



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0008106
(43) 공개일자 2023년01월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 59/62 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 59/621 (2013.01)
C08J 5/24 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2022-7040049
- (22) 출원일자(국제) 2021년05월28일
심사청구일자 2022년11월16일
- (85) 번역문제출일자 2022년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/020543
- (87) 국제공개번호 WO 2021/246341
국제공개일자 2021년12월09일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-097556 2020년06월04일 일본(JP)

- (71) 출원인
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시카이가이샤
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
국도화학 주식회사
서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동)
- (72) 발명자
소 마사히로
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시카이가이샤 나이
이시하라 카즈오
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1초메 13방 1고
닛테츠 케미컬 앤드 머티리얼 가부시카이가이샤 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
하영욱

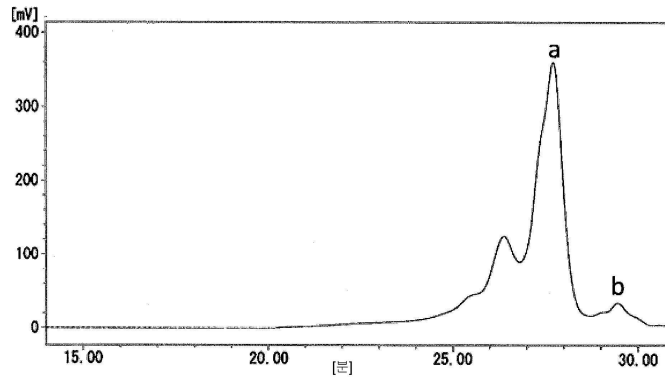
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 예폭시 수지 조성물 및 그 경화물

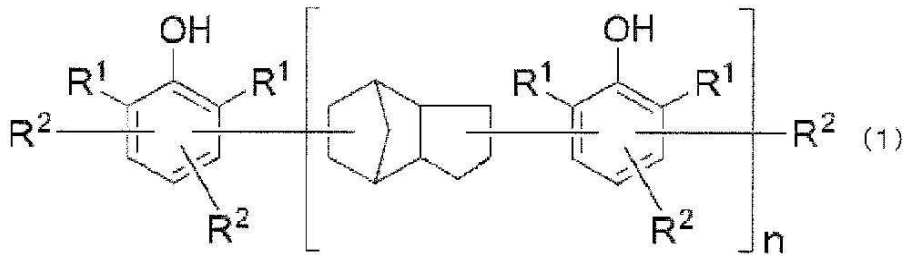
(57) 요약

뛰어난 저유전 특성을 발현하고, 프린트 배선판 용도에서 동박 박리 강도 및 층간 밀착 강도가 우수한 예폭시 수
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



지 조성물을 제공한다. 에폭시 수지와 경화제를 함유하는 에폭시 수지 조성물로서, 경화제의 일부 또는 전부가 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.



식 중, R¹은 독립적으로 탄소수 1~8개의 탄화수소기를 나타내고, R²는 독립적으로 수소원자 또는 디시클로펜테닐기를 나타내고, 적어도 1개는 디시클로펜테닐기이다. n은 0~5의 반복수를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

H05K 1/03 (2019.01)

C08J 2363/00 (2013.01)

(72) 발명자

유기환

서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동) 국
도화학 주식회사 내

지중휘

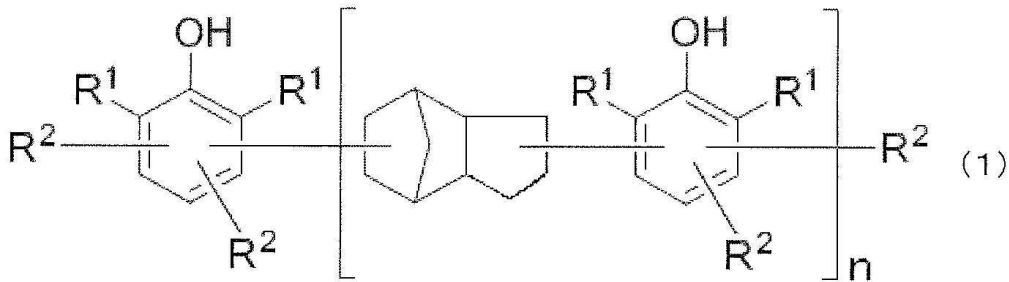
서울특별시 금천구 가산디지털2로 61 (가산동) 국
도화학 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시 수지와 경화제를 함유하는 에폭시 수지 조성물로서, 경화제의 일부 또는 전부가 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.



(여기서, R¹은 독립적으로 탄소수 1~8개의 탄화수소기를 나타내고, R²는 독립적으로 수소원자 또는 디시클로펜테닐기를 나타내고, 적어도 1개는 디시클로펜테닐기이다. n은 반복수를 나타내고, 그 평균값은 0~5이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

다가 히드록시 수지의 수산기 당량이 190~500g/eq.인 에폭시 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 경화해서 이루어지는 경화물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 사용한 것을 특징으로 하는 밀봉재.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 사용한 것을 특징으로 하는 회로 기관용 재료.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 사용한 것을 특징으로 하는 프리프레그.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 사용한 것을 특징으로 하는 적층판.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 저유전 특성 및 고접착성이 우수한 다가 히드록시 수지를 사용한 에폭시 수지 조성물, 및 그 경화물, 프리프레그, 적층판, 프린트 배선 기관에 관한것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 에폭시 수지는 접착성, 가요성, 내열성, 내약품성, 절연성, 경화 반응성이 우수하기 때문에, 도료, 토목접착, 주형, 전기 전자 재료, 필름 재료 등 다방면에 걸쳐서 사용되고 있다. 특히, 전기 전자 재료의 하나인 프린트 배선 기판 용도에서는 에폭시 수지에 난연성을 부여함으로써 널리 사용되고 있다.
- [0003] 최근, 정보 기기의 소형화, 고성능화가 급속히 진행되고 있어, 거기에 따라서 반도체나 전자 부품의 분야에서 사용되는 재료에 대하여, 지금까지보다 높은 성능이 요구되고 있다. 특히, 전기/전자 부품 재료가 되는 에폭시 수지 조성물에는, 기판의 박형화와 고기능화에 따르는 저유전 특성이 요구되고 있다.
- [0004] 하기 특허문헌 1에 나타내는 바와 같이, 지금까지 적층판 용도의 저유전율화에는, 지방족 골격을 도입한 디시클로펜타디엔 페놀 수지 등이 사용되어 왔지만, 유전정접을 개선하기 위해서는 효과가 부족하고, 또한 접착성에 관해서도 만족하는 것이 아니었다.
- [0005] 저유전정접을 얻기 위한 수지로서, 하기 특허문헌 2에 나타내는 바와 같이, 방향족 골격을 도입한 방향족 변성 에폭시 수지 등이 사용되어 왔지만, 뛰어난 유전정접을 부여하는 한편, 접착력이 악화하는 과제가 있고, 저유전 정접이면서 고접착력을 부여하는 수지의 개발이 요구되고 있었다.
- [0006] 상기에 나타낸 바와 같이, 어느 쪽의 문헌에 개시된 에폭시 수지도, 최근의 고기능화에 기초하는 요구 성능을 충분히 만족하고 있지 않고, 저유전 특성과 접착성을 담보하기에는 불충분했다.
- [0007] 한편, 특허문헌 3은 2,6-디치환 페놀/디시클로펜타디엔형 수지 조성물을 개시하지만, 페놀환에 복수의 디시클로펜타디엔이 치환된 수지는 개시되지 않는다.

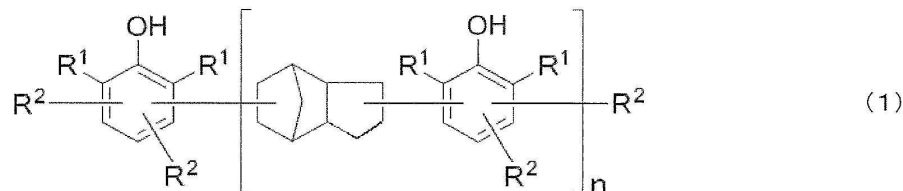
선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2001-240654호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 2015-187190호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 평 5-339341호 공보

발명의 내용

- [0009] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 경화물에 있어서 우수한 유전정접을 발현하고, 또한 프린트 배선판 용도로 동박 박리 강도 및 층간 밀착 강도가 양호한 경화성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0010] 상기의 과제를 해결하기 위해서, 본 발명자들은 2,6-디치환 페놀류에 대하여, 특정한 비율의 디시클로펜타디엔과 반응시켜서 얻어지는 디시클로펜테닐기를 갖는 다가 히드록시 수지를 에폭시 수지와 경화했을 때, 얻어진 경화물의 저유전 특성과 접착성이 우수한 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 즉, 본 발명은 에폭시 수지와 경화제를 함유하는 에폭시 수지 조성물로서, 경화제의 일부 또는 전부가 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물이다.



- [0012]
- [0013] 여기서, R¹은 독립적으로 탄소수 1~8개의 탄화수소기를 나타내고, R²는 독립적으로 수소원자 또는 디시클로펜테닐기를 나타내고, 적어도 1개는 디시클로펜테닐기이다. n은 반복수를 나타내고, 그 평균값은 0~5의 수이다.
- [0014] 상기 다가 히드록시 수지의 수산기 당량은 190~500g/eq.인 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 에폭시 수지 조성물을 경화시켜서 이루어지는 경화물이고, 상기 에폭시 수지 조성물을 사용한 프리프레그, 적층판, 또는 프린트 배선 기판이다.

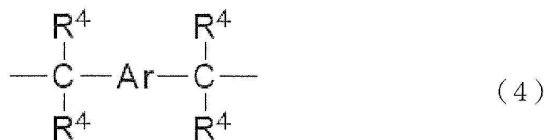
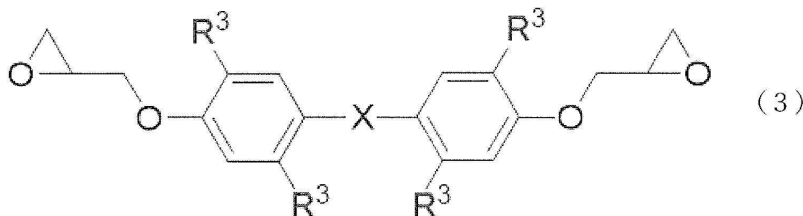
- [0028] 여기서, R^1 은 상기 일반식(1)에 있어서의 정의와 동의이다.
- [0029] 상기 2,6-디치환 페놀류로서는, 2,6-디메틸페놀, 2,6-디에틸페놀, 2,6-디프로필페놀, 2,6-디이소프로필페놀, 2,6-디(n-부틸)페놀, 2,6-디(t-부틸)페놀, 2,6-디헥실페놀, 2,6-디시클로헥실페놀, 2,6-디페닐페놀, 2,6-디톨릴페놀, 2,6-디벤질페놀, 2,6-비스(α -메틸벤질)페놀, 2-에틸-6-메틸페놀, 2-알틸-6-메틸페놀, 2-톨릴-6-페닐페놀 등이 열거되지만, 입수의 용이성 및 경화물로 할 때의 반응성의 관점에서, 2,6-디페닐페놀, 2,6-디메틸페놀이 바람직하고, 2,6-디메틸페놀이 특히 바람직하다.
- [0030] 상기 반응에 사용하는 촉매는 루이스산이며, 구체적으로는 3불화 붕소, 3불화 붕소/페놀 착체, 3불화 붕소/에테르 착체, 염화 알루미늄, 염화 주석, 염화 아연, 염화 철 등이지만, 그 중에서도 취급의 용이함으로부터, 3불화 붕소/에테르 착체가 바람직하다. 촉매의 사용량은 3불화 붕소/에테르 착체의 경우, 디시클로펜타디엔 100질량부에 대하여, 0.001~20질량부이며, 바람직하게는 0.5~10질량부이다.
- [0031] 2,6-디치환 페놀류에, 상기 식(1a) 또는 식(1b)의 디시클로펜타디엔 구조를 도입하기 위한 반응 방법으로서, 2,6-디치환페놀에 대하여, 디시클로펜타디엔을 소정의 비율로 반응시키는 방법이고, 디시클로펜타디엔을 연속적으로 첨가하거나, 단단계로 간헐적으로 반응시켜도 된다. 일반적인 반응에서는, 비율은 2,6-디치환 페놀 1몰에 대하여, 디시클로펜타디엔을 0.1~0.25배몰이지만, 본 발명에서는, 0.28~2.0배몰, 바람직하게는 0.50~1.5배몰, 보다 바람직하게는 0.70~1.3배몰이다.
- [0032] 디시클로펜타디엔을 연속적으로 첨가해서 반응시키는 경우의 비율은 2,6-디치환 페놀에 대하여, 디시클로펜타디엔을 0.28~1.0배몰이 바람직하고, 0.3~0.5배몰이 보다 바람직하다. 디시클로펜타디엔을 단단계로 간헐적으로 더해 반응시키는 경우는, 0.8~2배몰이 바람직하고, 0.9~1.7배몰이 보다 바람직하다. 또한, 각 단계에서의 디시클로펜타디엔의 사용량은 0.28~1.0배몰이 바람직하다.
- [0033] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 페놀 수지 중에, 식(1a) 또는 식(1b)으로 나타내어지는 치환기가 도입된 것을 확인하는 방법으로서, 질량분석법과 FT-IR 측정을 사용할 수 있다.
- [0034] 질량 분석 방법을 사용하는 경우, 일렉트로스프레이 질량 분석법(ESI-MS)이나 필드 디스펜션법(FD-MS) 등을 사용할 수 있다. GPC 등으로 핵체수가 다른 성분을 분리한 샘플을 질량 분석법을 실시함으로써 식(1a) 또는 식(1b)으로 나타내어지는 치환기가 도입된 것을 확인할 수 있다.
- [0035] FT-IR 측정법을 사용하는 경우, THF 등의 유기용매에 용해시킨 샘플을 KRS-5셀 상에 도포하고, 유기용매를 건조시켜서 얻어진 샘플 박막이 있는 셀을 FT-IR로 측정하면 페놀핵에 있어서의 C-O 신축 진동으로부터 유래되는 피크가 1210cm^{-1} 부근에 나타나고, 식(1a) 또는 식(1b)이 도입되어 있는 경우만 디시클로펜타디엔 골격의 올레핀 부위의 C-H 신축 진동으로부터 유래되는 피크가 3040cm^{-1} 부근에 나타난다. 목적의 피크의 시작과 끝을 직선적으로 연결시킨 것을 베이스라인으로 하고, 피크의 정점으로부터 베이스라인까지의 길이를 피크 높이라고 했을 때, 3040cm^{-1} 부근의 피크(A_{3040})와 1210cm^{-1} 부근의 피크(A_{1210})의 비율(A_{3040}/A_{1210})에 의해 식(1a) 또는 식(1b)의 도입량을 정량할 수 있다. 그 비율은 클수록 물성값이 좋아지는 것을 확인할 수 있어, 목적의 물성을 만족시키기 위한 바람직한 비율(A_{3040}/A_{1210})은 0.05 이상이고, 보다 바람직하게는 0.10 이상이다. 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.50정도이다.
- [0036] 본 반응은 2,6-디치환 페놀류와 촉매를 반응기에 투입하고, 디시클로펜타디엔을 1~10시간 걸쳐서 적하해 가는 방식이 좋다.
- [0037] 반응 온도는 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, $100\sim 180^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하고, $120\sim 160^\circ\text{C}$ 가 더욱 바람직하다. 반응 시간은 1~10시간이 바람직하고, 3~10시간이 보다 바람직하고, 4~8시간이 더욱 바람직하다.
- [0038] 반응 종료 후, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘 등의 알칼리를 더해서 촉매를 실행시킨다. 그 후, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등의 용매를 더해서 용해하고, 수세한 후, 감압 하에서 용매를 회수함으로써, 목적으로 하는 페놀 수지를 얻을 수 있다. 또한, 디시클로펜타디엔을 가급적으로 진량 반응시키고, 2,6-디치환 페놀류의 일부를 미반응, 바람직하게는 10% 이하를 미반응으로 하고, 그것을 감압 회수하는 것이 바람직하다.
- [0039] 반응에 있어서, 필요에 따라서 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소류나, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류 등의 용매를

사용해도 된다.

[0040] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지 및 경화제를 필수 성분으로 하고, 경화제가 본 발명의 페놀 수지이고, 바람직하게는, 경화제 중 적어도 30질량%가 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 페놀 수지이고, 50질량% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다. 이보다 적은 경우, 유전 특성이 악화할 우려가 있다.

[0041] 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 얻기 위해서 사용하는 에폭시 수지로서는, 분자 중에 에폭시기를 2개 이상 갖는 통상의 에폭시 수지는 모두 사용할 수 있다.

[0042] 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀AF형 에폭시 수지, 테트라메틸 비스페놀F형 에폭시 수지, 히드로퀴논형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 스틸렌형 에폭시 수지, 비스페놀 플루오렌형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 비스티오에테르형 에폭시 수지, 레조르시놀형 에폭시 수지, 비페닐아랄킬페놀형 에폭시 수지, 나프탈렌디올형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 방향족 변성 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 알킬노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀노볼락형 에폭시 수지, 비나프톨형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, β-나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 디나프톨아랄킬형 에폭시 수지, α-나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 트리스페닐메탄형 에폭시 수지 등의 3관능 에폭시 수지, 테트라키스페닐에탄형 에폭시 수지 등의 4관능 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판폴리글리시딜에테르, 트리메틸올에탄폴리글리시딜에테르, 펜타에리스리톨폴리글리시딜에테르 등의 다가 알콜 폴리글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르 등의 알킬렌글리콜형 에폭시 수지, 시클로헥산디메탄올디글리시딜에테르 등의 지방족 환상 에폭시 수지, 다이머산 폴리글리시딜에스테르 등의 글리시딜에스테르류, 페닐디글리시딜아민, 톨릴디글리시딜아민, 디아미노디페닐메탄테트라글리시딜아민, 아미노페놀형 에폭시 수지 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지, 셀록사이드 2021P(Daicel Corporation 제품) 등의 지환식 에폭시 수지, 인 함유 에폭시 수지, 브롬 함유 에폭시 수지, 우레탄 변성 에폭시 수지, 옥사졸리돈환 함유 에폭시 수지가 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들의 에폭시 수지는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다. 입수 용이함의 관점에서, 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 에폭시 수지나, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 나프탈렌디올형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 방향족 변성 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, α-나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 인 함유 에폭시 수지, 옥사졸리돈환 함유 에폭시 수지를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.



[0043]

[0044] 여기서, R³은 독립적으로 탄소수 1~8개의 탄화수소기를 나타내고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, n-헥실기, 시클로헥실기 등의 알킬기이고, 서로 같아도 달라도 좋다.

[0045] X는 2가의 기를 나타내고, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, 이소프로필리렌기, 이소부틸렌기, 헥사플루오로이소프로필리렌기 등의 알킬렌기, -CO-, -O-, -S-, -SO₂-, -S-S- 또는 식(4)으로 나타내어지는 아랄킬렌기를 나타낸다.

[0046] R⁴는 독립적으로 수소원자 또는 탄소수 1개 이상의 탄화수소기를 나타내고, 예를 들면 메틸기이고, 서로 같아도 달라도 좋다.

- [0047] Ar은 벤젠환 또는 나프탈렌환이고, 이들의 벤젠환 또는 나프탈렌환은 탄소수 1~10개의 알킬기, 탄소수 1~10개의 알콕시기, 탄소수 6~11개의 아릴기, 탄소수 7~12개의 아랄킬기, 탄소수 6~11개의 아릴옥시기 또는 탄소수 7~12개의 아랄킬옥시기를 치환기로서 가져도 된다.
- [0048] 경화제로서는, 상기 일반식(1)의 다가 히드록시 수지 이외에, 필요에 따라서 각종 페놀 수지류, 산무수물류, 아민류, 시아네이트에스테르류, 활성 에스테르류, 히드라지드류, 산성 폴리에스테르류, 방향족 시아네이트류 등의 통상 사용되는 경화제를, 1종류 또는 2종류 이상 병용해도 된다. 이들의 경화제를 병용하는 경우, 병용하는 경화제는 전 경화제 중의 70질량% 이하인 것이 바람직하고, 50질량% 이하가 보다 바람직하다. 병용하는 경화제의 비율이 지나치게 많으면, 에폭시 수지 조성물로서의 유전 특성과 접착 특성이 악화할 우려가 있다.
- [0049] 본 발명의 에폭시 수지 조성물에 있어서, 전 에폭시 수지의 에폭시기 1몰에 대하여, 경화제의 활성 수소기의 몰비는 0.2~1.5몰이 바람직하고, 0.3~1.4몰이 보다 바람직하고, 0.5~1.3몰이 더욱 바람직하고, 0.8~1.2몰이 특히 바람직하다. 이 범위를 벗어나는 경우는, 경화가 불완전해져 양호한 경화 물성이 얻어지지 않을 우려가 있다. 예를 들면, 페놀 수지계 경화제나 아민계 경화제를 사용한 경우는 에폭시기에 대하여 활성 수소기를 거의 등몰 배합한다. 산무수물계 경화제를 사용한 경우는 에폭시기 1몰에 대하여 산무수물기를 0.5~1.2몰, 바람직하게는, 0.6~1.0몰 배합한다. 본 발명의 페놀 수지를 경화제로서 단독으로 사용하는 경우는, 에폭시 수지 1몰에 대하여 0.9~1.1몰의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명에서 말하는 활성 수소기란 에폭시기와 반응성의 활성 수소를 갖는 관능기(가수 분해 등에 의해 활성 수소를 발생하는 잠재성 활성 수소를 갖는 관능기나, 동등한 경화 작용을 나타내는 관능기를 포함한다.)이며, 구체적으로는, 산무수물기나 카르복실기나 아미노기나 페놀성 수산기 등이 열거된다. 또한, 활성 수소기에 관해서, 1몰의 카르복실기나 페놀성 수산기는 1몰로, 아미노기(NH₂)는 2몰로 계산된다. 또한, 활성수소기가 명확하지 않는 경우는, 측정에 의해 활성 수소 당량을 구할 수 있다. 예를 들면, 에폭시 당량이 기지의 페닐글리시딜에테르 등의 모노 에폭시 수지와 활성 수소 당량이 미지의 경화제를 반응시켜서, 소비한 모노 에폭시 수지의 양을 측정함으로써, 사용한 경화제의 활성 수소 당량을 구할 수 있다.
- [0051] 병용할 수 있는 페놀 수지계 경화제로서는, 구체적으로는, 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀C, 비스페놀K, 비스페놀Z, 비스페놀S, 테트라메틸비스페놀A, 테트라메틸비스페놀F, 테트라메틸비스페놀S, 테트라메틸비스페놀Z, 테트라브로모비스페놀A, 디히드록시디페닐술퍼드, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀) 등의 비스페놀류나, 카테콜, 레조르신, 메틸레조르신, 하이드로퀴논, 모노메틸하이드로퀴논, 디메틸하이드로퀴논, 트리메틸하이드로퀴논, 모노-*t*-부틸하이드로퀴논, 디-*t*-부틸하이드로퀴논 등 디히드록시벤젠류나, 디히드록시나프탈렌, 디히드록시메틸나프탈렌, 디히드록시메틸나프탈렌, 트리히드록시나프탈렌 등의 히드록시나프탈렌류나, LC-950PM60(Shin-AT&C Co., Ltd. 제품) 등의 인 함유 페놀 경화제나, 쇼놀 BRG-555(Aica Kogyo Co., Ltd. 제품) 등의 페놀노볼락 수지, DC-5(Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. 제품) 등의 크레졸노볼락 수지, 트리아진 골격 함유 페놀 수지, 방향족 변성 페놀노볼락 수지, 비스페놀A 노볼락 수지, 레지탐 TPM-100(Gunei Chemical Industry Co., Ltd. 제품) 등의 트리히드록시페닐메탄형 노볼락 수지, 나프톨노볼락 수지 등의 페놀류, 나프톨류 및/또는 비스페놀류와 알데히드류의 축합물, SN-160, SN-395, SN-485(Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. 제품) 등의 페놀류, 페놀류 및/또는 나프톨류 및/또는 비스페놀류와 크실릴렌 글리콜의 축합물, 페놀류 및/또는 나프톨류와 이소프로페닐아세토펜의 축합물, 페놀류 및/또는 나프톨류 및/또는 비스페놀류와 디시클로펜타디엔의 반응물, 페놀류 및/또는 나프톨류 및/또는 비스페놀류와 디비닐벤젠의 반응물, 페놀류 및/또는 나프톨류 및/또는 비스페놀류와 테르펜류의 반응물, 페놀류 및/또는 나프톨류 및/또는 비스페놀류와 비페닐계 가교제의 축합물 등의 소위, 노볼락 페놀 수지라고 말해지는 페놀 화합물, 폴리부타디엔 변성 페놀 수지, 스피로환을 갖는 페놀 수지 등이 열거된다. 입수 용이함의 관점에서, 페놀노볼락 수지, 디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 트리히드록시페닐메탄형 노볼락 수지, 방향족 변성 페놀노볼락 수지 등이 바람직하다.
- [0052] 노볼락 페놀 수지의 경우, 페놀류로서는, 페놀, 크레졸, 크실레놀, 부틸페놀, 아밀페놀, 노닐페놀, 부틸메틸페놀, 트리메틸페놀, 페닐페놀 등이 열거되고, 나프톨류로서는 1-나프톨, 2-나프톨 등이 열거되고, 그 외, 상기 비스페놀류가 열거된다. 알데히드류로서는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 부틸알데히드, 발레르알데히드, 카프론알데히드, 벤즈알데히드, 클로로알데히드, 브롬알데히드, 글리옥살, 말론알데히드, 숙신알데히드, 글루타르알데히드, 아디핀알데히드, 피멜린알데히드, 세바신알데히드, 아크롤레인, 크로톤알데히드, 살리실알데히드, 프탈알데히드, 히드록시벤즈알데히드 등이 예시된다. 비페닐계 가교제로서 비스(메틸올)비페닐, 비스(메톡시메틸)비페닐, 비스(에톡시메틸)비페닐, 비스(클로로메틸)비페닐 등이 열거된다.
- [0053] 병용할 수 있는 산무수물계 경화제로서는, 구체적으로는, 무수 말레산, 메틸 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히

드로 무수 프탈산, 4-메틸헥사히드로 무수 프탈산, 메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산 무수물, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산 무수물, 1,2,3,6-테트라히드로 무수 프탈산, 무수 피로멜리트산, 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 메틸 나딕산, 스티렌 모노머와 무수 말레산의 공중합물, 인텐류와 무수 말레산의 공중합물 등이 열거된다.

[0054] 병용할 수 있는 아민계 경화제로서는, 구체적으로는, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 메타크실렌디아민, 이소포론디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 디아미노디페닐에테르, 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 폴리에테르아민, 비구아니드 화합물, 디시안디아미드, 아니시딘 등의 방향족 아민류, 다이머산 등의 산류와 폴리 아민류의 축합물인 폴리아미드아민 등의 아민계 화합물 등이 열거된다.

[0055] 병용할 수 있는 시아네이트에스테르 화합물로서는, 1분자 중에 2개 이상의 시아네이트(시아산 에스테르기)를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 페놀노볼락형, 알킬페놀노볼락형 등의 노볼락형 시아네이트에스테르계 경화제, 나프톨아랄킬형 시아네이트에스테르계 경화제, 비페닐알킬형 시아네이트에스테르계 경화제, 디시클로펜타디엔형 시아네이트에스테르계 경화제, 비스페놀A형, 비스페놀F형, 비스페놀E형, 테트라메틸비스페놀F형, 비스페놀S형 등의 비스페놀형 시아네이트에스테르계 경화제, 및 이들이 일부 트리아진화한 프리폴리머 등이 열거된다. 시아네이트 에스테르계 경화제의 구체예로서는, 예를 들면, 비스페놀A 디시아네이트, 폴리페놀 시아네이트(올리고(3-메틸렌-1,5-페닐렌시아네이트), 비스(3-메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 비스(3-에틸-4-시아네이트페닐)메탄, 비스(4-시아네이트페닐)-1,1-에탄, 4,4'-디시아네이트-디페닐, 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸페닐시아네이트), 4,4'-에틸렌디페닐디시아네이트, 헥사플루오로비스페놀A 디시아네이트, 2,2-비스(4-시아네이트)페닐프로판, 1,1-비스(4-시아네이트페닐)메탄, 비스(4-시아네이트-3,5-디메틸페닐)메탄, 1,3-비스(4-시아네이트페닐-1-(메틸에틸리덴))벤젠, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 비스(4-시아네이트페닐)에테르 등의 2관능 시아네이트 수지, 트리스(4-시아네이트페닐)-1,1,1-에탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)-4-시아네이트페닐-1,1,1-에탄 등의 3가 페놀의 시안산 에스테르, 페놀노볼락, 크레졸노볼락, 디시클로펜타디엔 구조 함유 페놀 수지 등으로부터 유도되는 다관능 시아네이트 수지, 이들 시아네이트 수지가 일부 트리아진화한 프리폴리머 등이 열거된다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0056] 병용할 수 있는 활성 에스테르계 경화제로서는, 특별히 제한은 없지만, 일반적으로 페놀에스테르류, 티오페놀에스테르류, N-히드록시아민에스테르류, 복소환 히드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하게 사용된다. 상기 활성 에스테르계 경화제는, 카르복실산 화합물 및/또는 티오카르복실산 화합물과 히드록시 화합물 및/또는 티올 화합물의 축합 반응에 의해 얻어지는 것이 바람직하다. 특히, 내열성 향상의 관점에서, 카르복실산 화합물과 히드록시 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 바람직하고, 카르복실산 화합물과 페놀 화합물 및/또는 나프톨 화합물로부터 얻어지는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다. 카르복실산 화합물로서는, 예를 들면 벤조산, 아세트산, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등이 열거된다. 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물로서는, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀A, 메틸화 비스페놀F, 메틸화 비스페놀S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디히드록시나프탈렌, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 디히드록시벤조페논, 트리히드록시벤조페논, 테트라히드록시벤조페논, 플루오로글루신, 벤젠트리올, 디시클로펜타디에닐디페놀, 페놀노볼락, 디시클로펜타디엔 구조 함유 페놀 수지 등이 열거된다. 활성 에스테르계 경화제는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다. 활성 에스테르계 경화제로서, 구체적으로는, 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제, 페놀노볼락의 아세틸화물인 활성 에스테르계 경화제, 페놀노볼락의 벤조일화물인 활성 에스테르계 경화제 등이 바람직하고, 그 중에서도 필 강도의 향상이 우수하다고 하는 점에서, 본 발명의 에폭시 수지의 전구체를 포함하는 디시클로펜타디에닐디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르계 경화제가 보다 바람직하다.

[0057] 그 밖의 병용할 수 있는 경화제로서, 구체적으로는 트리페닐포스핀 등의 포스핀 화합물, 테트라페닐포스포늄브로마이드 등의 포스포늄염, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 이미다졸류와 트리멜리트산, 이소시아눌산, 또는 붕소 등과의 염인 이미다졸염류, 트리메틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염류, 디아자비시클로 화합물, 디아자비시클로 화합물과 페놀류나 페놀노볼락 수지류 등과의 염류, 3불화 붕소와 아민류나 에테르 화합물 등과의 착화합물, 방향족 포스포늄 또는 요오드늄염 등이 열거된다.

- [0058] 에폭시 수지 조성물에는 필요에 따라서 경화 촉진제를 사용할 수 있다.
- [0059] 경화 촉진제의 예로서는 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 4-디메틸아미노피리딘, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자-비시클로(5,4,0)운데센-7 등의 제 3 급 아민류, 트리페닐포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 트리페닐포스핀트리페닐보란 등의 포스핀류, 옥틸산 주석 등의 금속화합물이 열거된다. 경화 촉진제를 사용하는 경우, 그 사용량은 본 발명의 에폭시 수지 조성물 중의 에폭시 수지 성분 100질량부에 대하여 0.02~5질량부가 바람직하다. 경화 촉진제를 사용함으로써, 경화 온도를 내리거나, 경화 시간을 단축하거나 할 수 있다.
- [0060] 에폭시 수지 조성물에는, 점도 조정용으로서 유기 용매 또는 반응성 희석제를 사용할 수 있다.
- [0061] 유기 용매로서는, 예를 들면, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류나, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디메톡시디에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르류나, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류나, 메탄올, 에탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 2-에틸-1-헥산올, 벤질알콜, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸디글리콜, 파인 오일 등의 알콜류나, 아세트산 부틸, 아세트산 메톡시부틸, 메틸셀로솔브아세테이트, 셀로솔브아세테이트, 에틸디글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트, 벤질알콜아세테이트 등의 아세트산 에스테르류나, 벤조산 메틸, 벤조산 에틸 등의 벤조산 에스테르류나, 메틸셀로솔브, 셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류나, 메틸카르비톨, 카르비톨, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류나, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류나, 디메틸술폭스드, 아세토니트릴, N-메틸피롤리돈 등이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 반응성 희석제로서는, 예를 들면, 알릴글리시딜에테르, 부틸글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 톨릴글리시딜에테르 등의 단관능 글리시딜에테르류나, 네오데칸산 글리시딜에스테르 등의 단관능 글리시딜 에스테르류 등이 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 이들의 유기용매 또는 반응성 희석제는, 단독 또는 복수 종류를 혼합한 것을, 수지 조성물에 있어서, 불휘발분으로서 90질량% 이하로 사용하는 것이 바람직하고, 그 적절한 종류나 사용량은 용도에 의해 적당히 선택된다. 예를 들면, 프린트 배선판 용도에서는, 메틸에틸케톤, 아세톤, 1-메톡시-2-프로판올 등의 비점이 160℃ 이하인 극성 용매인 것이 바람직하고, 수지 조성물에 있어서의 사용량은 불휘발분으로 40~80질량%가 바람직하다. 또한, 접착 필름 용도에서는, 예를 들면, 케톤류, 아세트산 에스테르류, 카르비톨류, 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 사용하는 것이 바람직하고, 그 사용량은 불휘발분으로 30~60질량%가 바람직하다.
- [0064] 에폭시 수지 조성물은 특성을 손상시키지 않는 범위에서 다른 열경화성 수지, 열가소성 수지를 배합해도 된다. 예를 들면, 페놀 수지, 벤조옥사진 수지, 비스 말레이미드 수지, 비스말레이미드트리아진 수지, 아크릴 수지, 석유 수지, 인텐 수지, 쿠마론인텐 수지, 페녹시 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리에테리미드 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 변성 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리술폰 수지, 폴리에테르에테르케톤 수지, 폴리페닐렌술폰 수지, 폴리비닐포르말 수지, 폴리실록산 화합물, 수산기 함유 폴리부타디엔 등의 반응성 관능기 함유 알킬렌 수지류가 열거되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 에폭시 수지 조성물에는 얻어지는 경화물의 난연성의 향상을 목적으로, 공지의 각종 난연제를 사용할 수 있다. 사용할 수 있는 난연제로서는, 예를 들면, 할로겐계 난연제, 인계 난연제, 질소계 난연제, 실리콘계 난연제, 무기계 난연제, 유기 금속염계 난연제 등이 열거된다. 환경에 대한 관점에서, 할로겐을 포함하지 않는 난연제가 바람직하고, 특히 인계 난연제가 바람직하다. 이들의 난연제는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.
- [0066] 인계 난연제는 무기 인계 화합물, 유기 인계 화합물의 모두를 사용할 수 있다. 무기 인계 화합물로서는, 예를 들면, 레드 인, 인산 1암모늄, 인산 2암모늄, 인산 3암모늄, 폴리인산 암모늄 등의 인산 암모늄류, 인산 아미드 등의 무기계 질소 함유 인 화합물이 열거된다. 유기 인계 화합물로서는, 예를 들면, 지방족 인산 에스테르, 인산 에스테르 화합물, 예를 들면, PX-200(Daihachi Chemical Industry Co., Ltd. 제품) 등의 축합 인산 에스테르류, 포스파젠, 포스폰산 화합물, 포스핀산 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 포스포란 화합물, 유기계 질소 함유 인 화합물등의 범용 유기 인계 화합물이나, 포스핀산의 금속염 외, 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(2,5-디히드로옥시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(2,7-디히드로옥시나

프틸)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등의 환상 유기 인 화합물이나, 그들을 에폭시 수지나 페놀 수지 등의 화합물과 반응시킨 유도체인 인 함유 에폭시 수지나 인 함유 경화제 등이 열거된다.

- [0067] 난연제의 배합량으로서는 인계 난연제의 종류, 에폭시 수지 조성물의 성분, 소망의 난연성의 정도에 의해 적당히 선택된다. 예를 들면, 에폭시 수지 조성물 중의 유기 성분(유기 용매를 제외한다) 중의 인 함유량은 바람직하게는 0.2~4질량%이고, 보다 바람직하게는 0.4~3.5질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.6~3질량%이다. 인 함유량이 적으면 난연성의 확보가 곤란하게 될 우려가 있고, 지나치게 많으면 내열성에 악영향을 줄 우려가 있다. 또한, 인계 난연제를 사용하는 경우는, 수산화 마그네슘 등의 난연 조제를 병용해도 된다.
- [0068] 에폭시 수지 조성물에는 필요에 따라서 충전제를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 용융 실리카, 결정 실리카, 알루미나, 질화 규소, 수산화 알루미늄, 베마이트, 수산화 마그네슘, 텔크, 마이카, 탄산 칼슘, 규산 칼슘, 수산화 칼슘, 탄산 마그네슘, 탄산 바륨, 황산 바륨, 질화 붕소, 탄소, 탄소 섬유, 유리 섬유, 알루미나 섬유, 실리카 알루미나 섬유, 탄화 규소 섬유, 폴리에스테르 섬유, 셀룰로오스 섬유, 아라미드 섬유, 세라믹 섬유, 미립자 고무, 실리콘 고무, 열가소성 엘라스토머, 카본 블랙, 안료 등이 열거된다. 일반적으로 충전제를 사용하는 이유로서는 내충격성의 향상 효과가 열거된다. 또한, 수산화 알루미늄, 베마이트, 수산화 마그네슘 등의 금속 수산화물을 사용한 경우는, 난연조제로서 작용해 난연성이 향상하는 효과가 있다. 이들 충전제의 배합량은 에폭시 수지 조성물 전체에 대하여, 1~150질량%가 바람직하고, 10~70질량%가 보다 바람직하다. 배합량이 많으면 적층판 용도로서 필요한 접착성이 저하할 우려가 있어 더욱 경화물이 무르고, 충분한 기계 물성을 얻을 수 없게 될 우려가 있다. 또한, 배합량이 적으면 경화물의 내충격성의 향상 등, 충전제의 배합 효과가 없을 우려가 있다.
- [0069] 에폭시 수지 조성물을 판형상 기관 등으로 하는 경우, 그 치수 안정성, 굽힘 강도 등의 점에서 섬유 형상의 것이 바람직한 충전제로서 열거된다. 보다 바람직하게는 유리 섬유를 망형상으로 직조한 유리 섬유 기관이 열거된다.
- [0070] 에폭시 수지 조성물은 더욱 필요에 따라서 실란 커플링제, 산화 방지제, 이형제, 소포제, 유화제, 요변성 부여제, 평활제, 난연제, 안료 등의 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 이들 첨가제의 배합량은 에폭시 수지 조성물에 대하여, 0.01~20질량%의 범위가 바람직하다.
- [0071] 에폭시 수지 조성물은 섬유형상 기재에 함침시킴으로써 프린트 배선판 등으로 사용되는 프리프레그를 작성할 수 있다. 섬유형상 기재로서는 유리 등의 무기 섬유나, 폴리에스테르 수지 등, 폴리아민 수지, 폴리아크릴 수지, 폴리이미드 수지, 방향족 폴리이미드 수지 등의 유기질 섬유의 직포 또는 부직포를 사용할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 에폭시 수지 조성물로부터 프리프레그를 제조하는 방법으로서, 특별히 한정하는 것이 아니고, 예를 들면 에폭시 수지 조성물을 유기 용매로 점도 조정해서 작성한 수지 바니시에 침지해서 함침한 후, 가열 건조해서 수지 성분을 반경화(B스테이지화)해서 얻어지는 것이고, 예를 들면 100~200℃에서 1~40분 간 가열 건조할 수 있다. 여기서, 프리프레그 중의 수지량은 수지분 30~80질량%가 바람직하다.
- [0072] 또한, 프리프레그를 경화하기 위해서는, 일반적으로 프린트 배선판을 제조할 때에 사용되는 적층판의 경화 방법을 사용할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 프리프레그를 사용해서 적층판을 형성하는 경우, 프리프레그를 1매 또는 복수장 적층하고, 편측 또는 양측에 금속박을 배치해서 적층물을 구성하고, 이 적층물을 가열·가압해서 적층 일체화한다. 여기서, 금속박으로서, 동, 알루미늄, 황동, 니켈 등의 단독, 합금, 복합의 금속박을 사용할 수 있다. 그리고, 작성한 적층물을 가압 가열함으로써 프리프레그를 경화시켜, 적층판을 얻을 수 있다. 그 때, 가열 온도를 160~220℃, 가압 압력을 50~500N/cm², 가열 가압 시간을 40~240분 간으로 하는 것이 바람직하고, 목적으로 하는 경화물을 얻을 수 있다. 가열 온도가 낮으면 경화 반응이 충분히 진행하지 않고, 높으면 에폭시 수지 조성물의 분해가 시작될 우려가 있다. 또한, 가압 압력이 낮으면 얻어지는 적층판의 내부에 기포가 잔류하고, 전기적 특성이 저하할 경우가 있고, 높으면 경화하기 전에 수지가 흘러버려 희망하는 두께의 경화물이 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 가열 가압 시간이 짧으면 충분히 경화 반응이 진행되지 않을 우려가 있고, 길면 프리프레그 중의 에폭시 수지 조성물의 열분해가 일어날 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0073] 에폭시 수지 조성물은 공지의 에폭시 수지 조성물과 같은 방법으로 경화함으로써 에폭시 수지 경화물을 얻을 수 있다. 경화물을 얻기 위한 방법으로서, 공지의 에폭시 수지 조성물과 같은 방법을 취할 수 있고, 주형, 주입, 포팅, 딥핑, 드리프트 코팅, 트랜스퍼 성형, 압축 성형 등이나 수지 시트, 수지가 있는 동박, 프리프레그 등의 형태로 하여 적층해서 가열 가압 경화함으로써 적층판으로 하는 등의 방법이 바람직하게 사용된다. 그 때의 경화 온도는 통상, 100~300℃이고, 경화 시간은 통상, 1시간~5시간 정도이다.

- [0074] 본 발명의 에폭시 수지 경화물은 적층물, 성형물, 접착물, 도막, 필름 등의 형태를 취할 수 있다.
- [0075] 에폭시 수지 조성물을 제작하고, 가열 경화에 의해 적층판 및 경화물을 평가한 결과, 경화물에 있어서 뛰어난 저유전 특성을 발현하고, 또한 프린트 배선판 용도에서 동박 박리 강도 및 층간 밀착 강도가 우수한 에폭시 경화성 수지 조성물을 제공할 수 있었다.
- [0076] **실시예**
- [0077] 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 특별히 언급하지 않는 한, 「부」는 질량부를 나타내고, 「%」는 질량%를 나타내고, 「ppm」은 질량 ppm을 나타낸다. 또한, 측정 방법은 각각 이하의 방법에 의해 측정했다.
- [0078] · 수산기 당량:
- [0079] JIS K 0070 규격에 준거해서 측정을 행하고, 단위는 「g/eq.」로 나타냈다. 또한, 특별히 언급하지 않는 한, 페놀 수지의 수산기 당량은 페놀성 수산기 당량을 의미한다.
- [0080] · 연화점:
- [0081] JIS K 7234 규격, 환구법에 준거해서 측정했다. 구체적으로는, 자동 연화점장치(Meitech Company, Ltd. 제품, ASP-MG4)를 사용했다.
- [0082] · 에폭시 당량:
- [0083] JIS K 7236 규격에 준거해서 측정을 행하고, 단위는 「g/eq.」로 나타냈다. 구체적으로는 자동 전위차 적정 장치(Hiranuma Sangyo Co., Ltd. 제품, COM-1600ST)를 사용하고, 용매로서 클로로포름을 사용하고, 브롬화 테트라에틸암모늄 아세트산 용액을 더하고, 0.1mol/L 과염소산-아세트산 용액으로 적정했다.
- [0084] · 동박 박리 강도 및 층간 접착력:
- [0085] JIS C 6481에 준해서 측정하고, 층간 접착력은 7층째와 8층째 사이에서 박리가 측정되었다.
- [0086] · 비유전율 및 유전정접:
- [0087] IPC-TM-650 2.5.5.9에 준해서 머티리얼 애널라이저(AGILENT Technologies사 제품)를 사용하고, 용량법에 의해 주파수 1GHz에 있어서의 비유전율 및 유전정접을 구하는 것에 의해 평가했다.
- [0088] · 난연성:
- [0089] UL 94에 준하여 수직법에 의해 평가했다. 평가는 V-0, V-1, V-2(3단계 평가)로 기재했다.
- [0090] · 유리 전이 온도(Tg):
- [0091] IPC-TM-650 2.4.25.c에 준하여 시차 주사 열량 측정 장치(Hitachi High-Tech Science Corporation 제품, EXSTAR6000 DSC6200)로 20℃/분의 승온 조건으로 측정을 행했을 때의 DSC · Tgm(유리 상태와 고무 상태의 접선에 대하여 변이 곡선의 중간 온도)의 온도로 나타내었다.
- [0092] · 비유전율 및 유전정접:
- [0093] IPC-TM-650 2.5.5.9에 준해서 머티리얼 애널라이저(AGILENT Technologies사 제품)를 사용하고, 용량법에 의해 주파수 1GHz에 있어서의 비유전율 및 유전정접을 구하는 것에 의해 평가했다.
- [0094] · GPC(겔투과 크로마토그래피) 측정:
- [0095] 본체(Tosoh Corporation 제품, HLC-8220GPC)에 컬럼(Tosoh Corporation 제품, TSKgelG4000H_{XL}, TSKgelG3000H_{XL}, TSKgelG2000H_{XL})을 직렬로 구비한 것을 사용하고, 컬럼 온도는 40℃로 했다. 또한, 용리액에는 테트라히드로푸란(THF)을 사용하고, 1mL/분의 유속으로 하고, 검출기는 시차 굴절률 검출기를 사용했다. 측정 시료는 샘플 0.1g을 10mL의 THF에 용해하고, 마이크로 필터로 여과한 것을 50 μL 사용했다. 데이터 처리는 Tosoh Corporation 제품 GPC-8020 모델 II 버전 6.00을 사용했다.
- [0096] · IR:
- [0097] 푸리에 변환형 적외 분광 광도계(Perkin Elmer Precisely 제품, Spectrum One FT-IR SpectrometerR1760X)을 사

용하고, 셀에는 KRS-5를 사용하고, THF에 용해시킨 샘플을 셀 상에 도포, 건조시킨 후, 파수 650~4000cm⁻¹의 흡광도를 측정했다.

- [0098] · ESI-MS:
- [0099] 질량 분석계(Shimadzu Corporation 제품, LCMS-2020)를 사용하고, 이동상으로서 아세트니트릴과 물을 사용하고, 아세트니트릴에 용해시킨 샘플을 측정함으로써, 질량 분석을 행했다.
- [0100] 실시예, 비교예에서 사용하는 약호는 이하와 같다.
- [0101] [에폭시 수지]
- [0102] E1: 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지(DIC Corporation 제품, HP-7200H, 에폭시 당량 280, 연화점 82℃)
- [0103] E2: o-크레졸 노볼락형 에폭시 수지(Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. 제품, YDCN-700-3, 에폭시 당량 203, 연화점 73℃)
- [0104] E3: 페놀노볼락형 에폭시 수지(Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. 제품, YDPN-638, 에폭시 당량 177)
- [0105] E4: 비페닐아랄킬형 에폭시 수지(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품, NC-3000, 에폭시 당량 274, 연화점 60℃)
- [0106] E5: 트리페놀메탄형 에폭시 수지(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제품, EPPN-501H, 에폭시 당량 166)
- [0107] E6: 나프탈렌형 에폭시 수지(Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. 제품, ESN-475V, 에폭시 당량 325)
- [0108] E7: 인 함유 에폭시 수지(Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. 제품, FX-1225, 에폭시 당량 317)
- [0109] E8: 비페닐형 에폭시 수지(Mitsubishi Chemical Group Corporation 제품, YX-4000H, 에폭시 당량 195, 용점 105℃)
- [0110] E9: 황원자 함유 에폭시 수지(Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. 제품, YSLV-120TE, 에폭시 당량 250, 용점 121℃)
- [0111] E10: 하이드로퀴논형 에폭시 수지(Nippon Steel Chemical & Material Co., Ltd. 제품, YDC-1312, 에폭시 당량 176, 용점 142℃)
- [0112] [경화제]
- [0113] P1: 합성예 1에서 얻은 다가 히드록시 수지
- [0114] P2: 합성예 2에서 얻은 다가 히드록시 수지
- [0115] P3: 합성예 3에서 얻은 다가 히드록시 수지
- [0116] P4: 디시클로펜타디엔형 페놀 수지(Gunei Chemical Industry Co., Ltd. 제품, GDP-6140, 수산기 당량 196, 연화점 130℃)
- [0117] P5: 페놀 수지(Gunei Chemical Industry Co., Ltd. 제품, 레지톱 TPM-100수산기 당량 98, 연화점 108℃)
- [0118] P6: 비페닐아랄킬형 페놀 수지(Meiwa Plastic Industries, Ltd. 제품, MEH-7851, 수산기 당량 223, 연화점 75℃)
- [0119] P7: 페놀노볼락 수지(Aica SDK Phenol Co., Ltd. 제품, BRG-557, 수산기 당량 105, 연화점 85℃)
- [0120] P8: 디시안디아미드(Nippon Carbide Industries Co., Ltd. 제품, DIHARD, 활성 수소 당량 21)
- [0121] [벤조옥사진 수지]
- [0122] B1: BPF형 벤조옥사진 수지(Shikoku Chemicals Corporation 제품, F-a형 벤조옥사진 수지)
- [0123] [경화 촉진제]
- [0124] C1: 2-에틸-4-메틸이미다졸(Shikoku Chemicals Corporation 제품, 큐어졸 2E4MZ)
- [0125] C2: 트리페닐포스핀(Hokko Chemical Industry Co., Ltd. 제품, 호쿠코-TPP) (일본특허출원 평1-105562)

- [0126] C3: 2-페닐이미다졸(Shikoku Chemicals Corporation 제품, 큐어졸 2PZ)
- [0127] [충전제]
- [0128] F1: 중공 유리 필러(3M 제품, 글래스 버블 iM30K, 평균 입경(d50) 16 μ m)
- [0129] 합성예 1
- [0130] 교반기, 온도계, 질소 블로잉관, 적하 깔대기, 및 냉각관을 구비한 반응 장치에, 2,6-크실레놀 140부, 47% BF₃ 에테르 착체 9.3부(최초에 첨가하는 디시클로펜타디엔에 대하여 0.1배몰)를 투입하고, 교반하면서 110℃로 가온했다. 동온도로 유지하면서, 디시클로펜타디엔 86.6부(2,6-크실레놀에 대하여 0.57배몰)를 1시간으로 적하했다. 또한, 110℃의 온도에서 3시간 반응한 후, 동온도로 유지하면서 디시클로펜타디엔 68부(2,6-크실레놀에 대하여 0.44배몰)를 1시간으로 적하했다. 또한, 120℃에서 2시간 반응했다. 수산화 칼슘 14.6부를 더했다. 또한, 10%의 옥살산 수용액 45부를 첨가했다. 그 후, 160℃까지 가온해서 탈수한 후, 5mmHg의 감압 하, 200℃까지 가온해서 미반응의 원료를 증발 제거했다. MIBK 700부를 더해서 생성물을 용해하고, 80℃의 온수 200부를 더해서 수세하고, 하층의 수층을 분리 제거했다. 그 후, 5mmHg의 감압 하, 160℃로 가온해서 MIBK를 증발 제거하고, 적갈색의 다가 히드록시 수지(P1)를 274부 얻었다. 수산기 당량은 299이고, 연화점 97℃의 수지이고, 흡수비(A₃₀₄₀/A₁₂₁₀)는 0.17이었다. ESI-MS(네거티브)에 의한 매스 스펙트럼을 측정할 때, M=253, 375, 507, 629가 확인되었다. 얻어진 다가 히드록시 수지(P1)의 GPC를 도 1에, FT-IR을 도 2에 각각 나타낸다. GPC에서의 Mw는 690, Mn은 510, n=0체 함유량은 6.5면적%, n=1체 함유량은 61.5면적%, n=2체 이상의 함유량은 32.0면적%이었다. 도 1의 a는 일반식(1)의 n=1체와 일반식(1)의 R² 부가체가 없는 n=1체의 혼합체를 나타내고, b는 일반식(1)의 n=0체를 나타낸다. 도 2의 c는 디시클로펜타디엔 골격의 올레핀 부위의 C-H 신축 진동으로부터 유래되는 피크를 나타내고, d는 페놀핵에 있어서의 C-O 신축 진동에 의한 흡수를 나타낸다.
- [0131] 합성예 2
- [0132] 합성예 1과 동일한 반응 장치에, 2,6-크실레놀 140부, 47% BF₃ 에테르 착체 9.3부(최초에 첨가하는 디시클로펜타디엔에 대하여 0.1배몰)를 투입하고, 교반하면서 110℃로 가온했다. 동온도로 유지하면서, 디시클로펜타디엔 86.6부(2,6-크실레놀에 대하여 0.57배몰)를 1시간으로 적하했다. 또한 110℃의 온도에서 3시간 반응한 후, 동온도로 유지하면서 디시클로펜타디엔 90.6부(2,6-크실레놀에 대하여 0.60배몰)를 1시간으로 적하했다. 또한 120℃에서 2시간 반응했다. 수산화 칼슘 14.6부를 더했다. 또한, 10%의 옥살산 수용액 45부를 첨가했다. 그 후, 160℃까지 가온해서 탈수한 후, 5mmHg의 감압 하, 200℃까지 가온해서 미반응의 원료를 증발 제거했다. MIBK 740부를 더해서 생성물을 용해하고, 80℃의 온수 200부를 더해서 수세하고, 하층의 수층을 분리 제거했다. 그 후, 5mmHg의 감압 하, 160℃에 가온해서 MIBK를 증발 제거하고, 적갈색의 다가 히드록시 수지(P2)를 310부 얻었다. 수산기 당량은 341이고, 연화점 104℃의 수지이고, 흡수비(A₃₀₄₀/A₁₂₁₀)는 0.27이었다. ESI-MS(네거티브)에 의한 매스 스펙트럼을 측정할 때, M=253, 375, 507, 629가 확인되었다. GPC에서의 Mw는 830, Mn은 530, n=0체 함유량은 5.9면적%, n=1체 함유량은 60.1면적%, n=2체 이상의 함유량은 34.0면적%이었다.
- [0133] 합성예 3
- [0134] 합성예 1과 동일한 반응 장치에, 2,6-크실레놀 140부, 47% BF₃ 에테르 착체 9.3부(최초에 첨가하는 디시클로펜타디엔에 대하여 0.1배몰)를 투입하고, 교반하면서 110℃로 가온했다. 동온도로 유지하면서, 디시클로펜타디엔 86.6부(2,6-크실레놀에 대하여 0.57배몰)를 1시간으로 적하했다. 또한, 110℃의 온도에서 3시간 반응한 후, 동온도로 유지하면서 디시클로펜타디엔 34.0부(2,6-크실레놀에 대하여 0.22배몰)를 1시간으로 적하했다. 또한, 120℃에서 2시간 반응했다. 수산화 칼슘 14.6부를 더했다. 또한 10%의 옥살산 수용액 45부를 첨가했다. 그 후, 160℃까지 가온해서 탈수한 후, 5mmHg의 감압 하, 200℃까지 가온해서 미반응의 원료를 증발 제거했다. MIBK 608부를 더해서 생성물을 용해하고, 80℃의 온수 200부를 더해서 수세하고, 하층의 수층을 분리 제거했다. 그 후, 5mmHg의 감압 하, 160℃로 가온해서 MIBK를 증발 제거하고, 적갈색의 다가 히드록시 수지(P3)를 253부 얻었다. 수산기 당량은 243이고, 연화점 92℃의 수지이고, 흡수비(A₃₀₄₀/A₁₂₁₀)는 0.11이었다. ESI-MS(네거티브)에 의한 매스 스펙트럼을 측정할 때, M=253, 375, 507, 629가 확인되었다. GPC에서의 Mw는 460, Mn은 380, n=0체 함유량은 5.6면적%, n=1체 함유량은 66.4면적%, n=2체 이상의 함유량은 28.0면적%이었다.
- [0135] 실시예 1

[0136] 에폭시 수지로서 E1을 100부, 경화제로서 P1을 107부, 경화 촉진제로서 C1을 0.25부로 배합하고, MEK, 프로필렌 글리콜모노메틸에테르, N, N-디메틸포름아미드로 조성한 혼합 용매에 용해해서 에폭시 수지 조성물 바니시를 얻었다. 얻어진 에폭시 수지 조성물 바니시를 글래스 클로스(Nitto Boseki Co., Ltd. 제품, WEA 7628 XS13, 0.18mm 두께)에 함침했다. 함침한 글래스 클로스를 150℃의 열풍 순환 오븐 중에서 9분간 건조해서 프리프레그를 얻었다. 얻어진 프리프레그 8매와, 상하에 동박(Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. 제품, 3EC-III, 두께 35 μ m)을 포개고, 130℃×15분+190℃×80분의 온도 조건으로 2MPa의 진공 프레스를 행하고, 1.6mm 두께의 적층판을 얻었다. 적층판의 동박 박리 강도, 층간 접착력, 및 Tg의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0137] 또한, 얻어진 프리프레그를 분쇄하여, 체로 100메쉬 패스의 분말 형상의 프리프레그 파우더로 했다. 얻어진 프리프레그 파우더를 불소 수지 제품의 프레임에 넣고, 130℃×15분+190℃×80분의 온도 조건으로 2MPa의 진공 프레스를 행하고, 사방 50mm×2mm 두께의 시험편을 얻었다. 시험편의 비유전율 및 유전정접의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

[0138] 실시예 2~11, 비교예 1~11

[0139] 표 1~3의 배합량(부)로 배합하고, 실시예 1과 동일한 조작을 행하고, 적층판 및 시험편을 얻었다. 경화 촉진제의 사용은 바니스 겔 타임을 300초 정도로 조정할 수 있는 양으로 했다. 실시예 1과 같은 시험을 행하고, 그 결과를 표 1~3에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
E1	100	100	100	100	100	100	100	100
P1	107							
P2		122						
P3			87					
P4				70				
P5					35			
P6						80		
P7							38	
P8								3.8
C1	0.25	0.22	0.26	0.15	0.09	0.14	0.10	
동박박리강도 (kN/m)	1.5	1.3	1.5	1.6	1.5	1.6	1.6	1.5
층간접착력 (kN/m)	1.2	1.1	1.3	1.2	1.1	1.2	1.2	1.0
비유전율	2.89	2.80	2.93	3.07	3.17	3.08	3.17	3.02
유전정접	0.012	0.010	0.014	0.020	0.022	0.019	0.021	0.018
Tg (°C)	160	155	167	172	195	132	184	200

[0140]

표 2

	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 6	비교예 7	비교예 8
E2	100							
E3		100				100		
E4			100				100	
E5				100				
E6					100			100
P1	147	169	109	180	92			
P7						59	38	32
C1	0.25	0.25	0.30	0.15	0.25	0.10	0.10	0.15
동박박리강도 (kN/m)	1.2	1.3	1.5	1.1	1.4	1.3	1.6	1.5
층간점착력 (kN/m)	0.8	1.0	1.3	0.9	1.2	1.1	1.3	1.3
비유전율	3.05	2.99	2.95	2.91	2.94	3.27	3.21	3.23
유전정점	0.015	0.015	0.009	0.015	0.008	0.024	0.016	0.011
Tg (°C)	160	155	141	180	123	169	154	132

[0141]

표 3

	실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 9	비교예 10	비교예 11
E1	100	100	40	100	100	40
E4			60			60
P1	53	53	20			
P4				35	35	20
P5	18			18		
P7		19			19	
P8			1.0			1.0
B1			50			50
C1	0.12	0.15		0.09	0.10	
C3			0.20			0.15
동박박리강도 (kN/m)	1.4	1.5	1.6	1.4	1.6	1.4
층간점착력 (kN/m)	1.1	1.2	1.0	1.1	1.2	0.8
비유전율	3.03	3.01	3.05	3.13	3.13	3.15
유전정점	0.018	0.017	0.011	0.021	0.020	0.015
Tg (°C)	182	176	157	186	180	160

[0142]

[0143] 실시예 12 및 비교예 12~13

[0144] 표 4의 배합량(부)으로 배합하고, 실시예 1과 같은 조작을 행하여 적층판 및 시험편을 얻었다. 적층판의

난연성, 동박 박리 강도, 층간 접착력, 및 Tg의 측정 결과, 및 시험편의 비유전율 및 유전정접의 측정 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	실시예 12	비교예 12	비교예 13
E7	100	100	100
P1	94		
P7		33	
P8			3.3
C1	0.10	0.05	
동박박리강도 (kN/m)	1.8	1.7	1.5
층간접착력 (kN/m)	1.4	1.3	1.0
난연성	V-0	V-1	V-0
비유전율	2.96	3.38	3.31
유전정접	0.015	0.023	0.018
Tg (°C)	139	137	169

[0145]

[0146] 실시예 13

[0147] 주형 수지로서의 평가를 행하기 위해서, 에폭시 수지로서 E8을 100부, 경화제로서 P1을 109부 및 경화 촉진제로서 C2를 1.0부, 필러로서 F1을 65부 혼련해서 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 에폭시 수지 조성물을 사용해서 175°C에서 성형하고, 175°C에서 12시간 포스트 큐어를 더 행하고, 경화물을 얻었다. 경화물의 비유전율, 유전정접, 및 Tg의 측정 결과를 표 5에 나타낸다.

[0148] 실시예 14~15 및 비교예 14~16

[0149] 표 5의 배합량(부)으로 배합하고, 실시예 13과 동일한 조작을 행하여 경화물을 얻었다. 실시예 13과 동일한 시험을 행한 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

	실시에 13	실시에 14	실시에 15	비교예 14	비교예 15	비교예 16
E8	100			100		
E9		100			100	
E10			100			100
P1	109	120	170			
P7				38	42	60
C2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
F1	65	70	80	45	45	50
비유전율	2.50	2.43	2.57	2.79	2.67	2.82
유전정점	0.012	0.012	0.014	0.019	0.018	0.020
Tg (°C)	148	146	156	149	147	158

[0150]

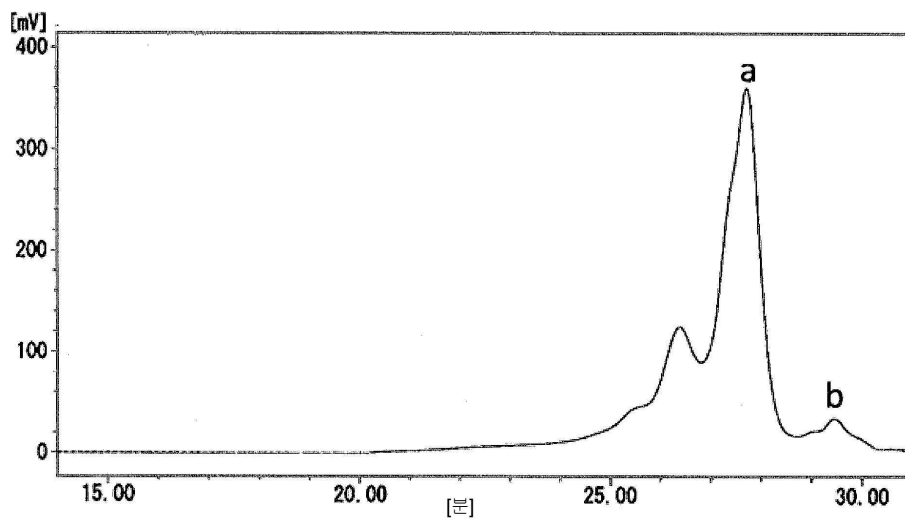
[0151] 이들 결과로부터 명확한 바와 같이, 일반식(1)으로 나타내어지는 다가 히드록시 수지, 즉 디시클로펜테닐기 함유의 2,6-디치환/디시클로펜타디엔형 페놀 수지, 및 그들을 포함하는 수지 조성물은 매우 양호한 저유전 특성을 발현하고, 접착력에도 더욱 뛰어난 수지 경화물을 제공하는 것이 가능하다.

[0152] 산업상의 이용 가능성

[0153] 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 적층, 성형, 접착 등의 각종 용도에 이용할 수 있고, 고속 통신 기기의 전자 재료로서 유용하고, 특히 저유전정점이 강하게 요구되는 모바일 용도나 서버 용도 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

도면

도면1



도면2

