

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 10월 28일 (28.10.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/123314 A2

- (51) 국제특허분류:
C08G 59/14 (2006.01) C08K 7/02 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/002567
- (22) 국제출원일: 2010년 4월 23일 (23.04.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0036010 2009년 4월 24일 (24.04.2009) KR
10-2009-0090649 2009년 9월 24일 (24.09.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외 한 모든 지정국에 대하여): 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, 330-825 Choongcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 전현애 (CHUN, Hyun-Aee) [KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 서현동 시범단지 우성아파트 210-1306, 463-773 Gyeonggi-do (KR). 신승한 (SHIN, Seung-Han) [KR/KR]; 서울특별시 용산구 이촌1동 한가람아파트 210-1103, 140-728 Seoul

(KR). 김현아 (KIM, Hyun-Ah) [KR/KR]; 서울특별시 송파구 석촌동 19-7 201 호, 138-842 Seoul (KR). 오창호 (OH, Chang-Ho) [KR/KR]; 서울특별시 송파구 잠실 6동 장미아파트 1-1312, 138-796 Seoul (KR). 김윤주 (KIM, Yun-Ju) [KR/KR]; 서울특별시 강남구 역삼 2동 역삼푸르지오아파트 108-302, 135-796 Seoul (KR). 탁상용 (TAK, Sang-Yong) [KR/KR]; 부산광역시 중구 보수동 3가 5-3, 600-083 Busan (KR). 이명훈 (LEE, Myong-Hoon) [KR/KR]; 전라북도 전주시 덕진구 호성동 1가 호성우신아파트 1동 503호, 561-742 Jeonllabuk-do (KR). 강태윤 (KANG, Tae-Yun) [KR/KR]; 충청남도 천안시 서북구 불당동 호반리젠시빌 스위트 106-202, 331-738 Chungcheongnam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨앤에스·로고스 (C&S LOGOS PATENT AND LAW OFFICE); 서울특별시 서초구 서초동 1451-34 서초평화빌딩 13층, 137-070 Seoul (KR).

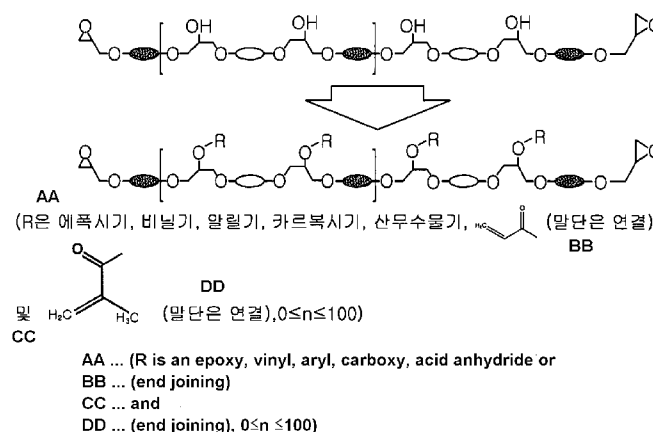
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NOVEL EPOXY RESIN AND EPOXY RESIN COMPOSITION COMPRISING THE SAME

(54) 발명의 명칭 : 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 에폭시 수지 조성물

[도 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a novel epoxy resin having improved heat-resistance, thermal expansion properties and processibility, and to a thermosetting resin composition comprising the same. To this end, the present invention provides an epoxy resin of Chemical Formula 1 as disclosed in the Description, an epoxy resin composition comprising the same, and a packaging, substrate and transistor formed thereof. When a composition that contains an epoxy resin with a specific side functional group according to the present invention and/or an epoxy resin with a specific core structure is cured, a filler forms a strong chemical bond with the epoxy resin, thereby maximizing filling effects of the filler for the epoxy resin. Moreover, with the specific core structure, heat resistance and heat expansion properties of a cured product are substantially improved (CTE is reduced), and enhanced glass transition properties, strength and processibility are demonstrated.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2010/123314 A2



MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 내열성, 열팽창 특성 및 공정성이 개선된 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 명세서중의 화학식 1의 에폭시 수지, 이를 포함하는 에폭시 수지 조성물 및 이로 형성된 패키징, 기판 및 트랜지스터가 제공된다. 본 발명에 의한 특정한 사이드 작용기를 갖는 에폭시수지 및/또는 특정한 코어 구조를 갖는 에폭시 수지는 이를 포함하는 조성물의 경화시, 에폭시 수지에 대하여 필러가 견고하게 화학적으로 결합되도록 하며, 이에 따라 에폭시 수지에 대한 필러의 충전효과가 극대화될 뿐만 아니라, 특정한 코어구조의 특성으로 인하여, 경화물의 내열성 및 열팽창특성이 크게 향상(CTE 감소)되며, 개선된 유리전이 특성, 강도 및 가공성을 나타낸다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 에폭시 수지 조성물

【기술분야】**【발명의 상세한 설명】**

본 발명은 경화시 개선된 내열성, 열팽창 특성, 공정성 및 높은 유리전이온도 특성을 나타내도록 하는 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 에폭시 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게, 본 발명은 내열성, 열팽창 특성 및 공정성이 개선된 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 개선된 내열성, 특히, 개선된 고온 치수안정성 및 고온 가공성, 열팽창 특성(즉, 낮은 CTE(Coefficient of Thermal Expansion)) 및 공정성을 갖는 새로운 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 의한 조성물은 유리전이온도(Tg)가 또한 높아지며, 이에 따라 유리전이 특성이 억제되므로, 우수한 내열성 및 강도를 나타낸다.

【배경기술】

고분자소재, 구체적으로 에폭시 수지의 열팽창계수는 대략 50~80 ppm/℃로 무기입자인 세라믹소재 및 금속소재의 열팽창계수 (예를들어, 실리콘의 열팽창계수는 3~5. ppm/℃이며, 구리의 열팽창계수는 17ppm/℃임.)에 비하여 열팽창계수(CTE)값이 수배~수십배 정도로 매우 크다. 따라서, 예를들어, 반도체, 디스플레이 분야 등에서 고분자 재료가 무기재료 또는 금속재료와 함께 사용되는 경우에, 고분자 소재와 무기재료 또는 금속재료의 서로 다른 열팽창계수로 인하여 고분자 재료의 물성 및 가공성이 현저하게 제한된다. 또한, 예를 들어 실리콘 웨이퍼와 고분자기판이 인접하여 사용되는 반도체 패키징(packaging) 등의 경우나, 가스 배리어 특성을 부여하기 위해

무기차단막을 고분자 필름 위에 코팅하는 경우에, 공정 및/또는 사용 온도 변화시 구성성분간의 현저한 열팽창계수의 차이(CTE-mismatch)로 인하여 무기층의 크랙 생성, 기판의 휨 발생, 코팅층의 박리(peeling-off), 기판 깨짐 등 제품불량이 발생한다.

이와 같은 고분자 소재의 큰 CTE 및 이로 인한 고분자 소재의 치수변화(dimensional change)로 인하여 차세대 반도체 기판, PCB(printed circuit board), 패키징(packaging), OTFT(Organic Thin Film Transistor), 가요성 디스플레이 기판(flexible display substrate) 등의 기술개발이 제한된다. 구체적으로, 현재 반도체 및 PCB 분야에서는 금속/세라믹 소재에 비해 매우 높은 CTE를 갖는 고분자 소재로 인하여, 고집적화, 고미세화, 플렉서블화, 고성능화 등이 요구되는 차세대 부품의 설계와 가공성 및 신뢰성 확보에 어려움을 겪고 있다. 다시 말하자면, 부품 공정온도에서의 고분자소재의 높은 열팽창특성으로 인하여 부품제조시, 불량이 발생할 뿐만 아니라 공정이 제한되고 부품의 설계, 가공성 및 신뢰성 확보가 문제시된다. 따라서, 전자부품의 가공성 및 신뢰성 확보를 위해 고분자 소재의 개선된 내열성, 열팽창 특성, 즉 치수안정성이 요구된다.

현재까지 고분자 소재, 예를 들어 에폭시 수지의 열팽창특성을 개선(즉, 작은 열팽창계수)하기 위해서는 일반적으로 (1) 에폭시 수지를 무기입자(무기필러) 및/또는 패브릭(fabric)과 복합화하거나 (2) 새로운 고분자 합성법으로 CTE가 감소된 새로운 에폭시 수지를 설계하는 방법이 사용되어 왔다.

에폭시 수지의 열팽창특성 개선을 위해 에폭시 수지와 필러(무기입자)를 복합화하는 경우에는 약 2~30 μm 크기의 실리카 필러를 다량 사용해야만 CTE 감소 효과를 볼 수 있다. 그러나, 다량의 필러 충전으로 인하여 가공성 및

부품의 물성이 저하되는 문제가 수반된다. 즉, 다량의 필러로 인한 유동성 감소 및 협간 충전시 보이드 형성등이 문제시된다. 또한, 필러의 첨가로 인하여 재료의 점도가 기하급수적으로 증가된다. 나아가, 반도체 구조의 미세화로 인하여 필러의 크기가 감소되는 경향이나, 1 μ m이하의 필러를 사용하면 유동성 저하(점도증가) 문제가 훨씬 심각해진다. 한편, 평균입경이 큰 필러를 사용하는 경우에는 수지와 필러의 조성물(복합체)가 적용부위에 미충진되는 빈도가 높아진다. 한편, 유기수지와 패브릭 조성물(복합체)의 경우, 10ppm/°C이하의 낮은 CTE값에 도달하기 어려울 뿐만 아니라, 섬유복합화시 두께 방향의 CTE는 큰 효과를 보기 어렵다.

또한, 납 함유 솔더를 대체하는 고용점 무연소재를 사용하게 됨에 따라, 반도체 실장시 리플로우(reflow)온도가 260~275°C 정도로 기존의 리플로우 온도에 비하여 수십도 정도 상승하였다. 따라서 기존소재에 비하여 고온에서 우수한 리플로우성을 갖도록 유리전이온도가 높은 소재의 개발이 요구된다.

뿐만 아니라, 전자부품 가공온도에서의 열팽창특성 확보를 위해서도 소재의 유리전이온도 증대가 요구된다. 고분자 시스템의 열팽창계수(CTE)는 온도변화에 의존하는데, 고분자가 유리상태(glassy state)에서 고무상태(rubbery state)로 열적전이(thermal transition) 되는 유리전이온도(Tg)를 거치면서, 고분자 시스템의 열팽창계수(CTE) 및 치수 변화(dimensional change)가 급격하게 증가한다. 도 1에 나타난 바와 같이, 고분자 시스템의 열팽창계수(CTE)는 유리전이온도(Tg)를 기준으로 Tg 이상의 온도에서의 열팽창계수(α_2)는 Tg 이하의 열팽창계수(α_1)에 비하여 현저하게 증가 하며, 일반적으로 α_2 값은 α_1 에 비해 몇 백% 수준이 될 정도로 매우 크다. 이러한 고분자 시스템의 열적 특성으로 인하여 도 1에 나타난 바와 같이, 고분자 시스템은 유리전이온도를 전, 후하여 불연속적인 현저한 치수

변화(dimensional change)를 나타낸다. 예를 들어, 에폭시 경화물의 경우에는 유리전이온도 이하의 온도에서의 CTE(α_1)는 50~80ppm/°C 정도이지만, 유리전이온도 이상의 온도에서의 CTE(α_2)는 200ppm/°C 이상까지도 증가하며, 이에 따라 Tg 이상의 온도에서의 치수변화는 Tg 이하의 온도에서의 치수변화에 비하여 현저하게 증가한다. 이와 같이, 고분자 시스템의 Tg 전, 후의 온도구간에서 열팽창 특성이 현저하게 변화되며, 이로 인하여 현저한 치수변화가 야기된다.

따라서 종래 열경화성 고분자 조성물(복합체)의 높은 CTE 및 이로 인한 내열성 및 가공성 부족 등과 같은 문제를 개선하기 위한 개선된 내열성 및 열팽창 특성을 나타내며, 온도 변화에 따른 치수변화가 최소화되는 새로운 고분자 조성물(복합체)의 개발이 요구된다. 또한, 고분자 시스템의 유리전이(glass transition) 특성 발현을 억제하거나 높은 유리전이온도를 나타내는 고분자 시스템을 설계하므로서 고분자 내열성 및/또는 열팽창특성을 개선시킬 수 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명의 일 구현에 의하면, 경화시 개선된 열팽창 특성, 내열성, 치수안정성, 가공성 및 공정성을 나타내도록 하는 새로운 에폭시 수지가 제공된다.

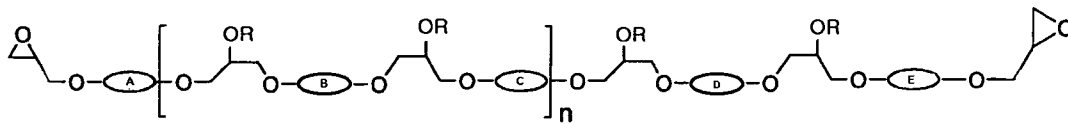
본 발명의 다른 구현에 의하면, 열팽창 특성, 내열성, 치수안정성, 가공성, 강도 및 공정성이 개선된 에폭시 수지 조성물이 제공된다.

본 발명의 또 다른 구현에 의하면, 높은 유리전이온도(Tg)를 나타내며, 따라서, 유리전이 특성이 억제 및/또는 유리전이 특성을 나타내지 않는 에폭시 수지 조성물이 제공된다.

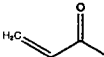
【기술적 해결방법】

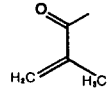
본 발명의 일 견지에 의하면,
하기 화학식 1의 에폭시 수지가 제공된다.

[화학식 1]

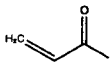
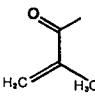


상기 식에서, A 내지 E의 코어 구조는 각각 비스페놀-A계 구조, 비페닐계 구조, 나프탈렌계 구조, 카도계 구조, 안트라센계 구조, 디시클로펜타디엔계 구조, 폴리아로메틱 구조 및 액정계 화합물 구조로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 것으로, 같거나 다를 수 있으며, 이 경우에, 사이드

작용기 R은 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기, ,

(말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,

상기 A, C 및 E 코어구조가 동일하고 B 및 D 코어구조가 동일하며, A, C 및 E를 이루는 코어구조와 B 및 D를 이루는 코어구조는 구조는 각각 독립적으로 비스페놀-A계 구조, 비페닐계 구조, 나프탈렌계 구조, 카도계 구조, 안트라센계 구조, 디시클로펜타디엔계 구조, 폴리아로메틱 구조 및 액정계 화합물 구조로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 서로 다른 구조이며, 이 경우에, 사이드 작용기 R은 수소, 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기,

산무수물기,  (말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,
n은 0 내지 100의 정수이다.

본 발명의 다른 견지에 의하면,

본 발명에 의한 에폭시 수지;

경화제; 및

무기입자 및 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 필러를 포함하는 에폭시 수지 조성물이 제공된다.

본 발명의 또 다른 견지에 의하면, 본 발명에 의한 에폭시 수지 조성물로 제조된 패키징, 기판 및 트랜지스터가 제공된다.

【유리한 효과】

본 발명에 의한 특정한 사이드 작용기를 갖는 에폭시수지 및/또는 특정한 코어 구조를 갖는 에폭시 수지는 이를 포함하는 조성물의 경화시, 에폭시 수지에 대하여 필러가 견고하게 화학적으로 결합되도록 하며, 이에 따라 에폭시 수지에 대한 필러의 충전효과가 극대화될 뿐만 아니라, 특정한 코어구조의 특성으로 인하여, 경화물의 내열성 및 열팽창특성이 크게 향상(CTE 감소)되며, 개선된 유리전이 특성, 강도 및 가공성을 나타낸다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 고분자 시스템에서 유리전이온도와 열팽창계수(CTE)의 관계를 나타내는 그래프이며,

도 2은 에폭시 수지의 히드록시기가 개질됨을 나타내는 도면이며,

도 3은 발명의 일 구현에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지에 의하여 수지 조성물의 열팽창특성이 개선되는 개념을 나타내는 도면이며,
 도 4는 고분자 시스템의 Tg 유,무에 따른 저장탄성을 변화를 나타내는 그래프이며,
 도 5는 실시예 및 비교예에서 제조된 열경화성 에폭시 수지 조성물의 온도상승에 따른 치수변화를 나타내는 그래프이며,
 도 6은 실시예 및 비교예에서 제조된 열경화성 에폭시 수지 조성물의 유리전이온도 이하의 온도에서의 열팽창계수(CTE)를 나타낸 그래프이다.
 도 7은 실시예 5의 수지 조성물의 열적특성 변화를 나타내는 그래프이며,
 도 8은 실시예 6의 수지 조성물의 열적특성 변화를 나타내는 그래프이며,
 도 9는 비교예 3의 수지 조성물의 열적특성 변화를 나타내는 그래프이며,
 도 10(a)는 실시예 5 및 6의 수지 조성물의 저장모듈러스 변화를 나타내는 그래프이며,
 도 10(b)는 실시예 5 및 6의 수지 조성물의 $\tan \delta$ 변화를 나타내는 그래프이다.

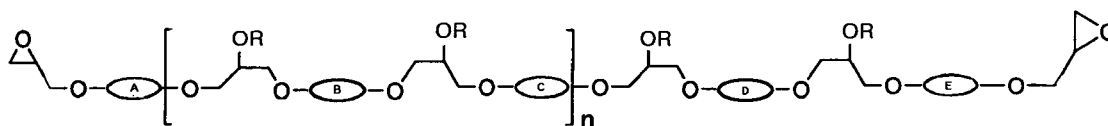
【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

본 발명은 상기한 바와 같이, 온도 상승에 대한 개선된 열팽창특성, 내열성, 공정성, 강도 및 유리전이 특성을 갖는 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 에폭시 수지 조성물을 제공하기 위해 제안된 것으로, 이하, 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지 및 이를 포함하는 에폭시 수지 조성물이 제공된다.

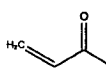
1. 개선된 열팽창 특성 및 공정성을 갖는 에폭시 수지

본 발명의 일 구현에 의하면, 하기 화학식 1의 새로운 에폭시 수지가 제공된다.

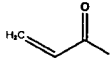
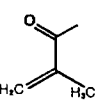
[화학식 1]



상기 식에서, A 내지 E의 코어 구조는 각각 비스페놀-A계 구조, 비페닐계 구조, 나프탈렌계 구조, 카도계 구조, 안트라센계 구조, 폴리아로메틱 구조 및 액정계 화합물 구조로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 것으로, 같거나 다를 수 있으며, 이 경우에, 사이드 작용기 R은 에폭시기, 비닐기,

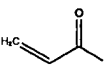
알릴기, 카르복시기, 산무수물기,  (말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,

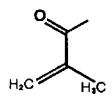
상기 A, C 및 E 코어구조가 동일하고 B 및 D 코어구조가 동일하며, A, C 및 E를 이루는 코어구조와 B 및 D를 이루는 코어구조는 구조는 각각 독립적으로 비스페놀-A계 구조, 비페닐계 구조, 나프탈렌계 구조, 카도계 구조, 안트라센계 구조, 폴리아로메틱 구조 및 액정계 화합물 구조로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 서로 다른 구조이며, 이 경우에, 사이드 작용기 R은

수소, 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기,  (말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.

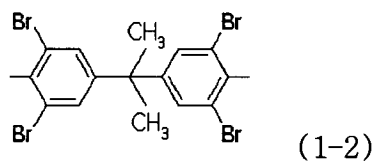
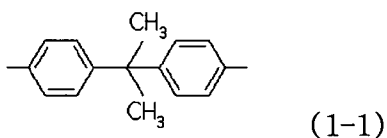
상기 “코어 구조가 다를 수 있는” 및 “서로 다른 구조” 라는 의미는 코어 구조 자체가 나프탈렌계 구조, 안트라센계 구조와 같이 다른 경우뿐만 아니라, 나프탈렌계 구조이더라도 나프탈렌 구조가 하기 화학식 (1-5) 및 (1-6)과 같이

다른 경우 및 나프탈렌 구조 중 결합되는 탄소의 위치가 다른 경우 (예를들어, 1,6-, 2,7-탄소 위치에 연결되는 경우) 또한, 다른 구조로 이해된다.

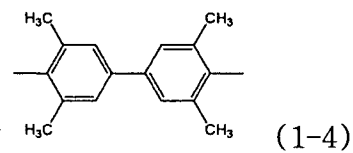
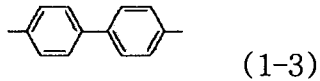
상기 화학식 1의 “에폭시, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기, 

(말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹”으로 부터 선택되는 특정한 사이드 작용기를 갖는 에폭시수지 및/또는 특정한 코어 구조를 갖는 에폭시 수지는 경화시, 에폭시 수지에 대하여 필러가 견고하게 화학적으로 결합되도록 하며, 이에 따라 에폭시 수지에 대한 필러의 충전효과가 극대화될 뿐만 아니라, 특정한 코어구조의 특성으로 인하여, 조성물의 내열성 및 열팽창특성이 크게 향상(CTE 감소)되며, 개선된 유리전이 특성, 강도 및 가공성을 나타낸다.

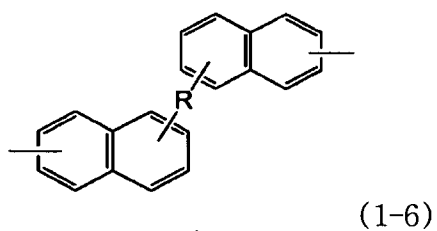
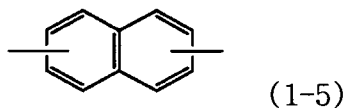
상기 에폭시 수지의 화학식 1의 코어구조 중 비스페놀-A계 구조는 비스페놀-A 구조를 갖는 한 어떠한 것일 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 하기 화학식 (1-1) 또는 (1-2)의 비스페놀-A 구조일 수 있다.



상기 에폭시 수지의 화학식 1의 코어구조 중 비페닐계 구조는 비페닐 구조를 갖는 한 어떠한 것일 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 하기 화학식 (1-3) 또는 (1-4)의 비페닐 구조일 수 있다.



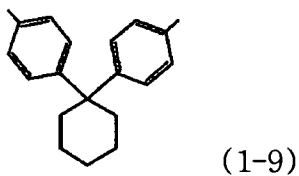
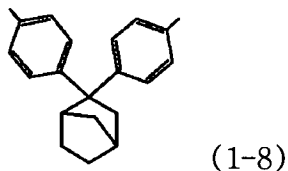
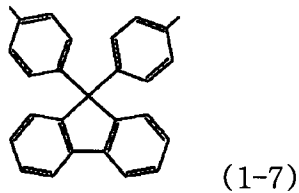
상기 에폭시 수지의 화학식 1의 코어구조 중 나프탈렌계 구조는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 하기 화학식 (1-5) 또는 (1-6)으로 나타낸 나프탈렌 구조일 수 있다.

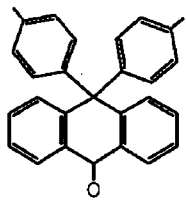


(단, 상기 화학식 1-6에서 R은 단순결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹, 바람직하게는 C1 내지 C3의 알칸디일 그룹일 수 있다.)

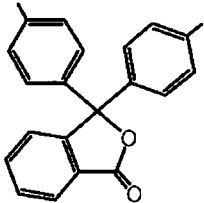
상기 화학식 (1-5) 및 (1-6)에서 나프탈렌 고리에 대한 연결부위 그리고 화학식 (1-6)에서 나프탈렌 고리간의 결합부위는 특정하지 않았으며, 나프탈렌 고리의 어떠한 탄소 위치에도 연결 및 결합될 수 있음을 의미하는 것이다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 화학식 1-5의 경우에, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6-, 2,7- 탄소 위치에 연결되는 등의 모든 경우를 포함하는 것으로 이해된다. 또한, 화학식 1-6의 경우에, 2,6-비나프탈레닐-7,7' -탄소위치에 연결 및 1,1-비나프탈레닐-2,2' -탄소위치에 연결 등의 두 나프탈렌의 어떠한 부분에서 연결된 모든 경우를 포함하는 것으로 이해된다.

상기 에폭시 수지의 화학식 1의 코어구조 중 카도계 구조는 카도계 구조를 갖는 한 어떠한 것일 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 하기 화학식 (1-7) 내지 (1-12)의 카도 구조일 수 있다.

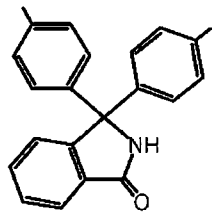




(1-10)

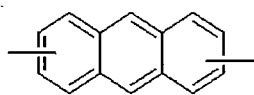


(1-11)



(1-12)

상기 에폭시 수지의 화학식 1의 코어구조 중 안트라센계 구조는 안트라센 구조를 갖는한 어떠한 것일 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 하기 화학식 (1-13)의 안트라센 구조일 수 있다.

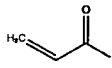
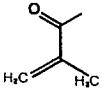


(1-13)

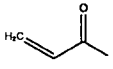
상기 화학식 1에서 n 은 0 내지 100의 정수이다. 반복단위 수의 증가로 인하여 에폭시 수지의 분자량이 증가하면 가교밀도가 낮아질 뿐만 아니라, 수지의 점도가 증가하여 에폭시 소재의 가공이 어려워지므로 반복단위 수(n)는 100 이하, 바람직하게는 20이하, 보다 바람직하게는 10 이하, 보다 더 바람직하게는 5이하, 보다 더욱 바람직하게는 2이하, 가장 바람직하게는 0 일

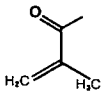
수 있다.

상기 화학식 1중 에폭시 수지의 주쇄에 존재하는 R 사이드 그룹은 코어구조에 따라서, 수소일 수 있거나 혹은 도 2에 도시한 바와 같이 특정한 작용기, 구체적으로는 사이드 작용기 R은 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기,

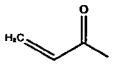
산무수물기,  (말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종의 개질된 사이드 작용기일 수 있다.

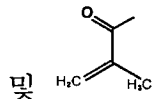
구체적으로, 상기 화학식 1에서 A 내지 E의 코어 구조가 각각 비스페놀-A계 구조, 비페닐계 구조, 나프탈렌계 구조, 카도계 구조, 안트라센계 구조, 폴리아로메틱 구조 및 액정계 화합물 구조로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 것으로, 같거나 다른 경우에, 사이드 작용기 R은

에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기,  (말단은 연결)

및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

한편, 상기 화학식 1의 A, C 및 E 코어구조가 동일하고 B 및 D 코어구조가 동일하며, A, C 및 E를 이루는 코어구조와 B 및 D를 이루는 코어구조가 각각 비스페놀-A계 구조, 비페닐계 구조, 나프탈렌계 구조, 카도계 구조, 안트라센계 구조, 폴리아로메틱 구조 및 액정계 화합물 구조로 구성되는 그룹으로부터 선택된 서로 다른 구조인 경우에, 사이드 작용기 R은 수소,

에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기,  (말단은 연결)



및 (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

상기 특정한 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지는 에폭시 수지 주쇄내의 히드록시기중의 양성자(H^+)를 염기 등을 이용하여 탈수소화반응(deprotonation)한 후, 에피클로로히드린(epichlorohydrin), (메타)아크릴로 할라이드, 알릴 할라이드, 산무수물 등과 반응시켜 제조할 수 있다. 이때, 염기로는 K_2CO_3 , KOH, NaOH, NaH, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 테트라에틸암모늄 할라이드, 트리에틸벤질암모늄 할라이드등이 사용될 수 있다.

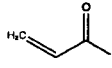
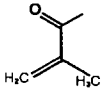
본 발명의 일 구현에 의한 특정한 사이드 작용기를 갖거나 및/또는 특정한 코어 구조를 갖는 에폭시 수지를 포함하는 조성물로 경화물 형성시, 제조되는 경화물의 유리전이온도가 높아지고, 내열성이 개선된다. 이는 본 발명의 상기 에폭시 수지의 사이드 작용기와 후술하는 필러의 반응성 작용기의 화학적인 결합에 의해 에폭시 수지 사이사이에 필러가 견고하고 결합되어 충전된 상태로 복합화되기 때문이다.

또한, 상기 에폭시 수지를 포함하는 열경화성 수지조성물은 온도 상승에 따른 에폭시 고분자의 열적특성 변화가 억제되어 열적전이, 즉, 유리전이 특성이 억제되거나, 약화되거나, 감소되거나 및/또는 유리전이 특성을 나타내지 않는다. 따라서, 종래 에폭시 수지 조성물의 유리전이온도 보다 높은 온도 구간에서도 우수한 강도, 구체적으로 개선된 열적 및 기계적 강도 특성을 나타낸다. 본 발명의 에폭시 수지를 포함하는 조성물은 이러한 고온에서의 우수한 강도로 인하여 보다 얇은 기판으로 적용될 수 있으며, 이에 따라 전자제품의 박형화 및 소형화 기술에 적용할 수 있다.

한편, 종래 고온에서의 공정에 적합하도록 유리전이온도가 높은 에폭시 수지를 사용하는 경우에, 단단한(rigid)한 방향족 에폭시구조를 채택하게 되는데, 이러한 에폭시 수지는 용매에 대한 용해성 및 용융성(melting)이 좋지 않아, 경화물로의 제조 및 가공이 곤란하였다. 그러나, 본 발명에 의한 새로운 에폭시 수지를 사용하는 경우에는 유리전이온도가 낮은 에폭시 수지를 사용하여도 경화물 형성시, 경화물이 높은 Tg를 나타내므로, 용매에 대한 용해성 및 용융성이 우수한 유리전이온도가 낮은 수지를 사용할 수 있으며, 이에 따라, 경화물로 제조하기 용이하며 가공성이 또한 개선된다.

한편, 에폭시수지의 히드록시기(OH기)는 수지의 유전율 및 흡습율을 높이는 단점이 있다. 그러나, 상기 에폭시 수지의 사이드 작용기 OR이 히드록시기 이외의 특정한 사이드 작용기를 갖는 경우에는, 에폭시 수지 중 OH기의 농도가 감소되므로, 에폭시 수지의 유전율 및 흡습율이 낮아지는 장점이 있다. 뿐만 아니라 에폭시 분자간의 수소결합이 없어지므로 에폭시 수지의 점도가 낮아지며, 따라서 배합 가공성이 향상된다. 나아가, 에폭시 수지의 주쇄에 화학적으로 결합된 필러가 가교점으로 작용할 수 있으므로 전체적으로 에폭시 수지의 경화도가 증대되어 내열 특성 및 모듈러스 등 경화물의 물성이 또한 향상된다.

본 발명의 다른 구현에 의하면, 상기 화학식 1의 상기 화학식 1의 A, C 및 E 코어구조가 동일하고 B 및 D 코어구조가 동일하며, A, C 및 E를 이루는 코어구조와 B 및 D를 이루는 코어구조가 서로 다른 나프탈렌계 유니트인 에폭시 수지(이하, '나프탈렌계 에폭시 수지'라 한다.)가 제공되며, 이 경우에, 상기 사이드 작용기 R은 수소, 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기,

산무수물기,  (말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

또한, 상기 화학식 1에서 n 은 0 내지 100의 정수이며, 바람직하게는, 0 내지 10의 정수, 보다 바람직하게는 0 내지 5의 정수, 보다 더 바람직하게는 0 내지 2이며, 가장 바람직하게는 0이다. n 이 100을 초과하면, 공정성이 떨어지고 가교도가 낮아진다는 점에서 바람직하지 않다. 한편, 코어에 총 3개~7개의 나프탈렌계 유닛을 포함하는 나프탈렌계 에폭시 수지는 조성물 형성시 이웃하는 에폭시 주쇄와의 분자간 인력, 수지 주쇄의 패킹성, 열팽창특성 및 공정성 면에서 가장 바람직한 특성을 나타낸다.

즉, 본 발명의 상기 구현에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지는 코어에 3이상의 나프탈렌계 유닛(unit)를 포함하며, 상기 나프탈렌계 유닛은 2가지의 다른 종류의 나프탈렌계 유닛으로 이루어짐을 특징으로 한다.

상기 나프탈렌계 에폭시 수지에서, 나프탈렌계 유닛은 2 가지의 서로 다른 종류의 나프탈렌계 구조로 이루어질 수 있다. 본 명세서에서 사용된 용어 "서로 다른 종류의 나프탈렌계 유닛"란 나프탈렌 부분의 구조 자체가 상이한 나프탈렌계 유닛 뿐만 아니라, 나프탈렌 부분에 대한 다른 부분의 결합위치가 서로 다른 나프탈렌계 유닛을 포함하는 의미로 사용된다. 예를들어, 1,6-탄소위치와 2,7-탄소위치에 다른 부분이 결합되는 나프탈렌은 "서로 다른 종류의 나프탈렌"으로 이해된다.

본 발명의 바람직한 일 구현예로서, 코어에 3개의 나프탈렌계 유닛을 포함하며, 3개의 나프탈렌계 유닛은 2가지 종류의 나프탈렌계 유닛으로

구성되는 나프탈렌계 에폭시 수지의 예(상기 화학식 1에서, A와 E의 코어 구조가 동일한 나프탈렌 유니트이며, D는 A 및 E의 나프탈렌 유니트와는 다른 나프탈렌 유니트이며, n이 0인 경우)를 하기 화학식 2에 나타내었다. 하기 화학식 2의 나프탈렌계 에폭시 수지는 본 발명의 이해를 돕기 위해서 예시적으로 제시된 것으로 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서 R은 수소, 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기,

산무수물기, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ (말단은 연결) 및 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{H}_3\text{C}$ (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 보다 구체적으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 상기 D는 1,6-탄소위치에 그리고 A 및 E는 2,7-탄소위치에 다른 부분이 연결되는 구조일 수 있다.

본 발명에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지에서 나프탈렌계 유니트는 상기 화학식 (1-5) 또는 (1-6)로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

이하, 도면을 참조하여 본 발명의 일 바람직한 구현에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지의 온도 상승에 따른 열팽창 특성 및 공정성이 개선되는 개념에 대하여 보다 구체적으로 설명한다. 이러한 개념을 하기 도 3에 나타내었다. 도 3a는 코어에 하나의 나프탈렌계 유니트를 포함하는 나프탈렌계 에폭시 수지와 경화제의 반응으로 형성된 에폭시 수지 주쇄의 모식도를 나타낸다. 도 3b는 2 종류의 서로 다른 나프탈렌계 유니트를 포함하며; 코어에 총 3개의 나프탈렌계

유니트를 포함하는 본 발명의 일 구현에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지와 경화제의 반응으로 형성된 에폭시 수지 주쇄의 모식도를 나타낸다.

종래 코어에 하나의 나프탈렌계 유니트를 포함하는 나프탈렌계 에폭시 수지는 경화제와의 반응으로, 에폭시 경화물 망상구조를 형성하는 경우에, 도 3a 도시한 바와 같이, 에폭시 수지와 경화제가 번갈아가며 서로 연결된 주쇄를 형성한다. 이러한 주쇄중의 빈번한 경화제 부분에 의해 서로 이웃하는 에폭시 수지 주쇄의 분자간 패킹특성이 방해 받게 된다. 따라서, 에폭시 경화물 망상구조의 자유체적(free volume)이 증가하고 온도 상승에 따른 주쇄의 움직임이 커져서 온도 상승시 큰 열팽창계수를 나타낸다.

그러나, 도 3b에 도시한 바와 같이, 코어에 3이상의 나프탈렌계 유니트를 포함하는 본 발명에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지는 경화제와의 반응으로 망상구조인 에폭시 경화물을 형성하는 경우에, 긴 나프탈렌 부분으로 인하여, 경화제에 의한 이웃하는 에폭시 수지 주쇄간의 패킹 특성에 대한 방해가 현저하게 감소될 뿐만 아니라, 연속하여 위치하는 평평한 나프탈렌 분자구조에 의하여 이웃하는 에폭시 수지 주쇄간의 패킹 효율이 증대된다. 따라서, 이웃하는 에폭시 수지 주쇄간의 분자간 인력(inter-molecular attraction)이 증대되고 에폭시 수지 주쇄간의 자유 체적(free volume)이 감소되어 온도 상승에 따른 수지 주쇄의 이동성(mobility)이 억제되어 개선된 열팽창 특성, 즉, 낮은 CTE(열팽창계수, Coefficient of Thermal Expansion), 개선된 치수안정성 및 가공성을 나타낸다.

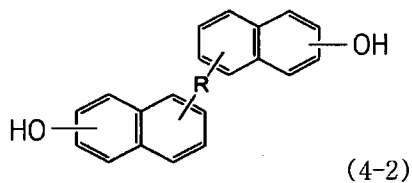
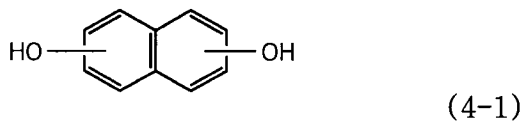
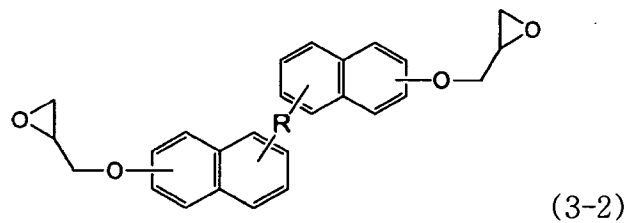
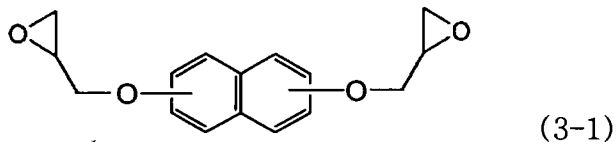
한편, 상기 3 이상의 나프탈렌계 유니트가 동일한 구조의 나프탈렌계 유니트이면, 나프탈렌계 유니트의 높은 규칙성(결정성)으로 인하여, 에폭시 수지 주쇄간의 분자간 인력이 매우 커지며, 따라서, 저조한 공정성을 나타낸다.

즉, 수지 복합체의 용매에 대한 용해도가 매우 낮아져서 용매에 거의 녹지 않거나, 공정온도에서 용융(melt)이 되지 않아 시료제조가 매우 어려워진다.

그러나, 본 발명의 일 구현에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지중의 3이상의 나프탈렌계 유닛은 2 가지의 다른 종류의 나프탈렌계 유닛으로 이루어지므로, 나프탈렌계 코어 유닛의 구조상의 차이(비대칭성(asymmetric))로 인하여 나프탈렌계 코어 구조의 높은 결정성(규칙성)이 완화되며, 이에 따라 에폭시 수지 주쇄의 분자간의 인력이 다소 완화되고 따라서, 나프탈렌계 에폭시 수지의 공정성이 개선된다. 즉, 용해도가 향상되고 용융온도가 낮아진다.

상기 본 발명에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지는 서로 다른 2가지 종류의 나프탈렌계 유닛을 공중합하여 제조할 수 있다. 구체적으로는 디에폭시 나프탈렌계 화합물과 디하이드록시 나프탈렌계 화합물을 공중합하여 제조할 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명에 의한 새로운 나프탈렌계 에폭시 수지는 용매중에서 디에폭시 나프탈렌계 화합물과 디하이드록시 나프탈렌계 화합물을 용해시키고 반응키므로써 합성할 수 있다. 이때, 필요에 따라 염기촉매 또는 상전이 촉매가 사용될 수 있다.

상기 디에폭시 나프탈렌계 화합물 및 디하이드록시 나프탈렌계 화합물로는 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있는 것이 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 디에폭시 나프탈렌계 화합물로는 하기 화학식 (3-1) 및/또는 (3-2)의 화합물이 사용될 수 있고, 디하이드록시 나프탈렌계 화합물로는 하기 화학식 (4-1) 및/또는 (4-2)의 화합물이 사용될 수 있다. 이들은 본 발명의 이해를 돕기 위해 예시적으로 제시된 것으로 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니다.



(단, 상기 식 3-2 및 4-2에서 R은 단순 결합 혹은 C1 내지 C5 알칸디일 그룹, 바람직하게는 C1 내지 C3의 알칸디일 그룹일 수 있다.)

상기 화학식 3-1, 3-2, 4-1 및 4-2에서, 나프탈렌 고리에 대한 에폭시기 또는 히드록시기의 결합부위는 특정하지 않았으나, 이는 2개의 에폭시기 또는 히드록시기가 나프탈렌 고리의 어떠한 다른 2개의 탄소에 치환된 모든 경우를 포함하는 것이다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 화학식 3-1 또는 4-1의 화합물의 경우에, 에폭시기 또는 히드록시기는 각각 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6-, 2,7- 탄소 위치에 치환되는 등의 모든 경우를 포함하는 것으로 이해된다. 또한, 화학식 4-2의 경우에, 2,6-비나프탈레닐-

7,7' -디올 및 1,1-비나프탈레닐-2,2' -디올 등의 두 나프탈렌의 어떠한 부분에서 연결된 모든 경우를 포함하는 것으로 이해된다. 이는 화학식 3-2의 경우에도 마찬가지이다.

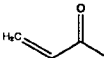
상기 디에폭시 나프탈렌계 화합물은 과량으로 사용되며, 구체적으로는 디하이드록시 나프탈렌계 화합물과 디에폭시 나프탈렌계 화합물은 $[\text{디하이드록시 나프탈렌계 화합물}]/[\text{디에폭시 나프탈렌계 화합물}] = 1/10 \sim 1/2$ 몰비, 보다 바람직하게는 $1/6 \sim 1/3$ 몰비로 사용될 수 있다. 이는 $[\text{디하이드록시 나프탈렌계 화합물}]/[\text{디에폭시 나프탈렌계 화합물}]$ 몰비가 $1/2$ 보다 크면 양단말기에 에폭시 작용기를 갖는 에폭시를 합성하기 어렵다는 문제가 있고, $1/10$ 보다 작으면 에폭시수지의 분자량을 조절하기 어렵다는 문제가 있기 때문이다.

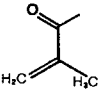
반응온도 및 반응시간은 사용되는 디에폭시 나프탈렌계 화합물 및 디하이드록시 나프탈렌계 화합물의 나프탈렌 구조에 크게 의존하므로 사용되는 디에폭시 나프탈렌계 화합물 및 디하이드록시 나프탈렌계 화합물에 따라 달라지며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들면 0°C 내지 150°C 에서 5분~24시간 반응시키므로써 본 발명에 의한 나프탈렌계 에폭시 수지가 얻어질 수 있다.

상기 용매로는 반응물이 잘 용해될 수 있으며, 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응 후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어떠한 유기용매가 사용될 수 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 아세토니트릴, THF(tetrahydrofuran), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), 메틸렌 클로라이드 등이 사용될 수 있다.

나아가, 상기 중합반응시, 염기촉매 또는 액상-액상 전이 촉매(liquid-liquid phase transfer catalyst)가 사용되는 경우에, 염기촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, KOH, NaOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$, NaH, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸 아민이 사용될 수 있다. 상기 상전이 촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 트리에틸 벤질 암모늄 클로라이드, 테트라메틸 암모늄 클로라이드가 사용될 수 있다.

본 발명의 또 다른 구현에 있어서, 상기 화학식 1의 상기 화학식 1의 A, C 및 E 코어구조가 동일하고 B 및 D 코어구조가 동일하며, A, C 및 E를 이루는 코어구조와 B 및 D를 이루는 코어구조 중 한 가지 구조는 나프탈렌계 유니트이며, 다른 구조는 카도계 유니트임을 특징으로 하는 에폭시 수지(이하, '카도계 에폭시 수지' 라 한다.)가 제공되며, 이 경우에, 상기 사이드 작용기

R은 수소, 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기, ,

(말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택될 수 있다.

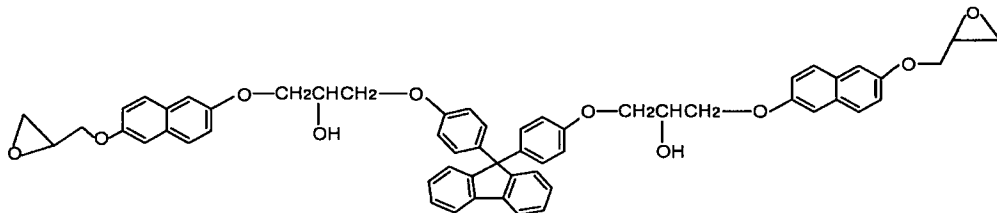
또한, 상기 화학식 1에서 n은 0 내지 100의 정수이며, 바람직하게는, 0 내지 20의 정수, 보다 바람직하게는 0 내지 10 정수, 보다 더 바람직하게는 0 내지 5의 정수, 더욱 바람직하게는 0 내지 2의 정수, 가장 바람직하게는 0일 수 있다. 반복단위 수 n이 100을 초과하면 에폭시 분자량의 증가로 인하여 가교밀도가 낮아질 뿐만아니라 수지의 점도가 증가하여 에폭시 소재의 가공이 어려워지므로 물성 및 공정성을 고려하여, 반복단위 수는 100 이하인 것이 바람직하다. 한편, 코어에 총 3개~7개의 코어 유니트 (나프탈렌계 유니트 및 카도 유니트 포함)를 포함하는 카도계 에폭시 수지는 조성물 형성시 이웃하는

에폭시 주쇄와의 분자간 인력, 수지 주쇄의 패킹성, 열팽창특성 및 공정성 면에서 가장 바람직한 특성을 나타낸다.

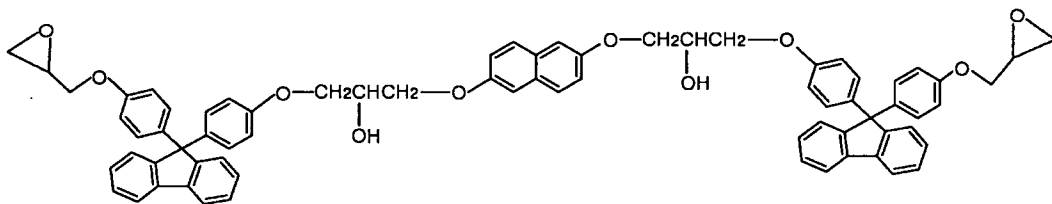
상기 나프탈렌계 유니트는 상기 화학식 (1-5) 및 (1-6)의 나프탈렌계 구조로부터 그리고 상기 카도계 유니트는 상기 화학식 (1-7) 내지 (1-12)의 카도계 구조로부터 선택될 수 있다.

본 발명을 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어 상기 나프탈렌계 화합물중 2,6-디히드록시 나프탈렌의 나프탈렌계 유니트 및 9,9-비스(4-히드록시페닐) 플루오렌의 카도계 유니트를 교대로 주쇄에 포함하는 에폭시 수지의 예를 하기 화학식 5 및 6에 나타내었다.

[화학식 5]



[화학식 6]

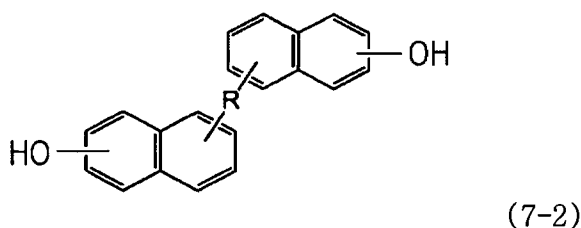
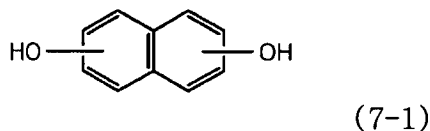


상기 주쇄에 나프탈렌계 유니트와 카도계 유니트를 포함하는 에폭시 수지는 예를 들어, 디히드록시 나프탈렌 화합물과 디에폭시 카도 화합물의 반응 혹은

디에폭시 나프탈렌 화합물과 디히드록시 카도 화합물의 반응에 의해 제조될 수 있다. 구체적으로 용매중에서 디히드록시 나프탈렌 화합물과 디에폭시 카도 화합물의 반응 혹은 디에폭시 나프탈렌 화합물과 디히드록시 카도 화합물의 반응에 의해 제조될 수 있다. 이때, 필요에 따라 염기촉매 또는 상전이 촉매가 사용될 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 하기 화학식 7 및 8에 디히드록시 나프탈렌 화합물 및 디히드록시 카도 화합물을 예로서 나타내었다. 디에폭시 나프탈렌 화합물 및 디에폭시 카도 화합물은 하기 화학식 7 및 8의 화학 구조에서 히드록시기 대신 글리시딜 에테르(즉, 에폭시기)를 갖는 것이다. 또한, 예를 들어, 디히드록시 나프탈렌 화합물 또는 디히드록시 카도 화합물은 히드록시기를 에폭시화하여 사용할 수도 있다.

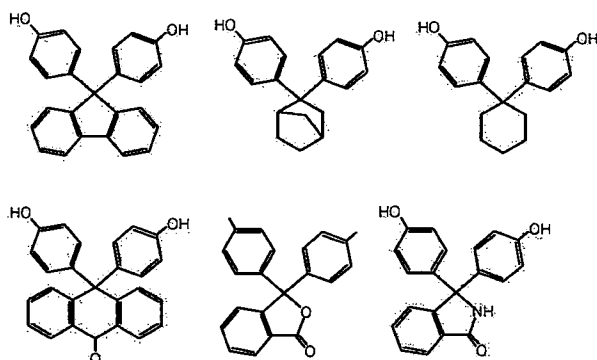
[화학식 7]



(단, 상기 화학식 7-2에서 R은 단순결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹, 바람직하게는 C1 내지 C3의 알칸디일 그룹일 수 있다.)

상기 화학식 7-1 및 7-2에서 히드록시기의 연결부위 그리고 화학식 7-2에서 나프탈렌 고리간의 결합부위는 특정하지 않았으며, 나프탈렌 고리의 어떠한 탄소 위치에도 연결 및 결합될 수 있음을 의미하는 것이다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 화학식 7-1의 경우에, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,3-, 2,6-, 2,7- 탄소 위치에 결합되는 등의 모든 경우를 포함하는 것으로 이해된다. 또한, 화학식 7-2의 경우에, 2,6-비나프탈레닐-7,7' -디올 및 1,1-비나프탈레닐-2,2' -디올 등의 두 나프탈렌의 어떠한 부분에서 연결된 모든 경우를 포함하는 것으로 이해된다.

[화학식 8]



이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 상기 화학식 5의 카도게 에폭시 수지의 합성시에는 상기 디에폭시 나프탈렌계 화합물은 과량으로 사용되며, 구체적으로는 디하이드록시 카도게 화합물과 디에폭시 나프탈렌계 화합물은 [디하이드록시 카도게 화합물]/[디에폭시 나프탈렌계 화합물]= 1/10~1/2 몰비, 보다 바람직하게는 1/6~1/3 몰비로 사용될 수 있다. 이는 [디하이드록시 카도게 화합물]/[디에폭시 나프탈렌계 화합물] 몰비가 1/2 보다 크면

양단말기에 에폭시 작용기를 갖는 에폭시를 합성하기 어렵다는 문제가 있고, 1/10 보다 작으면 에폭시수지의 분자량을 조절하기 어렵다는 문제가 있기 때문이다.

또한, 예를들어, 화학식 6의 카도계 에폭시 수지의 합성시에는 상기 디에폭시 카도계 화합물은 과량으로 사용되며, 구체적으로는 디하이드록시 나프탈렌계 화합물과 디에폭시 카도계 화합물은 [디하이드록시 나프탈렌계 화합물]/[디에폭시 카도계 화합물] = 1/10~1/2 몰비, 보다 바람직하게는 1/6~1/3 몰비로 사용될 수 있다. 이는 [디하이드록시 나프탈렌계 화합물]/[디에폭시 카도계 화합물] 몰비가 1/2 보다 크면 양단말기에 에폭시 작용기를 갖는 에폭시를 합성하기 어렵다는 문제가 있고, 1/10 보다 작으면 에폭시수지의 분자량을 조절하기 어렵다는 문제가 있기 때문이다.

반응온도 및 반응시간은 사용되는 디에폭시 나프탈렌계 화합물 및 디하이드록시 카도계 화합물 또는 디에폭시 카도계 화합물 및 디하이드록시 나프탈렌계 화합물의 구조에 크게 의존하므로 사용되는 화합물에 따라 달라지며, 구체적으로는 0℃ 내지 150℃에서 5분~24시간 반응시키므로써 본 발명에 의한 나프탈렌- 카도계 공중합 에폭시 수지가 얻어질 수 있다.

상기 용매로는 반응물을 잘 용해할 수 있으며, 반응에 어떠한 악영향을 미치지 않고 반응후에 쉽게 제거될 수 있는 한 어떠한 유기용매가 사용될 수 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 아세토니트릴, THF(tetrahydrofuran), MEK(methyl ethyl ketone), DMF(dimethyl formamide), 메틸렌 클로라이드등이 사용될 수 있다.

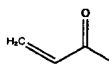
나아가, 상기 중합반응시, 염기촉매 또는 액상-액상 전이 촉매(liquid-liquid

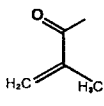
phase transfer catalyst)가 사용되는 경우에, 염기촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, KOH, NaOH, K_2CO_3 , $KHCO_3$, NaH, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸 아민이 사용될 수 있다. 상기 상전이 촉매로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 트리에틸 벤질 암모늄 클로라이드, 테트라메틸 암모늄 클로라이드가 사용될 수 있다.

카도(cardo) 화합물은 분자주쇄에 시클릭 사이드 그룹(cyclic side group)을 갖는 구조의 화합물을 의미한다. 카도 화합물은 부피가 큰(bulky) 측면그룹(lateral group)이 고분자 주쇄에 존재하는 구조적 특징으로 인하여 주쇄의 심한 회전 힌더런스(rotational hindrance)를 주며, 이로 인하여 매우 높은 내열성(높은 유리전이온도) 뿐만 아니라 우수한 가공성을 갖는다.

주쇄에 나프탈렌계 유니트와 카도계 유니트(cardo unit)를 포함하는 에폭시 수지는 주쇄에 포함되어 있는 강직한 카도계 유니트에 의하여 개선된 내열성을 나타낸다. 즉, 유리전이온도가 높아지고 열팽창특성이 개선된다. 또한, 비평면(out-of-plane) 구조를 갖는 카도계 유니트가 주쇄에 도입되어 나프탈렌의 결정성을 감소시키므로써 소재의 공정성 (예를들어 용해성)이 개선된다. 나아가, 주쇄에 나프탈렌계 유니트과 카도계 유니트(cardo unit)를 포함하는 새로운 에폭시 수지는 주쇄의 강직성 향상으로 인하여 내열성이 증대되므로, 종래와 같이 에폭시 소재의 내열성을 향상시키기 위해 에폭시 관능기의 농도를 증가(에폭시 당량 감소)시켜 경화물의 가교밀도(경화도)를 증대시킬 필요가 없다. 따라서, 가교밀도 증대시 수반되는 OH기의 증가 및 자유 체적 증가가 수반되지 않으므로 이에 따른 부작용인 흡습을 및 유전을 증대가 억제된다.

또한, 주쇄에 나프탈렌계 유니트와 카도계 유니트를 포함하며, 사이드 작용기

R은 수소, 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기, 

(말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 특정한 사이드기를 갖는 에폭시 수지는 필러와 복합화하는 경우에, 에폭시수지의 특정한 사이드기와 필러의 작용기의 화학적인 결합에 의해 에폭시 수지 사이사이에 필러가 견고하게 결합되어 충전된 상태로 복합화되므로 내열특성이 보다 향상된 복합체로 제조할 수 있다.

상기 주쇄에 나프탈렌계 유니트와 카도계 유니트를 갖는 새로운 에폭시 수지를 포함하는 조성물은 경화물 형성시에, 에폭시 수지 자체의 높은 내열성으로 인하여 고온에서의 내열특성 즉, 유리전이온도 및 고온에서의 기계적 강도가 개선된다. 나아가, 주쇄에 나프탈렌계 유니트와 카도계 유니트를 가지며, 특정한 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지를 포함하는 조성물은 경화물 형성시에 에폭시 수지의 새로운 코어구조로 인한 에폭시 수지 자체의 우수한 내열성뿐만 아니라, 특정한 사이드 작용기에 의하여 에폭시 수지와 필러가 견고하게 화학적으로 결합된 상태로 복합화되므로 더욱 개선된 내열성을 나타내고 열팽창율 특성 또한 현저하게 향상된다.

2. 개선된 열팽창 특성 및 공정성을 갖는 에폭시 수지 조성물

본 발명의 다른 구현에 있어서, 상기 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 수지, 경화제 및 필러를 포함하는 에폭시 수지 조성물이 제공된다. 상기 구현에서 제공되는 에폭시 수지 조성물에서 에폭시 수지로는 상기한 에폭시 수지에 대하여 기재한 모든 사항이 적용되며, 이에 대하여 본 항목에서 별도로 기재하지 않는다.

본 명세서에서 사용된 용어 "에폭시 수지 조성물"은 본 발명에 의한 에폭시 수지, 경화제 및 필러(무기입자(무기필러), 유리섬유)뿐만 아니라, 임의의 촉매, 및 기타 첨가제등을 포함하는 경화반응 전 및/또는 후의 조성물을 모두 포함하는 광범위한 의미로 사용된다.

상기 경화제로는 에폭시 수지에 대한 경화제로 일반적으로 알려져 있는 어떠한 경화제가 사용될 수 있으며, 이로써 특히 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 아민계 경화제, 페놀계 경화제, 무수산화물계 경화제 등이 사용될 수 있다.

보다 구체적으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 아민계 경화제로는 지방족 아민, 지환족 아민, 방향족 아민, 기타 아민 및 변성폴리아민을 사용할 수 있으며, 2개 이상의 일차 아민기를 포함하는 아민 화합물을 사용할 수 있다. 상기 아민 경화제의 구체적인 예로는 4,4'-디메틸아닐린(디아미노 디페닐 메탄) (4,4'-dimethylaniline(diamino diphenyl methane, DAM 또는 DDM), 디아미노 디페닐설폰(diamino diphenyl sulfone, DDS), m-페닐렌 디아민(m-phenylene diamine)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 방향족 아민, 디에틸렌트리아민(diethylene triamine, DETA), 디에틸렌테트라아민(diethylene tetramine), 트리에틸렌테트라아민(triethylene tetramine, TETA), m-크실렌 디아민(m-xylene diamine, MXDA), 메탄 디아민(methane diamine, MDA), N,N'-디에틸렌디아민(N,N'-diethylenediamine, N,N'-DEDA), 테트라에틸렌펜타아민(Tetraethylenepentamine, TEPA), 및 헥사메틸렌디아민(hexamethylenediamine)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 1종 이상의 지방족 아민, 이소포론 디아민(isophorone diamine, IPDI), N-아미노에틸 피페라진(N-aminoethyl piperazine, AEP), 비스 (4-아미노 3-

메틸시클로헥실)메탄(bis(4-amino 3-methylcyclohexyl)methane, Larominc 260)로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 지환족아민, 디시안디아미드(DICY) 등과 같은 기타 아민, 폴리아미드계, 에폭사이드계등 변성아민을 들 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 페놀계 경화제의 예로는 페놀노블락 수지, 3관능성 페놀노블락 수지, 크레졸 노블락, 비스페놀 A 노블락 수지, 페놀 *p*-자일렌 수지, 페놀 4,4'-디메틸비페닐렌 수지, 페놀 디시클로펜타디엔 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 노블락(DCPD-페놀), 자일록(xylol)(*p*-자일렌 변성), 비페닐계 페놀수지, 나프탈렌계 페놀 수지 등을 들 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 무수산화물계 경화제의 예로는 도데세닐 숙신산 무수물(dodecenyl succinic anhydride, DDSA), 폴리 아젤라이크 폴리 안하이드리드(poly azelaic poly anhydride)등과 같은 지방족 무수산화물, 헥사하이드로프탈릭 안하이드리드(hexahydrophthalic anhydride, HHPA), 메틸 테트라하이드로프탈릭 안하이드리드(methyl tetrahydrophthalic anhydride, MeTHPA), 메틸나딕 안하이드리드(methylnadic anhydride, MNA)등과 같은 지환족 무수산화물, 트리멜리트 안하이드리드(trimellitic anhydride, TMA), 피로멜리트산 디안하이드리드(pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 벤조페논테트라카르복시산 디안하이드리드(benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA) 등과 같은 방향족 무수산화물, 테트라브로모프탈릭 안하이드리드(tetrabromophthalic anhydride, TBPA), 클로렌딕 안하이드리드(chlorendic anhydride, HET)등과 같은 할로젠계 무수화합물등을 들 수 있다.

일반적으로 경화제는 에폭시기와의 반응으로 에폭시 수지 경화물의 경화도를

조절할 수 있으며, 목적하는 경화도 범위에 따라 에폭시 수지의 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 경화제의 함량을 조절할 수 있다. 상기 아민 경화제와 에폭시 그룹의 당량(equivalent) 반응에서는 에폭시기 2개당 1개의 아민기가 정량 농도로서, 당량 반응에서는 아민 경화제는 에폭시기[epoxy group]/아민기[NH₂]의 몰비가 2/1이 되는 농도비로 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 상기 아민 경화제의 함량은 상기 에폭시 수지의 에폭시기를 기준으로 에폭시기[epoxy group]/아민기[NH₂]의 몰비가 0.5 내지 3.0이 될 수 있도록, 바람직하게는 1.0 내지 2.5이 될 수 있도록 조절하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 에폭시기/아민기의 몰비중 아민기의 몰농도는 후술하는 유리섬유에 포함된 아미노기는 포함되지 않는다. 한편, 에폭시 수지 중의 에폭시 사이드 작용기 및 필러의 에폭시 반응성 작용기는 상기 에폭시기 몰농도에 포함된다.

아민계 경화제의 경우를 예로 하여 경화제의 배합량에 대하여 설명하였으나, 상기 페놀계 경화제, 무수산화물계 경화제 및 본 명세서에 별도로 기재하지 않은 에폭시 수지의 경화에 사용될 수 있는 어떠한 경화제 또한 원하는 경화도 범위에 따라 에폭시 수지 조성물 중 총 에폭시기의 농도를 기준으로 하여 에폭시 작용기와 경화제의 반응성 작용기의 화학반응에 따라 화학양론적 양으로 적합하게 배합하여 사용할 수 있으며, 이는 이 기술분야에서 일반적인 것이다.

본 발명에 의한 조성물을 이루는 필러로는 무기입자 및/또는 섬유가 사용될 수 있다.

상기 무기입자 및 섬유로는 종래 에폭시 수지 조성물에 사용되는 것으로 일반적으로 알려져 있는 어떠한 무기입자 및 섬유가 사용될 수 있다.

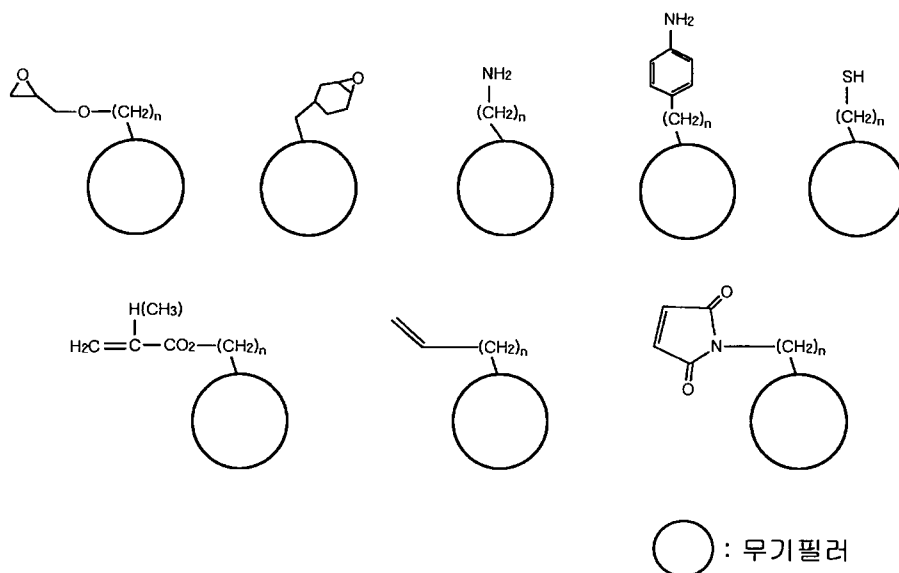
무기입자로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 또는 이들을 포함하는 혼합된 금속산화물(예를들어, 실리카-Zr 산화물) 및 실세스퀴녹산 등이 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 여기서 실세스퀴녹산(silsesquioxane)은 케이지(cage)형, T-10형, 래더(ladder)형이 있으며, 이들은 모두 본 발명에서 사용될 수 있다.

섬유로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 종래 유기 수지 경화물, 구체적으로, 기관 등으로 사용하기 위한 에폭시 수지 경화물의 물성개선을 위해 사용되는 일반적인 어떠한 섬유가 사용될 수 있다. 구체적으로는 유리 섬유, 유기 섬유 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용된 용어 '유리섬유'는 유리섬유 뿐만 아니라, 유리섬유직물, 유리섬유 부직물 등을 포함하는 의미로 사용된다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 유리섬유로는 E, T(S), NE, E, D, 석영 등의 유리섬유를 예로 들 수 있다. 유기 섬유로는 이로써 특별히 한정하는 것은 아니지만, 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리옥시벤자졸 섬유등이 단독으로 혹은 둘 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

상기 무기입자 및 섬유 필러는 표면에 일반적으로 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 에폭시기, 아미노기, (메타)아크릴레이트기, $\text{C}_2\text{-C}_6$ 알킬렌기, 알릴기, 티올기 및 말레이미드기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 작용기(이하, '반응성 작용기'라 한다.)를 가질 수 있다. 한편, 상기 필러 표면의 반응성 작용기는 상기 에폭시 수지의 특정한 사이드 작용기와 화학적으로 반응하여 결합한다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 수지 조성물에 사용가능한 필러의 예로는 하기 화학식 9에 나타낸 것을 들 수 있다.

[화학식 9]



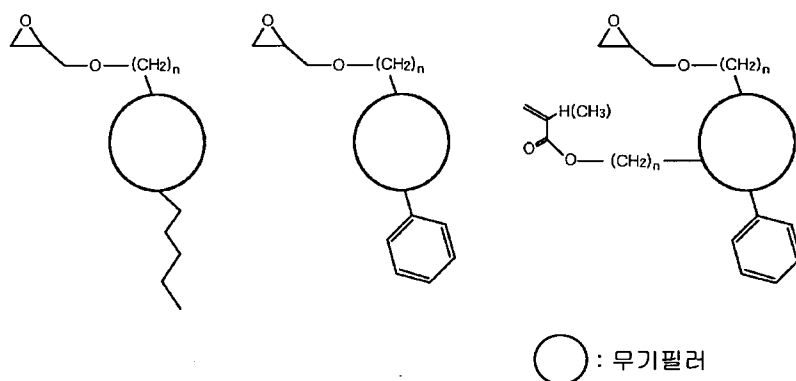
(상기, 식들에서 n 은 0 내지 10의 정수이다)

나아가, 상기 무기입자 및 섬유 필러는 상기한 반응성 작용기 이외에 지방족 또는 방향족 분자의 작용기(이하, 편의상 '상용성 작용기'라 한다)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 상용성 작용기에 의해 에폭시 수지와 필러의 상용성이 개선된다. 상기 상용성 작용기로는, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, C_1 - C_{10} 알킬, C_2 - C_{10} 알킬렌, C_3 - C_8 아릴 또는 아릴렌, C_1 - C_{10} 알콕시, C_3 - C_8 방향족 알킬, C_3 - C_8 방향족 알콕시, C_3 - C_7 헤테로 방향족 알콕시(헤테로 원소는 O, N, S, 및 P로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종임), C_3 - C_7 헤테로 방향족 알킬 (헤테로 원소는 O, N, S, 및 P로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종임), (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 티올기 및 말레이미드기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종일 수 있다.

상기 무기입자 및 섬유 필러는 에폭시 수지와 반응성 및 상용성(혼합성)을

고려하여 최소 하나 이상의 상기한 상용성 작용기를 추가로 포함하는 것이 또한 사용될 수 있다. 나아가, 상기 필러로는 상기한 반응성 작용기 및 상용성 작용기를 포함하는 것이 사용될 수 있다. 이로써 한정하는 것은 아니지만, 상기한 반응성 작용기와 상용성 작용기를 포함하는 필러의 예로는 하기 화학식 10의 무기입자 필러를 포함한다. 보다 구체적으로, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 50mol%의 벤젠기와 50mol% 에폭시 작용기를 가진 필러를 사용할 수 있다.

[화학식 10]

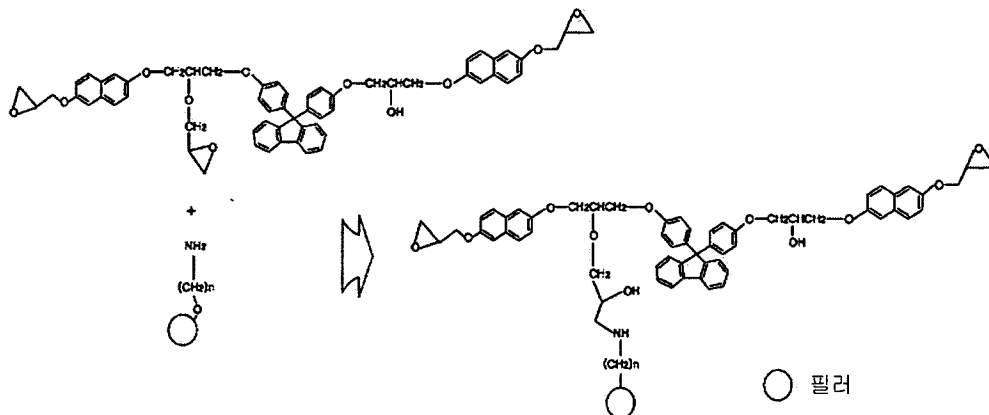


(상기, 식들에서 n 은 0 내지 10의 정수이다)

상기 무기입자로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 복합체의 사용용도, 구체적으로는 무기입자의 분산성 등을 고려하여, 입자크기가 0.5nm 내지 수십 μm 인 무기입자가 사용될 수 있다. 무기입자는 에폭시 수지에 분산되므로 입자크기에 따른 분산성의 차이로 인하여 상기한 크기의 무기입자가 사용되는 것이 바람직하다. 한편, 섬유는 주로, 섬유에 에폭시 수지가 적셔지는 방식으로 복합화되므로 섬유의 크기 등이 특히 제한되지 않으며, 이 분야에서 일반적으로 사용되는 어떠한 섬유가 사용될 수 있다.

이로써 한정하는 것은 아니지만, 본 발명의 일 견지에 의한 새로운 에폭시 수지와 표면에 아미노기를 갖는 필러는 하기 반응식 1과 같이 반응하여 개질된 에폭시 수지에 무기입자가 화학적으로 결합된다.

[반응식 1]



본 발명에 의한 조성물에서 필러로서 무기입자가 사용되는 경우에, 상기 에폭시 수지에 대하여 무기입자는 5~1000 phr(parts per hundred, 수지 100중량부당의 중량부)의 양으로 배합될 수 있다. 무기입자의 배합량이 5phr 미만이면 조성물의 유리전이온도 상승 및 내열성 개선이 불충분하다는 점에서 바람직하지 않고, 1000 phr을 초과하면 조성물의 점도가 상승하여 가공성이 크게 감소한다는 점에서 바람직하지 않다.

본 발명에 의한 조성물에서 필러로서 섬유가 사용되는 경우에, 섬유의 함량은 전체 조성물 중량에 대하여 10중량%내지 90중량% 일 수 있다. 섬유의 함량이 10중량% 미만이면 조성물의 내열성 향상이 부족하다는 점에서 바람직하지 않으며, 90중량%를 초과하면 상대적으로 바인더로서의 에폭시 양이 부족하여 조성물 가공이 어렵다는 점에서 바람직하지 않다. 상기 조성물의 전체 조성물

중량은 조성물이 무기입자, 경화제 및/또는 촉매 등을 포함하는 경우에 이들의 양으로 포함하는 전체 조성물 중량을 말한다.

상기 본 발명에 의한 조성물에 사용되는 필러, 구체적으로 무기입자 및 섬유 및 이들의 제조방법은 이 기술분야에 일반적으로 알려져 있으며 본 발명의 조성물에는 어떠한 알려져 있는 제조방법으로 제조된 무기입자 및 섬유가 사용될 수 있다. 예를들어, 아미노 작용기를 갖는 유리섬유는 에탄올 95중량%와 증류수 5중량%의 혼합용매에 실란커플링제로서 γ -아미노프로필트리에톡시실란(γ -aminopropyltriethoxysilane)을 0.2~1.0중량%로 첨가한 후, 이 용액에 유리섬유를 30분간 함침시키고 꺼낸 후에 110℃ 오븐에서 30분 동안 반응시키고 상온에서 하루 동안 완전히 건조시키므로써 아미노 작용기로 개질시킬 수 있다.

본 발명에 의한 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지와 경화제의 경화반응을 촉진하도록 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 촉매로는 이 기술분야에서 에폭시 수지 복합체에 일반적으로 사용되는 것으로 알려져 있는 어떠한 촉매가 사용될 수 있으며, 이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 디메틸 벤질 아르닌(dimethyl benzyl arnine, BDMA), 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀(2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, DMP-30)등과 같은 3급아민, 2-메틸이미다졸(2MZ), 2-에틸-4-메틸-이미다졸(2E4M), 2-헵타데실이미다졸(2-heptadecylimidazole, 2HDI)등과 같은 이미다졸, BF₃-모노에틸 아민(BF₃-MEA) 등과 같은 루이스산을 들 수 있다.

기타 경화제의 물성조절을 위해 통상적으로 배합되는 점도조절제, 희석제 등의 기타 첨가제가 또한 필요에 따라 배합될 수 있다. 이들 촉매, 점도조절제, 희석제 등의 추가적인 기타 첨가제의 배합비는 특히 한정하는 것은 아니며, 이

기술분야에서 일반적으로 배합가능한 양으로 알려져 있는 범위에서 복합체의 물성 개선에 적합한 양으로 배합될 수 있다.

상기 조성물의 경화 반응시에는 2가지의 화학반응이 동시에 진행될 수 있다. 즉, (1) 에폭시 수지 말단의 에폭시 작용기와 경화제간의 경화반응 및 (2) 상기 에폭시 수지의 특정한 사이드 작용기와 필러 표면의 반응성 작용기의 반응이다. 상기한 2가지의 화학반응 중 에폭시 수지-경화제간의 반응으로 에폭시 고분자 네트워크가 생성됨과 동시에 에폭시 수지와 필러의 반응으로 필러가 에폭시 고분자 네트워크와 일체화된 경화물을 이루게 되므로, 경화물의 내열성 및 유리전이 특성이 종래 개질작용기를 갖지 않는 에폭시 수지와 필러를 포함하는 경화물에 비하여 현저하게 개선된다. 나아가, 상기 상용성 작용기 또한, 경화 반응에 참여한다.

이하, 개질된 에폭시 수지와 필러의 구체적인 경화반응에 대하여 설명한다.

상기 본 발명의 일 구현에 의한 에폭시 수지 조성물의 경화반응은 일반적으로 알려져 있는 어떠한 반응조건도 사용될 수 있다. 에폭시 수지와 경화제의 경화반응은 에폭시 수지 경화반응으로 일반적으로 알려져 있는 어떠한 반응조건에서 행할 수 있으며, 필러의 첨가로 인하여 경화 반응조건이 달라지는 것은 아니다.

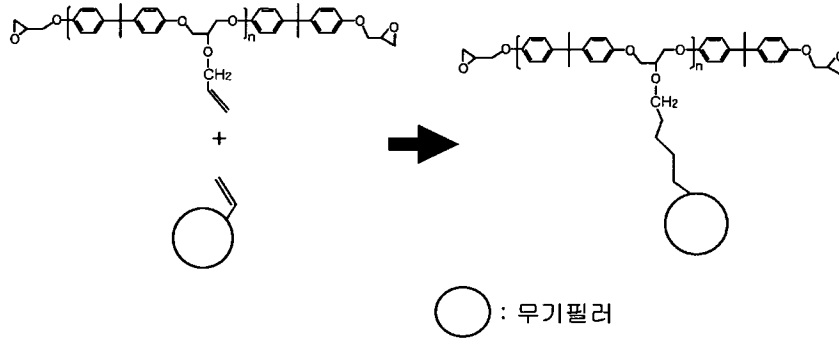
경화반응조건은 사용하는 에폭시의 구조, 경화제의 종류 및 촉매 사용여부 등에 따라 달라질 수 있으며, 이 기술분야의 기술자는 에폭시 수지 조성물의 구성성분에 따라 경화반응조건을 적합하게 선택할 수 있다.

상기한 바와 같이, 에폭시 수지와 경화제의 경화반응은 일반적인 것으로

이로써 한정하는 것은 아니지만, 예를들어, 비스페놀A 디글리시딜 에테르(DGEBA, Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A) 에폭시 수지 및 4,4'-디메틸아닐린 경화제를 사용하는 경우에는 150℃에서 2시간 동안 반응시킨 후, 170~200℃에서 3 시간 동안 추가로 반응시킬 수 있다. 경화제로서 페놀노블락레진과 같은 페놀계 경화제를 사용하여 경화하는 경우에는 트리페닐포스핀(1phr) 촉매를 추가적으로 사용하며, 150℃에서 2시간 경화 후에, 190℃에서 3시간동안 가열하므로써 에폭시기와 경화제가 반응한다. 상기 반응은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로 이로써 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

한편, 본 발명에 의한 에폭시 수지의 특정한 사이드 작용기와 필러의 반응성 작용기의 반응은 반응에 참가하는 작용기의 종류에 따라 달라진다. 예를들어, 반응식 1과 같이 에폭시 수지중의 에폭시기, 카르복시산기, 산무수물기인 사이드 작용기는 필러중의 아미노기 또는 에폭시기와 화학적으로 반응하여 결합될 수 있다. 한편, 반응식 2와 같이, (메타)아크릴레이트기, 비닐기 및/또는 알릴 사이드 작용기를 갖는 수지에서 (메타)아크릴레이트기, 비닐기 및/또는 알릴 사이드 작용기는 필러중의 (메타)아크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 이미다졸기 및 티올기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종의 결합작용기와 화학적으로 반응하여 결합될 수 있다.

[반응식 2]



(상기 식에서 n 은 2임)

상기한 바와 같이 본 발명의 일 구현에 의한 조성물은 경화시, 에폭시 수지의 특정한 사이드 작용기와 필러의 반응성 작용기가 화학적 결합하거나 혹은 에폭시 수지 코어의 특정한 유니트로 인하여 에폭시 수지와 필러가 견고하게 결합되어 복합화되며, 고분자 주쇄의 이동성이 필러에 의해 제한된다. 따라서, 본 발명에 의한 열경화성 고분자 조성물은 온도상승에 따른 열적전이(thermal transition)를 나타내는 유리전이온도가 상승한다. 뿐만 아니라, 열적전이 현상이 억제된다. 이에 따라, 본 발명에 의한 열경화성 고분자 조성물은 개선된 내열성을 나타낸다.

또한, 상기 에폭시 수지 조성물에 특정한 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지가 사용되는 경우에는, 에폭시수지의 히드록시기($-OH$ 기) 농도가 감소되어 복합체의 유전율 및 흡습율이 낮아지는 장점을 갖는다. 한편, 에폭시 수지의 주쇄에 화학적으로 결합된 필러로 인하여 내열성 및 모듈러스 등의 경화물의 물성이 또한 향상된다.

나아가, 도 4에 도시한 바와 같이, 고분자 시스템에서는 일반적으로 유리전이온도 이상의 온도에서 저장탄성율이 급격하게 감소되며, 이는 고분자

시스템의 강도가 저하됨을 의미한다. 그러나, 본 발명에 의한 경화물은 유리전이현상(glass transition behavior)이 억제되므로, 유리전이온도 이상의 구간에서도 급격한 저장탄성을 감소, 즉 강도저하를 나타내지 않는다. 또한, 일반적인 열경화성 고분자 조성물은 유리전이온도 보다 높은 온도에서 강도가 현저하게 감소되지만, 본 발명에 의한 열경화성 고분자 조성물은 종래의 조성물에 비하여 높은 유리전이온도를 나타내므로 조성물의 제조 및 이를 이용한 공정온도 범위에서 우수한 강도를 나타낸다.

상기 본 발명의 일 구현에 의한 조성물에서, 상기 에폭시 수지와 필러는 에폭시 수지의 특정한 사이드 작용기와 필러의 반응성 작용기가 화학적으로 반응하여 결합된다. 따라서, 에폭시 수지와 필러가 화학적으로 결합되어 견고하게 복합화 된다. 따라서, 본 발명에 의한 에폭시 수지 조성물은 열적특성 변화를 나타내는 유리전이 온도가 상승할 뿐만 아니라, 보다 높은 온도에서의 열적특성 변화가 억제되어 개선된 내열성을 나타낸다.

구체적으로, 본 발명의 일 구현에 의한 열경화성 고분자 조성물의 높은 유리전이온도로 인하여 보다 높은 온도에서의 개선된 열팽창특성, 즉, 낮은 열팽창계수를 나타낼 뿐만 아니라, 온도상승에 따른 에폭시 수지의 유리전이특성(glass transition behavior)이 억제 및/또는 감소되거나 유리전이 특성을 나타내지 않는 것으로, 바람직하게는 사용온도 구간에서 유리전이(glass transition) 특성이 억제, 감소, 약화되거나 혹은 나타나지 않는다. 또한, 본 발명의 조성물은 개선된 유리전이 특성, 즉, 증가된 유리전이 온도를 나타낸다. 따라서, 일반적인 에폭시 수지 조성물과 같이 유리전이온도 이상의 온도에서 발생하는 현저한 강도변화 정도가 최소화되거나 및/또는 이러한 물성의 변화를 나타내지 않는다. 또한, 종래의 고분자 조성물에 비하여 높은 유리전이온도로 인하여 공정온도에서 개선된

열팽창특성을 나타낸다.

본 명세서에서 사용된 용어 "유리전이특성 억제"는 고분자 복합체의 유리전이 특성이 억제, 감소, 완화 및/또는 약화되어 유리전이온도를 중심으로 하여 유리상에서 고무상으로 상태변화 및 이에 따른 열팽창계수의 증가, 치수변화 및 강도 변화 등이 억제, 감소, 완화 및/또는 약화되며, 바람직하게는 유리전이온도 특성을 나타내지 않는 (유리상에서 고무상으로의 상전이 온도가 없는) 특성을 모두 포함하는 의미로 사용된다.

다만, 유리전이 특성은 온도 상승에 따른 고분자 조성물의 유리상으로부터 고무상으로의 열적특성 전이로 인하여 나타나는 특성이므로 이러한 고분자 조성물의 유리전이 특성 억제 효과는 경화반응에 의한 경화조성물 형성시 나타난다.

이러한 본 발명의 일 구현에 의하여 제공되는 복합체는 차세대 반도체 기판, 차세대 PCB, 패키징(packaging), OTFT, 가요성 디스플레이 기판(flexible display substrate)등에 사용하기에 적합한 것이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

이하, 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

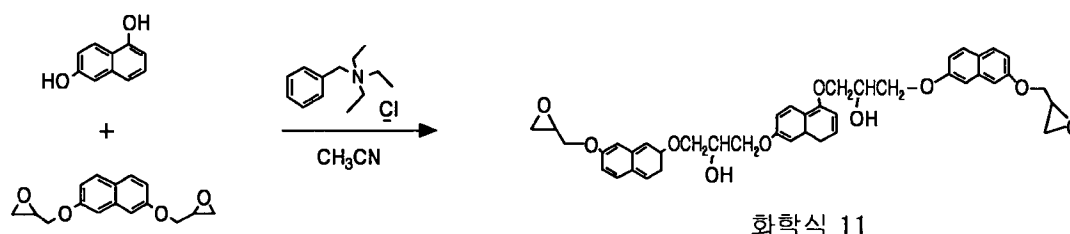
실시예 1: 나프탈렌계 에폭시 수지의 합성

플라스크에 나프탈렌-에폭시 모노머(2,7-디히드록시 나프탈렌의 디글리시딜 에테르) 34g와 트리-에틸 벤질 암모늄 클로라이드 0.85g 넣고 진공이 되도록 플라스크내의 공기를 제거하였다. 그 후, 상기 플라스크에 CH₃CN 100ml을 넣고 균일한 용액이 되도록 5분간 교반하였다. 그 후, 상기 균일한 용액에 1,6-

디히드록시 나프탈렌 5g을 CH₃CN 100ml에 녹인 나프탈렌 용액을 천천히 적가한 다음에 24시간동안 80℃에서 반응시켰다. 그 후, 용매를 증발기로 제거하고 잔류물을 에틸 아세테이트 500 ml에 녹이고 H₂O로 워크 업(work up)하였다. 그 후, 유기층을 분리하고, 에틸 아세테이트를 증발기로 제거하여 하기 화학식 11의 나프탈렌계 에폭시 수지를 얻었다. 상기 얻어진 화학식 11의 나프탈렌계 에폭시 수지의 합성 반응식을 하기 반응식 3에 나타내었다. 또한, 본 실시예에서 합성된 화학식 11의 화합물의 NMR 결과는 다음과 같다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.16 (d, J=9.2 Hz, 1H), 7.63 (d, J=8.8 Hz, 4H), 7.30 (d, J=3.2 Hz, 2H), 7.14-6.96 (m, 10H), 6.69 (t, J=4.0 Hz, 1H), 4.56-4.46 (m, 2H), 4.36-4.25 (m, 10H), 4.00-3.95 (m, 2H), 3.37 (s, 1H), 2.99-2.89 (m, 4H), 2.76-2.75 (m, 2H)

[반응식 3]

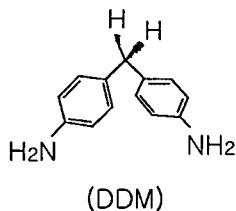


실시예 2: 나프탈렌계 에폭시 수지를 이용한 열경화물 제조

실시예 1에서 제조된 나프탈렌계 에폭시 수지 1.95g를 메틸렌 클로라이드 30g에 녹인 다음에 믹서를 이용하여 균일하게 혼합하였다. 여기에 디아미노디페닐메탄(DDM)(화학식 12) 0.45g를 첨가한 후, 미니-셰이커를 이용하여 균일한 용액으로 혼합하였다. 상기 제조된 용액을 120℃로 예열된

진공 오븐에 넣고 5 분간 방치하여 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 몰드에 부었다. 그 후, 150℃에서 질소분위기하에서 2hr간 반응시킨 후, 오븐의 온도를 올려서 230℃에서 2hr 동안 추가로 경화시켜서 수지 경화물을 얻었다.

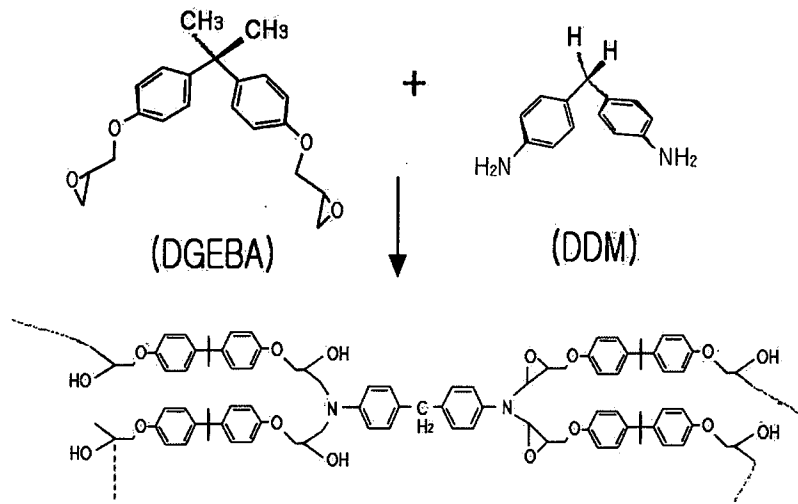
[화학식 12]



비교예 1: DGEBA를 이용한 경화물의 제조(DGEBA-DDM)

비스페놀 A의 디글리시딜 에테르(DGEBA, Diglycidyl ether of bisphenol A, Mn 377) 1g을 메틸렌 클로라이드 1.5g에 녹인 후, 디아미노디페닐메탄(DDM) 0.263g를 첨가하고 미니-셰이커를 이용하여 균일한 용액으로 혼합하였다. 이와 같이 제조된 용액을 120℃로 예열된 진공 오븐에서 넣고 5 분간 방치하여 용매를 제거한 다음에 120℃로 예열된 몰드에 부었다. 그 후, 120℃에서 2시간 경화한 다음에 질소퍼지 상태에서, 오븐의 온도를 올려 150℃에서 2시간 그리고 200℃에서 2시간 동안 추가 경화 반응을 보내어 에폭시 수지 경화물을 준비하였다. 비교예 1의 DGEBA와 DDM의 경화반응에 대한 반응식을 하기 반응식 4에 나타내었다.

[반응식 4]



비교예 2: 나프탈렌계 에폭시 수지를 이용한 경화물의 제조

1,6-나프탈렌 디에폭시 1g을 120℃로 예열된 진공 오븐에 넣어 녹인 다음에 탈기(degassing) 하였다. 여기에, 디아미노디페닐메탄(DDM) 0.364g를 첨가하고 120℃ 오븐에서 녹인 다음에 1분동안 핸드 믹싱(hand mixing)하여 균일한 용액이 되도록 혼합하였다. 이와 같이 제조된 이 용액을 120℃로 예열된 진공 오븐에서 버블을 제거한 다음에, 120℃로 예열된 몰드에 부었다. 그 후, 이를 120℃에서 2시간 동안 경화한 다음에, 질소퍼지 상태에서 오븐의 온도를 올려서 150℃에서 2시간 그 후, 230℃에서 2시간 동안 추가로 경화시켜서 에폭시 수지 경화물을 얻었다.

[물성평가1]: 열팽창특성 평가

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 수지 경화물의 온도에 따른 치수변화(dimensional change)를 Thermo-Mechanical Analyzer (Expansion mode, Force 0.03N) 를 이용하여 평가하여 도 5에 나타내었다. 경화물 샘플은 너비×길이×두께가 5mm×5mm×3mm 크기가 되도록 제조하였다.

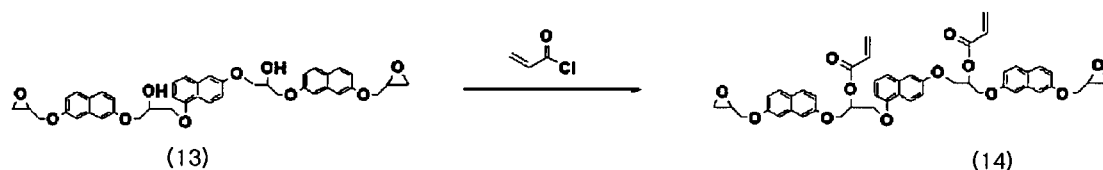
도 5에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 의한 실시예 1의 나프탈렌계 에폭시 수지가 사용된 실시예 2의 수지 경화물은 온도 상승에 따른 팽창특성 변화율의 감소되며, 이에 따라 에폭시 수지 복합체의 치수변화(dimensional change)가 감소됨을 확인할 수 있었다. 또한, 도 6에 나타낸 바와 같이 실시예 1의 새로운 나프탈렌계 에폭시 수지를 사용한 경우에, 유리전이온도 이전의 온도에서의 CTE (α_1) 값은 44ppm/°C로서, 비교예 1의 에폭시 경화물(DGEBA-DDM, 70ppm/°C)에 비하여는 약 43%수준으로 그리고 비교예 2의 나프탈렌 에폭시 경화물(56ppm/°C)에 비해서도 약 30% 정도로 감소하였다.

실시예 3 : 아크릴레이트 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지의 제조

상온에서 250ml 플라스크에 하기 화학식 (13)의 3량체(trimer) 에폭시 수지 10g을 메틸렌클로라이드 60ml에 첨가하여 교반하였다. 0°C에서 디이소프로필에틸아민 9.88ml을 첨가하고 곧바로 아크릴로일클로라이드 4.6ml를 천천히 넣어주었다. 0°C에서 2시간 동안 반응한 후, 유기층을 브라인(brine)으로 워크 업(work up)하였다. 유기층에 남아있는 물을 MgSO₄로 제거한 후, 증발시켜 용매를 제거한 다음에, 아크릴레이트기를 갖는 에폭시 수지(14)를 얻었다. 실시예 3의 새로운 에폭시 합성반응식은 하기 반응식 5와 같다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.14 (d, J=8.8 Hz, 1H), 7.66 (d, J=8.8 Hz, 4H), 7.32 (d, J=3.2 Hz, 2H), 7.16-7.00 (m, 10H), 6.74 (dd, J=3.2 Hz, 1H), 6.50 (d, J=17.2 Hz, 2H), 6.20 (q, J=10.0 Hz, 2H), 5.89 (d, J=10.4 Hz, 2H), 5.81 (t, J=4.8 Hz, 1H), 5.70 (t, J=4.8 Hz, 1H), 4.47 (dd, J=4.4 Hz, 8H), 4.31-4.27 (m, 2H), 4.06-4.01 (m, 2H), 3.41 (s, 2H), 2.95-2.92 (m, 2H), 2.81-2.79 (m, 2H).

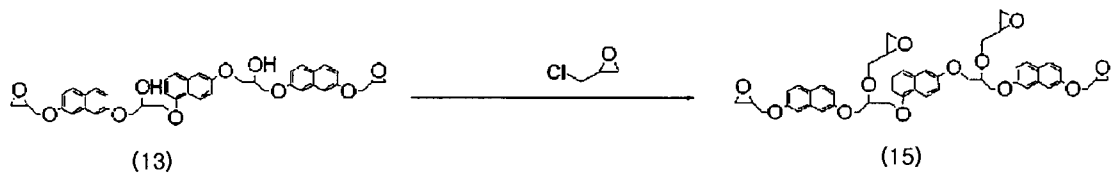
[반응식 5]

실시예 4 : 에폭시 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지의 제조

상온에서 플라스크에 NaH 0.85g를 넣고 DMF 20ml에서 녹이고, 0℃에서 DMF 10ml에 녹인 하기 화학식 (13)의 3량체 에폭시 수지 5g을 천천히 넣어 주었다. 0℃에서 10분간 교반한 다음에, 에피클로로하이드린 2.22ml를 천천히 넣어준 후, 상온에서 12시간 반응시켰다. 반응종결 후, 포화된 NH_4Cl 로 켄칭(quenching)하고 브라인(brine)으로 워크-업하였다. 유기층을 분리한 후, MgSO_4 로 유기층에 남은 물을 제거한 후 필터하고 증발시켜서 용매를 제거하여 에폭시 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지(15)를 얻었다. 본 실시예에 의한 새로운 에폭시 합성반응식을 하기 반응식 6에 나타내었다.

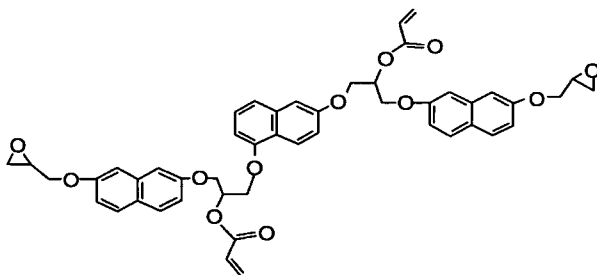
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J=9.6$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J=8.8$ Hz, 4H), 7.34 (d, $J=6.0$ Hz, 2H), 7.17-7.01 (m, 10H), 6.75 (t, $J=2.8$ Hz, 1H), 4.38-4.28 (m, 12H), 4.14-4.01 (m, 4H), 3.80-3.72 (m, 2H), 3.41 (s, 2H), 3.24 (s, 2H), 2.94-2.92 (m, 2H), 2.83-2.79 (m, 4H), 2.69-2.68 (m, 2H).

[반응식 6]



실시예 5: 아크릴레이트 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지와 유리섬유 경화물
 상온에서 상기 실시예 3에서 합성한 화학식 (14)의 아크릴레이트 사이드
 작용기를 갖는 에폭시 수지 2.2g(NET-A), 디아미노디페닐메탄(DDM) 0.29 g, 및
 MEK(methyl ethyl ketone) 7g을 혼합한 후, 교반하여 균일한 용액을
 제조하였다. 이 용액에 45mm x 45mm 크기의 아미노 반응성 작용기를 갖는
 석영유리섬유직물을 적신 후, 120℃의 진공오븐에서 10분간 용매를 건조하였다.
 건조 후, 이를 핫 프레스(hot press)에 넣고 경화시켜 사이드
 아크릴레이트기를 갖는 에폭시 수지와 유리섬유의 경화물(NET-A-GF 경화물)을
 제조하였다. 핫 프레스에서의 경화조건은 150℃, 200℃ 및 230℃에서 각각
 2시간씩 경화 반응을 보냈다. 이와 같이 제조된 에폭시 고분자 경화물에서의
 수지함량은 50wt%이며, 경화물의 두께는 0.3mm이다.

[화학식 14]



한편, 상온에서 상기 화학식 14의 아크릴레이트 사이드 작용기를 갖는 에폭시
 2.2g (NET-A), DDM 0.29g 및 MEK 7g을 혼합한 후, 교반하여 균일한 용액을

제조하고, 120℃의 진공오븐에서 10분간 용매를 건조하였다. 건조 후, 이를 핫 프레스(hot press)에 넣고 경화시켜 아크릴레이트 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지 경화물(NET-A 경화물)을 제조하였다. 핫 프레스에서의 경화조건은 150℃, 200℃ 및 230℃에서 각각 2시간씩 경화 반응을 보냈다.

그 후, 상기 NET-A-GF 경화물과 상기 NET-A 경화물의 열적특성을 평가하였다. 열적특성 평가는 상기 NET-A-GF 경화물과 NET-A 경화물의 온도에 따른 치수변화(dimensional change)를 Thermo-mechanical Analyzer(TMA)를 이용하여 평가하였다. NET-A-GF 경화물 샘플은 너비×길이×두께를 4mm×35mm×0.3mm의 크기로 제조하여, 인장측정양식(tension mode)으로 측정하였다. NET-A 경화물의 샘플은 너비×길이×두께를 5mm×5mm×3mm의 크기로 제조하여, 팽창측정양식(expansion mode)으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 도 7 및 표 1에 나타내었다.

【표 1】

고분자 시스템		CTE (ppm/℃)		Tg (℃) (TMA)
에폭시 수지	경화제	α_1 (T<Tg)	α_2 (T>Tg)	
NET-A 경화물	DDM	56	149	150
NET-A-GF 경화물	DDM	15	11	220

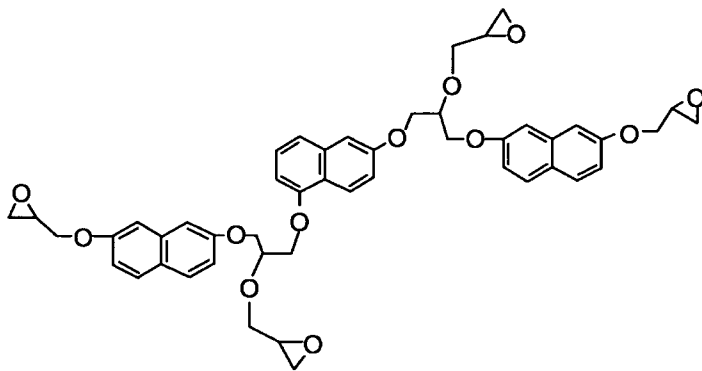
도 7 및 표 1에 나타낸 바와 같이, 아크릴레이트 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지와 유리섬유직물의 경화물(NET-A-GF 경화물)은 에폭시 수지 경화물(NET-A 경화물)에 비하여 유리전이온도가 약 70℃ 상승하였다. 따라서, NET-A-GF 경화물은 NET-A 경화물에 비하여 높은 온도에서도 개선된 열팽창특성(즉, 우수한 치수안정성) 뿐만 아니라 우수한 강도를 나타낸다. 또한, 도 7에서

상온~고온(>200℃)사이의 온도변화에 따른 치수변화(dimensional change)가 감소함을 확인할 수 있었다.

실시예 6: 에폭시 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지 및 유리섬유 조성물

상온에서 상기 실시예 4에서 합성된 화학식 (15)의 에폭시 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지(NET-epoxy) 2.1g, DDM 0.5g 및 MEK 7g을 혼합한 후, 교반하여 균일한 용액을 제조하고 여기에 아미노 반응성 작용기를 갖는 석영유리섬유직물(45mm x 45mm 크기)을 적신 후, 120℃의 진공오븐에서 10분간 용매를 건조하였다. 건조 후, 이를 핫 프레스에 넣고 경화시켜 에폭시 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지와 유리섬유 직물의 경화물(NET-Epoxy-GF 복합체)을 제조하였다. 핫 프레스에서의 경화조건은 150℃, 200℃, 및 230℃에서 각각 2시간씩 경화 반응을 시켰다. 이와 같이 제조된 에폭시 고분자 경화물에서의 수지함량은 50wt%이며, 경화물의 두께는 0.3mm이다.

[화학식 15]



한편, 상온에서 하기 화학식 15의 에폭시 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지(NET-epoxy) 2.1g, DDM 0.5g, 및 MEK 7g을 혼합한 후, 교반하여 균일한 용액을 제조하고, 120℃의 진공오븐에서 10분간 용매를 건조하였다. 건조 후,

이를 이를 핫 프레스에 넣고 경화시켜 에폭시 수지 경화물(NET-Epoxy 경화물)을 제조하였다. 핫 프레스에서의 경화조건은 150℃, 200℃, 및 230℃에서 각각 2시간씩 경화 반응을 시켰다.

그 후, 상기 실시예 5와 같은 방법으로 상기 NET-Epoxy-GF 경화물 및 상기 NET-epoxy 경화물의 열적특성을 평가하여 도 8 및 하기 표 2에 나타내었다.

【표 2】

고분자 시스템		CTE (ppm/℃)		Tg (℃) (TMA)
에폭시 수지	경화제	α_1 (T<Tg)	α_2 (T>Tg)	
NET-Epoxy 경화물	DDM	52	149	160
NET-Epoxy-GF 경화물	DDM	16	7.2	200

도 8 및 표 2에 나타난 바와 같이, 유리섬유직물과 복합화된 경화물 (NET-Epoxy-GF 경화물)는 에폭시 수지 경화물(NET-Epoxy 경화물)에 비하여 유리전이온도가 약 40℃ 상승하였다. 따라서, NET-Epoxy-GF 경화물은 NET-epoxy 경화물에 비하여 높은 온도에서도 개선된 열팽창특성 뿐만 아니라 우수한 강도를 나타낸다. 또한, 도 8에서 상온~고온(>200℃)사이의 온도변화에 따른 치수변화(dimensional change)가 감소함을 확인할 수 있었다.

비교예 3: 비스페놀 A의 디글리시딜(DGEBA)를 이용한 에폭시/유리섬유직물 경화물 제조

상온에서 DGEBA (Diglycidyl ether of bisphenol A)(Mn 377) 2.0g, DDM 0.52g 및 MEK 7g을 혼합한 후, 교반하여 균일한 용액을 제조하고 여기에 아미노

반응성 작용기를 갖는 유리섬유직물(45mm x 45mm 크기)을 적신 후, 120℃의 진공오븐에서 10분간 용매를 건조한 다음에 핫 프레스에서 상기 실시예 5와 동일한 방법 및 조건(경화조건은 150℃, 200℃ 및 230℃에서 각각 2시간씩 경화)으로 경화시켜서 에폭시 수지와 유리섬유직물의 경화물(DGEBA-GF 경화물)을 제조하였다.

한편, DGEBA 2.0g, DDM 0.52g, MEK 7g을 혼합한 후, 교반하여 균일한 용액을 제조하고 이를 120℃에서 10분간 건조하였다. 건조후 이를 핫 프레스에 넣고 상기 실시예 5와 같은 방법 및 조건(경화조건은 150℃, 200℃ 및 230℃에서 각각 2시간씩 경화)으로 경화시켜서 에폭시 수지 경화물(DGEBA 경화물)을 제조하였다.

그 후, 상기 실시예 5와 같은 방법으로 상기 DGEBA-GF 경화물 및 상기 DGEBA 경화물의 열적특성을 평가하여 도 9 및 하기 표 3에 나타내었다.

【표 3】

고분자 시스템		CTE (ppm/℃)		Tg (℃) (TMA)
에폭시 수지	경화제	α_1 (T<T _g)	α_2 (T>T _g)	
DGEBA 경화물	DDM	70	166	166
DGEBA-GF 경화물	DDM	16	4.5	170

도 9 및 표 3에 나타난 바와 같이, DGEBA-GF 경화물의 유리전이온도가 DGEBA 경화물과 유사하게 나타났으며, 이로부터 개질되지 않거나 혹은 본 발명에 의한 특정한 코어 구조를 갖지 않는 에폭시 수지를 사용한 경우에는 유리섬유직물과 복합체를 형성하더라도 복합체의 열적특성 및 고온에서의

강도특성이 개선되지 않음을 확인할 수 있었다.

실시예 7: 강도특성 평가

실시예 5 및 6에서 제조된 에폭시 수지와 유리섬유직물 경화물의 동적기계적 물성을 Dynamic Mechanical Analyzer (DMA, TA Instrument 社, DMA2980)를 이용하여 평가하였다. 조성물 시편의 크기는 $12.5\text{mm} \times 40\text{mm} \times 2\text{mm}$ 로 하였으며, Dual Cantilever Mode로 측정하였다. 측정온도범위는 $25^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$, 승온 속도는 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 진동수(frequency)는 1Hz 로 측정하였다.

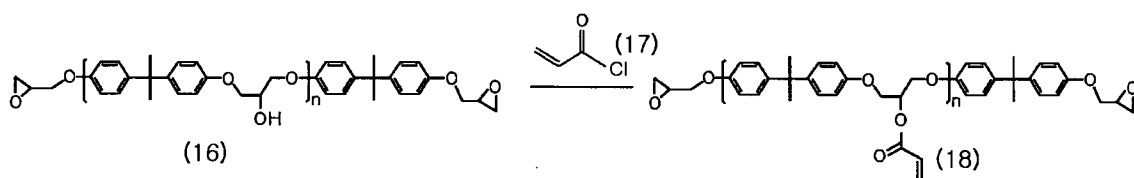
일반적인 에폭시수지 경화물은 도 10(a)에 실선으로 나타낸 바와 같이 일반적으로 유리전이온도 이후에 온도에서 저장모듈러스 값(G')이 현저하게 떨어질 뿐만 아니라, 도 10(b)에 실선으로 나타낸 바와 같이, 유리전이 온도에서 피크 $\tan \delta$ 값을 나타낸다. 한편, 저장 모듈러스의 감소는 강도의 감소를 의미한다. 그러나, 실시예 5의 NET-A-GF 조성물 및 실시예 6의 NET-epoxy-GF 복합체는 도 10(b)의 피크 $\tan \delta$ 값 변화로 확인할 수 있는 바와 같이, 유리전이온도가 상승할 뿐만 아니라, 고온에서도 높은 저장 모듈러스 (G' , storage modulus)를 유지하는 등, 크게 개선된 열적 특성 및 강도를 나타내었다. 이러한 물성은 $\tan \delta$ 의 결과에서 알 수 있듯이, 개질작용기로 개질된 에폭시 수지와 아민기를 갖는 유리섬유직물의 복합체인 경우에 유리전이 현상이 크게 억제될 뿐만 아니라, 유리전이온도가 상승됨에 기인한 것이다.

실시예 8: 아크릴레이트 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지의 제조

상온에서 250ml 플라스크에 비스페놀A 디글리시딜 에테르(DGEBA, Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A, Mn 1075) (16) 10g을 메틸렌클로라이드 120ml에 첨가하여 교반하였다. 0℃에서 디이소프로필에틸아민 10ml을 첨가하고 곧바로 아크릴로일클로라이드 9 ml를 천천히 넣어주었다. 0℃에서 2시간 동안 반응한 후, 유기층을 브라인(brine)으로 워크 업(work up)하였다. 유기층에 남아있는 물을 MgSO₄로 제거한 후, 증발시켜 용매를 제거한 다음에, 아크릴레이트기를 갖는 에폭시 수지(18)를 얻었다. 상기 개질반응의 반응식은 하기 반응식 7에 나타낸 바와 같다.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 7.09 (m, 12 H), 6.84 (m, 12 H), 6.34 (dd, J=15.0, 1.5 Hz, 2H), 6.20 (dd, J= 17.0, 10.5 Hz, 2H), 5.97 (dd, J=10.5, 1.5 Hz, 2H), 5.46 (m, 2H), 4.24 (m, 10 H), 3.77 (dd, J=11.0, 6.5 Hz, 2H), 3.30 (m, 2H), 2.82 (dd, J=5.0, 4.5 Hz, 2H), 2.68 (dd, J=5.0, 2.5 Hz, 2H), 1.56 (s, 18H).

[반응식 7]

실시예 9: 아크릴레이트 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지와 무기입자의 복합체

상온에서 실시예 8에서 얻어진 아크릴레이트 사이드 작용기를 갖는 에폭시 수지 2.5g와 표면에 아미노 작용기를 갖는 실리카 입자(평균입자크기 1μm) 0.9g를 메틸렌 클로라이드 30g에 녹인 후, 믹서를 이용하여 균일하게 혼합하였다. 혼합물에 디아미노디페닐메탄(DDM) 0.87g를 첨가한 후, 미니-

쉐이커(mini-shaker)를 이용하여 균질한(homogeneous) 용액이 되도록 섞었다. 제조된 용액을 120℃로 예열된 진공 오븐에서 넣어 용매를 제거한 후, 120℃로 예열된 몰드에 부었다. 고분자 복합체는 150℃에서 2hr간 동안 경화반응시킨 후, 오븐의 온도를 올려서 200℃에서 2hr시간 동안 추가로 경화 반응시켰다.

본 실시예에서 얻어진 에폭시 복합체의 열팽창특성은 TMA(thermal mechanical analyzer)를 이용하여 상온~200℃의 온도구간에서 5℃/min의 승온속도로 평가하였다. 그 결과 개질된 에폭시 수지 복합체의 CTE는 약 45ppm/℃ 정도로 후술하는 비교예 4의 복합체의 58ppm/℃보다 훨씬 우수한 내열성이 관찰되었다.

비교예 4: 특정한 사이드 작용기를 갖지 않는 에폭시 수지 및 무기입자의 복합체

에폭시수지로 비스페놀A 디글리시딜 에테르(DGEBA, Di-Glycidyl Ether of Bisphenol A, Mn 1075)를 사용하고, 표면에 반응성 작용기를 갖지 않는 실리카입자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 복합체를 제조하였다.

비교예 4에서 얻어진 에폭시 복합체의 열팽창특성은 TMA(thermal mechanical analyzer)를 이용하여 상온~200℃의 온도구간에서 5℃/min의 승온속도로 평가하였다. 그 결과 에폭시 수지 복합체의 CTE는 약 58ppm/℃ 였다.

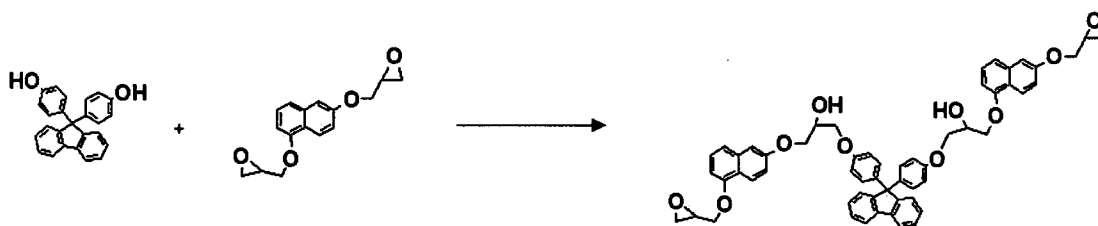
실시예 10: 나프탈렌-카도-나프탈렌 트라이머 에폭시 수지의 합성

250ml 플라스크에 9,9-비스(4-히드록시 페닐)플루오렌 11.26g, 1,6-디에폭시 나프탈렌 35g, 테트라에틸벤질암모늄 클로라이드 (TEBAC) 0.88g 및 아세토니트릴 70ml을 넣고 80℃에서 교반하였다. 9,9-비스(4-히드록시 페닐)플루오렌과 1,6-디에폭시 나프탈렌이 녹아 들어간 다음에 80℃에서

12시간 반응을 진행시켰다. 반응 종결 후, 용매를 증발기(evaporator)로 제거한 다음에 에틸 아세테이트 200ml에 녹인 후, H₂O로 워크 업(work up)하였다. 유기층을 분리한 후, 에틸 아세테이트를 증발기로 제거하여 주쇄에 나프탈렌계 유니트와 카도계 유니트를 포함하는 에폭시 수지를 얻었다. 실시예 10에 의한 새로운 에폭시 수지의 합성 반응식은 하기 반응식 8과 같다.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.19 (d, J=9.2 Hz, 1H), 8.11 (d, J=16.0 Hz, 1H), 7.74 (d, J=7.2 Hz, 2H), 7.35-7.26 (m, 8H), 7.25-7.23 (m, 2H), 7.16-7.09 (m, 8H), 6.79 (d, J=8.4 Hz, 4H), 6.71-6.66 (m, 2H), 4.48-4.03 (m, 14H), 3.49-3.39 (m, 2H), 2.96-2.92 (m, 2H), 2.84-2.78 (m, 2H).

[반응식 8]



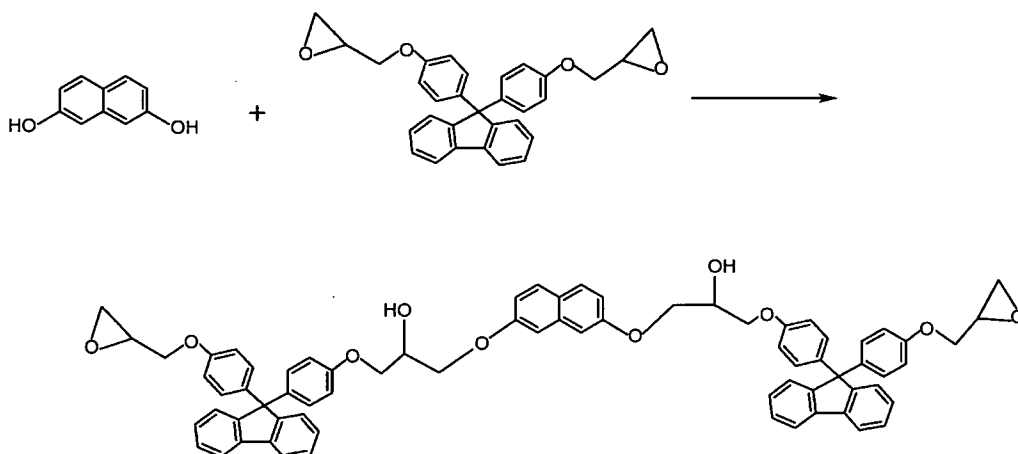
실시예 11: 카도-나프탈렌-카도 트라이머 에폭시 수지의 합성

플라스크에 카도(cardo)-에폭시모노머 57.7g와 트리-에틸 벤질 암모늄 클로라이드(Tri-ethyl Benzyl Ammonium Chloride) 0.85g 넣고 진공이 되도록 반응용기내의 공기를 제거하였다. 상기 플라스크에 CH₃CN 300ml을 넣고 균일한 용액이 되도록 상온에서 5분간 교반하였다. 상기 용액에 디히드록시 나프탈렌(dihydroxyl naphthalene) 5g을 CH₃CN 100ml에 녹인 나프탈렌 용액을 천천히 적가한 후, 24시간동안 80℃에서 반응시켰다. 용매를 증발기로 제거한 다음에 에틸 아세테이트 200ml에 녹인 후, H₂O로 워크 업하였다. 유기층을

분리한 후 에틸 아세테이트를 증발기로 제거하여 주쇄에 나프탈렌계 유니트와 카도계 유니트를 포함하는 에폭시 수지를 얻었다. 실시예 11에 의한 새로운 에폭시 수지의 합성 반응식은 하기 반응식 9와 같다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (d, $J=10.0$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J=7.2$ Hz, 4H), 7.34–7.30 (m, 11H), 7.25–7.23 (m, 2H), 7.11–7.09 (m, 11H), 6.77 (q, $J=8.8$ Hz, 8H), 6.70 (dd, $J=5.8, 2.6$ Hz, 1H), 4.49–4.39 (m, 2H), 4.29–4.12 (m, 10H), 3.92–3.88 (m, 2H), 3.30 (s, 1H), 2.88–2.86 (m, 2H), 2.71–2.70 (m, 2H), 2.59–2.56 (m, 2H).

[반응식 9]



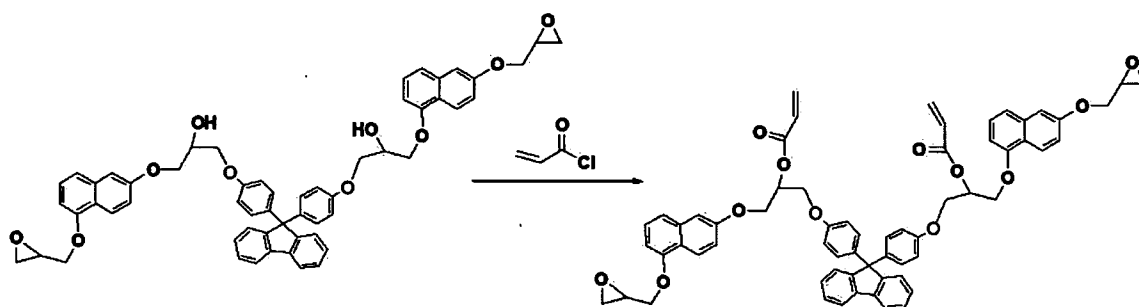
실시예 12: 특정한 사이드 작용기를 갖는 나프탈렌-카도-나프탈렌 트라이머 에폭시 수지의 합성

상온에서 250ml 플라스크에 실시예 10에서 합성한 트라이머 5g 를 넣고 메틸렌 클로라이드 60ml에서 교반한다. 0℃에서 트리에틸아민 3ml와 아크릴로일 클로라이드 1.8ml를 천천히 넣어준 후 2시간동안 0℃에서 반응시켰다. 반응 종결 후, 포화된 NaHCO_3 로 켄칭(quenching)한 다음에 유기층을 물로 워크업(work-up)하였다. 유기층을 분리한 후 MgSO_4 로 유기층에 남은 물을

제거하고, 필터한 다음에 증발기로 용매를 제거하였다. 실시예 12에 의한 새로운 에폭시 수지의 합성 반응식은 하기 반응식 10과 같다.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J=16.0$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J=7.0$ Hz, 2H), 7.4-7.2 (m, 8H), 7.3-7.2 (m, 2H), 7.16-7.09 (m, 8H), 6.79 (d, $J=8.4$ Hz, 4H), 6.7-6.66 (m, 2H), 6.50 (d, $J=17.2$ Hz, 2H), 6.20 (q, $J=10.0$ Hz, 2H), 5.89 (d, $J=10.4$ Hz, 2H), 4.48-4.03 (m, 14H), 3.49-3.39 (m, 2H), 2.96-2.92 (m, 2H), 2.84-2.78 (m, 2H).

[반응식 10]



실시예 13: 나프탈렌-카도-나프탈렌 트라이머 에폭시 수지 조성물의 경화
 상온에서 실시예 10에서 제조된 나프탈렌-카도-나프탈렌 에폭시 수지 1.6g과 디아미노디페닐메탄(DDM) 0.189g를 메틸렌 클로라이드 7g에 녹인 후, 믹서를 이용하여 균일하게 혼합하였다. 제조된 용액을 90℃로 예열된 진공오븐에서 넣고 용매를 제거한 다음에 90℃로 예열된 몰드에 넣고, 90℃에서 2시간, 150℃에서 2hr, 200℃에서 2시간 반응시킨 후, 오븐의 온도를 올려서 230℃에서 2hr 동안 추가 경화 반응시켰다.

실시예 14: 카도-나프탈렌-카도 트라이머 에폭시 수지조성물의 경화

상온에서 실시예 11에서 제조된 카도-나프탈렌-카도 에폭시 수지 2.5g과 DDM 0.87g를 메틸렌 클로라이드 7g에 녹인 후, 믹서를 이용하여 균일하게 혼합하였다. 제조된 용액을 90℃로 예열된 진공오븐에서 넣고 용매를 제거한 다음에 90℃로 예열된 몰드에 넣고, 90℃에서 2시간, 150℃에서 2시간, 200℃에서 2시간 반응시킨 후, 오븐의 온도를 올려서 250℃에서 2시간 동안 추가 경화 반응시켰다.

실시예 15: 특정한 사이드 작용기를 갖는 나프탈렌-카도-나프탈렌 트라이머 에폭시 수지조성물의 경화

상온에서 실시예 12에서 제조된 아크릴 사이드 작용기를 갖는 나프탈렌-카도-나프탈렌 에폭시 수지 1.75g과 DDM 0.189g를 메틸렌 클로라이드 5g에 녹인 후, 믹서를 이용하여 균일하게 혼합한다. 제조된 용액을 90℃로 예열된 진공오븐에서 넣고 용매를 제거한 다음에 90℃로 예열된 몰드에 넣고, 90℃에서 2시간, 150℃에서 2hr, 200℃에서 2시간 반응시킨 후, 오븐의 온도를 올려서 250℃에서 2hr 동안 추가 경화 반응시켰다.

비교예 5: 나프탈렌 에폭시 수지 조성물의 경화

120℃로 예열된 오븐에서 1,6-디에폭시 나프탈렌 수지 2g을 녹인 후, DDM 0.728g를 첨가하여 2~3분간 섞어준다. 균일하게 혼합된 용액을 120℃로 예열된 몰드에 넣고, 120℃에서 2시간, 150℃에서 2시간 반응시킨 후, 오븐의 온도를 올려서 200℃에서 2시간 동안 추가 경화 반응시켰다.

실시예 16: 경화물의 열적 특성 평가

상기 실시예 13 내지 15 및 비교예 5의 경화물의 열적특성을 평가하였다. 열적특성 평가는 상기 경화물의 온도에 따른 치수변화(dimensional change)를 TMA(Thermo-mechanical Analyzer)를 이용하여 평가하였다. 경화물 시편은

너비×길이×두께를 5mm×5mm×3mm의 크기로 제조하여,
팽창측정양식(expansion mode)으로 측정하였다. 그 결과를 하기 표 4에
나타내었다.

【표 4】

경화물 시스템		CTE (ppm/℃)	Tg (℃) (TMA)
에폭시 수지	경화제	α_1 (T<Tg)	
실시예 13	DDM	43	199
실시예 14	DDM	40	225
실시예 15	DDM	47	195
비교예 5	DDM	55	175

상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 카도 유닛을 포함하는 본 발명에 의한
에폭시 수지의 경화물은 비교예 5의 나프탈렌 에폭시 경화물에 비하여
유리전이온도가 약 20~40℃ 상승하였으며, 온도변화에 따른
치수변화(dimensional change)가 감소함을 확인할 수 있었다.

실시예 17: 새로운 에폭시 수지를 이용한 수지복합체의 제조

상온에서 실시예 10에서 합성된 나프탈렌-카도-나프탈렌 에폭시 수지 1.6g 과
DDM 0.5g 및 MEK 7g을 혼합한 후, 교반하여 균일한 용액을 제조하고 여기에
아미노기를 갖는 석영유리섬유직물 (45mm x 45mm 크기)를 적신 후, 120℃ 의
진공오븐에서 10분간 용매를 건조하였다. 건조 후, 이를 핫 프레스에 넣고
경화시켜 에폭시기로 개질된 에폭시 수지와 유리섬유 직물의 복합체를
제조하였다. 핫 프레스에서의 경화조건은 150℃, 200℃, 230℃, 250℃에서
각각 2시간씩 경화 반응을 시켰다. 그 후, 실시예 16과 같은 방법으로 상기

복합체의 열적특성을 평가한 결과, CTE값이 12ppm/℃ 이고 유리전이온도는 200℃ 로 매우 우수한 열적특성을 나타내었다. 이와 같이 제조된 에폭시 고분자 복합체에서의 수지함량은 50wt%이며, 복합체의 두께는 0.3mm이다.

실시예 18: 새로운 에폭시 수지를 이용한 수지복합체의 제조

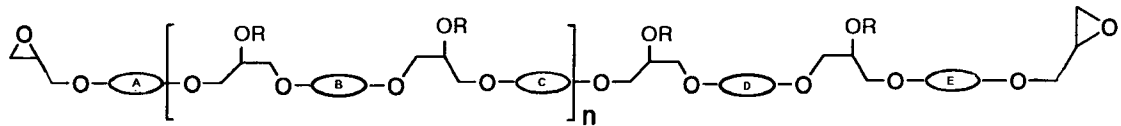
상온에서 실시예 10에서 합성된 나프탈렌-카도-나프탈렌 에폭시 수지 1.6g 과 DDM 0.5g, 아미노기를 갖는 실리카입자 0.5g (평균입자크기 1 μ m) 및 MEK(methyl ethyl ketone) 7g을 혼합한 후, 교반하여 균일한 용액을 제조하고 120℃의 진공오븐에서 10분간 용매를 건조하였다. 건조 후, 이를 핫 프레스에 넣고 경화시켜 에폭시기로 개질된 에폭시 수지와 무기입자의 복합체를 제조하였다. 핫 프레스에서의 경화조건은 150℃, 200℃, 230℃, 250℃에서 각각 2시간씩 경화 반응을 시켰다. 그 후, 실시예 16과 같은 방법으로 상기 복합체의 열적특성을 평가한 결과, CTE값이 35ppm/℃ 이고 유리전이온도는 200℃ 로 매우 우수한 열적특성을 나타내었다.

【청구의 범위】

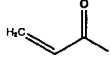
【청구항 1】

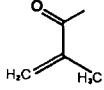
하기 화학식 1의 에폭시 수지.

[화학식 1]

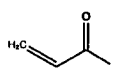
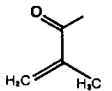


(상기 식에서, A 내지 E의 코어 구조는 각각 비스페놀-A계 구조, 비페닐계 구조, 나프탈렌계 구조, 카도계 구조, 안트라센계 구조, 디시클로펜타디엔계 구조, 폴리아로메틱 구조 및 액정계 화합물 구조로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 것으로, 같거나 다를 수 있으며, 이 경우에, 사이드

작용기 R은 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기, ,

(말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,

상기 A, C 및 E 코어구조는 동일하고 B 및 D 코어구조는 동일하며, A, C 및 E를 이루는 코어구조와 B 및 D를 이루는 코어구조는 구조는 각각 비스페놀-A계 구조, 비페닐계 구조, 나프탈렌계 구조, 카도계 구조, 안트라센계 구조, 디시클로펜타디엔계 구조, 폴리아로메틱 구조 및 액정계 화합물 구조로 구성되는 그룹으로부터 독립적으로 선택되는 서로 다른 구조이며, 이 경우에, 사이드 작용기 R은 수소, 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기,

 (말단은 연결) 및  (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터

선택되며,

n은 0 내지 100의 정수이다.)

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 A, C 및 E 코어구조가 동일하고 B 및 D 코어구조가 동일하며, A, C 및 E를 이루는 코어구조와 B 및 D를 이루는 코어구조가 서로 다른 나프탈렌계 유닛인 에폭시 수지.

【청구항 3】

제 2항에 있어서, 상기 에폭시 수지는 하기 화학식 2로 나타내어짐을 특징으로 하는 에폭시 수지.

[화학식 2]



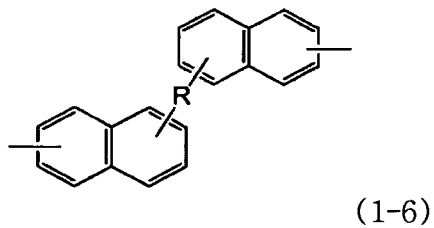
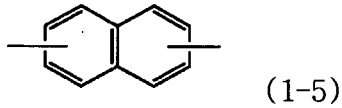
(상기 식에서, 상기 A와 E의 코어 구조가 동일한 나프탈렌 유닛이며, D는 A 및 E의 나프탈렌 유닛과는 다른 나프탈렌 유닛이며, 사이드 작용기 R은

수소, 에폭시기, 비닐기, 알릴기, 카르복시기, 산무수물기, (말단은

연결) 및 (말단은 연결)로 구성되는 그룹으로부터 선택된다.)

【청구항 4】

제 2항 또는 3항에 있어서, 상기 나프탈렌계 유닛은 하기 화학식 (1-5) 또는 (1-6)임을 특징으로 하는 에폭시 수지.



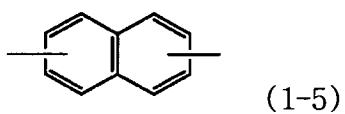
(단, 상기 화학식 1-6에서 R은 단순결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹이다.)

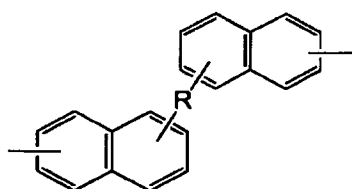
【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 서로 다른 나프탈렌 유닛은 1,6-나프탈렌 및 2,7-나프탈렌임을 특징으로 하는 에폭시 수지.

【청구항 6】

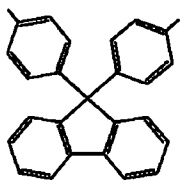
제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 A, C 및 E 코어구조가 동일하고 B 및 D 코어구조가 동일하며, A, C 및 E를 이루는 코어구조와 B 및 D를 이루는 코어구조 중 한 가지 구조는 하기 화학식 (1-5) 또는 (1-6)인 나프탈렌계 유닛이며, 다른 구조는 하기 화학식 (1-7) 내지 (1-12)으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 카도게 유닛임을 특징으로 하는 에폭시 수지.



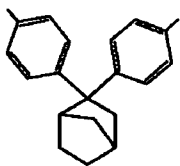


(1-6)

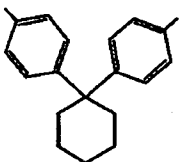
(단, 상기 화학식 1-6에서 R은 단순결합 또는 C1 내지 C5 알칸디일 그룹이다.)



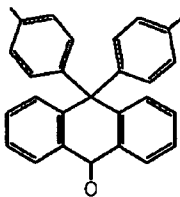
(1-7)



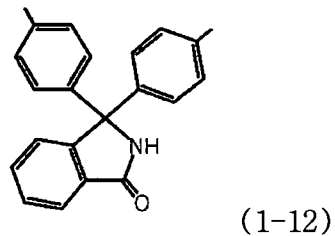
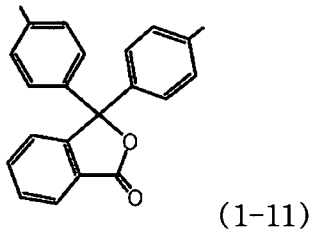
(1-8)



(1-9)



(1-10)



【청구항 7】

청구항 1 내지 6중 어느 한 항의 에폭시 수지;

경화제; 및

무기입자 및 섬유로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 최소 일종의 필러를 포함하는 에폭시 수지 조성물.

【청구항 8】

제 7항에 있어서, 상기 무기입자는 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 , Al_2O_3 , 이들의 혼합물, T-10형 실세스퀴녹산, 케이지형 실세스퀴녹산, 및 래더(ladder)형 실세스퀴녹산이 단독으로 또는 2종이상의 혼합물로 사용됨을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

【청구항 9】

제 7항에 있어서, 상기 섬유는 E, T(S), NE, E, D 및 석영으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 유리섬유 또는 액정 폴리에스테르 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유, 전방향족 섬유, 폴리옥시벤자졸 섬유로

구성되는 그룹으로부터 선택되는 유기섬유임을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

【청구항 10】

제 7항 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필러는 에폭시기, 아미노기, (메타)아크릴레이트기, C₂-C₆ 알킬렌기, 알릴기, 티올기 및 이미다졸기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 하나의 작용기를 가짐을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

【청구항 11】

제 7항 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 필러는 C₁-C₁₀ 알킬, C₂-C₁₀ 알킬렌, C₃-C₈ 아릴 또는 아릴렌, C₁-C₁₀ 알콕시 그룹, C₃-C₈ 방향족 알킬, C₃-C₈ 방향족 알콕시, C₃-C₇ 헤테로 방향족 알콕시 그룹 (헤테로 원소는 O, N, S, P로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종임), C₃-C₇ 헤테로 방향족 알킬 (헤테로 원소는 O, N, S, P로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종임), (메트)아크릴레이트기, 비닐기, 알릴기, 티올기 및 말레이미드기로 구성되는 그룹으로부터 선택된 최소 일종의 상용성 작용기를 추가로 포함함을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

【청구항 12】

청구항 7 내지 11 중 어느 한 항의 열경화성 수지 조성물로 제조된 패키징.

【청구항 13】

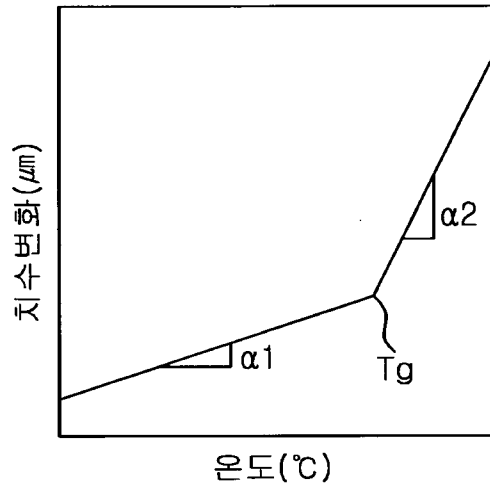
청구항 7 내지 11 중 어느 한 항의 열경화성 수지 조성물로 제조된 기판.

【청구항 14】

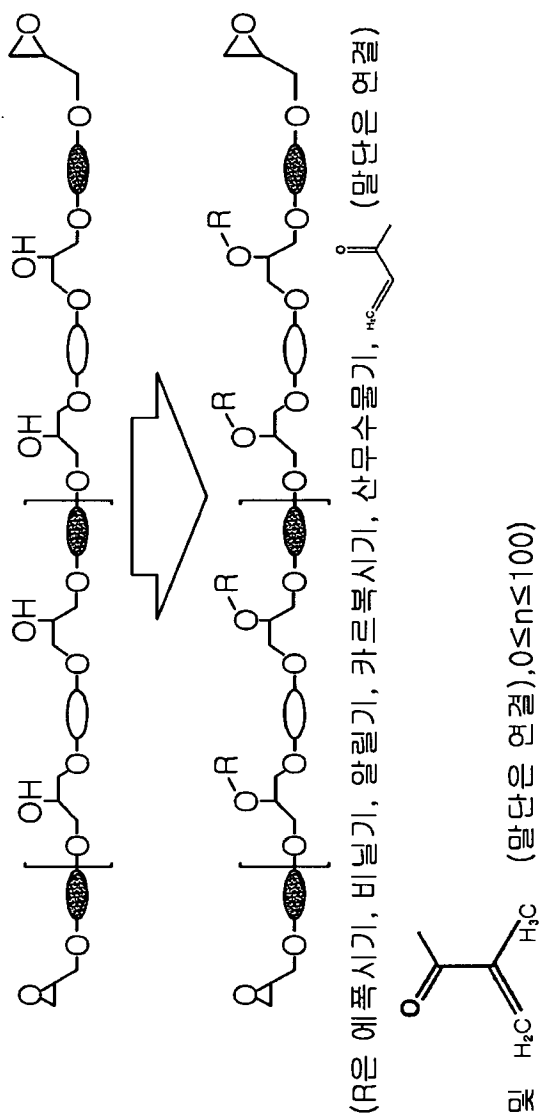
청구항 7 내지 11 중 어느 한항의 열경화성 수지 조성물로 제조된 트랜지스터.

【도면】

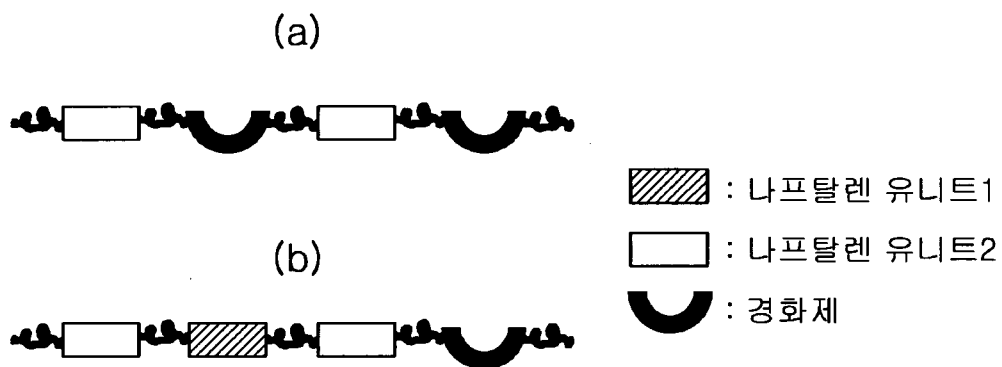
【도 1】



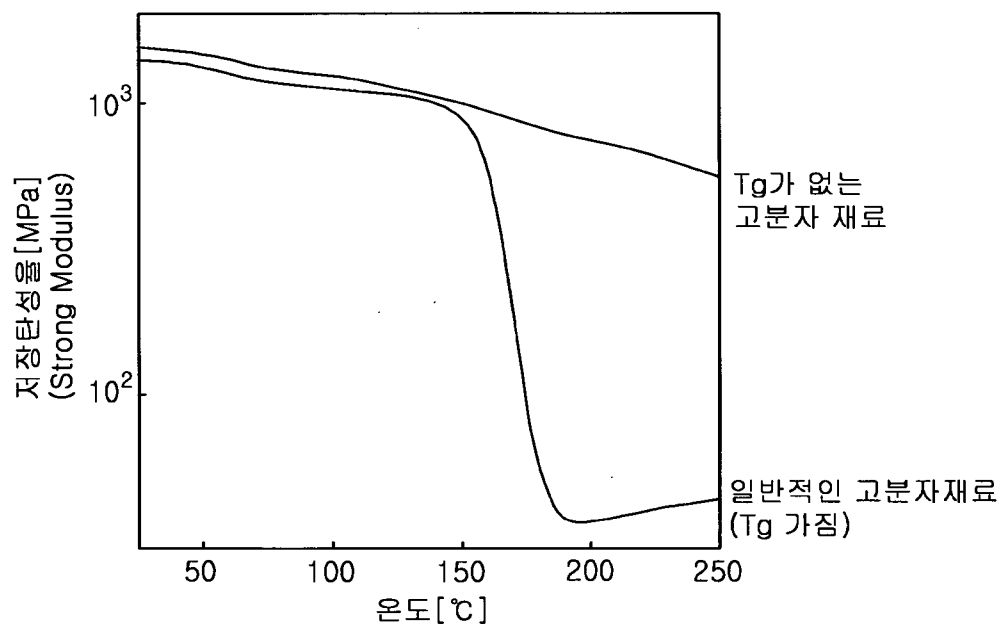
【도 2】



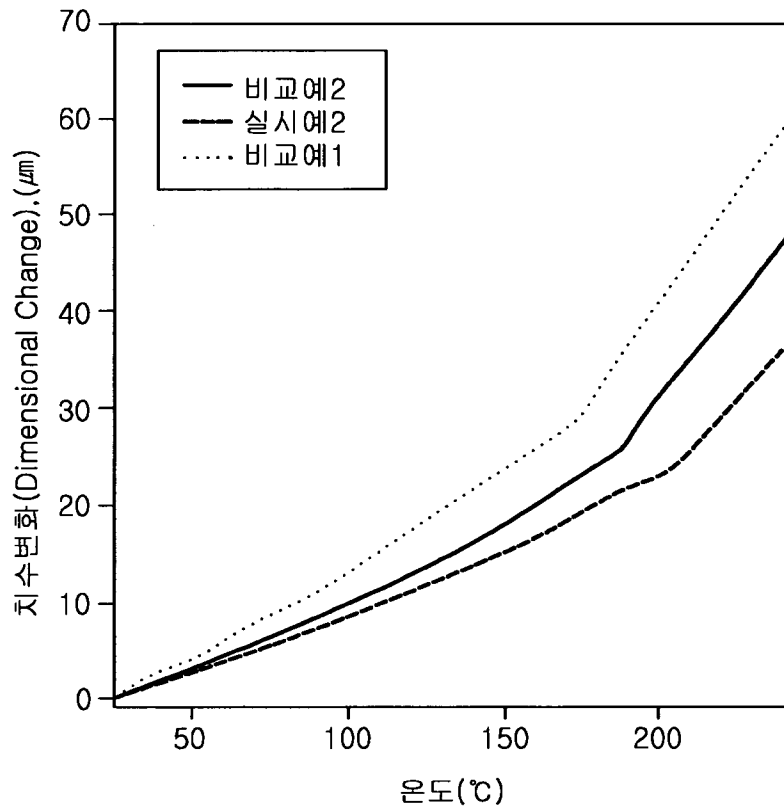
【도 3】



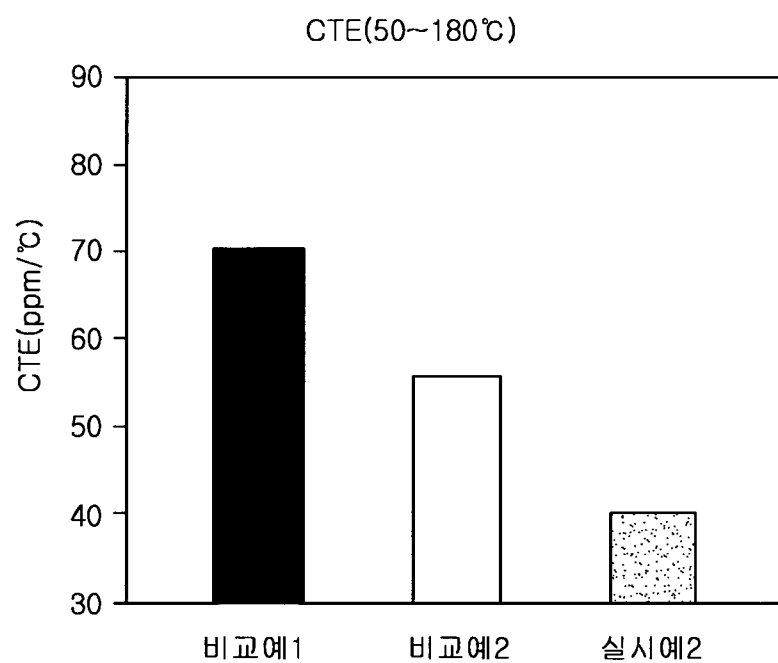
【도 4】



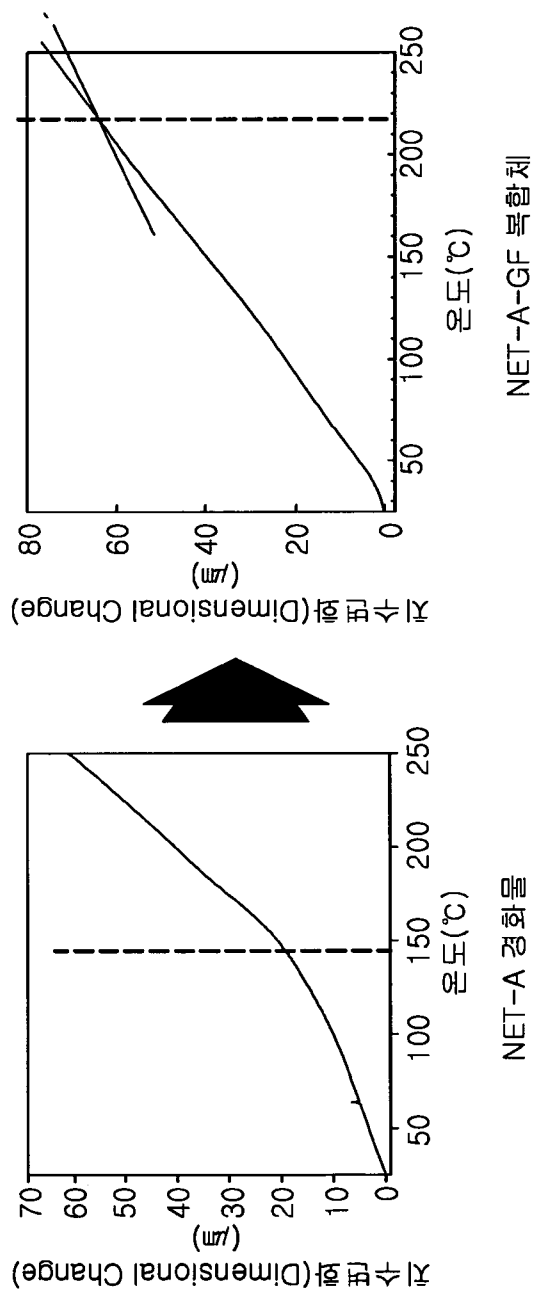
【도 5】



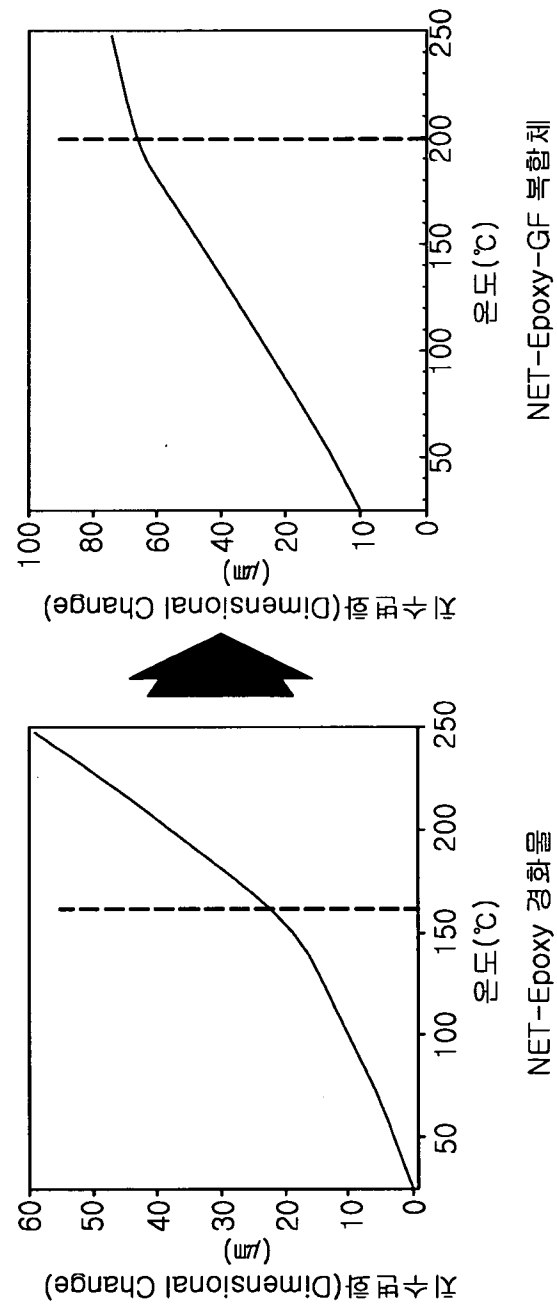
【도 6】



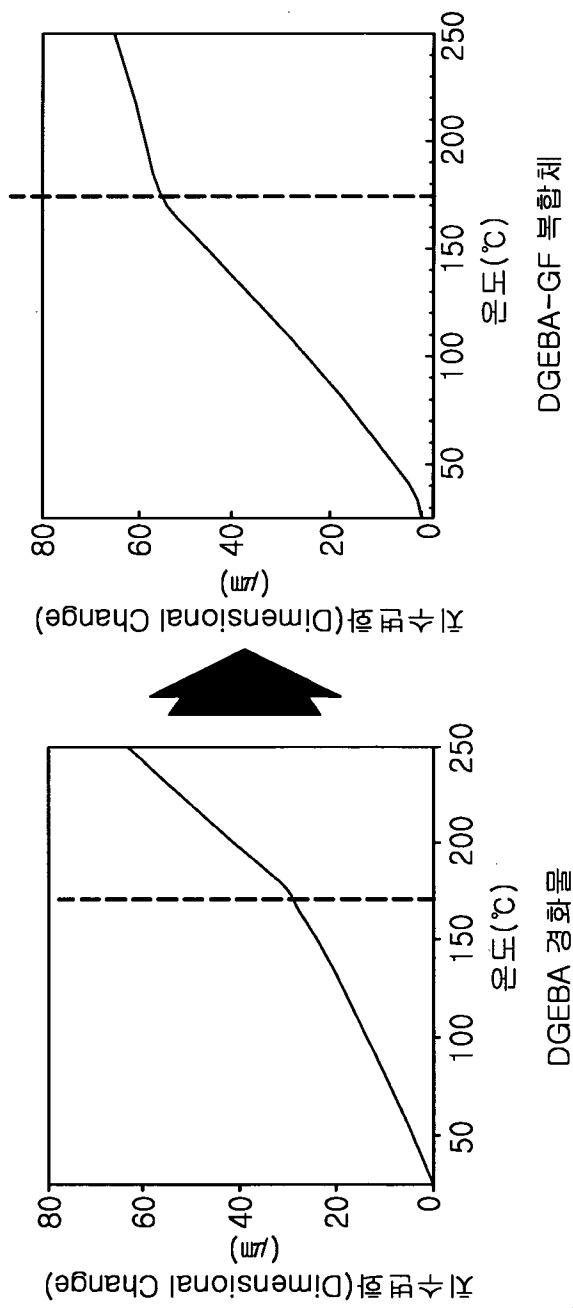
【도 7】



【도 8】



【도 9】



【도 10】

