



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

(45) 공고일자 2025년06월17일  
(11) 등록번호 10-2821176  
(24) 등록일자 2025년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 299/02 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08F 299/02 (2013.01)  
C08J 5/24 (2023.05)  
(21) 출원번호 10-2023-7019433  
(22) 출원일자(국제) 2022년02월25일  
심사청구일자 2024년10월16일  
(85) 번역문제출일자 2023년06월08일  
(65) 공개번호 10-2023-0150253  
(43) 공개일자 2023년10월30일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/007840  
(87) 국제공개번호 WO 2022/181758  
국제공개일자 2022년09월01일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2021-028150 2021년02월25일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2019172725 A  
W02020054601 A1  
KR1020160140586 A  
KR1020200060292 A

(73) 특허권자  
니폰 가야꾸 가부시끼가이샤  
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고  
(72) 발명자  
세키 마사토  
일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 기노카가구힌겐큐쇼 나이  
하시모토 마사노리  
일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 기노카가구힌겐큐쇼 나이  
히지카타 다이치  
일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 기노카가구힌겐큐쇼 나이  
(74) 대리인  
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 박영민

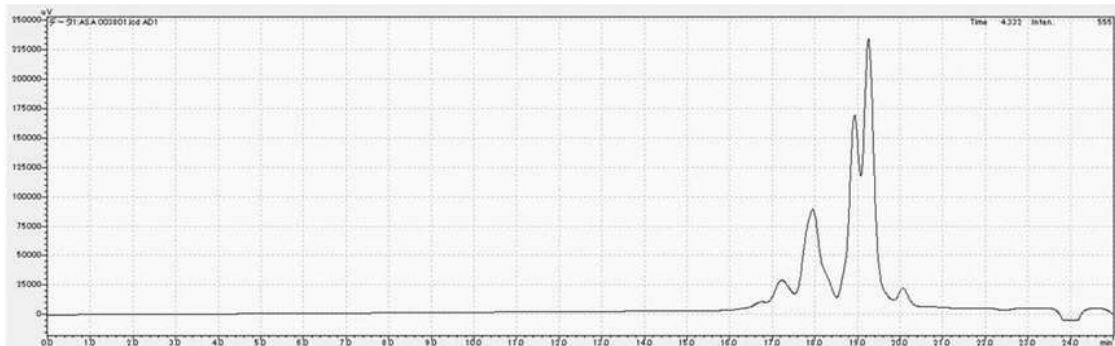
(54) 발명의 명칭 **경화성 수지 조성물, 프리프레그 및 그 경화물**

**(57) 요약**

본 발명은 우수한 내열성, 구리박 박리 강도, 유전 특성, 내습성을 나타내는 경화성 수지 조성물 및 그 경화물을 제공한다.

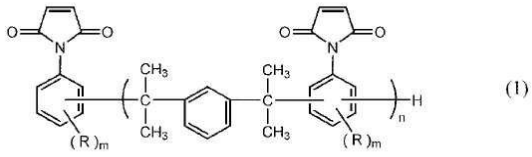
하기 식 (1)로 나타내는 말레이미드 화합물(A)와, 불포화 이중결합을 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물(B)를 함유 (뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



하고, 성분(A)와 성분(B)의 중량 비율이 50/50 ~ 5/95인 경화성 수지 조성물.

[화학식 1]



(식 (1) 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0 ~ 3의 정수를 나타낸다. n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 5$ 이다.)

---

명세서

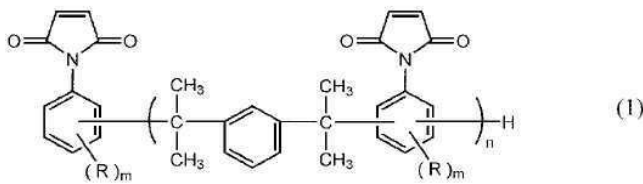
청구범위

청구항 1

하기 식 (1)로 나타내는 말레이미드 화합물(A)와, 불포화 이중결합을 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물(B)를 함유하고,

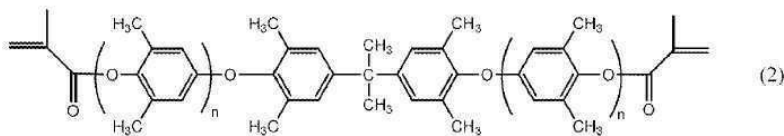
상기 성분(B)가 하기 식 (2)로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (4)로 나타내는 화합물이고, 상기 성분(A) 1 당량에 대하여 상기 성분(B)가 0.5 ~ 4.2 당량인 경화성 수지 조성물.

[화학식 1]



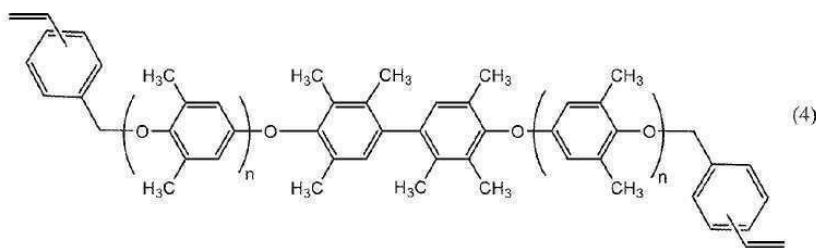
(식 (1) 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0 ~ 3의 정수를 나타낸다. n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 5$ 이다.)

[화학식 2]



(식 (2) 중, n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 10$ 이다.)

[화학식 3]



(식 (4) 중, n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 10$ 이다.)

청구항 2

청구항 1에 있어서, 경화 촉진제를 더 함유하는 경화성 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 경화성 수지 조성물을 시트 형상의 섬유 기재에 보유한 프리프레그.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물.

**청구항 5**

청구항 3에 기재된 프리프레그를 경화하여 얻어지는 경화물.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 경화성 수지 조성물, 프리프레그 및 그 경화물에 관한 것으로, 반도체 밀봉재, 프린트 배선 기판, 빌드업 적층판 등의 전기·전자 부품, 탄소 섬유 강화 플라스틱, 유리 섬유 강화 플라스틱 등의 경량 고강도 재료, 3D 프린팅 용도에 적합하게 사용된다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 전기·전자 부품을 탑재하는 적층판은 그 이용 분야의 확대에 의해 요구 특성이 광범위하고 고도화되고 있다. 예를 들면 종래, 반도체 칩은 금속제의 리드 프레임에 탑재하는 것이 주류였지만, CPU 등의 고도의 처리 능력이 있는 반도체 칩은 고분자 재료로 만들어지는 적층판에 탑재되는 경우가 많아지고 있다. CPU 등의 소자의 고속화가 진행되어 클록 주파수가 높아짐에 따라 신호 전파 지연이나 전송 손실이 문제가 되고, 배선판에 저유전율이나 저유전정접화가 요구되고 있다.

[0003] 통신 기술의 발달 면에서 최근 5G의 기운이 높아지고, Sub6뿐만 아니라 10GHz 이상, 특히 28GHz 이상의 준 밀리미터파, 밀리미터파를 이용한 통신 디바이스가 폭발적으로 증가할 것으로 예상되고 있으며, 기지국, 안테나, 통신 디바이스에서 고주파에 대응하는 기판 재료가 필요해지고 있다. 이들 기판 재료 등에 있어서는 전송 속도를 저하시키지 않게 하기 위해서 고도의 유전 특성(특히 유전정접)을 중요시하고 있고, 이들 영역에서 안정적으로 사용할 수 있는 재료가 요구되고 있다.

[0004] 또한, 최근 휴대 전화 등의 모바일 전자기기의 보급에 의해 정밀 전자기기가 옥외 환경이나 인체의 극 근방에서 사용·휴대되도록 되어 왔기 때문에 외적 환경(특히 내습열 환경)에 대한 내성이 필요한 것으로 여겨지고 있다. 또한 자동차 분야에서는 급속하게 전자화가 진행되고, 엔진 근처에 정밀 전자기기가 배치되는 경우도 있어, 내열·내습성이 보다 높은 레벨에서 요구되고 있다.

[0005] 특허문헌 1과 같은 비스페놀 A형 시아네이트에스테르 화합물과 비스말레이미드 화합물을 병용한 수지인 BT레진을 사용한 배선판은 내열성이나 내약품, 유전 특성 등이 우수하기 때문에 종래 고성능 배선판으로서 폭넓게 사용되어 왔지만, 상기와 같은 추가적인 고성능 대응을 하기 위해서는 개선이 필요하다.

[0006] 이러한 가운데, 시장에서 입수 가능한 말레이미드 수지는 상술한 용도에 종래 사용되어 온 에폭시 수지 등에 비하면 대폭적으로 내열성이 향상되어 고주파 영역에서 우수한 유전 특성을 발휘하지만, 높은 내열성을 갖는 말레이미드 수지는 내습성이 낮고, 또한 강직하기 때문에 부서지기 쉽고, 구리박에 대한 접착력이 낮다는 단점이 있다.

[0007] 이에 반하여, 특허문헌 2, 3과 같은 말레이미드 수지도 개발되어 있지만 아직 충분하다고는 할 수 없다.

[0008] 또한, 특허문헌 4와 같은 말레이미드 수지와 프로페닐기 함유 페놀 수지를 포함하는 조성물이 제안되어 있지만, 경화 반응시에 반응에 관여하지 않는 페놀성 수산기가 잔존해 버리기 때문에 유전 특성이 충분하지 않은 것에 더하여 흡수율이 높다는 문제가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특공소 54-30440호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특개평 3-100016호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 제5030297호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특개평 04-359911호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특공평 4-75222호 공보
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특공평 6-37465호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 우수한 내열성, 구리박 박리(peel) 강도, 유전 특성, 내습성을 나타내는 경화성 수지 조성물 및 그 경화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

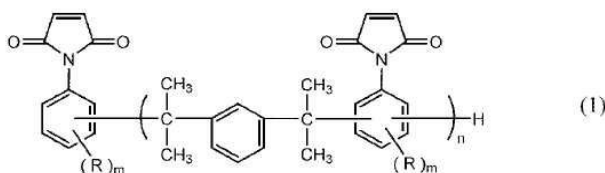
- [0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 특정 구조를 갖는 말레이미드 화합물과 불포화 이중결합을 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물로 이루어지는 경화성 수지 조성물의 경화물이 내열성, 구리박 박리 강도, 유전 특성, 내습성이 우수한 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

- [0012] 즉, 본 발명은 이하의 [1] 내지 [7]에 관한 것이다.

- [0013] [1]

- [0014] 하기 식 (1)로 나타내는 말레이미드 화합물(A)와, 불포화 이중결합을 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물(B)를 함유하고, 성분(A)와 성분(B)의 중량 비율이 50/50 ~ 5/95인 경화성 수지 조성물.

**화학식 1**



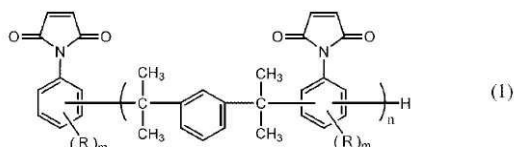
- [0015]

- [0016] (식 (1) 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0 ~ 3의 정수를 나타낸다. n은 반복 수이고, 그 평균 값은 1 < n < 5이다.)

- [0017] [2]

- [0018] 하기 식 (1)로 나타내는 말레이미드 화합물 (A)와, 불포화 이중결합을 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물(B)를 함유하고, 성분(A) 1 당량에 대하여 성분(B)가 0. 20 ~ 4.2 당량인 경화성 수지 조성물.

**화학식 2**



- [0019]

[0020] (식 (1) 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0 ~ 3의 정수를 나타낸다. n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 5$ 이다.)

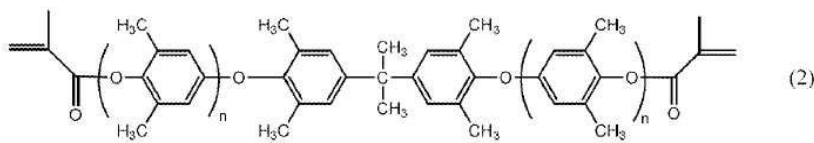
[0021] [3]

[0022] 상기 성분(B)가 (메트)아크릴기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물인, 전항 [1] 또는 [2]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0023] [4]

[0024] 상기 성분(B)가 하기 식 (2)로 나타내는 화합물 또는 하기 식 (4)로 나타내는 화합물인, 전항 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물.

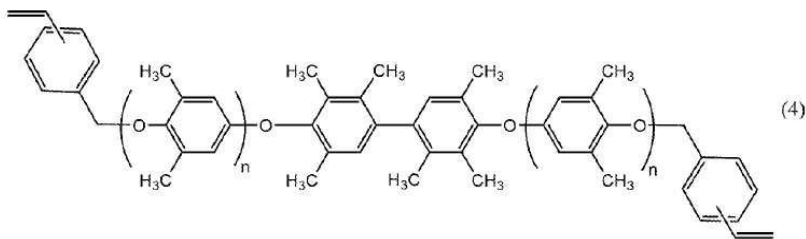
**화학식 3**



[0025]

[0026] (식 (2) 중, n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 10$ 이다.)

**화학식 4**



[0027]

[0028] (식 (4) 중, n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 10$ 이다.)

[0029] [5]

[0030] 경화 촉진제를 더 함유하는 전항 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0031] [6]

[0032] 전항 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 시트 형상의 섬유 기재에 보유한 프리프레그.

[0033] [7]

[0034] 전항 [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물, 또는 전항 [6]에 기재된 프리프레그를 경화하여 얻어지는 경화물.

**발명의 효과**

[0035] 본 발명의 경화성 수지 조성물의 경화물에 있어서는 내열성, 구리박 박리 강도, 유전 특성, 내습성이 우수한 효과를 갖는다.

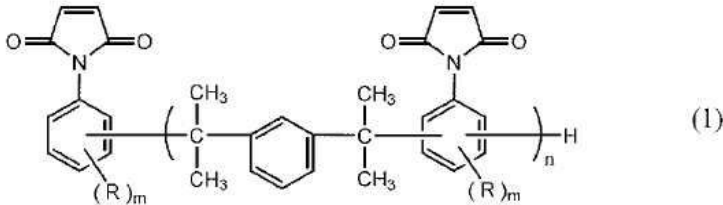
**도면의 간단한 설명**

- [0036] [도 1] 합성에 1의 GPC 차트이다.
- [도 2] 합성에 2의 GPC 차트이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

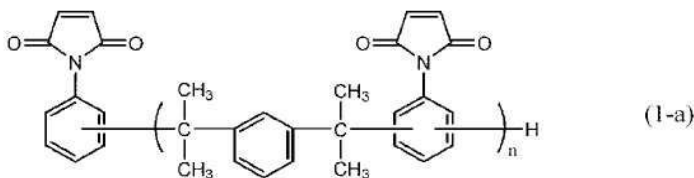
- [0037] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 이하에 설명한다.
- [0038] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 하기 식 (1)로 나타내는 말레이미드 화합물(A)와, 불포화 이중결합을 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물(B)를 함유한다.

**화학식 5**



- [0039]
- [0040] (식 (1) 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0 ~ 3의 정수를 나타낸다. n은 반복 수이고, 그 평균 값은  $1 < n < 5$ 이다.)
- [0041] 상기 식 (1)로 나타내는 화합물은 하기 식 (1-a)로 나타내는 경우가 특히 바람직하다.

**화학식 6**



- [0042]
- [0043] 상기 식(1) 중, n의 값은 말레이미드 수지의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 검출기: RI)의 측정에 의해 구해진 수평균 분자량의 값, 혹은 분리한 피크 각각의 면적비로부터 산출 할 수 있다.
- [0044] 상기 식 (1) 중, n=1인 경우 용제에의 용해성이 낮고, 또한 n이 5 이상인 경우 성형시의 플로우성이 나빠져 경화물로서의 특성을 충분히 발휘할 수 없다.
- [0045] 성분(A)는 분자량 분포를 갖는 것이 바람직하고, 상기 식 (1) 중, n=1체의 GPC 분석(RI)에 의한 함유량은 98면적% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 ~ 90 면적%, 더욱 바람직하게는 30 ~ 80 면적%, 특히 바람직하게는 40 ~ 80 면적%의 범위이다. n=1체의 함유량이 98 면적% 이하이면 내열성이 양호해진다. 또한, 결정성이 저하되어 용제 용해성이 양호해진다. 한편, n=1체의 하한값이 20 면적% 이상이면 수지 용액의 점도가 저하되어 함침성이 양호해진다. 또한 고체로서 취출시에 저온에서 용제를 제거할 수 있기 때문에 자기 중합이 일어나기 어려워 취급이 용이해진다.
- [0046] 성분(A)는 말레이미드기에 대한 배향성이 상이한 비대칭 구조의 비율을 많게 함으로써 용제 용해성이 양호해지고, 또한 그 경화물에 있어서 유전 특성을 향상시킬 수 있다. 상기 식 (1)의 n=1체 중의 배향비는 HPLC 분석(225nm)으로부터 구할 수 있고, 오르토-파라체는 n=1체 총량 중 30면적% 이상 60면적% 미만인 것이 바람직하고, 35 면적% 이상 55 면적% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 40 면적% 이상 55 면적% 미만인 것이 특히 바람직하다.
- [0047] 성분(A)의 연화점은 50℃ ~ 150℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80℃ ~ 120℃이며, 더욱 바람직하게는

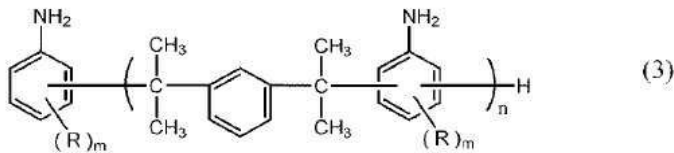
90℃ ~ 120℃, 특히 바람직하게는 95℃ ~ 120℃이다. 또한, 150℃에서의 용융 점도는 0.05 ~ 100Pa·s, 바람직하게는 0.1 ~ 40Pa·s이다.

[0048] 이하, 성분(A)의 제조 방법에 대하여 설명하지만, 본 제법에 한정되는 것은 아니다.

[0049] [방향족 아민 수지의 제조 방법]

[0050] 성분(A)는 전구체로서 하기 식 (3)으로 나타내는 방향족 아민 수지를 사용할 수 있다.

**화학식 7**



[0051]

[0052] (식 (3) 중, R은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. m은 0 ~ 3의 정수를 나타낸다. n은 반복 수이고, 그 평균 값은 1 < n < 5이다.)

[0053] 상기 식 (3)으로 나타내는 방향족 아민 수지의 제법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 특허문헌 5에서는 아닐린과 m-디이소프로페닐벤젠 또는 m-디(α-히드록시이소프로필)벤젠을 산성 촉매의 존재하에서 180 ~ 250℃로 반응시킴으로써 상기 식 (3)에서의 n=1체가 주성분으로서 얻어진다. n=1체 중에는 1,3-비스(p-아미노쿠밀)벤젠, 1,3-비스(o-아미노쿠밀)벤젠과 같은 아닐린 2 분자에 대한 배향성이 동일한 대칭 구조의 화합물이나 1-(o-아미노쿠밀)-3-(p-아미노쿠밀)벤젠과 같은 아닐린 2 분자에 대한 배향성이 상이한 비대칭 구조의 화합물의 3개의 이성체가 포함되어 있다. 또한, 부성분으로서 n=2 ~ 5체도 생성되지만, 특허문헌 5에서는 이들을 정석에 의해 정제하여 순도 98%의 1,3-비스(p-아미노쿠밀)벤젠을 얻고 있다. 또한, 특허문헌 6에서는 1,3-비스(p-아미노쿠밀)벤젠을 말레이미드화하여 N,N'-(1,3-페닐렌-디-(2,2-프로필리덴)-디-p-페닐렌)비스말레이미드를 합성하여 결정의 생성물을 얻고 있지만, 이것을 용제에 용해하기 위해서는 가열이 필요하고, 가열 후에 실온에 방치하면 수시간에 결정이 석출되어 버린다. 그 때문에 수지 조성물을 조정하는 경우에도 결정이 석출될 가능성이 있고, N,N'-(1,3-페닐렌-디-(2,2-프로필리덴)-디-p-페닐렌)비스말레이미드의 농도가 높을수록 결정화의 가능성이 높아진다. 프린트 배선판이나 복합재를 작성하기 위해서 유리 클로스나 탄소 섬유를 바니시에 함침시켜 수지를 부착시키지만, 결정이 석출되어 버리면 함침 작업이 불가능해지고, 한편 용해 상태를 유지하기 위해서 온도를 올리면 조성물의 반응이 빨라져 바니시의 가사 시간이 짧아져 버린다.

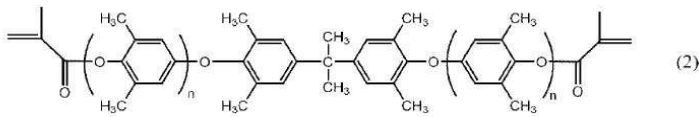
[0054] 상기 식 (3)으로 나타내는 방향족 아민 수지를 합성할 때, 사용되는 산성 촉매는 염산, 인산, 황산, 포름산, 염화아연, 염화제이철, 염화알루미늄, p-톨루엔술포산, 메탄술포산 등의 산성 촉매 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 염산, p-톨루엔술포산, 메탄술포산 등의 프로톤산이 바람직하다. 이들은 단독으로도 2종 이상 병용해도 된다. 촉매의 사용량은 사용되는 아닐린 100중량%에 대하여 바람직하게는 1 ~ 12중량%, 더욱 바람직하게는 1 ~ 10중량%, 특히 바람직하게는 1 ~ 7중량%이며, 12중량%보다 많으면 목적으로 하는 비대칭 구조의 화합물이 적고, 대칭 구조를 갖는 화합물이 우선하여 생겨 버린다. 한편, 1% 미만이면 반응의 진행이 느려질 뿐만 아니라, 반응을 완결할 수 없는 경우도 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0055] 반응은 필요에 따라 톨루엔, 크실렌 등의 유기 용제를 사용하여 행해도 무용제로 행해도 된다. 예를 들어, 아닐린과 용제의 혼합 용액에 산성 촉매를 첨가한 후, 촉매가 물을 포함하는 경우에는 공비에 의해 물을 계내로부터 제거하는 것이 바람직하다. 그 후에 디이소프로페닐벤젠 또는 디(α-히드록시이소프로필)벤젠을 첨가하고, 그 후 용제를 계 내로부터 제외하면서 승온하여 140 ~ 190℃, 바람직하게는 160 ~ 190℃로 5 ~ 50시간, 바람직하게는 5 ~ 30시간 동안 반응을 행한다. 반응 온도가 너무 높은 경우, 비대칭 구조가 생성 후에 재결합하여 대칭 구조가 우선하여 생겨버림으로써 목적으로 하는 용제 용해성, 전기 특성을 발휘할 수 없다. 디(α-히드록시이소프로필)벤젠을 사용했을 때에는 물이 부생되기 때문에 승온시에 용제와 공비시키면서 계 내로부터 제거한다. 반응 종료 후, 알칼리 수용액으로 산성 촉매를 중화 후, 유층에 비수용성 유기 용제를 첨가하여 페수가 중성이 될 때까지 수세를 반복한 후, 용제 및 과잉의 아닐린 유도체를 가열 감압 하에서 제거한다. 활성 백토나 이온 교환 수지를 사용한 경우에는 반응 종료 후에 반응액을 여과하여 촉매를 제거한다.

- [0056] 또한, 반응 온도나 촉매의 종류에 따라서는 디페닐아민이 부생하기 때문에 필요에 따라 제거하는 것이 바람직하다. 고온·고진공하에서, 또는 수증기 증류 등의 수단을 이용하여 디페닐아민 유도체를 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.2 중량% 이하까지 제거한다.
- [0057] [말레이미드 수지의 제조 방법]
- [0058] 성분(A)는 상기 공정에 의해 얻어지는 상기 식 (3)으로 나타내는 방향족 아민 수지와, 말레산 또는 무수 말레산(이하, 「말레산 무수물」이라고도 한다.)를 용제, 촉매의 존재하에 부가 또는 탈수 축합 반응시킴으로써 얻어진다.
- [0059] 반응에 사용되는 용제는 반응 중에 생성되는 물을 계 내에서 제거할 필요가 있기 때문에 비수용성 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 용제, 시클로헥산, n-헥산 등의 지방족 용제, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르계 용제, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논 등의 케톤계 용제 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0060] 또한, 상기 비수용성 용제에 더하여 비양성자성 극성 용제를 병용할 수도 있다. 예를 들면, 디메틸술폰, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있고, 2종 이상을 병용해도 된다. 비양성자성 극성 용제를 사용하는 경우는 병용하는 비수용성 용제보다 비점이 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0061] 또한, 반응에서 사용하는 촉매는 산성 촉매이며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, p-톨루엔술폰산, 히드록시-p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 황산, 인산 등을 들 수 있다. 산 촉매의 사용량은 방향족 아민 수지에 대하여 통상 0.1 ~ 10중량%, 바람직하게는 1 ~ 5중량%이다.
- [0062] 예를 들면, 톨루엔과 N-메틸-2-피롤리돈에 상기 식 (3)으로 나타내는 방향족 아민 수지를 용해하고, 거기에 말레산 무수물을 첨가하여 아믹산을 생성하고, 그 후 p-톨루엔술폰 산을 첨가하여 환류 조건 하에서 생성된 물을 계 내로부터 제거하면서 반응을 행한다.
- [0063] 또는 말레산 무수물을 톨루엔에 용해하고, 교반하에 상기 식 (3)으로 나타내는 방향족 아민 수지의 N-메틸-2-피롤리돈 용액을 첨가하여 아믹산을 생성하고, 그 후, p-톨루엔술폰산을 첨가하여 환류 조건 하에서 생성된 물을 계 내로부터 제거하면서 반응을 행한다.
- [0064] 또는 말레산 무수물을 톨루엔에 용해하고, p-톨루엔술폰산을 첨가하고, 교반·환류 상태에서 상기 식 (3)으로 나타내는 방향족 아민 수지의 N-메틸-2-피롤리돈 용액을 적하하면서 도중에 공비되어 나오는 물은 계 밖으로 제거하고, 톨루엔은 계내로 되돌리면서 반응을 행한다(이상, 제 1 단 반응).
- [0065] 어떠한 방법에 있어서도 말레산 무수물은 상기 식 (3)으로 나타내는 방향족 아민 수지의 아미노기에 대하여 통상 1.0 ~ 3.0배 당량, 바람직하게는 1.2 ~ 2.0배 당량 사용한다.
- [0066] 미폐환의 아믹산을 적게 하기 위해서는 상기에 열거한 말레이미드화 반응 후에 반응 용액에 물을 첨가하고, 수지 용액층과 수층으로 분리시켜 과잉의 말레산이나 무수 말레산, 비양성자성 극성 용매, 촉매 등은 수층층에 용해되어 있기 때문에 이것을 분액 제거하고, 나아가 동일한 조작을 반복하여 과잉의 말레산이나 무수 말레산, 비양성자성 극성 용매, 촉매의 제거를 철저히 한다. 과잉의 말레산이나 무수 말레산, 비양성자성 극성 용매, 촉매가 제거된 유기층의 말레이미드 수지 용액에 촉매를 다시 첨가하여 가열 환류 조건 하에서의 잔존 아믹산의 탈수 폐환 반응을 다시 행하는 것에 의해 산가가 낮은 말레이미드 수지 용액이 얻어진다(이상, 제 2 단 반응).
- [0067] 재탈수 폐환 반응의 시간은 통상 1 ~ 5시간, 바람직하게는 1 ~ 3시간이며, 필요에 따라 전술한 비양성자성 극성 용제를 첨가해도 된다. 반응 종료 후, 냉각하고, 수세수가 중성이 될 때까지 수세를 반복한다. 그 후, 가열 감압하에서 물을 공비 탈수로 제거하고 나서, 용제를 증류 제거하거나, 별도의 용제를 첨가하거나 하여 원하는 농도의 수지 용액으로 조정해도 되고, 용제를 완전히 증류 제거하고 고체의 수지로서 취출해도 된다.
- [0068] 다음으로, 성분(B)에 대하여 설명한다.
- [0069] 성분(B)는 불포화 이중결합 및 폴리페닐렌 에테르 구조를 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 성분(B) 중의 불포화 이중결합으로서는 (메트)아크릴기, 스티렌기, 알릴기, 비닐기, 메탈릴기를 들 수 있고, (메트)아크릴기인 것이 바람직하다. 시판품으로서는 하기 식 (2)로 나타내는 SA-9000-111 (Sabic사 제조, 메타크릴기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물)이나 하기 식 (4)로 나타내는 OPE-2St 1200 (미쓰비시가스화학사 제조, 스티렌기를

갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물) 등을 들 수 있다. 특히, 유전 특성의 관점에서 하기 식 (2)로 나타내는 화합물이 바람직하다.

**화학식 8**

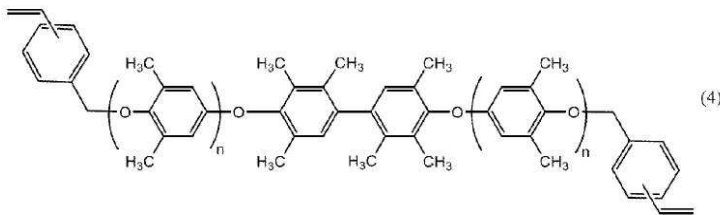


[0070]

[0071]

(식 (2) 중, n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 10$ 이다.)

**화학식 9**



[0072]

[0073]

(식 (4) 중, n은 반복 수이고, 그 평균값은  $1 < n < 10$ 이다.)

[0074]

성분(B)의 중량 평균 분자량 (Mw)은 500 ~ 5000인 것이 바람직하고, 2000 ~ 5000인 것이 보다 바람직하고, 2000 ~ 4000인 것이 더욱 바람직하다. 분자량이 500 이상이면 경화물의 내열성이 향상된다. 분자량이 5000 이하이면 용융 점도가 낮아져 충분한 유동성을 얻을 수 있고, 성형성이 양호해진다. 또한, 반응성이 향상되기 때문에 경화 시간을 짧게 할 수 있고, 경화물의 내열성도 향상된다. 중량 평균 분자량은 구체적으로는 겔 투과 크로마토그래피 등을 사용하여 측정할 수 있다.

[0075]

성분(B)는 폴리페닐렌 에테르 화합물을 메타크릴클로라이드, 아크릴클로라이드, 클로로메틸스티렌 등의 불포화 이중결합을 갖는 화합물과 반응시킴으로써 라디칼 중합성을 부여할 수 있다.

[0076]

폴리페닐렌 에테르 화합물은 중합 반응에 의해 얻어진 것이어도 되고, 중량 평균 분자량 10000 ~ 30000의 고분자량의 폴리페닐렌 에테르 화합물을 재분배 반응시켜 얻어진 것이어도 된다. 재분배 반응은 예를 들어, 고분자량의 폴리페닐렌 에테르 화합물을 톨루엔 등의 용매 중에서 페놀 화합물과 라디칼 개시제의 존재하에 가열하여 재분배 반응시킨다. 이와 같이 재분배 반응에 의해 얻어지는 폴리페닐렌 에테르 화합물은 분자쇄의 양 말단에 경화에 기여하는 페놀계 화합물에 유래하는 수산기를 갖기 때문에 보다 높은 내열성을 유지할 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한, 중합 반응에 의해 얻어지는 폴리페닐렌 에테르 화합물은 우수한 유동성을 나타내는 점에서 바람직하다.

[0077]

폴리페닐렌 에테르 화합물의 분자량의 조절은 중합 반응에 의해 얻어지는 폴리페닐렌 에테르 화합물의 경우, 중합 조건 등을 조정함으로써 행할 수 있다. 또한, 재분배 반응에 의해 얻어지는 폴리페닐렌 에테르 화합물의 경우는 재분배 반응의 조건 등을 조정함으로써 분자량을 조절할 수 있다. 보다 구체적으로는 재분배 반응에 사용하는 페놀계 화합물의 배합량을 조정하는 것 등을 생각할 수 있다. 즉, 페놀계 화합물의 배합량이 많을수록 얻어지는 성분 폴리페닐렌 에테르 화합물의 분자량이 낮아진다.

[0078]

또한, 폴리페닐렌 에테르 화합물의 구체적인 예로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌에테르) 등을 들 수 있다. 즉, 재분배 반응에 의해 얻어지는 성분(B)의 경우에는 고분자량의 폴리페닐렌 에테르 화합물로서 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌에테르)를 사용하여 얻어진 폴리페닐렌 에테르 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 상기 재분배 반응에 사용되는 페놀계 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 비스페놀 A, 페놀 노볼락, 크레졸 노볼락 등과 같이 페놀성 수산기를 분자 중에 2개 이상 갖는 다관능의 페놀계 화합물이 바람직하게 사용된다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0079] 본 발명의 경화성 수지 조성물 중의 성분(A)과 성분(B)의 중량 비율은 50/50 ~ 5/95인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30/70 ~ 5/95이며, 더욱 바람직하게는 25/75 ~ 5/95이며, 특히 바람직하게는 25/75 ~ 10/90이다. 또한, 성분(A)와 성분(B)의 관능기 당량 비율로서는 성분(A) 1 당량에 대하여 성분(B)는 0.2 ~ 4.2 당량인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 , 0.5 ~ 4.2 당량이고, 더욱 바람직하게는 0.7 ~ 4.2 당량이며, 특히 바람직하게는 0.7 ~ 2.0 당량이다. 성분(B)가 0.2 당량 미만인 경우 말레이미드기가 증가하기 때문에 흡수 특성의 악화나 경화물이 부서지기 쉬워지기 때문에 구리박 박리 강도가 저하된다. 한편, 성분(B)가 4.2 당량보다 많은 경우 가교 밀도가 저하되어 내열성이 나빠진다.
- [0080] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 성분(A) 및 성분(B) 이외에도 공지된 임의의 수지 재료를 사용할 수 있다. 구체적으로는 페놀 수지, 에폭시 수지, 아민 수지, 활성 알켄 함유 수지, 이소시아네이트 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 프로페닐 수지, 메탈릴 수지, 활성 에스테르 수지 등을 들 수 있고, 1종류로 사용해도 또는 복수 병용해도 된다. 또한, 성분(A) 이외의 말레이미드 화합물을 병용해도 상관없다.
- [0081] 페놀 수지, 에폭시 수지, 아민 수지, 활성 알켄 함유 수지, 이소시아네이트 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 시아네이트 에스테르 수지, 활성 에스테르 수지로서는 각각 이하에 예시하는 것을 사용할 수 있지만, 이들에 한정 되는 것은 아니다.
- [0082] 페놀 수지: 페놀류(페놀, 알킬 치환 페놀, 방향족 치환 페놀, 하이드로퀴논, 레졸신, 나프톨, 알킬 치환 나프톨, 디히드록시벤젠, 알킬 치환 디히드록시벤젠, 디히드록시나프탈렌 등)과 각종 알데히드, 포름알데히드 벤즈알데히드, 알킬 치환 벤즈알데히드, 히드록시벤즈알데히드, 나프토알데히드, 글루타르알데히드, 프탈알데히드, 크로톤알데히드, 신남알데히드, 푸르푸랄 등)과의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물(디시클로펜타디엔, 테르펜류, 비닐시클로헥센, 노르보르나디엔, 비닐노르보르넨, 테트라히드로인덴, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디이소프로페닐비페닐, 부타디엔, 이소프렌 등)과의 중축합물, 페놀류와 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논)과의 중축합물, 페놀류와 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논 등)과의 중축합물, 페놀류와 치환 비페닐류(4,4'-비스(클로르메틸)-1,1'-비페닐 및 4,4'-비스(메톡시메틸)-1,1'-비페닐 등), 혹은 치환 페닐류(1,4-비스(클로르메틸)벤젠, 1,4-비스(메톡시메틸)벤젠 및 1,4-비스(히드록시메틸)벤젠 등) 등과의 중축합에 의해 얻어지는 페놀 수지, 비스페놀류와 각종 알데히드의 중축합물, 폴리페닐렌 에테르.
- [0083] 에폭시 수지: 상기의 페놀 수지, 알코올류 등을 글리시딜화한 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 4-비닐-1-시클로헥센디아폭사이드나 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4'-에폭시시클로헥산카르복실레이트 등을 대표로 하는 치환식 에폭시 수지, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄(TGDDM)이나 트리글리시딜-p-아미노페놀 등을 대표로 하는 글리시딜아민계 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지.
- [0084] 아민 수지: 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 이소포론디아민, 나프탈렌디아민, 아닐린 노볼락, 오르소 에틸아닐린 노볼락, 아닐린과 크실릴렌 클로라이드의 반응에 의해 얻어지는 아닐린 수지, 일본 특허 제6429862 호 공보에 기재된 치환 비페닐류(4,4'-비스(클로르메틸)-1,1'-비페닐 및 4,4'-비스(메톡시메틸)-1,1'-비페닐 등), 또는 치환 페닐류(1,4-비스(클로르메틸)벤젠, 1,4-비스(메톡시메틸)벤젠 및 1,4-비스(히드록시메틸)벤젠 등)과의 반응에 의해 얻어지는 아민 수지.
- [0085] 활성 알켄 함유 수지: 상기의 페놀 수지와 활성 알켄 함유 할로젠계 화합물(클로르메틸스티렌, 알릴 클로라이드, 메탈릴 클로라이드, 아크릴산 클로라이드 등)의 중축합물, 활성 알켄 함유 페놀류(2-알릴페놀, 2-프로페닐페놀, 4-알릴페놀, 4-프로페닐페놀, 오이게놀, 이소오이게놀 등)과 할로젠계 화합물(4,4'-비스(메톡시메틸)-1,1'-비페닐, 1,4-비스(클로르메틸)벤젠, 4,4'-디플루오로벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디브로모벤조페논, 염화시아누르 등)의 중축합물, 에폭시 수지 또는 알코올과 치환 또는 비치환된 아크릴레이트류(아크릴레이트, 메타크릴레이트 등)의 중축합물, 말레이미드 수지(4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 폴리페닐메탄말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, 2,2'-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 4,4'-디페닐에테르비스말레이미드, 4,4'-디페닐술폰비스말레이미드, 1,3-비스(3-말레이미드페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-말레이미드페녹시)벤젠).
- [0086] 이소시아네이트 수지: p-페닐렌디아소시아네이트, m-페닐렌디아소시아네이트, p-크실렌디아소시아네이트, m-크실렌디아소시아네이트, 2,4-톨릴렌디아소시아네이트, 2,6-톨릴렌디아소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디아소시아네이트, 나프탈렌디아소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류; 이소포론디아소시아네이트, 헥사메틸렌디아소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디아소시아네이트, 수소 첨가 크실렌디아소시아네이트, 노르보르넨디아

소시아네이트, 리신디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환 구조의 디이소시아네이트류; 이소시아네이트 모노머의 1종류 이상의 뷰렛체 또는 상기 디이소시아네이트 화합물을 3량화한 이소시아네이트체 등의 폴리이소시아네이트; 상기 이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물의 우레탄화 반응에 의해 얻어지는 폴리이소시아네이트;

[0087] 폴리아미드 수지: 아미노산(6-아미노카프로산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산, 파라아미노메틸벤조산 등), 락탐( $\epsilon$ -카프로락탐,  $\omega$ -운데칸락탐,  $\omega$ -라우로락탐) 및 디아민(에틸렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데칸디아민, 운데칸디아민, 도데칸디아민, 트리데칸디아민, 테트라데칸디아민, 펜타데칸디아민, 헵사데칸디아민, 헵타데칸디아민, 옥타데칸디아민, 노나데칸디아민, 에이코산디아민, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 2-메틸-1,8-디아미노옥탄 등의 지방족 디아민; 시클로헥산디아민, 비스-(4-아미노시클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)메탄 등의 지환식 디아민; 크실릴렌디아민 등의 방향족 디아민 등)과 디카르복실산(옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸산, 도데칸산 등의 지방족 디카르복실산; 테레프탈산, 이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨술포이소프탈산, 헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산; 시클로헥산디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산; 이들 디카르복실산의 디알킬에스테르, 및 디클로라이드)과의 혼합물에서 선택된 1종 이상을 주된 원료로 한 중합물.

[0088] 폴리아미드 수지: 상기의 디아민과 테트라카르복실산 이무수물(4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산 무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-푸라닐)-3-메틸-시클로헥센-1,2 디카르복실산 무수물, 피로멜리트산 이무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 메틸렌-4,4'-디프탈산 이무수물, 1,1-에틸리덴-4,4'-디프탈산 이무수물, 2,2'-프로필리덴-4,4'-디프탈산 이무수물, 1,2-에틸렌-4,4'-디프탈산 이무수물, 1,3-트리메틸렌-4,4'-디프탈산 이무수물, 1,4-테트라메틸렌-4,4'-디프탈산 이무수물, 1,5-펜타메틸렌-4,4'-디프탈산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 티오-4,4'-디프탈산 이무수물, 술포닐-4,4'-디프탈산 이무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페닐)벤젠 이무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 이무수물, 1,3-비스[2-(3,4-디카르복시페닐)-2-프로필]벤젠 이무수물, 1,4-비스[2-(3,4-디카르복시페닐)-2-프로필]벤젠 이무수물, 비스[3-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]메탄 이무수물, 비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]메탄 이무수물, 2,2-비스[3-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페녹시)디메틸실란 이무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물, 1,4,5,8-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌 테트라카르복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-안트라센 테트라카르복실산 이무수물, 1,2,7,8-페난트렌테트라카르복실산 이무수물, 에틸렌테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물, 시클로헥산-1,2,3,4-테트라카르복실산 이무수물, 시클로헥산-1,2,4,5-테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-비시클로헥실테트라카르복실산 이무수물, 카르보닐-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 이무수물, 메틸렌-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 이무수물, 1,2-에틸렌-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 이무수물, 1,1-에틸리덴-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 이무수물, 2,2-프로필리덴-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 이무수물, 옥시-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 이무수물, 티오-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 이무수물, 술포닐-4,4'-비스(시클로헥산-1,2-디카르복실산) 이무수물, 비시클로[2,2,2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이무수물, rel-[1S,5R,6R]-3-옥사비시클로[3,2,1]옥탄-2,4-디온-6-스피로-3'-(테트라히드로푸란-2',5'-디온), 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 무수물, 에틸렌글리콜-비스-(3,4-디카르복실산 무수물 페닐)에테르, 4,4'-비페닐비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물)과의 중축합물.

[0089] 시아네이트 에스테르 수지: 페놀 수지를 할로겐화 시안과 반응시킴으로써 얻어지는 시아네이트 에스테르 화합물이며, 구체적으로는 디시아네이트 벤젠, 트리시아네이트 벤젠, 디시아네이트 나프탈렌, 디시아네이트 비페닐, 2,2'-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 비스(4-시아네이트페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 2,2'-비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)프로판, 2,2'-비스(4-시아네이트페닐)에탄, 2,2'-비스(4-시아네이트페닐)헥사플로로프로판, 비스(4-시아네이트페닐)술포, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 페놀노볼락시아네이트, 페놀·디시클로펜타디엔 공축합물의 수산기를 시아네이트기로 변환한 것 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는

것은 아니다.

- [0090] 또한, 일본 특허 공개 제2005-264154호 공보에 합성 방법이 기재되어 있는 시아네이트 에스테르 화합물은 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 시아네이트 에스테르 화합물로서 특히 바람직하다.
- [0091] 시아네이트 수지는 필요에 따라 시아네이트기를 삼량화시켜 sym-트리아진환을 형성하기 위해 나프텐산아연, 나프텐산코발트, 나프텐산구리, 나프텐산납, 옥틸산아연, 옥틸산주석, 납아세틸아세토네이트, 디부틸주석말레이트 등의 촉매를 함유시킬 수도 있다. 촉매는 경화성 수지 조성물의 합계 질량 100질량부에 대하여 통상 0.0001 ~ 0.10질량부, 바람직하게는 0.00015 ~ 0.0015질량부 사용한다.
- [0092] 활성 에스테르 수지: 에폭시 수지 등, 경화성 수지의 경화제로서 1분자 중에 1개 이상의 활성 에스테르기를 갖는 화합물을 필요에 따라 사용할 수 있다. 활성 에스테르계 경화제로서는 페놀 에스테르류, 티오펜올 에스테르류, N-히드록시아민 에스테르류, 복소환 히드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하다. 해당 활성 에스테르계 경화제는 카르복실산 화합물 및 티오펜올 화합물의 적어도 어느 하나의 화합물과 히드록시 화합물 및 티올 화합물의 적어도 어느 하나의 화합물과의 축합 반응에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 특히, 내열성 향상의 관점에서 카르복실산 화합물과 히드록시 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 바람직하고, 카르복실산 화합물과 페놀 화합물 및 나프톨 화합물의 적어도 어느 하나의 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제 작용제가 바람직하다.
- [0093] 카르복실산 화합물로서는 예를 들면 벤조산, 아세트산, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다.
- [0094] 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는 예를 들면, 하이드로퀴논, 레졸신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-다이히드록시나프탈렌, 2,6-다이히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디엔형 디페놀 화합물, 페놀노볼락 등을 들 수 있다. 여기서, 「디시클로펜타디엔형 디페놀 화합물」이란 디시클로펜타디엔 1 분자에 페놀 2 분자가 축합하여 얻어지는 디페놀 화합물을 말한다.
- [0095] 활성 에스테르계 경화제의 바람직한 구체예로서는 디시클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀 노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀 노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 디시클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물이 보다 바람직하다. 「디시클로펜타디엔형 디페놀 구조」란 페닐렌-디시클로펜틸렌-페닐렌으로 이루어지는 2가의 구조 단위를 나타낸다.
- [0096] 활성 에스테르계 경화제의 시판품으로서는 예를 들면, 디시클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서, 「EXB9451」, 「EXB9460」, 「EXB9460S」, 「HPC-8000-65T」, 「HPC-8000H-65TM」, 「EXB-8000L-65TM」, 「EXB-8150-65T」(DIC사 제조); 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「EXB9416-70BK」(DIC사 제조); 페놀 노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「DC808」(미쓰비시화학사 제조); 페놀 노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「YLH1026」, 「YLH1030」, 「YLH1048」(미쓰비시화학사 제조); 페놀 노볼락의 아세틸화물인 활성 에스테르계 경화제로서 「DC808」(미쓰비시화학사 제조); 인 원자 함유 활성 에스테르계 경화제로서 DIC사 제조의 「EXB-9050L-62M」; 등을 들 수 있다.
- [0097] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 추가로 경화 촉진제(경화 촉매)를 병용하여 경화성을 향상시킬 수도 있다. 사용할 수 있는 경화 촉진제의 구체예로서, 올레핀 수지나 말레이미드 수지 등의 라디칼 중합 가능한 경화성 수지의 자기 중합이나 그 밖의 성분과의 라디칼 중합을 촉진하는 목적으로 라디칼 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 라디칼 중합 개시제로서는 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 아세틸아세톤퍼옥사이드 등의 케톤퍼옥사이드류, 과산화벤조일 등의 디아실퍼옥사이드류, 디쿠밀퍼옥사이드, 1,3-비스-(t-부틸퍼옥시이소프로필)-벤젠 등의 디알킬퍼옥사이드류, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 1,1-디-t-부틸퍼옥시시클로헥산 등의 퍼옥시케탈류, α-쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시벤조에이트 등의 알킬퍼옥시에스테르류, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 비스(4-t-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 1,6-비스(t-부틸퍼옥시카르보닐옥시)헥산 등의 퍼옥시카보네이트류, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠

멘하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시옥토에이트, 라우로일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물이나 아조비스이소부티로니트릴, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조계 화합물의 공지된 경화 촉진제를 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되는 것은 아니다. 케톤퍼옥사이드류, 디아실퍼옥사이드류, 하이드로퍼옥사이드류, 디알킬퍼옥사이드류, 퍼옥시케탈류, 알킬퍼에스테르류, 퍼옥시카보네이트류 등이 바람직하고, 디알킬퍼옥사이드류가 보다 바람직하다. 라디칼 중합 개시제의 첨가량으로서는 경화성 수지 조성물의 100질량부에 대하여 0.01 ~ 5질량부가 바람직하고, 0.01 ~ 3질량부가 특히 바람직하다. 사용하는 라디칼 중합 개시제의 양이 많으면 경화물의 유전 특성이 악화된다.

[0098] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 필요에 따라 라디칼 중합 개시제 이외의 경화 촉진제를 첨가 또는 병용해도 지장이 없다. 사용할 수 있는 경화 촉진제의 구체예로서는 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 2-(디메틸아미노메틸)페놀이나 1,8-디아자-비시클로(5,4,0)운데센-7 등의 제3급 아민류, 트리페닐포스핀 등의 포스핀류, 테트라부틸암모늄염, 트리아소프로필메틸암모늄염, 트리메틸데카닐암모늄염, 세틸트리메틸암모늄염, 헥사데실트리메틸 암모늄히드록시드 등의 4급 암모늄염, 트리페닐벤질포스포늄염, 트리페닐에틸포스포늄염, 테트라부틸포스포늄염 등의 4급 포스포늄염(4급염의 카운터 이온은 할로젠, 유기산 이온, 수산화물 이온 등 특별히 지정은 없지만, 특히 유기산 이온, 수산화물 이온이 바람직하다.), 옥틸산주석, 카르복실산아연(2-에틸헥산산아연, 스테아르산아연, 베헨산아연, 미리스틴산아연)이나 인산에스테르아연(옥틸인산아연, 스테아릴인산아연 등) 등의 아연 화합물 등 전이금속 화합물(전이금속염) 등을 들 수 있다. 경화 촉진제의 배합량은 경화성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 5.0 중량부가 필요에 따라 사용된다.

[0099] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 인 함유 화합물을 난연성 부여 성분으로서 함유시킬 수도 있다. 인 함유 화합물로서는 반응형의 것이어도 첨가형의 것이어도 된다. 인 함유 화합물의 구체예로서는 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리크실레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크레실-2,6-디크실레닐포스페이트, 1,3-페닐렌비스(디크실레닐포스페이트), 1,4-페닐렌비스(디크실레닐포스페이트), 4,4'-비페닐(디크실레닐포스페이트) 등의 인산에스테르류; 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스포페난트렌-10-옥사이드, 10(2,5-디히드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스포페난트렌-10-옥사이드 등의 포스포늄염; 에폭시 수지와 상기 포스포늄염의 활성 수소를 반응시켜 얻어지는 인 함유 에폭시 화합물, 적인 등을 들 수 있지만, 인산 에스테르류, 포스포늄염 또는 인 함유 에폭시 화합물이 바람직하고, 1,3-페닐렌비스(디크실레닐포스페이트), 1,4-페닐렌비스(디크실레닐포스페이트), 4,4'-비페닐(디크실레닐포스페이트) 또는 인 함유 에폭시 화합물이 특히 바람직하다. 인 함유 화합물의 함유량은 (인 함유 화합물)/경화성 수지 조성물 중의 수지 성분이 0.1 ~ 0.6(중량비)의 범위인 것이 바람직하다. 0.1 이하에서는 난연성이 불충분하고, 0.6 이상에서는 경화물의 흡습성, 유전 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다.

[0100] 나아가, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라 광안정제를 첨가해도 상관없다. 광 안정제로서는 힌더트 아민계의 광 안정제, 특히 HALS 등이 적합하다. HALS로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 대표적인 것으로는 디부틸아민·1,3,5-트리아진·N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,6-헥사메틸렌디아민과 N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민의 중축합물, 숙신산디메틸-1-(2-히드록시에틸)-4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 중축합물, 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일} {(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}], 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)[{3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시페닐}메틸]부틸말로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸)-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸록시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 2-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)-2-n-부틸말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) 등을 들 수 있다. HALS는 1종만이 사용되어도 되고, 2종 이상이 병용되어도 된다.

[0101] 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라 바인더 수지를 배합할 수도 있다. 바인더 수지로서는 부티랄계 수지, 아세탈계 수지, 아크릴계 수지, 에폭시-나일론계 수지, NBR-페놀계 수지, 에폭시-NBR계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 실리콘계 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 바인더 수지의 배합량은 경화물의 난연성, 내열성을 손상시키지 않는 범위인 것이 바람직하고, 수지 성분 100질량부에 대하여 0.05 ~ 50질량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 20질량부이다.

[0102] 나아가, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라 용융 실리카, 결정 실리카, 다공질 실리카, 알루미늄, 지르콘, 규산 칼슘, 탄산 칼슘, 석영 분말, 탄화 규소, 질화 규소, 질화 붕소, 지르코니아, 질화알루미늄, 흑연, 포스테라이트, 스테아타이트, 스피넬, 멀라이트, 티타니아, 탈크, 점토, 산화철, 석면, 유리 분말 등의 분

말, 또는 이들을 구형 또는 과쇄상으로 한 무기 충전제를 첨가할 수 있다. 또한, 특히 반도체 밀봉용의 경화성 수지 조성물을 얻는 경우, 상기의 무기 충전제의 사용량은 경화성 수지 조성물 중, 통상 80 ~ 92질량%, 바람직하게는 83 ~ 90질량%의 범위이다.

[0103] 나아가, 본 발명의 경화성 수지 조성물에는 필요에 따라 공지의 첨가제를 배합할 수 있다. 사용할 수 있는 첨가제의 구체예로서는 폴리부타디엔 및 그 변성물, 아크릴로니트릴 공중합체의 변성물, 폴리페닐렌 에테르, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리이미드, 불소 수지, 실리콘 겔, 실리콘 오일, 실란 커플링제와 같은 충전제의 표면 처리제, 이형제, 카본 블랙, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 등의 착색제를 들 수 있다. 이들 첨가제의 배합량은 수지 성분 100질량부에 대하여 바람직하게는 1,000질량부 이하, 보다 바람직하게는 700질량부 이하의 범위이다.

[0104] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 상기 각 성분을 소정의 비율로 균일하게 혼합함으로써 얻어지고, 통상 130 ~ 180℃에서 30 ~ 500초의 범위에서 예비 경화하고, 추가로 150 ~ 200℃에서 2 ~ 15 시간, 후경화함으로써 충분한 경화 반응이 진행되어 본 발명의 경화물이 얻어진다. 또한, 경화성 수지 조성물의 성분을 용제 등에 균일하게 분산 또는 용해시켜 용매를 제거한 후 경화시킬 수도 있다.

[0105] 이렇게 하여 얻어지는 본 발명의 경화성 수지 조성물은 내습성, 내열성, 고접착성, 저유전율, 저유전정점을 갖는다. 따라서, 본 발명의 경화성 수지 조성물은 내습성, 내열성, 고접착성, 저유전율, 저유전정점이 요구되는 광범위한 분야에서 사용할 수 있다. 구체적으로는 절연 재료, 적층판(프린트 배선판, BGA용 기판, 빌드업 기판 등), 밀봉 재료, 레지스트 등 모든 전기·전자 부품용 재료로서 유용하다. 또한, 성형 재료, 복합 재료 외에 도료 재료, 접착제, 3D 프린팅 등의 분야에도 사용할 수 있다. 특히 반도체 밀봉에 있어서는 내땀납 리플로우성이 유익한 것이 된다.

[0106] 반도체 장치는 본 발명의 경화성 수지 조성물로 밀봉된 것을 갖는다. 반도체 장치로서는 예를 들면 DIP(듀얼 인라인 패키지), QFP(쿼드 플랫 패키지), BGA(볼 그리드 어레이), CSP(칩 사이즈 패키지), SOP(스몰 아웃라인 패키지), TSOP(신스몰 아웃라인 패키지), TQFP(싱크워드 플랫 패키지) 등을 들 수 있다.

[0107] 본 발명의 경화성 수지 조성물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 상기 기재한 바와 같이 각 성분을 용제 등에 분산 또는 용해시켜 균일하게 혼합하고, 필요에 따라 용제를 증류 제거함으로써 조제 혹은 프리폴리머화해도 된다. 예를 들어, 성분(A) 및 성분(B)는 촉매의 존재 하 또는 부재 하에 용제의 존재 또는 부재 하에 가열함으로써 프리폴리머화한다. 마찬가지로, 성분(A)와 성분(B) 외에, 에폭시 수지, 아민 화합물, 말레이미드계 화합물, 시아네이트에스테르 화합물, 페놀 수지, 산무수물 화합물 등의 경화제 및 기타 첨가제를 추가하여 프리폴리머화해도 된다. 각 성분의 혼합 또는 프리폴리머화는 용제의 부재 하에서는 예를 들면 압출기, 니더, 롤 등을 사용하고, 용제의 존재 하에서는 교반장치가 있는 반응 솥 등을 사용한다.

[0108] 용제 등을 사용하지 않고 균일하게 혼합하는 수법으로서 50 ~ 100℃의 범위 내의 온도에서 니더, 롤, 공자전 혼합기(planetary mixer) 등의 장치를 사용하여 반죽되도록 혼합하고, 균일한 경화성 수지 조성물로 한다. 얻어진 경화성 수지 조성물은 분쇄 후, 태블릿 머신 등의 성형기로 원기둥의 태블릿 형상으로 성형, 혹은 과립 형상의 분체, 혹은 분말 형상의 성형체로 하거나, 혹은 이들 조성물을 표면 지지체 위에서 용융하여 0.05mm ~ 10mm의 두께의 시트 형상으로 성형하고, 경화성 수지 조성물 성형체로 할 수도 있다. 얻어진 성형체는 0 ~ 20℃에서 끈적임이 없는 성형체가 되어, -25 ~ 0℃에서 1주일 이상 보관해도 유동성, 경화성이 거의 저하되지 않는다.

[0109] 얻어진 성형체에 대하여 트랜스퍼 성형기, 컴프레션 성형기로 경화물로 성형할 수 있다.

[0110] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 유기 용제를 첨가하여 바니시 형상의 조성물(이하, 간단히 바니시라고도 한다.)라고 할 수도 있다. 본 발명의 경화성 수지 조성물을 필요에 따라 톨루엔, 크실렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 용제에 용해시켜 바니시로 하고, 유리 섬유, 탄소 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리아미드 섬유, 알루미늄 섬유, 종이 등의 기재에 함침시켜 가열 건조하여 얻은 프리프레그를 열 프레스 성형함으로써 본 발명의 경화성 수지 조성물의 경화물로 할 수 있다. 이 때의 용제는 본 발명의 경화성 수지 조성물과 상기 용제의 혼합물 중에서 통상 10 ~ 70중량%, 바람직하게는 15 ~ 70중량%를 차지하는 양을 사용한다. 이 범위보다 용제량이 적으면 바니시 점도가 높아져 작업성이 악화되고, 용제량이 많으면 경화물에 보이드를 발생시키는 원인이 된다. 또한 액상 조성물이면 그대로 예를 들면, RTM 방식으로 탄소 섬유를 함유하는 경화성 수지 경화물을 얻을 수도 있다.

[0111] 또한, 본 발명의 경화성 조성물을 필름형 조성물의 개질제로서도 사용할 수 있다. 구체적으로는 B-스테이지에서의 플렉시블성 등을 향상시키는 경우에 사용할 수 있다. 이러한 필름형의 수지 조성물은 본 발명의 경화성 수지

조성물을 상기 경화성 수지 조성물 바니시로서 박리 필름 상에 도포하고, 가열 하에서 용제를 제거한 후, B-스 테이지화를 행함으로써 시트상의 접착제로서 얻을 수 있다. 이 시트상 접착제는 다층 기관 등의 층간 절연층으로서 사용할 수 있다.

[0112] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 가열 용융하고, 저점도화하여 유리 섬유, 탄소 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리 아미드 섬유, 알루미늄 섬유 등의 강화 섬유에 함침시킴으로써 프리프레그를 얻을 수 있다. 그 구체예로서는 예를 들면, E 유리 클로스, D 유리 클로스, S 유리 클로스, Q 유리 클로스, 구상 유리 클로스, NE 유리 클로스, 및 T 유리 클로스 등의 유리 섬유, 나아가 유리 이외의 무기물의 섬유나 폴리파라페닐렌테레프탈아미드(케블러 (등록상표), 듀폰주식회사 제조), 전방향족 폴리아미드, 폴리에스테르; 및 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸, 폴리이미 드 및 탄소 섬유 등의 유기 섬유를 들 수 있지만, 이들에 특히 한정되지 않는다. 기재의 형상으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 직포, 부직포, 로빙, 촛드스트랜드 매트 등을 들 수 있다. 또한, 직포의 직조 방법으로서의 평직, 나나코 직조(mat weave), 능직(twill weave) 등이 알려져 있고, 이들 공지의 것으로부터 목적 으로 하는 용도나 성능에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 직포를 개섬 처리한 것이나 실란 커플링 제 등으로 표면 처리한 유리 직포가 바람직하게 사용된다. 기재의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게 는 0.01 ~ 0.4mm 정도이다. 또한, 상기 바니시를 강화 섬유에 함침시켜 가열 건조시킴으로써 프리프레그를 얻을 수도 있다.

[0113] 본 실시형태의 적층판은 상기 프리프레그를 1장 이상 구비한다. 적층판은 프리프레그를 1장 이상 구비하는 것이 면 특별히 한정되지 않고, 다른 어떠한 층을 갖고 있어도 된다. 적층판의 제조 방법으로서는 일반적으로 공지된 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 금속박부착 적층판의 성형시에는 단단 프 레스기, 단단 진공 프레스기, 연속 성형기, 오토클레이브 성형기 등을 사용할 수 있고, 상기 프리프레그끼리를 적층하고, 가열 가압 성형함으로써 적층판을 얻을 수 있다. 이 때, 가열하는 온도는 특별히 한정되지 않지만, 65 ~ 300℃가 바람직하고, 120 ~ 270℃가 보다 바람직하다. 또한, 가압하는 압력은 특별히 한정되지 않지만, 가 압이 지나치게 크면 적층판의 수지의 고형분 조정이 어렵고 품질이 안정되지 않으며, 또한 압력이 지나치게 작 으면 기포나 적층간의 밀착성이 나빠져 버리기 때문에 2.0 ~ 5.0MPa가 바람직하고, 2.5 ~ 4.0MPa가 보다 바람직 하다. 본 실시형태의 적층판은 금속박으로 이루어지는 층을 구비함으로써 후술하는 금속박부착 적층판으로서 적 합하게 사용할 수 있다.

[0114] 상기 프리프레그를 원하는 형태로 재단, 필요에 따라 구리박 등과 적층 후, 적층물에 프레스 성형법이나 오토클 레이브 성형법, 시트와인딩 성형법 등으로 압력을 가하면서 경화성 수지 조성물을 가열 경화시킴으로써 전기전 자용 적층판(프린트 배선판)이나 탄소 섬유 강화재를 얻을 수 있다.

[0115] 본 발명의 경화물은 성형 재료, 접착제, 복합 재료, 도료 등 각종 용도에 사용할 수 있다. 본 발명에 기재된 경 화성 수지 조성물의 경화물은 우수한 내열성과 유전 특성을 나타내기 때문에 반도체 소자용 밀봉재, 액정 표시 소자용 밀봉재, 유기 EL 소자용 밀봉재, 프린트 배선 기관, 빌드업 적층판 등의 전기·전자 부품이나 탄소 섬유 강화 플라스틱, 유리 섬유 강화 플라스틱 등의 경량 고강도 구조재용 복합 재료에 적합하게 사용된다.

[0116] [실시예]

[0117] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 또한, 본문 중 「부」 및 「%」는 각각 「중량 부」 및 「중량%」를 나타낸다. 연화점 및 용융 점도는 이하의 방법으로 측정했다.

[0118] · 연화점 : JIS K-7234에 준한 방법으로 측정

[0119] · 용융 점도 : ICI 용융 점도(150℃) 콘플레이트법으로 측정하고, 단위는 Pa·s이다.

[0120] · GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피) 분석

[0121] 메이커 : Waters

[0122] 칼럼 : SHODEX GPC KF-601(2개), KF-602, KF-602.5, KF-603

[0123] 유속 : 0.5ml/min.

[0124] 칼럼 온도 : 40℃

[0125] 사용 용제 : THF(테트라히드로푸란)

[0126] 검출기 : RI(시차 굴절 검출기)

- [0127] · HPLC(고속 액체 크로마토그래피) 분석
- [0128] 칼럼: Inertsil ODS-2
- [0129] 유속: 1.0ml/min.
- [0130] 칼럼 온도: 40℃
- [0131] 사용용제: 아세토니트릴·물
- [0132] 검출기: 포토다이오드어레이(225nm)
- [0133] · DSC 분석
- [0134] 메이커: TA 인스트루먼트
- [0135] 장치: DSC2500
- [0136] 승온 속도: 10℃/min
- [0137] 측정 온도 범위: 30℃ ~ 350℃
- [0138] · DMA
- [0139] 메이커: TA 인스트루먼트
- [0140] 장치: DMAQ800
- [0141] 측정 모드: 인장
- [0142] 승온 속도: 2℃/min.
- [0143] 측정 온도 범위: 25℃ ~ 350℃
- [0144] 측정 주파수: 10Hz
- [0145] tan δ의 값이 최대가 된 온도를 Tg로 하였다.
- [0146] · Td5 분석
- [0147] 메이커: 세이코인스트루 주식회사
- [0148] 장치: TG/DTA6200
- [0149] 측정 온도 범위: 30℃ ~ 580℃
- [0150] 승온 속도: 10℃/min
- [0151] · TMA
- [0152] 메이커: TA 인스트루먼트
- [0153] 장치: TMAQ400
- [0154] 측정 모드: 인장
- [0155] 승온 속도: 2℃/min.
- [0156] 측정 온도 범위: 25℃ ~ 330℃
- [0157] · 기계 강도
- [0158] 메이커: 시마즈제작소
- [0159] 장치: 오토그래프 AGS-X
- [0160] 인장 속도: 0.5mm/min
- [0161] 시험편의 길이가 5cm가 되도록 끼우고, 180° 방향으로 상기의 시험 속도로 인장 측정했다.
- [0162] · 박리(peel) 강도 시험

- [0163] 메이커 : 시마즈제작소
- [0164] 장치: 오토그래프 AGS-X
- [0165] 박리 시험 인장 속도: 50mm/min
- [0166] 두께 18 $\mu$ m의 전해 구리박(CF-T4X-SV-18: 후쿠다금속박분 공업주식회사 제조)의 조면(粗面)과, 두께 35 $\mu$ m의 전해 구리박(CF-T9B-HTE: 후쿠다금속박분 공업주식회사 제조)의 조면으로 경화성 수지 조성물을 끼우고, 1MPa의 압력에서 220 $^{\circ}$ C 2시간의 조건으로 경화시켜 시험편을 제작하였다. 얻어진 시험편을 폭 2cm로 절단한 후, 두께 18 $\mu$ m의 전해 구리박을 폭 1cm가 남도록 절단하여 제거하였다. 폭 1cm의 두께 18 $\mu$ m의 전해 구리박을 90 $^{\circ}$  방향으로 상기의 시험 속도로 인장하여 박리 강도를 측정했다.
- [0167] · 흡수율 시험
- [0168] 수중에 24시간 침지한 후, 취출 25 $^{\circ}$ C 30%의 환경하에서 24시간 방치한 후의 중량을 측정하여 산출하였다.
- [0169] · 유전율 시험, 유전정접 시험
- [0170] 메이커 : 주식회사 AET
- [0171] 장치: 10GHz 공동공진기
- [0172] 폭 2.5mm, 길이 5cm의 시험편을 건조기로 120 $^{\circ}$ C 2시간 건조시킨 후에 측정을 행하였다. 나아가, 시험편을 물에 24시간 침지한 후, 취출 25 $^{\circ}$ C 30%의 환경하에서 24시간 방치한 후, 다시 측정을 행하였다.
- [0173] [합성에 1]
- [0174] 방향족 아민 수지(A-1)의 합성
- [0175] 온도계, 냉각관, 디스타크 공비증류 트랩, 교반기를 장착한 플라스크에 아닐린 192부와 톨루엔 112부, 1,3-비스(2-히드록시-2-프로필)벤젠 100부를 투입, 35% 염산 21.5부를 10분에 걸쳐 적하하였다. 계 내를 160 $^{\circ}$ C로 승온하고, 물, 톨루엔을 증류 제거하면서 같은 온도에서 17시간 반응을 행하였다. 그 후 80 $^{\circ}$ C까지 냉각한 후, 톨루엔 124부를 첨가하고, 30% 수산화나트륨 수용액 30부를 10분에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 같은 온도에서 2시간 교반하고, 30분 정치하였다. 분리된 하층의 수층을 제거하고, 반응액의 수세를 세정액이 중성이 될 때까지 반복하였다. 이어서, 로터리 증발기로 유층으로부터 가열 감압 하에서 과잉의 아닐린과 톨루엔을 증류 제거함으로써 상기 식 (2)로 나타내는 방향족 아민 수지 (A-1) 158부를 얻었다. 방향족 아민 수지(A-1)의 아민 당량은 186.1g/eq, 연화점은 58.8 $^{\circ}$ C였다. GPC 분석(RI)에 의해 n=1체는 62.5 면적%였다. GPC 차트는 도 1에 기재되어 있다.
- [0176] [합성에 2]
- [0177] 말레이미드 수지(M-1)의 합성
- [0178] 온도계, 냉각관, 디스타크 공비증류 트랩, 교반기를 장착한 플라스크에 무수 말레산 73.5부와 톨루엔 126부, 메탄술폰산 1.86부, N-메틸-2-피롤리돈 12.6부 부분을 투입, 가열 환류 상태로 하였다. 다음으로, 방향족 아민 수지(A-1) 93부를 톨루엔 55.8부에 용해한 수지 용액을 환류 상태를 유지하면서 4시간에 걸쳐 적하하였다. 이 기간 동안 환류 조건에서 공비되어 나오는 축합수와 톨루엔을 디스타크 공비증류 트랩 내에서 냉각·분액한 후, 유기층인 톨루엔은 계 내로 되돌리고 물은 계 외로 배출하였다. 수지 용액의 적하 종료 후, 환류 상태를 유지하고, 탈수 조작을 하면서 10시간 반응을 행했다.
- [0179] 반응 종료 후, 수세를 4회 반복하여 메탄술폰산 및 과잉의 무수말레산을 제거하고, 70 $^{\circ}$ C 이하의 가열 감압 하에서 톨루엔과 물의 공비에 의해 물을 계 내로부터 제거하였다. 이어서, 메탄술폰산 0.93부를 첨가하고, 가열 환류 상태에서 4시간 반응을 행했다. 반응 종료 후, 수세수가 중성이 될 때까지 4회 수세를 반복한 후, 70 $^{\circ}$ C 이하의 가열 감압하에서 톨루엔과 물의 공비에 의해 물을 계 내로부터 제거한 후, 톨루엔을 가열 감압하에서 약 70 - 80% 정도의 수지 농도가 될 때까지 용제를 증류 제거한 후, 톨루엔을 추가하여 수지 농도 60%로 조정을 하였다. 이에 의해 본 발명의 말레이미드(M-1)를 함유하는 말레이미드 용액(V-1)을 얻었다. 얻어진 말레이미드 수지(M-1)의 n=1체는 GPC 분석(RI)에 의해 57.4 면적%, n=2체는 21.3 면적%, n=3체 이상은 21.3 면적%이었다. n=1체 중의 배향비(오르토-오르토체/파라-파라체/오르토-파라체)는 HPLC 분석(225nm)으로부터 32.0%/25.4%/42.6%였다. 또한, 연화점은 115.5 $^{\circ}$ C, 점도는 6.0Pa·s였다. GPC 차트는 도 2에 기재되어 있다.

- [0180] [참고예 1, 실시예 2~5, 비교예 1~6]
- [0181] 말레이미드 화합물과 불포화 이중결합을 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물을 표 1에 나타내는 비율로 측정하고, 수지 고형분 50%가 되도록 톨루엔을 첨가한 후, 70℃에서 1시간 가열 혼합함으로써 바니시를 제작했다. 이 때의 수지의 용해성과 상용성을 육안으로 확인하고, 후술하는 조건으로 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0182] 또한, 경화 촉진제로서 DCP(디쿠밀퍼옥사이드, 카야쿠누리온사 제조)를 바니시에 용해시켰다. 경화 촉진제가 용해된 바니시를 진공 건조기에서 80℃에서 30분, 120℃에서 1시간 가열함으로써 경화성 수지 조성물을 조제하였다. 얻어진 경화성 수지 조성물을 구리박에 끼우고, 진공하에서 1MPa의 압력을 가하여 220℃에서 2시간 경화시켰다. 이 때의 경화성을 확인하고, 후술하는 조건으로 평가했다. 얻어진 경화물에 대하여 각종 측정된 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0183] 용해성 판정 조건 : ○ . . . 용액 중에 침전이 없음
- [0184] × . . . 용액 중에 침전 있음
- [0185] 상용성 판정 조건 : ○ . . . 상용하고 있음
- [0186] × . . . 상용하고 있지 않음(상 분리되어 있음)
- [0187] 220℃ 경화성 판정 조건: ○ . . . 경화물이 얻어짐
- [0188] : × . . . 경화물을 얻을 수 없음(경화물이 물러서 취출못함)
- [0189] · M-1(합성예 2에서 얻어진 것의 용제를 가열 감압에 의해 증류 제거한 것)
- [0190] · MIR-3000(MIR-3000-70MT(닛폰카야쿠주식회사 제조)의 용제를 가열 감압에 의해 증류 제거한 것)
- [0191] · BMI-70(케이·아이카세이주식회사 제)
- [0192] · BMI-2300(다이와카세이주식회사 제조)
- [0193] · SA-9000-111(Sabica사 제조) Mw:3653, Mn:2648
- [0194] · OPE-2st1200(미쓰비시가스화학사 제조) Mn:1200

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
M-1	50	25	10	5	50	75	100				
MIR-3000									50		
BMI-70										50	
BMI-2300											50
SA-9000-111	50	75	90	95		25		100	50	50	50
OPE-2st1200					50						
SA-9000-111의 당량	0.2	0.7	2	4.2	0.5	0.1	-	-	-	-	-
DCP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
경화속진제	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
용제 용해성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
상용성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
220℃ 경화성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
내열성	255.9	237.9	211.9	209.3	233.3	275.6	250.3	-	213.6	257.1	235.5
탄성률저하온도[℃]	191.8	192.2	159.0	161.3	233.6	204.4	188.1	-	191.0	218.5	210.4
인장탄성률 [GPa]	2.12	1.77	1.92	1.96	1.83	2.64	2.98	-	1.96	1.94	2.1
최대점응력 [MPa]	64.1	71.8	60.8	62.3	73	46.3	36.4	-	58.1	41.5	36.3
최대변형률 [%]	3.69	4.79	4.02	2.47	1.67	1.99	1.92	-	3.20	2.56	2.05
구리박박리강도[N/mm]	0.45	0.54	0.51	0.35	0.38	0.33	0.24	-	0.38	0.51	0.32
흡수율 [%]	0.33	0.05	0.11	0.08	0.22	0.51	0.65	-	0.21	0.78	0.88
유전율 Df[-]	2.657	2.475	2.479	2.487	2.524	2.697	2.573	-	2.717	2.595	2.727
24h 흡수 후 유전율 Df[-]	2.692	2.493	2.492	2.501	2.554	2.733	2.672	-	2.753	2.666	2.838
유전점 접 Df[-]	0.0025	0.0029	0.0028	0.0030	0.0028	0.0023	0.0017	-	0.0029	0.0025	0.0022
24h 흡수 후 유전점 접 Df[-]	0.0038	0.0036	0.0032	0.0033	0.0040	0.0045	0.0043	-	0.0043	0.0062	0.0074

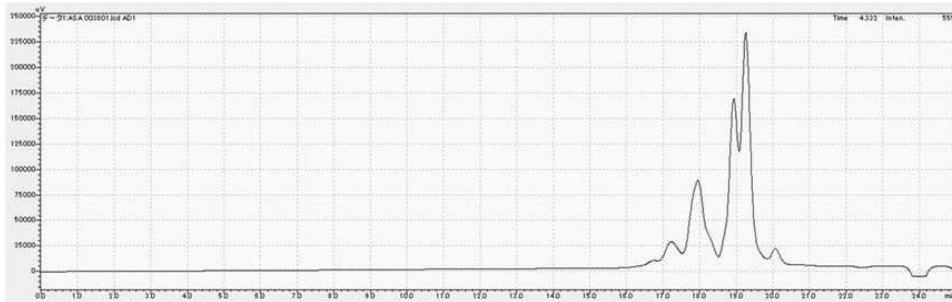
[0195]

[0196]

실시예 1 ~ 5는 모두 용제 용해성, 상용성이 양호하고, 220℃ 2시간으로 경화 반응이 양호하게 진행되어 내열성, 구리박 박리 강도, 내습성, 유전 특성이 우수한 것이 확인되었다. 비교예 1은 말레이미드 화합물(M-1)을 많이 사용하고 있기 때문에 흡수율, 유전 특성이 높은(나쁜) 것이 확인되었다. 비교예 2와 같이 말레이미드 화합물(M-1) 단독의 경우 내열성, 유전점 접은 양호하지만, 구리박 박리 강도가 낮고, 또한 흡수율이 높기 때문에 흡수 후의 유전점 접도 악화되는 것이 확인되었다. 비교예 3과 같이 불포화 이중결합을 갖는 폴리페닐렌 에테르 화합물 단독에서는 220℃ 2시간의 경화 조건에서는 경화하지 않았다. 비교예 4 ~ 6과 같이 다른 말레이미드 수지를 사용한 경우는 용제 용해성이나 상용성이 나쁘고, 유전 특성 및 흡수 후의 유전 특성이 높은(나쁜) 결과가 되었다.

도면

도면1



도면2

