을 주사슬의 반복 단위에 갖는 수지 (2-1)	50	50
		중합 개시제	Irgacure369	3	-
			퍼부틸 O	-	5
	두께 (μm)			50	50
물성	제 1 접착제층	5% 중량 감소 온도 (℃)		424	423
		경화 후의 겔 분율 (중량%)		85	88
	제 2 접착제층	5% 중량 감소 온도 (℃)		422	420
		경화 후의 겔 분율 (중량%)		85	85
평가	보이드/들뜸			○	○
	경화 후 또한 300 ℃ 10 분 가열 후의 박리성			○	○
	경화 후 또한 300℃ 10 분 가열 후의 25℃ 에 있어서의 유리에 대한 점착력(N/inch)		제 1 접착제층	0.05	0.1
			제 2 접착제층	0.7	0.7

[0235]

산업상 이용가능성

[0237] 본 발명에 의하면, 피착체와 지지체를 고정한 상태로 300 ℃ 이상의 고온 가공 처리를 실시하는 경우에도 지지체와의 사이의 보이드 및 들뜸의 발생을 억제할 수 있고, 고온 가공 처리를 거친 후에는 용이하게 박리할 수 있는 경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 그 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착제층을 갖는 가고정재, 및 그 가고정재를 사용한 전자 부품의 제조 방법을 제공할 수 있다.