(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0163397
(43) 공개일자 2023년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08G 73/12* (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/085 (2013.01)
C08G 73/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7032635
(22) 출원일자(국제) 2022년03월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년09월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/014726
(87) 국제공개번호 WO 2022/210442
국제공개일자 2022년10월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-056835 2021년03월30일 일본(JP)

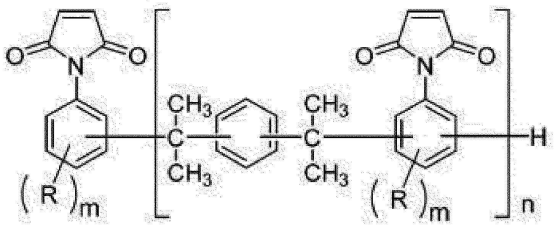
(71) 출원인
닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 1반 1고
(72) 발명자
미즈구치 타카후미
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤 나이
다케다 마오
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **경화 수지 조성물과 그의 경화물**

(57) 요 약

다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)과, 테트라카본산 2무수물 (a-2)와, 말레산 무수물을 반응시켜 얻어진 환상 이미드 결합을 갖는 말레이미드 수지 (A)와, 하기식 (1)로 나타나는 말레이미드 수지 (B)와, 경화 촉진제 (D)를 포함하고, 성분 (A), (B) 및 (D)가 상용하는 것인 경화성 수지 조성물.



(1)

(식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. m은 0~3의 정수를 나타낸다. n은 반복수이고, 그의 평균값은 1<n<5이다.)

(52) CPC특허분류
H01L 23/293 (2013.01)
H01L 23/31 (2013.01)
(72) 발명자
야마모토 카즈요시
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛쁜 가야쿠 가부시키가이샤 나이
니시무라 켄고
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛쁜 가야쿠 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

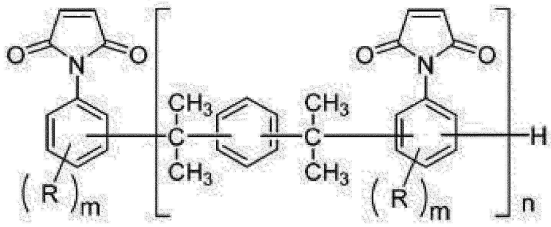
청구항 1

다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)과, 테트라카본산 2무수물 (a-2)와, 말레산 무수물을 반응시켜 얻어진 환상 이미드 결합을 갖는 말레이미드 수지 (A)와,

하기식 (1)로 나타나는 말레이미드 수지 (B)와,

경화 촉진제 (D)

를 포함하고, 성분 (A), (B) 및 (D)가 상용(相溶)하는 것인 경화성 수지 조성물.



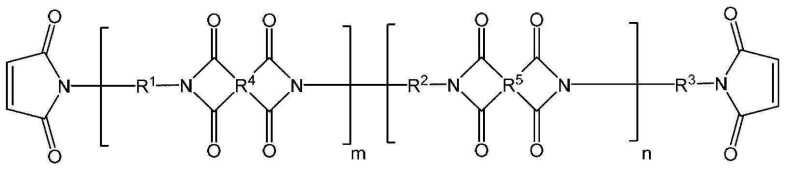
(1)

(식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타내고; m은 0~3의 정수를 나타내고; n은 반복수이고, 그의 평균값은 1<n<5임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성분 (A)가 하기식 (2)로 나타나는 것인, 경화성 수지 조성물.



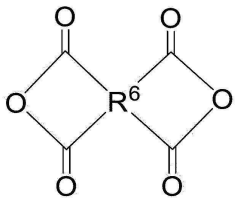
(2)

(식 (2) 중, R^1은 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)를 나타내고, R^2는, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)를 나타내고, R^3은, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 및, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종을 나타내고, R^4 및 R^5는, 각각 독립적으로 단환식 또는 축합 다환식의 지환 구조를 갖는 탄소수 6 내지 탄소수 40의 4가의 유기기, 단환식의 지환 구조를 갖는 유기기가 직접 또는 가교 구조를 개재하여 상호 연결된 탄소수 4 내지 탄소수 40의 4가의 유기기 및, 지환 구조와 방향환을 양쪽 갖는 반(半)지환 구조를 갖는 탄소수 4 내지 탄소수 40의 4가의 유기기로부터 선택되는 1 이상의 유기기를, R^4 및 R^5의 총량을 100몰%로 한 경우 5 내지 95몰% 함유하고; m은 1 내지 30의 정수이고, n은 0 내지 30의 정수이고, m이 2 이상인 경우에는 복수 있는 R^1 및 R^4는 각각 동일해도 상이해도 좋고, n이 2 이상인 경우에는 복수 있는 R^2 및 R^5는 각각 동일해도 상이해도 좋음)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 성분 (a-2)가 하기식 (3-a)로 나타나는 것인, 경화성 수지 조성물.



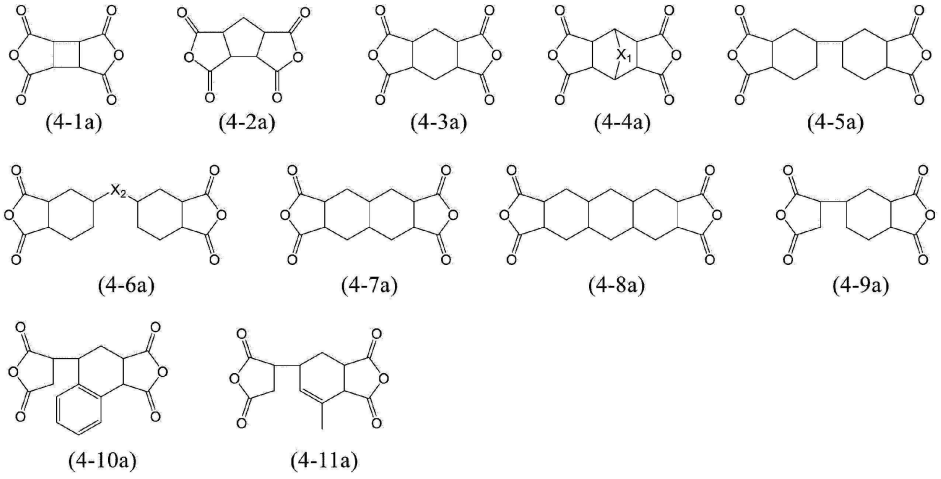
(3-a)

(식 (3-a) 중, R^6은, 탄화수소환을 포함하는 탄소수 4~40의 4가의 유기기이고, 당해 유기기는, 방향족환을 포함할 수도 있음)

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 성분 (a-2)가 하기식 (4-1a)~(4-11a)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인, 경화성 수지 조성물.



(4-1a) (4-2a) (4-3a) (4-4a) (4-5a)

(4-6a) (4-7a) (4-8a) (4-9a)

(4-10a) (4-11a)

(식 (4-4a) 중, X_1은, 직접 결합, 산소 원자, 황 원자, 술포닐기 혹은 탄소수 1~3의 2가의 유기기이고; 식 (4-6a) 중, X_2는 직접 결합, 산소 원자, 황 원자, 술포닐기, 탄소수 1~3의 2가의 유기기 혹은 아릴렌기임)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

성분 (A) 및 성분 (B) 이외의 열 경화 수지 (C)를 추가로 포함하고, 성분 (A)~(D)가 상용하는 것인, 경화성 수지 조성물.

청구항 6

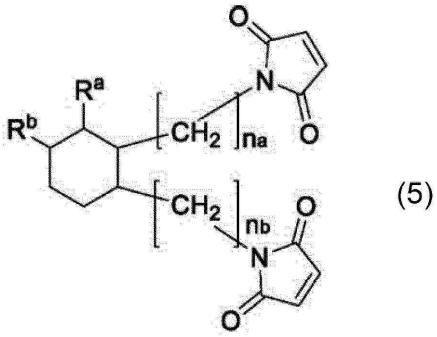
제5항에 있어서,

상기 성분 (C)가, 상기 성분 (A) 및 성분 (B) 이외의 말레이미드 화합물, 시아네이트에스테르 화합물, 페놀 수지, 에폭시 수지, 옥세탄 수지, 벤조옥사진 화합물, 카보디이미드 화합물 및, 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서,

상기 성분 (C)가 하기식 (5)로 나타나는 화합물인, 경화성 수지 조성물.



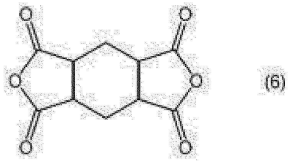
(5)

(식 (5) 중, R^a, R^b는, 각각 독립적으로 탄소수 1~16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 1~16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기이고; na는 1~16의 수를 나타내고, nb는 1~16의 수를 나타내고; na와 nb는 동일해도, 상이해도 좋음)

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분 (a-2)가 하기식 (6)으로 나타나는 화합물인, 경화성 수지 조성물.

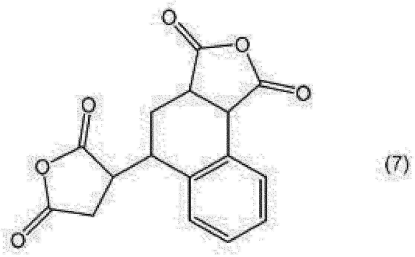


(6)

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분 (a-2)가 하기식 (7)로 나타나는 화합물인, 경화성 수지 조성물.



(7)

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 성분 (D)가, 열 라디칼 중합 개시제 및, 이미다졸 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 경화성 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 열 라디칼 중합 개시제가 유기 과산화물인, 경화성 수지 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

경화성 수지 조성물 총량 중, 상기 성분 (A)의 함유량이 30중량% 이상 95중량% 미만, 상기 성분 (B)의 함유량이 3중량% 이상 60중량% 미만으로서, 상기 성분 (A)의 함유량이 상기 성분 (B)보다도 큰 것인, 경화성 수지 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

JIS K7136에 준거하여 측정한, 광로(光路) 길이 10㎜에 있어서의 헤이즈값이 50 미만인, 경화성 수지 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는 수지 시트.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화한 경화물.

청구항 16

제15항에 기재된 경화물을, 표면 보호막, 층간 절연막, 재배선층의 절연막 및, 언더 필로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로서 구비하는 반도체 소자 및 반도체 기판.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 경화 수지 조성물, 그의 경화물에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 반도체 소자 및 반도체 기판 등에 사용할 수 있는 보호막, 층간 절연막, 재배선층의 절연막 및, 언더 필 등에 적용할 수 있다.

배 경 기 술

[0003] 최근, 전기·전자 부품을 탑재하는 적층판은 그의 이용 분야의 확대에 의해, 요구 특성이 광범위하고 또한 고도화하고 있다. 예를 들면 종래, 반도체 칩은 금속제의 리드 프레임에 탑재하는 것이 주류였지만, CPU 등의 고도의 처리 능력이 있는 반도체 칩은 고분자 재료로 만들어지는 적층판에 탑재되는 경우가 많아지고 있다. CPU 등의 소자의 고속화가 진행되어 클록 주파수가 높아짐에 따라, 신호 전반(傳搬) 지연이나 전송 손실이 문제가 되어, 배선판에 저(低)유전율화, 저유전 정접화가 요구되어 오고 있다. 동시에 소자의 고속화에 수반하여, 칩의 발열이 커지고 있기 때문에 내열성을 높일 필요도 생기고 있다. 또한, 최근 휴대 전화 등의 모바일 전자 기기가 보급되어 오고 있어, 정밀 전자 기기가 옥외 환경이나 인체의 극(極)근방에서 사용·휴대되도록 되어 오고 있기 때문에, 외적 환경(특히 내습열 환경)에 대한 내성이 필요시된다. 또한 자동차 분야에 있어서 급속히 전자화가 진행되어, 엔진의 근처에 정밀 전자 기기가 배치되는 경우도 있어, 내열·내습성이 보다 높은 레벨로 요구되도록 되어 오고 있다.

[0004] 특허문헌 1에 개시되는 비스페놀 A형 시아네이트에스테르 화합물과 비스말레이미드 화합물을 병용한 수지인 BT 레진을 사용한 배선판이 내열성이나 내약품, 전기 특성 등이 우수하여, 종래, 고성능 배선판으로서 폭넓게 사용되어 왔다. 그러나, 상기와 같이 더 한층의 고성능이 요구되는 상황하에 있어서 개선이 필요해지고 있다.

[0005] 이러한 가운데, 시장에서 입수 가능한 말레이미드 화합물은 저분자량 또한 강직한 비스말레이미드 화합물인 경우가 많고, 융점이 높은 결정이기 때문에 용액의 형태로서 이용할 필요가 있다. 그러나 이들은 범용의 유기 용제에는 용해하기 어렵고, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 고비점에서 흡습성이 높은 용제에 밖에 용해하지 않는 등의 결점을 갖는다. 또한, 비스말레이미드 화합물의 경화물은, 내열성은 양호하지만, 무르고, 흡습성이 높다는 결점을 갖는다.

[0006] 이에 대하여, 특허문헌 2, 3과 같이 분자량 분포를 갖고, 연화점이 비교적 낮고, 용제 용해성도 종래의 비스말레이미드 화합물보다도 양호한 말레이미드 수지도 개발되고 있다. 그러나, 고온 환경하에서의 기재로의

밀착성, 특히 소자나 기판의 소재로서 이용되는 실리콘이나 구리와 같은 재료에 대한 고온 시의 밀착성에 과제가 있기 때문에, 아직 충분하다고는 할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본공표특허공보 소54-30440호

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 평3-100016호

(특허문헌 0003) 일본특허공보 제5030297호

(특허문헌 0004) 일본특허공보 제6689475호

(특허문헌 0005) 일본공표특허공보 평4-75222호

(특허문헌 0006) 일본특허공보 제6752390호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 일반적으로, 내열성 향상의 목적으로 수지 조성물의 Tg를 향상시키고자 한 경우, 환 구조를 갖는 수지를 이용하는 경우가 많지만, 이 경우 분자 중의 환 구조가 증가함으로써, 용제로의 용해성이 저하하는 경향이 있다. 또한, 수지끼리의 상용성(相溶性)도 저하하여, 그것이 가령 말레이미드 수지끼리였다고 해도 상용한다고는 한정할 수 없고, 특히 장쇄 지방쇄와 환 구조를 복수 갖는 수지에서는 상용하지 않는 조합의 쪽이 일반적이다. 상용하지 않는 수지끼리를 사용한 수지 조성물로 구성된 경화물은 내열성이 뒤떨어지고, 크랙이 발생하는 원인이 되기 때문에, 반도체 소자 및 반도체 기판 등에 사용할 수 있는 보호막, 층간 절연막, 재배선층의 절연막 및, 언더필 등의 용도에 이용하기에는 부적합했다.

[0009] 본 발명은, 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로서, 주골격이 서로 상이한 경우에 있어서도 상용하는 말레이미드 수지를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이고, 우수한 내열성, 기계 특성, 저유전 특성을 나타내는 경화성 수지 조성물 및, 그의 경화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 주골격이 서로 상이한 경우에 있어서도 상용하는 2종 이상의 말레이미드 수지를 사용함으로써, 각각의 모(母)골격에 기초하는 메리트, 즉 장쇄 골격에 의한 유연성이나 환상 구조를 복수 갖는 것에 의한 고내열성 등의 특성을 살리면서, 기계 특성이나 저유전 특성도 우수한 경화물을 얻을 수 있다.

[0011] 또한, 용액 상태에서도 안정 또한 상용성이 우수한 수지 조성물은, 수지 조성물 제조 시의 작업성을 향상시킴과 함께, 다른 다종 재료를 혼합할 수 있기 때문에 재료 설계의 폭을 넓힐 수 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구한 결과, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다. 즉 본 발명은 이하의 [1]~[15]에 관한 것이다.

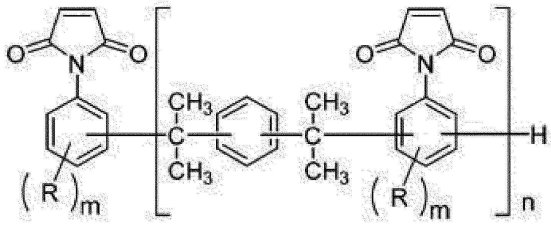
[0013] [1]

[0014] 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)과, 테트라카본산 2무수물 (a-2)와, 말레산 무수물을 반응시켜 얻어진 환상 이미드 결합을 갖는 말레이미드 수지 (A)와,

[0015] 하기식 (1)로 나타나는 말레이미드 수지 (B)와,

[0016] 경화 촉진제 (D)

[0017] 를 포함하고, 성분 (A), (B) 및 (D)가 상용하는 것인 경화성 수지 조성물.



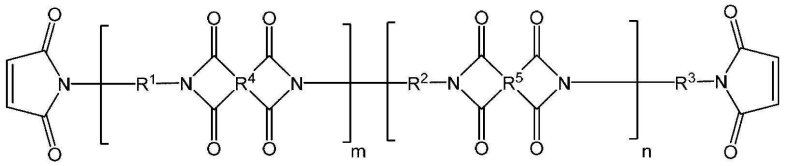
(1)

[0018]

[0019] (식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 수소 원자, 또는 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. m은 0~3의 정수를 나타낸다. n은 반복수이고, 그의 평균값은 1<n<5이다.)

[0020] [2]

[0021] 상기 성분 (A)가 하기식 (2)로 나타나는 것인, 전항 [1]에 기재된 경화성 수지 조성물.



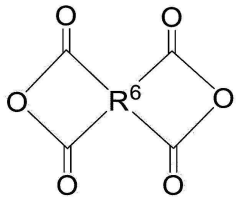
(2)

[0022]

[0023] (식 (2) 중, R^1은 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)를 나타내고, R^2는, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)를 나타내고, R^3은, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 및, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종을 나타내고, R^4 및 R^5는, 각각 독립적으로 단환식 또는 축합 다환식의 지환 구조를 갖는 탄소수 6 내지 탄소수 40의 4가의 유기기, 단환식의 지환 구조를 갖는 유기기가 직접 또는 가교 구조를 개재하여 상호 연결된 탄소수 4 내지 탄소수 40의 4가의 유기기 및, 지환 구조와 방향환을 양쪽 갖는 반(半)지환 구조를 갖는 탄소수 4 내지 탄소수 40의 4가의 유기기로부터 선택되는 1 이상의 유기기를, R^4 및 R^5의 총량을 100몰%로 한 경우 5 내지 95몰% 함유한다. m은 1 내지 30의 정수이고, n은 0 내지 30의 정수이고, m이 2 이상인 경우에는 복수 있는 R^1 및 R^4는 각각 동일해도 상이해도 좋고, n이 2 이상인 경우에는 복수 있는 R^2 및 R^5는 각각 동일해도 상이해도 좋다.)

[0024] [3]

[0025] 상기 성분 (a-2)가 하기식 (3-a)로 나타나는 것인, 전항 [1] 또는 [2]에 기재된 경화성 수지 조성물.



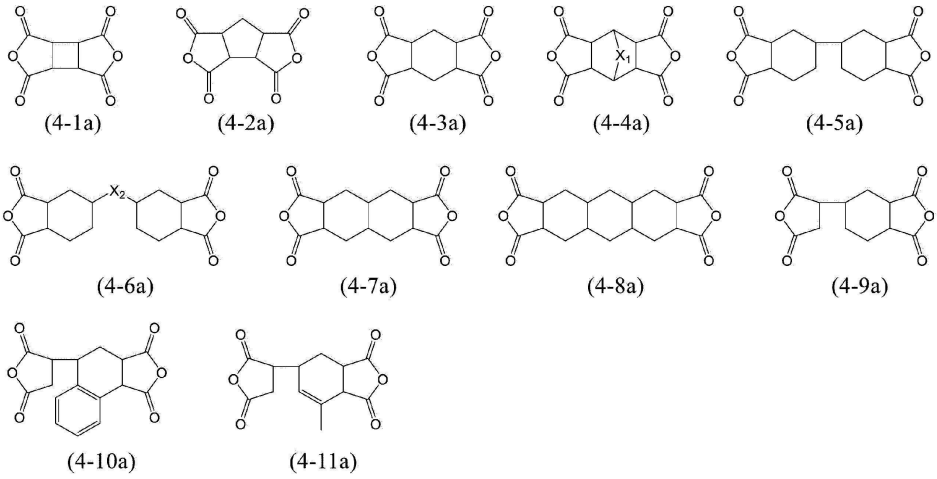
(3-a)

[0026]

[0027] (식 (3-a) 중, R^6은, 탄화수소환을 포함하는 탄소수 4~40의 4가의 유기기이고, 당해 유기기는, 방향족환을 포함할 수도 있다.)

[0028] [4]

[0029] 상기 성분 (a-2)가 하기식 (4-1a)~(4-11a)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인, 전항 [3]에 기재된 경화성 수지 조성물.



[0030]

[0031] (식 (4-4a) 중, X_1은, 직접 결합, 산소 원자, 황 원자, 술포닐기 혹은 탄소수 1~3의 2가의 유기기이다. 식 (4-6a) 중, X_2는 직접 결합, 산소 원자, 황 원자, 술포닐기, 탄소수 1~3의 2가의 유기기 혹은 아릴렌기이다.)

[0032] [5]

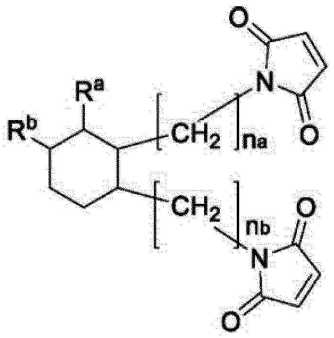
[0033] 성분 (A) 및 성분 (B) 이외의 열 경화 수지 (C)를 추가로 포함하고, 성분 (A)~(D)가 상용하는 것인, 전항 [1]~[4] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0034] [6]

[0035] 상기 성분 (C)가, 상기 성분 (A) 및 성분 (B) 이외의 말레이미드 화합물, 시아네이트에스테르 화합물, 페놀 수지, 에폭시 수지, 옥세탄 수지, 벤조옥사진 화합물, 카보디이미드 화합물 및, 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 전항 [5]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0036] [7]

[0037] 상기 성분 (C)가 하기식 (5)로 나타나는 화합물인, 전항 [5] 또는 [6]에 기재된 경화성 수지 조성물.



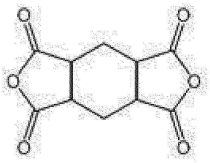
(5)

[0038]

[0039] (식 (5) 중, R^a, R^b는, 각각 독립적으로 탄소수 1~16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 1~16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기이다. na는 1~16의 수를 나타내고, nb는 1~16의 수를 나타낸다. na와 nb는 동일해도, 상이해도 좋다.)

[0040] [8]

[0041] 상기 성분 (a-2)가 하기식 (6)으로 나타나는 화합물인, 전항 [1]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물.

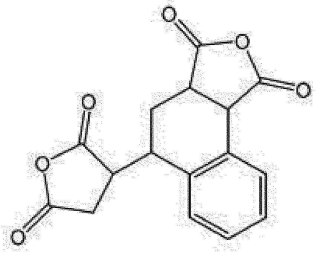


(6)

[0042]

[0043] [9]

[0044] 상기 성분 (a-2)가 하기식 (7)로 나타나는 화합물인, 전항 [1]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물.



(7)

[0045]

[0046] [10]

[0047] 상기 성분 (D)가, 열 라디칼 중합 개시제 및, 이미다졸 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 전항 [1]~[9] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0048] [11]

[0049] 상기 열 라디칼 중합 개시제가 유기 과산화물인, 전항 [10]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0050] [12]

[0051] 경화성 수지 조성물 총량 중, 상기 성분 (A)의 함유량이 30중량% 이상 95중량% 미만, 상기 성분 (B)의 함유량이 3중량% 이상 60중량% 미만으로서, 상기 성분 (A)의 함유량이 상기 성분 (B)보다도 큰 것인 전항 [1]~[11] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0052] [13]

[0053] JIS K7136에 준거하여 측정한, 광로(光路) 길이 10㎜에 있어서의 헤이즈값이 50 미만인, 전항 [1]~[12] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0054] [14]

[0055] 전항 [1]~[13] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 포함하는 수지 시트.

[0056] [15]

[0057] 전항 [1]~[13] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화한 경화물.

[0058] [16]

[0059] 전항 [15]에 기재된 경화물을, 표면 보호막, 층간 절연막, 재배선층의 절연막 및, 언더 필로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로서 구비하는 반도체 소자 및 반도체 기판.

발명의 효과

[0060] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 용액 안정성, 상용성이 우수하고, 작업성이 대폭으로 향상함과 함께, 그의 경화물은 기계 특성이나 저유전 특성도 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0062] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0063] 먼저, 본 발명의 말레이미드 수지의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0064] 본 발명의 말레이미드 수지 (A)는, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)와 환상 이미드 결합을 갖는다. 이러한 말레이미드 수지 (A)는, 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)과, 테트라카본산 2무수물 (a-2)와, 말레산 무수물을 반응시켜 얻을 수 있다.

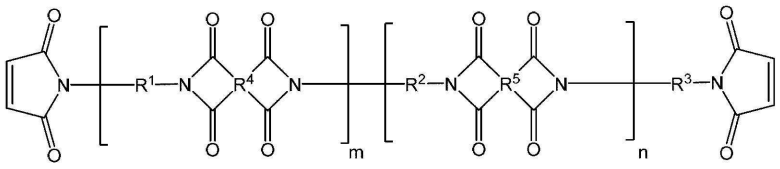
[0065] 상기 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)란, 다이머산에 함유되는 디카본산으로부터 2개의 카복실기를 제거한 2가의 잔기를 가리킨다. 본 발명에 있어서, 이러한 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)는, 다이머산에 함유되는 디카본산이 갖는 2개의 카복실기를 아미노기로 치환함으로써 얻어지는 디아민 (a-1)과, 후술하는 테트라카본산 2무수물 (a-2) 및 말레산 무수물을 반응시켜 이미드 결합을 형성시킴으로써 말레이미드 수지 중에 도입할 수 있다.

[0066] 본 발명에 있어서, 상기 다이머산은, 탄소수 20~60의 디카본산인 것이 바람직하다. 상기 다이머산의 구체예로서는, 리놀산, 올레인산, 리놀렌산 등의 불포화 카본산의 불포화 결합을 2량화시키고, 그 후에 증류 정제하여 얻어지는 것을 들 수 있다. 상기 구체예의 다이머산은, 탄소수 36개의 디카본산을 주로 함유하고 있고, 통상, 약 5질량%를 한도로 하여 탄소수 54개의 트리카본산 및 모노카본산을 각각 포함하고 있다. 본 발명의 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)(이하, 경우에 따라 다이머산 유래 디아민 (a-1)이라고 함)은, 상기 다이머산에 함유되는 각 디카본산이 갖는 2개의 카복실기를 아미노기로 치환함으로써 얻어지는 디아민이고, 통상은 혼합물이다. 본 발명에 있어서, 이러한 다이머산 유래 디아민 (a-1)로서는, 예를 들면, [3,4-비스(1-아미노헵틸)6-헥실-5-(1-옥테닐)]사이클로헥산 등의 디아민이나, 이들 디아민에 추가로 수소 첨가함으로써 불포화 결합을 포화시킨 디아민이 함유되어 있는 것을 들 수 있다.

[0067] 이러한 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)을 이용하여 말레이미드 수지 중에 도입되는, 본 발명의 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)로서는, 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)로부터 2개의 아미노기를 제거한 잔기인 것이 바람직하다. 또한, 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)을 이용하여 본 발명의 말레이미드 수지 (A)를 얻을 때에는, 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)로서 1종을 단독으로 이용해도 조성이 상이한 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 또한, 이러한 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)로서는, 예를 들면, 「PRIAMINE1074」(구로다재팬 가부시키가이샤 제조) 등의 시판품을 이용해도 좋다.

[0068] 본 발명에 있어서, 테트라카본산 2무수물 (a-2)란, 무수물기에 인접하여 지환 구조를 갖는 것이고, 반응 후 비스말레이미드 화합물로 했을 때에, 이미드환 인접 부위가 지환 구조가 되는 바와 같은 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물이다. 이미드환 인접 부위가 지환 구조가 되면 그 외에 방향환을 그의 구조 내에 포함하고 있어도 좋다.

[0069] 본 발명에 있어서, 말레이미드 수지 (A)는 하기식 (2)인 것이 바람직하다. 식 (2) 중, R^4 및 R^5는, 테트라카본산 2무수물 (a-2)에 유래하는 구조이다.



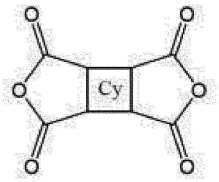
(2)

[0070]

[0071] (식 (2) 중, R^1은, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)를 나타내고, R^2는, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)를 나타내고, R^3은, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 및, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종을 나타내고, R^4 및 R^5는, 각각 독립적으로 단환식 또는 축합 다환식의 지환 구조를 갖는 탄소수 4~40(바람직하게는 탄소수 6~40)의 4가의 유기기, 단환식의 지환 구조를 갖는 유기기가 직접 또는 가교 구조를 개재하여 상호 연결된 탄소수 8~40의 4가의 유기기 및, 지환 구조와 방향환을 양쪽 갖는 반지환 구조를 갖는 탄소수 8~40의 4가의 유기기로부터 선택되는 1 이상의 유기기를 나타낸다. m은 1~30의 정수이고, n은 0~30의 정수이고, R^4 및 R^5는 각각 동일해도 상이해도 좋다.)

[0072] 본 발명에 있어서, 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 하기식 (3)으로 나타나는 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2

무수물 (a-2)인 것이 바람직하다. 하기식 (3)으로 나타나는 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 무수물기에 인접하여 지환 구조를 갖는다.

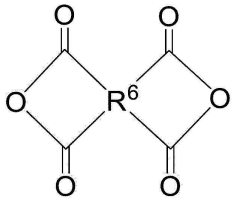


(3)

[0073]

[0074] (식 (3) 중, Cy는, 탄화수소환을 포함하는 탄소수 4~40의 4가의 유기기이고, 당해 유기기는, 방향족환을 포함할 수도 있다.)

[0075] 상기식 (3)으로 나타나는 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 구체적으로는 하기식 (3-a)로서 나타낼 수 있다.

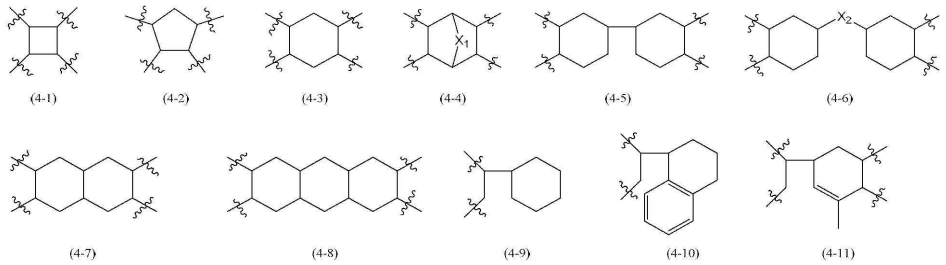


(3-a)

[0076]

[0077] (식 (3-a) 중, R^6은, 탄화수소환을 포함하는 탄소수 4~40의 4가의 유기기이고, 당해 유기기는, 방향족환을 포함할 수도 있다.)

[0078] 본 발명에 있어서, 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 하기식 (4-1)~(4-11)로 나타나는 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)인 것이 바람직하다. 식 (4-1)~(4-11)로 나타나는 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 단환식 또는 축합 다환식의 지환 구조를 갖는 탄소수 4~40(바람직하게는 탄소수 6~40)의 4가의 유기기, 단환식의 지환 구조를 갖는 유기기가 직접 또는 가교 구조를 개재하여 상호 연결된 탄소수 8~40의 4가의 유기기, 또는 지환 구조와 방향환을 양쪽 갖는 반지환 구조를 갖는 탄소수 8~40의 4가의 유기기를 포함하는 구조를 갖는다.



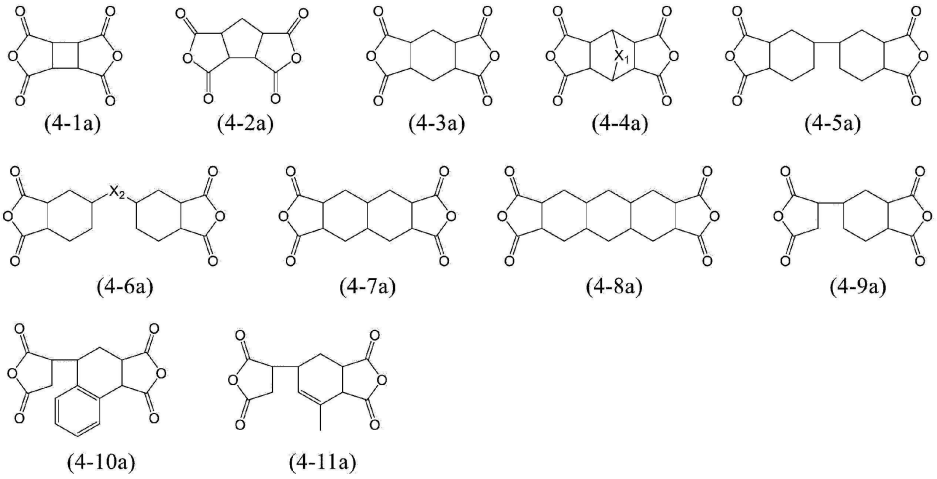
(4-1) (4-2) (4-3) (4-4) (4-5) (4-6)

(4-7) (4-8) (4-9) (4-10) (4-11)

[0079]

[0080] (식 (4-4) 중, X_1은, 직접 결합, 산소 원자, 황 원자, 술포닐기 혹은 탄소수 1~3의 2가의 유기기이다. 식 (4-6) 중, X_2는 직접 결합, 산소 원자, 황 원자, 술포닐기, 또는, 탄소수 1~3의 2가의 유기기 혹은 아릴렌기이다.)

[0081] 상기식 (4-1)~(4-11)로 나타나는 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 구체적으로는 하기식 (4-1a)~(4-11a)로서 나타낼 수 있다.

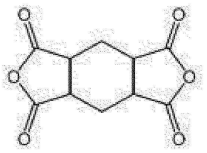


[0082]

[0083] (식 (4-4a) 중, X_1은, 직접 결합, 산소 원자, 황 원자, 술포닐기 혹은 탄소수 1~3의 2가의 유기기이다. 식 (4-6a) 중, X_2는 직접 결합, 산소 원자, 황 원자, 술포닐기, 탄소수 1~3의 2가의 유기기 혹은 아릴렌기이다.)

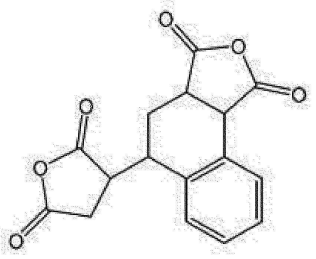
[0084] 본 발명에 사용되는 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 단환식 또는 축합 다환식의 지환 구조를 하는 탄소수 4~40(바람직하게는 탄소수 6~40)의 4가의 유기기, 단환식의 지환 구조를 갖는 유기기가 직접 또는 가교 구조를 개재하여 상호 연결된 탄소수 8~40의 4가의 유기기, 또는 지환 구조와 방향환을 양쪽 갖는 반지환 구조를 갖는 탄소수 8~40의 4가의 유기기를 갖는다. 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)로서는, 구체적으로는, 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물(CBDA), 1,2-디메틸-1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-테트라 메틸-1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카본산 2무수물, 1,2,4,5-사이클로헥산테트라카본산 2무수물(H-PMDA), 1,1'-바이사이클로헥산-3,3',4,4'-테트라카본산-3,4:3',4'-2무수물(H-BPDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카본산 무수물, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로프릴)-3-메틸-3-사이클로헥센-1,2-디카본산 무수물, 바이사이클로[2.2.2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카본산 2무수물, 2,3,4,5-테트라하이드로푸란테트라카본산 2무수물, 3,5,6-트리카복시-2-노르보르난아세트산 2무수물과 같은 지환식 테트라카본산 2무수물 혹은 이들의 방향족환을 알킬기나 할로겐 원자로 치환한 화합물, 1,3,3a,4,5,9b-헥사하이드로-5(테트라하이드로-2,5-디옥소-3-푸라닐)나프토[1,2-c]푸란-1,3-디온과 같은 반(半)지환식 테트라카본산 2무수물 혹은 이들의 방향족환의 수소 원자를 알킬기나 할로겐 원자로 치환한 화합물을 들 수 있다.

[0085] 본 발명에 있어서, 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 하기식 (6)으로 나타나는 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)인 것이 바람직하다.


(6)

[0086]

[0087] 본 발명에 있어서, 테트라카본산 2무수물 (a-2)는, 하기식 (7)로 나타나는 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)인 것이 바람직하다.


(7)

[0088]

[0089] 본 발명에 있어서, 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2) 외에, 지환 구조를 갖지 않는 산

2무수물이나, 무수물기에 인접하여 방향환을 포함하는 산 2무수물을 더해도 좋다. 산 2무수물 총량 중, 테트라카본산 2무수물 (a-2)의 하한값은 40몰% 이상인 것이 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90몰% 이상인 것이 특히 바람직하다. 상한은 100몰% 이하이면 좋다. 산 2무수물 총량 중의 테트라카본산 2무수물 (a-2)의 함유량이 40몰% 미만인 경우, 집광률이 낮고, 소(小)패턴의 개구가 얻어지지 않는 경향이 있기 때문에, 얻어지는 패턴의 해상도가 저하할 우려가 있다.

[0090] 상기 테트라카본산 2무수물 (a-2) 이외의 무수물기에 인접하여 방향환을 포함하는 산 2무수물로서는 구체적으로는, 피로멜리트산 2무수물, 4,4'-옥시디프탈산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카본산 2무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카본산 2무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카본산 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카본산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카복시페닐)프로판 2무수물, 1,1-비스(3,4-디카복시페닐)에탄 2무수물, 1,1-비스(2,3-디카복시페닐)에탄 2무수물, 비스(3,4-디카복시페닐)메탄 2무수물, 비스(2,3-디카복시페닐)메탄 2무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 2,3,5,6-피리딘테트라카본산 2무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카본산 2무수물 등의 방향족 테트라카본산 2무수물이나, 비스(3,4-디카복시페닐)술폰 2무수물, 비스(3,4-디카복시페닐)에테르 2 무수물, 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 2무수물 혹은 이들 화합물의 방향족환을 알킬기나 할로겐 원자로 치환한 화합물 및, 아미드기를 갖는 산 2무수물 등의 방향족 산 2무수물을 들 수 있다. 이들은 탄소수가 4~40인 지환 구조, 또는 반지환 구조를 함유하는 산 2무수물과 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

[0091] 또한, 말레이미드 수지 (A)로서는, 상기 다이머산 유래 디아민 (a-1)과, 상기 다이머산 유래 디아민 (a-1) 이외의 유기 디아민 (a-3)과, 상기 테트라카본산 2무수물 (a-2)와, 상기 말레산 무수물을 반응시켜 얻어진 비스말레이미드 화합물이라도 좋다. 상기 다이머산 유래 디아민 (a-1) 이외의 유기 디아민 (a-3)을 공중합시킴으로써, 얻어지는 경화물의 인장 탄성률을 더욱 저하시킨다는 바와 같은 필요에 따른 요구 물성의 제어가 가능해진다.

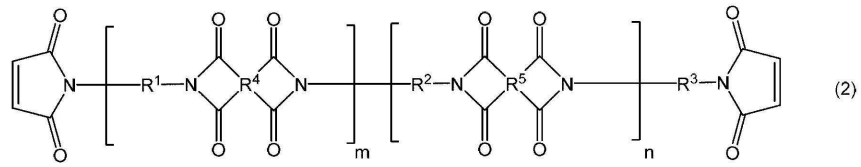
[0092] 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1) 이외의 유기 디아민 (a-3)(이하, 경우에 따라 간단히 유기 디아민 (a-3)이라고 함)이란, 본 발명에 있어서, 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)에 포함되는 디아민 이외의 디아민을 가리킨다. 이러한 유기 디아민 (a-3)으로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 1,6-헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민; 1,4-디아미노사이클로헥산, 1,3-비스(아미노메틸)사이클로헥산 등의 지환식 디아민; 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(아미노메틸)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-디아미노벤젠, 1,3-디아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔, 4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 방향족 디아민; 4,4'-디아미노디페닐술폰; 3,3'-디아미노디페닐술폰; 4,4'-디아미노벤조페논; 4,4'-디아미노디페닐술피드; 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판을 들 수 있다. 이들 중에서도, 인장 탄성률이 보다 낮은 경화물이 얻어진다는 관점에서는, 1,6-헥사메틸렌디아민 등의 탄소수 6~12개의 지방족 디아민; 1,4-디아미노사이클로헥산 등의 디아미노사이클로헥산; 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 등의 방향족 골격 중에 탄소수 1~4개의 지방족 구조를 갖는 방향족 디아민인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이들 유기 디아민 (a-3)을 이용하여 본 발명의 말레이미드 수지 (A)를 얻을 때에는, 이들 유기 디아민 (a-3) 중의 1종을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0093] 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)과, 상기 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)와, 상기 말레산 무수물을 반응시키는 방법, 또는, 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)과, 상기 유기 디아민 (a-3)과, 상기 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)와, 상기 말레산 무수물을 반응시키는 방법으로서는, 특별히 제한되지 않고, 적절히 공지의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 먼저, 상기 다이머산 유래 디아민 (a-1)과, 상기 테트라카본산 2무수물 (a-2)와, 필요에 따라서 상기 유기 디아민 (a-3)을, 톨루엔, 자일렌, 테트랄린, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 용매 또는 이들의 혼합 용매 등의 용매 중에서 실온(23℃ 정도)에 있어서 30~60분간 교반함으로써 폴리아미드산을 합성하고, 이어서, 얻어진 폴리아미드산에 말레산 무수물을 더하여 실온(23℃ 정도)에 있어서 30~60분간 교반함으로써 양 말단에 말레산이 부가된 폴리아미드산을 합성한다. 이 폴리아미드산에 톨루엔 등의 물과 공비(共沸)하는 용매를 추가로 더하여, 이미드화에 수반하여 생성되는 물을 제거하면서 온도 100~160℃에 있어서 3~6시간 환류함으로써 목적으로 하는 말레이미드 수지 (A)를 얻을 수 있다. 또한, 이러한 방법에 있어서는, 피리딘, 메탄술폰산 등의 촉매를 추가로 첨가해도 좋다.

[0094] 상기 반응에 있어서의 원료의 혼합비로서는, (다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)에 포함되는 전체 디아민 및 유기 디아민 (a-3)의 합계 몰수):(지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)의 합계 몰수+말레산 무수물의 몰수의 1/2)이 1:1이 되도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 유기 디아민 (a-3)을 이용하는 경우에는, 다이머산에 유래하는 유연성이 발현하여, 보다 저탄성률의 경화물이 얻어지는 경향이 있다는 관점에서, (유기

디아민 (a-3)의 몰수)/(다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)에 포함되는 전체 디아민의 몰수)가 1 이하가 되는 것이 바람직하고, 0.4 이하가 되는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 유기 디아민 (a-3)을 이용하는 경우에는, 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1) 및 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)로 이루어지는 아미드산 단위와, 유기 디아민 (a-3) 및 지환 구조를 갖는 테트라카본산 2무수물 (a-2)로 이루어지는 아미드산 단위와의 중합 형태는 랜덤 중합이라도 블록 중합이라도 좋다.

[0095] 이와 같이 하여 얻어지는 말레이미드 수지 (A)로서는, 하기식 (2)로 나타나는 말레이미드 수지 (A)인 것이 바람직하다.

[0096] 

(2)

[0097] (일반식 (2) 중, R^1은, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)를 나타내고, R^2는, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)를 나타내고, R^3은, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 및, 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종을 나타내고, R^4 및 R^5는, 각각 독립적으로 단환식 또는 축합 다환식의 지환 구조를 갖는 탄소수 4~40(바람직하게는 탄소수 6~40)의 4가의 유기기, 단환식의 지환 구조를 갖는 유기기가 직접 또는 가교 구조를 개재하여 상호 연결된 탄소수 8~40의 4가의 유기기 및, 지환 구조와 방향환을 양쪽 갖는 반지환 구조를 갖는 탄소수 8~40의 4가의 유기기로부터 선택되는 1 이상의 유기기를 나타낸다. m은 1~30의 정수이고, n은 0~30의 정수이고, R^4 및 R^5는 각각 동일해도 상이해도 좋다.)

[0098] 상기식 (2) 중의 상기 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)로서는, 전술과 같다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기식 (2) 중의 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a) 이외의 2가의 유기기 (b)란, 상기 유기 디아민 (a-3)으로부터 2개의 아미노기를 제거한 2가의 잔기를 가리킨다. 단, 동일 화합물에 있어서, 상기 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)와 상기 2가의 유기기 (b)는 동일하지 않다. 또한, 상기식 (2) 중의 상기 4가의 유기기란, 상기 테트라카본산 2무수물로부터 -CO-O-CO-로 나타나는 기를 2개 제거한 4가의 잔기를 가리킨다.

[0099] 상기식 (2)에 있어서, m은, 상기 다이머산에 유래하는 2가의 탄화수소기 (a)를 포함하는 반복 단위(이하, 경우에 따라 다이머산 유래 구조라고 함)의 수이고, 1~30의 정수를 나타낸다. m의 값이 상기 상한을 초과하는 경우에는 용매로의 용해성이 저하하고, 특히 후술하는 현상 시의 현상액으로의 용해성이 저하하는 경향이 있다. 또한, m의 값으로서는, 현상 시의 현상액으로의 용해성이 적합해진다는 관점에서, 3~10인 것이 특히 바람직하다.

[0100] 상기식 (2)에 있어서, n은, 상기 2가의 유기기 (b)를 포함하는 반복 단위(이하, 경우에 따라 유기 디아민 유래 구조라고 함)의 수이고, 0~30의 정수를 나타낸다. n의 값이 상기 상한을 초과하는 경우에는, 얻어지는 경화물의 유연성이 악화되어, 단단하고 무른 수지가 되는 경향이 있다. 또한, n의 값으로서는, 저탄성률의 경화물을 얻을 수 있는 경향이 있다는 관점에서, 0~10인 것이 특히 바람직하다.

[0101] 또한, 상기식 (2) 중의 m이 2 이상인 경우에는 R^1 및 R^4는 각각의 반복 단위 간에 있어서 동일해도 상이해도 좋다. 또한, 상기식 (2) 중의 n이 2 이상인 경우에는 R^2 및 R^5는 각각의 반복 단위 간에 있어서 동일해도 상이해도 좋다. 또한, 상기식 (2)로 나타나는 비스말레이미드 화합물로서는, 상기 다이머산 유래 구조 및 상기 유기 디아민 유래 구조가 랜덤이라도 블록이라도 좋다.

[0102] 또한, 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1), 상기 말레산 무수물, 상기 테트라카본산 2무수물 (a-2) 및 필요에 따라서 상기 유기 디아민 (a-3)으로부터 본 발명의 말레이미드 화합물 (A)를 얻는 경우에 있어서, 반응율이 100%일 때에는, 상기 n 및 m은, 상기 다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)에 포함되는 전체 디아민, 상기 유기 디아민 (a-3), 상기 말레산 무수물 및 상기 테트라카본산 2무수물 (a-2)의 혼합 몰비에 의해 나타낼 수 있다. 즉, (m+n):(m+n+2)는 (다이머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)에 포함되는 전체 디아민 및 유기 디아민 (a-3)의 합계 몰수):(말레산 무수물 및 테트라카본산 2무수물 (a-2)의 합계 몰수)로 나타나고, m:n은 (다이

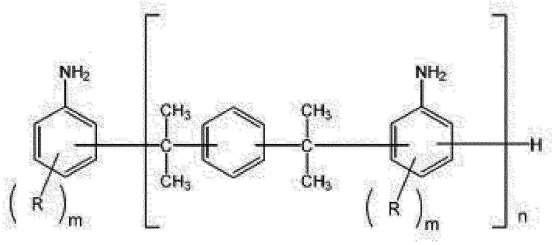
머산으로부터 유도된 디아민 (a-1)에 포함되는 전체 디아민의 몰수):(유기 디아민 (a-3)의 몰수)로 나타나고, 2:(m+n)은 (말레산 무수물의 몰수):(테트라카본산 2무수물 (a-2)의 몰수)로 나타난다.

[0103] 또한, 말레이미드 수지 (A)에 있어서, 상기 m과 n의 합 (m+n)으로서는, 보다 저탄성률의 경화물이 얻어지는 경향이 있다는 관점에서, 2~30인 것이 바람직하다. 또한, 상기 m과 n의 비율 (n/m)으로서는, 다이머산에 유래하는 유연성이 발현하여, 보다 저탄성률의 경화물이 얻어지는 경향이 있다는 관점에서, 1 이하인 것이 바람직하고, 0.4 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0104] 말레이미드 수지 (A)로서는, 1종을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0105] 다음으로, 말레이미드 수지 (B)의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0106] 말레이미드 수지 (B)는, 전구체로서 하기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지를 이용할 수 있다.

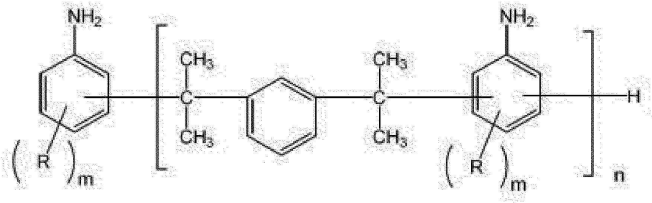


(8)

[0107]

[0108] (식 (8) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. m은 0~3의 정수를 나타낸다. n은 반복수이고, 그의 평균값은 1<n<5이다.)

[0109] 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지는, 하기식 (9)로 나타날 때가 보다 바람직하다. 식 (8)에 있어서 아미노기가 결합하고 있지 않은 벤젠환에 대한 탄소수 1~5의 알킬기의 치환 위치가 파라 위치일 때와 비교하여 결정성이 저하하기 때문이다.



(9)

[0110]

[0111] (식 (9) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. m은 0~3의 정수를 나타낸다. n은 반복수이고, 그의 평균값은 1<n<5이다.)

[0112] 상기식 (8) 또는 식 (9)로 나타나는 방향족 아민 수지의 제법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, R이 수소 원자인 경우는 특허문헌 4에 기재되어 있는 바와 같이 아닐린을 이용하고, R이 1~5의 알킬기인 경우에는 특허문헌 5에 기재되어 있는 바와 같이, 2-메틸아닐린, 2-에틸아닐린, 2-프로필아닐린, 2-이소프로필아닐린, 2-부틸아닐린, 2-tert-부틸아닐린, 2-아밀아닐린 등의 2-알킬아닐린과 디이소프로페닐벤젠 또는 디(α-하이드록시이소프로필)벤젠을, 산성 촉매의 존재하에서 180~250℃에서 반응시킴으로써 얻어진다.

[0113] 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지를 합성할 때, 이용되는 산성 촉매는, 염산, 인산, 황산, 포름산, 염화아연, 염화 제2철, 염화 알루미늄, p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 활성 백토, 이온 교환 수지 등의 산성 촉매 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로도 2종 이상 병용해도 좋다. 촉매의 사용량은, 사용되는 아닐린에 대하여, 통상 0.1~50중량%, 바람직하게는 1~30중량%이고, 지나치게 많으면 반응 용액의 점도가 지나치게 높아 교반이 곤란해지고, 지나치게 적으면 반응의 진행이 느려진다.

[0114] 반응은 필요에 의해 톨루엔, 자일렌 등의 유기 용제를 사용하여 행해도, 무(無)용제로 행해도 좋다. 예를 들면, 2-알킬아닐린과 용제의 혼합 용액에 산성 촉매를 첨가한 후, 촉매가 물을 포함하는 경우는 공비에 의해 물을 계 내로부터 제거하는 것이 바람직하다. 그 후에 디이소프로페닐벤젠 또는 디(α-하이드록시이소프로필)벤젠을 첨가하고, 그 후 용제를 계 내로부터 제거하면서 승온하여 140~220℃, 바람직하게는 160~200℃에서 5~50시간, 바람직하게는 5~30시간 반응을 행한다. 디(α-하이드록시이소프로필)벤젠을 사용했을 때에는 물이 부생(副生)되기 때문에, 승온 시에 용제와 공비시키면서 계 내로부터 제거한다. 반응 종료 후, 알칼리 수용액

으로 산성 촉매를 중화 후, 유층(油層)에 비수용성 유기 용제를 더하여 폐수가 중성이 될 때까지 물 세정을 반복한 후, 용제 및 과잉의 아닐린 유도체를 가열 감압하에 있어서 제거한다. 활성 백토나 이온 교환 수지를 이용한 경우는, 반응 종료 후에 반응액을 여과하여 촉매를 제거한다.

[0115] 말레이미드 수지 (B)는, 이상의 공정에 의해 얻어지는 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지와, 말레산 또는 무수 말레산(이하, 「말레산 무수물」이라고도 함)을 용제, 촉매의 존재하에 부가 혹은 탈수 축합 반응시킴으로써 얻어진다.

[0116] 반응에서 사용하는 용제는 반응 중에 생성하는 물을 계 내로부터 제거할 필요가 있기 때문에, 비수용성의 용제를 사용한다. 예를 들면 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 용제, 사이클로헥산, n-헥산 등의 지방족 용제, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르 등의 에테르류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등의 에스테르계 용제, 메틸이소부틸케톤, 사이클로펜탄온 등의 케톤계 용제 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것이 아니고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0117] 또한, 상기 비수용성 용제에 더하여 비프로톤성 극성 용제를 병용할 수도 있다. 예를 들면, 디메틸술폰, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-메틸-2-피롤리돈 등을 들 수 있고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 비프로톤성 극성 용제를 사용하는 경우는, 병용하는 비수용성 용제보다도 비점이 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0118] 또한, 반응에서 사용하는 촉매는 산성 촉매이고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, p-톨루엔술폰산, 하이드록시-p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 황산, 인산 등을 들 수 있다. 산 촉매의 사용량은, 방향족 아민 수지에 대하여 통상 0.1~10중량%, 바람직하게는 1~5중량%이다.

[0119] 예를 들면, 톨루엔과 N-메틸-2-피롤리돈에 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지를 용해하고, 거기에 말레산 무수물을 첨가하여 암산을 생성하고, 그 후 p-톨루엔술폰산을 더하여, 환류 조건하에서 생성되는 물을 계 내로부터 제거하면서 반응을 행한다.

[0120] 또는, 말레산 무수물을 톨루엔에 용해하고, 교반하에서 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지의 N-메틸-2-피롤리돈 용액을 첨가하여 암산을 생성하고, 그 후 p-톨루엔술폰산을 더하여, 환류 조건하에서 생성하는 물을 계 내로부터 제거하면서 반응을 행한다.

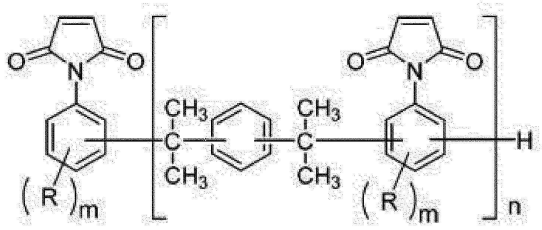
[0121] 또는, 말레산 무수물을 톨루엔에 용해하고, p-톨루엔술폰산을 더하여, 교반·환류 상태에 있어서 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지의 톨루엔 용액을 적하하면서, 도중에서 공비되어 오는 물은 계 외로 제거하고, 톨루엔은 계 내로 되돌리면서 반응을 행한다(이상, 제1단 반응).

[0122] 어느 방법에 있어서도, 말레산 무수물은 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지의 아미노기에 대하여, 통상 1~3배 당량, 바람직하게는 1.2~2.0배 당량 사용한다.

[0123] 미폐환의 암산을 적게 하기 위해서는, 상기에 열기한 말레이미드화 반응 후에 반응 용액에 물을 더하여, 수지 용액층과 수층으로 분리시키고, 과잉의 말레산이나 무수 말레산, 비프로톤성 극성 용매, 촉매 등은 수층측에 용해하고 있기 때문에, 이를 분액 제거하고, 추가로 마찬가지의 조작을 반복하여 과잉의 말레산이나 무수 말레산, 비프로톤성 극성 용매, 촉매의 제거를 철저히 한다. 과잉의 말레산이나 무수 말레산, 비프로톤성 극성 용매, 촉매가 제거된 유기층의 말레이미드 수지 용액에 촉매를 재차 첨가하여 가열 환류 조건하에서의 잔존 암산의 탈수 폐환 반응을 재차 행함으로써 산가가 낮은 말레이미드 수지 용액이 얻어진다(이상, 제2단 반응).

[0124] 재탈수 폐환 반응의 시간은 통상 1~10시간, 바람직하게는 1~5시간이고, 필요에 의해 전술의 비프로톤성 극성 용제를 첨가해도 좋다. 반응 종료 후, 냉각하여, 물 세정수가 중성이 될 때까지 물 세정을 반복한다. 그 후, 가열 감압하에 있어서 물을 공비 탈수로 제거하고 나서, 용제를 증류 제거하거나, 다른 용제를 더하거나 하여 소망하는 농도의 수지 용액으로 조정해도 좋고, 용제를 완전히 증류 제거하여 고형의 수지로서 취출해도 좋다.

[0125] 전술한 제조 방법에 의해 얻어진 말레이미드 수지 (B)는, 하기식 (1)로 나타나는 구조를 갖는다.



(1)

[0126]

[0127] (식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. n은 반복수이고, 그의 평균값은 1<n<5이다.)

[0128] 상기식 (1) 중, m은 통상 0~3이고, 바람직하게는 0~2, 더욱 바람직하게는 0이다. R은 통상 수소 원자, 또는 탄소수 1~5의 알킬기이지만, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기인 것이 바람직하고, 수소 원자인 것이 더욱 바람직하다. m이 3보다 큰 경우 또는 R이 탄소수 6 이상의 알킬기인 경우, 알킬기가 고주파에 노출되었을 때의 분자 진동에 의해, 전기 특성이 저하할 우려가 있다.

[0129] 식 (1) 중, n의 값은 말레이미드 수지 (B)의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 검출기: RI)의 측정에 의해 구해진 수 평균 분자량의 값으로부터 산출할 수 있지만, 근사적으로는 원료인 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지의 GPC의 측정 결과로부터 산출한 n의 값과 거의 동등하다고 생각할 수 있다.

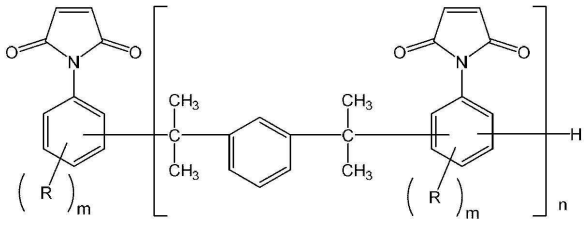
[0130] 상기식 (1)의 n=1 성분의 함유량은, 겔 투과 크로마토그래피(GPC, 검출기: RI) 분석에 의해 구할 수 있다.

[0131] 상기식 (1) 중, n=1의 경우, 용제로의 용해성이 낮고, 또한 n이 5 이상인 경우, 성형 시의 플로우성이 나빠져, 경화물로서의 특성을 충분히 발휘할 수 없다.

[0132] 말레이미드 수지 (B)는 분자량 분포를 갖는 것이 바람직하고, 상기식 (1) 중의 n=1체(體)의 GPC 분석(RI)에 의한 함유량은 98면적% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~98면적%, 더욱 바람직하게는 30~95면적%, 특히 바람직하게는 50~90면적%의 범위이다. n=1체의 함유량이 98면적% 이하이면, 내열성이 양호해지고, 용해성도 향상한다. 한편, n=1체의 하한값은 0면적%라도 상관 없지만, 30면적% 이상이면, 수지 용액의 점도가 저하하여, 함침성이 양호해진다.

[0133] 말레이미드 수지 (B)의 연화점은 50℃~150℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80℃~120℃이고, 더욱 바람직하게는 90℃~110℃, 특히 바람직하게는 95℃~105℃이다. 또한, 150℃에서의 용융 점도는 0.05~100Pa·s, 바람직하게는 0.1~40Pa·s이다.

[0134] 말레이미드 수지 (B)는, 식 (10)으로 나타나는 구조를 가질 때가 보다 바람직하다. 식 (1)에 있어서 R이 탄소수 1~5의 알킬기인 경우, 말레이미드기가 결합하고 있지 않은 벤젠환에 대한 프로필기의 치환 위치가 파라 위치일 때와 비교하여 결정성이 저하하기 때문이다.



(10)

[0135]

[0136] (식 (10) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기를 나타낸다. m은 0~3의 정수를 나타낸다. n은 반복수이고, 그의 평균값은 1<n<5이다.)

[0137] 상기식 (10) 중의 R, m의 바람직한 범위는 상기식 (1)과 마찬가지이다.

[0138] 말레이미드 수지 (A)의 함유량은, 경화성 수지 조성물 총량 중 30중량% 이상 95중량% 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40중량% 이상 90중량% 미만, 더욱 바람직하게는 50중량% 이상 90중량% 미만이다. 또한, 말레이미드 수지 (B)의 함유량은, 경화성 수지 조성물 총량 중 3중량% 이상 60중량% 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5중량% 이상 50중량% 미만, 더욱 바람직하게는 10중량% 이상 40중량% 미

만이다. 또한, 말레이미드 수지 (A)의 함유량은 말레이미드 수지 (B)보다 큰 것이 바람직하다. 상기 범위의 경우, 경화물의 물성에 있어서 유연성을 유지하면서, 기계 강도가 높고, 필 강도도 높고, 추가로 내열성도 양호해지는 경향이 있다. 또한, 경화성 수지 조성물 총량에는 용제량은 포함하지 않는 것으로 한다.

[0139] 말레이미드 수지 (A)와 말레이미드 수지 (B)는 상용성이 우수한 것을 특징으로 한다. 본원에 있어서 「상용한다」란, 2종 이상의 수지를 균일하게 혼합한 경화성 수지 조성물을 형성했을 때에, 액상의 경우는 용액의 헤이즈가 50 미만인 것을 말하고, 또한 경화물을 형성하는 경우는 당해 경화성 수지 조성물에 대해서 유리 전이 온도(Tg)가 1점만 측정되는 상태를 말한다. 환언하면, 「상용하고 있지 않은」 상태일 때는, 액상의 경우는 헤이즈가 50 이상이고, 또한 경화물에 있어서는, 비록 수지끼리를 균일하게 혼합하고 있었다고 해도, 복수의 Tg가 측정된다.

[0140] 본 발명의 경화성 수지 조성물의 상용성과 헤이즈는 이하와 같이 측정했다.

[0141] [상용성]

[0142] 경화성 수지 조성물을 육안으로 관찰했을 때에, 석출물 등이 없어 기재로의 도포 등이 가능한 것을 상용성이 양호, 석출물 등이 있어 기재로의 도포 등이 곤란한 것을 상용성이 나쁘다고 했다.

[0143] [헤이즈값]

[0144] JIS K7136에 준거하여, 경화성 수지 조성물을 광로 길이 10㎜의 각(角)셀에 투입하고, 25℃의 조건으로 색채·탁도 동시 측정기(닛폰덴쇼쿠 제조, COH400)로 경화성 수지 조성물에 빛을 조사하여 투과한 광선의 전체량을 나타내는 전체 광선 투과율(Tt)과, 시트에 의해 확산된 투과한 확산 광선 투과율(Td)의 비에 의해 하기 계산식(1)로 구했다. 상기 전체 광선 투과율(Tt)은, 입사광과 동축인 채 투과한 평행 광선 투과율(Tp)과 확산 광선 투과율(Td)의 합이다.

[0145] 헤이즈(H)＝Td/Tt×100・・・(1)

[0146] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 본 발명의 말레이미드 수지 (A) 및 (B) 이외의 열 경화 성분으로서 열 경화 수지 (C)를 함유할 수 있다.

[0147] 열 경화 수지 (C)를 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 합계량의 0.1～10배이고, 보다 바람직하게는 0.2～4배의 범위이다.

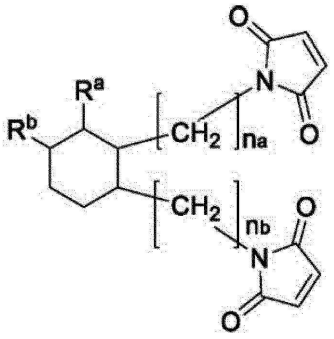
[0148] 열 경화 수지 (C)로서는, 아미노기, 시아네이트기, 페놀성 수산기, 알코올성 수산기, 알릴기, 메탈릴기, 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기, 공액 디엔기 등의 말레이미드 수지와 가교 반응할 수 있는 관능기(혹은 구조)를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는, 아민 화합물, 시아네이트에스테르 화합물, 에폭시 수지, 페놀 수지, 옥세탄 수지, 카보디이미드 화합물, 벤조옥사진 화합물, 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물, 산 무수물기를 갖는 화합물을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 말레이미드 수지 (A) 및 (B) 이외의 말레이미드 화합물을 병용해도 상관 없다.

[0149] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 아민 화합물로서는 종래 공지의 아민 화합물을 사용할 수 있다. 아민 화합물의 구체예로서는, 상기식 (8)로 나타나는 방향족 아민 수지, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, m-자일렌디아민, 트리메틸헥사메틸렌디아민, 2-메틸펜타메틸렌디아민, 디에틸아미노프로필아민, 이소포론디아민, 1,3-비스아미노메틸사이클로헥산, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄, 비스(4-아미노-3-메틸사이클로헥실)메탄, 노르보르넨디아민, 1,2-디아미노사이클로헥산, 디아미노디페닐메탄, 메타페닐렌디아민, 디아미노디페닐술폰, 디시안디아미드, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시프로필렌트리아민, N-아미노에틸피페라진, 아닐린·포르말린 수지 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 또한, 특허문헌 3의 특허청구의 범위에 기재되어 있는 방향족 아민 수지는, 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 특히 바람직하다.

[0150] 아민 화합물을 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 0.1～10배이고, 보다 바람직하게는 0.2～4배의 범위이다.

[0151] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 말레이미드 수지 (A) 및 (B) 이외의 말레이미드 화합물로서는 종래 공지의 말레이미드 화합물을 사용할 수 있다. 말레이미드 화합물의 구체예로서는, 분자 중에 1개 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체예로서는, 예를 들면, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드, N-하이드록시페닐말레이미드, N-카복시페닐말레이미드, N-(4-카복시-3-하이드록시페닐)

말레이미드, 6-말레이미드헥산산, 4-말레이미드부티르산, 비스(4-말레이미드페닐)메탄, 2,2-비스{4-(4-말레이미드페녹시)-페닐}프로판, 4,4-디페닐메탄비스말레이미드, 비스(3,5-디메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3-에틸-5-메틸-4-말레이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-말레이미드페닐)메탄, 페닐메탄말레이미드, o-페닐렌비스말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, p-페닐렌비스말레이미드, o-페닐렌비스시트라콘이미드, m-페닐렌비스시트라콘이미드, p-페닐렌비스시트라콘이미드, 2,2-비스(4-(4-말레이미드페녹시)-페닐)프로판, 3,3-디메틸-5,5-디에틸-4,4-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 1,2-비스말레이미드에탄, 1,4-비스말레이미드부탄, 1,6-비스말레이미드헥산, 1,6-비스말레이미드(2,2,4-트리메틸)헥산, 1,8-비스말레이미드-3,6-디옥사옥탄, 1,11-비스말레이미드-3,6,9-트리옥사운데칸, 1,3-비스(말레이미드메틸)사이클로헥산, 1,4-비스(말레이미드메틸)사이클로헥산, 4,4-디페닐에테르비스말레이미드, 4,4-디페닐술폰비스말레이미드, 1,3-비스(3-말레이미드페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-말레이미드페녹시)벤젠, 4,4-디페닐메탄비스시트라콘이미드, 2,2-비스[4-(4-시트라콘이미드페녹시)페닐]프로판, 비스(3,5-디메틸-4-시트라콘이미드페닐)메탄, 비스(3-에틸-5-메틸-4-시트라콘이미드페닐)메탄, 비스(3,5-디에틸-4-시트라콘이미드페닐)메탄, 폴리페닐메탄말레이미드, 폴리페닐메탄말레이미드, 하기식 (5)로 나타나는 말레이미드 화합물, 하기식 (11)로 나타나는 말레이미드 화합물, 하기식 (12)로 나타나는 말레이미드 화합물, 하기식 (13)으로 나타나는 말레이미드 화합물, 하기식 (14)로 나타나는 말레이미드 화합물 등의 하기식 (15)로 나타나는 말레이미드 화합물, 하기식 (16)으로 나타나는 말레이미드 화합물, 하기식 (17)로 나타나는 말레이미드 화합물, 하기식 (18)로 나타나는 말레이미드 화합물, 하기식 (19)로 나타나는 말레이미드 화합물 및, 플루오레세인-5-말레이미드 및, 이들 말레이미드 화합물의 프리폴리머, 또는 말레이미드 화합물과 아민 화합물의 프리폴리머 등을 들 수 있다. 이들의 다른 말레이미드 화합물은, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.



(5)

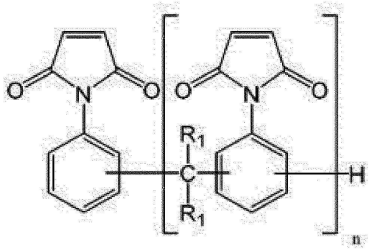
[0152]

[0153] (식 (5) 중, R^a, R^b는, 각각 독립적으로 탄소수 1~16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 1~16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기이다. na는 1~16의 수를 나타내고, nb는 1~16의 수를 나타낸다. na와 nb는 동일해도, 상이해도 좋다.)

[0154] 상기식 (5) 중, R^a, R^b는, 각각 독립적으로 탄소수 1~16의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 탄소수 1~16의 직쇄상 혹은 분기상의 알케닐기이고, 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기인 것이 바람직하고, 유전 특성을 낮게 할 수 있기 때문에, 직쇄상의 알킬기인 것이 보다 바람직하다. 알킬기의 탄소수로서는, 1~16이 바람직하고, 4~12가 보다 바람직하다. 알케닐기의 탄소수로서는, 1~16이 바람직하고, 4~12가 보다 바람직하다.

[0155] 상기식 (5) 중의 알킬기는, 우수한 광 경화성을 나타내는 점에서, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기가 바람직하고, n-옥틸기가 보다 바람직하다. 알케닐기는, 2-헵테닐기, 2-옥테닐기, 2-노네닐기가 바람직하고, 2-옥테닐기가 보다 바람직하다.

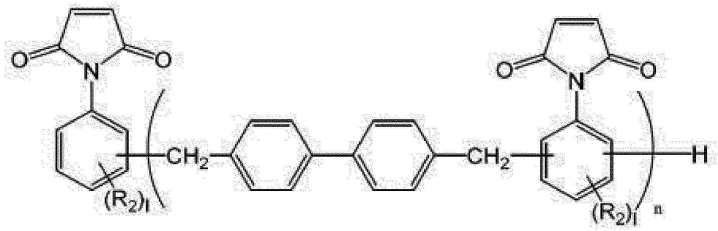
[0156] 상기식 (5) 중, na는 1 이상이고, 바람직하게는 2~16이고, 보다 바람직하게는, 3~14이다. nb는 1 이상이고, 바람직하게는 2~16이고, 보다 바람직하게는, 3~14이다. na와 nb는 동일해도, 상이해도 좋다.



(11)

[0157]

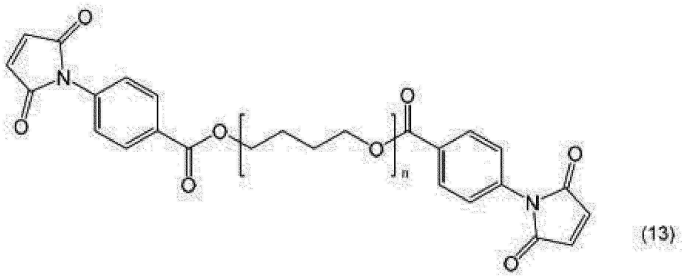
[0158] 식 (11) 중, 복수의 R_1은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. n은, 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1~10의 정수를 나타내고, 보다 바람직하게는 1~5의 정수를 나타낸다.



(12)

[0159]

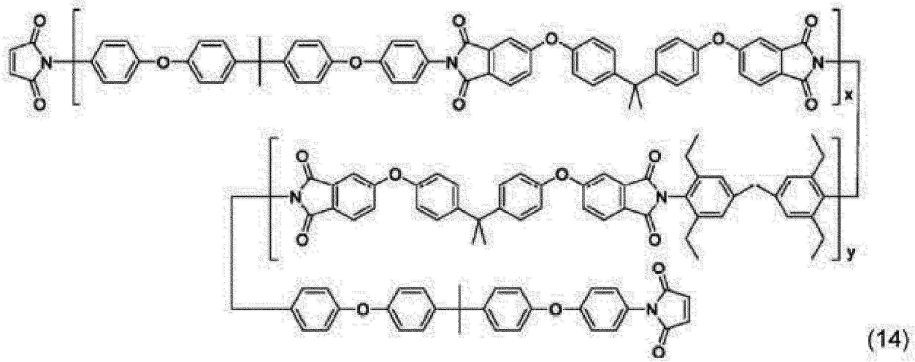
[0160] 식 (12) 중, R_2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 페닐기를 나타내고, l는, 각각 독립적으로, 1~3의 정수를 나타내고, n은, 1~10의 정수를 나타낸다. 탄소수 1~5의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기 및, 네오펜틸기를 들 수 있다.



(13)

[0161]

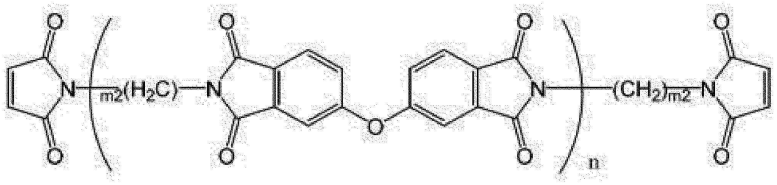
[0162] 식 (13) 중, n은 1 이상이고, 바람직하게는 1~21이고, 보다 바람직하게는, 1~16이다.



(14)

[0163]

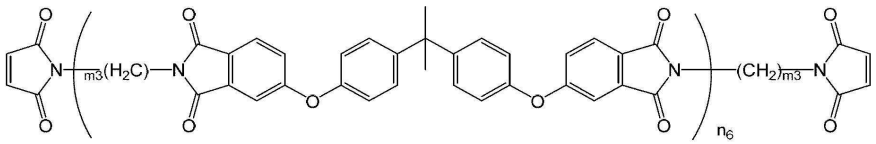
[0164] 식 (14) 중, x의 수는, 10~35이고, y의 수는, 10~35이다.



(15)

[0165]

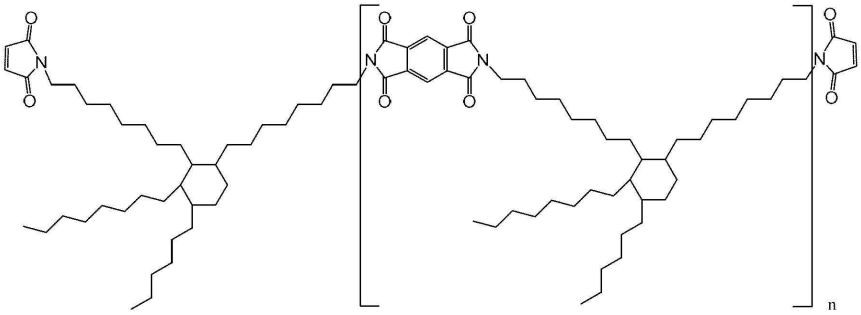
[0166] 식 (15) 중, n은, 1~10의 정수를 나타내고, m2는, 8~40의 정수를 나타낸다.



(16)

[0167]

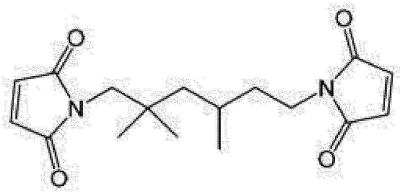
[0168] 식 (16) 중, n_6은, 1~10의 정수를 나타내고, m3은, 8~40의 정수를 나타낸다.



(17)

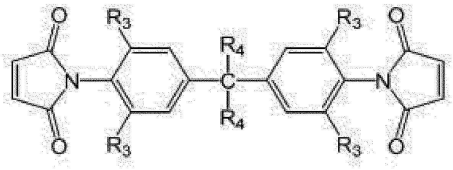
[0169]

[0170] 식 (17) 중, n은, 1 이상의 정수를 나타내고, 바람직하게는 1~10의 정수를 나타낸다.



(18)

[0171]



(19)

[0172]

[0173] 식 (19) 중, R_3은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 메틸기, 또는 에틸기를 나타내고, R_4는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0174] 다른 말레이미드 화합물은, 시판품을 이용할 수도 있다.

[0175] 식 (5)로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, DESIGNER MOLECURES Inc. 제조 BMI-689(상품명)를 들 수 있다.

[0176] 식 (11)로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, 다이와카세이코교(주)사 제조 BMI-2300(상품명)을 들 수 있다.

[0177] 식 (12)로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, 닛뽄가야쿠(주) 사 제조 MIR-3000(상품명)을 들 수 있다.

[0178] 식 (13)으로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, 케이·아이카세이(주) 제조 BMI-1000P(상품명, 식 (13) 중의 n=13.6(평균)), 케이·아이카세이(주)사 제조 BMI-650P(상품명, 식 (13) 중의 n=8.8(평균)), 케이·아이카세이(주)사 제조 BMI-250P(상품명, 식 (13) 중의 n=3~8(평균)), 케이·아이카세이(주)사 제조 CUA-4(상품명, 식 (13) 중의 n=1) 등을 들 수 있다.

[0179] 식 (14)로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, Designer Molecules Inc. 제조 BMI-6100(상품명, 식 (14) 중의 x=18, y=18) 등을 들 수 있다.

[0180] 식 (15)로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, Designer Molecules Inc. 제조 BMI-1500(상품명, 식 (15) 중의 n=1.3, 관능기 당량: 754g/eq.) 등을 들 수 있다.

[0181] 식 (16)으로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면, Designer Molecules Inc.(DMI) 제조 BMI-1700(상품명)을 들 수 있다.

[0182] 식 (17)로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면, Designer Molecules Inc.(DMI) 제조 BMI-3000(상품명), Designer Molecules Inc.(DMI) 제조 BMI-5000(상품명), Designer Molecules Inc.(DMI) 제조 BMI-9000(상품명)을 들 수 있다.

[0183] 식 (18)로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면, 다이와카세이코교 가부시키가이샤 제조 BMI-TMH(상품명)를 들 수 있다.

[0184] 식 (19)로 나타나는 말레이미드 화합물로서는, 시판품을 이용할 수도 있고, 예를 들면, 케이·아이카세이(주) 제조 BMI-70(상품명)을 들 수 있다.

[0185] 이들의 다른 말레이미드 화합물은, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0186] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 상기 다른 말레이미드 화합물의 합계의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 칩 및 기판 등과의 보다 우수한 접착성을 얻는 관점에서, 본 발명의 경화성 수지 조성물 중의 수지 고형분 100질량부에 대하여, 0.01~95질량부인 것이 바람직하고, 0.1~90질량부인 것이 보다 바람직하고, 5~80질량부인 것이 더욱 바람직하고, 1~50질량부인 것이 보다 더욱 더 바람직하다.

[0187] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 시아네이트에스테르 화합물로서는 종래 공지의 시아네이트에스테르 화합물을 사용할 수 있다. 시아네이트에스테르 화합물의 구체예로서는, 페놀류와 각종 알데히드와의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물의 중합물, 페놀류와 케톤류의 중축합물 및 비스페놀류와 각종 알데히드의 중축합물 등을 할로겐화 시안과 반응시킴으로써 얻어지는 시아네이트에스테르 화합물을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 이용해도 좋다. 상기 페놀류로서는, 페놀, 알킬 치환 페놀, 방향족 치환 페놀, 나프톨, 알킬 치환 나프톨, 디하이드록시벤젠, 알킬 치환 디하이드록시벤젠, 디하이드록시나프탈렌 등을 들 수 있다. 상기 각종 알데히드로서는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 알킬알데히드, 벤즈알데히드, 알킬 치환 벤즈알데히드, 하이드록시벤즈알데히드, 나프토알데히드, 글루타르알데히드, 프탈알데히드, 크로톤알데히드, 신남알데히드 등을 들 수 있다. 상기 각종 디엔 화합물로서는, 디사이클로펜타디엔, 테르펜류, 비닐사이클로헥센, 노르보르나디엔, 비닐노르보르넨, 테트라하이드로인덴, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디이소프로페닐비페닐, 부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있다. 상기 케톤류로서는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논 등을 들 수 있다. 또한, 일본공개특허공보 2005-264154호에 합성 방법이 기재되어 있는 시아네이트에스테르 화합물은, 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 시아네이트에스테르 화합물로서 특히 바람직하다.

[0188] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 시아네이트에스테르 화합물의 구체예로서는, 시아나토벤젠, 1-시아나토-2-,1-시아나토-3-, 또는 1-시아나토-4-메틸벤젠, 1-시아나토-2-, 1-시아나토-3-, 또는 1-시아나토-4-메톡시벤젠, 1-시아나토-2,3-, 1-시아나토-2,4-, 1-시아나토-2,5-, 1-시아나토-2,6-, 1-시아나토-3,4- 또는 1-시아나토-3,5-디메틸벤젠, 시아나토에틸벤젠, 시아나토부틸벤젠, 시아나토옥틸벤젠, 시아나토노닐벤젠, 2-(4-시아나페닐)-2-페닐프로판(4-α-쿠밀페놀의 시아네이트), 1-시아나토-4-사이클로헥실벤젠, 1-시아나토-4-비닐벤젠, 1-시아나토-2- 또는 1-시아나토-3-클로로벤젠, 1-시아나토-2,6-디클로로벤젠, 1-시아나토-2-메틸-3-클로로벤젠, 시아나토니트로벤젠, 1-시아나토-4-니트로-2-에틸벤젠, 1-시아나토-2-메톡시-4-알릴벤젠(유게놀의 시아네이트), 메틸(4-시아나토페닐)술피드, 1-시아나토-3-트리플루오로메틸벤젠, 4-시아나토비페닐, 1-시아나토-2- 또는 1-시아나토-4-아세틸벤젠, 4-시아나토벤즈알데히드, 4-시아나토벤조산 메틸에스테르, 4-시아나토벤조산 페닐에스테르, 1-시아나토-4-아세트아미노벤젠, 4-시아나토벤조페논, 1-시아나토-2,6-디-tert-부틸벤젠, 1,2-디시아

나토벤젠, 1,3-디시아나토벤젠, 1,4-디시아나토벤젠, 1,4-디시아나토-2-tert-부틸벤젠, 1,4-디시아나토-2,4-디메틸벤젠, 1,4-디시아나토-2,3,4-디메틸벤젠, 1,3-디시아나토-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,3-디시아나토-5-메틸벤젠, 1-시아나토 또는 2-시아나토나프탈렌, 1-시아나토-4-메톡시나프탈렌, 2-시아나토-6-메톡시나프탈렌, 2-시아나토-7-메톡시나프탈렌, 2,2'-디시아나토-1,1'-비나프틸, 1,3-,1,4-,1,5-,1,6-,1,7-,2,3-,2,6- 또는 2,7-디시아나토시나프탈렌, 2,2'- 또는 4,4'-디시아나토비페닐, 4,4'-디시아나토옥타플루오로비페닐, 2,4'- 또는 4,4'-디시아나토디페닐메탄, 비스(4-시아나토-3,5-디메틸 페닐)메탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)에탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)프로판, 2,2-비스(4-시아나토페닐)프로판, 2,2-비스(4-시아나토-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(2-시아나토-5-비페닐일)프로판, 2,2-비스(4-시아나토페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-시아나토-3,5-디메틸페닐)프로판, 1,1-비스(4-시아나토페닐)부탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)이소부탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)펜탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)-3-메틸부탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)-2,2-디메틸프로판, 2,2-비스(4-시아나토페닐)부탄, 2,2-비스(4-시아나토페닐)펜탄, 2,2-비스(4-시아나토페닐)헥산, 2,2-비스(4-시아나토페닐)-3-메틸부탄, 2,2-비스(4-시아나토페닐)-4-메틸펜탄, 2,2-비스(4-시아나토페닐)-3,3-디메틸부탄, 3,3-비스(4-시아나토페닐)헥산, 3,3-비스(4-시아나토페닐)헵탄, 3,3-비스(4-시아나토페닐)옥탄, 3,3-비스(4-시아나토페닐)-2-메틸펜탄, 3,3-비스(4-시아나토페닐)-2-메틸헥산, 3,3-비스(4-시아나토페닐)-2,2-디메틸펜탄, 4,4-비스(4-시아나토페닐)-3-메틸헵탄, 3,3-비스(4-시아나토페닐)-2-메틸헵탄, 3,3-비스(4-시아나토페닐)-2,2-디메틸헥산, 3,3-비스(4-시아나토페닐)-2,4-디메틸헥산, 3,3-비스(4-시아나토페닐)-2,2,4-트리메틸펜탄, 2,2-비스(4-시아나토페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스(4-시아나토페닐)페닐메탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)-1-페닐에탄, 비스(4-시아나토페닐)비페닐메탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)사이클로펜탄, 1,1-비스(4-시아나토페닐)사이클로헥산, 2,2-비스(4-시아나토-3-이소프로필페닐)프로판, 1,1-비스(3-사이클로헥실-4-시아나토페닐)사이클로헥산, 비스(4-시아나토페닐)디페닐메탄, 비스(4-시아나토페닐)-2,2-디클로로에틸렌, 1,3-비스[2-(4-시아나토페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스[2-(4-시아나토페닐)-2-프로필]벤젠, 1,1-비스(4-시아나토페닐)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 4-[비스(4-시아나토페닐)메틸]비페닐, 4,4-디시아나토벤조페논, 1,3-비스(4-시아나토페닐)-2-프로펜-1-온, 비스(4-시아나토페닐)에테르, 비스(4-시아나토페닐)술피드, 비스(4-시아나토페닐)술폰, 4-시아나토벤조산-4-시아나토페닐에스테르(4-시아나토페닐-4-시아나토벤조에이트), 비스-(4-시아나토페닐)카보네이트, 1,3-비스(4-시아나토페닐)아다만탄, 1,3-비스(4-시아나토페닐)-5,7-디메틸아다만탄, 3,3-비스(4-시아나토페닐)이소벤조푸란-1(3H)-온(페놀프탈레인의 시아네이트), 3,3-비스(4-시아나토-3-메틸페닐)이소벤조푸란-1(3H)-온(o-크레졸프탈레인의 시아네이트), 9,9'-비스(4-시아나토페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-시아나토-3-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(2-시아나토-5-비페닐일)플루오렌, 트리스(4-시아나토페닐)메탄, 1,1,1-트리스(4-시아나토페닐)에탄, 1,1,3-트리스(4-시아나토페닐)프로판, α,α,α'-트리스(4-시아나토페닐)-1-에틸-4-이소프로필벤젠, 1,1,2,2-테트라키스(4-시아나토페닐)에탄, 테트라키스(4-시아나토페닐)메탄, 2,4,6-트리스(N-메틸-4-시아나토아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스(N-메틸-4-시아나토아닐리노)-6-(N-메틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 비스(N-4-시아나토-2-메틸 페닐)-4,4'-옥시디프탈이미드, 비스(N-3-시아나토-4-메틸페닐)-4,4'-옥시디프탈이미드, 비스(N-4-시아나토페닐)-4,4'-옥시디프탈이미드, 비스(N-4-시아나토-2-메틸 페닐)-4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈이미드, 트리스(3,5-디메틸-4-시아나토벤질)이소시아누레이트, 2-페닐-3,3-비스(4-시아나토페닐)프탈이미딘, 2-(4-메틸페닐)-3,3-비스(4-시아나토페닐)프탈이미딘, 2-페닐-3,3-비스(4-시아나토-3-메틸 페닐)프탈이미딘, 1-메틸-3,3-비스(4-시아나토페닐)인돌린-2-온 및, 2-페닐-3,3-비스(4-시아나토페닐)인돌린-2-온을 들 수 있다.

[0189] 시아네이트에스테르 화합물을 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 합계량의 0.1~10배이고, 보다 바람직하게는 0.2~4배의 범위이다. 시아네이트에스테르 화합물의 배합량이 0.1~10배의 범위이면, 경화물의 내열성 및 유전 특성이 우수하다.

[0190] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 추가로 에폭시 수지를 배합할 수 있다. 배합할 수 있는 에폭시 수지로서는, 종래 공지의 에폭시 수지의 어느 것이나 사용할 수 있다. 에폭시 수지의 구체예로서는, 페놀류와 각종 알데히드와의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물의 중합물, 페놀류와 케톤류의 중축합물, 비스페놀류와 각종 알데히드의 중축합물 및 알코올류 등을 글리시딜화한 글리시딜에테르계 에폭시 수지, 4-비닐-1-사이클로헥센디에폭사이드나 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4'-에폭시사이클로헥산카복시레이트 등을 대표로 하는 지환식 에폭시 수지, 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄(TGDDM)이나 트리글리시딜-p-아미노페놀 등을 대표로 하는 글리시딜아민계 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지 등을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 이용해도 좋다. 또한, 페놀류와 비스할로게노메틸아르알킬 유도체 또는 아르알킬알코올 유도체를 축합 반응시킴으로써 얻어지는 페놀아르알킬 수지를 원료로 하고, 에피클로로하이드린과 탈염산 반응시킴으로써 얻어지는 에폭시 수지는, 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 에폭시 수

지로서 특히 바람직하다.

[0191] 에폭시 수지를 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지의 0.1~10배이고, 보다 바람직하게는 0.2~4배의 범위이다. 에폭시 수지의 배합량이 0.1~10배의 범위이면, 경화물의 강도 및 유전 특성이 우수하다.

[0192] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 추가로 페놀 수지를 갖는 화합물을 배합할 수 있다. 배합할 수 있는 페놀 수지로서는, 종래 공지의 페놀 수지의 어느 것이나 사용할 수 있다. 페놀 수지의 구체예로서는 비스페놀류(비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 비페놀, 비스페놀 AD 등), 페놀류(페놀, 알킬 치환 페놀, 방향족 치환 페놀, 나프톨, 알킬 치환 나프톨, 디하이드록시벤젠, 알킬 치환 디하이드록시벤젠, 디하이드록시나프탈렌 등)와 각종 알데히드(포름알데히드, 아세트알데히드, 알킬알데히드, 벤즈알데히드, 알킬 치환 벤즈알데히드, 하이드록시벤즈알데히드, 나프토알데히드, 글루타르알데히드, 프탈알데히드, 크로톤알데히드, 신남알데히드 등)와의 중축합물, 페놀류와 각종 디엔 화합물(디사이클로펜타디엔, 테르펜류, 비닐사이클로헥센, 노르보르나디엔, 비닐노르보르넨, 테트라하이드로인덴, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디이소프로페닐비페닐, 부타디엔, 이소프렌 등)의 중합물, 페놀류와 케톤류(아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논 등)의 중축합물, 페놀류와 방향족 디메탄올류(벤젠디메탄올, α,α,α',α'-벤젠디메탄올, 비페닐디메탄올, α,α,α',α'-비페닐디메탄올 등)와의 중축합물, 페놀류와 방향족 디클로로메틸류(α,α'-디클로로자일렌, 비스클로로메틸비페닐 등)의 중축합물, 비스페놀류와 각종 알데히드의 중축합물 및, 이들의 변성물을 들 수 있지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 이용해도 좋다. 또한, 페놀류와 상기의 비스할로게노메틸아르알킬 유도체 또는 아르알킬알코올 유도체를 축합 반응시킴으로써 얻어지는 페놀아르알킬 수지는, 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 페놀 수지로서 특히 바람직하다. 또한, 상기의 페놀 수지가 알릴기나 메탈릴기를 가진 것의 경우는, 말레이미드기에 대한 반응성이 수산기보다도 좋기 때문에, 경화 속도가 빨라짐과 함께, 가교점이 증가하기 때문에 강도나 내열성이 높아지기 때문에 바람직하다. 또한, 상기 페놀 수지의 수산기를 알릴화한 알릴에테르체나 메탈릴화한 메탈릴에테르체도 배합 가능하고, 수산기가 에테르화되어 있기 때문에 흡수성이 낮아진다.

[0193] 페놀 수지를 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 합계량의 0.1~10배이고, 보다 바람직하게는 0.2~4배의 범위이다. 페놀 수지의 배합량이 0.1~10배의 범위이면, 경화물의 접착 강도 및 유전 특성이 우수하다.

[0194] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 옥세탄 수지로서는, 일반적으로 공지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 옥세탄, 2-메틸옥세탄, 2,2-디메틸옥세탄, 3-메틸옥세탄, 3,3-디메틸옥세탄 등의 알킬옥세탄, 3-메틸-3-메톡시메틸옥세탄, 3,3-디(트리플루오로메틸)퍼플루옥세탄, 2-클로로메틸옥세탄, 3,3-비스(클로로메틸)옥세탄, 비페닐형 옥세탄, OXT-101(도아고세이 가부시키가이샤 제조, 상품명) 및, OXT-121(도아고세이 가부시키가이샤 제조, 상품명) 등을 들 수 있다, 특별히 제한되는 것은 아니다. 이들 옥세탄 수지는, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0195] 옥세탄 수지를 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 합계량의 0.1~10배이고, 보다 바람직하게는 0.2~4배의 범위이다. 옥세탄 수지의 배합량이 0.1~10배의 범위이면, 경화물의 접착 강도 및 유전 특성이 우수하다.

[0196] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 카보디이미드 화합물로서는, 적어도 분자 중에 1개 이상의 카보디이미드기를 갖고 있으면 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 공지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 디사이클로헥실카보디이미드, 디이소프로필카보디이미드, 디메틸카보디이미드, 디이소부틸카보디이미드, 디옥틸카보디이미드, t-부틸이소프로필카보디이미드, 디페닐카보디이미드, 디-t-부틸카보디이미드, 디-β-나프틸카보디이미드, N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카보디이미드, 2,6,2',6'-테트라이소프로필디페닐카보디이미드, 환상 카보디이미드, 카보디라이트(등록상표: 닛신보케미컬 가부시키가이샤 제조) 및, 스타박솔(등록상표: LANXESS Deutschland GmbH 제조) 등의 폴리카보디이미드 등을 들 수 있다. 이들 카보디이미드 화합물은, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0197] 카보디이미드 화합물을 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 합계량의 0.1~10배이고, 보다 바람직하게는 0.2~4배의 범위이다. 카보디이미드 화합물의 배합량이 0.1~10배의 범위이면, 경화물의 접착 강도 및 유전 특성이 우수하다.

[0198] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 벤조옥사진 화합물로서는, 1분자 중에 2개 이상의 디하이드로

벤조옥사진환을 갖는 화합물이면, 일반적으로 공지의 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 비스페놀 A형 벤조옥사진 BA-BXZ(코니시카가쿠 가부시키가이샤 제조, 상품명), 비스페놀 F형 벤조옥사진 BF-BXZ(코니시카가쿠 가부시키가이샤 제조, 상품명), 비스페놀 S형 벤조옥사진 BS-BXZ(코니시카가쿠 가부시키가이샤 제조, 상품명), 페놀프탈레인형 벤조옥사진 등을 들 수 있지만, 특별히 제한되는 것은 아니다. 이들 벤조옥사진 화합물은, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0199] 벤조옥사진 화합물을 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 합계량의 0.1~10배이고, 보다 바람직하게는 0.2~4배의 범위이다. 벤조옥사진 화합물의 배합량이 0.1~10배의 범위이면, 경화물의 접착 강도 및 유전 특성이 우수하다.

[0200] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 배합할 수 있는 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물로서는, 1분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물이면, 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 공지의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, (메타)아크릴로일기 및, 비닐기 등을 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0201] 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 배합하는 경우, 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 중량비로 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 합계량의 0.1~10배이고, 보다 바람직하게는 0.2~4배의 범위이다. 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물의 배합량이 0.1~10배의 범위이면, 경화물의 접착 강도 및 유전 특성이 우수하다.

[0202] (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물로서는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 모노메틸에테르, 페닐에틸(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 부탄디올디(메타)아크릴레이트, 헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 노난디올디(메타)아크릴레이트, 글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리스(메타)아크릴로일옥시에틸이소시아누레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 아디프산 에폭시디(메타)아크릴레이트, 비스페놀에틸렌옥사이드디(메타)아크릴레이트, 수소화 비스페놀에틸렌옥사이드(메타)아크릴레이트, 비스페놀디(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 하이드록시피발산 네오펜글리콜디(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨폴리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리에틸올프로판트리(메타)아크릴레이트 및, 그의 에틸렌옥사이드 부가물; 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트 및, 그의 에틸렌옥사이드 부가물; 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 및, 그의 에틸렌옥사이드 부가물을 들 수 있다.

[0203] 또한, 이 외에도, (메타)아크릴로일기와 우레탄 결합을 동일 분자 내에 겸비하는 우레탄(메타)아크릴레이트류; (메타)아크릴로일기와 에스테르 결합을 동일 분자 내에 겸비하는 폴리에스테르(메타)아크릴레이트류; 에폭시 수지로부터 유도되고, (메타)아크릴로일기를 겸비하는 에폭시(메타)아크릴레이트류; 이들의 결합이 복합적으로 이용되고 있는 반응성 올리고머 등도 들 수 있다.

[0204] 우레탄(메타)아크릴레이트류란, 수산기 함유 (메타)아크릴레이트와 폴리이소시아네이트, 필요에 따라서 이용되는 그 외 알코올류와의 반응물을 들 수 있다. 예를 들면, 하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 하이드록시부틸(메타)아크릴레이트 등의 하이드록시알킬(메타)아크릴레이트류; 글리세린 모노(메타)아크릴레이트, 글리세린디(메타)아크릴레이트 등의 글리세린(메타)아크릴레이트류; 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등의 당(糖) 알코올(메타)아크릴레이트류와, 톨루엔디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트, 자일렌디이소시아네이트, 수소 첨가 자일렌디이소시아네이트, 디사이클로헥산메틸렌디이소시아네이트 및, 그들의 이소시아누레이트, 뷰렛 반응물 등의 폴리이소시아네이트 등을 반응시킨, 우레탄(메타)아크릴레이트류를 들 수 있다.

[0205] 폴리에스테르(메타)아크릴레이트류란, 예를 들면, 카프로락톤 변성 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 및/또는 프로필렌옥사이드 변성 프탈산 (메타)아크릴레이트, 에틸렌옥사이드 변성 숙신산 (메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트 등의 단관능 (폴리)에스테르(메타)아크릴레이트류; 하이드록시피발산 에스테르네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 하이드록시피발산 에스테르네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 에피클로로하이드린 변성 프탈산 디(메타)아크릴레이트 등의 디(폴리)에스테르(메타)아크릴레이트류; 트리메틸올프로판 또는 글리세린 1몰에 1몰 이상의 ε-카프로락톤,

γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 디 또는 트리(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0206] 펜타에리트리톨, 디메틸올프로판, 트리메틸올프로판, 또는 테트라메틸올프로판 1몰에, 1몰 이상의 ε-카프로락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 디, 트리 또는 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 1몰에 1몰 이상의 ε-카프로락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등의 환상 락톤 화합물을 부가하여 얻은 트리올의 모노, 또는 폴리(메타)아크릴레이트의 트리올, 테트라올, 펜타올 또는 헥사올 등의 다가 알코올의 모노(메타)아크릴레이트 또는 폴리(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0207] 또한, (폴리)에틸렌글리콜, (폴리)프로필렌글리콜, (폴리)테트라메틸렌글리콜, (폴리)부틸렌글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 헥산디올 등의 디올 성분과, 말레산, 푸마르산, 숙신산, 아디프산, 프탈산, 이소프탈산, 헥사하이드로프탈산, 테트라하이드로프탈산, 다이머산, 세바스산, 아젤라산, 5-나트륨술포이소프탈산 등의 다염기산 및, 이들의 무수물의 반응물인 폴리에스테르폴리올의 (메타)아크릴레이트; 상기 디올 성분과 다염기산 및 이들의 무수물과 ε-카프로락톤, γ-부티로락톤, δ-발레로락톤 등으로 이루어지는 환상 락톤 변성 폴리에스테르디올의 (메타)아크릴레이트 등의 다관능 (폴리)에스테르(메타)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

[0208] 에폭시(메타)아크릴레이트류란, 에폭시기를 갖는 화합물과 (메타)아크릴산의 카복시레이트 화합물이다. 예를 들면, 페놀 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트, 크레졸 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트, 트리스하이드록시페닐메탄형 에폭시(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜타디엔페놀형 에폭시(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A형 에폭시(메타)아크릴레이트, 비스페놀 F형 에폭시(메타)아크릴레이트, 비페놀형 에폭시(메타)아크릴레이트, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시(메타)아크릴레이트, 나프탈렌 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트, 글리옥살형 에폭시(메타)아크릴레이트, 복소환식 에폭시(메타)아크릴레이트 등 및, 이들의 산 무수물 변성 에폭시아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0209] 비닐기를 갖는 화합물로서는, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 하이드록시에틸비닐에테르, 에틸렌글리콜디비닐에테르 등의 비닐에테르류를 들 수 있다. 스티렌류로서는, 스티렌, 메틸스티렌, 에틸스티렌, 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 그 외 비닐 화합물로서는 트리알릴이소시아누레이트, 트리메타알릴이소시아누레이트, 비스알릴나디이미드 등을 들 수 있다.

[0210] 이들 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물은, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0211] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 추가로 산 무수물기를 갖는 화합물을 배합할 수 있다. 배합할 수 있는 산 무수물기를 갖는 화합물로서는, 종래 공지의 어느 것이나 사용할 수 있다. 산 무수물기를 갖는 화합물의 구체예로서는 1,2,3,4-부탄테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-사이클로펜탄테트라카본산 2무수물, 1,2,4,5-사이클로헥산테트라카본산 2무수물, 피로멜리트산 무수물, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로푸릴)-3-메틸-3-사이클로헥센-1,2-디카본산 무수물, 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카본산 무수물 등을 들 수 있다. 산 무수물기를 갖는 화합물은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 또한, 산 무수물기와 아민이 반응한 결과, 암산이 되지만, 추가로 200℃～300℃에서 가열하면 탈수 반응에 의해 이미드 구조가 되어, 내열성이 매우 우수한 재료가 된다.

[0212] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 추가로 경화 촉진제 (D)를 배합할 수 있다. 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-디아자바이사이클로(5,4,0)운데센-7, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 벤질디메틸아민 등의 아민류, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀 등의 포스핀류, 옥틸산 주석, 옥틸산 아연, 디부틸주석 디말레에이트, 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, 3불화 붕소 등의 루이스산, 탄산 나트륨이나 염화 리튬 등의 염류 등을 들 수 있다.

[0213] 경화 촉진제 (D)의 구체예를 이하에 나타낸다.

[0214] 유기 과산화물계 중합 개시제로서는, 예를 들면, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 메틸사이클로헥산온퍼옥사이드, 메틸아세토아세테이트퍼옥사이드, 아세틸아세톤퍼옥사이드, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)사이클로헥산, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)3,3,5-트리메틸사이클로헥산, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산, 2,2-비스(4,4-디-t-부틸퍼옥시사이클로헥실)프로판,

1,1-비스(t-부틸퍼옥시)사이클로도데칸, n-부틸4,4-비스(t-부틸퍼옥시)발레레이트, 2,2-비스(t-부틸퍼옥시)부탄, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-2-메틸사이클로헥산, t-부틸하이드로퍼옥사이드, p-멘탄하이드로퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, t-헥실하이드로퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산, α,α'-비스(t-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥신-3, 이소부티릴퍼옥사이드, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 라우로일퍼옥사이드, 신남산 퍼옥사이드, m-톨루오일퍼옥사이드, 벤조일퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 비스(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디-3-메톡시부틸퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트, 디(3-메틸-3-메톡시부틸)퍼옥시디카보네이트, 디(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트, α,α'-비스(네오데카노일퍼옥시)디이소프로필벤젠, 쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, 1,1,3,3,-테트라메틸부틸퍼옥시네오데카노에이트, 1-사이클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시네오데카노에이트, t-헥실퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-헥실퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)헥산, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1-사이클로헥실-1-메틸에틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시이소부틸레이트, t-부틸퍼옥시말레익애시드, t-부틸퍼옥시라우레이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시이소프로필모노카보네이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실모노카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(벤조일퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시아세테이트, t-헥실퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시-m-톨루오일벤조에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 비스(t-부틸퍼옥시)이소프탈레이트, t-부틸퍼옥시알릴모노카보네이트, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카보닐)벤조페논 등을 들 수 있다.

[0215] 또한, 아조계 중합 개시제의 예로서는, 2-페닐아조-4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴, 1-[(1-시아노-1-메틸에틸)아조]포름아미드, 1,1'-아조비스(사이클로헥산-1-카보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-페닐프로피온아미딘)디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[N-(4-클로로페닐)-2-메틸프로피온아미딘]디하이드리드클로라이드, 2,2'-아조비스[N-(4-하이드로페닐)-2-메틸프로피온아미딘]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(페닐메틸)프로피온아미딘]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-프로페닐)프로피온아미딘]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[N-(2-하이드록시에틸)-2-메틸프로피온아미딘]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(5-메틸-2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(4,5,6,7-테트라하이드로-1H-1,3-디아제핀-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(3,4,5,6-테트라하이드로피리미딘-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(5-하이드록시-3,4,5,6-테트라하이드로피리미딘-2-일)프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-[1-(2-하이드록시에틸)-2-이미다졸린 2-일]프로판]디하이드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)에틸]프로피온아미드], 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)프로피온아미드], 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2,4,4-트리메틸펜탄), 2,2'-아조비스(2-메틸프로판), 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 4,4'-아조비스(4-시아노펜탄산), 2,2'-아조비스[2-(하이드록시메틸)프로피오니트릴] 등을 들 수 있다.

[0216] 추가로 경화 촉진제 (D)로서, 예를 들면, 포스핀 화합물, 포스포늄염을 갖는 화합물, 이미다졸계 화합물 등을 들 수 있고, 이들 중의 1종 또는 2종 이상을 배합하여 이용할 수 있다. 그 중에서도 이미다졸계 화합물이 바람직하다. 이미다졸계 화합물은, 특히 우수한 촉매로서의 기능을 갖는 것인 점에서, 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 중합 반응을 보다 확실히 촉진시킬 수 있다.

[0217] 이미다졸계 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-페닐-4,5-디하이드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 1-비닐-2-메틸이미다졸, 1-프로필-2-메틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 1-시아노메틸-2-메틸-이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸 및, 2-에틸-4-메틸이미다졸인 것이 바람직하다. 이들 화합물을 이용함으로써, 말레이미드 수지 (A) 및 (B)의 반응이 보다 촉진되어, 얻어지는 경화물의 내열성이 향상한다는 이점이 얻어진다. 이들은 1종 단독으로

또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0218] 포스핀 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 에틸포스핀, 프로필포스핀과 같은 알킬포스핀, 페닐포스핀 등의 1급 포스핀; 디메틸포스핀, 디에틸포스핀과 같은 디알킬포스핀, 디페닐포스핀, 메틸페닐포스핀, 에틸페닐포스핀 등의 2급 포스핀; 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀과 같은 트리알킬포스핀, 트리사이클로헥실포스핀, 트리페닐포스핀, 알킬디페닐포스핀, 디알킬페닐포스핀, 트리벤질포스핀, 트리톨릴포스핀, 트리-p-스티릴포스핀, 트리스(2,6-디메톡시페닐)포스핀, 트리-4-메틸페닐포스핀, 트리-4-메톡시페닐포스핀, 트리-2-시아노에틸포스핀 등의 3급 포스핀 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 3급 포스핀이 바람직하게 사용된다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0219] 포스포늄염을 갖는 화합물로서는, 테트라페닐포스포늄염, 알킬트리페닐포스포늄염, 테트라알킬포스포늄 등을 갖는 화합물을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 테트라페닐포스포늄-티오시아네이트, 테트라페닐포스포늄-테트라-p-메틸페닐보레이트, 부틸트리페닐포스포늄-티오시아네이트, 테트라페닐포스포늄-프탈산, 테트라부틸포스포늄-1,2-사이클로헥실디카본산, 테트라부틸포스포늄-1,2-사이클로헥실디카본산 등을 들 수 있다.

[0220] 경화 촉진제 (D)는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0221] 경화 촉진제 (D)의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 반응성 수지 성분의 총량 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부인 것이 바람직하고, 0.5~5질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0222] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 상기 성분 이외의 (E) 성분으로서, 예를 들면, 광 중합 개시제, 무기 충전재, 이형제, 난연제, 이온 트랩제, 산화 방지제, 접착 부여제, 저응력제, 착색제, 커플링제를, 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에 있어서 배합해도 좋다.

[0223] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 필요에 따라서 광 중합 개시제를 포함할 수 있다. 열 경화 뿐만 아니라 자외선 조사에 의한 경화도 행함으로써, 더욱 가교 밀도가 높아져, 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0224] (광 중합 개시제)

[0225] 본 발명의 광 중합 개시제로서는, 특별히 제한되지 않고, 종래 이용되고 있는 것을 적절히 채용할 수 있고, 예를 들면, 아세토페논, 2,2-디메톡시아세토페논, p-디메틸아미노아세토페논, 미힐러케톤, 벤질, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인n-프로필에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인n-부틸에테르, 벤질디메틸케탈, 티옥사톤, 2-클로로티옥사손, 2-메틸티옥사톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐-케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온,
2-하이드록시-1-{4-[4-(2-하이드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질]페닐}-2-메틸-프로판-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부탄온, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀 옥사이드, 1,2-옥탄디온,1-[4-(페닐티오)페닐]-,2-(O-벤조일옥심), 에탄온,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]-,1-(O-아세틸옥심), 2,4-디메틸티옥산톤 등의 광 중합 개시제를 들 수 있다. 이러한 광 중합 개시제로서는, 1종을 단독으로 이용해도 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0226] 이들 중에서도, 본 발명의 광 중합 개시제로서는, 반도체의 보호막 등의 제조 공정에 표준적으로 이용되고 있는 축소 투영 노광기(스텝퍼; 광원 파장: 365㎚, 436㎚)를 이용하여 미세한 패턴 형성을 할 수 있다는 관점에서, 노광 파장 310~436㎚(보다 바람직하게는 365㎚)에 있어서 효율 좋게 라디칼을 발생하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 말레이미드기는 일반적으로 라디칼에 의한 단독 중합을 행하지 않고, 주로 광 중합 개시제로부터 발생한 라디칼과의 반응에 의해 비스말레이미드 화합물의 2량화 반응이 진행되어 가교 구조가 형성된다. 이 때문에, 비스말레이미드 화합물은 일반적으로 광 중합성 화합물로서 이용되는 아크릴 화합물 등과 비교하여 외관상 반응성이 부족하다고 본 발명자들은 추찰한다. 따라서, 보다 효율적으로 라디칼을 발생시킬 수 있고, 노광 파장 310~436㎚(보다 바람직하게는 365㎚)에 있어서의 반응성이 높아진다는 관점에서, 본 발명의 광 중합 개시제로서는, 옥심 구조 또는 티옥산톤 구조를 갖는 화합물인 것이 더욱 바람직하다.

[0227] 이러한 광 중합 개시제로서는, 예를 들면, 옥심 구조를 갖는 1,2-옥탄디온,1-[4-(페닐티오)페닐]-,2-(O-벤조일옥심)(BASF재팬 제조, 「IRGACURE OXE-01」), 에탄온,1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]-,1-(O-아세틸옥심)(BASF재팬 제조, 「IRGACURE OXE-02」), 티옥산톤 구조를 갖는 2,4-디메틸티옥산톤(닛뽄가야쿠 주식회사 제조, 「DETX-S」)을 들 수 있다. 이러한 빛에 의한 라디칼 생성 능력이 높은 광 중합 개시제는, 통상의 아크릴 화합물 등의 광 중합에 이용하는 경우에는 반응성이 지나치게 높아 반응의 제어가 어려워지는 경향이 있

지만, 본 발명에 있어서는 적합하게 이용할 수 있다.

[0228] (충전재)

[0229] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 도막성이나 내열성 등의 제(諸)특성을 향상시키기 위해, 충전재를 추가로 포함할 수 있다. 충전재로서는, 절연성을 갖고, 파장 405㎚(h선)에 대한 투과성을 저해하지 않는 것인 것이 바람직하다. 충전재로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 실리카(예를 들면, 천연 실리카, 용융 실리카, 아모퍼스 실리카, 중공 실리카 등), 알루미늄 화합물(예를 들면, 베이마이트, 수산화 알루미늄, 알루미나, 질화 알루미늄 등), 붕소 화합물(예를 들면, 질화 붕소 등), 마그네슘 화합물(예를 들면, 산화 마그네슘, 수산화 마그네슘 등), 칼슘 화합물(예를 들면, 탄산 칼슘 등), 몰리브덴 화합물(예를 들면, 산화 몰리브덴, 몰리브덴산 아연 등), 바륨 화합물(예를 들면, 황산 바륨, 규산 바륨 등), 탤크(예를 들면, 천연 탤크, 소성 탤크 등), 마이카(운모), 유리(예를 들면, 단섬유상 유리, 구상 유리, 미분말 유리(예를 들면, E 유리, T 유리, D 유리 등) 등), 실리콘 파우더, 불소 수지계 충전재, 우레탄 수지계 충전재, (메타)아크릴 수지계 충전재, 폴리에틸렌계 충전재, 스티렌·부타디엔 고무 및, 실리콘 고무 등을 들 수 있다. 이들 충전재는, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0230] 이들 중에서도, 실리카, 베이마이트, 황산 바륨, 실리콘 파우더, 불소 수지계 충전재, 우레탄 수지계 충전재, (메타)아크릴 수지계 충전재, 폴리에틸렌계 충전재, 스티렌·부타디엔 고무 및, 실리콘 고무로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0231] 이들 충전재는, 후술의 실란 커플링제 등으로 표면 처리되어 있어도 좋다.

[0232] 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물의 내열성을 향상시키고, 또한 양호한 도막성이 얻어진다는 관점에서, 실리카가 바람직하고, 용융 실리카가 보다 바람직하다. 실리카의 구체예로서는, 덴카(주) 제조의 SFP-130MC 등, (주)아드마텍스 제조의 SC2050-MB, SC1050-MLE, YA010C-MFN 및, YA050C-MJA 등을 들 수 있다.

[0233] 충전재의 입경은, 특별히 한정되지 않지만, 통상 0.005～100㎛이고, 바람직하게는 0.01～50㎛이다.

[0234] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 충전재의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 경화물의 내열성을 양호하게 한다는 관점에서, 경화성 수지 조성물 중의 수지 고형분 100질량부에 대하여, 1000질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 500질량부 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 300질량부 이하로 하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 충전재를 함유하는 경우, 하한값은, 특별히 한정되지 않지만, 도막성이나 내열성 등의 제특성을 향상시키는 효과가 얻어지는 관점에서, 경화성 수지 조성물 중의 수지 고형분 100질량부에 대하여, 통상 1질량부이다.

[0235] (실란 커플링제 및 습윤 분산제)

[0236] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 충전재의 분산성, 폴리머 및/또는 수지와, 충전재의 접착 강도를 향상시키기 위해, 실란 커플링제 및/또는 습윤 분산제를 병용하는 것도 가능하다.

[0237] 이들 실란 커플링제로서는, 일반적으로 무기물의 표면 처리에 사용되고 있는 실란 커플링제이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체예로서는, 예를 들면, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필디메톡시메틸실란, 3-아미노프로필디에톡시메틸실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디메톡시메틸실란, N-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필디에톡시메틸실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란, [3-(6-아미노헥실아미노)프로필]트리메톡시실란 및, [3-(N,N-디메틸아미노)-프로필]트리메톡시실란 등의 아미노실란계; 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필디메톡시메틸실란, 3-글리시독시프로필디에톡시메틸실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 및, [8-(글리시딜옥시)-n-옥틸]트리메톡시실란 등의 에폭시실란계; 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 디메톡시메틸비닐실란, 디에톡시메틸비닐실란, 트리메톡시(7-옥텐-1-일)실란 및, 트리메톡시(4-비닐페닐)실란 등의 비닐실란계; 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필디메톡시메틸실란, 3-메타크릴옥시프로필디에톡시메틸실란 등의 메타크릴실란계, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란 및, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 아크릴실란계; 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란 및, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란 등의 이소시아네이트실란계; 트리스(트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트 등의 이소시아누레이트실란계; 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 및, 3-메르캅토프로필디메톡시메틸실란 등의 메르캅토실란계; 3-우레이도프로필트리에톡시실란 등의 우레이도실란계; p-스티릴트리메톡시실란 등의 스티릴실란계; N-[2-(N-비닐벤질아미노)에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란 염산염

등의 카티오닉실란계; [3-(트리메톡시실릴)프로필]숙신산 무수물 등의 산 무수물계; 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디메톡시메틸페닐실란, 디에톡시메틸페닐실란 및, p-톨릴트리메톡시실란 등의 페닐실란계; 트리메톡시(1-나프틸)실란 등의 아릴실란계를 들 수 있다. 이들 실란 커플링제는, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0238] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 실란 커플링제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 경화성 수지 조성물 중의 수지 고형분 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부이다. 습윤 분산제로서는, 도료용으로 사용되고 있는 분산 안정제이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체예로서는, 예를 들면, 빅케미·재팬(주) 제조의 DISPERBYK(등록상표)-110, 111, 118, 180, 161, BYK(등록상표)-W996, W9010, W903 등의 습윤 분산제를 들 수 있다. 이들 습윤 분산제는, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0239] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 습윤 분산제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 경화성 수지 조성물 중의 수지 고형분 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부이다.

[0240] (유기 용제)

[0241] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라서, 유기 용제를 함유하고 있어도 좋다. 유기 용제를 이용하면, 경화성 수지 조성물의 조제 시에 있어서의 점도를 조정할 수 있다. 유기 용제의 종류는, 경화성 수지 조성물 중의 수지의 일부 또는 전부를 용해 가능한 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체예로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤 및, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 사이클로펜탄온 및, 사이클로헥산온 등의 지환식 케톤류; 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 및, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등의 셀로솔브계 용매; 락트산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 아세트산 이소아밀, 락트산 에틸, 메톡시프로피온산 메틸, 하이드록시이소부티르산 메틸 및, γ-부티로락톤 등의 에스테르계 용매; 디메틸아세트아미드 및, 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등의 극성 용제류; 톨루엔 및, 자일렌, 아니솔 등의 방향족 탄화수소 등의 무극성 용제, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸이미다졸리디논 등의 아미드계 용제, 테트라메틸렌술폰 등의 술폰류를 들 수 있다.

[0242] 이들 유기 용제는, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0243] (그 외의 성분)

[0244] 본 발명의 경화성 수지 조성물에는, 본 발명의 특성이 손상되지 않는 범위에 있어서, 지금까지 예로 들어지지 않은 열 경화성 수지, 열 가소성 수지 및, 그의 올리고머, 엘라스토머류 등의 여러 가지의 고분자 화합물; 지금까지 예로 들어지지 않은 난연성의 화합물; 첨가제 등의 병용도 가능하다. 이들은 일반적으로 사용되고 있는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 난연성의 화합물에서는, 멜라민이나 벤조구아나민 등의 질소 함유 화합물 및, 인계 화합물의 포스페이트 화합물, 방향족 축합 인산 에스테르, 할로겐 함유 축합 인산 에스테르 등을 들 수 있다. 첨가제로서는, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 형광 증백제, 광 증감제, 염료, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 등의 안료, 카본 블랙, 증점제, 윤활제, 소포제, 표면 조정제, 광택제, 중합 금지제, 경화 촉진제 등을 들 수 있다. 이들 성분은, 1종 단독 또는 2종 이상을 적절히 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0245] 본 발명의 경화성 수지 조성물에 있어서, 그 외의 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 통상, 경화성 수지 조성물 중의 수지 고형분 100질량부에 대하여, 각각 0.1~10질량부이다.

[0246] (경화성 수지 조성물의 제조 방법)

[0247] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 상기 성분 (A)~(D)와, 필요에 따라서, 수지 또는 화합물, 광 경화 개시제, 충전재, 그 외의 성분 및, 첨가제 등을 적절히 혼합함으로써 조제된다. 본 발명의 수지 조성물은, 후술하는 본 발명의 수지 시트를 제작할 때의 바니시로서, 적합하게 사용할 수 있다.

[0248] 본 발명의 경화성 수지 조성물의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 상기한 각 성분을 순차 용제에 배합하여, 충분히 교반하는 방법을 들 수 있다.

[0249] 경화성 수지 조성물의 제조 시에는, 필요에 따라서, 각 성분을 균일하게 용해 또는 분산시키기 위한 공지의 처리(교반, 혼합, 혼련 처리 등)를 행할 수 있다. 구체적으로는, 적절한 교반 능력을 갖는 교반기를 부설한 교반조를 이용하여 교반 분산 처리를 행함으로써, 경화성 수지 조성물에 대한 충전재의 분산성을 향상시킬 수 있다. 상기의 교반, 혼합, 혼련 처리는, 예를 들면, 초음파 호모게나이저 등의 분산을 목적으로 한 교반 장치, 3축

롤, 볼 밀, 비즈 밀, 샌드 밀 등의 혼합을 목적으로 한 장치, 또는, 공전 또는 자전형의 혼합 장치 등의 공지의 장치를 이용하여 적절히 행할 수 있다. 또한, 본 발명의 경화성 수지 조성물의 조제 시에 있어서는, 필요에 따라서 유기 용제를 사용할 수 있다. 유기 용제의 종류는, 경화성 수지 조성물 중의 수지를 용해 가능한 것이면, 특별히 한정되지 않고, 그의 구체예는, 상기한 바와 같다.

[0250] 본 발명의 경화성 수지 조성물은 프리폴리머화해도 좋다. 예를 들면 말레이미드 수지와 시아네이트에스테르 화합물을 촉매의 존재하 또는 부존재하, 용제의 존재하 또는 부존재하에 있어서 가열함으로써 프리폴리머화한다. 마찬가지로, 본 발명의 말레이미드 수지와, 필요에 의해 에폭시 수지, 아민 화합물, 말레이미드계 화합물, 시아네이트에스테르 화합물, 페놀 수지, 산 무수물 화합물 및 그 외 첨가제를 추가하여 프리폴리머화해도 좋다.

[0251] (용도)

[0252] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 절연성의 수지 조성물이 필요시되는 용도에 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프리프레그, 수지 시트, 회로 기판(적층판 용도, 다층 프린트 배선판 용도 등), 솔더 레지스트, 언더 필재, 다이본딩재, 반도체 봉지재, 구멍 매입 수지, 부품 매입 수지, 섬유 강화 복합 재료 등의 용도에 사용할 수 있다. 그들 중에서도, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 칩 및 기판 등과의 보다 우수한 접착성과 함께, 내열성 및 열 안정성이 우수하기 때문에, 다층 프린트 배선판의 절연층용으로서, 또는 솔더 레지스트용으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0253] (경화물)

[0254] 본 발명의 경화물은, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 경화시켜 이루어진다. 경화물은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 경화성 수지 조성물을 용융 또는 용매에 용해시킨 후, 형(型) 내에 유입하고, 열이나 빛 등을 이용하여 통상의 조건으로 경화시킴으로써 얻을 수 있다. 열 경화의 경우, 경화 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 경화가 효율적으로 진행되고, 또한 얻어지는 경화물의 열화를 방지하는 관점에서, 120℃ 내지 300℃의 범위내가 바람직하다. 광 경화의 경우, 빛의 파장 영역은, 특별히 한정되지 않지만, 광 중합 개시제 등에 의해 효율적으로 경화가 진행되는 100㎚ 내지 500㎚의 범위에서 경화시키는 것이 바람직하다.

[0255] (수지 시트)

[0256] 본 발명의 수지 시트는, 지지체와, 상기 지지체의 편면 또는 양면에 배치된 수지층을 갖고, 상기 수지층이, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함하는, 지지체 부착 수지 시트이다. 수지 시트는, 경화성 수지 조성물을 지지체 상에 도포 및, 건조하여 제조할 수 있다. 본 발명의 수지 시트에 있어서의 수지층은, 칩 및 기판 등과의 우수한 접착성과 함께, 우수한 내열성 및 열 안정성을 갖는다.

[0257] 지지체는, 공지의 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 폴리이미드 필름, 폴리아미드 필름, 폴리에스테르 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리비닐알코올 필름, 트리아세틸아세테이트 필름 및, 에틸렌테트라플루오로에틸렌 공중합체 필름; 동박(銅箔), 알루미박 등의 도체박; 유리판, SUS판 및, FRP 등을 들 수 있다.

[0258] 수지 필름은, 수지층으로부터의 박리를 용이하게 하기 위해, 박리제가 표면에 도포되어 있는 것을 적합하게 사용할 수 있다. 수지 필름의 두께는, 5~100㎛의 범위인 것이 바람직하고, 10~50㎛의 범위인 것이 보다 바람직하다. 이 두께가 5㎛ 미만에서는, 지지체 박리 시에 지지체가 갈라지기 쉬워지는 경향이 있고, 두께가 100㎛를 초과하면, 지지체 상으로부터 노광할 때의 해상도가 저하하는 경향이 있다.

[0259] 또한, 본 발명의 수지 시트는, 그의 수지층은, 보호 필름으로 보호되어 있어도 좋다. 수지층측을 보호 필름으로 보호함으로써, 수지층 표면으로의 먼지 등의 부착이나 흠집을 방지할 수 있다. 보호 필름으로서는, 수지 필름과 마찬가지의 재료에 의해 구성된 필름을 이용할 수 있다. 보호 필름의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 1~50㎛의 범위인 것이 바람직하고, 5~40㎛의 범위인 것이 보다 바람직하다. 두께가 1㎛ 미만에서는, 보호 필름의 취급성이 저하하는 경향이 있고, 50㎛를 초과하면 염가성이 뒤떨어지는 경향이 있다. 또한, 보호 필름은, 수지층과 지지체의 접착력에 대하여, 수지층과 보호 필름의 접착력의 쪽이 작은 것이 바람직하다.

[0260] 본 발명의 수지 시트의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 지지체에 도포하여, 건조함으로써 유기 용제를 제거함으로써, 수지 시트를 제조하는 방법 등을 들 수 있다.

[0261] 도포 방법은, 예를 들면, 롤 코터, 콤마 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 바 코터, 립 코터, 나이프 코터 및, 스퀴즈 코터 등을 이용한 공지의 방법으로 행할 수 있다. 상기 건조는, 예를 들면, 60~200℃의 건조기

중에서, 1~60분 가열시키는 방법 등에 의해 행할 수 있다.

[0262] 수지층 중에 잔존하는 유기 용제량은, 후의 공정에서의 유기 용제의 확산을 방지하는 관점에서, 수지층의 총 질량에 대하여 5질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 수지층의 두께는, 취급성을 향상시킨다는 관점에서, 1~50㎛로 하는 것이 바람직하다.

[0263] 본 발명의 수지 시트는, 다층 프린트 배선판의 절연층의 제조용으로서 사용할 수 있다.

[0264] (프리프레그)

[0265] 본 발명에 있어서, 프리프레그는, 기재와, 상기 기재에 함침 또는 도포된, 경화성 수지 조성물을 포함한다. 프리프레그의 제조 방법은, 본 발명의 경화성 수지 조성물과, 기재를 조합하여 프리프레그를 제조하는 방법이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 기재에 함침 또는 도포시킨 후, 120~220℃의 건조기 중에서, 2~15분 정도 건조시키는 방법에 의해 반(半)경화(B 스테이지화)시킴으로써, 본 발명의 프리프레그를 제조할 수 있다. 이 때, 기재에 대한 경화성 수지 조성물의 부착량, 즉 반경화 후의 프리프레그의 100질량부에 대한 경화성 수지 조성물의 함유량(충전재를 포함함)은, 20~99질량부의 범위인 것이 바람직하다.

[0266] 프리프레그를 제조할 때에 이용되는 기재로서는, 각종 프린트 배선판 재료에 이용되고 있는 공지의 것을 이용할 수 있다. 기재로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 유리 섬유, 쿼츠 등의 유리 이외의 무기 섬유; 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 등의 유기 섬유; 액정 폴리에스테르 등의 직포를 들 수 있다. 기재의 형상으로서는, 직포, 부직포, 로빙, 촙드 스트랜드 매트 및, 서페이싱 매트 등이 알려져 있고, 이들의 어느 것이라도 좋다. 기재는, 1종류를 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 직포 중에서는, 특히 초개섬(超開纖) 처리나 눈막힘 처리를 실시한 직포가, 치수 안정성의 관점에서 적합하다. 액정 폴리에스테르 직포는, 전기 특성의 면으로부터 바람직하다. 기재의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 적층판 용도이면, 0.01~0.2㎜의 범위가 바람직하다.

[0267] (금속박 클래드 적층판)

[0268] 본 발명에 있어서, 금속박 클래드 적층판은, 본 발명의 수지 시트 및, 프리프레그로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 층과, 상기 층의 편면 또는 양면에 배치된 금속박을 갖고, 상기 층이, 본 발명의 경화성 수지 조성물의 경화물을 포함한다. 프리프레그를 이용하는 경우로서는, 예를 들면, 상기의 프리프레그 1매에 대하여, 또는 프리프레그를 복수매 겹친 것에 대하여, 그의 편면 또는 양면에 구리나 알루미늄 등의 금속박을 배치하여, 적층 성형함으로써 제작할 수 있다. 여기에서 이용되는 금속박은, 프린트 배선판 재료에 이용되고 있는 것이면, 특별히 한정되지 않지만, 압연 동박 및 전해 동박 등의 동박이 바람직하다. 금속박의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 2~70㎛인 것이 바람직하고, 3~35㎛인 것이 보다 바람직하다. 성형 조건으로서는, 통상의 프린트 배선판용 적층판 및 다층판의 제작 시에 이용되는 수법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 다단 프레스기, 다단 진공 프레스기, 연속 성형기, 또는 오토클레이브 성형기 등을 이용하여 온도 180~350℃, 가열 시간 100~300분, 면압 20~100kg/㎠의 조건으로 적층 성형함으로써 본 발명의 금속박 클래드 적층판을 제조할 수 있다. 또한, 상기의 프리프레그와, 별도 제작한 내층용의 배선판을 조합하여 적층 성형함으로써, 다층판을 제작할 수도 있다. 다층판의 제조 방법으로서는, 예를 들면, 상기한 프리프레그 1매의 양면에 35㎛의 동박을 배치하고, 상기 조건으로 적층 형성한 후, 내층 회로를 형성하고, 이 회로에 흑화 처리를 실시하여 내층 회로판을 형성한다. 추가로, 이 내층 회로판과 상기의 프리프레그를 교대로 1매씩 배치하고, 추가로 최외층에 동박을 배치하여, 상기 조건으로 바람직하게는 진공하에서 적층 성형한다. 이렇게 하여, 다층판을 제작할 수 있다.

[0269] 금속박 클래드 적층판은, 추가로 패턴 형성함으로써, 프린트 배선판으로서 적합하게 이용할 수 있다. 프린트 배선판은, 상법(常法)에 따라 제조할 수 있고, 그의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이하, 프린트 배선판의 제조 방법의 일 예를 나타낸다.

[0270] 우선, 상기의 금속박 클래드 적층판을 준비한다. 다음으로, 금속박 클래드 적층판의 표면에 에칭 처리를 실시하여 내층 회로를 형성함으로써, 내층 기판을 제작한다. 이 내층 기판의 내층 회로 표면에, 필요에 따라서 접착 강도를 높이기 위한 표면 처리를 실시하고, 이어서, 그의 내층 회로 표면에 상기의 프리프레그를 소요 매수 겹친다. 추가로, 그의 외측에 외층 회로용의 금속박을 적층하고, 가열 및, 가압하여 일체 성형한다. 이와 같이 하여, 내층 회로와 외층 회로용의 금속박과의 사이에, 기재 및, 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 절연층이 형성된 다층의 적층판이 제조된다. 이어서, 이 다층의 적층판에 스루홀이나 바이어 홀용의 천공 가공을 실시한 후, 이 구멍의 벽면에 내층 회로와 외층 회로용의 금속박을 도통시키는 도금 금속 피막을 형성한다.

추가로, 외층 회로용의 금속박에 에칭 처리를 실시하여 외층 회로를 형성함으로써, 프린트 배선판이 제조된다.

[0271] 상기의 제조예에서 얻어지는 프린트 배선판은, 절연층과, 이 절연층의 편면 또는 양면에 형성된 도체층을 갖고, 절연층이 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함하는 구성이 된다. 예를 들면, 본 발명의 프리프레그(기재 및 이에 함침 또는 도포된 본 발명의 경화성 수지 조성물), 본 발명의 금속박 클래드 적층판의 경화성 수지 조성물의 층(본 발명의 경화성 수지 조성물로 이루어지는 층)이, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함하는 절연층을 구성하는 것으로 할 수 있다.

[0272] (다층 프린트 배선판)

[0273] 본 발명에 있어서, 다층 프린트 배선판은, 절연층과, 상기 절연층의 편면 또는 양면에 형성된 도체층을 갖고, 상기 절연층이, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함한다. 절연층은, 예를 들면, 수지 시트를 1매 이상 겹쳐 경화하여 얻을 수도 있다. 본 발명의 수지 시트를 대신하여, 본 발명의 프리프레그를 이용해도 좋다. 본 발명의 다층 프린트 배선판은, 상법에 따라 제조할 수 있고, 그의 제조 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이하, 다층 프린트 배선판의 제조 방법의 일 예를 나타낸다.

[0274] 우선, 상기의 금속박 클래드 적층판을 준비한다. 다음으로, 금속박 클래드 적층판의 표면에 에칭 처리를 실시하여 내층 회로를 형성함으로써, 내층 기판을 제작한다. 이 내층 기판의 내층 회로 표면에, 필요에 따라서 접착 강도를 높이기 위한 표면 처리를 실시하고, 이어서, 그 내층 회로 표면에 상기의 프리프레그를 소요 매수 겹친다. 추가로, 그의 외측에 외층 회로용의 금속박을 적층하고, 가열 및 가압하여 일체 성형한다. 이와 같이 하여, 내층 회로와 외층 회로용의 금속박과의 사이에, 기재 및 경화성 수지 조성물의 경화물로 이루어지는 절연층이 형성된 다층의 적층판이 제조된다. 이어서, 이 다층의 적층판에 스루홀이나 바이어 홀용의 천공 가공을 실시한 후, 이 구멍의 벽면에 내층 회로와 외층 회로용의 금속박을 도통시키는 도금 금속 피막을 형성한다. 추가로, 외층 회로용의 금속박에 에칭 처리를 실시하여 외층 회로를 형성함으로써, 다층 프린트 배선판이 제조된다.

[0275] 상기의 제조예에서 얻어지는 프린트 배선판은, 절연층과, 이 절연층의 편면 또는 양면에 형성된 도체층을 갖고, 절연층이 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함하는 구성이 된다. 예를 들면, 본 발명의 프리프레그(기재 및 이에 함침 또는 도포된 본 발명의 경화성 수지 조성물), 본 발명의 금속박 클래드 적층판의 경화성 수지 조성물의 층(본 발명의 경화성 수지 조성물로 이루어지는 층)이, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함하는 절연층을 구성하는 것으로 할 수 있다.

[0276] (봉지용 재료)

[0277] 본 발명에 있어서, 봉지용 재료는, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함한다. 봉지용 재료의 제조 방법으로서는, 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 경화성 수지 조성물과, 봉지 재료 용도로 일반적으로 이용되는 각종 공지의 첨가제 혹은 용매 등을, 공지의 믹서를 이용하여 혼합함으로써 봉지용 재료를 제조할 수 있다. 또한, 혼합 시의, 본 발명의 말레이미드 화합물, 각종 첨가제, 용매의 첨가 방법은, 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[0278] (섬유 강화 복합 재료)

[0279] 본 발명에 있어서, 섬유 강화 복합 재료는, 본 발명의 경화성 수지 조성물과, 강화 섬유를 포함한다. 강화 섬유로서는, 일반적으로 공지의 것을 이용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, E 유리, D 유리, L 유리, S 유리, T 유리, Q 유리, UN 유리, NE 유리, 구상 유리 등의 유리 섬유; 탄소 섬유; 아라미드 섬유; 보론 섬유; PBO 섬유; 고강력 폴리에틸렌 섬유; 알루미나 섬유; 탄화 규소 섬유를 들 수 있다. 강화 섬유의 형태나 배열에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 직물, 부직포, 매트, 니트, 조합끈, 일방향 스트랜드, 로빙 및, 촙드 등으로부터 적절히 선택할 수 있다. 또한, 강화 섬유의 형태로서 프리폼(강화 섬유로 이루어지는 직물기포를 적층한 것, 또는 이를 스티치사에 의해 봉합 일체화한 것, 혹은 입체 직물이나 편조물 등의 섬유 구조물)을 적용할 수도 있다.

[0280] 이들 섬유 강화 복합 재료의 제조 방법으로서는, 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 리퀴드 · 컴포짓 · 몰딩법, 레진 · 필름 · 인퓨전법, 필라멘트 · 와인딩법, 핸드 · 레이업법 및, 풀트루전법을 들 수 있다. 이들 중에서도, 리퀴드 · 컴포짓 · 몰딩법의 하나인 레진 · 트랜스퍼 · 몰딩법은, 금속판, 폼 코어, 허니컴 코어 등, 프리폼 이외의 소재를 성형형 내에 미리 세트해 둘 수 있는 점에서, 여러 가지의 용도에 대응 가능하기 때문에, 비교적, 형상이 복잡한 복합 재료를 단시간에 대량 생산하는 경우에

바람직하게 이용된다.

[0281] (접착제)

[0282] 본 발명에 있어서, 접착제는, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함한다. 접착제의 제조 방법으로서는, 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 경화성 수지 조성물과, 접착제 용도로 일반적으로 이용되는 각종 공지의 첨가제 혹은 용매 등을, 공지의 믹서를 이용하여 혼합함으로써 접착제를 제조할 수 있다. 또한, 혼합 시의, 본 발명의 말레이미드 화합물, 각종 첨가제, 용매의 첨가 방법은, 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[0283] (반도체 장치)

[0284] 본 발명에 있어서, 반도체 장치는, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 갖는다. 구체적으로는, 이하의 방법에 의해 제조할 수 있다. 본 발명의 다층 프린트 배선판의 도통 개소에, 반도체 칩을 실장함으로써 반도체 장치를 제조할 수 있다. 여기에서, 도통 개소란, 다층 프린트 배선판에 있어서의 전기 신호를 전하는 개소로서, 그의 장소는 표면이라도, 매입된 개소라도 좋다. 또한, 반도체 칩은, 반도체를 재료로 하는 전기 회로 소자이면 특별히 한정되지 않는다.

[0285] 반도체 장치를 제조할 때의 반도체 칩의 실장 방법은, 반도체 칩이 유효하게 기능하면, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 와이어 본딩 실장 방법, 플립 칩 실장 방법, 범프 없는 빌드업층(BBUL)에 의한 실장 방법, 이방성 도전 필름(ACF)에 의한 실장 방법 및, 비도전성 필름(NCF)에 의한 실장 방법 등을 들 수 있다.

[0286] 또한, 반도체 칩이나 반도체 칩을 탑재하고 있는 기판에 본 발명의 경화성 수지 조성물을 포함하는 절연층을 형성함으로써도, 반도체 장치를 제조할 수 있다. 반도체 칩을 탑재하고 있는 기판의 형상은 웨이퍼상이라도 패널상이라도 좋다. 형성 후는 상기의 다층 프린트 배선판과 마찬가지의 방법을 이용하여 제조할 수 있다.

[0287] 실시예

[0288] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 합성예 3, 4는 특허문헌 4를, 합성예 5, 6은 특허문헌 6을 참조했다. 또한, 본문 중 「부」 및 「%」는, 각각 「중량부」 및 「중량%」를 나타낸다.

[0289] 합성예 1, 2의 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 측정 조건은 이하와 같다.

[0290] · 기종: GPC TOSOH HLC-8220GPC

[0291] · 칼럼: Super HZM-N

[0292] · 용리액: THF(테트라하이드로푸란); 0.35ml/분, 40℃

[0293] · 검출기: RI(시차 굴절계)

[0294] · 분자량 표준: 폴리스티렌

[0295] <말레이미드 수지 (A)의 합성>

[0296] [합성예 1 (A-1)]

[0297] 테프론(등록상표) 코팅된 교반 바를 장비(裝備)한 500ml의 바닥이 둥근 플라스크에, 110g의 톨루엔과 36g의 N-메틸피롤리돈을 투입했다. 다음으로 PRIAMINE 1074(구로다재팬 가부시키가이샤 제조)의 85.6g(0.16mol)을 더하고, 이어서 무수 메탄술폰산 15.4g(0.16mol)을 천천히 더하여, 염을 형성했다. 거의 10분간 교반하여혼합하고, 이어서 1,2,4,5-사이클로헥산테트라카본산 2무수물(24.5g, 0.08mol)을, 교반된 혼합물에 천천히 더했다. 딘스탁 트랩과 콘덴서를 플라스크에 부착했다. 혼합물을 6시간 환류에 가열하여, 아민 말단의 디이미드를 형성했다. 이 축합으로부터의 생성수의 이론량은, 이 때까지 얻어졌다. 반응 혼합물은, 실온 이하로 냉각되고, 무수 말레산의 18.8g(0.19mol)이 플라스크에 더해졌다. 혼합물은, 추가로 8시간 환류되어, 기대된 양의 생성수를 얻었다. 실온으로 냉각된 후, 추가로 톨루엔 200ml가 플라스크에 더해졌다. 다음으로, 희석된 유기층을 물(100ml×3)로 세정하여, 염이나 미반응의 원료를 제거했다. 그 후, 용제를 진공하에서 제거하여, 호박색 왁스상의 말레이미드 수지 (A-1) 108g(수율 90%, Mw=3,600)을 얻었다.

[0298] [합성예 2 (A-2)]

[0299] 테프론(등록상표) 코팅된 교반 바를 장비한 500ml의 바닥이 둥근 플라스크에, 100g의 톨루엔과 33g의 N-메틸피

롤리돈을 투입했다. 다음으로 PRIAMINE 1075(구로다재팬 가부시키가이샤 제조) 80.2g(0.16㏖)을 더하고, 이어서 무수 메탄술폰산 14.4g(0.16㏖)을 천천히 더하여, 염을 형성했다. 거의 10분간 교반하여 혼합하고, 이어서 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카본산 무수물(22.5g, 0.08㏖)을, 교반된 혼합물에 천천히 더했다. 딘스탁 트랩과 콘덴서를 플라스크에 부착했다. 혼합물을 6시간 가열하고 환류하여, 아민 말단의 디이미드를 형성했다. 이 축합으로부터의 생성수의 이론량은, 이 때까지 얻어졌다. 반응 혼합물은, 실온 이하로 냉각되고, 무수 말레산의 17.6g(0.19㏖)이 플라스크에 더해졌다. 혼합물은, 추가로 8시간 환류되어, 기대된 양의 생성수를 얻었다. 실온으로 냉각된 후, 추가로 톨루엔 200㎖가 플라스크에 더해졌다. 다음으로, 희석된 유기층을 물(100㎖×3회)로 세정하여, 염이나 미반응의 원료를 제거했다. 그 후, 용제를 진공하에서 제거하여, 암(暗)호박색 액상의 말레이미드 수지 (A-2) 104g(수율 93%, Mw=3,700)을 얻었다.

[0300] 합성예 3~6의 각종 측정 조건은 이하와 같다.

[0301] ·연화점: JIS K-7234에 준한 방법으로 측정

[0302] ·산가: JIS K-0700:1992에 준한 방법으로 측정

[0303] ·GPC(겔 투과 크로마토그래피) 분석

[0304] 칼럼: SHODEXGPC KF-601(2개), KF-602, KF-602.5, KF-603

[0305] 유속: 0.5㎖/min.

[0306] 칼럼 온도: 40℃

[0307] 사용 용제: THF(테트라하이드로푸란)

[0308] 검출기: RI(시차 굴절 검출기)

[0309] ·HPLC(고속 액체 크로마토그래피) 분석

[0310] 칼럼: InertsilODS-2

[0311] 유속: 1.0㎖/min.

[0312] 칼럼 온도: 40℃

[0313] 사용 용제: 아세토니트릴·물

[0314] 검출기: 포토 다이오드 어레이(200㎚)

[0315] [합성예 3]

[0316] 온도계, 냉각관, 딘스탁 공비 증류 트랩, 교반기를 부착한 플라스크에 아닐린 279부, 톨루엔 100부, m-디(α-하이드록시이소프로필)벤젠 146부, 활성 백토 50부를 투입하고, 물, 톨루엔을 증류 제거하면서 계 내를 6시간에 걸쳐 170℃까지 승온하고, 이 온도에서 13시간 반응을 했다. 그 후 실온까지 냉각하고, 톨루엔을 230부 더하여 여과에 의해 활성 백토를 제거했다. 이어서 로터리 이배포레이터로 유층으로부터 가열 감압하에 있어서 과잉의 아닐린과 톨루엔을 증류 제거함으로써 상기 (9)로 나타나는 방향족 아민 수지 (A1) 241부를 얻었다. 방향족 아민 수지 (a1)의 아민 당량은 179g/eq, 연화점은 46.5℃였다. GPC 분석(RI)에 의해, n=1체는 73%이고, HPLC 분석에 의한 n=1체 중의 1,3-비스(p-아미노쿠밀)벤젠은 49%이기 때문에, 방향족 아민 수지 중의 1,3-비스(p-아미노쿠밀)벤젠은, 36%였다.

[0317] [합성예 4 (B-1)]

[0318] 온도계, 냉각관, 딘스탁 공비 증류 트랩, 교반기를 부착한 플라스크에 무수 말레산 147부와 톨루엔 300부, 메탄술폰산 4부를 투입하고, 가열 환류 상태로 했다. 다음으로, 방향족 아민 수지 (a1) 197부를 N-메틸-2-피롤리돈 95부와 톨루엔 100부에 용해한 수지 용액을, 환류 상태를 유지하면서 3시간에 걸쳐 적하했다. 이 사이, 환류 조건으로 공비해 오는 축합수와 톨루엔을 딘스탁 공비 증류 트랩 내에서 냉각·분액한 후, 유기층인 톨루엔은 계 내로 되돌리고, 물은 계 외로 배출했다. 수지 용액의 적하 종료 후, 환류 상태를 유지하고, 탈수 조작을 하면서 6시간 반응을 행했다.

[0319] 반응 종료 후, 물 세정을 4회 반복하여 메탄술폰산 및 과잉의 무수 말레산을 제거하고, 70℃ 이하의 가열 감압하에 있어서 톨루엔과 물의 공비에 의해, 물을 계 내로부터 제거했다. 이어서, 메탄술폰산 2부를 더하여, 가열

환류 상태에서 2시간 반응을 행했다. 반응 종료 후, 물 세정수가 중성이 될 때까지 4회 물 세정을 반복한 후, 70℃ 이하의 가열 감압하에 있어서 톨루엔과 물의 공비에 의해, 물을 계 내로부터 제거한 후, 톨루엔을 가열 감압하에 있어서 완전하게 증류 제거함으로써 상기식 (10)으로 나타나는 말레이미드 수지 (B-1)을 얻었다. 얻어진 말레이미드 수지 (B-1)의 연화점은 100℃, 산가는 9㎎KOH/g이었다.

[0320] [합성예 5]

[0321] 온도계, 냉각관, 딘스탁 공비 증류 트랩, 교반기를 부착한 플라스크에 2-에틸아닐린 290부, 톨루엔 120부, m-디(α-하이드록시이소프로필)벤젠 117부, 활성 백토 24부를 투입하고, 물, 톨루엔을 증류 제거하면서 140℃에서 8시간, 170℃에서 16시간 반응을 했다. 그 후 실온까지 냉각하고, 톨루엔을 320부 더하여 여과에 의해 활성 백토를 제거했다. 이어서 로터리 이배포레이터로 유층으로부터 가열 감압하에 있어서 과잉의 2-에틸아닐린과 톨루엔을 증류 제거함으로써 상기 (9)로 나타나는 방향족 아민 수지 (a2) 222부를 얻었다. 방향족 아민 수지의 아민 당량은 201g/eq, 실온이었다. GPC 분석(RI)에 의해, n=1체는 89%였다.

[0322] [합성예 6 (B-2)]

[0323] 온도계, 냉각관, 딘스탁 공비 증류 트랩, 교반기를 부착한 플라스크에 무수 말레산 147부와 톨루엔 300부, 메탄술폰산 4부를 투입하고, 가열 환류 상태로 했다. 다음으로, 합성예 5에서 작성한 방향족 아민 수지 (a2) 201부를 톨루엔 140부에 용해한 수지 용액을, 환류 상태를 유지하면서 7시간에 걸쳐 적하했다. 이 사이, 환류 조건으로 공비해 오는 축합수와 톨루엔을 딘스탁 공비 증류 트랩 내에서 냉각·분액한 후, 유기층인 톨루엔은 계 내로 되돌리고, 물은 계 외로 배출했다. 수지 용액의 적하 종료 후, 환류 상태를 유지하고, 탈수 조작을 하면서 6시간 반응을 행했다.

[0324] 반응 종료 후, 물 세정을 4회 반복하여 메탄술폰산 및 과잉의 무수 말레산을 제거하고, 70℃ 이하의 가열 감압하에 있어서 톨루엔과 물의 공비에 의해, 물을 계 내로부터 제거했다. 이어서, 메탄술폰산 2부를 더하고, 가열 환류 상태로 4시간 반응을 행했다. 반응 종료 후, 물 세정수가 중성이 될 때까지 3회 물 세정을 반복한 후, 70℃ 이하의 가열 감압하에 있어서 톨루엔과 물의 공비에 의해, 물을 계 내로부터 제거한 후, 톨루엔을 가열 감압하에 있어서 완전히 증류 제거함으로써 상기식 (10)으로 나타나는 말레이미드 수지 (B-2)를 얻었다. 얻어진 말레이미드 수지 (B-2)의 연화점은 93℃, 산가는 9㎎KOH/g이었다. GPC 분석(RI)에 의해, n=1체는 87%였다.

[0325] [합성예 7 (C-2)]

[0326] 온도계, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에 XD-1000(닛뽄가야쿠(주) 제조, 연화점 74.8℃, 에폭시 당량 255g/eq.)을 225g, 아크릴산을 72.1g, 촉매로서 트리페닐포스핀 3g, 용제로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르모노아세테이트를 고형분 함유량 80%가 되도록 더하고, 100℃에서 24시간 반응시켜, 반응 중간체인 에폭시카복시레이트 화합물 용액을 얻었다.

[0327] 계속해서, 얻어진 반응성 에폭시카복시레이트 화합물 용액에, 다염기산 무수물로서 1,2,3,6-테트라하이드로프탈산 무수물(THPA)(상품명: 리카시드TH, 신니혼리카(주) 제조)을 140g 넣고, 용제로서 고형분 함유량이 65%가 되도록 프로필렌글리콜모노메틸에테르모노아세테이트를 더하고, 100℃에서 6시간 반응시켜, 반응성 폴리카본산 화합물 (C-2)를 얻었다. 얻어진 반응성 폴리카본산 화합물 (C-2)의 고형분 산가(AV: ㎎KOH/g)는 110이었다.

[0328] 〔실시예 1~5〕

[0329] <경화성 수지 조성물 및 수지 필름의 제작>

[0330] 하기에 나타내는 각 성분을 표 1에 나타내는 조성으로 배합하여, 실시예 1~5의 경화성 수지 조성물을 조제했다. 어플리케이터를 이용하여, 60℃로 가열한 핫 플레이트 상에서, 12㎛의 초저조도 전해 동박(CF-T4X-SV(상품명), 후쿠다킨조쿠하쿠훈코교 가부시키가이샤 제조)의 위에 상기 경화성 수지 조성물을 도포하고, 오븐을 이용하여 120℃, 30분간의 가열 처리를 행하여, 두께 100㎛의 B 스테이지 상태의 수지 필름을 제작했다.

[0331] 그 후, 얻어진 B 스테이지 상태의 수지 필름에 추가로 12㎛의 초저조도 전해 동박(CF-T4X-SV(상품명), 후쿠다킨조쿠하쿠훈코교 가부시키가이샤 제조)을, 라미네이터를 이용하여 접합하고, 220℃에서 2시간 가온하여 열 경화를 완료시켰다.

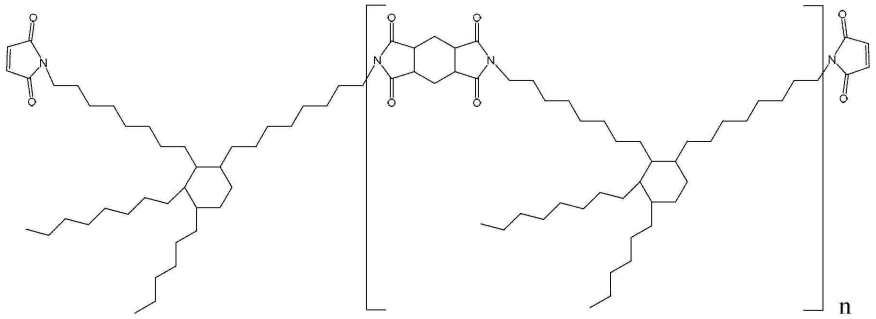
[0332] 실시예 4에 대해서는, B 스테이지 상태의 수지 필름에, 초고압 수은등(우시오덴키(주) 제조: USH-500 BY1)으로 100mJ/㎠(조사 강도 10㎽/㎠, 10초간) 노광한 후에, 12㎛의 초저조도 전해 동박(CF-T4X-SV(상품명), 후쿠다킨조쿠하쿠훈코교 가부시키가이샤 제조)을, 라미네이터를 이용하여 접합하고, 220℃에서 2시간 가온하여 열 경화를

완료시켰다.

[0333] <(A) 말레이미드 수지>

[0334] (A-1) 식 (2)로 나타나는 말레이미드 수지

[0335] 합성예 1의 말레이미드 수지 (A-1)(하기식 (20)으로 나타나는 화합물, 25℃에서 고점도 액체)

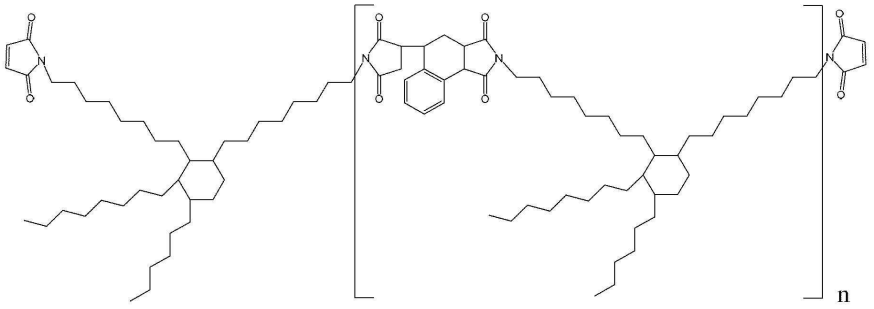


(20)

[0336]

[0337] (A-2) 식 (2)로 나타나는 말레이미드 수지

[0338] 합성예 2의 말레이미드 수지 (A-2)(하기식 (21)로 나타나는 화합물, 25℃에서 고점도 액체)



(21)

[0339]

[0340] <(B) 말레이미드 수지>

[0341] (B-1) 식 (10)으로 나타나는 말레이미드 수지(식 (10) 중의 R은 수소 원자)

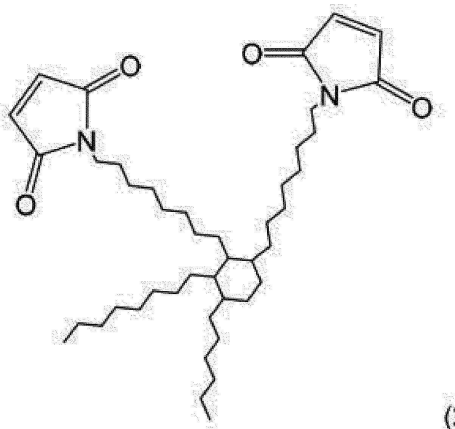
[0342] 합성예 4의 말레이미드 수지 (B-1)

[0343] (B-2) 식 (10)으로 나타나는 말레이미드 수지(식 (10) 중의 R은 에틸기)

[0344] 합성예 6의 말레이미드 수지 (B-2)

[0345] <(C) 열 경화 수지>

[0346] (C-1) BMI-689(하기식 (22)로 나타나는 화합물, DESIGNER MOLCURES Inc. 제조, 25℃에서 액상)

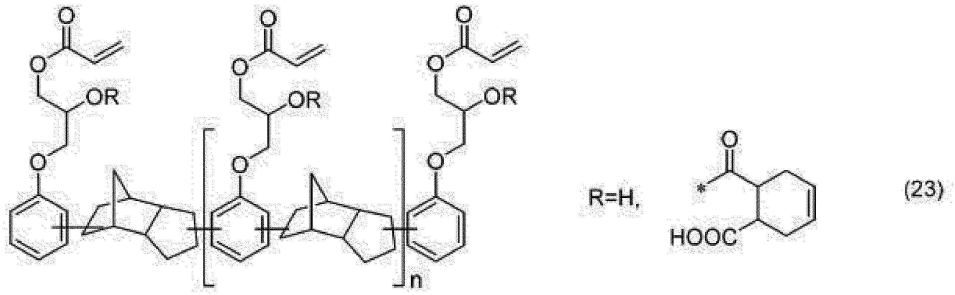


(22)

[0347]

[0348] (C-2) 하기식 (23)으로 나타나는 화합물

[0349] 합성예 7의 화합물 (C-2)



[0350]

[0351] <(D) 경화 촉진제>

[0352] (D-1) 퍼쿠밀 D(디쿠밀퍼옥사이드(니혼유시(주) 제조)

[0353] (D-2) 2-에틸-4-메틸이미다졸(시코쿠카세이(주) 제조)

[0354] <(E) 광 중합 개시제>

[0355] (E-1) 에탄온, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]-,1-(O-아세틸옥심)(BASF재팬 제조, 「IRGACURE OXE-02」)

[0356] <동박 적층체의 제작>

[0357] 에칭에 의해 박리한 수지 필름과, 2매의 동박(CF-T4X-SV(상품명), 후쿠다킨조쿠하쿠훈코교 가부시키가이샤 제조)을, 동박의 경면이 수지 필름과 대면하도록 적층하고, 열 프레스로 220℃, 1.0㎫, 2시간의 조건으로 열 압착하여, 동박, 수지 필름의 경화물, 동박이 이 순서로 적층되어 이루어지는 동박 적층체를 얻었다.

[0358] <특성 평가>

[0359] 제작한 경화성 수지 조성물 및 동박 적층체에 대해서, 하기의 제특성을 측정했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0360] [상용성]

[0361] 육안의 상용성이란, 성분 (A)~(D)를 배합하여, 교반한 후의 경화성 수지 조성물을 육안으로 관찰한 상태를 가리킨다. 상용성이 양호한 경우, 석출물 등이 없어, 기재로의 도포 등이 가능한 것을 가리키고, 상용성이 나쁜 경우, 석출물 등이 있어, 기재로의 도포 등이 곤란해지는 것을 가리킨다.

[0362] (평가 기준)

[0363] ○: 석출물 없음

[0364] ×: 석출물 있음

[0365] [헤이즈값]

[0366] 헤이즈는 JIS K7136에 준거하여, 경화성 수지 조성물을 광로 길이 10㎜의 각셀에 투입하고, 25℃의 조건으로 색채·탁도 동시 측정기(닛폰덴쇼쿠 제조, COH400)로 경화성 수지 조성물에 빛을 조사하여 투과한 광선의 전체량을 나타내는 전체 광선 투과율(Tt)과, 시트에 의해 확산된 투과한 확산 광선 투과율(Td)의 비에 의해 하기 계산식 (1)로 구했다. 상기 전체 광선 투과율(Tt)은, 입사광과 동축인 채 투과 한 평행 광선 투과율(Tp)과 확산 광선 투과율(Td)의 합이다.

[0367] 헤이즈(H)=Td/Tt×100 ···(1)

[0368] 이에 따라 얻어진 경화성 수지 조성물의 헤이즈를, 4단계로 나누어 평가했다.

[0369] ◎: 헤이즈가 30 미만

[0370] ○: 헤이즈가 30 이상, 또한 50 미만

[0371] △: 헤이즈가 50 이상, 또한 70 미만

[0372] ×: 헤이즈가 70 이상

[0373] [유전 특성]

[0374] 동박 적층체의 양면의 동박을 에칭에 의해 제거하고, 130℃에서 30분 건조시킨 후, 수지 필름의 경화물을 절단하여 10㎝×5㎝의 시험편을 제작했다. 얻어진 시험편에 대해서, 공동(空洞) 공진기법 유전율 측정 장치(가부시키가이샤 에이이티 제조)로, 10㎓에서의 비유전율 및 유전 정접을 측정했다. 측정 후, 시험편을 24시간 물에 침지하여 흡수 후, 물로부터 취출하여 수분을 닦아내고, 25℃ 20%의 환경에 1일 방치한 후, 다시 10㎓에서의 비유전율 및 유전 정접을 측정했다.

[0375] [인장 탄성률]

[0376] 동박 적층체의 양면의 동박을 에칭에 의해 제거하고, 130℃에서 30분 건조시킨 후, 수지 필름의 경화물을 절단하여 6㎝×5㎜의 시험편을 제작했다. 얻어진 시험편에 대해서, 인장 시험기(상품명 「RTG-1201」 가부시키가이샤 에이·앤드·디 제조)로, 25℃에서 5㎜/min의 속도로 인장 탄성률과 신도를 측정했다.

[0377] [내열성]

[0378] 동박 적층체의 양면의 동박을 에칭에 의해 제거하고, 130℃에서 30분 건조시킨 후, 수지 필름의 경화물을 4㎜각(角)으로 잘라내고, 측정용의 팬에 1.0~5.0㎎ 측정하여 취하고, 공기 유량 100mL/sec, 승온 속도 10℃/min의 조건으로, 5% 중량 감소율(Td5)을 측정했다. 측정 장치는, TGA/DSC1(METTLER TOLEDO 제조)을 사용했다.

[0379] [유리 전이 온도]

[0380] 동박 적층체의 양면의 동박을 에칭에 의해 제거하고, 130℃에서 30분 건조시킨 후, 수지 필름의 경화물을 절단하여 5㎝×5㎜의 시험편을 제작했다. 얻어진 시험편에 대해서, 동적 점탄성 시험기(DMA: 상품명 「RSA-G2」, TA Instruments 제조))에 의해 측정하고, tanδ가 최대값일 때의 온도를 유리 전이 온도로서 구했다. 추가로 상용성의 관점에서 tanδ 피크 파형을 검증하여, 피크의 수를 세었다.

[0381] [흡수율]

[0382] 동박 적층체의 양면의 동박을 에칭에 의해 제거하고, 130℃에서 30분 건조시킨 후, 수지 필름의 경화물을 절단하여 10㎝×5㎝의 시험편을 제작했다. 얻어진 시험편을 24시간 물에 침지하여 흡수 후, 물로부터 취출하여 수분을 닦아낸 후, 시험편의 중량 증가율을 흡수율로 했다.

[0383] [HAST 내성]

[0384] 경화성 수지 조성물을, 스크린 인쇄법에 의해 25㎛의 두께가 되도록 L/S=100㎛/100㎛의 빗살형 패턴이 형성된 에스파넥스M 시리즈(신닛테츠카가쿠 제조: 베이스이미드 두께 25㎛ Cu 두께 18㎛) 상에 도포하고, 도막을 120℃의 열풍 건조기로 60분 건조시켰다. 이어서, 아프렉스(Grade: 25N NT)(AGC 가부시키가이샤 제조)를 수지면에 씌우고, 220℃에서 2시간 가열함으로써, HAST 평가용의 시험 기판을 얻었다. 얻어진 기판의 전극 부분을 납땜에 의한 배선 접속을 행하여, 130℃, 85% RH의 환경하에 두고, 100V의 전압을 가하여, 저항값이 $1\times10^{8}\Omega$ 이하가 될 때까지의 시간을 측정했다.

[0385] 실시예 4에 대해서는 용제 건조 후에, 초고압 수은등(우시오덴키(주) 제조: USH-500 BY1)으로 100mJ/㎠(조사 강도 10mW/㎠, 10초간) 노광한 후에, 아프렉스(Grade: 25N NT)(AGC 가부시키가이샤 제조)를, 라미네이터를 이용하여 접합하고, 220℃에서 2시간 가온하여 열 경화를 완료시켰다.

[0386] ○··100시간 이상

[0387] △··20시간보다 길고 100시간 미만

[0388] ×··20시간 이하

표 1

성분	재료	실시예				
		1	2	3	4	5
(A)말레이미드 수지	A-1	88		57	46	46
	A-2		80			
(B)말레이미드 수지	B-1	10	20	40	8	
	B-2					8
(C)열 경화 수지	C-1	2		3		
	C-2				42	42
(D)경화 촉진제	D-1	1	1		1	1
	D-2			1		
(E)광 중합 개시제	OXE-02				0.5	0.5
용제	톨루엔	30	30	30		
	프로필렌글리콜모노메틸에테르모노아세테이트				34	34
합계		131	131	131	131.5	131.5
액 상용성	육안	○	○	○	○	○
	헤이즈값	◎	◎	◎	◎	◎
유전 특성	유전율 Dk	2.3	2.3	2.4	2.7	2.6
	유전 정접 Df	0.0013	0.0013	0.0015	0.0068	0.0071
	흡수 후 유전율 Dk	2.3	2.4	2.5	2.8	2.7
	흡수 후 유전 정접 Df	0.0014	0.0014	0.0019	0.0073	0.0075
기계 특성	인장 탄성률 (MPa)	132	189	420	284	274
	파단점 신도 (%)	120	113	84	115	100
접착 강도	90° 필 (kN/m)	1	1.2	1.2	0.9	0.9
열 특성	Tg (℃)	63	70	95	134	130
		1피크	1피크	1피크	1피크	1피크
	5% 중량 감소 온도(Td5)	401	405	420	389	388
	납땜 내성	○	○	○	○	○
절연 신뢰성	흡수율(%)	0.02	0.03	0.04	0.11	0.11
	HAST 내성	○	○	○	○	○

[0389]

[0390] 표 1에 나타낸 결과로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1~5의 경화성 수지 조성물은, 기재와 양호한 접착성을 갖고, 그의 경화물의 특성으로서는, 저유전 특성, 저탄성률, 고내열성, 저흡수율을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 그 때문에, 본 발명의 경화성 수지 조성물을 예를 들면, 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프리프레그, 수지 시트, 회로 기판(적층판 용도, 다층 프린트 배선판 용도 등), 솔더레지스트, 언더 필재, 다이본딩재, 반도체 봉지재, 구멍 매입 수지, 부품 매입 수지, 섬유 강화 복합 재료 등의 용도에 사용할 수 있다. 이에 따라, 프린트 기판 등의 적층판 및, 반도체 장치 등의 전자 부품의 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

[0391] 본 발명을 특정의 태양을 참조하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 떨어트리는 일 없이 여러가지 변경 및 수정이 가능한 것은, 당업자에게 있어서 분명하다.

[0392] 또한, 본원은, 2021년 3월 30일자로 출원된 일본국 특허출원(특원 2021-056835)에 기초하고 있고, 그의 전체가 인용에 의해 원용된다. 또한, 여기에 인용되는 모든 참조는 전체적으로 취입된다.