



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0088722
(43) 공개일자 2024년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/00 (2006.01) C08G 73/12 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08L 79/00 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 73/00 (2013.01)
C08G 73/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7008991
- (22) 출원일자(국제) 2022년10월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년03월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037693
- (87) 국제공개번호 WO 2023/063267
국제공개일자 2023년04월20일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-169332 2021년10월15일 일본(JP)

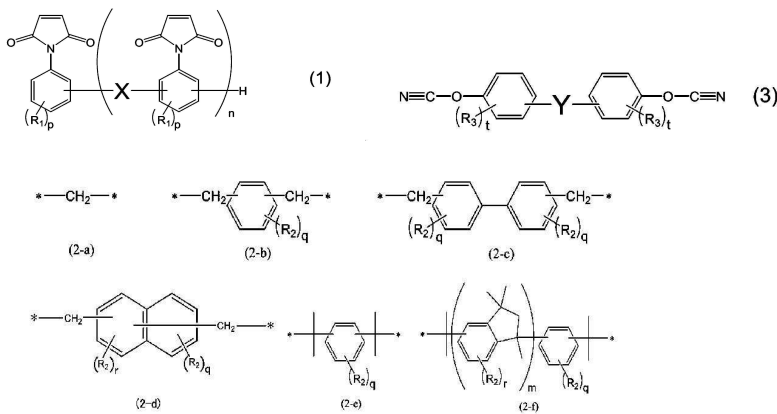
- (71) 출원인
닛뽀 가야쿠 가부시카가이사
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메 1반 1고
- (72) 발명자
하세가와 아츠히코
일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠 가부시카가이사 나이
세키 마사토
일본국 도쿄도 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠 가부시카가이사 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물, 말레이미드 수지 조성물 및 그의 경화물

(57) 요약

하기식 (1)로 나타나는 말레이미드 수지 (A), 하기식 (3)으로 나타나는 2관능 시아네이트 수지 (B)로 이루어지는 말레이미드 수지 혼합물로서, 상기 말레이미드 수지 (A)와 상기 2관능 시아네이트 수지 (B)의 수지 총량 100중량%에 대하여, 상기 말레이미드 수지 (A)를 55~95중량% 함유하는 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물. 식 (1) 중, 복수 존재하는 X, R₁, p는 각각 독립적으로 존재하고, X는 하기식 (2-a)~(2-f)로 나타나는 구조로 나타나는 어느 1종을 나타낸다. R₁은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, p는 1~3의 실수를 나타낸다. n은 반복수이고, n의 평균값 n_{ave}는 1 < n_{ave} < 10이다.



(52) CPC특허분류

C08K 3/013 (2018.01)

C08L 79/00 (2013.01)

H01L 23/293 (2013.01)

(72) 발명자

구보키 켄이치

일본국 도쿄토 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠
가부시키키가이샤 나이

이노우에 카즈마

일본국 도쿄토 기타쿠 시모 3-31-12 닛뽀 가야쿠
가부시키키가이샤 나이

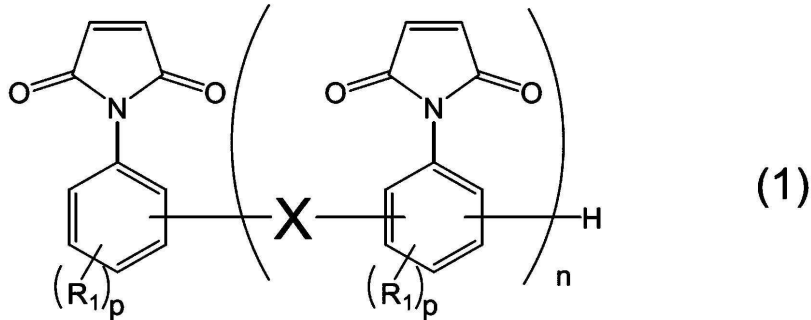
명세서

청구범위

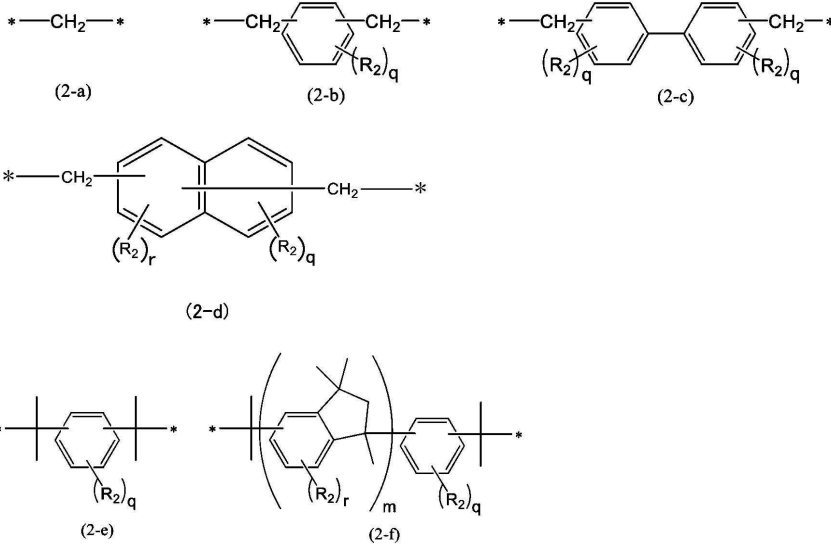
청구항 1

하기식 (1)로 나타나는 말레이미드 수지 (A), 하기식 (3)으로 나타나는 2관능 시아네이트 수지 (B)로 이루어지는 말레이미드 수지 혼합물로서,

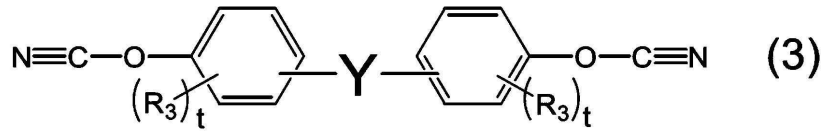
상기 말레이미드 수지 (A)와 상기 2관능 시아네이트 수지 (B)의 수지 총량 100중량%에 대하여, 상기 말레이미드 수지 (A)를 55~95중량% 함유하는 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물.



(식 (1) 중, X는 각각 독립적으로 하기식 (2-a)~(2-f)로 나타나는 구조로 나타나는 어느 1종을 나타내고; R₁은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, p는 각각 독립적으로 1~3의 정수를 나타내고; n은 반복수이고, n의 평균값 n_{ave}는 1 < n_{ave} < 10임)



(식 (2-a)~식 (2-f) 중, *는 벤젠환으로의 결합을 나타내고; R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, m은 1~50의 정수를 나타내고, q는 각각 독립적으로 1~4의 정수를 나타내고, r은 각각 독립적으로 1~3의 정수를 나타내고; 식 (2-d)의 우측의 메틸렌기는, 나프탈렌환의 1~8위치의 임의의 위치에 결합함)



(식 (3) 중, Y는 직접 결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 의 어느 것을 나타내고, R_3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, t는 각각 독립적으로 1~4의 정수를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서,

콘·플레이트 점도계로 측정된 150℃에 있어서의 용융 점도가 0.001~0.9Pa·s인 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

연화점이 40~110℃인 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

25℃에 있어서 어모퍼스상인 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물을 함유하는 봉지재용 말레이미드 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

추가로, 경화제 (C)를 함유하는 봉지재용 말레이미드 수지 조성물.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

추가로, 경화 촉진제 (D)를 함유하는 봉지재용 말레이미드 수지 조성물.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로, 무기 충전제 (E)를 함유하는 봉지재용 말레이미드 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물, 또는 제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물, 말레이미드 수지 조성물 및 그의 경화물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근, 자동차 분야에 있어서는 전자화가 진행되어, 엔진 구동부 부근에 정밀 전자 기기가 배치되는 경우도 있기 때문에, 반도체 소자의 봉지재에는 고(高)수준에서의 내열·내습성이 요구된다. 또한, 전철이나 에어컨 등에는 SiC 반도체가 사용되기 시작하고 있어, 반도체 소자의 봉지재에는 매우 높은 내열성이 요구되고 있다. 이들 봉지재에 있어서는, 250℃에서 1000시간 방치 후에 물성 변화를 확인하는 등, 고도의 내열 신뢰성 시험이 실시되는 점에서, 종래의 에폭시 수지 봉지재로는 대응할 수 없게 되고 있다(비특허문헌 1).
- [0003] 그에 더하여, 현재 개발이 가속되고 있는 제5세대 통신 시스템 「5G」에서는, 자동 운전 등의 기술 도입도 요구되고 있는 점에서, 추가적인 대용량화, 고속 통신, 저(低)지연과 같은 성능이 요구되어, 적어도 1GHz로 유전 정접 0.005 이하의 저유전 재료에 대한 수요가 더욱 더 높아질 것으로 예상된다.
- [0004] 말레이미드 수지는, 에폭시 수지를 초과하는 내열성을 가짐과 함께, 에폭시 수지와 동등의 성형성을 갖고, 추가로 저유전 특성을 나타내는 화합물이다. 말레이미드 수지는 단독으로 가교시키거나, 또는 각종의 말레이미드 수지 혹은 가교제와 반응시킴으로써, 내열성, 난연성이 우수한 재료를 부여할 수 있고, 봉지 재료, 기관 재료, 절연 재료 등의 각종 용도에 사용되고 있다. 특히, 매우 높은 내열성 및 성형성을 양립하는 것이 필요한, 고내열 기관 재료, 플렉시블 기관 재료, 고내열 저유전 재료, 고내열 CFRP용 재료(탄소 섬유 복합 재료), 차량 탑재를 위한 SiC 파워 디바이스용 고내열 봉지재 용도에 사용된다.
- [0005] 종래, 말레이미드 수지는, 자기 반응성을 갖기 때문에, 그의 취출에 있어서는 재결정 등 결정 분체에서의 취출, 혹은 재침전에 의한 수지 분말상으로서 시판되고 있는 것이 많다(특허문헌 1).
- [0006] 특허문헌 2는, 가열 감압하에 있어서 용매를 증류 제거함으로써 방향족 아민 수지를 얻은 후, 무수 말레산과 반응시켜 말레이미드 수지를 얻는 방법을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본특허공보 평6-086425호
(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2009-001783호

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 「SiC 파워 모듈의 고내열 실장」, The TRC News, 2017년 6월호, 기사 No.201706-04, 가부시키가이샤 토레 리서치 센터

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 분말상의 말레이미드 수지에서는, 사용 시에 가루가 날리는 등에 의해 작업성·생산성에 문제가 있을 뿐만 아니라, 환경으로의 오염(오염 및, 인체로의 흡입) 등의 문제가 있었다. 또한, 결정화나 침전 시에 용제 등을 완전히 취입 제거할 수 없다는 문제도 있었다.
- [0010] 구체적으로는, 용매를 함유하는 경우, 계 내에서 결정화하기 때문에 균질인 조성물을 얻을 수 없어, 품질의 안정화가 예상하기 힘들다는 문제도 함께 일어나고 있었다. 이러한 배경으로부터, 작업성, 생산성, 보관 안정성이 우수한 말레이미드 성형체가 요망되고 있었다.
- [0011] 또한, 가열 감압하에서 용매를 제거하는 방법에서는, 생산량을 많게 한 경우, 용매의 증류 제거에 장시간을 필요로 하기 때문에, 그 사이에 말레이미드 수지의 자기 중합이 진행될 우려가 있다. 즉, 상업 규모에서의 제조에 있어서는, 중합이나 겔화의 리스크가 매우 크고, 분자량 증가에 의한 점도의 상승이나, 생산할 때마다 특성이 상이한 등의 성형성·안정 생산성의 관점에서 과제가 있다. 또한, 이 중합을 억제하기 위해 용매의 회수 온도를 내리면, 특히 실온에서 고체인 말레이미드 수지의 경우, 용매의 제거가 곤란해져, 용매의 잔류가 많아지기

(특히 30,000ppm을 초과하는 용매가 잔류함) 때문에, 말레이미드 수지의 성형 시에 보이드나 크랙이 생성될 우려 및, 용매가 작업자에게 폭로(暴露)하는 등 문제가 있다. 또한, 말레이미드 수지의 합성에 이용하는 아세트산이나 톨루엔, 자일렌 등의 용매는 인체에 악영향을 미치기 때문에, 용매의 잔류는 특히 문제가 된다.

[0012] 그래서, 본 발명은, 고도의 내열성과 유전 특성을 나타내면서, 작업성·생산성이 우수하고, 용매의 환경으로의 폭로가 적은 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

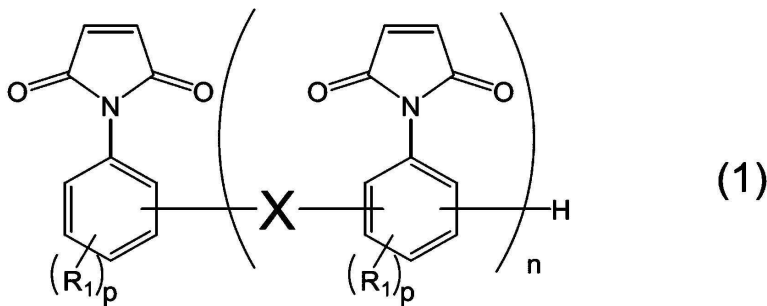
[0013] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 특정의 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물이, 작업성·생산성이 우수하고, 고도의 내열성, 유전 특성, 난연성을 발휘하는 것을 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0014] 즉 본 발명은 이하의 [1]~[9]에 관한 것이다. 또한, 본원에 있어서 「(수치 1)~(수치 2)」는 상하한값을 포함하는 것을 나타낸다.

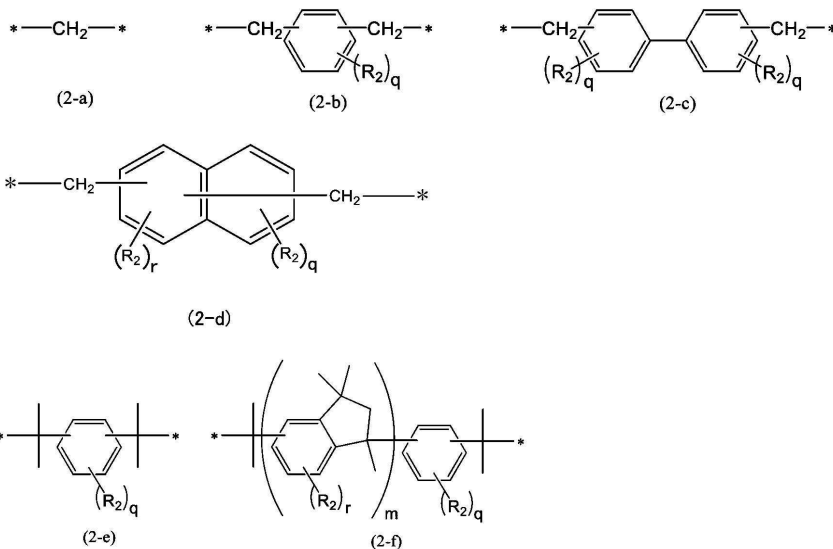
[0015] [1]

[0016] 하기식 (1)로 나타나는 말레이미드 수지 (A), 하기식 (3)으로 나타나는 2관능 시아네이트 수지 (B)로 이루어지는 말레이미드 수지 혼합물로서,

[0017] 상기 말레이미드 수지 (A)와 상기 2관능 시아네이트 수지 (B)의 수지 총량 100중량%에 대하여, 상기 말레이미드 수지 (A)를 55~95중량% 함유하는 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물.

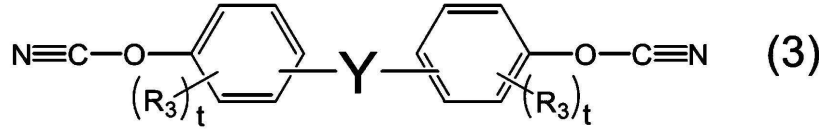


[0018] (식 (1) 중, X는 각각 독립적으로 하기식 (2-a)~(2-f)로 나타나는 구조로 나타나는 어느 1종을 나타낸다. R₁은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, p는 각각 독립적으로 1~3의 정수를 나타낸다. n은 반복수이고, n의 평균값 n_{ave}는 1 < n_{ave} < 10이다.)



[0020]

[0021] (식 (2-a)~식 (2-f) 중, *는 벤젠환으로의 결합을 나타낸다. R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, m은 1~50의 정수를 나타내고, q는 각각 독립적으로 1~4의 정수를 나타내고, r은 각각 독립적으로 1~3의 정수를 나타낸다. 식 (2-d)의 우측의 메틸렌기는, 나프탈렌환의 1~8위치의 임의의 위치에 결합한다.)



[0022]

[0023] (식 (3) 중, Y는 직접 결합, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-의 어느 것을 나타내고, R₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, t는 각각 독립적으로 1~4의 정수를 나타낸다.)

[0024] [2]

[0025] 콘·플레이트 점도계로 측정된 150℃에 있어서의 용융 점도가 0.001~0.9Pa·s인 전항 [1]에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물.

[0026] [3]

[0027] 연화점이 40~110℃인 전항 [1] 또는 [2]에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물.

[0028] [4]

[0029] 25℃에 있어서 어모퍼스상인 전항 [1]~[3]의 어느 한 항에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물.

[0030] [5]

[0031] 전항 [1]~[4]의 어느 한 항에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물을 함유하는 봉지재용 말레이미드 수지 조성물.

[0032] [6]

[0033] 추가로, 경화제 (C)를 함유하는 전항 [5]에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 조성물.

[0034] [7]

[0035] 추가로, 경화 촉진제 (D)를 함유하는 전항 [5] 또는 [6]에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 조성물.

[0036] [8]

[0037] 추가로, 무기 충전제 (E)를 함유하는 전항 [5]~[7]의 어느 한 항에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 조성물.

[0038] [9]

[0039] 전항 [1]~[4]의 어느 한 항에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물, 또는 전항 [5]~[8]의 어느 한 항에 기재된 봉지재용 말레이미드 수지 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

발명의 효과

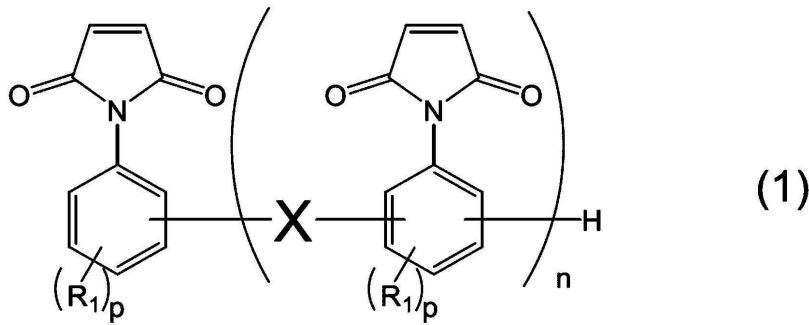
[0040] 본 발명의 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물은, 고도의 내열성, 유전 특성, 난연성을 발휘한다. 또한, 작업성·생산성이 우수하고, 환경 폭로가 적은 말레이미드 수지 혼합물을 제공할 수 있다. 나아가서는, 성형 시의 보이드나 크랙의 생성을 막을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0042] 본 발명의 실시 형태의 봉지재용 말레이미드 수지 혼합물(이하, 간단히 「말레이미드 수지 혼합물」이라고도 칭함)은, 하기식 (1)로 나타나는 말레이미드 수지 (A)(이하, 간단히 「말레이미드 수지 (A)」라고도 칭함), 하기

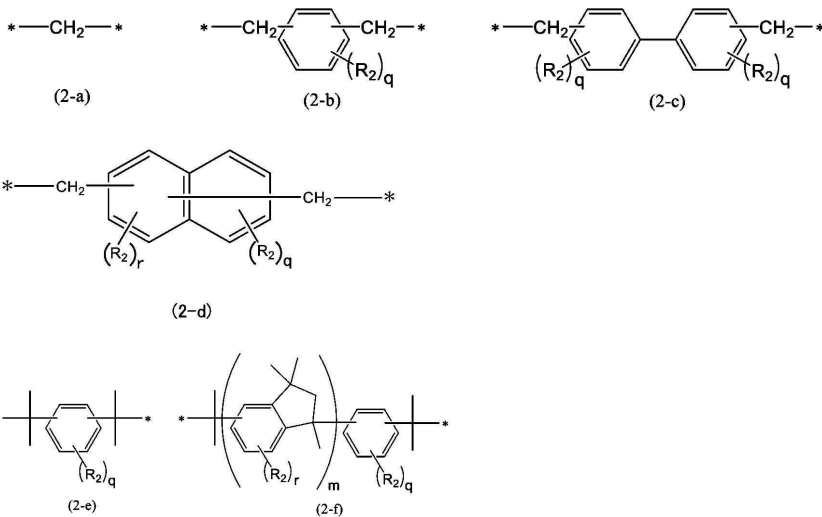
식 (3)으로 나타나는 2관능 시아네이트 수지 (B)(이하, 간단히 「2관능 시아네이트 수지 (B)」 라고도 칭함)를 함유하는 것으로서, 상기 말레이미드 수지 (A)와 상기 2관능 시아네이트 수지 (B)의 수지 총량 100중량%에 대하여, 상기 말레이미드 수지 (A)를 55~95중량% 함유한다.



[0043]

[0044]

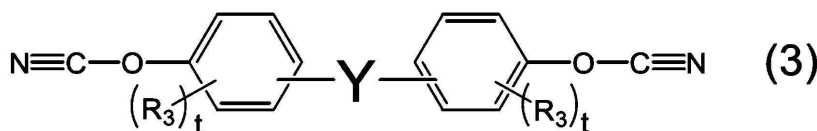
식 (1) 중, 복수 존재하는 X, R₁, p는 각각 독립적으로 존재하고, X는 하기식 (2-a)~(2-f)로 나타나는 구조로 나타나는 어느 1종을 나타낸다. R₁은 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, p는 1~3의 정수를 나타낸다. n은 반복수이고, n의 평균값 n_{ave}는 1 < n_{ave} < 10이다.



[0045]

[0046]

식 (2-a)~식 (2-f) 중, *는 벤젠환으로의 결합을 나타낸다. 복수 존재하는 R₂, m, q, r은 각각 독립적으로 존재하고, R₂는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, m은 1~50, q는 1~4, r은 1~3의 정수를 나타낸다. 식 (2-d)의 우측의 메틸렌기는, 나프탈렌환의 1~8위치의 임의의 위치에 결합한다.



[0047]

[0048]

(식 (3) 중, Y는 직접 결합, -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-의 어느 것을 나타내고, R₃은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 또는 치환기를 가져도 좋은 탄소수 1~20의 방향족기를 나타내고, t는 각각 독립적으로 1~4의 정수를 나타낸다.)

[0049]

본 실시 형태에 있어서 이용할 수 있는 말레이미드 수지 (A)에 대해서 설명한다.

- [0050] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 (A)는 상기식 (1)로 나타나는 것이고, 식 (1) 중, R_1 은 수소 원자인 것이 바람직하다. 식 (2-a)~식 (2-f) 중, R_2 는 수소 원자인 것이 바람직하다. 식 (3) 중, R_3 은 수소 원자인 것이 바람직하다.
- [0051] X는 용매로의 용해성이나 상용성 및, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물의 내열성의 점에서 식 (2-b), 식 (2-c), 식 (2-e)로 나타나는 것이 바람직하고, 식 (2-c), 식 (2-e)로 나타나는 것이 더욱 바람직하다.
- [0052] 상기식 (1) 중의 n의 평균값 n_{ave} 는 말레이미드 수지의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 검출기: RI)의 측정에 의해 구해진 수 평균 분자량의 값, 혹은 분리한 피크의 각각의 면적비로부터 산출할 수 있다. 상기식 (1) 중의 n의 평균값 n_{ave} 가 1인 경우, 용매로의 용해성이 낮고, 또한 n의 평균값 n_{ave} 가 10 이상인 경우, 성형 시의 플로우성이 나빠져, 경화물로서의 특성을 충분히 발휘할 수 없다.
- [0053] 말레이미드 수지 (A)는 반복 단위를 갖는 점에서, 결정성이 낮고, 점도 및 연화점이 낮은 작업성이 우수한 말레이미드 수지가 된다. 말레이미드 수지의 1분자 중의 말레이미드기의 수는 2를 초과하여 10 미만인 것이 바람직하다.
- [0054] 말레이미드 수지 (A)의 제법은, 특별히 한정되지 않고, 공지의 어떠한 방법으로 제조해도 좋다. 구체적인 제조 방법으로서의 예를 들면, 일본공개특허공보 2009-001783호와 같은 방법을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 말레이미드 수지 (A)와 2관능 시아네이트 수지 (B)의 함유 비율로서는, 말레이미드 수지 (A)와 2관능 시아네이트 수지 (B)의 수지 총량 100중량%에 대하여, 말레이미드 수지 (A)를 바람직하게는 55~95중량%, 더욱 바람직하게는 60~90중량%, 특히 바람직하게는 60~80중량% 함유한다. 말레이미드 수지 (A)와 2관능 시아네이트 수지 (B)를 소정의 비율로 혼합함으로써, 실온(25℃)에 있어서 말레이미드 수지 혼합물의 각각의 성분이 결정화하고 있지 않은 어모퍼스상으로 할 수 있고, 각각의 성분의 응집 및 결정화를 억제하여, 말레이미드 수지 혼합물의 장기 보관성을 발휘할 수 있다.
- [0056] 계속해서, 2관능 시아네이트 수지 (B)에 대해서 설명한다. 본 실시 형태의 2관능 시아네이트 수지 (B)는 상기식 (3)으로 나타나고, 1종류 혹은 복수 종류를 혼합하여 이용할 수도 있다. 2관능 시아네이트 수지 (B)를 말레이미드 수지 (A)와 혼합함으로써, 말레이미드 수지 혼합물의 결정성을 저감할 수 있는 것에 더하여, 연화점 및 용융 점도를 저감할 수 있다. 2관능 시아네이트 수지 (B)로서는, 1,1-비스(4-시아나토펜일)에탄, 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판이 저용융 점도, 저융점의 관점에서 바람직하고, 2,2-비스(4-시아나토펜일)프로판이 더욱 바람직하다.
- [0057] 또한, 용융 점도는, JIS K5600-2-3에 기재된 콘·플레이트 점도계(ICI 점도계)에 의해 측정할 수 있다. 이하, ICI 점도계로 측정한 용융 점도를 ICI 점도라고도 한다.
- [0058] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 혼합물의 콘·플레이트 점도계로 측정한 150℃에 있어서의 용융 점도는, 바람직하게는 0.001~0.9Pa·s, 더욱 바람직하게는 0.01~0.5Pa·s, 특히 바람직하게는 0.01~0.3Pa·s이다. 용융 점도가 0.001Pa·s보다 낮은 경우, 용융 혼련 시에 액 흐름을 일으켜버려 성형체를 유지하는 것이 어렵다. 한편으로, 용융 점도가 0.9Pa·s보다 높은 경우, 말레이미드 수지 혼합물에 필러를 충전하는 것이 어려운 것에 더하여, 말레이미드 수지 혼합물의 유동성이 부족하여 봉지재로서의 사용이 어렵다. 일반적으로, 봉지재에는 용매를 사용할 수 없기 때문에, 용매에 의해 말레이미드 수지 혼합물의 점도를 저하시킬 수 없다.
- [0059] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 혼합물의 연화점은, 바람직하게는 40~110℃이고, 더욱 바람직하게는 50~110℃, 특히 바람직하게는 55~100℃이다. 연화점이 40℃보다 낮은 경우, 수지끼리가 실온에서 블로킹(의도하지 않는 부착)을 일으켜, 작업성·생산성이 저하한다. 한편으로, 연화점이 110℃보다 높은 경우는 용융혼련 시에 고열을 가하여 혼합물을 작성한 후, 실온으로 되돌리는 과정에서 수지 성분이 응집하여, 일부 결정화해 버리기 때문에 균일한 혼합물이 되지 않아 품질 및 작업성이 저하한다.
- [0060] 작업성의 면에 있어서 분진 등의 문제를 해소하기 위해, 본 실시 형태의 말레이미드 수지 혼합물은 실온(25℃)에 있어서 어모퍼스상인 것이 바람직하다. 어모퍼스상의 말레이미드 수지 혼합물을 이용함으로써, 말레이미드 수지 조성물을 용이하게 조제할 수 있다. 또한, 고체의 말레이미드 수지 혼합물이 어모퍼스상인 것은, 외관상, 결정 성분의 응집의 유무에 의해 확인할 수 있지만, 고체의 말레이미드 수지 혼합물 중의 결정 성분의 응집의 유무를 DSC(시차 주사 열량계)나 XRD(X선 회절)에 의해 확인할 수도 있다. 구체적으로는 DSC에 의해 결정의 용

해열에 기인하는 흡열 피크가 없는 것, 또는 XRD에 의해 결정 구조의 반복에 유래하는 피크가 없는 것을 확인한다.

- [0061] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 혼합물은 함유하는 유기 용매가 30,000ppm 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10,000ppm 이하이다. 함유하는 유기 용매가 30,000ppm을 초과하는 경우, 말레이미드 수지 혼합물을 사용할 때에, 유기 용매에 기인하는 약취가 남는다. 또한, 유기 용매의 함유량은 0ppm이라도 상관 없지만, 하한값은 측정 검출 한계의 5ppm이고, 용매의 증류 제거 작업의 효율성을 고려한 경우, 바람직한 하한값은 100ppm, 더욱 바람직한 하한값은 1,000ppm이다.
- [0062] 상기 유기 용매는 말레이미드 수지 (A)와 2관능 시아네이트 수지 (B)를 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 탄소수 3~10의 방향족 탄화수소, 케톤류, 에스테르류, 에테르류로부터 선택되는 적어도 1종의 유기 용매가 바람직하고, 용해성의 면에서 케톤류가 특히 바람직하다. 유기 용매의 사용량은, 말레이미드 수지 (A)와 2관능 시아네이트 수지 (B)의 총량 100중량부에 대하여, 바람직하게는 10~1000중량부이고, 더욱 바람직하게는 50~500중량부이다.
- [0063] 다음으로, 본 실시 형태의 말레이미드 수지 혼합물의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0064] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 혼합물은, 말레이미드 수지 (A), 2관능 시아네이트 수지 (B), 유기 용매를 혼합하고, 가열 교반하면서 감압 증류함으로써 얻어진다. 가열 온도로서는, 40~150℃인 것이 바람직하고, 말레이미드 수지 혼합물의 용융 점도와 제품의 안정성의 면에서 80~120℃인 것이 더욱 바람직하다.
- [0065] 다음으로, 본 실시 형태의 봉지재용 말레이미드 수지 조성물(이하, 간단히 「말레이미드 수지 조성물」이라고도 칭함)에 대해서 설명한다.
- [0066] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물은 전술한 말레이미드 수지 혼합물을 포함한다.
- [0067] 또한, 말레이미드 수지 조성물은, 말레이미드 수지 (A) 또는 2관능 시아네이트 수지 (B)와 가교 반응 가능한 경화제 (C)를 포함할 수 있다. 가교 가능한 화합물은 말레이미드기 또는 시아나토기와 가교 반응을 일으켜, 말레이미드 수지 혼합물의 경화제 (C)로서 작용한다. 가교 가능한 화합물로서는, 아미노기, 페놀성 수산기, 알코올성 수산기, 알릴기, 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기, 공액 디엔기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 예를 들면, 내열성 및 유전 특성의 관점에서, 비닐기 및 공액 디엔기를 갖는 화합물을 배합할 수 있다. 경화제 (C)의 배합량은 적절히 선택할 수 있지만, 상기 말레이미드 수지 혼합물 100중량부에 대하여 바람직하게는 10~5000중량부, 더욱 바람직하게는 50~2000중량부, 특히 바람직하게는 100~1000중량부의 범위이다.
- [0068] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물에는, 필요에 따라서 경화 촉진제 (D)를 배합할 수도 있다. 경화 촉진제 (D)로서는, 예를 들면 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자-바이사이클로(5,4,0)-7-운데센, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 벤질디메틸아민 등의 아민류, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 테트라페닐포스포늄 테트라페닐보레이트 등의 포스핀류, 옥틸산 주석, 옥틸산 아연, 디부틸주석 디말레이이트, 나프텐산 아연, 나프텐산 코발트, 올레산 주석 등의 유기 금속염, 염화 아연, 염화 알루미늄, 염화 주석 등의 금속 염화물, 디-tert-부틸퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스디메틸발레로니트릴 등의 아조 화합물, 염산, 황산, 인산 등의 광산(鑛酸), 3불화 붕소 등의 루이스산, 탄산 나트륨이나 염화 리튬 등의 염류 등을 들 수 있다. 경화 촉진제 (D)의 배합량은, 상기 말레이미드 수지 혼합물 100중량부에 대하여 바람직하게는 10중량부 이하, 보다 바람직하게는 5중량부 이하의 범위이다.
- [0069] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물은, 무기 충전제 (E)를 함유할 수도 있다. 무기 충전제로서는, 결정 실리카, 용융 실리카, 알루미늄, 지르콘, 규산 칼슘, 탄산 칼슘, 탄화 규소, 질화 규소, 질화 붕소, 지르코니아, 포스테라이트, 스테아타이트, 스피넬, 티타니아, 탭크 등의 분체 또는 이들을 구형화한 비즈 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 이용해도 좋다. 본 실시 형태에 있어서는, 말레이미드 수지 조성물을 반도체 봉지재에 사용하는 것을 상정하는 경우에는, 특성의 밸런스의 관점에서, 결정 실리카, 용융 실리카, 또는 알루미늄을 무기 충전제 (E)로서 이용하는 것이 바람직하다.
- [0070] 이들 무기 충전제의 함유량은, 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물 100질량%에 대하여 70~96질량%를 차지하는 양이 이용되는 것이 바람직하다. 특히 75~93질량%가 바람직하고, 80~93질량%인 것이 더욱 바람직하다. 본 실시 형태에 있어서는 특히 말레이미드 수지 조성물의 유동성이 높기 때문에, 무기 충전제가 지나치게 적으면 무기 충전제와 수지의 비율이 성형 시에 말레이미드 수지 조성물 내의 위치에 의해 변동하여, 수지 조성

물의 성형체 중에서 무기 충전제가 많은 부분과 적은 부분이 나와 버리는 등, 특성면에서 바람직하지 않다.

- [0071] 또한, 무기 충전제의 함유량이 96%를 초과하면 유동성을 낼 수 없게 되어 버리기 때문에 바람직하지 않다.
- [0072] 또한 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물에는, 그 외의 첨가제로서, 실란 커플링제, 스테아르산, 팔미트산, 스테아르산 아연, 스테아르산 칼슘 등의 이형제, 계면 활성제, 염료, 안료, 자외선 흡수제 등의 여러 가지의 배합제, 각종 열 경화성 수지를 첨가할 수 있다.
- [0073] 또한 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물에는, 필요에 따라서 바인더 수지를 배합할 수도 있다. 바인더 수지로서는 부티랄계 수지, 아세탈계 수지, 아크릴계 수지, 에폭시 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 해치지 않는 범위인 것이 바람직하고, 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물 중의 수지 성분의 총량 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.05~50질량부, 더욱 바람직하게는 0.05~20질량부가 필요에 따라서 이용된다.
- [0074] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물은 프리폴리머화해도 좋다. 예를 들면 본 실시 형태의 말레이미드 수지 혼합물, 경화제 (C), 경화 촉진제 (D), 무기 충전제 (E), 바인더 수지 및 그 외의 첨가제를, 용매의 존재하 또는 비존재하에 있어서 가열, 혼합함으로써 프리폴리머화한다. 각 성분의 혼합 또는 프리폴리머화는 용매의 비존재하에서는 예를 들면 압출기, 니더, 롤 등을 이용하고, 용매의 존재하에서는 교반 장치가 부착된 반응솥(釜) 등을 사용한다.
- [0075] 용매 등을 사용하지 않고 균일하게 혼합하는 수법으로서 50~100℃의 범위 내의 온도로 니더, 롤, 플래네티리믹서 등의 장치를 이용하여 반죽하듯이 혼합하여, 균일한 경화성 수지 조성물로 한다. 얻어진 경화성 수지 조성물은 분쇄 후, 태블릿 머신 등의 성형기로 원기둥의 태블릿상으로 성형, 혹은 과립상의 분체, 혹은 분상의 성형체로 하거나, 혹은 이들 조성물을 표면 지지체의 위에서 용융하여 0.05mm~10mm의 두께의 시트 형상으로 성형하여, 경화성 수지 조성물 성형체로 할 수도 있다. 얻어진 성형체는 0~20℃에서 끈적임이 없는 성형체가 되고, -25~0℃에서 1주간 이상 보관해도 유동성, 경화성이 거의 저하하지 않는다.
- [0076] 얻어진 성형체에 대해서 트랜스퍼 성형기, 컴프레션 성형기로 경화물로 성형할 수 있다.
- [0077] 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물은, 상기 각 성분을 소정의 비율로 균일하게 혼합함으로써 얻어지고, 130~200℃에서 30~500초의 범위에서 예비 경화하고, 추가로, 150~250℃에서 2~15시간, 후(後)경화함으로써 충분한 경화 반응이 진행되어, 본 실시 형태의 경화물이 얻어진다. 또한, 경화성 수지 조성물의 성분을 용매 등에 균일하게 분산 또는 용해시켜, 용매를 제거한 후 경화시킬 수도 있다.
- [0078] 이렇게 하여 얻어지는 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물은, 내습성, 내열성, 고접착성, 난연성, 저유전율, 저유전 정접을 갖는다. 따라서, 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물은, 내습성, 내열성, 고접착성, 저유전율, 저유전 정접이 요구되는 광범위한 분야에서 이용할 수 있다. 구체적으로는, 절연 재료, 적층판(프린트 배선판, BGA용 기판, 빌드업 기판 등), 봉지 재료, 레지스트 등 온갖 전기·전자 부품용 재료로서 유용하다. 또한, 성형 재료, 복합 재료의 외, 도료 재료, 접착제, 3D 프린팅 등의 분야에도 이용할 수 있다. 특히 반도체 봉지에 있어서는, 내(耐)납땀 리플로우성이 유익한 것이 된다.
- [0079] 반도체 장치는 본 실시 형태의 말레이미드 수지 조성물로 봉지된 반도체 소자를 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(씬 스몰 아웃라인 패키지), TQFP(씬 쿼드 플랫 패키지) 등을 들 수 있다.
- [0080] 실시예
- [0081] 이하에 실시예에 기초하여 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이에 따라 한정되는 것은 아니다. 또한, 본문 중 「부」 및 「%」는, 각각 「중량부」 및 「중량%」를 나타낸다.
- [0082] (실시예 1~8, 비교예 1~6)
- [0083] 가지형 플라스크에 말레이미드 수지 (A)로서 표 1, 표 2에 나타내는 말레이미드 수지 바니시, 2관능 시아네이트 수지, 추가 용매로서 메틸에틸케톤(MEK)을 각각 표 1, 2에 나타내는 질량부로 투입했다. 계속해서, 질소 가스를 라인을 붙인 로터리 이배포레이션에 가지형 플라스크를 접속한 후, 질소 가스를 50mL/min으로 버블링하면서, 100℃로 가열한 오일 배스 중에서 감압하여, 용매를 증류 제거한 수지 혼합물을 얻었다. 용매 증류 제거 후의 실온으로 되돌린 수지 혼합물의 외관은, 표 1, 2와 같이 되었다.

- [0084] 연화점, 용융 점도, 잔(殘)톨루엔량 및 잔메틸에틸케톤량(잔MEK량)은 하기의 방법으로 측정했다. 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.
- [0085] · 연화점:
- [0086] JISK-7234의 환구법에 준한 방법으로 측정했다. 규정의 환에 수지 혼합물을 충전하고, 수욕 중에 수평으로 지지하고, 시료의 중앙에 규정의 질량의 구(球)를 두어, 욕온을 규정의 속도로 상승시켰을 때, 구의 무게로 연화한 수지 혼합물이 환대(環台)의 저판에 닿았을 때의 온도를 연화점으로 했다.
- [0087] · 용융 점도(ICI 점도@150℃):
- [0088] 콘 · 플레이트 점도계로 150℃에 있어서의 수지 혼합물의 점도(ICI 점도@150℃)를 측정했다.
- [0089] · 잔톨루엔량 및 잔MEK량:
- [0090] 가스 크로마토그래피로 정량했다.
- [0091] -장치: GC-2010(가부시키가이샤 시마즈세이사쿠쇼 제조)
- [0092] -컬럼: DB-WAX(Agilent Technologies사 제조, 길이 30m, 내경 0.25mm)
- [0093] -메소드:
- [0094] 수지 혼합물을 40℃에서 5분 보존유지(保持)한 후, 20℃/min으로 승온하고, 220℃에서 5분 보존유지했다. 이 사이에 수지 혼합물로부터 기화한 톨루엔 및 메틸에틸케톤을 컬럼(DB-WAX, Agilent Technologies사 제조, 길이 30m, 내경 0.25mm)에 통과시키고, 가스 크로마토그래피 장치(GC-2010, 가부시키가이샤 시마즈세이사쿠쇼 제조)로 정량했다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
말레이미드 수지 바니시	MIR-3000-70MT	42.9	38.1	33.3	28.6	23.8	19.0	100.0
시아네이트 수지	BisA-OCN	3.3	6.7	10.0	13.3	16.7	20.0	-
추가 용제	MEK	53.8	55.2	56.7	58.1	59.5	61.0	-
말레이미드 수지/ (말레이미드 수지+시아네이트 수지)		90%	80%	70%	60%	50%	40%	100%
외관		어모퍼스상 알칼색 수지	어모퍼스상 알칼색 수지	어모퍼스상 알칼색 수지	어모퍼스상 알칼색 수지	일부 결정화	일부 결정화	어모퍼스상 알칼색 수지
연화점	[℃]	88	71	59	49	-	-	115
ICI 점도 @150℃	[Pa · s]	0.16	0.05	0.03	0.03	-	-	7.59
잔톨루엔량	[ppm]	4737	4886	1211	146	-	-	230
잔MEK량	[ppm]	2279	2367	2379	7844	-	-	-

[0095]

표 2

		실시에 5	실시에 6	실시에 7	실시에 8	비교예 4	비교예 5	비교예 6
말레이미드 수지 바니시	MIR-5000-60T	50.0	44.4	38.9	33.3	27.8	22.2	100.0
시아네이트 수지	BisA-OCN	3.3	6.7	10.0	13.3	16.7	20.0	-
추가 용제	MEK	46.7	48.9	51.1	53.3	55.6	57.8	-
말레이미드 수지/ (말레이미드 수지+시아네이트 수지)		90%	80%	70%	60%	50%	40%	100%
외관		어모퍼스상 주황색 수지	어모퍼스상 주황색 수지	어모퍼스상 주황색 수지	어모퍼스상 주황색 수지	일부 결정화	결정화	어모퍼스상 주황색 수지
연화점	[℃]	85	72	67	62	-	-	120
ICI 점도 @150℃	[Pa · s]	0.15	0.04	0.03	0.03	-	-	>10
잔톨루엔량	[ppm]	758	694	333	29	-	-	-
잔MEK량	[ppm]	1786	2150	1863	2636	-	-	-

[0096]

[0097] MIR-3000-70MT: 비페닐아르알킬형 말레이미드 수지(닛뽀가야쿠 가부시키가이샤 제조, 불휘발분 70%의 MEK/톨루엔 혼합 용액)

[0098] MIR-5000-60T: 디이소프로필리텐벤젠형 말레이미드 수지(닛뽀가야쿠 가부시키가이샤 제조, 불휘발분 60%의 톨루엔 용액)

- [0099] BisA-OCN: 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판(미츠비시가스카가쿠 가부시카가이샤 제조)
- [0100] (연화점)
- [0101] 실시예 1~8에서는, 연화점이 49℃~88℃인 말레이미드 수지 혼합물이 얻어졌다. 한편, 비교예 3 및 비교예 6에서는, 연화점이 115℃ 이상이었다. 비교예 1~2, 4~5에서는 일부 또는 전부가 결정화하고 있었기 때문에, 연화점의 측정을 할 수 없었다.
- [0102] (용융 점도)
- [0103] 실시예 1~8에서는, 150℃에 있어서의 용융 점도가 0.03Pa·s~0.16Pa·s인 말레이미드 수지 혼합물이 얻어졌다. 한편, 비교예 3에서는 150℃에 있어서의 용융 점도가 7.59Pa·s, 비교예 6에서는 150℃에 있어서의 용융 점도가 10Pa·s를 초과하고 있었다. 비교예 1~2, 4~5에서는 일부 또는 전부가 결정화하고 있었기 때문에, 용융 점도의 측정을 할 수 없었다.
- [0104] (잔톨루엔량 및 잔MEK량)
- [0105] 실시예 1~8에 있어서의 잔톨루엔량 및 잔MEK량은 표 1, 2와 같이 되었다. 또한, 비교예 1~2 및 4~6에서는 잔톨루엔량을 측정하지 않았다. 또한, 비교예 1~6에서는 잔MEK량을 측정하지 않았다.
- [0106] 상기 결과로부터, 실시예 1~8과 같이 말레이미드 수지 (A)와 2관능 시아네이트 수지 (B)를 소정의 비율로 함유함으로써, 연화점을 갖는 어모퍼스상의 수지 혼합물이 얻어지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 용매를 증류 제거하여, 잔용매량을 억제할 수 있는 점에서, 작업성·생산성이 우수하고, 환경 폭로가 적은 말레이미드 수지 혼합물을 제공할 수 있고, 나아가서는, 성형 시의 보이드나 크랙의 생성을 막을 수 있다.
- [0107] 본원은, 2021년 10월 15일자로 출원된 일본국 특허출원 제2021-169332호에 기초하는 우선권을 주장한다.