



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월04일
(11) 등록번호 10-2828902
(24) 등록일자 2025년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 69/80 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
B32B 15/20 (2006.01) C07C 69/82 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07C 69/80 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7029832

(22) 출원일자(국제) 2021년03월01일
심사청구일자 2022년08월29일

(85) 번역문제출일자 2022년08월29일

(65) 공개번호 10-2022-0134605

(43) 공개일자 2022년10월05일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/007712

(87) 국제공개번호 WO 2021/177233

국제공개일자 2021년09월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2020-036001 2020년03월03일 일본(JP)

JP-P-2020-036008 2020년03월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170095805 A*

JP 49015062 B(1974.04.12.)*

JP 49015063 B(1974.04.12.)*

Journal of Applied Polymer Science, 2002,

Vol. 83, pp. 1536-1546*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

디아이씨 가부시끼가이샤

일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58

(72) 발명자

김영찬

일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내

하자마 마사키

일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내

하야시 고지

일본국 지바켄 이치하라시 야와타-가이간도리 12
디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내

(74) 대리인

문두현

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 최영희

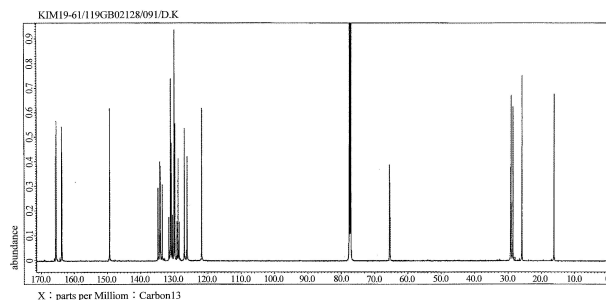
(54) 발명의 명칭 활성 에스테르, 경화성 수지 조성물, 및, 경화물

(57) 요약

그 경화물에 있어서 우수한 유연성, 및, 저유전특성을 발현시킬 수 있는 활성 에스테르, 상기 활성 에스테르를 포함하는 경화성 수지 조성물, 및, 상기 경화성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물, 더욱이는, 상기 경화성 수지 조성물을 이용한 반도체 봉지재, 반도체 장치, 프리프레그, 플렉서블 배선 기판, 회로 기판, 빌드업 필

(뒷면에 계속)

대표도



름, 빌드업 기관, 섬유 강화 복합 재료, 및, 섬유 강화 수지 성형품을 제공한다. 본 발명은, 다가 알코올 화합물의 잔기(A)와, 방향족 다가 카르복시산의 잔기(Q)가, 에스테르 결합을 개재하여 결합된 구조를 갖고, 또한, 말단이 1개인 방향족성 수산기 함유 화합물의 잔기(C)로 봉지되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 활성 에스테르에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B32B 15/20 (2013.01)

C07C 69/82 (2013.01)

C08G 59/42 (2013.01)

C08J 5/24 (2023.05)

H01L 23/293 (2013.01)

H05K 1/0366 (2013.01)

B32B 2311/12 (2013.01)

B32B 2457/08 (2013.01)

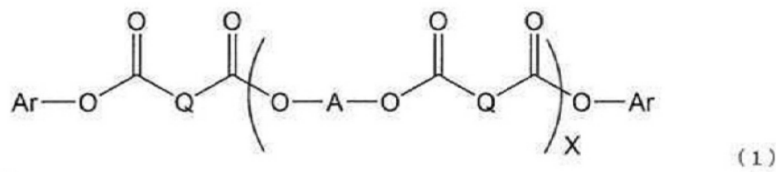
명세서

청구범위

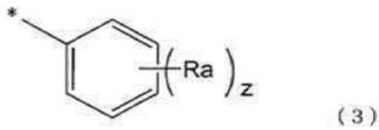
청구항 1

다가 알코올 화합물의 잔기(A)와, 방향족 다가 카르복시산의 잔기(Q)가, 에스테르 결합을 개재하여 결합된 구조를 갖고, 또한, 말단이 1가의 방향족성 수산기 함유 화합물의 잔기(C)로 봉지되어 이루어지며, 상기 다가 알코올 화합물이 지방족성 수산기를 갖는 폴리올인 것을 특징으로 하는 활성 에스테르를 포함하는 에폭시 수지용 경화제이며,

상기 활성 에스테르는 하기 일반식(1)으로 표시되는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지용 경화제:



[상기 식(1) 중, A는, 탄소 원자수가 2~20인 직쇄 또는 분기쇄의 지방족 디올 화합물의 잔기, 수평균 분자량(Mn)이 500~10000인 말단 디올을 갖는 올레핀계 폴리머의 잔기, 또는 수평균 분자량(Mn)이 500~5000인 폴리카보네이트폴리올의 잔기이고, Q는, 벤젠환이고, x는, 0.01 이상의 평균 반복수이고, Ar은, 하기 일반식(3)으로 표시되는 구조이고,



상기 식(3) 중의 *는, 상기 식(1) 중의 Ar과 결합하는 산소 원자와의 결합 부위를 나타내고, Ra는, 각각 독립하여, 탄소 원자수 1~4의 알킬기 중 어느 것이고, z는, 0~5의 정수이다].

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 식(1) 중, A는, 탄소 원자수가 6~16인 직쇄의 지방족 디올 화합물 잔기, 수평균 분자량(Mn)이 900~4000인 양말단에 수산기를 갖는 폴리부타디엔의 잔기, 또는 수평균 분자량(Mn)이 800~3000인 폴리카보네이트폴리올의 잔기이고,

상기 식(3) 중의 z는, 0 또는 1의 정수인 것인, 에폭시 수지용 경화제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이, 270g/eq 미만인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지용 경화제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이, 270g/eq 이상인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지용 경화제.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지용 경화제, 및, 에폭시 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 경화성 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화 반응시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 경화물.

청구항 12

보강 기재, 및, 상기 보강 기재에 함침한 제10항에 기재된 경화성 수지 조성물의 반경화물을 갖는 것을 특징으로 하는 프리프레그.

청구항 13

제12항에 기재된 프리프레그, 및, 동박을 적층하고, 가열 압착 성형하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 회로 기판.

청구항 14

제10항에 기재된 경화성 수지 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 빌드업 필름.

청구항 15

제10항에 기재된 경화성 수지 조성물을 함유하는 것을 특징으로 하는 반도체 봉지재.

청구항 16

제15항에 기재된 반도체 봉지재를 가열 경화한 경화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 활성 에스테르, 상기 활성 에스테르를 함유하는 경화성 수지 조성물, 상기 경화성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에폭시 수지 및 그 경화제를 필수 성분으로 하는 에폭시 수지 조성물은, 그 경화물에 있어서 우수한 내열성과 절연성을 발현하는 점에서, 반도체나 다층 프린트 기판 등의 전자 부품 용도에 있어서 널리 이용되고 있다. 그러나, 신호의 고속화, 고주파수화에 수반하여, 충분히 낮은 유전율을 유지하면서, 낮은 유전정접을 얻는 것이 곤란해지고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 저유전특성을 만족하기 위해서, 경화제로서 다가 페놀류를 이용한 에폭시 수지 조성물이 개시

되어 있다. 그러나, 경화제로서 다가 페놀류를 이용한 에폭시 수지 조성물에서 형성되는 경화물을 이용한 프린트 기판 등은, 유연성이 떨어지는 문제를 갖고 있었기 때문에, 저유전특성을 유지하면서, 유연성을 겸비한 경화물이 얻어지는 수지 조성물의 개발이 요망되고 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, 저유전율·저유전정점을 실현 가능한 재료로서, 활성 에스테르 화합물을 에폭시 수지용 경화제로서 이용함으로써, 저유전특성을 실현할 수 있는 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 이 수지 조성물을 이용한 경우에도, 저유전특성을 나타내지만, 동시에 유연성까지는, 만족시킬 수 없는 것이었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 특개2004-169021호 공보
 (특허문헌 0002) 일본국 특개평7-82348호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 얻어지는 경화물에 있어서, 우수한 유연성, 및, 저유전특성을 발현시킬 수 있는 활성 에스테르, 상기 활성 에스테르를 포함하는 경화성 수지 조성물, 및, 상기 경화성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물, 더욱이는, 상기 경화성 수지 조성물을 이용한 반도체 봉지재, 반도체 장치, 프리프레그, 회로 기판, 빌드업 필름 등을 제공하는 것에 있다.

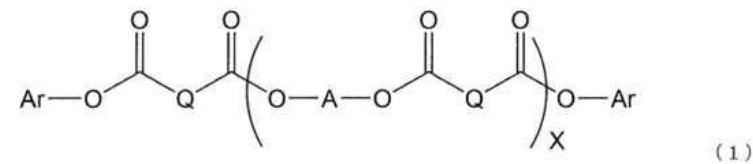
과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하고자, 예의 검토를 거듭한 결과, 경화성 수지 조성물에 특정의 활성 에스테르를 이용함으로써, 얻어지는 경화물이, 우수한 유연성, 및, 저유전특성을 발현하는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

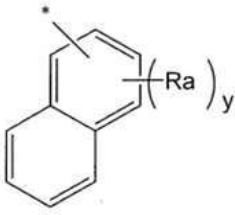
[0008] 즉, 본 발명은, 다가 알코올 화합물의 잔기(A)와, 방향족 다가 카르복시산의 잔기(Q)가, 에스테르 결합을 개재하여 결합된 구조를 갖고, 또한, 말단이 1가의 방향족성 수산기 함유 화합물의 잔기(C)로 봉지되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 활성 에스테르.

[0009] 본 발명의 활성 에스테르는, 카르복시기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로젠화물 혹은 에스테르화물(i), 및, 방향족성 수산기를 1개 갖는 방향족 화합물(ii)을 반응하여 얻어지는 에스테르 화합물(iii), 그리고, 다가 알코올 화합물(iv)을 반응하여 얻어지는 것이 바람직하다.

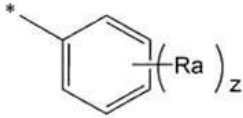
[0010] 본 발명의 활성 에스테르는, 하기 일반식(1)으로 표시되는 것이 바람직하다.



[0011] ...
 [0012] [상기 식(1) 중, A는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌쇄, 또는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌에테르쇄이고, Q는, 방향족환이고, x는, 0.01 이상의 평균 반복수이고, Ar은, 하기 일반식(2) 또는 (3)으로 표시되는 구조이고,



(2)



(3)

[0013]

[0014]

[0015] 상기 식(2) 및 (3) 중의 *는, 상기 식(1) 중의 Ar과 결합하는 산소 원자와의 결합 부위를 나타내고, Ra는, 각각 독립하여, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아랄킬기, 또는, 나프틸기 중 어느 것이고, y는, 0~7의 정수이고, z는, 0~5의 정수이다]

[0016] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이, 270g/eq 미만인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이, 270g/eq 이상인 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 다가 알코올 화합물이, 지방족성 수산기를 갖는 폴리올인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 수산기 당량이, 270g/eq 이상인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 A가, 상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 잔기인 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 잔기가, 탄화수소계 폴리올 유래의 구조 단위, 폴리카보네이트폴리올 유래의 구조 단위, 폴리에스테르폴리올 유래의 구조 단위, 폴리에테르폴리올 유래의 구조 단위, 폴리우레탄폴리올 유래의 구조 단위, 및, 폴리실록산폴리올 유래의 구조 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 구조 단위인 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명은, 상기 활성 에스테르, 및, 에폭시 수지를 함유하는 경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0023] 본 발명은, 상기 경화성 수지 조성물을 경화 반응시켜 이루어지는 경화물에 관한 것이다.

[0024] 본 발명은, 보강 기재, 및, 상기 보강 기재에 함침한 상기 경화성 수지 조성물의 반경화물을 갖는 프리프레그에 관한 것이다.

[0025] 본 발명은, 상기 프리프레그, 및, 동박을 적층하고, 가열 압착 성형하여 얻어지는 회로 기판에 관한 것이다.

[0026] 본 발명은, 상기 경화성 수지 조성물을 함유하는 필드업 필름에 관한 것이다.

[0027] 본 발명은, 상기 경화성 수지 조성물을 함유하는 반도체 봉지재에 관한 것이다.

[0028] 본 발명은, 상기 반도체 봉지재를 가열 경화한 경화물을 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의하면, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 유연성, 및, 저유전특성을 발현시킬 수 있는 활성 에스테르, 상기 활성 에스테르를 포함하는 경화성 수지 조성물, 및, 상기 경화성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화물, 더욱이는, 상기 경화성 수지 조성물을 이용한 반도체 봉지재, 반도체 장치, 프리프레그, 회로 기판, 및, 필드업 필름 등을 제공할 수 있어, 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 합성에 1에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(A)의 GPC 차트.

도 2는 합성에 2에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(B)의 GPC 차트.

도 3은 합성에 3에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(C)의 GPC 차트.

- 도 4는 실시예 1에서 얻어진 활성 에스테르(A-1)의 ¹³C-NMR 차트.
- 도 5는 실시예 1에서 얻어진 활성 에스테르(A-1)의 FD-MS 스펙트럼.
- 도 6은 실시예 1에서 얻어진 활성 에스테르(A-1)의 GPC 차트.
- 도 7은 실시예 2에서 얻어진 활성 에스테르(B-1)의 GPC 차트.
- 도 8은 실시예 3에서 얻어진 활성 에스테르(C-1)의 GPC 차트.
- 도 9는 실시예 4에서 얻어진 활성 에스테르(A-2)의 GPC 차트.
- 도 10은 실시예 5에서 얻어진 활성 에스테르(A-3)의 GPC 차트.
- 도 11은 비교예 1에서 얻어진 활성 에스테르(D-1)의 GPC 차트.
- 도 12는 실시예 11에서 얻어진 활성 에스테르(E-1)의 GPC 차트.
- 도 13은 실시예 11에서 얻어진 활성 에스테르(E-1)의 적외 스펙트럼.
- 도 14는 실시예 12에서 얻어진 활성 에스테르(E-2)의 GPC 차트.
- 도 15는 실시예 13에서 얻어진 활성 에스테르(E-3)의 GPC 차트.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] <활성 에스테르(I)>
- [0032] 본 발명의 활성 에스테르는, 다가 알코올 화합물의 잔기(A)와, 방향족 다가 카르복시산의 잔기(Q)가, 에스테르 결합을 개재하여 결합된 구조를 갖고, 또한, 말단이 1가의 방향족성 수산기 함유 화합물의 잔기(C)로 봉지되어 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 상기 활성 에스테르는, 에스테르 결합을 갖고, 극성이 작은 구조이고, 유연 세그먼트가 될 수 있는 상기 다가 알코올 화합물의 잔기(A)를 포함함으로써, 이 활성 에스테르를 이용한 경화물은, 유연성이나 저유전특성이 우수하여, 유용하다.
- [0034] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 다가 알코올 화합물의 잔기(A)를 포함하지만, 그 가수로서는, 바람직하게는, 2~6가이고, 보다 바람직하게는, 2가이다. 상기 가수가 2가 이상이면, 생성하는 활성 에스테르의 관능기수가 2 이상이 되어, 경화성의 관점에서 우수하다. 또한, 상기 다가 알코올 화합물의 잔기(A)로서는, 탄화수소쇄 또는 에테르쇄를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도, 내열성의 관점에서는, 탄화수소쇄를 포함하는 것이, 더 바람직하다. 또한, 탄화수소쇄로서는, 탄소 원자수 3~17이 바람직하고, 4~17인 것이 보다 바람직하다. 탄소 원자수가, 상기 범위 내이면, 상용성(相溶性), 내열성이 우수한 활성 에스테르가 되어, 바람직한 태양이 된다.
- [0035] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 방향족 다가 카르복시산의 잔기(Q)를 포함하지만, 그 가수로서는, 바람직하게는, 2~4가이고, 보다 바람직하게는, 2가이다. 상기 가수가 2가 이상이면, 생성하는 활성 에스테르의 관능기수가 2개 이상이 되어, 경화성의 관점에서 우수하다. 또한, 상기 방향족이란, 카르복시기를 갖는 방향족환을 갖는 화합물이면, 특히 제한되지 않는다.
- [0036] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 말단이 1가의 방향족성 수산기 함유 화합물의 잔기(C)로 봉지되어 이루어지는 활성 에스테르이지만, 상기 1가의 방향족성 수산기 함유 화합물이란, 방향족환을 갖고, 방향족환 상에 수산기를 1개(1가) 갖는 화합물이면, 특히 제한되지 않는다.
- [0037] 또, 본 발명에 있어서의 상기 「다가 알코올 화합물의 잔기(A)」는, 알코올에서 수산기를 뺀 기를 나타내는 것이고, 상기 방향족 다가 카르복시산의 잔기(Q)는, 방향족 다가 카르복시산에서 카르복시기를 뺀 기를 나타내는 것이고, 「말단이 1가의 방향족성 수산기 함유 화합물의 잔기(C)」는, 방향족성 수산기 함유 화합물에서 수산기를 뺀 기를 나타내는 것이다. 또한, 상기 알코올이란, 지방족 알코올뿐만 아니라, 방향족환을 포함한 알코올을 포함해도 된다.
- [0038] <활성 에스테르(II)>
- [0039] 본 발명의 활성 에스테르는, 카르복시기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스

테르화물(i), 및, 방향족성 수산기를 1개 갖는 방향족 화합물(ii)을 반응하여 얻어지는 에스테르 화합물(iii), 그리고, 다가 알코올 화합물(iv)을 반응하여 얻어지는 것이 바람직하다.

[0040] 상기 (i) 및 (ii)를 반응시킴으로써, 에스테르 결합을 형성한 에스테르 화합물(iii)이 얻어지고, 추가로, 상기 (iv)를 반응시킴으로써, 에스테르 교환 반응이 생겨, 말단에 아릴옥시카르보닐기 구조를 함유하는 활성 에스테르를 얻을 수 있다. 상기 활성 에스테르는, 다가 알코올 화합물(iv)에 기인하는 유연성과, 말단 아릴옥시카르보닐기에 유래하는 에폭시 경화성, 저유전특성을 발현하기 때문에, 이 활성 에스테르를 이용한 경화물은, 유연성이나 저유전특성이 우수하여, 유용하다.

[0041] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 카르복시기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스테르화물(i)을 이용하는 것이 바람직하지만, 상기 카르복시기수로서는, 보다 바람직하게는 2~4개이고, 더 바람직하게는, 2개이다. 상기 카르복시기수를 적어도 2개(2개 이상) 가짐으로써, 생성하는 활성 에스테르의 관능기수가 2개 이상이 되어, 경화성의 관점에서 우수하다.

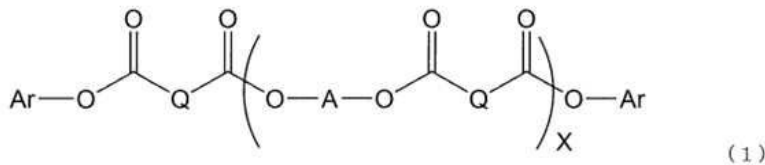
[0042] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 방향족성 수산기를 1개 갖는 방향족 화합물(ii)을 이용하는 것이 바람직하다. 상기 방향족 화합물이 방향족성 수산기를 1개 가짐으로써, 얻어지는 활성 에스테르는, 아릴옥시카르보닐 말단을 가짐으로써, 유전특성의 관점에서 우수하다.

[0043] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 카르복시기를 적어도 2개 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스테르화물(i), 및, 방향족성 수산기를 1개 갖는 방향족 화합물(ii)을 반응하여 얻어지는 에스테르 화합물(iii)을 이용하는 것이 바람직하지만, 상기 에스테르 화합물은, 아릴옥시카르보닐 말단을 갖는 화합물인 점에서, 유전특성이 우수하기 때문에, 바람직하다.

[0044] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 다가 알코올 화합물(iv)을 이용하는 것이 바람직하지만, 그 가수로서는, 바람직하게는, 2~6개이고, 보다 바람직하게는, 2개이다. 상기 가수가 2가 이상이면, 생성하는 활성 에스테르의 관능기수가 2개 이상이 되어, 경화성의 관점에서 우수하다.

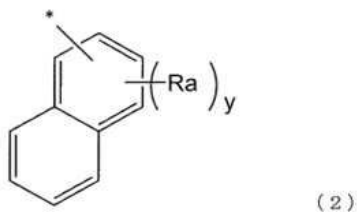
[0045] <활성 에스테르(III)>

[0046] 본 발명의 활성 에스테르는, 하기 일반식(1)으로 표시되는 것이 바람직하다.

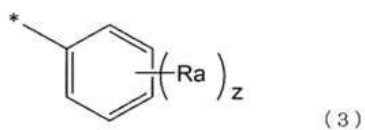


[0047] ...

[0048] 상기 식(1) 중, A는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌쇄, 또는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌에테르쇄이고, Q는, 방향족환이고, x는, 0.01 이상의 평균 반복수이고, Ar은, 하기 일반식(2) 또는 (3)으로 표시되는 구조인 것이 바람직하다.



[0049] ...



[0050] ...

[0051] 상기 식(2) 및 (3) 중의 *는, 상기 식(1) 중의 Ar과 결합하는 산소 원자와의 결합 부위를 나타내고, Ra는, 각각 독립하여, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아랄킬기, 또는, 나프틸기 중 어느 것이고, y는, 0~7의 정수이고, z는, 0~5의 정수인 것이 바람직하다.

[0052] 상기 활성 에스테르는, 복수의 에스테르 결합을 갖고, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌쇄, 또는, 직쇄 또는 분기쇄의

알킬렌테르쇄를 포함하기 때문에, 이 쇠구조는 극성이 낮고, 유연 세그먼트를 구성하기 때문에, 유연성이나 저유전특성이 우수한 경화물을 얻을 수 있어, 유용하다.

- [0053] 상기 식(1) 중의 A는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌쇄, 또는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌테르쇄인 것이 바람직하고, 직쇄의 알킬렌쇄, 또는, 직쇄의 알킬렌테르쇄인 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도, 내열분해성의 관점에서는, 직쇄의 알킬렌테르쇄를 포함하는 것이, 더 바람직하다. 또한, 직쇄 또는 분기쇄로서는, 탄소 원자수가 2~20인 것이 바람직하고, 탄소 원자수가 4~18인 것이 보다 바람직하고, 탄소 원자수가 6~16인 것이 더 바람직하다. 탄소 원자수가, 상기 범위 내이면, 상용성이 우수한 활성 에스테르가 되어, 바람직한 태양이 된다.
- [0054] 상기 식(1) 중의 Q는, 방향족환인 것이 바람직하고, 벤젠환, 나프탈렌환, 또는 안트라센환 중 어느 방향족환인 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도, 원료의 공업적인 입수의 용이성, 용해성의 관점에서, 벤젠환인 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 상기 식(1) 중의 x는, 0.01 이상의 평균 반복수인 것이 바람직하고, 그 중에서도, 작업성이나 얻어지는 경화물의 유연성의 관점에서, 0.1~5의 평균 반복수인 것이 보다 바람직하고, 0.2~5의 평균 반복수인 것이 더 바람직하다.
- [0056] 상기 식(2) 또는 (3) 중의 Ra는, 각각 독립하여, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아랄킬기, 또는, 나프틸기 중 어느 것이 바람직하고, 그 중에서도, 유전특성, 작업성이나 얻어지는 경화물의 유연성의 관점에서, 탄소 원자수 1~4의 알킬기, 탄소 원자수 1~4의 알콕시기, 아릴기, 아랄킬기, 또는, 나프틸기인 것이 보다 바람직하다.
- [0057] 상기 식(2) 또는 (3) 중의 y는, 0~7의 정수이고, z는, 0~5의 정수인 것이 바람직하고, y 및 z는, 각각 독립하여, 0~5의 정수인 것이 보다 바람직하고, 반응성이나, 얻어지는 경화물의 유연성의 관점에서, y 및 z는, 각각 독립하여, 0~4의 정수인 것이 더 바람직하다.
- [0058] 본 발명의 활성 에스테르(예를 들면, 상기 (I)~(III))는, 에폭시 수지 등의 경화제로서의 기능을 갖는 것이고, 그 구조 중에 유연 세그먼트를 갖고, 상기 활성 에스테르를 사용하여 얻어지는 경화물에 유연성을 부여할 수 있어, 바람직한 태양이 된다. 또한, 상기 활성 에스테르와 에폭시 수지의 반응시에 있어서, 수산기의 발생을 방지 또는 억제할 수 있고, 저유전특성이 우수하여, 유용하다.
- [0059] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 활성 에스테르(I)~(III) 중 어느 것에 나타내는 구조를 갖는 에스테르 화합물이면, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 2개 이상의 카르복시기를 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스테르화물(a)과, 방향족 모노히드록시 화합물(b)의 반응 생성물(c)에, 2개 이상의 수산기를 갖고, 또한, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌쇄, 또는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌테르쇄를 갖는 화합물(d)을 반응하여 얻어지는 반응 생성물(상기 활성 에스테르에 상당하는 화합물)인 것이 바람직하다. 상기 활성 에스테르를 이용함으로써, 낮은 유전 정접이고, 또한, 보다 내열성이 우수한 경화물이 얻어져 바람직한 태양이 된다. 그 이유는, 반드시 명확하지는 않지만, 얻어지는 활성 에스테르는, 아릴옥시카르보닐기를 말단에 함유하기 때문에, 후술하는 에폭시 수지가 갖는 에폭시기와 높은 반응성을 나타내고, 이 높은 반응성에 의해, 에폭시기의 개환에 의해 생기는 수산기의 발생을 방지 또는 억제할 수 있어, 바람직한 태양이 된다. 또한, 상기 활성 에스테르는, 분자 중에 수산기를 갖지 않거나, 또는, 거의 갖지 않기 때문에, 상기 활성 에스테르가 반응하여 얻어지는 경화물 중에 대해서도, 활성 에스테르 유래의 수산기를 갖지 않거나, 또는, 거의 갖지 않는다. 이와 같은 활성 에스테르에 의하면, 경화시에 있어서의 수산기의 발생을 방지 또는 억제할 수 있다. 일반적으로, 극성이 높은 수산기는, 유전 정접을 상승시키는 것이 알려져 있지만, 상기 활성 에스테르를 이용함으로써, 경화물에 있어서의 낮은 유전 정접을 실현할 수 있어, 유용하다.
- [0060] 또한, 상기 활성 에스테르는, 후술하는 에폭시 수지의 에폭시기와 반응 활성을 갖는 에스테르 결합을 2개 이상 갖기 때문에, 경화물의 가교 밀도가 높아져, 내열성이 향상할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 활성 에스테르는, 알킬렌쇄나 알킬렌테르쇄 등의 유연 세그먼트를 갖고, 수산기를 갖지 않거나, 또는, 거의 갖지 않기 때문에, 극성이 낮은 구조를 갖고 있어, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 유연성이 얻어지고, 이 유연성에 기인하는 동박 등예의 밀착성, 및, 저유전특성을 발현시킬 수 있는 경화성 수지 조성물(예를 들면, 에폭시 수지를 함유하는 에폭시 수지 조성물), 또한, 상기 경화성 수지 조성물을 이용한 반도체 봉지 재료, 반도체 장치, 프리프레그, 회로 기판, 및, 빌드업 필름 등을 제공할 수 있어, 바람직한 태양이 된다.
- [0062] 상기 활성 에스테르로서는, 후술하는 경화성 수지 조성물로서 조제할 때의 핸들링성이나, 그 경화물의 내열성, 유전특성과의 밸런스가 보다 우수한 관점에서, 상기 활성 에스테르의 연화점이 200℃ 이하인 것이 바람직하고,

180℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0063] [2개 이상의 카르복시기를 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스테르화물(a)]
- [0064] 상기 2개 이상의 카르복시기를 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스테르화물(a)(상기 방향족 다가 카르복시산의 잔기(Q)에 유래하는 화합물)은, 2개 이상의 카르복시기를 갖는 카르복시산, 또는 그 유도체이고, 구체적으로는 산할로겐화물, 에스테르화물(이하, 「방향족 화합물(a)」이라 하는 경우가 있다)이다. 상기 방향족 화합물(a)은, 2개 이상의 카르복시기 등을 가짐으로써, 후술의 방향족 모노히드록시 화합물(b)이나, 추가로, 2개 이상의 수산기를 갖고, 또한, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌쇄(지방족 탄화수소기), 또는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌에테르쇄(알킬렌옥시기)를 갖는 화합물(d)(이하, 단지 「화합물(d)」이라 하는 경우가 있다)(상기 다가 알코올 화합물의 잔기(A)에 유래하는 화합물)과 반응함으로써, 활성 에스테르의 구조 중에서, 상기 화합물(d) 유래의 유연성을 갖는 구조 부위와, 말단에 에폭시 경화성을 갖는 아릴옥시카르보닐 구조의 양방을 함유하는 구조를 형성할 수 있어, 활성 에스테르의 구조 중에서, 높은 반응 활성을 갖는 에스테르 구조를 형성할 수 있다.
- [0065] 상기 방향족 화합물(a)로서는, 특히 제한되지 않지만, 치환 또는 비치환의 방향족환에 2개 이상의 카르복시기 등을 갖는 화합물을 들 수 있다. 또, 「카르복시기 등」이란, 카르복시기; 불화아실기, 염화아실기, 브롬화아실기 등의 할로겐화아실기; 메틸옥시카르보닐기, 에틸옥시카르보닐기 등의 알킬옥시카르보닐기; 페닐옥시카르보닐기, 나프틸옥시카르보닐기 등의 아릴옥시카르보닐기 등을 들 수 있다. 또, 할로겐화아실기를 갖는 경우, 상기 방향족 화합물은 산할로겐화물이고, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기를 갖는 경우, 상기 방향족 화합물은 에스테르화물이 될 수 있다. 이들 중, 상기 방향족 화합물은 카르복시기, 할로겐화아실기, 아릴옥시카르보닐기를 갖는 것이 바람직하고, 카르복시기, 할로겐화아실기를 갖는 것이 더 바람직하고, 카르복시기, 염화아실기, 브롬화아실기를 갖는 것이 더 바람직하다.
- [0066] 상기 방향족환으로서, 특히 제한되지 않지만, 단환 방향족환, 축환 방향족환, 환집합 방향족환, 알킬렌쇄에 의해 연결되는 방향족환 등을 들 수 있다.
- [0067] 상기 방향족 화합물(a)로서는, 특히 제한되지 않지만, 이소프탈산, 테레프탈산, 5-알릴이소프탈산, 2-알릴테레프탈산 등의 벤젠디카르복시산; 트리멜리트산, 5-알릴트리멜리트산 등의 벤젠트리카르복시산; 나프탈렌-1,4-디카르복시산, 나프탈렌-1,5-디카르복시산, 나프탈렌-2,3-디카르복시산, 나프탈렌-2,6-디카르복시산, 나프탈렌-2,7-디카르복시산, 3-알릴나프탈렌-1,4-디카르복시산, 3,7-디알릴나프탈렌-1,4-디카르복시산 등의 나프탈렌디카르복시산; 2,4,5-피리딘트리카르복시산 등의 피리딘트리카르복시산; 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리카르복시산 등의 트리아진카르복시산; 이들의 산할로겐화물, 에스테르화물 등을 들 수 있다. 이들 중, 벤젠디카르복시산, 벤젠트리카르복시산인 것이 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산클로리드, 테레프탈산클로리드, 1,3,5-벤젠트리카르복시산, 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로리드인 것이 보다 바람직하고, 이소프탈산클로리드, 테레프탈산클로리드, 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로리드인 것이 더 바람직하다.
- [0068] 상술 중, 얻어지는 경화물의 유연성, 원료의 공업적인 입수의 용이성이나 작업성의 관점에서, 방향족환이 단환 방향족환인 방향족 화합물 등, 방향족환이 축환 방향족환인 방향족 화합물 등인 것이 바람직하고, 벤젠디카르복시산, 벤젠트리카르복시산, 나프탈렌디카르복시산, 이들의 산할로겐화물인 것이 바람직하고, 벤젠디카르복시산, 나프탈렌디카르복시산, 이들의 산할로겐화물인 것이 보다 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌-1,5-디카르복시산, 나프탈렌-2,3-디카르복시산, 나프탈렌-2,6-디카르복시산, 나프탈렌-2,7-디카르복시산, 1,3,5-벤젠트리카르복시산, 이들의 산할로겐화물인 것이 더 바람직하다. 상술의 방향족 화합물(a)은 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0069] [방향족 모노히드록시 화합물(b)]
- [0070] 본 발명에서 이용하는 방향족 모노히드록시 화합물(b)(상기 말단이 1가의 방향족성 수산기 함유 화합물의 잔기(C)에 유래하는 화합물)은, 예를 들면, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,4-자일레놀, 2,6-자일레놀, 터셔리부틸페놀 등의 알킬페놀; o-페닐페놀, p-페닐페놀, 2-벤질페놀, 4-벤질페놀, 스티렌화페놀, 4-(α -쿠밀)페놀 등의 아릴페놀; 1-나프톨, 2-나프톨 등의 나프톨 화합물을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 유전특성이 우수한 경화물이 얻어지는 점에서, o-크레졸이나 나프톨인 것이 바람직하다.
- [0071] 상기 방향족 화합물(a), 및, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b)과의 반응으로서, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알칼리 촉매의 존재 하, 60℃ 이하의 온도 조건 하에서, 1~24시간의 반응 시간에서 행할 수 있다. 여

기서 사용할 수 있는 알칼리 촉매는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 트리에틸아민, 피리딘 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 반응 효율이 높은 점에서, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이 바람직하다. 또한, 이들 촉매는 3~30%의 수용액으로서 이용해도 된다. 또한, 이 때, 반응 효율을 높이기 위해, 중간 이동 촉매를 사용해도 된다. 예를 들면, 알킬암모늄염, 크라운에테르 등을 들 수 있다. 이들은, 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.

[0072] 상기 반응은, 반응 제어가 용이해지는 점에서, 유기 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 여기서 이용하는 유기 용매는, 예를 들면, 펜탄, 헥산 등의 탄화수소 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤 용매, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란 등의 에테르 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 아세트산에스테르 용매, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨 용매, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상의 혼합 용매로 해도 된다.

[0073] 상기 방향족 화합물(a), 및, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b)의 반응 비율은, 원하는 분자 설계에 따라 적의 변경할 수 있지만, 그 중에서도, 미반응의 말단을 삭감하면서, 잉여의 반응 원료를 삭감하는 관점에서, 상기 방향족 화합물(a) 1몰에 대해, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b)이 2.0~5.0몰의 범위가 바람직하고, 2.0~4.0몰이 보다 바람직하고, 2.0~3.0몰이 더 바람직하다.

[0074] 반응 종료 후는, 알칼리 촉매의 존재 하에서 수용액을 이용하는 경우에는, 반응액을 정치 분액하여 수층을 제거하고, 남은 유기층을 물로 세정하고, 수층이 거의 중성(pH7 정도)이 될 때까지 수세를 반복함으로써, 절연성에 악영향이 있는 무기염 함유량이 저감된 상기 방향족 화합물(a), 및, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b)과의 반응 생성물인 반응 생성물(c)을 얻을 수 있다.

[0075] [2개 이상의 수산기를 갖고, 또한, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌쇄, 또는, 직쇄 또는 분기쇄의 옥시알킬렌쇄를 갖는 화합물(d)]

[0076] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 반응 생성물(c)과 상기 2개 이상의 수산기를 갖고, 또한, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌쇄(지방족 탄화수소기), 또는, 직쇄 또는 분기쇄의 알킬렌에테르쇄(옥시알킬렌기)를 갖는 화합물(d)을 반응함으로써 제조할 수 있다. 상기 화합물(d)을 사용함으로써, 얻어지는 활성 에스테르의 구조 중에, 유연 세그먼트가 되는 상기 화합물(d)에 유래하는 알킬렌쇄(지방족 탄화수소기)나 알킬렌에테르쇄(옥시알킬렌기)를 도입할 수 있어, 상기 활성 에스테르를 사용하여 얻어지는 경화물에 유연성을 부여할 수 있고, 추가로, 극성이 낮은 구조를 도입하게 되기 때문에, 저유전특성이 우수하여, 바람직한 태양이 된다. 또한, 상기 활성 에스테르는 합성시에, 수산기의 발생을 방지 또는 억제할 수 있고, 저유전특성이 우수하여, 유용하다. 또, 상기 화합물(d)로서는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 지방족 폴리올 화합물(d-1)이나, 옥시알킬렌기 함유 폴리올 화합물(d-2) 등을 들 수 있다.

[0077] [지방족 폴리올 화합물(d-1)]

[0078] 상기 지방족 폴리올 화합물(d-1)로서는, 경화물에 있어서의 유연성, 파괴 인성, 및, 인장 강도가 높고, 또한, 기재나 강화 섬유에의 함침성이 우수한 경화물(경화성 수지 조성물)이 얻어지는 점과, 반응물의 분자량 분포의 제어의 용이성의 관점에서, 상기 지방족 폴리올 화합물(d-1)로서, 알코올성 수산기를 2개 함유하는 디올 화합물이 바람직하고, 또한, 탄소 원자수 2~20의 직쇄의 지방족 디올 화합물이 바람직하고, 탄소 원자수 4~18의 직쇄의 지방족 디올 화합물이 보다 바람직하고, 탄소 원자수 6~16의 직쇄의 지방족 디올 화합물이 더 바람직하다.

[0079] 상기 지방족 폴리올 화합물(d-1)로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜(수평균 분자량: 62), 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올 등의 직쇄의 지방족 디올 화합물; 프로필렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,4-부탄디올, 2-에틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-에틸부탄-1,4-부탄디올, 2,3-디메틸-1,4-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2,4-디메틸-1,5-펜탄디올, 3,3-디메틸펜탄-1,5-디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 3-프로필펜탄-1,5-디올, 2,2-디에틸-1,4-부탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 2,2-디프로필-1,3-프로판디올, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 2,5-디에틸-1,6-헥산디올 등의 분기쇄를 갖는 지방족 디올 화합물; 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린, 헥산트리올, 펜타에리트리톨 등의 3관능 이상의 지방족 폴리올 화합물 등을 들 수 있다. 이들 지방족 폴리올 화합물은 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0080] [옥시알킬렌기 함유 폴리올 화합물(d-2)]

[0081] 상기 옥시알킬렌기 함유 폴리올 화합물(d-2)로서는, 경화물에 있어서의 유연성, 파괴 인성, 및, 인장 강도가 높

고, 또한, 기재나 강화 섬유에의 함침성이 우수한 경화물(경화성 수지 조성물)이 얻어지는 점에서, 상기 옥시알킬렌기 함유 폴리올 화합물(d-2)로서, 알코올성 수산기를 둘 함유하는 디올 화합물이 바람직하고, 또, 상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이, 후술하는 270g/eq 미만의 경우는, 상기 옥시알킬렌기 함유 폴리올 화합물(d-2)의 수산기 당량이 50~269g/eq인 디올 화합물이 보다 바람직하고, 100~250g/eq의 디올 화합물이 더 바람직하다.

- [0082] 상기 옥시알킬렌기 함유 디올 화합물(d-2)로서는, 예를 들면, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등으로 대표되는 글리콜류의 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 부가물, 비스페놀A의 에틸렌옥사이드 부가물로 대표되는 다가 페놀 화합물의 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다. 이들 디올 화합물은 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0083] 상기 화합물(d)의 수평균 분자량(Mn)으로서는, 62~1000의 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 62~500의 범위의 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 수평균 분자량이 상기 범위 내에 있으면 작업성이 양호해져, 바람직하다. 상기 화합물(d)의 수평균 분자량(Mn)은 메이커의 공표값, 또는, 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 후술의 조건에 의해 측정하여 얻어진 값을 채용한다.
- [0084] 상기 화합물(d)은, 시판되고 있는 것을 이용해도 된다. 시판품의 예로서는, 예를 들면, 미쓰비시가가쿠사제의 디에틸렌글리콜이나, 니혼뉴카자이샤제의 BPA-2 글리콜 등을 들 수 있다.
- [0085] 상기 반응 생성물(c)과 상기 화합물(d)을 반응시킴으로써, 에스테르 교환 반응이 생겨, 본 발명의 활성 에스테르를 얻을 수 있다. 상기 반응 조건으로서, 예를 들면, 50~250℃의 온도 조건 하에서, 1~24시간의 교반·반응시킴으로써, 활성 에스테르를 얻을 수 있다. 또한, 알칼리 촉매, 그 중에서도, 아민계 촉매(트리에틸아민 등의 알킬아민, 트리페닐아민 등과 아릴아민, DBU, DBN 등의 축환형 아민, 이미다졸, 피리딘 등의 복소관환 아민)를 첨가함으로써 반응을 촉진할 수 있다. 또, 반응 종료 후는, 잉여의 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b)을 제거하기 때문에, 상압 증류, 감압(예를 들면, 0.9~0.01기압) 증류함으로써, 고순도의 활성 에스테르를 얻을 수 있다.
- [0086] 상기 반응에 있어서는, 상기 방향족 화합물(a), 및, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b)의 반응시에 사용되는 용매와 마찬가지로 용매를 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 반응 생성물(c), 및, 상기 화합물(d)의 반응 비율은, 원하는 분자 설계에 따라 적의 변경할 수 있지만, 그 중에서도, 보다 작업성이나 유연성이 우수한 활성 에스테르가 되는 점에서, 상기 반응 생성물(c)의 활성 에스테르기 1당량에 대한, 상기 화합물(d)의 수산기 당량이 0.1~0.9몰인 범위가 바람직하고, 0.2~0.8몰이 보다 바람직하고, 0.3~0.7몰이 더 바람직하다.
- [0088] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이 270g/eq 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 31g/eq 이상 270g/eq 미만이고, 더 바람직하게는, 38g/eq 이상 250g/eq 미만이다. 상기 수산기 당량이 270g/eq 미만이면 경화물의 내열성의 관점에서 우수하다.
- [0089] 본 발명의 활성 에스테르의 관능기 당량은, 활성 에스테르 구조 중에 갖는 방향족 에스테르기의 합계를 활성 에스테르의 관능기수로 한 경우, 경화성이 우수하고, 낮은 유전율 및 유전 정접(저유전특성)의 경화물이 얻어지는 점에서, 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이 270g/eq 미만인 경우, 160~1500g/eq의 범위인 것이 바람직하고, 180~1200g/eq의 범위인 것이 보다 바람직하고, 200~660g/eq의 범위인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0090] 본 발명의 활성 에스테르의 수평균 분자량(Mn)은, 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이 270g/eq 미만인 경우, 320~3000인 것이 바람직하고, 360~2400인 것이 보다 바람직하다. 수평균 분자량(Mn)이 320 이상이면, 유전 정접이 우수한 점에서 바람직하다. 한편, 수평균 분자량(Mn)이 3000 이하이면, 성형성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0091] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이, 270g/eq 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 280g/eq 이상이고, 더 바람직하게는, 300~10000g/eq이다. 상기 수산기 당량이 270g/eq 이상이면, 다가 알코올 화합물에 유래하는 특성이 발현하기 쉽기 때문에, 경화물의 유연성의 관점에서 우수하다.
- [0092] 본 발명의 활성 에스테르의 관능기 당량은, 활성 에스테르 구조 중에 갖는 방향족 에스테르기의 합계를 활성 에스테르의 관능기수로 한 경우, 경화성이 우수하고, 낮은 유전율 및 유전 정접(저유전특성)의 경화물이 얻어지는 점에서, 상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이, 270g/eq 이상의 경우, 160~3000g/eq의 범위인 것이 바람직

하고, 180~2800g/eq의 범위인 것이 보다 바람직하고, 200~2600g/eq의 범위인 것이 보다 더 바람직하다.

- [0093] 본 발명의 활성 에스테르의 수평균 분자량(Mn)은, 상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량이, 270g/eq 이상의 경우, 320~6000인 것이 바람직하고, 360~5600인 것이 보다 바람직하고, 400~5200이 특히 바람직하다. 수평균 분자량(Mn)이 320 이상이면, 유전 정접이 우수한 점에서 바람직하다. 한편, 수평균 분자량(Mn)이 6000 이하이면, 성형성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0094] 또, 상기 다가 알코올 화합물의 수산기 당량에 대해서는, 270g/eq 미만, 또는, 270g/eq 이상이어도, 저유전특성 등을 만족할 수 있지만, 예를 들면, 본 발명의 활성 에스테르를 이용하여 얻어지는 경화물의 내열성의 향상이 특히 요구되는 경우에는, 상기 수산기 당량이 270g/eq 미만인 것이 바람직하다.
- [0095] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 다가 알코올 화합물이, 지방족성 수산기를 갖는 폴리올인 것이 바람직하다. 상기 활성 에스테르는, 복수의 에스테르 결합을 갖고, 상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올에 유래하는 구조를 포함하여, 이 구조는 극성이 낮고, 유연 세그먼트를 구성하기 때문에, 유연성이나 저유전특성이 우수한 경화물을 얻을 수 있어, 유용하다.
- [0096] 상기 다가 알코올 화합물이, 지방족성 수산기를 갖는 폴리올이고, 상기 다가 알코올 화합물의 잔기(A)가, 상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 잔기인 경우(상기 식(1)의 A가, 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 잔기의 경우), 탄화수소 결합, (탄산)에스테르 결합, 에테르 결합, 우레탄 결합, 및, 실록산 결합으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 그 중에서도, 유연성, 내열성의 관점에서는, 탄화수소 결합, (탄산)에스테르 결합, 및, 에테르 결합으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 것이, 더 바람직하다.
- [0097] <활성 에스테르(IV)>
- [0098] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 잔기가, 탄화수소계 폴리올 유래의 구조 단위, 폴리카보네이트폴리올 유래의 구조 단위, 폴리에스테르폴리올 유래의 구조 단위, 폴리에테르폴리올 유래의 구조 단위, 폴리우레탄폴리올 유래의 구조 단위, 및, 폴리실록산폴리올 유래의 구조 단위로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 구조 단위인 것이 바람직하다.
- [0099] 상기 활성 에스테르는, 수산기를 갖는 특정 구조를 갖는 화합물에 유래하는 구조 단위를 포함하고, 이들 구조는 극성이 낮고, 유연 세그먼트를 구성하기 때문에, 유연성이나 저유전특성이 우수한 경화물을 얻을 수 있어, 유용하다.
- [0100] 상기 탄화수소계 폴리올 유래의 구조 단위로서는, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 스티렌 등 올레핀 모노머를 1종 또는 2종 이상을 중합시킨 말단 디올을 갖는 올레핀계 폴리머나, 다이머디올을 사용하여 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0101] 상기 폴리카보네이트폴리올 유래의 구조 단위로서는, 펜탄디올, 1,6-헥산디올, 메틸펜탄디올 등, 2가의 디올을 탄산에스테르 결합을 개재하여 1종 또는 2종 이상을 중합시킨 말단 디올을 갖는 폴리카보네이트폴리올을 사용하여 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0102] 상기 폴리에스테르폴리올 유래의 구조 단위로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 펜탄디올, 1,6-헥산디올, 메틸펜탄디올 등의 글리콜 모노머와, 아디프산, 세바스산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산 등의 디카르복시산 모노머를 1종 또는 2종 이상을 중축합시킨 말단 디올을 갖는 폴리에스테르폴리올을 사용하여 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0103] 상기 폴리에테르폴리올 유래의 구조 단위로서는, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드 등 에폭시드 화합물을, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 비스페놀A와 같은 디올 화합물에 부가한 말단 디올을 갖는 폴리에테르폴리올을 사용하여 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0104] 상기 폴리우레탄폴리올 유래의 구조 단위로서는, 상기의 각종 폴리올류와, 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 톨루엔디이소시아네이트(TDI), 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 등의 폴리이소시아네이트를 1종 또는 2종 이상을 중합시킨 말단 디올을 갖는 폴리우레탄폴리올을 사용하여 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0105] 상기 폴리실록산폴리올 유래의 구조 단위로서는, 디메틸실록산, 메틸페닐실록산 등의 구조 단위를 갖는 폴리실록산폴리올을 사용하여 얻어지는 것이 바람직하다.

- [0106] 본 발명의 상기 활성 에스테르(IV)는, 에폭시 수지 등과 사용할 때에, 경화제로서의 기능을 갖는 것이고, 그 구조 중에 유연 세그먼트를 갖고, 상기 활성 에스테르를 사용하여 얻어지는 경화물에 유연성을 부여할 수 있고, 바람직한 태양이 된다. 또한, 상기 활성 에스테르와 에폭시 수지의 반응시에 있어서, 수산기의 발생을 방지 또는 억제할 수 있고, 저유전특성이 우수하여, 유용하다.
- [0107] 본 발명의 활성 에스테르로서는, 상기 활성 에스테르(IV)에 나타내는 구조를 갖는 에스테르 화합물이면 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 2개 이상의 카르복시기를 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스테르화물(a-1)과, 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)의 반응 생성물(c-1)에, 탄화수소계 폴리올(e-1), 폴리카보네이트폴리올(e-2), 폴리에스테르폴리올(e-3), 폴리에테르폴리올(e-4), 폴리우레탄폴리올(e-5), 및, 폴리실록산폴리올(e-6) 중 어느 것의 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물을 반응하여 얻어지는 반응 생성물(상기 활성 에스테르에 상당하는 화합물)인 것이 바람직하다. 상기 활성 에스테르를 이용함으로써, 낮은 유전 정접이고, 또한, 보다 내열성이 우수한 경화물이 얻어진다. 상기 활성 에스테르는, 아릴옥시카르보닐기를 말단에 함유하기 때문에, 후술하는 에폭시 수지가 갖는 에폭시기와 높은 반응성을 나타내고, 이 높은 반응성에 의해, 에폭시기의 개환에 의해 생기는 수산기의 발생을 방지 또는 억제할 수 있어, 바람직한 태양이 된다. 또한, 상기 활성 에스테르는, 분자 중에 수산기를 갖지 않거나, 또는, 거의 갖지 않기 때문에, 상기 활성 에스테르가 반응하여 얻어지는 경화물 중에 대해서도, 활성 에스테르 유래의 수산기는 존재하지 않거나, 또는, 거의 존재하지 않는다. 이와 같이, 상기 활성 에스테르에 의하면, 경화시에 있어서의 수산기의 발생을 방지 또는 억제할 수 있다. 일반적으로, 극성이 높은 수산기는, 유전 정접을 상승시키는 것이 알려져 있지만, 상기 활성 에스테르를 이용함으로써, 경화물에 있어서의 낮은 유전 정접을 실현할 수 있어, 유용하다.
- [0108] 또한, 상기 활성 에스테르는, 후술하는 에폭시 수지의 에폭시기와 반응 활성을 갖는 에스테르 결합을 2개 이상 갖기 때문에, 경화물의 가교 밀도가 높아져, 내열성이 향상할 수 있다.
- [0109] 본 발명의 활성 에스테르는, 유연 세그먼트를 갖고, 수산기가 존재하지 않거나, 혹은, 거의 존재하지 않기 때문에, 극성이 낮은 구조를 갖고 있어, 얻어지는 경화물에 있어서 우수한 유연성이 얻어지고, 이 유연성에 기인하는 동박 등에서의 밀착성을 발현시킬 수 있는 경화성 수지 조성물(예를 들면, 에폭시 수지를 함유하는 에폭시 수지 조성물), 또한, 상기 경화성 수지 조성물을 이용한 반도체 봉지 재료, 반도체 장치, 프리프레그, 회로 기판, 및, 빌드업 필름 등을 제공할 수 있어, 바람직한 태양이 된다.
- [0110] 상기 활성 에스테르로서는, 후술하는 경화성 수지 조성물로서 조제할 때의 핸들링성이나, 그 경화물의 내열성, 유전특성과의 밸런스가 보다 우수한 관점에서, 그 연화점이 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 180℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0111] [2개 이상의 카르복시기를 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스테르화물(a-1)]
- [0112] 상기 2개 이상의 카르복시기를 갖는 방향족 화합물 및/또는 그 산할로겐화물 혹은 에스테르화물(a-1)(상기 방향족 다가 카르복시산의 잔기(Q)에 유래하는 화합물)은, 2개 이상의 카르복시기를 갖는 카르복시산, 또는 그 유도체이고, 구체적으로는 산할로겐화물, 에스테르화물(이하, 「방향족 화합물 등(a-1)」이라 하는 경우가 있다)이다. 상기 방향족 화합물 등(a-1)은, 2개 이상의 카르복시기 등을 가짐으로써, 후술의 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)이나, 추가로, 탄화수소계 폴리올(e-1), 폴리카보네이트폴리올(e-2), 폴리에스테르폴리올(e-3), 폴리에테르폴리올(e-4), 폴리우레탄폴리올(e-5), 또는, 폴리실록산폴리올(e-6) 중 어느 것의 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물과 반응함으로써, 활성 에스테르의 구조 중에서, 상기 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물 유래의 유연성을 갖는 구조 부위와, 말단에 에폭시 경화성을 갖는 아릴옥시카르보닐 구조의 양방을 함유하는 구조를 형성할 수 있다.
- [0113] 상기 방향족 화합물 등(a-1)으로서, 특히 제한되지 않지만, 치환 또는 비치환의 방향족환에 2개 이상의 카르복시기 등을 갖는 화합물을 들 수 있다. 또, 「카르복시기 등」이란, 카르복시기; 불화아실기, 염화아실기, 브롬화아실기 등의 할로겐화아실기; 메틸옥시카르보닐기, 에틸옥시카르보닐기 등의 알킬옥시카르보닐기; 페닐옥시카르보닐기, 나프틸옥시카르보닐기 등의 아릴옥시카르보닐기 등을 들 수 있다. 또, 할로겐화아실기를 갖는 경우, 상기 방향족 화합물은 산할로겐화물이고, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기를 갖는 경우, 상기 방향족 화합물은 에스테르화물이 될 수 있다. 이들 중, 상기 방향족 화합물은 카르복시기, 할로겐화아실기, 아릴옥시카르보닐기를 갖는 것이 바람직하고, 카르복시기, 할로겐화아실기를 갖는 것이 더 바람직하고, 카르복시기, 염화아실기, 브롬화아실기를 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0114] 상기 방향족환으로서, 특히 제한되지 않지만, 단환 방향족환, 축환 방향족환, 환집합 방향족환, 알킬렌에 의

해 연결되는 방향족환 등을 들 수 있다.

- [0115] 상기 방향족 화합물 등(a-1)으로서는, 특히 제한되지 않지만, 이소프탈산, 테레프탈산, 5-알릴이소프탈산, 2-알릴테레프탈산 등의 벤젠디카르복시산; 트리멜리트산, 5-알릴트리멜리트산 등의 벤젠트리카르복시산; 나프탈렌-1,4-디카르복시산, 나프탈렌-2,3-디카르복시산, 나프탈렌-2,6-디카르복시산, 나프탈렌-2,7-디카르복시산, 3-알릴나프탈렌-1,4-디카르복시산, 3,7-디알릴나프탈렌-1,4-디카르복시산 등의 나프탈렌디카르복시산; 2,4,5-피리딘트리카르복시산 등의 피리딘트리카르복시산; 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리카르복시산 등의 트리아진카르복시산; 이들의 산할로겐화물, 에스테르화물 등을 들 수 있다. 이들 중, 벤젠디카르복시산, 벤젠트리카르복시산인 것이 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산, 이소프탈산클로리드, 테레프탈산클로리드, 1,3,5-벤젠트리카르복시산, 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로리드인 것이 보다 바람직하고, 이소프탈산클로리드, 테레프탈산클로리드, 1,3,5-벤젠트리카르보닐트리클로리드인 것이 더 바람직하다.
- [0116] 상술 중, 얻어지는 경화물의 유연성, 원료의 공업적인 입수의 용이성이나 작업성의 관점에서, 방향족환이 단환 방향족환인 방향족 화합물 등, 방향족환이 축환 방향족환인 방향족 화합물 등인 것이 바람직하고, 벤젠디카르복시산, 벤젠트리카르복시산, 나프탈렌디카르복시산, 이들의 산할로겐화물인 것이 바람직하고, 벤젠디카르복시산, 나프탈렌디카르복시산, 이들의 산할로겐화물인 것이 보다 바람직하고, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌-1,5-디카르복시산, 나프탈렌-2,3-디카르복시산, 나프탈렌-2,6-디카르복시산, 나프탈렌-2,7-디카르복시산, 이들의 산할로겐화물인 것이 더 바람직하다. 상술의 방향족 화합물 등(a-1)은 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0117] [방향족 모노히드록시 화합물(b-1)]
- [0118] 본 발명에서 이용하는 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)(상기 말단이 1가의 방향족성 수산기 함유 화합물의 잔기(C)에 유래하는 화합물)은, 예를 들면, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,4-자일레놀, 2,6-자일레놀, 터셔리부틸페놀 등의 알킬페놀; o-페닐페놀, p-페닐페놀, 2-벤질페놀, 4-벤질페놀, 스티렌화페놀, 4-(a-쿠밀)페놀 등의 아릴알킬페놀; 1-나프톨, 2-나프톨 등의 나프톨 화합물을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다. 그 중에서도, 유전특성이 우수한 경화물이 얻어지는 점에서, o-크레졸이나 나프톨인 것이 바람직하다.
- [0119] 상기 방향족 화합물 등(a-1), 및, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)과의 반응으로서는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 알칼리 촉매의 존재 하, 60℃ 이하의 온도 조건 하에서, 1~24시간의 반응 시간에서 행할 수 있다. 여기서 사용할 수 있는 알칼리 촉매는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 트리에틸아민, 피리딘 등을 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도, 반응 효율이 높은 점에서, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이 바람직하다. 또한, 이들 촉매는 3~30%의 수용액으로서 이용해도 된다. 또한, 이 때, 반응 효율을 높이기 위해, 중간 이동 촉매를 사용해도 된다. 예를 들면, 알킬암모늄염, 크라운에테르 등을 들 수 있다. 이들은, 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.
- [0120] 상기 반응은, 반응 제어가 용이해지는 점에서, 유기 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 여기서 이용하는 유기 용매는, 예를 들면, 헥산 등의 탄화수소 용매, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤 용매, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란 등의 에테르계 용매, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 아세트산에스테르계 용매, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨 용매, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용제를 들 수 있다. 이들은 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상의 혼합 용매로 해도 된다.
- [0121] 상기 방향족 화합물 등(a-1), 및, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)의 반응 비율은, 원하는 분자 설계에 따라 적의 변경할 수 있지만, 그 중에서도, 보다 용매 용해성이 우수하고, 경화성이 높은 활성 에스테르가 되는 점에서, 상기 방향족 화합물 등(a-1) 1몰에 대해, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)이 2.0~5.0몰의 범위가 바람직하고, 2.0~4.0몰이 보다 바람직하고, 2.0~3.0몰이 더 바람직하다.
- [0122] 반응 종료 후는, 알칼리 촉매의 존재 하에서 수용액을 이용하는 경우에는, 반응액을 정치 분액하여 수층을 제거하고, 남은 유기층을 물로 세정하고, 수층이 거의 중성(pH7 정도)이 될 때까지 수세를 반복함으로써, 절연성에 악영향이 있는 무기염 함유량이 저감된 상기 방향족 화합물 등(a-1), 및, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)과의 반응 생성물인 반응 생성물(c-1)을 얻을 수 있다.
- [0123] [적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물]

- [0124] 본 발명의 활성 에스테르는, 상기 반응 생성물(c-1)과, 탄화수소계 폴리올(e-1), 폴리카보네이트폴리올(e-2), 폴리에스테르폴리올(e-3), 폴리에테르폴리올(e-4), 폴리우레탄폴리올(e-5), 또는, 폴리실록산폴리올(e-6) 중 어느 것의 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물(상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 잔기에 유래하는 화합물)과 반응(에스테르 교환 반응)함으로써 제조할 수 있다. 상기 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물 중 어느 것을 사용함으로써, 얻어지는 활성 에스테르의 구조 중에는, 유연 세그먼트를 도입할 수 있어, 상기 활성 에스테르를 사용하여 얻어지는 경화물에 유연성, 및, 유연성에 기인하는 동박 등의 밀착성을 부여할 수 있어, 바람직한 태양이 된다. 또한, 에스테르 결합이 동박 등의 금속과의 밀착성의 향상에 기여하여, 유용하다. 추가로, 상기 활성 에스테르는 합성시에, 수산기의 발생을 방지 또는 억제할 수 있고, 저유전특성이 우수하여, 유용하다.
- [0125] 상기 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물을 사용하여 얻어지는 활성 에스테르는, 예를 들면, 탄화수소계 폴리올(e-1) 등과 같이, 그 극성의 낮음에 기인하여, 유전율이나 유전 정접 등의 유전특성이 우수하기 때문에, MHz대-GHz대와 같은 고주파수대(고주파 영역)에 있어서도, 충분히 낮은 유전율을 유지하면서, 충분히 낮은 유전 정접을 발현하는 경화물을 얻을 수 있는 경화성 수지 조성물을 조제할 수 있기 때문에, 고주파용 성형 재료로서 이용할 수 있어, 유용하다.
- [0126] [탄화수소계 폴리올(e-1)]
- [0127] 상기 탄화수소계 폴리올(e-1)로서는, 특히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 스티렌 등 올레핀 모노머 화합물 등을 필수 구성 모노머로 하는 올레핀계 폴리올, 또는 다이머산에서 합성되는 디올 화합물의 것을 가리킨다. 그 중에서도, 올레핀계 폴리올이 바람직하고, 그 중에서도, 부타디엔 모노머를 필수 구성 모노머로 하는 폴리부타디엔계 폴리머인 것이, 유연성의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0128] 상기 올레핀계 폴리올은, 기타 중합성 모노머를 공중합시킨 것이어도 된다. 상기 기타 중합성 모노머는, 예를 들면, 부틸렌, 펜텐, 2-메틸-1-펜텐, 헥센, 3-메틸-1-헥센, 3-메틸-2-헥센 등의 지방족 모노올레핀 화합물; 시클로헥센 등의 지환식 모노올레핀 화합물; 4-메틸스티렌, α -메틸스티렌 등의 스티렌계 화합물; 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸(메타)아크릴레이트 등의 아크릴산에스테르 화합물; 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 비닐에스테르 화합물; 비닐메틸에테르, 비닐에틸에테르 등의 비닐에테르 화합물; 비닐메틸케톤, 메틸이소프로페닐케톤 등의 비닐케톤 화합물; 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 무수말레산, 이타콘산, 무수이타콘산 등의 에틸렌성 불포화 카르복시산; (메타)아크릴로니트릴, (메타)아크릴아미드, 비닐피리딘, 비닐피롤리돈 등의 질소 원자 함유 화합물; 염화비닐, 염화비닐리덴, 불화비닐 등의 할로겐 원자 함유 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 각각 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.
- [0129] 상기 올레핀계 폴리올의 수평균 분자량(Mn)은, 500~10000인 것이 바람직하고, 700~6000인 것이 보다 바람직하고, 900~4000이 더 바람직하다. 수평균 분자량이 상기 범위 내에 있으면, 유전특성, 작업성이 우수한 활성 에스테르가 되어, 바람직하다. 상기 올레핀계 폴리올의 수평균 분자량(Mn)은 메이커의 공표값, 또는 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 후술의 조건에 의해 측정하여 얻어진 값을 채용한다.
- [0130] 상기 올레핀계 폴리올은, 시판되고 있는 것을 이용해도 된다. 시판품으로서, 예를 들면, 닛뽀소다가부시키가 이샤제의 G시리즈(「G-1000」 수평균 분자량(Mn) 1400, 수산기가 68~78mgKOH/g, 「G-2000」 수평균 분자량(Mn) 1900, 수산기가 35~55mgKOH/g, 「G-3000」 수평균 분자량(Mn) 3000, 수산기가 27mgKOH/g 이상 등, 어느 것도 말단 수산기 폴리부타디엔) 등을 들 수 있다. 상기 다이머디올로서는, 시판되고 있는 것을 이용해도 된다. 시판품으로서, 예를 들면, 쿠로다재팬사의 프리폴2033(수산기가 202~212mgKOH/g) 등을 들 수 있다.
- [0131] [폴리카보네이트폴리올(e-2)]
- [0132] 상기 폴리카보네이트폴리올(e-2)로서는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 탄산에스테르 및/또는 포스겐과, 저분자 폴리올을 반응시켜 얻어지는 말단에 수산기를 갖는 것을 사용할 수 있다.
- [0133] 상기 탄산에스테르로서는, 예를 들면, 메틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 시클로카보네이트, 디페닐카보네이트 등을 사용할 수 있다.
- [0134] 상기 저분자 폴리올로서는, 유연성의 부여의 관점에서, 탄소 원자수가 2~20의 저분자량 폴리올을 사용하는 것이 바람직하고, 탄소 원자수가 4~18의 저분자량 폴리올을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0135] 상기 저분자 폴리올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜,

1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 2,5-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오펜틸글리콜, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-에틸-1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀A, 비스페놀F, 4,4'-비페놀(biphenol) 등을 사용할 수 있다.

- [0136] 상기 폴리카보네이트폴리올로서는, 지방족 폴리카보네이트폴리올, 및, 지환식 폴리카보네이트폴리올을 사용하는 것이 바람직하고, 특히 유연성의 관점에서, 지방족 폴리카보네이트폴리올을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0137] 상기 지방족 폴리카보네이트폴리올로서는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 및, 1,6-헥산디올 등을 반응시켜 얻어지는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0138] 상기 지환식 폴리카보네이트폴리올로서는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 시클로헥산디메탄올 및 그 유도체 등을 반응시켜 얻어지는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0139] 상기 폴리카보네이트폴리올(e-2)의 수평균 분자량(Mn)은, 500~5000의 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 800~3000의 범위의 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 수평균 분자량이 상기 범위 내에 있으면 작업성이 양호해져, 바람직하다. 상기 폴리카보네이트폴리올(e-2)의 수평균 분자량(Mn)은 메이커의 공표값, 또는, 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 후술의 조건에 의해 측정하여 얻어진 값을 채용한다.
- [0140] 상기 폴리카보네이트폴리올(e-2)은, 시판되고 있는 것을 이용해도 된다. 시판품의 예로서는, 예를 들면, 가부시키가이샤쿠라레제의 쿠라레폴리올 시리즈(「C-2090」, 쿠라레제의 쿠라레폴리올 시리즈 「PHC」, 아사히가세이가부시키가이샤제 폴리카보네이트디올 「듀라놀」 등을 들 수 있다.
- [0141] [폴리에스테르폴리올(e-3)]
- [0142] 상기 폴리에스테르폴리올(e-3)로서는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산 등 이염기산 혹은 그들의 디알킬에스테르 또는 그들의 혼합물과, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 부틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 3,3'-디메틸올헥탄, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 등의 글리콜류 혹은 그들의 혼합물을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르폴리올 혹은 폴리카프로락톤, 폴리발레로락톤, 폴리(β-메틸-γ-발레로락톤) 등의 락톤류를 개환 중합하여 얻어지는 폴리에스테르폴리올을 들 수 있다.
- [0143] 상기 폴리에스테르폴리올(e-3)의 수평균 분자량(Mn)은, 500~5000의 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 800~3000의 범위의 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 수평균 분자량이 상기 범위 내에 있으면, 유전특성, 작업성이 우수한 활성 에스테르가 되어, 바람직하다. 상기 폴리에스테르폴리올(e-3)의 수평균 분자량(Mn)은 메이커의 공표값, 또는 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 후술의 조건에 의해 측정하여 얻어진 값을 채용한다.
- [0144] 상기 폴리에스테르폴리올(e-3)은, 시판되고 있는 것을 이용해도 된다. 시판품으로서, 예를 들면, 디아이씨가부시키가이샤제 폴리라이트 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0145] [폴리에테르폴리올(e-4)]
- [0146] 상기 폴리에테르폴리올(e-4)로서는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 부틸렌옥시드, 테트라히드로퓨란 등의 옥실란 화합물을, 예를 들면, 물, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린 등의 저분량 폴리올을 개시제로서 중합하여 얻어지는 폴리에테르폴리올을 들 수 있다.
- [0147] 상기 폴리에테르폴리올(e-4)의 수평균 분자량(Mn)은, 500~5000의 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 800~3000의 범위의 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 수평균 분자량이 상기 범위 내에 있으면, 유전특성, 작업성이 우수한 활성 에스테르가 되어, 바람직하다. 상기 폴리에테르폴리올(e-4)의 수평균 분자량(Mn)은 메이커의 공표값, 또는 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 후술의 조건에 의해 측정하여 얻어진 값을 채용한다.
- [0148] 상기 폴리에테르폴리올(e-4)은, 시판되고 있는 것을 이용해도 된다. 시판품으로서, 예를 들면, 산요가세이가부시키가이샤제 산닉스GP-400, GP-600, GP-1000, GP-1500, GP-3000, GP-4000V, GA-5000S, FA-908, FA-961, FA-921, FA-703, FA-757, 미쓰이가카쿠가부시키가이샤제 아쿠토콜G-28, MN-5000, MN-4000, P-31, MN-1500, AGC 주식회사제 엑세놀1030, 4030, 5030, 230, 828, 837, 프레미놀3005, 3010, 3015, 3020, 7001, 7006, 7012, 프레미놀S3006, 3011이나, 프레미놀7021(4관능) 등을 들 수 있다.

- [0149] [폴리우레탄폴리올(e-5)]
- [0150] 상기 폴리우레탄폴리올(e-5)로서는, 특히 제한되지 않지만, 1분자 중에 우레탄 결합을 갖는 폴리올을 들 수 있고, 예를 들면, 상술한 각종 폴리올류와 폴리이소시아네이트의 반응물로, NCO/OH비가 1 미만에서 반응하여 얻어지는 폴리우레탄폴리올인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.9 이하의 것을 들 수 있다.
- [0151] 상기 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들면, 톨릴렌다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 트리페닐메탄트리소시아네이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트; 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트), 리신다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 1,3-(이소시아나토메틸)시클로헥산 등의 지방족 폴리이소시아네이트; 이들의 방향족 또는 지방족 폴리이소시아네이트의 뷰렛체, 또는, 이들의 방향족 또는 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이드체 등의 폴리이소시아네이트의 유도체(변성물), 이들의 방향족 또는 지방족 폴리이소시아네이트를 트리메틸올프로판 변성한 어덕트체 등을 들 수 있다.
- [0152] 상기 폴리우레탄폴리올(e-5)의 수평균 분자량(Mn)은 500~5000의 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 800~3000의 범위의 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 수평균 분자량이 상기 범위 내에 있으면, 유전특성, 작업성이 우수한 활성 에스테르가 되어, 바람직하다. 상기 폴리우레탄폴리올(e-5)의 수평균 분자량(Mn)은 메이커의 공표값, 또는 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 후술의 조건에 의해 측정하여 얻어진 값을 채용한다.
- [0153] 상기 폴리우레탄폴리올(e-5)은, 시판되고 있는 것을 이용해도 된다.
- [0154] [폴리실록산폴리올(e-6)]
- [0155] 상기 폴리실록산폴리올(e-6)로서는, 특히 제한되지 않지만, 1분자 중에 실록산 결합을 갖는 폴리올을 들 수 있고, 예를 들면, 수산기 말단을 갖는 디메틸폴리실록산이나, 메틸페닐폴리실록산 등을 들 수 있다.
- [0156] 상기 폴리실록산폴리올(e-6)의 수평균 분자량(Mn)은, 500~5000의 범위의 것을 사용하는 것이 바람직하고, 800~3000의 범위의 것을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 수평균 분자량이 상기 범위 내에 있으면, 유전특성, 작업성이 우수한 활성 에스테르가 되어, 바람직하다. 상기 폴리실록산폴리올(e-6)의 수평균 분자량(Mn)은 메이커의 공표값, 또는 겔침투 크로마토그래피(GPC)를 후술의 조건에 의해 측정하여 얻어진 값을 채용한다.
- [0157] 상기 폴리실록산폴리올(e-6)은, 시판되고 있는 것을 이용해도 된다. 시판품으로서, 예를 들면, 신에즈가가쿠 고교가부시키가이샤제 KF-6000, KF-6001, KF-6002, KF-6003, X-22-176DX, X-22-176F, X-22-176-GX-A 등을 들 수 있다.
- [0158] 상기 반응 생성물(c-1)과 상기 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물 폴리올(e-1)~(e-6) 중 어느 것을 반응시킴으로써, 에스테르 교환 반응이 생겨, 본 발명의 활성 에스테르를 얻을 수 있다. 상기 반응 조건으로서, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 50~250℃의 온도 조건 하에서, 1~24시간의 교반·반응시킴으로써, 활성 에스테르를 얻을 수 있다. 또한, 알칼리 촉매, 그 중에서도, 아민계 촉매(트리에틸아민 등의 알킬아민, 트리페닐아민 등과 아릴아민, DBU, DBN 등의 축환형 아민, 이미다졸, 피리딘 등의 복소관환 아민)를 첨가함으로써 반응을 촉진할 수 있다. 또, 반응 종료 후는, 잉여의 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)을 제거하기 때문에, 상압 증류, 또는 감압(예를 들면, 0.9~0.01기압) 증류함으로써, 고순도의 활성 에스테르를 얻을 수 있다. 반응시, 미량의 산소의 혼입에 의한 열화를 방지하기 위해서, 산화방지제를 병용해도 된다. 구체적인 예로서는, 「4-[[4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일]아미노]-1,6-디-tert-부틸페놀(BASF재팬가부시키가이샤제, 상품명: IRGANOX565)(힌더드페놀계 산화방지제)」 등을 들 수 있다.
- [0159] 상기 반응에 있어서는, 상기 방향족 화합물 등(a-1), 및, 상기 방향족 모노히드록시 화합물(b-1)의 반응시에 사용되는 용매와 마찬가지로 용매를 사용할 수 있다.
- [0160] 상기 반응 생성물(c-1), 및, 상기 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물 폴리올(e-1)~(e-6) 중 어느 것의 반응 비율은, 원하는 분자 설계에 따라 적의 변경할 수 있지만, 그 중에서도, 보다 작업성이나 유연성이 우수한 활성 에스테르가 되는 점에서, 상기 반응 생성물(c-1)의 활성 에스테르기 1당량에 대해, 상기 적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물 폴리올(e-1)~(e-6) 중 어느 것의 수산기 당량이, 0.01~0.9몰의 범위가 바람직하고, 0.05~0.9몰이 보다 바람직하고, 0.1~0.8몰이 더 바람직하다.
- [0161] 본 발명의 활성 에스테르의 관능기 당량은, 활성 에스테르 구조 중에 갖는 방향족 활성 에스테르기의 합계를 활성 에스테르의 관능기수로 한 경우, 경화성이 우수하고, 낮은 유전율 및 유전 정접(저유전특성)의 경화물이 얻

어지는 점에서, 상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 수산기 당량이, 270g/eq 이상의 경우, 160~3000g/eq의 범위인 것이 바람직하고, 180~2800g/eq의 범위인 것이 보다 바람직하고, 200~2600g/eq의 범위인 것이 보다 더 바람직하다.

- [0162] 본 발명의 활성 에스테르의 수평균 분자량(Mn)은, 상기 지방족성 수산기를 갖는 폴리올의 수산기 당량이, 270g/eq 이상의 경우, 320~6000인 것이 바람직하고, 360~5600인 것이 보다 바람직하고, 400~5200이 특히 바람직하다. 수평균 분자량(Mn)이 320 이상이면, 유전 정점이 우수한 점에서 바람직하다. 한편, 수평균 분자량(Mn)이 6000 이하이면, 성형성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0163] <경화성 수지 조성물>
- [0164] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 상기 활성 에스테르, 및, 에폭시 수지를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0165] [에폭시 수지]
- [0166] 상기 에폭시 수지로서는, 특히 제한되지 않지만, 예를 들면, 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 포함하고, 상기 에폭시기로 가교 네트워크를 형성함으로써 경화시킬 수 있는 경화성 수지인 것이 바람직하다.
- [0167] 상기 에폭시 수지로서는, 특히 제한되지 않지만, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, α -나프톨노볼락형 에폭시 수지, β -나프톨노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀A노볼락형 에폭시 수지, 비페닐노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지;
- [0168] 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지, 페놀비페닐아랄킬형 에폭시 수지 등의 아랄킬형 에폭시 수지;
- [0169] 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀AP형 에폭시 수지, 비스페놀AF형 에폭시 수지, 비스페놀B형 에폭시 수지, 비스페놀BP형 에폭시 수지, 비스페놀C형 에폭시 수지, 비스페놀E형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀A형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지;
- [0170] 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지, 비페닐 골격 및 디글리시딜옥시벤젠 골격을 갖는 에폭시 수지 등의 비페닐형 에폭시 수지;
- [0171] 나프탈렌형 에폭시 수지;
- [0172] 비나프톨(binaphthol)형 에폭시 수지; 비나프틸형 에폭시 수지;
- [0173] 디시클로펜타디엔페놀형 에폭시 수지 등의 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지;
- [0174] 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄형 에폭시 수지, 트리글리시딜-p-아미노페놀형 에폭시 수지, 디아미노디페닐설폰의 글리시딜아민형 에폭시 수지 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지; 2,6-나프탈렌디카르복시산디글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 헥사히드로무수프탈산의 글리시딜에스테르형 에폭시 수지 등의 디글리시딜에스테르형 에폭시 수지;
- [0175] 디벤조피란, 헥사메틸디벤조피란, 7-페닐헥사메틸디벤조피란 등의 벤조피란형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0176] 이들 에폭시 수지 중, 페놀 화합물을 에폭시화하여 얻어지는, 소위 글리시딜에테르형 에폭시 수지가 바람직하고, 그 중에서도, 노볼락형 에폭시 수지, 아랄킬형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지인 것이, 유전특성의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0177] 또, 상술의 에폭시 수지는 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0178] 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 120~400g/eq인 것이 바람직하고, 150~300g/eq인 것이 보다 바람직하다. 상기 에폭시 수지의 에폭시 당량이 120g/eq 이상이면, 얻어지는 경화물의 유전특성이 보다 우수한 점에서 바람직하고, 한편, 에폭시 수지의 에폭시 당량이 400g/eq 이하이면, 얻어지는 경화물의 내열성과 유전 정점의 밸런스가 우수한 점에서 바람직하다.
- [0179] 상기 에폭시 수지의 연화점은, 20~200℃인 것이 바람직하고, 40~150℃인 것이 보다 바람직하다. 상기 에폭시 수지의 연화점이 20℃ 이상이면, 속경화성(速硬化性)을 겸비할 수 있는 점에서 바람직하다. 한편, 에폭시 수지의 연화점이 200℃ 이하이면, 성형성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0180] 상기 에폭시 수지의 사용량에 대한 상기 활성 에스테르의 사용량의 관능기 당량비(활성 에스테르/에폭시 수지)는, 0.2~2인 것이 보다 바람직하고, 0.4~1.5인 것이 보다 바람직하다. 상기 관능기 당량비가 0.2 이상이면, 얻

어지는 경화물이, 보다 낮은 유전 정점, 높은 유연성으로 될 수 있는 점에서 바람직하다. 상기 관능기 당량비가 2를 초과하면, 내열성, 경화성이 저하하기 때문에, 상기 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다.

- [0181] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 상기 활성 에스테르, 및, 에폭시 수지 이외에도, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 다른 경화제, 다른 수지, 용매, 첨가제 등을 더 포함해도 된다.
- [0182] [다른 경화제]
- [0183] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 상기 활성 에스테르와 함께, 다른 경화제를 병용해도 된다.
- [0184] 상기 다른 경화제로서는, 특히 제한되지 않지만, 아민 경화제, 산무수물 경화제, 페놀 수지 경화제 등을 들 수 있다.
- [0185] 상기 아민 경화제로서는, 특히 제한되지 않지만, 디에틸렌트리아민(DTA), 트리에틸렌테트라민(TTA), 테트라에틸렌펜타민(TEPA), 디프로필렌디아민(DPDA), 디에틸아미노프로필아민(DEAPA), N-아미노에틸피페라진, 멘텐디아민(MDA), 이소포론디아민(IPDA), 1,3-비스아미노메틸시클로hex산(1,3-BAC), 피페리딘, N,N'-디메틸피페라진, 트리에틸렌디아민 등의 지방족 아민; m-자일렌디아민(XDA), 메탄페닐렌디아민(MPDA), 디아미노디페닐메탄(DDM), 디아미노디페닐설폰(DDS), 벤질메틸아민, 2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등의 방향족 아민 등을 들 수 있다.
- [0186] 상기 산무수물 경화제로서는, 무수프탈산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산, 무수벤조페논테트라카르복시산, 에틸렌글리콜비스트리멜리테이트, 글리세롤트리스트리멜리테이트, 무수말레산, 테트라히드로무수프탈산, 메틸테트라히드로무수프탈산, 엔도메틸렌테트라히드로무수프탈산, 메틸엔도메틸렌테트라히드로무수프탈산, 메틸부테닐테트라히드로무수프탈산, 도데세닐무수숙신산, 헥사히드로무수프탈산, 메틸헥사히드로무수프탈산, 무수숙신산, 메틸시클로hex렌디카르복시산무수물 등을 들 수 있다.
- [0187] 상기 페놀 수지 경화제로서는, 페놀노볼락 수지, 크레졸노볼락 수지, 나프톨노볼락 수지, 비스페놀노볼락 수지, 비페닐노볼락 수지, 디시클로펜타디엔-페놀 부가형 수지, 페놀아랄킬 수지, 나프톨아랄킬 수지, 트리페놀메탄형 수지, 테트라페놀에탄형 수지, 아미노트리아진 변성 페놀 수지 등을 들 수 있다.
- [0188] 상술의 다른 경화제는, 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0189] [다른 수지]
- [0190] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 상기 에폭시 수지에 더해, 다른 수지를 포함해도 된다. 또, 본 명세서에 있어서, 「다른 수지」란, 에폭시 수지 이외의 수지를 의미한다.
- [0191] 상기 다른 수지의 구체예로서는, 특히 제한되지 않지만, 말레이미드 수지, 비스말레이미드 수지, 폴리말레이미드 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 폴리이미드 수지, 시아네이트에스테르 수지, 벤즈옥사진 수지, 트리아진 함유 크레졸노볼락 수지, 시안산에스테르 수지, 스티렌-무수말레산 수지, 디알릴비스페놀이나 트리알릴이소시아누레이트 등의 알릴기 함유 수지, 폴리인산에스테르, 인산에스테르-카보네이트 공중합체 등을 들 수 있다. 이들 다른 수지는 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0192] [용매]
- [0193] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 무용제로 제조해도 상관없고, 용매를 포함해도 된다. 상기 용매는, 경화성 수지 조성물의 점도를 조정하는 기능 등을 갖는다.
- [0194] 상기 용매의 구체예로서는, 특히 제한되지 않지만, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로hex산온 등의 케톤계 용제; 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란 등의 에테르계 용제; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브 아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 에스테르계 용제; 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 메시틸렌, 1,2,3-트리메틸벤젠, 1,2,4-트리메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용제 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0195] 상기 용매의 사용량으로서, 경화성 수지 조성물의 전질량에 대해, 10~90질량%인 것이 바람직하고, 20~80질량%인 것이 보다 바람직하다. 용매의 사용량이 10질량% 이상이면, 핸들링성이 우수한 점에서 바람직하다. 한편, 용매의 사용량이 90질량% 이하이면, 경제성의 관점에서 바람직하다.
- [0196] [첨가제]

- [0197] 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 첨가제를 포함해도 된다. 상기 첨가제로서는, 경화 촉진제, 난연제, 충전제 등을 들 수 있다.
- [0198] (경화 촉진제)
- [0199] 경화 촉진제로서는, 특히 제한되지 않지만, 인계 경화 촉진제, 아민계 경화 촉진제, 이미다졸계 경화 촉진제, 구아니딘계 경화 촉진제, 요소계 경화 촉진제 등을 들 수 있다.
- [0200] 상기 인계 경화 촉진제로서는, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀, 트리파라톨릴포스핀, 디페닐시클로헥실포스핀, 트리스클로헥실포스핀 등의 유기 포스핀 화합물; 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트 등의 유기 포스파이트 화합물; 에틸트리페닐포스포늄브로미드, 벤질트리페닐포스포늄클로리드, 부틸포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄테트라-p-톨릴보레이트, 트리페닐포스핀트리페닐보란, 테트라페닐포스포늄티오시아네이트, 테트라페닐포스포늄디시아나미드, 부틸페닐포스포늄디시아나미드, 테트라부틸포스포늄데칸산염 등의 포스포늄염 등을 들 수 있다.
- [0201] 상기 아민계 경화 촉진제로서는, 트리에틸아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸-4-아미노피리딘(DMAP), 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-운데센-7(DBU), 1,5-디아자비시클로[4.3.0]-노넨-5(DBN) 등을 들 수 있다.
- [0202] 상기 이미다졸계 경화 촉진제로서는, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4,5-디히드록시메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-히드록시메틸이미다졸, 2,3-디히드로-1H-피롤로[1,2-a]벤즈이미다졸, 1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸, 2-메틸이미다졸린 등을 들 수 있다.
- [0203] 상기 구아니딘계 경화 촉진제로서는, 디시아나미드, 1-메틸구아니딘, 1-에틸구아니딘, 1-시클로헥실구아니딘, 1-페닐구아니딘, 디메틸구아니딘, 디페닐구아니딘, 트리메틸구아니딘, 테트라메틸구아니딘, 펜타메틸구아니딘, 1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데카-5-엔, 7-메틸-1,5,7-트리아자비시클로[4.4.0]데카-5-엔, 1-메틸비구아니드, 1-에틸비구아니드, 1-부틸비구아니드, 1-시클로헥실비구아니드, 1-알릴비구아니드, 1-페닐비구아니드 등을 들 수 있다.
- [0204] 상기 요소계 경화 촉진제로서는, 3-페닐-1,1-디메틸요소, 3-(4-메틸페닐)-1,1-디메틸요소, 클로로페닐요소, 3-(4-클로로페닐)-1,1-디메틸요소, 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸요소 등을 들 수 있다.
- [0205] 상술의 경화 촉진제 중, 2-에틸-4-메틸이미다졸, N,N-디메틸-4-아미노피리딘(DMAP)을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0206] 또, 상술의 경화 촉진제는, 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0207] 상기 경화 촉진제의 사용량은, 소망의 경화성을 얻기 위해서 적의 조정할 수 있지만, 상기 예폭시 수지와 상기 활성 에스테르의 혼합물의 합계량 100질량부에 대해, 0.01~5질량부인 것이 바람직하고, 0.1~3질량부인 것이 더 바람직하다. 경화 촉진제의 사용량이 0.01질량부 이상이면, 경화성이 우수한 점에서 바람직하다. 한편, 경화 촉진제의 사용량이 5질량부 이하이면, 절연 신뢰성이 우수한 점에서 바람직하다.
- [0208] (난연제)
- [0209] 난연제로서는, 특히 제한되지 않지만, 무기 인계 난연제, 유기 인계 난연제, 할로젠계 난연제 등을 들 수 있다.
- [0210] 상기 무기 인계 난연제로서는, 특히 제한되지 않지만, 적린; 인산일암모늄, 인산이암모늄, 인산삼암모늄, 폴리인산암모늄 등의 인산암모늄; 인산아미드 등을 들 수 있다.
- [0211] 상기 유기 인계 난연제로서는, 특히 제한되지 않지만, 메틸애시드포스페이트, 에틸애시드포스페이트, 이소프로필애시드포스페이트, 디부틸포스페이트, 모노부틸포스페이트, 부톡시에틸애시드포스페이트, 2-에틸헥실애시드포스페이트, 비스(2-에틸헥실)포스페이트, 모노이소데실애시드포스페이트, 라우릴애시드포스페이트, 트리데실애시드포스페이트, 스테아릴애시드포스페이트, 이소스테아릴애시드포스페이트, 올레일애시드포스페이트, 부틸피로포스페이트, 테트라코실애시드포스페이트, 에틸렌글리콜애시드포스페이트, (2-히드록시에틸)메타크릴레이트애시드포스페이트 등의 인산에스테르; 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스포페난트렌-10-옥시드, 디페닐포스핀옥시드 등의

디페닐포스핀; 10-(2,5-디히드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 10-(1,4-디옥시나프탈렌)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 디페닐포스피닐히드로퀴논, 디페닐포스페닐-1,4-디옥시나프탈린, 1,4-시클로옥틸렌포스피닐-1,4-페닐디올, 1,5-시클로옥틸렌포스피닐-1,4-페닐디올 등의 인 함유 페놀; 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 10-(2,5-디히드로옥시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드, 10-(2,7-디히드로옥시나프틸)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드 등의 환상 인 화합물; 상기 인산 에스테르, 상기 디페닐포스핀, 상기 인 함유 페놀과, 에폭시 수지나 알데히드 화합물, 페놀 화합물과 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다.

[0212] 상기 할로겐계 난연제로서는, 특히 제한되지 않지만, 브롬화폴리스티렌, 비스(펜타브로모페닐)에탄, 테트라브로모비스페놀A비스(디브로모프로필에테르), 1,2-비스(테트라브로모프탈리미드), 2,4,6-트리스(2,4,6-트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진, 테트라브로모프탈산 등을 들 수 있다.

[0213] 상술의 난연제는, 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0214] 상기 난연제의 사용량은, 에폭시 수지 100질량부에 대해, 0.1~50질량부인 것이 바람직하고, 1~30질량부인 것이 보다 바람직하다. 난연제의 사용량이 0.1질량부 이상이면, 난연성을 부여할 수 있는 점에서 바람직하다. 한편, 난연제의 사용량이 50질량부 이하이면, 유전특성을 유지하면서 난연성을 부여할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0215] <충전제>

[0216] 충전제로서는, 유기 충전제, 무기 충전제를 들 수 있다. 유기 충전제는, 신장을 향상시키는 기능, 기계적 강도를 향상시키는 기능 등을 갖는다. 무기 충전제는, 열팽창률의 저감이나 난연성의 부여와 같은 기능을 갖는다.

[0217] 상기 유기 충전제로서는, 특히 제한되지 않지만, 폴리아미드 입자 등을 들 수 있다.

[0218] 상기 무기 충전제로서는, 특히 제한되지 않지만, 실리카, 알루미늄, 유리, 코디에라이트, 실리콘 산화물, 황산바륨, 탄산바륨, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화망간, 붕산알루미늄, 탄산스트론튬, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무트, 산화티타늄, 산화지르코늄, 티탄산바륨, 티탄산지르콘산바륨, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘, 인산지르코늄, 인산팅스텐산지르코늄, 탈크, 클레이, 운모분, 산화아연, 하이드로탈사이트, 베마이트, 카본블랙 등을 들 수 있다. 이들 중, 실리카를 이용하는 것이 바람직하다. 이 때, 실리카로서는, 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등을 이용할 수 있다.

[0219] 또한, 상기 충전제는, 필요에 따라 표면 처리되어 있어도 된다. 이 때, 사용될 수 있는 표면 처리제로서는, 특히 제한되지 않지만, 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 메르캅토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 오르가노실라잔 화합물, 티타네이트계 커플링제 등이 사용될 수 있다. 표면 처리제의 구체예로서는, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 헥사메틸디실라잔 등을 들 수 있다.

[0220] 또, 상술의 충전제는, 단독으로 이용해도, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0221] 상기 충전제의 사용량은, 상기 에폭시 수지 100질량부에 대해, 0.5~95질량부인 것이 바람직하고, 5~80질량부인 것이 보다 바람직하다. 충전제의 사용량이 0.5질량부 이상이면, 충전제의 효과를 충분히 부여할 수 있는 점에서 바람직하다. 한편, 배합물의 점도가 높아져 성형성을 손상시키지 않도록, 충전제의 사용량이 95질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0222] <경화물>

[0223] 본 발명은, 상기 경화성 수지 조성물을 경화 반응시켜 이루어지는 경화물에 관한 것이다. 상기 활성 에스테르 자체가, 유전 정접이 낮은 점에서, 상기 활성 에스테르를 함유하는 상기 경화성 수지 조성물에서 얻어지는 경화물도 또한 유전 정접이 낮아지고, 또한, 얻어지는 경화물은 유연성, 유연성에 기인하는 동박 등의 금속에의 밀착성, 및, 저유전특성을 발현시킬 수 있어, 바람직한 태양이 된다.

[0224] 상기 경화성 수지 조성물을 경화 반응시켜 이루어지는 경화물을 얻는 방법으로서, 예를 들면, 가열 경화할 때의 가열 온도는, 특히 제한되지 않지만, 100~300℃이고, 가열 시간으로서, 1~24시간인 것이 바람직하다.

[0225] <경화성 수지 조성물의 용도>

[0226] 상기 경화성 수지 조성물이 이용되는 용도로서는, 프린트 배선판 재료, 플렉서블 배선 기관용 수지 조성물, 빌드업 기관용 층간 절연 재료, 빌드업용 접착 필름 등의 회로 기관용 절연 재료, 수지 주형 재료, 접착제, 반도체 봉지 재료, 반도체 장치, 프리프레그, 도전 페이스트, 빌드업 필름, 빌드업 기관, 섬유 강화 복합 재료, 상기 복합 재료를 경화시켜 이루어지는 성형품 등을 들 수 있다. 이들 각종 용도 중, 프린트 배선판 재료, 회로 기관용 절연 재료, 빌드업용 접착 필름 용도에서는, 콘덴서 등의 수동 부품이나 IC칩 등의 능동 부품을 기관 내에 임베딩(embedding)한 소위 전자 부품 내장용 기관용의 절연 재료로서 이용할 수 있다. 또한, 상기 중에서도, 경화물이 우수한 유연성, 밀착성, 저유전특성, 및, 내열성 등을 갖는다는 특성을 살려, 본 발명의 경화성 수지 조성물은, 반도체 봉지 재료, 반도체 장치, 프리프레그, 플렉서블 배선 기관, 회로 기관, 빌드업 필름, 빌드업 기관, 다층 프린트 배선판, 섬유 강화 복합 재료, 및, 상기 복합 재료를 경화시켜 이루어지는 성형품에 이용하는 것이 바람직하다. 이하에, 경화성 수지 조성물에서, 상기 반도체 봉지 재료 등을 제조하는 방법에 대해 설명한다.

[0227] 1. 반도체 봉지 재료

[0228] 본 발명은, 상기 경화성 수지 조성물을 함유하는 반도체 봉지재에 관한 것이다. 상기 경화성 수지 조성물에서 반도체 봉지 재료를 얻는 방법으로서, 상기 경화성 수지 조성물, 및 경화 촉진제, 및 무기 충전제 등의 배합제를 필요에 따라 압출기, 니더, 롤 등을 이용하여 균일해질 때까지 충분히 용융 혼합하는 방법을 들 수 있다. 그 때, 무기 충전제로서는, 통상, 용융 실리카가 이용되지만, 파워 트랜지스터, 파워 IC용 고열전도 반도체 봉지재로서 이용하는 경우는, 용융 실리카보다도 열전도율이 높은 결정 실리카, 알루미늄, 질화규소 등의 고충전화, 또는 용융 실리카, 결정성 실리카, 알루미늄, 질화규소 등을 이용해도 된다. 그 충전율은 경화성 수지 조성물 100질량부당, 무기 충전제를 30~95질량부의 범위에서 이용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도, 난연성이나 내습성이나 내솔더크랙성의 향상, 선팽창 계수의 저하를 도모하기 위해서는, 70질량부 이상이 보다 바람직하고, 80질량부 이상인 것이 더 바람직하다.

[0229] 2. 반도체 장치

[0230] 본 발명은, 상기 반도체 봉지재를 가열 경화한 경화물을 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다. 상기 경화성 수지 조성물에서 반도체 장치를 얻는 방법으로서, 상기 반도체 봉지 재료를 주형, 혹은 트랜스퍼 성형기, 사출 성형기 등을 이용하여 성형하고, 추가로 50~200℃에서 2~10시간 동안, 가열하는 방법을 들 수 있다.

[0231] 3. 프리프레그

[0232] 본 발명은, 보강 기재, 및, 상기 보강 기재에 함침한 상기 경화성 수지 조성물의 반경화물을 갖는 프리프레그에 관한 것이다. 상기 경화성 수지 조성물에서 프리프레그를 얻는 방법으로서, 하기 유기 용매를 배합하여 바니시화한 경화성 수지 조성물을, 보강 기재(종이, 유리포, 유리 부직포, 아라미드지, 아라미드포, 유리 매트, 유리 러빙포 등)로 함침한 후, 이용한 용매종에 따른 가열 온도, 바람직하게는 50~170℃에서 가열함으로써, 얻는 방법을 들 수 있다. 이 때 이용하는 수지 조성물과 보강 기재의 질량 비율로서는, 특히 한정되지 않지만, 통상, 프리프레그 중의 수지분이 20~60질량%가 되도록 제조하는 것이 바람직하다.

[0233] 여기서 이용하는 유기 용매로서는, 메틸에틸케톤, 아세톤, 디메틸포름아미드, 메틸이소부틸케톤, 메톡시프로판올, 시클로헥산올, 메틸셀로솔브, 에틸디글리콜아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등을 들 수 있고, 그 선택이나 적정한 사용량은 용도에 따라 적의(適宜) 선택할 수 있지만, 예를 들면, 하기와 같이 프리프레그에서 프린트 회로 기관을 더 제조할 경우에는, 메틸에틸케톤, 아세톤, 디메틸포름아미드 등의 비점이 160℃ 이하의 극성 용매를 이용하는 것이 바람직하고, 또한, 불휘발분이 40~80질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0234] 4. 회로 기관

[0235] 본 발명은, 상기 프리프레그, 및, 동박을 적층하고, 가열 압착 성형하여 얻어지는 회로 기관에 관한 것이다. 상기 경화성 수지 조성물에서 프린트 회로 기관을 얻는 방법으로서, 상기 프리프레그를, 통상적인 방법에 따라 적층하고, 적의 동박을 겹쳐, 1~10MPa의 가압 하에 170~300℃에서 10분~3시간, 가열 압착시키는 방법을 들 수 있다.

[0236] 5. 플렉서블 배선 기관

[0237] 상기 경화성 수지 조성물에서 플렉서블 배선 기관을 제조하는 방법으로서, 이하에 나타내는 셋의 공정으로 이루어지는 방법에 의해 제조되는 것을 들 수 있다. 제1 공정은, 활성 에스테르, 에폭시 수지, 및 유기 용매를

배합한 경화성 수지 조성물을, 리버스 롤 코터, 킴마 코터 등의 도포기를 이용하여, 전기 절연성 필름에 도포하는 공정이고, 제2 공정은, 가열기를 이용하여 60~170℃에서 1~15분 동안, 경화성 수지 조성물이 도포된 전기 절연성 필름 가열하여, 전기 절연성 필름에서 용매를 휘발시켜, 경화성 수지 조성물을 B-스테이지화하는 공정이고, 제3 공정은, 경화성 수지 조성물이 B-스테이지화된 전기 절연성 필름에, 가열 롤 등을 이용하여, 접착제에 금속박을 열압착(압착 압력은 2~200N/cm, 압착 온도는 40~200℃가 바람직하다)하는 공정이다. 또, 상기 셋의 공정을 거침으로써, 충분한 접착 성능이 얻어지면, 여기서 종료해도 상관없지만, 완전 접착 성능이 필요한 경우, 추가로 100~200℃에서 1~24시간의 조건에서 후경화시키는 것이 바람직하다. 최종적으로 경화시킨 후의 경화성 수지 조성물막의 두께는, 5~100 μ m의 범위가 바람직하다.

[0238] 6. 빌드업 기관

[0239] 상기 경화성 수지 조성물에서 빌드업 기관을 제조하는 방법으로서, 이하에 나타내는 셋의 공정으로 이루어지는 방법에 의해 제조되는 것을 들 수 있다. 제1 공정은, 고무, 필러 등을 적의 배합한 상기 경화성 수지 조성물을, 회로를 형성한 회로 기관에 스프레이 코팅법, 커튼 코팅법 등을 이용하여 도포한 후, 경화시키는 공정이고, 제2 공정은, 그 후, 필요에 따라 소정의 쓰루홀부 등의 구멍내기를 행한 후, 조화제에 의해 처리하고, 그 표면을 탕세함으로써, 요철을 형성시켜, 구리 등의 금속을 도금 처리하는 공정이고, 제3 공정은, 이와 같은 조작을 소망에 따라 순차 반복, 수지 절연층 및 소정의 회로 패턴의 도체층을 교호로 빌드업하여 형성하는 공정이다. 또, 쓰루홀부의 구멍내기는, 최외층의 수지 절연층의 형성 후에 행하는 것이 바람직하다. 제1 공정은, 상술의 용액 도포에 의한 것 이외에도, 미리 원하는 두께로 도공하여 건조한 빌드업 필름의 라미네이트에 의한 방법에 의해서도 행할 수 있다. 또한, 본 발명의 빌드업 기관은, 동박 상에서 당해 수지 조성물을 반경화시킨 수지 부착 동박을, 회로를 형성한 배선 기관 상에, 170~250℃에서 가열 압착함으로써, 조화면을 형성, 도금 처리의 공정을 생략하여, 빌드업 기관을 제조하는 것도 가능하다.

[0240] 7. 빌드업 필름

[0241] 본 발명은, 상기 경화성 수지 조성물을 함유하는 빌드업 필름에 관한 것이다. 본 발명의 빌드업 필름을 제조하는 방법으로서, 상기 경화성 수지 조성물을, 지지 필름 상에 도포하고, 경화성 수지 조성물을 형성시켜 다층 프린트 배선판용의 접착 필름으로 함으로써 제조하는 방법을 들 수 있다.

[0242] 경화성 수지 조성물에서 빌드업 필름을 제조하는 경우, 당해 필름은, 진공 라미네이트법에 있어서의 라미네이트의 온도 조건(통상 70~140℃)에 의해 연화하여, 회로 기관의 라미네이트와 동시에, 회로 기관에 존재하는 비어홀, 혹은, 쓰루홀 내의 수지 충전이 가능한 유동성(수지 흐름)을 나타내는 것이 중요하고, 이와 같은 특성을 발현하도록 상기 각 성분을 배합하는 것이 바람직하다.

[0243] 여기서, 다층 프린트 배선판의 쓰루홀의 직경은, 통상, 0.1~0.5mm, 깊이는 통상 0.1~1.2mm이고, 통상 이 범위에서 수지 충전을 가능하게 하는 것이 바람직하다. 또, 회로 기관의 양면을 라미네이트하는 경우는, 쓰루홀의 1/2 정도 충전되는 것이 바람직하다.

[0244] 상기한 접착 필름을 제조하는 방법은, 구체적으로는, 바니시상의 상기 경화성 수지 조성물을 조제한 후, 지지 필름(Y)의 표면에, 이 바니시상의 조성물을 도포하고, 추가로 가열, 혹은 열풍 분사 등에 의해 유기 용매를 건조시켜 경화성 수지 조성물로 이루어지는 조성물층(X)을 형성시킴으로써 제조할 수 있다.

[0245] 형성되는 조성물층(X)의 두께는, 통상, 도체층의 두께 이상으로 하는 것이 바람직하다. 회로 기관이 갖는 도체층의 두께는 통상 5~70 μ m의 범위이므로, 수지 조성물층의 두께는 10~100 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

[0246] 또, 본 발명에 있어서의 조성물층(X)은, 후술하는 보호 필름으로 보호되어 있어도 된다. 보호 필름으로 보호함으로써, 수지 조성물층 표면의 이물질 등의 부착이나 흡집을 방지할 수 있다.

[0247] 상기한 지지 필름 및 보호 필름은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, 「PET」로 약칭하는 경우가 있다), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 또한, 이형지나 동박, 알루미늄박 등의 금속박 등을 들 수 있다. 또, 지지 필름 및 보호 필름은 매트 처리, 코로나 처리 외, 이형 처리를 실시해도 된다.

[0248] 지지 필름의 두께는 특히 한정되지 않지만, 통상 10~150 μ m이고, 바람직하게는 25~50 μ m의 범위에서 사용된다. 또한, 보호 필름의 두께는 1~40 μ m로 하는 것이 바람직하다.

[0249] 상기한 지지 필름(Y)은, 회로 기관에 라미네이트한 후에, 혹은, 가열 경화함으로써 절연층을 형성한 후에, 박리된다. 접착 필름을 가열 경화한 후에 지지 필름(Y)을 박리하면, 경화 공정에서의 이물질 등의 부착을 막을 수

있다. 경화 후에 박리하는 경우, 통상, 지지 필름에는 미리 이형 처리가 실시된다.

[0250] 8. 다층 프린트 배선판

[0251] 또, 상기와 같이 하여 얻어진 필름을 이용하여 다층 프린트 배선판을 제조할 수도 있다. 그와 같은 다층 프린트 배선판의 제조 방법은, 예를 들면, 조성물층(X)이 보호 필름으로 보호되어 있는 경우는 이들을 박리한 후, 조성물층(X)을 회로 기판에 직접, 회로 기판의 편면 또는 양면에, 예를 들면, 진공 라미네이트법에 의해 라미네이트한다. 라미네이트의 방법은 배치(batch)식이어도 롤에 의한 연속식이어도 된다. 또한, 라미네이트를 행하기 전에 접착 필름 및 회로 기판을 필요에 따라 가열(프리히트)해두어도 된다.

[0252] 라미네이트의 조건은, 압착 온도(라미네이트 온도)를 바람직하게는 70~140℃, 압착 압력을 바람직하게는 1~11kgf/cm²(9.8×10⁴~107.9×10⁴N/m²)로 하고, 공기압 20mmHg(26.7hPa) 이하의 감압 하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다.

[0253] 9. 섬유 강화 복합 재료

[0254] 상기 경화성 수지 조성물에서 섬유 강화 복합 재료를 제조하는 방법으로서, 경화성 수지 조성물을 구성하는 각 성분을 균일하게 혼합하여 바니시를 제조하고, 이어서, 이것을 강화 섬유로 이루어지는 강화 기재에 함침한 후, 중합 반응시킴으로써 제조할 수 있다.

[0255] 이러한 중합 반응을 행할 때의 경화 온도는, 구체적으로는, 50~250℃의 온도 범위인 것이 바람직하고, 특히, 50~100℃에서 경화시켜, 택프리(tack-free)상의 경화물로 한 후, 추가로, 120~200℃의 온도 조건에서 처리하는 것이 바람직하다.

[0256] 여기서, 강화 섬유는, 유연사(有撚絲), 해연사(解撚絲), 또는 무연사(無撚絲) 등의 어느 것이어도 좋지만, 해연사나 무연사가, 섬유 강화 플라스틱제 부재의 성형성과 기계 강도를 양립하는 점에서, 바람직하다. 또한, 강화 섬유의 형태는, 섬유 방향이 일방향으로 정렬된 것이나, 직물을 사용할 수 있다. 직물로는, 평직, 주자직 등에서, 사용하는 부위나 용도에 따라 자유롭게 선택할 수 있다. 구체적으로는, 기계 강도나 내구성이 우수한 점에서, 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유, 보론 섬유, 알루미늄 섬유, 탄화규소 섬유 등을 들 수 있고, 이들의 2종 이상을 병용할 수도 있다. 이들 중에서도 특히, 성형품의 강도가 양호한 것이 되는 점에서 탄소 섬유가 바람직하고, 이러한, 탄소 섬유는, 폴리아크릴로니트릴계, 피치계, 레이온계 등의 각종의 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 용이하게 고강도의 탄소 섬유가 얻어지는 폴리아크릴로니트릴계의 것이 바람직하다. 여기서, 바니시를 강화 섬유로 이루어지는 강화 기재에 함침하여 섬유 강화 복합 재료로 할 때의 강화 섬유의 사용량은, 당해 섬유 강화 복합 재료 중의 강화 섬유의 체적 함유율이 40~85%의 범위가 되는 양인 것이 바람직하다.

[0257] 10. 섬유 강화 수지 성형품

[0258] 상기 경화성 수지 조성물에서 섬유 강화 수지 성형품을 제조하는 방법으로서, 형틀에 섬유 골재를 깔고, 상기 바니시를 다중 적층해 가는 핸드레이법이나 스프레이업법, 수형·암형 중 어느 것을 사용하여, 강화 섬유로 이루어지는 기재에 바니시를 함침시키면서 겹쳐 쌓아 성형, 압력을 성형물에 작용시킬 수 있는 플렉서블한 형틀을 씌우고, 기밀철한 것을 진공(감압) 성형하는 진공백(vacuum bag)법, 미리 강화 섬유를 함유하는 바니시를 시트상으로 한 것을 금형에 의해 압축 성형하는 SMC 프레스법, 섬유를 촘촘히 간 합형(合型)에 상기 바니시를 주입하는 RTM법 등에 의해, 강화 섬유에 상기 바니시를 함침시킨 프리프레그를 제조하고, 이것을 대형의 오토클레이브로 소고(燒固)하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 상기에서 얻어진 섬유 강화 수지 성형품은, 강화 섬유와 경화성 수지 조성물의 경화물을 갖는 성형품이고, 구체적으로는, 섬유 강화 수지 성형품 중의 강화 섬유의 양은, 40~70질량%의 범위인 것이 바람직하고, 강도의 점에서 50~70질량%의 범위인 것이 특히 바람직하다.

[0259] 11. 기타

[0260] 상기에서 반도체 봉지 재료 등을 제조하는 방법에 대해 설명했지만, 경화성 수지 조성물에서 기타 경화물을 제조할 수도 있다. 기타 경화물의 제조 방법으로서, 일반적인 경화성 수지 조성물의 경화 방법에 준거함으로써 제조할 수 있다. 예를 들면, 가열 온도 조건은, 조합시키는 경화제의 종류나 용도 등에 따라, 적의 선택하면 된다.

[0261] [실시예]

[0262] 다음으로, 본 발명을 실시예, 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 이하에 있어서, 「부」 및 「%」는 특히 언급이 없는 한, 질량 기준이다. 또, GPC 측정, ¹³C-NMR 측정, FD-MS 스펙트럼 측정, 및, 적외 스펙트럼 측정

에 관해서는, 이하의 조건 등에 의해 측정했다.

- [0263] <GPC 측정>
- [0264] 이하의 측정 장치, 측정 조건을 이용하여 측정하고, 이하에 나타내는 합성에·실시에 등에 의해 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체, 페놀성 수산기 함유 수지, 및, 활성 에스테르의 GPC 차트를 얻었다. 상기 GPC 차트의 결과로부터, 원료 피크의 감소 및 소실에서, 목적 생성물(이소프탈산디페닐 유도체, 페놀성 수산기 함유 수지, 및, 활성 에스테르)이 생성하여 있는 것을 확인했다.
- [0265] 측정 장치: 도소가부시킴이샤제 「HLC-8320GPC」
- [0266] 칼럼: 도소가부시킴이샤제 가드칼럼 「HXL-L」 + 도소가부시킴이샤제 「TSK-GELG2000HXL」 + 도소가부시킴이샤제 「TSK-GELG2000HXL」 + 도소가부시킴이샤제 「TSK-GELG3000HXL」 + 도소가부시킴이샤제 「TSK-GELG4000HXL」
- [0267] 검출기: RI(시차굴절계)
- [0268] 데이터 처리: 도소가부시킴이샤제 「GPC 워크스테이션 EcoSEC-WorkStation」
- [0269] 측정 조건: 칼럼 온도 40℃
- [0270] 전개 용매 테트라히드로퓨란
- [0271] 유속 1.0ml/분
- [0272] 표준: 상기 「GPC 워크스테이션 EcoSEC-WorkStation」의 측정 매뉴얼에 준거하여, 분자량이 기지인 하기의 단분산 폴리스티렌을 이용했다.
- [0273] (사용 폴리스티렌)
- [0274] 도소가부시킴이샤제 「A-500」
- [0275] 도소가부시킴이샤제 「A-1000」
- [0276] 도소가부시킴이샤제 「A-2500」
- [0277] 도소가부시킴이샤제 「A-5000」
- [0278] 도소가부시킴이샤제 「F-1」
- [0279] 도소가부시킴이샤제 「F-2」
- [0280] 도소가부시킴이샤제 「F-4」
- [0281] 도소가부시킴이샤제 「F-10」
- [0282] 도소가부시킴이샤제 「F-20」
- [0283] 도소가부시킴이샤제 「F-40」
- [0284] 도소가부시킴이샤제 「F-80」
- [0285] 도소가부시킴이샤제 「F-128」
- [0286] 시료: 이하에 나타내는 합성에·실시에 등에 의해 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체, 페놀성 수산기 함유 수지, 및, 활성 에스테르의 고휘분 환산으로 1.0질량%의 테트라히드로퓨란 용액을 마이크로 필터로 여과한 것(50 μl)을 사용했다.
- [0287] <FD-MS 스펙트럼 측정>
- [0288] FD-MS 스펙트럼은, 이하의 측정 장치, 측정 조건을 이용하여 측정했다. 이 결과로부터, 목적 생성물(활성 에스테르)의 반복수 x=1의 화합물에 상당하는 질량 피크를 확인했다.
- [0289] 측정 장치: JMS-T100GC AccuTOF
- [0290] 측정 조건

- [0291] 측정 범위: m/z=4.00~2000.00
- [0292] 변화율: 51.2mA/min
- [0293] 최종 전류값: 45mA
- [0294] 캐소드 전압: -10kV
- [0295] 기록 간격: 0.07sec
- [0296] <¹³C-NMR 측정>
- [0297] ¹³C-NMR의 측정 조건은 이하와 같이 행했다. 이 결과로부터, 활성 에스테르 중에 지방족 디올 유래의 구조가 도입되어 있는 것을 확인했다.
- [0298] 장치: 니혼덴시가부시키가이샤제 AL-400
- [0299] 측정 모드: SGNNE(NOE 소거의 1H 완전 디커플링법)
- [0300] 용매: 디메틸설폭시드
- [0301] 펄스 각도: 45° 펄스
- [0302] 시료 농도: 30질량%
- [0303] 적산 회수: 1000회
- [0304] <적외 스펙트럼 측정>
- [0305] 측정 기기: 니혼분코가부시키가이샤제, FT/IR-4100 퓨리에 변환 적외 분광 광도계
- [0306] 샘플 작성 조건: KBr 판에 용액을 도포하여, 측정 샘플로 했다.
- [0307] 그룹(I): 수산기 당량이 270g/eq 미만인 다가 알코올 화합물을 사용한 경우의 실시예, 및 그 비교예를 이하에 나타냈다.
- [0308] (합성예 1): 이소프탈산디페닐 유도체(A)의 합성
- [0309] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 분류관, 교반기를 부착한 플라스크에 이소프탈산클로리드 808.0g(산클로리드기의 몰수: 4.0몰)과 톨루엔 4140.0g을 투입하고, 계내를 감압 질소 치환하여, 용해시켰다. 이어서, o-크레졸 864.0g(8.0몰)을 투입하고, 계내를 감압 질소 치환하여 용해시켰다. 그 후, 테트라부틸암모늄브로마이드 2.07g을 용해시키고, 질소 가스 퍼지를 실시하면서, 계내를 60℃ 이하로 제어하여, 20% 수산화나트륨 수용액 1648.0g을 3시간에 걸쳐 적하했다. 이어서, 이 조건 하에서 1시간 교반을 계속했다. 반응 종료 후, 정치 분액하여, 수층을 제거했다. 반응물이 용해하여 있는 톨루엔층에 물을 더 투입하여 약 15분간 교반 혼합하고, 정치 분액하여 수층을 제거했다. 수층의 pH가 7이 될 때까지 이 조작을 반복했다. 그 후, 디켄터 탈수에 의해 수분과 톨루엔을 제거하여, 결정성 화합물인 이소프탈산디페닐 유도체(A)를 얻었다. 도 1에 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(A)의 GPC 차트를 나타낸다.
- [0310] (합성예 2): 이소프탈산디페닐 유도체(B)의 합성
- [0311] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 분류관, 교반기를 부착한 플라스크에 이소프탈산클로리드 142.1g(산클로리드기의 몰수: 0.7몰)과 톨루엔 954.0g을 투입하고, 계내를 감압 질소 치환하여, 용해시켰다. 이어서, 페놀 188.0g(1.4몰)을 투입하고, 계내를 감압 질소 치환하여 용해시켰다. 그 후, 테트라부틸암모늄브로마이드 0.33g을 용해시키고, 질소 가스 퍼지를 실시하면서, 계내를 60℃ 이하로 제어하여, 20% 수산화나트륨 수용액 288.4g을 3시간에 걸쳐 적하했다. 이어서, 이 조건 하에서 1시간 교반을 계속했다. 반응 종료 후, 정치 분액하여, 수층을 제거했다. 반응물이 용해하여 있는 톨루엔층에 물을 더 투입하여 약 15분간 교반 혼합하고, 정치 분액하여 수층을 제거했다. 수층의 pH가 7이 될 때까지 이 조작을 반복했다. 그 후, 디켄터 탈수에 의해 수분과 톨루엔을 제거하여, 결정성 화합물인 이소프탈산디페닐 유도체(B)를 얻었다. 도 2에 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(B)의 GPC 차트를 나타낸다.
- [0312] (합성예 3): 이소프탈산디페닐 유도체(C)의 합성
- [0313] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 분류관, 교반기를 부착한 플라스크에 이소프탈산클로리드 142.1g(산클로리드기의

몰수: 0.7몰)과 톨루엔 903.0g을 투입하고, 계내를 감압 질소 치환하여, 용해시켰다. 이어서, p-tert-부틸페놀 (이하, 「PTBP」로 약기한다) 210.0g(1.4몰)을 투입하고, 계내를 감압 질소 치환하여 용해시켰다. 그 후, 테트라부틸암모늄브로마이드 0.45g을 용해시키고, 질소 가스 퍼지를 실시하면서, 계내를 60℃ 이하로 제어하여, 20% 수산화나트륨 수용액 288.4g을 3시간에 걸쳐 적하했다. 이어서, 이 조건 하에서 1시간 교반을 계속했다. 반응 종료 후, 정지 분액하여, 수층을 제거했다. 반응물이 용해하여 있는 톨루엔층에 물을 더 투입하여 약 15분간 교반 혼합하고, 정지 분액하여 수층을 제거했다. 수층의 pH가 7이 될 때까지 이 조작을 반복했다. 그 후, 디캔터 탈수에 의해 수분과 톨루엔을 제거하여, 결정성 화합물인 이소프탈산디페닐 유도체(C)를 얻었다. 도 3에 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(C)의 GPC 차트를 나타낸다.

[0314] (비교합성에 1): 페놀성 수산기 함유 수지(D)의 합성(일본국 특허 제6403027호 참조)

[0315] 온도계, 교반기를 부착한 플라스크에 1,6-헥산디올의 디글리시딜에테르(디아이씨가부시키가이샤제: 상품명: SR-16HL, 예폭시 당량: 127g/eq) 127g(0.5몰)과, 비스페놀A(수산기 당량: 114g/eq) 228g(1.0몰)을 투입하고, 140℃까지 30분간에 걸쳐 승온한 후, 4% 수산화나트륨 수용액 1.8g을 상기 플라스크에 투입했다. 그 후, 플라스크 내의 온도를 30분간에 걸쳐 150℃까지 승온하고, 150℃에서 5시간 더 반응시켰다. 그 후, 중화량의 인산 소다를 플라스크 내에 첨가하여, 페놀성 수산기 함유 수지(D)를 얻었다. GPC 차트에서 그 생성과, 얻어진 페놀성 수산기 함유 수지(D)는, 수산기 당량이 300g/eq인 것을 확인했다.

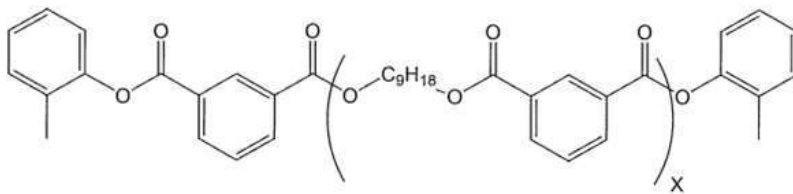
[0316] (실시에 1): 활성 에스테르(A-1)의 합성

[0317] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 분류관, 교반기를 부착한 플라스크에 1,9-노난디올(수산기 당량: 80g/eq) 30.0g, 합성에 1에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(A) 129.68g, 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-운데센-7(이하, 「DBU」로 약기한다)을 0.80g 투입하여, 190℃까지 승온하고, 반응이 종료할 때까지 교반했다. 반응의 종료 시점은 GPC에 의해 확인했다. 그 후, 감압 증류에 의해 o-크레졸을 제거하여, 활성 에스테르(A-1)를 얻었다. 얻어진 활성 에스테르(A-1)의 관능기 당량과 평균 반복수 x(상기 일반식(1) 참조)는, 투입비로부터, 각각, 319g/eq, x=1이었다. 얻어진 활성 에스테르(A-1)에 대해서는, 도 4에 ¹³C-NMR 차트, 도 5에 FD-MS 스펙트럼, 도 6에 GPC 차트를 나타낸다. 또한, NMR 차트 및 FD-MS 스펙트럼의 결과에 의해, 활성 에스테르(A-1)를 구성하는 잔기(A), (Q), 및, (C)를 확인했다.

[0318] 또, 하기 구조식의 활성 에스테르(A-1) 중의 평균 반복수 x(상기 일반식(1)도 참조)는, 주입비에서, 이하의 일반식(4)에 기하여, 산출했다. 또한, 활성 에스테르(B-1), (C-1), (A-2), 및, (A-3)에 대해서도, 마찬가지로의 방법에 의해 산출했다.

[0319] (얻어진 활성 에스테르 중의 평균 반복수 x) = (다가 알코올 화합물 중의 수산기의 몰수) / [(원료로서 사용한 활성 에스테르기 함유 화합물 중의 활성 에스테르기의 몰수) - (다가 알코올 화합물 중의 수산기의 몰수)] ... (4)

[0320] 상기 활성 에스테르기 함유 화합물은, 실시에 1에서는, 이소프탈산디페닐 유도체(A)가 해당하며, 활성 에스테르(A-1)의 합성시에 사용하는 원료이다.



[0321] ... (A-1)

[0322] (실시에 2): 활성 에스테르(B-1)의 합성

[0323] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 분류관, 교반기를 부착한 플라스크에 1,9-노난디올(수산기 당량: 80g/eq) 30.0g, 합성에 2에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(B) 119.18g, DBU를 0.75g 투입하고, 계내를 감압 질소 치환한 후, 190℃까지 승온하고, 반응이 종료할 때까지 교반했다. 반응의 종료 시점은 GPC에 의해 확인했다. 그 후, 감압 증류에 의해 페놀을 제거하여, 활성 에스테르(B-1)를 얻었다. 얻어진 활성 에스테르(B-1)의 관능기 당량과 평균 반복수 x는, 투입비로부터, 각각, 306g/eq, x=1이었다. 도 7에 얻어진 활성 에스테르(B-1)의 GPC 차트를 나타낸다.

- [0324] (실시예 3): 활성 에스테르(C-1)의 합성
- [0325] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 분류관, 교반기를 부착한 플라스크에 1,9-노난디올(수산기 당량: 80g/eq) 8.5g, 합성예 3에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(C) 45.67g, DBU를 0.27g 투입하고, 계내를 감압 질소 치환한 후, 190℃까지 승온하고, 반응이 종료할 때까지 교반했다. 반응의 종료 시점은 GPC에 의해 확인했다. 그 후, 감압 증류에 의해 PTBP을 제거하여, 활성 에스테르(C-1)를 얻었다. 얻어진 활성 에스테르(C-1)의 관능기 당량과 평균 반복수 x 는, 투입비로부터, 각각, 363g/eq, $x=1$ 이었다. 도 8에 얻어진 활성 에스테르(C-1)의 GPC 차트를 나타낸다.
- [0326] (실시예 4): 활성 에스테르(A-2)의 합성
- [0327] 실시예 1에서, 1,9-노난디올 대신에 1,6-헥산디올(수산기 당량: 59g/eq)을 30.0g, 이소프탈산디페닐 유도체(A)의 양을 129.68g에서 175.86g, DBU를 0.80g에서 1.03g으로 변경한 것 이외, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 활성 에스테르(A-2)를 얻었다. 얻어진 활성 에스테르(A-2)의 관능기 당량과 평균 반복수 x 는, 투입비로부터, 각각, 299g/eq, $x=1$ 이었다. 도 9에 얻어진 활성 에스테르(A-2)의 GPC 차트를 나타낸다.
- [0328] (실시예 5): 활성 에스테르(A-3)의 합성
- [0329] 실시예 1에서, 1,9-노난디올 대신에 1,12-도데칸디올(수산기 당량: 101g/eq)을 40.0g, 이소프탈산디페닐 유도체(A)의 양을 129.68g에서 136.95g, DBU를 0.80g에서 0.88g으로 변경한 것 이외, 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 활성 에스테르(A-3)를 얻었다. 얻어진 활성 에스테르(A-3)의 관능기 당량과 평균 반복수 x 는, 투입비로부터, 각각, 342g/eq, $x=1$ 이었다. 도 10에 얻어진 활성 에스테르(A-3)의 GPC 차트를 나타낸다.
- [0330] (비교예 1): 활성 에스테르(D-1)의 합성
- [0331] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 분류관, 교반기를 부착한 플라스크에, 비교합성예 1에서 얻어진 페놀성 수산기 함유 수지(D)(수산기 당량: 300g/eq) 300g과, 메틸이소부틸케톤(이하, 「MIBK」로 약기한다) 1212g을 투입하고, 계내를 감압 질소 치환하여, 페놀성 수산기 함유 수지(D)를 용해시켰다. 다음으로, 염화벤조일 140.5g(1.0몰)을 플라스크 내에 투입하고, 그 후, 질소 가스 퍼지를 실시하면서, 계내를 60℃ 이하로 제어하여, 20% 수산화나트륨 수용액 216g을 3시간에 걸쳐 적하하고, 상기 조건 하에서 1시간 교반을 계속했다. 반응 종료 후, 정치 분액하여, 수층을 제거했다. 그 후, 반응물이 용해하여 있는 MIBK상에 물을 투입하여 약 10분간 교반 혼합하고, 정치 분액하여 수층을 제거했다. 이 조작을 수층의 pH가 7이 될 때까지 이 조작을 반복했다. 그 후, 디캔터 탈수에 의해 수분을 제거하고, 계속해서 감압 탈수에 의해 MIBK를 제거하여, 활성 에스테르(D-1)를 얻었다. 얻어진 활성 에스테르(D-1)의 관능기 당량은, 투입비로부터, 404g/eq이었다. 도 11에 얻어진 활성 에스테르(D-1)의 GPC 차트를 나타낸다.
- [0332] (실시예 6-10, 및, 비교예 2)
- [0333] · 시험편의 작성 1(유리 전이 온도, 및, 유전특성의 측정용)
- [0334] 표 1에 나타내는 바와 같이, 소정의 비율로 크레졸노볼락에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제, EPICLON N-655-EXP-S, 에폭시 당량 201g/eq, 연화점 59℃)와, 각각 합성한 활성 에스테르, 경화 촉진제(촉매)(N,N-디메틸-4-아미노피리딘, 이하, DMAP로 약기한다)를 혼합하여, 경화성 수지 조성물(에폭시 수지 조성물)을 얻었다.
- [0335] 얻어진 경화성 수지 조성물(에폭시 수지 조성물)을 가열 혼합한 후, 냉각하여 고형화했다. 이것을 180℃ 프레스로 20분간 프레스하고, 경화·성형하여, 경화물을 얻은 후, 175℃에서 6시간 더 가열하여, 이것을 시험편으로 했다.
- [0336] <유리 전이 온도>
- [0337] 점탄성 측정 장치(DMA: 레오메트릭사제 고체 점탄성 측정 장치 RSAII, 탱탱글러 텐션법; 주파수 1Hz, 승온 속도 3℃/min)에 의해, 시험편을 이용하여, 탄성률 변화와 점탄성률 변화의 비가 최대가 되는($\tan \delta$ 가 가장 큰) 온도를 유리 전이 온도(℃)로서 평가했다. 그 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0338] <유전특성>
- [0339] JIS-C-6481에 준거하여, 애질런트 테크놀로지주식회사제 임피던스 머터리얼 애널리저 「HP4291B」에 의해, 절건(絶乾) 후 23℃, 습도 50%의 실내에 24시간 보관한 후의 시험편의 1GHz, 및, 10GHz에서의 유전을 및 유전 정접을 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0340] · 시험편의 작성 2(신율, 신장 탄성률, 인장 강도의 측정용)

[0341] 표 1에 나타내는 바와 같이, 소정의 비율로 크레졸노볼락에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제, EPICLON N-655-EXP-S, 에폭시 당량 201g/eq)와 합성한 활성 에스테르, 경화 촉진제(촉매)로서 DMAP를 가열 혼합한 후, 얻어진 경화성 수지 조성물(에폭시 수지 조성물)을, 두께 2mm가 되도록 가공한 형틀 내에 흘려 넣고, 추가로, 180℃에서 5시간 가열 경화시켜, 경화물을 얻었다. 이것을 시험편으로 했다.

[0342] <신율, 인장 강도, 신장 탄성률의 측정>

[0343] JIS K7181에 준거(2mm/min)하여, 상기에서 얻어진 경화물인 시험편의 신율, 인장 강도, 및, 신장 탄성률을 측정했다. 그 결과를 표 2에 나타냈다.

[0344] [표 1]

배합량[질량부]		실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	비교예 2
에폭시 수지	N-655-EXP-S	39	40	36	40	37	33
경화제 (활성에스테르)	A-1	61					
	A-2				60		
	A-3					63	
	B-1		60				
	C-1			64			
	D-1						67
경화촉진제	DMAP	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0345]

[0346] [표 2]

평가 결과	실시에 6	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	비교예 2
유리 전이 온도[°C] (DMA)	82	79	89	91	75	79
유전율 (1GHz)	2.8	2.8	2.7	2.8	2.7	2.9
유전율 (10GHz)	2.6	2.6	2.5	2.6	2.5	2.7
유전 정접 (1GHz)	0.0065	0.0087	0.0082	0.0064	0.0066	0.022
유전 정접 (10GHz)	0.0064	0.0078	0.0072	0.0066	0.0059	0.019
신율[%]	6.1	—	—	10.2	14.4	6.7
인장 강도[MPa]	62.7	—	—	67.3	45.9	67.1
신장 탄성률[GPa]	2.5	—	—	2.7	2.1	2.8

[0347]

[0348] 표 2의 결과로부터, 모든 실시예에 있어서, 원하는 활성 에스테르를 사용함으로써, 내열성, 유전특성(특히, 낮은 유전 정접), 및, 유연성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 2에서는, 원하는 활성 에스테르를 사용하지 않았기 때문에, 유전특성이 떨어지는 결과가 되어, 유연성과 유전특성을 동시에 만족할 수 없는 것이

확인되었다.

- [0349] 그룹(II): 수산기 당량이, 270g/eq 이상인 다가 알코올 화합물을 사용한 경우의 실시예, 및 그 비교예를 이하에 나타냈다.
- [0350] 또, 그룹(II)에서, 상기 그룹(I)과 공통하는 활성 에스테르, 상기 활성 에스테르를 함유하는 경화성 수지 조성물, 상기 경화성 수지 조성물로부터 얻어지는 경화물에 대해서는, 합성 조건이나 평가 결과 등에 대해서는 공통한다.
- [0351] (실시예 11): 활성 에스테르(E-1)의 합성
- [0352] 온도계, 적하 깔때기, 냉각관, 분류관, 교반기를 부착한 플라스크에 양말단에 수산기를 갖는 폴리부타디엔(닛뽀 소다가부시킴가이샤제: 상품명: G-1000, 수산기가: 74.2mgKOH/g, 수산기 당량: 756g/eq) 200g, 합성예1에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(A) 91.5g, DBU 0.29g, 4-[[4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일]아미노]-1,6-디-tert-부틸페놀(BASF제팬가부시킴가이샤제, 상품명: IRGANOX 565) 0.29g을 투입하고, 계내를 감압 질소 치환한 후, 180℃까지 승온하고, 반응이 종료할 때까지 교반했다. 반응의 종료 시점은 GPC에 의해 확인했다. 그 후, 감압 증류에 의해 o-크레졸을 제거하여, 활성 에스테르(E-1)를 얻었다. 얻어진 활성 에스테르(E-1)의 관능기 당량과 평균 반복수 x(상기 일반식(1) 참조)는, 투입비로부터, 각각, 995g/eq, x=1이었다. 도 12 및 도 13에 얻어진 활성 에스테르(E-1)의 GPC 차트(도 12), 및, 적외 스펙트럼(도 13)를 나타낸다. 부타디엔 골격, 활성 에스테르 결합, 에스테르 결합의 존재와, 수산기의 소실을 확인하여, 목적물의 생성을 확인했다.
- [0353] 또, 상기 활성 에스테르(E-1) 중의 평균 반복수 x(상기 일반식(1) 참조)는, 주입비에서, 이하의 일반식(4)에 기하여, 산출했다. 또한, 활성 에스테르(E-2), 및, 활성 에스테르(E-3)에 대해서도, 마찬가지로의 방법에 의해 산출했다.
- [0354] (얻어진 활성 에스테르 중의 평균 반복수 x) = (적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물 중의 수산기의 몰수) / [(원료로서 사용한 활성 에스테르기 함유의 화합물 중의 활성 에스테르기의 몰수) - (적어도 수산기를 2개 이상 갖는 화합물 중의 수산기의 몰수)] ... (4)
- [0355] 상기 활성 에스테르기 함유의 화합물은, 실시예 11에서는, 이소프탈산디페닐 유도체(A)가 해당하며, 활성 에스테르(E-1)의 합성시에 사용하는 원료이다.
- [0356] (실시예 12): 활성 에스테르(E-2)의 합성
- [0357] 실시예 11에서, IRGANOX 565를 빼고, G-1000 대신에, 폴리카보네이트폴리올(가부시킴가이샤쿠라레, 상품명: C-2090, 수산기가: 56.8mgKOH/g, 수산기 당량: 988g/eq)을 200.0g, 합성예 1에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(A)의 배합량을 91.5g에서 70.0g, DBU를 0.29g에서 0.27g으로 변경한 것 이외, 실시예 11과 마찬가지로의 조작을 행하여, 활성 에스테르(E-2)를 얻었다. 이 활성 에스테르(E-2)의 관능기 당량과 평균 반복수 x는, 투입비로부터, 각각, 1194g/eq, x=1이었다. 도 14에 얻어진 활성 에스테르(E-2)의 GPC 차트를 나타낸다.
- [0358] (실시예 13): 활성 에스테르(E-3)의 합성
- [0359] 실시예 11에서, IRGANOX 565를 빼고, G-1000 대신에, 폴리에스테르폴리올(쿠로다제팬가부시킴가이샤제, 상품명: PRIPLAST 1837LQGD, 수산기가 110mgKOH/g, 수산기 당량: 510g/eq)을 50.0g, 합성예 1에서 얻어진 이소프탈산디페닐 유도체(A)의 배합량을 91.5g에서 34.0g, DBU를 0.29g에서 0.084g으로 변경한 것 이외, 실시예 11과 마찬가지로의 조작을 행하여, 활성 에스테르(E-3)를 얻었다. 이 활성 에스테르(E-3)의 관능기 당량과 평균 반복수 x는, 투입비로부터, 각각, 748g/eq, x=1이었다. 도 15에 얻어진 활성 에스테르(E-3)의 GPC 차트를 나타낸다. 또, 실시예 13에 대해서는, 합성 확인을 행했지만, 평가는 행하지 않는다.
- [0360] (실시예 14, 실시예 15, 및, 비교예 2)
- [0361] · 시험편의 작성 1(유전특성의 측정용)
- [0362] 표 3에 나타내는 바와 같이, 소정의 비율로 크레졸노볼락에폭시 수지(디아이씨가부시킴가이샤제, EPICLON N-655-EXP-S, 에폭시 당량 201g/eq, 연화점 59℃)와, 각각 합성한 활성 에스테르, 경화 촉진제(촉매)(N,N-디메틸-4-아미노피리딘, 이하, DMAP로 약기한다)를 혼합하여, 경화성 수지 조성물(에폭시 수지 조성물)를 얻었다.
- [0363] 얻어진 경화성 수지 조성물(에폭시 수지 조성물)을 가열 혼합한 후, 냉각하여 고형화했다. 이것을 180℃ 프레스로 20분간 프레스하고, 경화·성형하여, 경화물을 얻은 후, 175℃에서 5시간 더 가열하여, 이것을 시험편으로

했다.

[0364] <유전특성>

[0365] JIS-C-6481에 준거하여, 애질런트 테크놀로지주식회사제 임피던스 머티리얼 애널라이저 「HP4291B」에 의해, 절건 후 23℃, 습도 50%의 실내에 24시간 보관한 후의 시험편의 10GHz에서의 유전율 및 유전 정점을 측정했다. 그 결과를 표 4에 나타냈다.

[0366] · 시험편의 작성 2(신율, 신장 탄성률, 인장 강도의 측정용)

[0367] 표 3에 나타내는 바와 같이, 소정의 비율로 크레졸노볼락에폭시 수지(디아이씨가부시키가이샤제, EPICLON N-655-EXP-S, 에폭시 당량 201g/eq)와 합성한 활성 에스테르, 경화 촉진제(촉매)로서 DMAP를 가열 혼합한 후, 얻어진 경화성 수지 조성물(에폭시 수지 조성물)을, 두께 2mm가 되도록 가공한 형틀 내에 흘려 넣고, 추가로, 180℃에서 5시간 가열 경화시켜, 경화물을 얻었다. 이것을 시험편으로 했다.

[0368] <신율, 신장 탄성률, 인장 강도의 측정>

[0369] JIS K7181에 준거(2mm/min)하여, 상기에서 얻어진 경화물인 시험편의 신율, 인장 강도, 및, 신장 탄성률을 측정했다. 그 결과를 표 4에 나타냈다.

[0370] [표 3]

배합량[질량부]		실시에14	실시에15	비교예2
에폭시 수지	N-655-EXP-S	17	14	33
경화제 (활성에스테르)	E-1	83		
	E-2		86	
	D-1			67
경화촉진제	DMAP	0.5	0.5	0.5

[0371]

[0372] [표 4]

평가 결과	실시에14	실시에15	비교예2
유전율 (10GHz)	2.3	2.6	2.7
유전 정점 (10GHz)	0.0045	0.011	0.020
신율[%]	126	69	6.7
인장 강도[MPa]	0.4	0.4	67.1
신장 탄성률	0.4MPa	0.9MPa	2.8GPa

[0373]

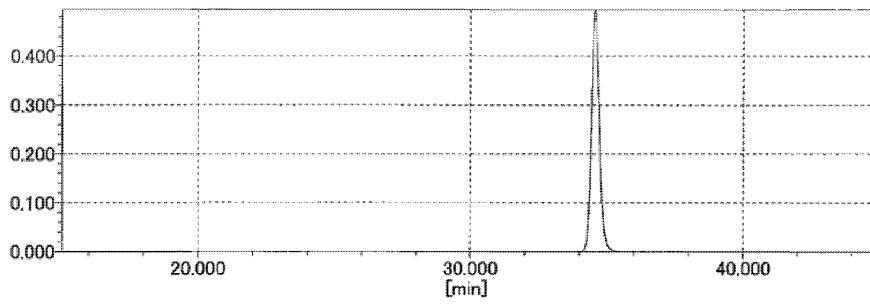
[0374] 표 4의 결과로부터, 모든 실시예에 있어서, 원하는 활성 에스테르를 사용함으로써, 유전특성(특히 낮은 유전 정점), 및, 유연성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 한편, 비교예 2에서는, 원하는 활성 에스테르를 사용하지 않았기 때문에, 실시예과 비교하여, 유전특성이나 유연성이 떨어지는 결과가 되었다.

[0375] 본 발명의 활성 에스테르를 함유하는 경화성 수지 조성물은, 그 경화물이 우수한 유연성, 및, 저유전특성이 우수한 점에서, 전자 부재 등에 호적하게 사용 가능하고, 특히, 반도체 봉지재, 반도체 장치, 프리프레그, 플렉서블 배선 기판, 회로 기판, 빌드업 필름, 빌드업 기판, 섬유 강화 복합 재료, 및, 성형품 등에 호적하게 사용 가능하다.

도면

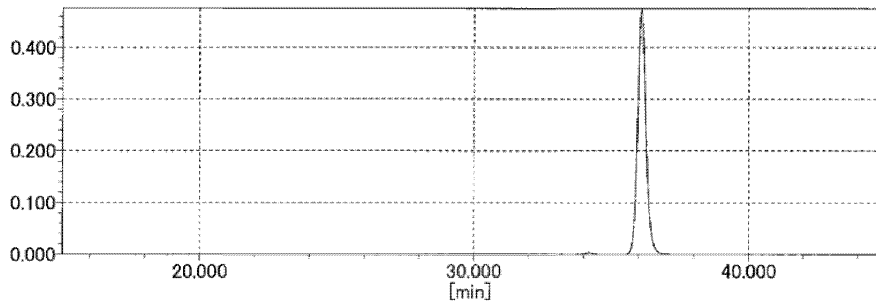
도면1

[면적%]



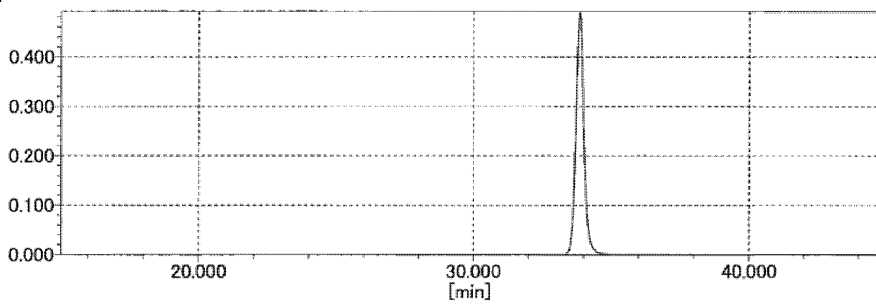
도면2

[면적%]

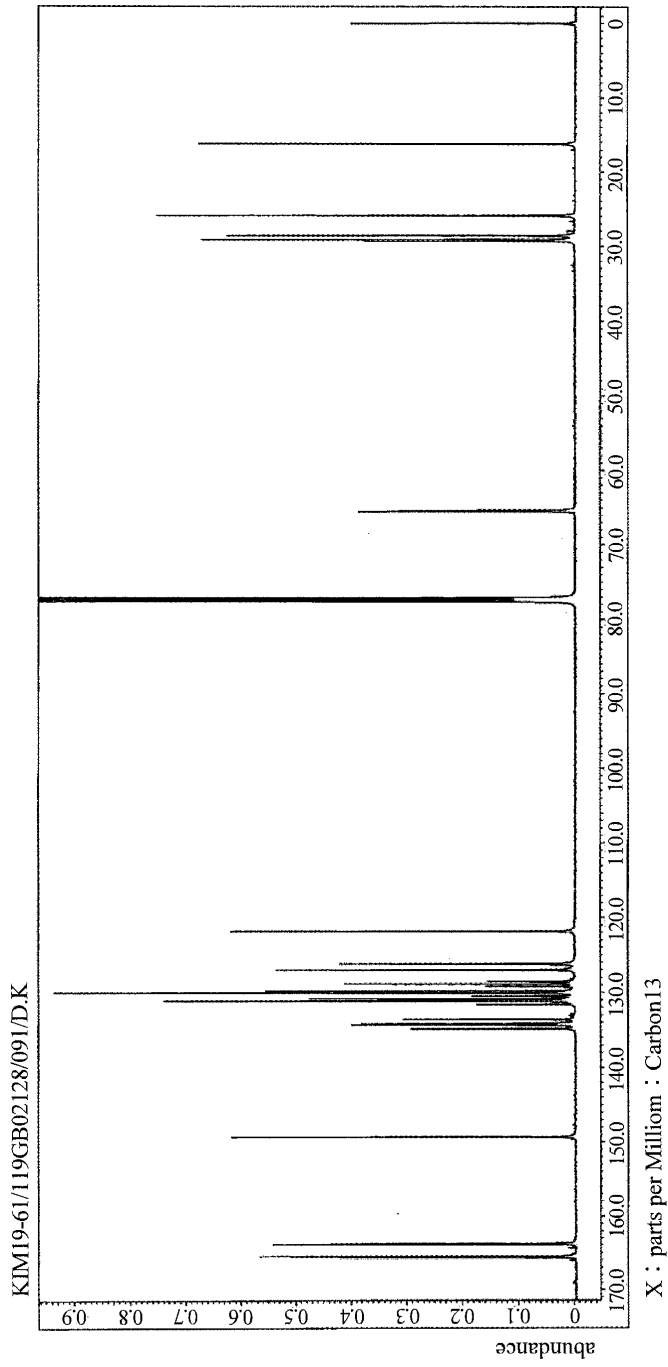


도면3

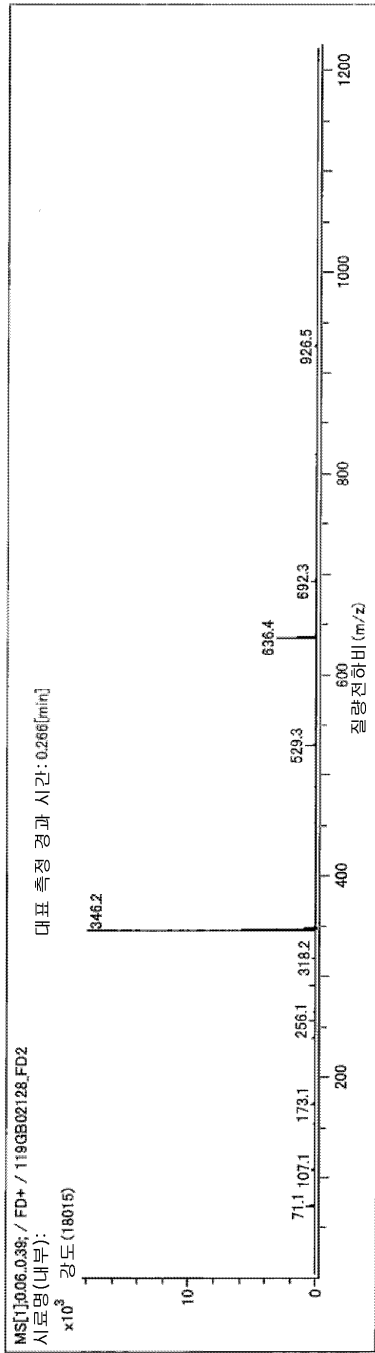
[면적%]



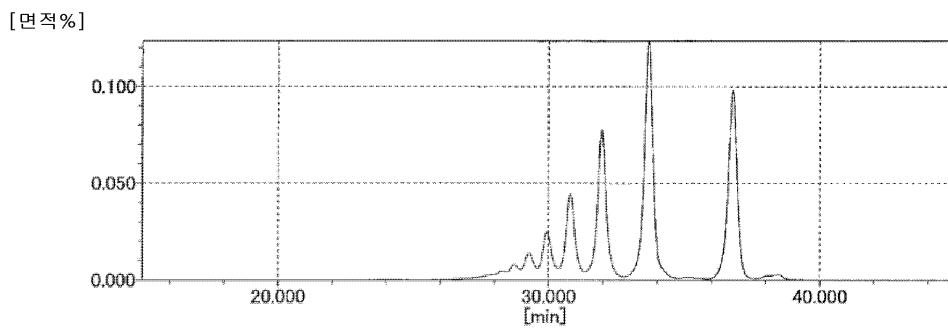
도면4



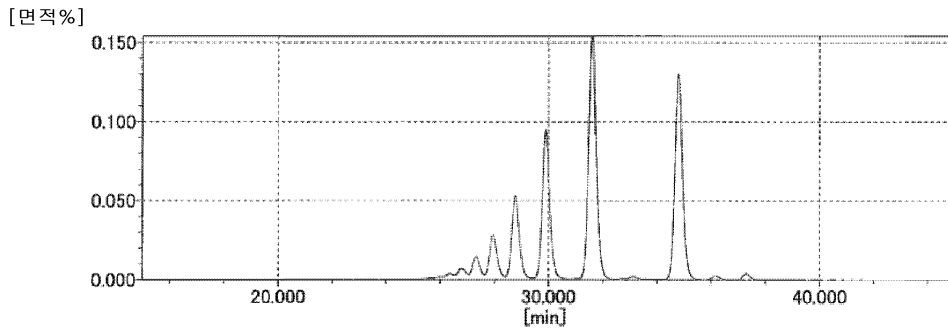
도면5



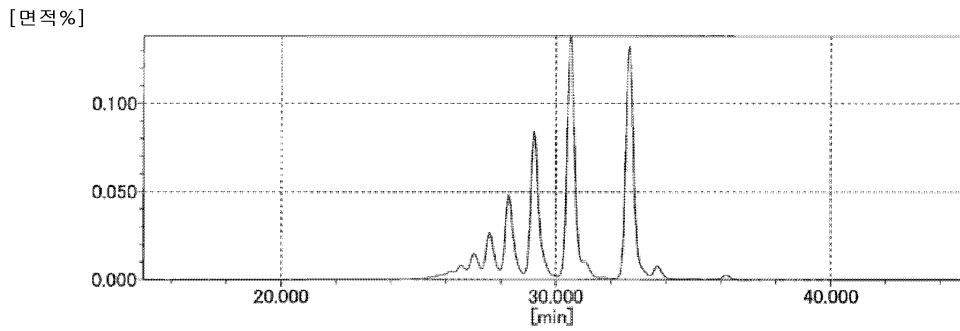
도면6



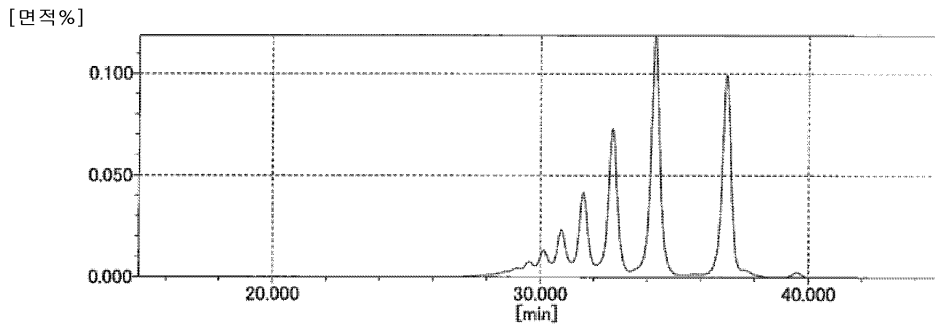
도면7



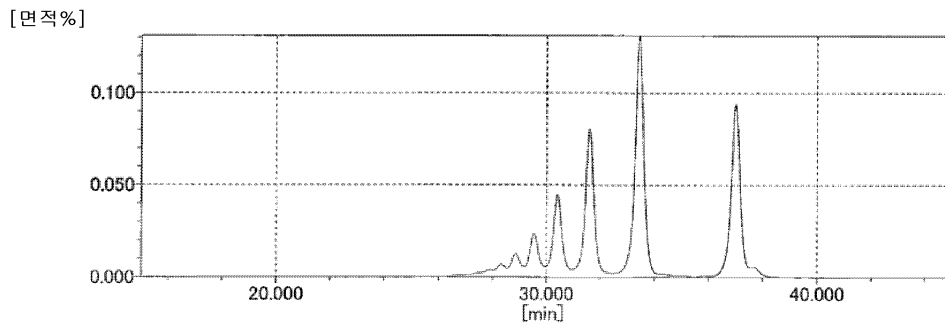
도면8



도면9

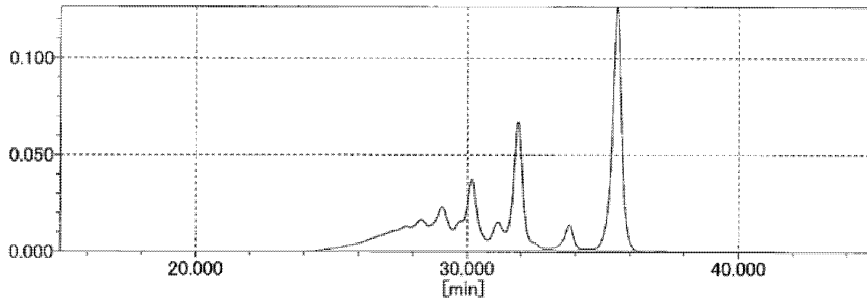


도면10



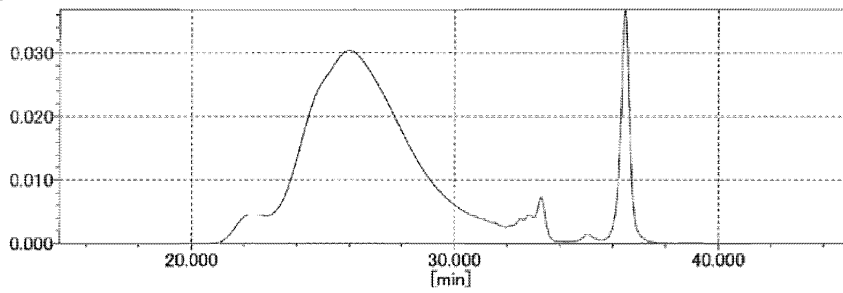
도면11

[면적%]

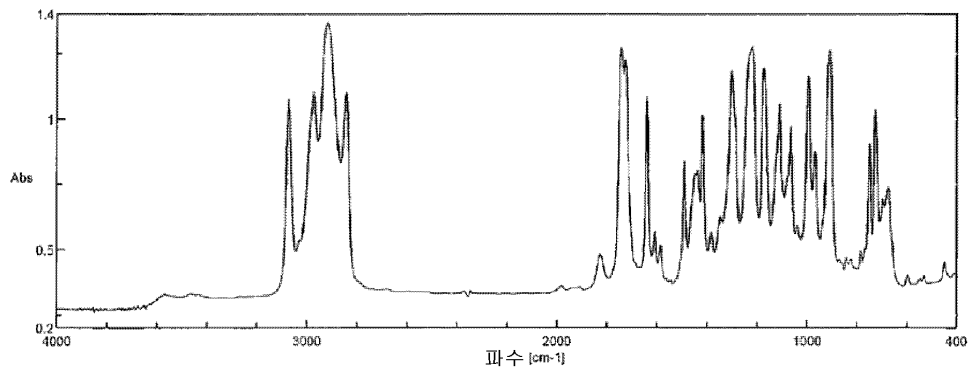


도면12

[면적%]

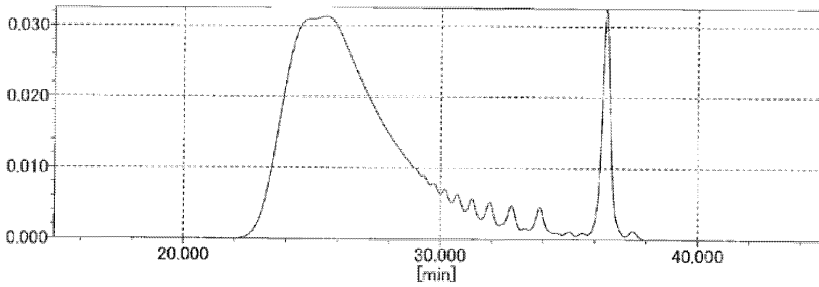


도면13



도면14

[면적%]



도면15

