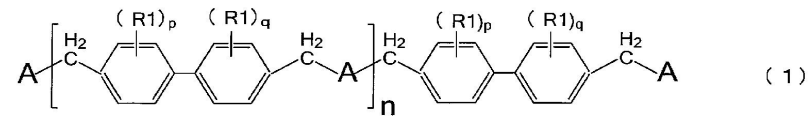




페놀노블락 수지.

[화학식 1]



(식 중, A는 각각 독립적으로 하기 일반식(2)의 1가 혹은 2가의 유닛, 또는 일반식(3)의 1가 혹은 2가의 유닛을 나타내고, n은 0~20의 정수이며, R1은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0~2의 정수이다.)

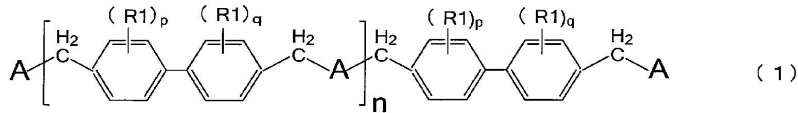
---

명세서

청구범위

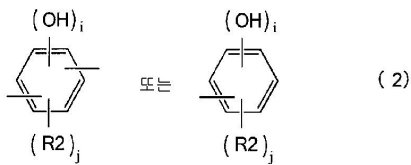
청구항 1

하기 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 페놀노볼락 수지.

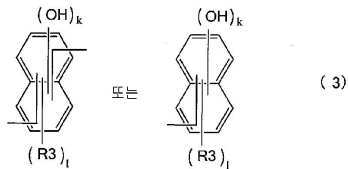


(식 중, A는 각각 독립적으로 하기 일반식(2)의 1가 혹은 2가의 유닛, 또는 일반식(3)의 1가 혹은 2가의 유닛을 나타내고, n은 0~20의 정수이며, R1은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0~2의 정수이다.)

단, 페놀노볼락 수지 전체로서는, A는 하기 일반식(2)의 1가 혹은 2가의 유닛, 및 하기 일반식(3)의 1가 혹은 2가의 유닛의 양자에 의해서 구성되어 있고,

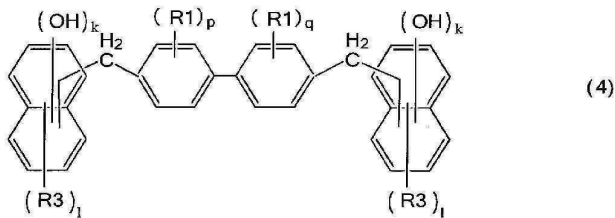


(식 중, R2는 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, i는 1~3의 정수이고, j는 0~2의 정수이며, i와 j의 합계는 4 이하이다.)



(식 중, R3은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, k는 1~3의 정수이고, l은 0~4의 정수이며, k와 l의 합계는 6 이하이다.)

페놀노볼락 수지를 구성하는 전 성분 중의 하기 일반식(4)로 표시되는 성분이 HPLC로 측정했을 때의 면적 비율로 27% 이하인 것을 특징으로 한다.



(식 중, R1은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0~2의 정수이며, R3은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, k는 1~3의 정수이고, l은 0~4의 정수이며, k와 l의 합계는 6 이하이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 일반식(2)의 유닛과 상기 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]이 10/90~90/10의 범위 내인 것을 특징으로 하는 페놀노볼락 수지.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

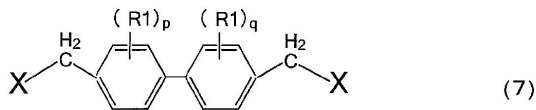
하기 일반식(5)로 표시되는 페놀류 및 하기 일반식(6)으로 표시되는 나프톨류를, 하기 일반식(7)로 표시되는 비페닐 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 제1항 또는 제2항의 페놀노볼락 수지의 제조 방법.



(식 중, R2는 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, i는 1~3의 정수이고, j는 0~2의 정수이며, i와 j의 합계는 4 이하이다.)



(식 중, R3은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, k는 1~3의 정수이고, l은 0~4의 정수이며, k와 l의 합계는 6 이하이다.)



(식 중, R1은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0~2의 정수이며, X는 탄소수 1~4의 알콕실기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다.)

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 기재된 페놀노볼락 수지(A)와 에폭시 수지(B)를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지조성물.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

얻어지는 경화물의 유리 전이 온도가 155℃ 이상인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지조성물.

**청구항 7**

제5항에 있어서,

얻어지는 경화물의 UL-94에 의한 난연성이 V-0인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지조성물.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 기재된 페놀노볼락 수지(A), 에폭시 수지(B), 및 용매(C)를 포함하여 이루어지며, 상기 페놀노볼락 수지(A)와 상기 에폭시 수지(B)가 상기 용매(C) 중에 균일하게 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 에

폭시 수지조성물.

**청구항 9**

제5항에 기재된 에폭시 수지조성물을 경화시킨 것을 특징으로 하는 경화물.

**청구항 10**

제8항에 기재된 에폭시 수지조성물을 사용하여 매트릭스 수지를 형성한 것을 특징으로 하는 적층판.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 에폭시 수지조성물, 및 상기 에폭시 수지조성물에 적합하게 사용되는 페놀노볼락 수지에 관한 것이다. 본 발명의 에폭시 수지조성물은, 얻어지는 경화물의 내열성이나 내연소성이 개량된 것이다. 또한 본 발명의 에폭시 수지조성물은, 바람직하게는 사용되는 페놀노볼락 수지의 용해성이 뛰어나므로 용매에 균일하게 용해되는 것이 용이하여, 예를 들면 적층판을 제조하는 용도로 적합하게 사용할 수 있다.

**배경 기술**

[0002] 에폭시 수지조성물은 작업성이 양호하고, 또한 그 경화물이 뛰어난 전기 특성, 내열성, 접착성, 내습성 등을 가지므로, 전기·전자부품, 구조용재료, 접착제, 도료 등의 분야에서 폭넓게 사용되고 있다.

[0003] 그러나 최근, 반도체 봉지재(封止材)나 적층판 등의 전기·전자분야에서의 기술 진전에 따라서, 에폭시 수지조성물에 대하여 여러 특성의 향상이 더욱 요구되고 있다.

[0004] 예를 들면 무연솔더(lead-free solder) 채용에 의하여 리플로우(reflow) 온도가 보다 고온이 되었기 때문에 적층판, 층간 절연 재료, 봉지 재료 등의 반도체 패키지에 사용되는 에폭시 수지조성물에 대하여, 종래품과 비교하여 보다 높은 내열성이 요구되고 있다. 또 환경 문제에 대한 대책으로서 연소시에 다이옥신을 발생할 가능성이 있는 할로젠이나, 발암성이 의심되는 안티몬 등의 난연제를 사용하지 않고 내연소성(난연성)을 향상시키는 것이 요구되고 있다. 또한 에폭시 수지조성물을 적층판의 매트릭스 재료나 층간 절연 재료로서 사용할 때에는 에폭시 수지조성물을 용매에 용해하여 바니시(varnish)화해서 사용하기 때문에, 에폭시 수지조성물에 대하여 용매에 대한 가용성이 요구되고 있다.

[0005] 특허문헌 1에는 메톡시메틸벤젠의 할로젠화 반응으로 얻어지는 반응 생성물을 탈할로젠화 커플링 반응시킴으로써 합성되는 비스(메톡시메틸)비페닐의 이성체(異性體)의 혼합물과 페놀 화합물을 반응시켜서 얻어지는 페놀노볼락 축합체, 및 상기 페놀노볼락 축합체와 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지조성물이 개시되어 있다. 이 페놀노볼락 축합체는 에폭시 수지 경화제로서, 흡습성, 내열성 및 가요성(可撓性; flexibility)이 뛰어난 것이다. 그러나, 여기서 구체적으로 개시된 페놀노볼락 축합체는 비스(메톡시메틸)비페닐의 이성체의 혼합물을 사용한 것만 있으며, 얻어진 페놀노볼락 축합체와 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지조성물로 이루어지는 경화물의 유리 전이 온도는 실시예에 따르면 140℃ 정도이며, 내열성에 있어서 개량할 여지가 있었다.

[0006] 특허문헌 2에는 페놀류 및 나프톨류와 비스(메톡시메틸)비페닐과 같은 비페닐 화합물의 축합반응에 의하여 얻어지는 페놀-나프톨노볼락 축합체, 및 상기 페놀-나프톨노볼락 축합체와 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지조성물이 개시되어 있다. 그러나, 여기서도 구체적으로 개시된 페놀-나프톨노볼락 축합체는 비페닐 화합물로서 비스(메톡시메틸)비페닐의 이성체의 혼합물을 사용한 것만 있었다. 이 페놀-나프톨노볼락 축합체는 특허문헌 1의 페놀노볼락 축합체와 비교하여 저흡수성과 내열성을 개량한 것이지만, 페놀-나프톨노볼락 축합체와 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지조성물로 이루어지는 경화물의 유리 전이 온도는 실시예에 따르면 150℃ 정도이며, 내열성에 있어서 개량할 여지가 더욱 있었다.

[0007] 특허문헌 1, 2에는 비페닐 화합물로서 바람직하게는 특정 비율의 이성체의 혼합물을 사용하는 것이 기재되어 있다. 그러나, 비페닐 화합물로서 4,4'-비스(메톡시메틸)비페닐과 같은 4,4'-체를 단독으로 사용한 경우에 내열성, 내연소성, 용해성 등에 대하여 어떤 영향이 있을지에 대해서는 구체적인 기재도 시사도 없었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 평8-143648호
- (특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 평9-176262호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

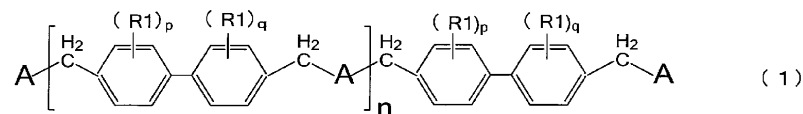
[0009] 본 발명은 페놀노블락 수지(보다 구체적으로는 페놀-나프톨노블락 수지)와 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지 조성물로서, 얻어지는 경화물의 내열성이나 내연소성이 현저하게 개량된 에폭시 수지조성물, 및 상기 에폭시 수지조성물에 적합하게 사용할 수 있는 페놀노블락 수지를 제공하는 것이다. 또한 본 발명은, 바람직하게는 사용되는 페놀노블락 수지의 용해성이 뛰어나므로 용매에 균일하게 용해되는 것이 용이하여, 예를 들면 적층판을 제조하는 용도로 적합하게 사용할 수 있는 에폭시 수지조성물, 및 상기 에폭시 수지조성물에 적합하게 사용할 수 있는 페놀노블락 수지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명은 이하의 각 항에 관한 것이다.

[0011] (1) 하기 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노블락 수지.

[0012] · 화학식 1

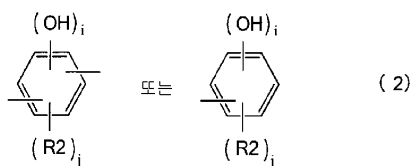


[0013]

[0014] (식 중, A는 각각 독립적으로 하기 일반식(2)의 1가 혹은 2가의 유닛, 또는 일반식(3)의 1가 혹은 2가의 유닛을 나타내고, n은 0~20의 정수이며, R1은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0~2의 정수이다.)

[0015] 단, 페놀노블락 수지 전체로는, A는 하기 일반식(2)의 1가 혹은 2가의 유닛, 및 하기 일반식(3)의 1가 혹은 2가의 유닛의 양자에 의해서 구성되어 있다.

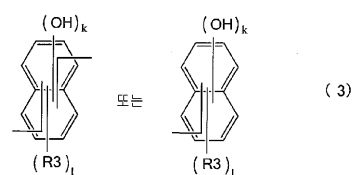
[0016] · 화학식 2



[0017]

[0018] (식 중, R2는 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, i는 1~3의 정수이고, j는 0~2의 정수이며, i와 j의 합계는 4 이하이다.)

[0019] · 화학식 3



[0020]

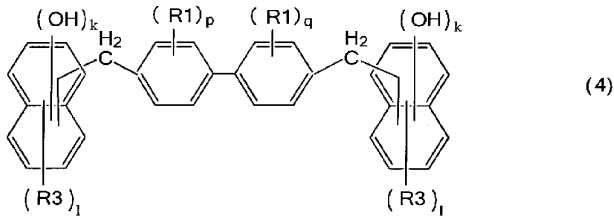
[0021] (식 중, R3은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, k는 1~3의 정수

이고, 1은 0~4의 정수이며, k와 1의 합계는 6 이하이다.)

[0022] (2) 상기 일반식(2)의 유닛과 상기 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]이 10/90~90/10의 범위 내인 것을 특징으로 하는 상기 제1항에 기재된 페놀노볼락 수지.

[0023] (3) 페놀노볼락 수지를 구성하는 전 성분 중의 하기 일반식(4)로 표시되는 성분이 HPLC로 측정했을 때의 면적 비율로 27% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 제1항 또는 제2항에 기재된 페놀노볼락 수지.

[0024] · 화학식 4



[0025]

[0026] (식 중, R1은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0~2의 정수이며, R3은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, k는 1~3의 정수이고, 1은 0~4의 정수이며, k와 1의 합계는 6 이하이다.)

[0027] (4) 하기 일반식(5)로 표시되는 페놀류 및 하기 일반식(6)으로 표시되는 나프톨류를, 하기 일반식(7)로 표시되는 비페닐 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 페놀노볼락 수지의 제조 방법.

[0028] · 화학식 5



[0029]

[0030] (식 중, R2는 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, i는 1~3의 정수이고, j는 0~2의 정수이며, i와 j의 합계는 4 이하이다.)

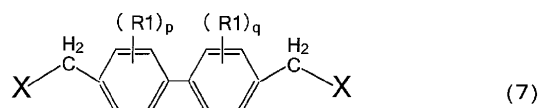
[0031] · 화학식 6



[0032]

[0033] (식 중, R3은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, k는 1~3의 정수이고, 1은 0~4의 정수이며, k와 1의 합계는 6 이하이다.)

[0034] · 화학식 7



[0035]

[0036] (식 중, R1은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0~2의 정수이며, X는 탄소수 1~4의 알콕실기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다.)

[0037] (5) 상기 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 페놀노볼락 수지(A)와 에폭시 수지(B)를 포함하여 이루어지는 에폭시 수지조성물.

- [0038] (6) 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도가 155℃ 이상, 바람직하게는 170℃ 이상, 보다 바람직하게는 180℃ 이상인 것을 특징으로 하는 상기 제5항에 기재된 에폭시 수지조성물.
- [0039] (7) 얻어지는 경화물의 UL-94에 의한 난연성이 V-0인 것을 특징으로 하는 상기 제5항 또는 제6항에 기재된 에폭시 수지조성물.
- [0040] (8) 상기 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 페놀노볼락 수지(A), 에폭시 수지(B), 및 용매(C)를 포함하여 이루어지며, 페놀노볼락 수지(A)와 에폭시 수지(B)가 용매(C) 중에 균일하게 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지조성물.
- [0041] (9) 상기 제5항 내지 제8항에 기재된 에폭시 수지조성물 중 어느 하나를 경화시킨 경화물.
- [0042] (10) 상기 제8항에 기재된 에폭시 수지조성물을 사용하여 매트릭스 수지를 형성한 적층판.
- [0043] 또한 여기서 "각각 독립적으로"란 대응하는 치환기나 숫자를 나타내는 기호가 복수 존재하는 경우에, 복수의 치환기나 숫자를 나타내는 각 기호가 각각 독립하여 다른 치환기나 숫자를 취할 수 있는 것을 의미한다. 예를 들어, 상기 일반식(1) 중의 (R1)<sub>p</sub>에서의 R1과 (R1)<sub>q</sub>에서의 R1은 동일한 알킬기여도 되고, 탄소수가 다른 알킬기여도 되며, 또한 (R1)<sub>p</sub>에서의 R1이 복수인 경우에, 각 R1이 각각 동일한 알킬기여도 되고, 탄소수가 다른 알킬기여도 된다.
- [0044] 또 본 발명에서는 유리 전이 온도의 측정 방법으로서, 비교 편의상 2종류의 방법으로 측정했지만, 만일 측정 방법에 의한 차이가 생길 경우에는 동적(動的) 점탄성(粘彈性) 측정 장치에 의한 측정 방법을 우선한다.

**발명의 효과**

[0045] 본 발명에 의하여 페놀노볼락 수지(보다 구체적으로는 페놀-나프톨노볼락 수지)와 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지조성물로서, 얻어지는 경화물의 내열성이나 내연소성이 현저하게 개량된 에폭시 수지조성물, 및 상기 에폭시 수지조성물에 적합하게 사용할 수 있는 페놀노볼락 수지를 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 의하여 바람직하게는 사용되는 페놀노볼락 수지의 용해성이 뛰어나므로 용매에 균일하게 용해되는 것이 용이하여, 예를 들면 적층판이나 층간 절연 재료를 제조하는 용도로 적합하게 사용할 수 있는 에폭시 수지조성물, 및 상기 에폭시 수지조성물에 적합하게 사용할 수 있는 페놀노볼락 수지를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0046] 도 1은 실시예 1에서의 반응 종료시의 미반응 원료 성분 제거전의 반응 혼합물 HPLC 차트이다.
- 도 2는 실시예 1에서 얻어진 페놀노볼락 수지의 HPLC 차트이다.
- 도 3은 실시예 2에서의 반응 종료시의 미반응 원료 성분 제거전의 반응 혼합물 HPLC 차트이다.
- 도 4는 실시예 2에서 얻어진 페놀노볼락 수지의 HPLC 차트이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0047] 본 발명의 페놀노볼락 수지는 하기 일반식(5)로 표시되는 페놀류 및 하기 일반식(6)으로 표시되는 나프톨류를, 하기 일반식(7)로 표시되는 비페닐 화합물과 반응시킴으로써 적합하게 얻을 수 있다.

[0048] · 화학식 8



[0049] [0050] (식 중, R2는 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, i는 1~3의 정수이고, j는 0~2의 정수이며, i와 j의 합계는 4 이하이다.)

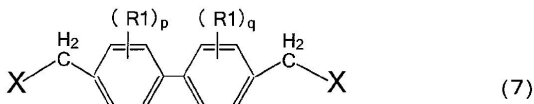
[0051] · 화학식 9



[0052]

[0053] (식 중, R3은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기, 또는 탄소수 1~8의 알콕시기를 나타내고, k는 1~3의 정수이고, l은 0~4의 정수이며, k와 l의 합계는 6 이하이다.)

[0054] · 화학식 10



[0055]

[0056] (식 중, R1은 각각 독립적으로 탄소수 1~8의 알킬기를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0~2의 정수이며, X는 탄소수 1~4의 알콕실기, 또는 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0057] 일반식(5)로 표시되는 페놀류로는 벤젠환에 수산기를 하나 이상 가지는 화합물이면 특별히 한정은 없고, 알킬기나 알콕시기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다. 예를 들면 페놀, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 크레졸, 에틸페놀, n-프로필페놀, i-프로필페놀, t-프로필페놀, 옥틸페놀, 페닐페놀, 과이아콜(guaiacol), 구에톨(guethol), 자일레놀(xylenol), 메틸에틸페놀, 메틸부틸페놀, 메틸헥실페놀, 디프로필페놀, 디부틸페놀 등이며, 바람직하게는 페놀이다. 이들 페놀류는 단독이어도 되고 복수의 혼합물이어도 된다.

[0058] 일반식(6)으로 표시되는 나프톨류로는 나프탈렌환에 수산기를 하나 이상 가지는 화합물이면 특별히 한정은 없고, 알킬기나 알콕시기 등의 치환기를 가지고 있어도 된다. 예를 들면 α-나프톨, β-나프톨, 디히드록시나프탈렌류, 트리히드록시나프탈렌류, 메틸나프톨, 에틸나프톨, 프로필나프톨, 알릴나프톨, t-부틸나프톨, 옥틸나프톨, 메틸에틸나프톨, 메틸프로필나프톨, 메틸부틸나프톨, 메틸헥실나프톨, 디메틸나프톨, 디에틸나프톨, 디부틸나프톨 등이며, 바람직하게는 α-나프톨이다. 이들 나프톨류는 단독이어도 되고 복수의 혼합물이어도 무방하다.

[0059] 일반식(7)로 표시되는 비페닐 화합물로는 4,4'-비스(메톡시메틸)비페닐, 4,4'-비스(에톡시메틸)비페닐, 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐, 4,4'-비스(브로모메틸)비페닐, 4,4'-비스(플루오로메틸)비페닐 등을 적합하게 들 수 있다. 이들 비페닐 화합물은 치환기로서 탄소수 1~8의 알킬기를 가져도 된다. 이들 비페닐 화합물은 단독이어도 되고 복수의 혼합물이어도 무방하다.

[0060] 페놀류 및 나프톨류와 비페닐 화합물을 반응시킬 때에는 촉매를 사용하지 않아도 되지만, 통상적으로는 산촉매를 사용한다. 산촉매로는 옥살산, 포름산, 아세트산 등의 유기산이나, 황산, p-톨루엔술폰산, 황산 디에틸 등의 프리델-크래프트(friedel-crafts)형 촉매가 적합하다. 또한, 특히 비페닐 화합물로서 할로게노메틸기를 가지는 비페닐 화합물을 사용할 경우에는 산촉매의 비존재하에서도 적합하게 반응을 실시할 수 있다.

[0061] 이 반응에 있어서, 원료의 페놀류와 나프톨류의 합계에 대한 원료의 비페닐 화합물의 몰비[(페놀류와 나프톨류)/비페닐 화합물]는, 바람직하게는 20~1.5, 보다 바람직하게는 6.0~2.0의 범위가 적합하다. 몰비가 1.5 미만에서는 수지의 점도가 지나치게 높아져서 핸들링성이 손상되는 경우가 있고, 몰비가 20을 초과하면 생성물의 대부분이 저분자량체가 되어서 얻어지는 경화물의 유리 전이 온도가 불충분해지거나, 또 미반응 원료가 다량으로 남아서 비경제적으로 된다.

[0062] 또 원료의 페놀류와 나프톨류의 몰비[페놀류/나프톨류]는, 바람직하게는 10/90~90/10, 보다 바람직하게는 40/60~90/10의 범위가 적합하다. 원료의 페놀류와 나프톨류의 몰비를 이 범위 내로 함으로써, 이하에서 설명하지만, 얻어지는 페놀노볼락 수지의 페놀류에 기인하는 일반식(2)의 유닛과 나프톨류에 기인하는 일반식(3)의 유닛의 비율을 본 발명의 바람직한 범위로 할 수 있다. 즉, 나프톨 성분이 지나치게 적으면, 수지 중에 도입되는 일반식(3)의 유닛이 감소하여 충분한 내열성을 얻는 것이 어려워질 경우가 있다. 또 나프톨 성분이 지나치게 많으면, 수지 중에 도입되는 일반식(3)의 유닛이 증가하고, 일반식(4)로 표시되는 유닛도 증가함으로써 용제용해성이 손상되는 원인이 된다.

- [0063] 반응은 통상적으로 용매의 비존재하, 혹은 물 및/또는 유기용매 등의 용매의 존재하, 0°C~150°C, 0.5시간~10시간 정도로 실시할 수 있지만, 페놀노블락 수지를 구성하는 성분의 비율이나 중합도 등을 조절하기 위해서, 반응 온도, 반응시간 등의 반응조건 등은 적절히 조절된다.
- [0064] 또한 반응 종료 후, 미반응의 페놀류나 나프톨류 등은 감압하 또는 불활성 가스를 주입하면서 가열하여 제외(系外)로 증류 제거하는 것이 적합하다. 또 산축매는 수세(水洗) 등의 세정에 의하여 제거할 수 있다.
- [0065] 이 반응에 의하여 페놀류 및/또는 나프톨류로 이루어지는 복수의 유닛 사이를, 비페닐 화합물이 가교 구조를 형성하여 결합하고, 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 이루어지는 페놀노블락 수지가 생성된다.
- [0066] 따라서, 일반식(1)에 있어서 일반식(5) 및 일반식(6)으로 표시되는 페놀류나 나프톨류가 분자 말단을 구성한 경우는, 일반식(1) 중의 A는 일반식(2) 및 일반식(3)의 1가의 유닛이 되고, 분자 내에 포함되었을 경우에는, 일반식(1) 중의 A는 일반식(2) 및 일반식(3)의 2가의 유닛이 된다.
- [0067] 또 이 반응에 있어서는, 우선 일반식(1)의 n이 0인 성분을 생성한다. 이어서 생성한 n이 0인 성분의 일부는, 또한 비페닐 화합물 혹은 생성한 n이 0인 성분과 반응한다. 이렇게 하여 또한 n이 1 및 1을 초과하는 성분을 순차 생성한다. 또한 n이 1 및 1을 초과하는 성분을 생성하는 반응이 진행되고 있는 사이도, n이 0인 성분을 생성하는 반응은 계속되므로 본 발명의 페놀노블락 수지는, 통상적으로는 일반식(1)의 n값이 다른 복수의 성분의 집합체다.
- [0068] 이 반응에 의해서 얻어지는 본 발명의 페놀노블락 수지의 특징 중 하나는, 페놀류 및 나프톨류를 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐과 같은 4,4'-체로 이루어지는 비페닐 화합물과 조합시켜서 사용하는 것에 있다. 그리고 본 발명의 페놀노블락 수지를 사용한 예폭시 수지조성물로 이루어지는 경화물은 내열성이나 내연소성이 적합하게 개선된다.
- [0069] 본 발명에 있어서 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 이루어지는 페놀노블락 수지는 페놀류에 기인하는 일반식(2)의 유닛과 나프톨류에 기인하는 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]이, 바람직하게는 10/90~90/10의 범위 내이고, 보다 바람직하게는 10/90~60/40의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 10/90~50/50의 범위 내이고, 특히 바람직하게는 10/90~40/60의 범위 내이다.
- [0070] 일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율이 이 범위 내임으로 인하여 본 발명의 예폭시 수지조성물로 이루어지는 경화물의 내열성이나 내연소성을 적합하게 개선할 수 있다.
- [0071] 수지 중에 4,4'-체로 이루어지는 비페닐 화합물과 조합시키고 일반식(3)으로 표시되는 유닛을 도입함으로써, 얻어지는 수지의 내열성이 효율적으로 개량되어서 연소를 효과적으로 억제하여 내연소성을 개량하는 것이 가능하게 된다. 그러나 일반식(3)의 유닛의 비율이 지나치게 높아지면 수지의 점도나 연화점의 상승을 초래하여 핸들링성을 손상시키는 경우가 있고, 또한 수지 중의 일반식(4)의 유닛이 증가하여 수지의 용해성을 제어하는 것이 어려워진다.
- [0072] 따라서, 본 발명의 페놀노블락 수지를 조제하는 반응에 있어서는, 바람직하게는 일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율이 상기 범위 내가 되도록 원료의 일반식(5)로 표시되는 페놀류와 일반식(6)으로 표시되는 나프톨류의 사용 비율이 조절된다. 당연히 페놀노블락 수지에 도입하는 비율을 높게 하고 싶은 유닛의 원료의 사용 비율을 높게 하지만, 그 비율은 이들의 페놀류, 나프톨류, 및 비페닐 화합물의 반응성이 각각 다르므로, 그들의 반응성 크기, 또한 페놀류와 나프톨류의 합계에 대한 비페닐 화합물의 몰비[(페놀류와 나프톨류)/비페닐 화합물]나 채용하는 반응조건 등을 가미하여 그 비율이 조절된다. 당업자에게 있어서는 그 조절 방법은 자명하지만, 필요하다면 예비적 실험을 실시함으로써 간단히 발견할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 있어서 페놀노블락 수지의 바람직한 양태 중 하나는, 페놀노블락 수지를 구성하는 일반식(1)로 표시되는 집합체의 전 성분 중의 일반식(4)로 표시되는 성분을, HPLC로 측정했을 때의 면적 비율로 27% 이하, 바람직하게는 20% 이하로 하는 것이다. 전 성분 중에 일반식(4)로 표시되는 성분을 HPLC로 측정했을 때의 면적 비율로 27% 이하로 제어하면, 유기용매에 대한 용해성이 향상되어서, 예를 들면 메틸에틸케톤에 대하여 수지/용매를 질량으로 50/50의 비율로도 균일하게 용해되는 것이 가능하게 된다.
- [0074] 한편 전 성분 중의 일반식(4)로 표시되는 성분이 HPLC로 측정했을 때의 면적 비율로 27%를 초과하면, 유기용매에 대한 용해성이 저하되어서, 예를 들면 메틸에틸케톤에 대하여 수지/용매를 질량으로 50/50의 비율로는 균일하게 용해되는 것이 어려워진다.
- [0075] 예를 들어, 메틸에틸케톤을 사용하여 수지/용매가 질량으로 50/50의 고농도 비율로도 균일하게 용해할 수 있다

면, 본 발명의 에폭시 수지조성물을 메틸에틸케톤에 용해하여 바니시화해서 적층판의 매트릭스 재료나 층간 절연 재료로서 사용하는 것이 용이해진다. 균일하게 용해할 수 없어서 바니시화할 수 없는 경우에는 적층판의 매트릭스 재료나 층간 절연 재료로서 사용하는 것이 용이하지 않게 된다.

- [0076] 페놀노블락 수지의 성분 중의 일반식(4)로 표시되는 성분의 양 조절은, 원료로서 사용하는 페놀류와 나프톨류의 합계에 대한 비페닐 화합물의 몰비[(페놀류와 나프톨류)/비페닐 화합물], 및 페놀류와 나프톨류의 몰비[페놀류/나프톨류]를, 그들의 반응성 크기, 또한 채용하는 반응조건 등을 가미하면서 조절함으로써 실시된다.
- [0077] 페놀류와 나프톨류의 합계에 대한 비페닐 화합물의 몰비[(페놀류와 나프톨류)/비페닐 화합물]는 통상보다도 보다 작은 값(보다 1에 가까운 값)으로 하는 것이 성분을 전체적으로 고분자량화하여 일반식(4)의 성분을 줄일 수 있으므로 적합하다. 또 페놀류와 나프톨류의 몰비는, 페놀류와 비교하여 나프톨류의 반응성이 높으므로 나프톨류의 비율을 비교적 높게 하는 것이, 보다 반응을 진행시켜서 성분을 전체적으로 고분자량화하여 일반식(4)의 성분을 줄일 수 있으므로 적합하지만, 한편 나프톨류의 비율이 지나치게 높아지면 일반식(4)의 성분이 증가하여 용해성에 악영향을 미친다. 예를 들어 나프톨류 100%로 하면, 당연히 일반식(4)의 성분의 양을 줄여서 용해성을 높이는 것이 현저하게 곤란해진다.
- [0078] 이들의 비율 조절은 그들의 반응성 크기, 또한 채용하는 반응조건 등을 가미하여 실시된다. 당업자에게 있어서는 그 조절 방법은 자명하지만, 필요하다면 예비적 실험을 실시함으로써 간단히 발견할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노블락 수지(A)는, 바람직하게는 연화점 60℃~150℃이며, 보다 바람직하게는 70℃~140℃이다. 연화점이 60℃ 미만에서는 블로킹(blocking) 등의 발생이 생기기 쉬워지고, 150℃를 초과하면 핸들링성에 문제가 생기는 경우가 있다. 또 본 발명의 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노블락 수지(A)의 중량평균 분자량은, 바람직하게는 500~10000의 범위이며, 보다 바람직하게는 500~5000, 더욱 바람직하게는 500~2000의 범위이다.
- [0080] 이어서, 본 발명의 에폭시 수지조성물에 대하여 설명한다.
- [0081] 본 발명의 에폭시 수지조성물은 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노블락 수지(A)와 에폭시 수지(B)를 포함하여 이루어진다.
- [0082] 본 발명의 에폭시 수지조성물에 사용하는 에폭시 수지(B)로는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지, 페놀노블락형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지 등의 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 할로겐화 에폭시 수지 등 분자 중에 에폭시기 2개 이상 가지는 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들 에폭시 수지는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0083] 이들 중에서도 비페닐형 에폭시 수지, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 트리페닐메탄형 에폭시 수지, 크레졸노블락형 에폭시 수지 등이 내열성이나 내연소성을 개량하는데 있어서 특히 적합하다.
- [0084] 본 발명의 에폭시 수지조성물에 사용하는 에폭시 수지(B)의 첨가 비율로는 경화제의 수산기 당량과 에폭시 수지 중의 에폭시 당량의 비율[수산기 당량/에폭시 당량]이 0.5~2.0 정도의 범위인 것이 바람직하고, 0.8~1.2 정도의 범위가 보다 바람직하다. 이 범위 외에서는 경화 반응이 충분히 진행되지 않아서 미반응의 경화제나 에폭시 수지가 잔존하는 등의 이유로 인해서 본 발명의 효과를 발휘할 수 없게 되는 경우가 있다.
- [0085] 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노블락 수지(A)는 본 발명의 에폭시 수지조성물에 있어서 에폭시 수지의 경화제의 역할을 가지지만, 본 발명의 에폭시 수지조성물에 있어서 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노블락 수지(A) 이외의 다른 경화제를 포함해도 무방하다.
- [0086] 페놀노블락 수지(A) 이외의 다른 경화제는 특별히 한정은 없고, 조성물의 사용 목적에 따라서 다양한 에폭시 수지 경화제를 사용할 수 있다. 예를 들면, 아민계 경화제, 아미드계 경화제, 산무수물계 경화제, 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노블락 수지(A) 이외의 페놀 수지계 경화제 등, 통상의 에폭시 수지 경화제를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0087] 또 본 발명의 에폭시 수지조성물에 있어서 경화제 중의 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노블락 수지(A)의 비율은 특별히 한정은 없지만, 경화물의 내열성이나 내연소성을 개량하기 위하여 보다 높은 비율이 바람직하고, 30질량% 이상, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량%, 특히 바람직하게는 100질량%이다.

- [0088] 본 발명의 에폭시 수지조성물은, 바람직하게는 또한 용매(C)를 함유하여 이루어지며, 그리고 용매(C)에 페놀노볼락 수지(A)와 에폭시 수지(B)가 균일하게 용해되어 있는 것이 바람직하다.
- [0089] 얻어지는 경화물의 내열성이나 내연소성이 뛰어난 에폭시 수지조성물을, 고농도이면서 균일한 바니시 용액으로 할 수 있으면 적층판의 매트릭스 재료나 층간 절연 재료로서 적합하게 사용할 수 있게 된다.
- [0090] 상기 용매(C)는 에폭시 수지조성물을 용해시키는 것이면 특별히 한정은 없지만, 바람직하게는 통상의 적층판의 매트릭스 재료나 층간 절연 재료를 바니시화할 때에 사용되는 유기용매를 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 메틸에틸케톤, 아세톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등의 아미드류, 디메틸술폰사이드 등의 술폰사이드류,  $\gamma$ -부틸락톤 등의 락톤류, N-메틸피롤리돈 등의 피롤리돈류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류를 적합하게 들 수 있다. 이들 중에서는 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드가 특히 바람직하다. 이들의 용매는 단독이어도 되고 2종 이상을 조합시켜도 사용할 수 있다.
- [0091] 본 발명의 에폭시 수지조성물을 바니시화한 경우 한정하는 것은 아니지만 바람직하게는, 수지성분의 농도는 10~90질량% 정도이며, 용액점도는 30℃에서 1~5000cP 정도이다.
- [0092] 본 발명의 에폭시 수지조성물에 있어서는 통상의 에폭시 수지조성물로 사용되는 다른 성분을, 그 용도에 따라 적합하게 사용할 수 있다.
- [0093] 예를 들면, 에폭시 수지를 페놀 수지로 경화시키기 위한 경화 촉진제를 사용할 수 있다. 경화 촉진제로는 공지의 유기 포스핀 화합물 및 그 보론염, 3급 아민, 4급 암모늄염, 이미다졸류 및 테트라페닐보론염 등을 적합하게 들 수 있다. 이들 중에서도 경화성이나 내습성의 면으로부터 트리페닐포스핀이 바람직하다. 또한 에폭시 수지조성물에 의해 고(高)유동성이 요구될 경우에는, 가열 처리로 활성이 발현되는 열잠재성의 경화 촉진제가 바람직하고, 그 중에서도 테트라페닐포스포늄·테트라페닐보레이트 등의 테트라페닐포스포늄 유도체가 보다 바람직하다. 경화 촉진제의 첨가량은 공지의 에폭시 수지조성물에서의 비율과 동일해도 된다.
- [0094] 또한 무기 충전제 등의 충전제도 적합하게 사용할 수 있다. 무기 충전제로는 비결정성 실리카, 결정성 실리카, 알루미늄, 규산 칼슘, 탄산 칼슘, 탭크, 마이카(mica), 황산 바륨 등을 사용할 수 있고, 특히 비결정성 실리카, 결정성 실리카가 보다 바람직하다. 무기 충전제의 입경으로는 특별히 제한은 없지만, 충전율을 고려하면 0.01 $\mu$ m 이상, 150 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.
- [0095] 무기 충전제의 배합 비율에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 에폭시 수지조성물 중의 70중량%~95중량%, 바람직하게는 75중량%~90중량%, 보다 바람직하게는 80중량%~90중량%이다. 무기 충전제의 비율이 상기 범위 외이면 에폭시 수지조성물의 경화물의 흡수율이 증가하여 바람직하지 않다. 또 무기 충전제의 비율이 지나치게 많으면 유동성을 손상시킬 우려가 있다.
- [0096] 또한 본 발명의 에폭시 수지조성물에는 필요에 따라서 이형제(離型劑), 착색제, 커플링제, 난연제 등을 첨가 또는 미리 반응하여 사용할 수 있다. 또 이들 첨가제의 배합 비율은 공지의 에폭시 수지조성물에서의 비율과 동일하면 된다. 본 발명의 에폭시 수지조성물에는 기타 필요에 따라서 멜라민, 이소시아누르산(isocyanuric acid) 화합물 등의 질소계 난연제, 적인, 인산 화합물, 유기 인 화합물 등의 인계 난연제를 난연조제로서 적절히 첨가할 수 있다.
- [0097] 본 발명의 에폭시 수지조성물은 페놀노볼락 수지(A), 에폭시 수지(B), 또한 필요에 따라서 첨가하는 경화 촉진제, 무기 충전제, 다른 첨가제 등을, 예를 들어 믹서 등을 사용하여 균일하게 혼합하고, 가열 롤, 니더(kneader), 또는 압출기 등의 혼합반죽기를 이용해서 용융 상태에서 혼합반죽하여, 냉각, 필요에 따라서 분쇄함으로써 제조할 수 있다.
- [0098] 이러한 에폭시 수지조성물은 한정하는 것은 아니지만, 반도체 봉지재료 등으로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0099] 또 본 발명의 에폭시 수지조성물은 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르나 디메틸포름아미드 등의 용매(C)에, 일반식(1)로 표시되는 화학구조로 구성되어 있는 페놀노볼락 수지(A), 에폭시 수지(B), 또한 필요에 따라서 다른 경화제, 경화 촉진제, 무기 충전제, 첨가제 등을 첨가하고, 필요에 따라서 가열이나 교반함으로써 적어도 페놀노볼락 수지(A)와 에폭시 수지(B)가 용매(C)에 균일하게 용해되어서 이루어지는 바니시 용액을 제조할 수 있다.
- [0100] 이 바니시화한 에폭시 수지(용액)조성물은 한정하는 것은 아니지만, 적층판의 매트릭스 재료나 층간 절연 재료

로서 적합하게 사용할 수 있다.

- [0101] 본 발명의 에폭시 수지조성물은 필요에 따라서 용매를 건조시킨 후에, 가열 처리함으로써 경화물을 적합하게 얻을 수 있다.
- [0102] 경화물을 얻기 위한 가열 처리 조건은 경화 촉매나 경화 촉진제의 유무, 그들의 첨가량 등에도 의존하지만, 통상적으로는 100~300℃ 정도, 바람직하게는 120~200℃ 정도의 온도에서 1분에서 10시간 정도 가열 처리하는 것이 적합하다.
- [0103] 본 발명의 에폭시 수지조성물은 반도체소자를 봉지하는 봉지재료로서 적합하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 반도체소자를 탑재한 리드 프레임 등을 금속 캐비티 내에 설치한 후에, 에폭시 수지조성물을 트랜스퍼 몰드, 컴프레션(compression) 몰드, 인젝션 몰드 등의 성형방법으로 성형하고, 120℃에서 300℃ 정도의 온도에서 가열 처리 등에 의하여 에폭시 수지조성물을 경화시킴으로써 반도체장치를 적합하게 얻을 수 있다.
- [0104] 또 본 발명의 에폭시 수지조성물은, 바람직하게는 메틸에틸케톤 등의 용매에 균일하게 용해되어서 바니시화되고, 그 바니시 용액을 유리 등의 다공질 유리 기재나 유리섬유, 종이 아라미드 섬유 등에 도포 혹은 함침(含浸)하고, 이어서 가열 처리(반경화)함으로써 프린트 기관용 프리프레그(prepreg)를 제조할 수 있다. 또한 얻어진 프린트 기관용 프리프레그의 복수매를 적층하고, 필요에 따라서 가압하면서 가열 처리를 실시하여 경화시킴으로써 적층판을 제조할 수 있다.
- [0105] 또 적층판 혹은 프리프레그는, 한쪽면 또는 양면에 금속박을 겹쳐서, 필요에 따라 가압하면서 가열 처리(예를 들면, 180℃, 4MPa의 압력으로 60분간 가열 처리)를 실시하여 금속장(金屬張; metal clad) 적층판을 얻을 수 있다. 이 금속장 적층판은 에칭 처리에 의하여 회로 패턴을 형성하고, 프린트 배선판으로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0106] 또한 본 발명의 에폭시 수지조성물은, 바람직하게는 메틸에틸케톤 등의 용매에 균일하게 용해되어서 바니시화되고, 그 바니시 용액을 예를 들면 PET 필름 혹은 동박 등의 지지체 표면에 다이 코터(die coater) 등을 이용하여 균일하게 도포하여, 얻어진 도포막을 가열 건조함으로써 수지층을 가지는 적층체 시트로 해서, 층간 절연 재료로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0107] **실시예**
- [0108] 이하에 예를 들어서 본 발명을 더욱 자세하게 설명한다. 또한 본 발명은 이들의 예에 한정되는 것이 아니다.
- [0109] [1] 페놀노볼락 수지의 조제
- [0110] 이하의 페놀노볼락 수지의 조제의 예에서 사용한 재료에 대하여 설명한다.
- [0111] (1) 페놀: 와코준야쿠코교 제품
- [0112] (2) α-나프톨(1-나프톨): 와코준야쿠코교 제품
- [0113] (3) 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐: 와코준야쿠코교 제품
- [0114] 이하의 페놀노볼락 수지의 조제의 예에서 이용한 분석 방법이나 평가 방법에 대하여 설명한다.
- [0115] (1) 연화점: JIS K6910에 기초하는 환구법(環球法) 연화점 측정으로 실시하였다.
- [0116] (2) 수산기 당량: JIS K0070에 준한 수산기 당량 측정으로 실시하였다.
- [0117] (3) 일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]의 측정: 페놀노볼락 수지의 조제에 있어서 원료의 투입량, 생성한 페놀노볼락 수지량, 및 부생성물량을 측정하고, 반응 수지로부터 미반응 원료의 양을 산출한다. 비페닐 화합물은 전량 반응시키므로, 미반응 원료는 일반식(2)의 유닛을 구성하는 원료의 페놀류와 일반식(3)의 유닛을 구성하는 원료의 나프톨류로 이루어진다. 반응 혼합액 중의 미반응의 페놀류와 나프톨류의 비율을, 이하에 나타내는 조건의 HPLC 측정으로 얻어지는 HPLC 차트로부터 구하였다. 또한 비율(몰비)은 면적비로 하였다. 이상의 데이터로부터 하기 수학적식에 의하여 일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]을 산출하였다.
- [0118] HPLC의 측정 조건
- [0119] 기기: 시마즈세이사쿠쇼사 제품 HPLC

- [0120] 칼럼: STR ODS-H칼럼(신와카코우사 제품)
- [0121] 칼럼 오븐 온도: 40℃
- [0122] 이동층: 아세토니트릴, 5% 인산용액
- [0123] 이동층의 농도조절은, 측정 개시시는 아세토니트릴/5% 인산용액의 용적비율이 20/60인 혼합액을 사용하고, 측정 개시후 10분간 걸쳐서 용적비율을 60/40까지 아세토니트릴의 비율을 직선적으로 증가시키며, 이어서 5분간 걸쳐서 용적비율을 100/0까지 직선적으로 아세토니트릴의 비율을 증가시키고, 그 후는 그대로의 상태에서 측정 종료까지 아세토니트릴을 사용하였다.
- [0124] 유량(流量): 1.00ml/분
- [0125] 검출 파장: 220nm

**수학식 1**

$$\begin{aligned}
 & \text{도입 나프톨 수량} = \text{나프톨류의 투입량} - (\text{미반응 원료량} \times \text{미반응 원료 중 나프톨류 비율}) \\
 & \text{도입 페놀 수량} = \text{페놀류의 투입량} - (\text{미반응 원료량} \times \text{미반응 원료 중 페놀류 비율}) \\
 & \text{나프톨류 도입 비율} = \frac{\text{도입 나프톨 수량}}{(\text{도입 페놀 수량} + \text{도입 나프톨 수량})} \\
 & \text{페놀류 도입 비율} = \frac{\text{도입 페놀 수량}}{(\text{도입 페놀 수량} + \text{도입 나프톨 수량})} \\
 & \text{일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율} = \frac{\text{페놀류 도입 비율}}{\text{나프톨류 도입 비율}}
 \end{aligned}$$

- [0126]
- [0127] (4) 일반식(4)로 표시되는 성분의 비율: 이하에 나타내는 조건의 HPLC 측정에 의하여 얻어지는 HPLC 차트로부터 그 면적비율로서 구하였다.
- [0128] HPLC의 측정 조건
- [0129] 기기: 시마즈세이사쿠쇼사 제품 HPLC
- [0130] 칼럼: STR ODS-H칼럼(신와카코우사 제품)
- [0131] 칼럼 오븐 온도: 40℃
- [0132] 이동층: 아세토니트릴, 5% 인산용액
- [0133] 이동층의 농도조절은, 측정 개시시는 아세토니트릴/5% 인산용액의 용적비율이 50/50인 혼합액을 사용하고, 측정 개시 후 20분간 걸쳐서 용적비율을 75/25까지 아세토니트릴의 비율을 직선적으로 증가시키며, 이어서 20분간 걸쳐서 용적비율을 100/0까지 직선적으로 아세토니트릴의 비율을 증가시키고, 그 후는 그대로의 상태에서 측정 종료까지 아세토니트릴을 사용하였다.
- [0134] 유량: 1.00ml/분
- [0135] 검출 파장: 220nm
- [0136] (5) 용해성:
- [0137] 이하에 나타내는 방법으로 용해성 시험에 의하여 평가하였다.
- [0138] 용매: 메틸에틸케톤
- [0139] 용해 비율(질량): 페놀노볼락 수지/용매=50/50
- [0140] 용해 조건: 밀폐 용기에 수지와 용매를 첨가하고, 60℃에서 교반 용해시켰다.
- [0141] 평가 판정: 용해 후와 상온(23℃)에서 12시간 정지(靜置; standing) 후를 육안으로 관찰하였다. 수지가 균일하

게 용해되면서 정치 후에도 균일한 용액이 유지된 것을 ○, 수지가 균일하게 용해되었지만 정치 후에 수지의 일부가 석출된 것을 △, 균일한 용액을 얻을 수 없었던 것을 ×로 하였다.

[0142] [실시에 1]

[0143] 온도계, 투입·유출구(留出口), 냉각기 및 교반기를 구비한 용량 1000ml의 유리제 플라스크에 페놀 188.0g(2.0몰), α-나프톨 123.4g(0.9몰)을 첨가하고, 질소기류하, 내부 온도 60℃까지 상승시켜서 원료를 용해시켰다. 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐 179.3g(0.7몰)을 첨가하고, 내부 온도 60℃~100℃에서 4시간, 또한 165℃에서 3시간 반응시킨 후에 감압-스티밍(steaming)처리로 원료의 미반응 성분을 제거하였다.

[0144] 얻어진 페놀노볼락 수지의 연화점은 113℃, 수산기 당량은 263g/eq, HPLC로 측정한, 일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]은 30/70, 일반식(4)로 표시되는 성분의 비율은 15%였다. 이 페놀노볼락 수지의 용해성의 평가 판정은 ○였다.

[0145] 또한 이 반응의 미반응 원료의 HPLC 차트를 도 1에 나타낸다. 이 차트로부터 미반응 원료 중의 페놀류 및 나프톨류의 비율을 82% 및 18%로 산출하였다. 이 비율을 이용하여 상기 산출 방법에 따라서, 수지 중에 도입된 일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]을 산출하였다.

[0146] 또 얻어진 페놀노볼락 수지의 HPLC 차트를 도 2에 나타낸다. 이 차트의 면적비로부터 일반식(4)로 표시되는 성분(이성체가 있으므로 3피크의 합계)의 비율을 구하였다.

[0147] [실시에 2]

[0148] 온도계, 투입·유출구, 냉각기 및 교반기를 구비한 용량 1000ml의 유리제 플라스크에 페놀 84.6g(0.9몰), α-나프톨 129.6g(0.9몰)을 첨가하고, 질소기류하, 내부 온도 60℃까지 상승시켜서 원료를 용해시켰다. 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐 180.7g(0.7몰)을 첨가하고, 내부 온도 60℃~100℃에서 4시간, 또한 165℃에서 3시간 반응시킨 후에 감압-스티밍처리로 원료의 미반응 성분을 제거하였다.

[0149] 얻어진 페놀노볼락 수지의 연화점은 131℃, 수산기 당량은 256g/eq, HPLC로 측정한 일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]은 20/80, 일반식(4)로 표시되는 성분의 비율은 18%였다. 이 페놀노볼락 수지의 용해성의 평가 판정은 ○였다.

[0150] 또한 이 반응의 미반응 원료의 HPLC 차트를 도 3에 나타낸다. 이 차트로부터 미반응 원료 중의 페놀류 및 나프톨류의 비율을 76% 및 24%로 산출하였다. 이 비율을 이용하여 상기 산출식에 따라서, 일반식(2)의 유닛과 일반식(3)의 유닛의 비율[일반식(2)의 유닛/일반식(3)의 유닛]을 산출하였다.

[0151] 또 얻어진 페놀노볼락 수지의 HPLC 차트를 도 4에 나타낸다. 이 차트의 면적비로부터 일반식(4)로 표시되는 성분(이성체가 있으므로 3피크의 합계)의 비율을 구하였다.

[0152] [실시에 3]

[0153] 온도계, 투입·유출구, 냉각기 및 교반기를 구비한 용량 1000ml의 유리제 플라스크에 페놀 94.0g(1.0몰), α-나프톨 144.0g(1.0몰)을 첨가하고, 질소기류하, 내부 온도 60℃까지 상승시켜서 원료를 용해시켰다. 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐 161.9g(0.7몰)을 첨가하고, 내부 온도 60℃~100℃에서 4시간, 또한 165℃에서 3시간 반응시킨 후에 감압-스티밍처리로 원료의 미반응 성분을 제거하였다.

[0154] 얻어진 페놀노볼락 수지의 연화점은 117℃, 수산기 당량은 247g/eq, HPLC로 측정한 일반식(4)로 표시되는 성분의 비율은 24%였다. 이 페놀노볼락 수지의 용해성의 평가 판정은 △였다.

[0155] [실시에 4]

[0156] 온도계, 투입·유출구, 냉각기 및 교반기를 구비한 용량 1000ml의 유리제 플라스크에 페놀 188.0g(2.0몰), α-나프톨 123.4g(1.0몰)을 첨가하고, 질소기류하, 내부 온도 60℃까지 상승시켜서 원료를 용해시켰다. 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐 119.5g(0.5몰)을 첨가하고, 내부 온도 60℃~100℃에서 4시간, 또한 165℃에서 3시간 반응시킨 후에 감압-스티밍처리로 미반응 성분을 제거하였다.

[0157] 얻어진 페놀노볼락 수지의 연화점은 97℃, 수산기 당량은 238g/eq, HPLC로 측정한 일반식(4)로 표시되는 성분의 비율은 30%였다. 이 페놀노볼락 수지의 용해성의 평가 판정은 ×였다.

[0158] [실시에 5]

[0159] 온도계, 투입·유출구, 냉각기 및 교반기를 구비한 용량 1000ml의 유리제 플라스크에 페놀 141.0g(1.5몰), α-나프톨 216.0g(1.5몰)을 첨가하고, 질소기류하, 내부 온도 60℃까지 상승시켜서 원료를 용해시켰다. 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐 125.5g(0.5몰)을 첨가하고, 내부 온도 60℃~100℃에서 4시간, 또한 165℃에서 3시간 반응시킨 후에 감압-스티밍처리로 미반응 성분을 제거하였다.

[0160] 얻어진 페놀노블락 수지의 연화점은 94℃, 수산기 당량은 238g/eq, HPLC로 측정된 일반식(4)로 표시되는 성분의 비율은 49%였다. 이 페놀노블락 수지의 용해성의 평가 판정은 ×였다.

[0161] 실시예 1~5의 페놀노블락 수지에 대하여 표 1에 정리하였다. 이 표의 용해성의 평가 결과로부터, 본 발명의 페놀노블락 수지를 사용한 에폭시 수지조성물을 용매에 균일하게 용해하기 위해서는 일반식(4)로 표시되는 성분의 비율이 27% 이하, 바람직하게는 20% 이하인 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
연화점(℃)	113	131	117	97	94
수산기 당량	263	256	247	238	238
비율[일반식(2)의 유닛/ 일반식(3)의 유닛]	30/70	20/80	미측정	미측정	미측정
일반식(4)의 비율(%)	15	18	24	30	49
용해성의 평가	○	○	△	×	×

[0162]

[0163] [2] 본 발명의 에폭시 수지조성물의 조제와 특허문헌 2의 비교

[0164] 이하에 에폭시 수지조성물에 따른 예에서 사용한 재료에 대하여 설명한다.

[0165] (1) 에폭시 수지

[0166] 오르쏘 크레졸(ortho cresol)형 에폭시 수지 "EOCN-1020-70": 닛폰카야쿠사 제품, 에폭시 당량: 200g/eq, 연화점: 70℃

[0167] (2) 경화 촉진제(경화 촉매)

[0168] 트리페닐포스핀(TPP): 핫코 카가쿠사 제품

[0169] 이하에 에폭시 수지조성물에 따른 평가 방법에 대하여 설명한다.

[0170] (1) 내열성(유리 전이 온도(Tg))

[0171] 특허문헌 2의 측정 방법에 준하여 실시했다. 즉, 치수가 4mm×6mm×10mm의 경화물로 이루어지는 시험편을 이용하여, 승온속도 5℃/분으로 승온하고, TMA법 (Thermal Mechanical Analysis, 열기계분석법)에 의하여 측정하였다.

[0172] [실시예 6]

[0173] 실시예 1에서 얻어진 페놀노블락 수지, 울소 크레졸형 에폭시 수지인 EOCN-1020-70, 경화 촉진제인 TPP를, 표 2에 나타내는 배합으로 첨가하여 에폭시 수지조성물로 하고, 이것을 150℃의 조건에서 가열 용융 혼합하여, 진공 탈포(脫泡)한 후에 150℃의 금형(두께 4mm)에 주형(注型)하고, 150℃, 5시간으로 경화시킨 후, 또한 180℃, 8시간 걸쳐서 경화하여 경화 성형체를 얻었다.

[0174] 이 경화 성형체에 대하여 유리 전이 온도를 측정한 결과, 175℃였다.

[0175] 이 실시예 6은 사용한 페놀노블락 수지를 변경한 것 이외에는 특허문헌 2의 실시예 5~6과 동일한 조작에 의하여 에폭시 수지조성물을 조제하고, 그 경화물에 대하여 동일한 방법으로 평가를 실시한 것이다. 이 실시예 6의 평

가 결과를, 특허문헌 2의 실시예 7의 데이터와 비교하여 표 2에 나타낸다.

표 2

	실시예 6	특허문헌 2의 실시예 7
에폭시 수지조성물(질량부)		
에폭시 수지 EOCN-1020	100	100
실시예 1의 페놀노블락 수지	132	
특허문헌 2의 실시예 3의 페놀노블락 수지		115
페놀노블락 수지의 특징	4,4'-체 100%의 비페닐 화합물을 사용하여 얻은 페놀노블락 수지	이성체의 혼합물로 이루어지는 비페닐 화합물을 사용하여 얻은 페놀노블락 수지
경화 촉진제 TPP	0.2	0.2
경화물의 평가		
유리 전이 온도 (°C)	175	150

[0176]

[0177] 표 2로부터 본 발명의 페놀노블락 수지를 사용함으로써 에폭시 수지조성물의 경화물의 유리 전이 온도가 현저하게 향상되는 것을 알 수 있다.

[0178] [3] 본 발명의 에폭시 수지조성물의 조제와 EMC 시험편에 의한 평가

[0179] 이하에 에폭시 수지조성물에 따른 예에서 사용한 재료에 대하여 설명한다.

[0180] (1) 에폭시 수지

[0181] 비페닐형 에폭시 수지 "YX-4000": 미츠비시카카쿠사 제품, 에폭시 당량: 187g/eq

[0182] (2) 경화 촉진제(경화 촉매)

[0183] 트리페닐포스핀(TPP): 훗코 카가쿠사 제품

[0184] (3) 무기 충전제

[0185] 실리카 "MSR-2212": 타츠모리사 제품

[0186] 이하에 에폭시 수지조성물에 따른 평가 방법에 대하여 설명한다.

[0187] (1) 연소성

[0188] UL-94에 준거하여 측정하였다.

[0189] (2) 내열성(유리 전이 온도(Tg))

[0190] 치수가 40mm×12mm×1mm인 EMC 시험편을 이용하여 동적 점탄성 측정 장치(TA인스트루먼트사 제품 RSA-G2)를 이용하여 승온속도 3°C/분에서 측정하였다.

[0191] (3) 기계특성: 기계강도: JIS K 7171에 준거하여 측정하였다.

[0192] [실시예 7]

[0193] 실시예 1에서 얻어진 페놀노블락 수지, 비페닐형 에폭시 수지인 YX-4000, 경화 촉진제인 TPP, 및 무기 충전제인 실리카 MSR-2212를, 표 2에 나타내는 배합으로 첨가하고, 이들을 80°C~100°C의 조건에서 2개 룰을 이용하여 혼합반죽 후, 분쇄하여 본 발명의 에폭시 수지조성물을 얻었다.

[0194] 얻어진 에폭시 수지조성물을 사용하여 타블렛을 작성하고, 그것을 저압 트랜스퍼 성형기를 이용하여, 금형온도 175°C, 주입 압력 6.8MPa, 보압(保壓) 시간 600초의 조건으로 금형에 주입하여 시험편을 작성하고, 금형으로부터

터 꺼낸 후 또한 180℃, 8시간의 포스트큐어(postcure)를 실시하여 에폭시 수지조성물의 경화물로 이루어지는 EMC(Epoxy Molding Compound) 시험편을 얻었다.

- [0195] 이것을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0196] [실시예 8]
- [0197] 실시예 2에서 얻어진 페놀노블락 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 7과 동일한 조작을 실시하여 에폭시 수지조성물의 경화물로 이루어지는 EMC(Epoxy Molding Compound) 시험편을 얻었다.
- [0198] 이것을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0199] [실시예 9]
- [0200] 실시예 3에서 얻어진 페놀노블락 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 7과 동일한 조작을 실시하여 에폭시 수지조성물의 경화물로 이루어지는 EMC(Epoxy Molding Compound) 시험편을 얻었다.
- [0201] 이것을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0202] [실시예 10]
- [0203] 실시예 4에서 얻어진 페놀노블락 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 7과 동일한 조작을 실시하여 에폭시 수지조성물의 경화물로 이루어지는 EMC(Epoxy Molding Compound) 시험편을 얻었다.
- [0204] 이것을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0205] 실시예 5에서 얻어진 페놀노블락 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 7과 동일한 조작을 실시하여 에폭시 수지조성물의 경화물로 이루어지는 EMC(Epoxy Molding Compound) 시험편을 얻었다.
- [0206] 이것을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0207] 실시예 6에서 얻어진 페놀노블락 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 7과 동일한 조작을 실시하여 에폭시 수지조성물의 경화물로 이루어지는 EMC(Epoxy Molding Compound) 시험편을 얻었다.
- [0208] 이것을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다.
- [0209] [참고예 1]
- [0210] 온도계, 투입·유출구, 냉각기 및 교반기를 구비한 용량 1000ml의 유리제 플라스크에 페놀 470.0g(5.0몰)을 첨가하고, 질소기류하, 내부 온도 60℃까지 상승시켜서 원료를 용해시켰다. 4,4'-비스클로로메틸비페닐 313.8g(1.3몰)을 첨가하고, 내부 온도 60℃~100℃에서 4시간, 또한 165℃에서 3시간 반응시킨 후에 감압-스티밍 처리로 미반응 성분을 제거하였다. 얻어진 페놀노블락 수지 E의 연화점은 68℃, 수산기 당량은 202g/eq였다.
- [0211] [비교예 1]
- [0212] 참고예 1에서 얻어진 페놀노블락 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 6과 동일한 조작을 실시하여 에폭시 수지조성물의 경화물로 이루어지는 치수가 40mm×12mm×1mm인 EMC(Epoxy Molding Compound) 시험편을 얻었다.
- [0213] 이것을 평가한 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	비교예 1
에폭시 수지조성물(질량부)						
비페닐형 에폭시 수지 YX-4000	100	100	100	100	100	100
실시에 1의 페놀노볼락 수지	141					
실시에 2의 페놀노볼락 수지		137				
실시에 3의 페놀노볼락 수지			132			
실시에 4의 페놀노볼락 수지				127		
실시에 5의 페놀노볼락 수지					127	
비교예 1의 페놀노볼락 수지						108
경화 촉진제 TPP	4.3	4.0	3.8	4.3	4.3	5.2
충진제 실리카 MRS-2212	1195	1176	1152	1131	1131	1041
경화물의 평가						
내열소성(난연성)						
UL-94 RANK	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
잔염(殘炎)시간(초)	45	49	32	43	32	42
유리 전이 온도(°C)	184	187	178	174	170	128
기계적 강도						
파단 강도(MPa)	184	190	165	143	151	166
변형(%)	1.3	1.2	1.0	0.9	0.9	1.3

[0214]

[0215] [4] 본 발명의 에폭시 수지조성물을 사용한 동장(銅張) 적층판의 제조와 평가

[0216] 이하에 동장 적층판의 제조에 따른 예에서 사용한 재료에 대하여 설명한다.

[0217] (1) 에폭시 수지

[0218] 비스페놀A형 에폭시 수지 "828EL": 미즈비시카카쿠사 제품, 에폭시 당량: 186g/eq

[0219] (2) 경화 촉진제(경화 촉매)

[0220] 2-에틸-4-메틸이미다졸(2E4MZ): 시코쿠카세이사 제품

[0221] (3) 용매(메틸에틸케톤): 와코우준야쿠코우교사 제품

[0222] (4) 유리 클로스(glass cloth)(무 알칼리 처리 유리 클로스) "M7628-105": 아리사와세이사쿠쇼사 제품

[0223] (5) 동박(전해 동박) "CF-T9B-THE": 후쿠다킨조쿠하쿠훈 코우교사 제품, 두께 35 $\mu$

[0224] 이하에 동장 적층판에 따른 평가 방법에 대하여 설명한다.

[0225] (1) 접착성(필(peel) 강도)

[0226] 동적 점탄성 측정 장치(시마즈세이사쿠쇼 가부시기가이샤 제품 "AG-5000D")를 이용하여, 하중: 1kN/100kgf 시험 속도: 50mm/분으로, 90° 동박 벗김 강도를 측정하였다.

- [0227] (2) 내열성
- [0228] 동적 점탄성 측정 장치(TA 인스트루먼트사 제품 "RSA-G2")를 이용하여, 승온속도 3℃/분에서, 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였다.
- [0229] (3) 흡수율(吸水率)
- [0230] JIS C6481에 준거하여 측정하였다.
- [0231] [실시에 12]
- [0232] 희석 용매의 메틸에틸케톤 231.2질량부에, 실시예 1에서 얻어진 페놀노블락 수지 131질량부, 비스페놀형 에폭시 수지 100질량부, 경화 촉진제인 2E4MZ 0.1질량부를 첨가하여 바니시화하고, 균일하게 용해한 수지분 농도가 50질량%인 바니시 용액을 얻었다.
- [0233] 얻어진 바니시 용액을 유리 클로스의 M7628-105에 함침시킨 후에 130℃, 15분간의 조건으로 건조시켜서 프리프레그를 얻었다. 이 프리프레그 8장을 겹치고, 그 양측에 동박인 CF-T9B-THE를 겹쳐서, 170℃, 30kg/cm<sup>2</sup>으로 15분간 프레스기를 이용하여 프레스하였다. 동장 적층체를 프레스기로부터 꺼낸 후, 또한 200℃, 5시간 애프터 큐어함으로써 양면 동장 적층판을 얻었다.
- [0234] 얻어진 동장 적층판의 유리 전이 온도는 159℃, 필(peel) 강도는 2.0 N/mm, 흡수율은 0.05질량%였다. 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0235] [참고예 2]
- [0236] 온도계, 투입·유출구, 냉각기 및 교반기를 구비한 용량 1000ml의 유리제 플라스크에 페놀 470.0g(5.0몰), 92% 파라포름알데히드 110.9g(3.4몰), 옥살산 0.3g을 첨가하여 100℃에서 5시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 감압-스티밍처리로 미반응 성분을 제거하였다. 얻어진 페놀노블락 수지 E의 연화점은 96℃, 수산기 당량은 107g/eq였다.
- [0237] [비교예 2]
- [0238] 실시예 1에서 얻어진 페놀노블락 수지 대신에, 참고예 2에서 조제한 일반적인 페놀노블락 수지를 사용하여 배합을 표 4와 같이 한 것 이외에는 실시예 9와 마찬가지로 하여 양면 동장 적층판을 얻었다.
- [0239] 얻어진 동장 적층판의 유리 전이 온도는 147℃, 필 강도는 1.6 N/mm, 흡수율은 0.09질량%였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	실시에 12	비교예 2
에폭시 수지 용액 조성물(질량부)		
비스페놀A형 에폭시 수지 828EL	100	100
실시에 1의 페놀노블락 수지	131	
참고예 1의 페놀노블락 수지		58
경화 촉진제 2E4MZ	0.1	0.1
용매인 MEK	231.2	67.5
수지분 농도(질량%)	50	70
동장 적층판의 평가		
유리 전이 온도(℃)	159	147
접착성(N/mm)	2.0	1.6
흡수율(질량%)	0.05	0.09

[0240]

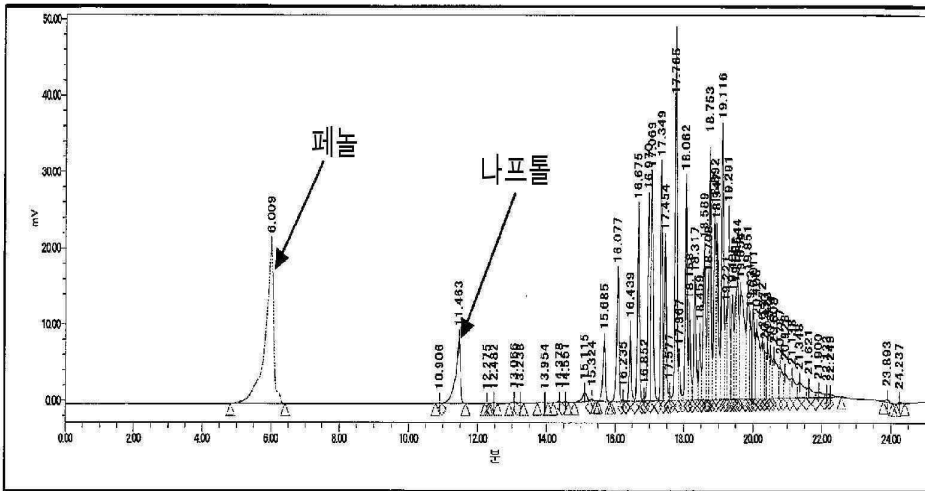
**산업상 이용가능성**

[0241]

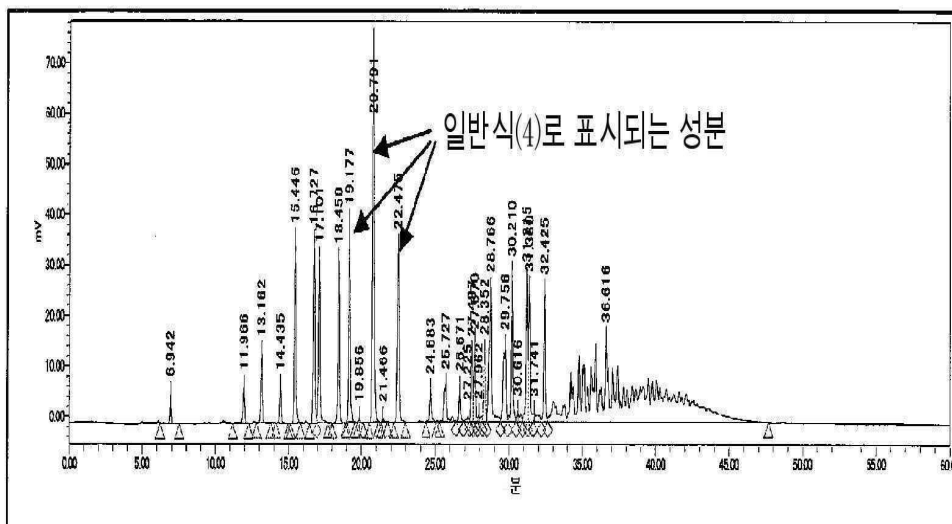
본 발명에 의하여 페놀노블락 수지 (보다 구체적으로는 페놀-나프톨노블락 수지)와 에폭시 수지를 포함하는 에폭시 수지조성물로서, 얻어지는 경화물의 내열성이나 내연소성이 현저하게 개량된 에폭시 수지조성물, 및 상기 에폭시 수지조성물에 적합하게 사용할 수 있는 페놀노블락 수지를 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 의하여 바람직하게는, 사용되는 페놀노블락 수지의 용해성이 뛰어나므로, 용매에 균일하게 용해되는 것이 용이하여, 예를 들면 적층판이나 층간 절연 재료를 제조하는 용도로 적합하게 사용할 수 있는 에폭시 수지조성물, 및 상기 에폭시 수지조성물에 적합하게 사용할 수 있는 페놀노블락 수지를 제공할 수 있다.

**도면**

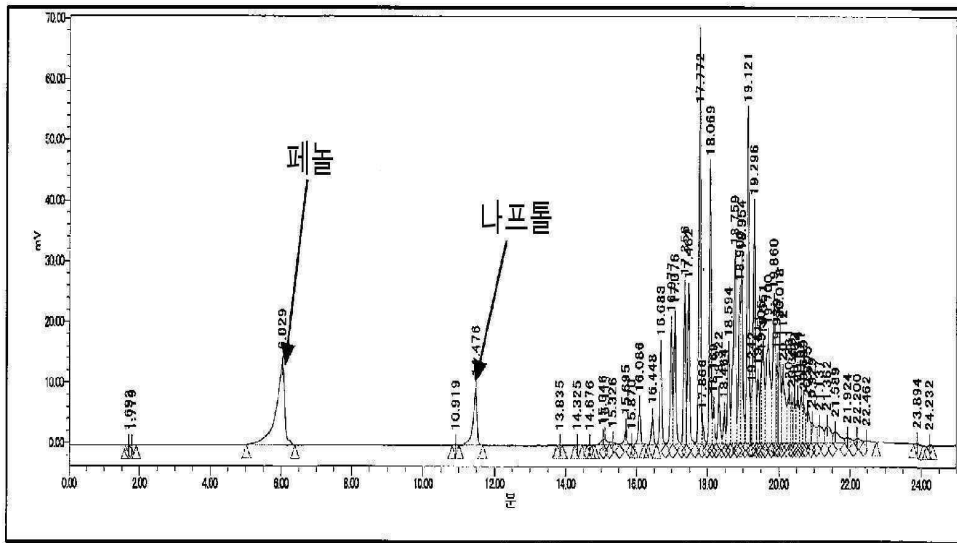
**도면1**



**도면2**



도면3



도면4

