(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월11일
(11) 등록번호 10-2766816
(24) 등록일자 2025년02월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/02 (2006.01) *C07C 1/30* (2006.01)
C07C 15/50 (2006.01) *C08F 12/06* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/02 (2013.01)
C07C 1/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7032231
(22) 출원일자(국제) 2023년03월10일
심사청구일자 2024년09월26일
(85) 번역문제출일자 2024년09월26일
(65) 공개번호 10-2024-0151239
(43) 공개일자 2024년10월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009322
(87) 국제공개번호 WO 2023/189424
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-054487 2022년03월29일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
WO2021100658 A1
WO2022244728 A1

(73) 특허권자
닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄토 지요다쿠 마루노우치 2쵸메 1반 1고
(72) 발명자
도지마 타카유키
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤 나이
하시모토 마사노리
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛뽄 가야쿠 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

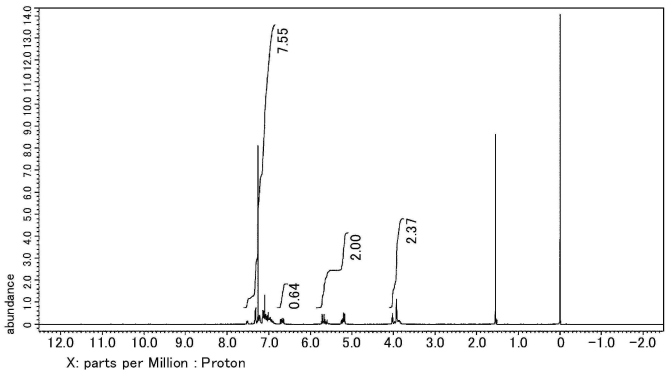
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **화합물, 혼합물, 경화성 수지 조성물 및 그의 경화물**

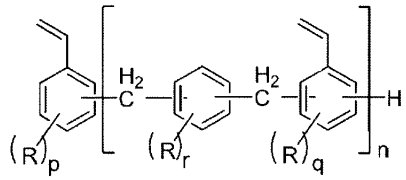
(57) 요 약

우수한 용제 안정성, 저유전 특성을 갖는 화합물, 경화성 수지 조성물 및 그의 경화물을 제공한다. 하기식 (1)
(뒷면에 계속)

대 표 도



로 나타나는 화합물로서, 상기 화합물 총량 중, 식 (1) 중의 n이 1인 화합물이 GPC 면적 백분율로 50% 미만인 화합물.



(1)

(식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이다. n은 반복수로서, n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족한다.)

(52) CPC특허분류
C07C 15/50 (2013.01)
C08F 12/06 (2013.01)
C08G 2261/146 (2013.01)
C08G 2261/342 (2013.01)
C08G 2261/70 (2013.01)

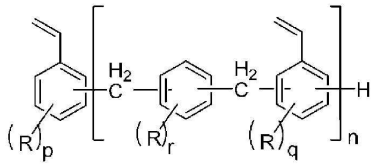
(72) 발명자
나카니시 마사타카
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛쁜 가야쿠 가부시키가이샤 나이
하세가와 아츠히코
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛쁜 가야쿠 가부시키가이샤 나이
이마이 타카시
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛쁜 가야쿠 가부시키가이샤 나이
다다 야요이
일본국 도쿄토 키타쿠 시모 3-31-12 닛쁜 가야쿠 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기식 (1)로 나타나는 화합물로서, 상기 화합물 총량 중, 식 (1) 중의 n이 1인 화합물이 GPC 면적 백분율로 50 % 미만인 화합물.



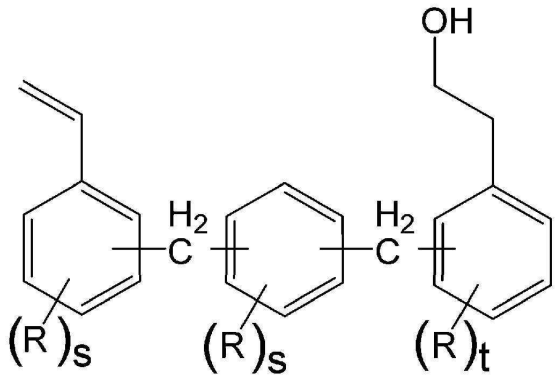
(1)

(식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타내고; p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이고; n은 반복수로서, n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족함)

청구항 2

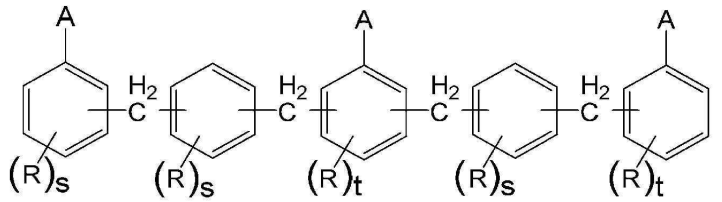
제1항에 있어서,

하기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 HP-LC의 피크 면적의 총 합(α)을 상기식 (1) 중의 n이 1인 화합물의 HP-LC의 피크 면적(β)으로 나눈 값(α/β)이 0.10 이하인 화합물.



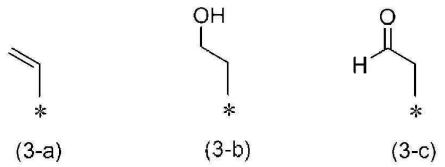
(2)

(식 (2) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타내고; 복수 존재하는 s는 각각 독립적으로 0~4의 정수, t는 0~3의 정수임)



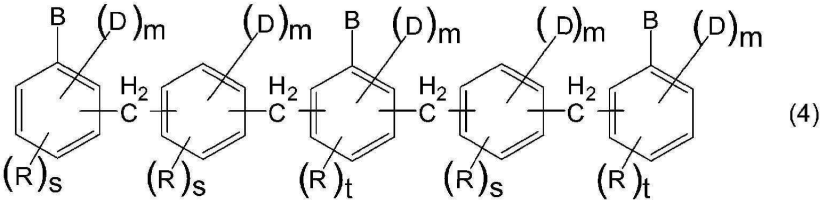
(3)

(식 (3) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타내고; 복수 존재하는 A는 각각 독립적으로, 하기식 (3-a)~(3-c)의 어느 1종이고; 복수 존재하는 s는 각각 독립적으로 0~4의 정수, t는 0~3의 정수임)



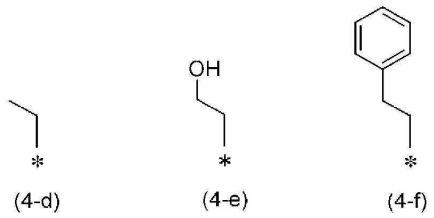
(3-a) (3-b) (3-c)

(식 (3-a)~(3-c) 중, *는, 식 (3)의 화합물의 방향환과의 결합 위치를 나타냄)



(4)

(식 (4) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타내고; 복수 존재하는 B는 각각 독립적으로, 하기식 (4-d) 또는 (4-e)이고; D는 하기식 (4-f)이고; 복수 존재하는 s는 각각 독립적으로 0~4의 정수, t는 0~3의 정수이고; 식 (4) 중의 5개의 m 중 1개가 1이고, 그 외의 4개는 0임)



(4-d) (4-e) (4-f)

(식 (4-d)~(4-f) 중, *는, 식 (4)의 화합물의 방향환과의 결합 위치를 나타냄)

청구항 3

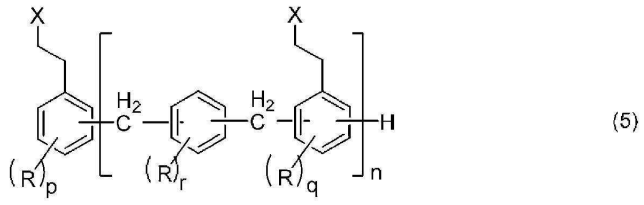
제1항 또는 제2항에 있어서,

상기식 (1) 중, p=0, q=0, r=0인 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기식 (1)로 나타나는 화합물은 하기식 (5)로 나타나는 화합물로부터 유도되는, 화합물.



(5)

(식 (5) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 존재하고, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타내고; p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이고, n은 반복수로서, n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족하고; X는 할로겐 원자를 나타냄)

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 화합물과 중합 금지제를 함유하는 혼합물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 화합물을 함유하는 경화성 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서,

폴리페닐렌에테르 화합물, 폴리부타디엔 및 이 변성물, 폴리스티렌 및 이 변성물 중 어느 1개 이상을 함유하는 경화성 수지 조성물.

청구항 8

제6항에 있어서,

라디칼 중합 개시제를 함유하는 경화성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 기재된 화합물을 경화하여 얻어지는 경화물.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 화합물, 경화성 수지 조성물 및, 그의 경화물 그리고 화합물의 제조 방법에 관한 것으로, 반도체 봉지재, 프린트 배선 기판, 빌드업 적층판 등의 전기·전자 부품, 탄소 섬유 강화 플라스틱, 유리 섬유 강화 플라스틱 등의 경량 고강도 재료, 3D 프린팅 용도에 적합하게 사용된다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 전기·전자 부품을 탑재하는 적층판은 그의 이용 분야의 확대에 의해, 요구 특성이 광범위 또한 고도화되고 있다. 종래의 반도체 칩은 금속제의 리드 프레임에 탑재하는 것이 주류였지만, 중앙 처리 장치(이하, CPU라고 나타냄) 등의 처리 능력이 높은 반도체 칩은 고분자 재료로 만들어지는 적층판에 탑재되는 일이 많아지고 있다.

[0003] 특히 스마트 폰 등에 사용되고 있는 반도체 패키지(이하, PKG라고 나타냄)에서는 소형화, 박형화 및 고밀도화의 요구에 부응하기 위해, PKG 기판의 박형화가 요구되고 있지만, PKG 기판이 얇아지면 강성이 저하하기 때문에, PKG를 머더보드(프린트 회로판: PCB)에 땜납 실장할 때의 가열에 의해, 큰 휨이 발생하는 등 문제가 발생한다. 이것을 저감하기 위해 땜납 실장 온도 이상의 고Tg의 PKG 기판 재료가 요구되고 있다.

[0004] 더하여, 현재 개발이 가속되고 있는 제5세대 통신 시스템 「5G」에서는, 더 한층의 대용량화와 고속 통신이 진행되는 것이 예상되고 있다. 저유전 정접 재료의 니즈가 점점 높아지고 있어, 여러 가지의 검토가 진행되고 있다. 특허문헌 1에는, (A) 말레이미드기를 갖는 이미드 화합물, (B) 1분자 중에 지방족 불포화 결합을 갖는 페놀아르알킬 수지를 필수 성분으로 하는 열 경화성 수지 조성물이 기재되어 있다. 특허문헌 2에는, 알릴에테르 변성 비페닐아르알킬노볼락 수지가 기재되어 있다. 특허문헌 3에는, 스티렌 구조를 갖는 화합물이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 평04-359911호

(특허문헌 0002) 국제공개 2016/002704호

(특허문헌 0003) 일본특허 제6951829호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원 출원인은, 특허문헌 3을 추시(追試)한 결과, 특허문헌 3 기재의 방법으로 합성한 경우, 합성한 화합물을 톨루엔 등의 용제에 용해한 상태로 보관했을 때에, 결정이 석출된다는 문제가 생기고 있었다. 이 결정 석출의 문제를 해결하기 위해, 고분자량인 2-브로모에틸벤젠 구조를 갖는 화합물 전구체를 사용하는 것도 검토했지만, 이 경우는 고분자측의 스티렌화 반응이 완전히 진행되지 못한다는 문제가 생겼다. 또한, 반응을 촉진시키기 위해 반응 조건을 과혹하게 하는 검토도 했지만, 반응의 진행률(컨버전)은 오르기는 하지만, 불순물량의 증가에 의한 전기 특성의 저하나, 의도하지 않는 라디칼 중합 반응의 진행에 의한 고분자량화나 겔화와 같은 다른 문제가 생겼다. 즉, 용제 안정성과 불순물 생성의 억제(저유전 특성)를 양립하는 것은 매우 곤란했다.

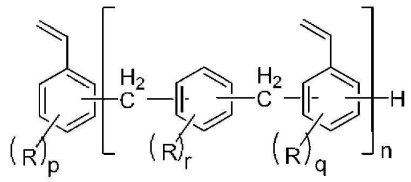
[0007] 본 발명은, 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로서, 우수한 용제 안정성, 저유전 특성을 갖는 화합물, 경화성 수지 조성물 및 그의 경화물 그리고 화합물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 즉 본 발명은, 하기 [1]~[13]에 관한 것이다.

[0009] [1]

[0010] 하기식 (1)로 나타나는 화합물로서, 상기 화합물 총량 중, 식 (1) 중의 n이 1인 화합물이 GPC 면적 백분율로 50 % 미만인 화합물.

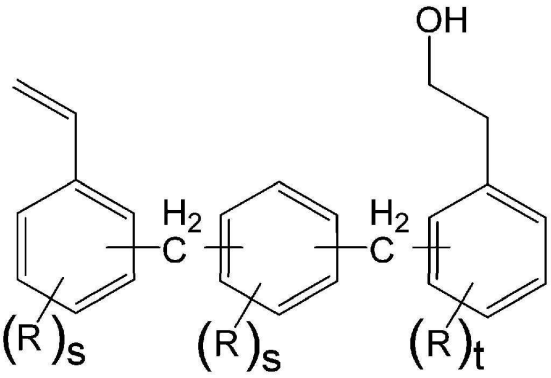
[0011] 

(1)

[0012] (식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이고, n은 반복수로서, n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족한다.)

[0013] [2]

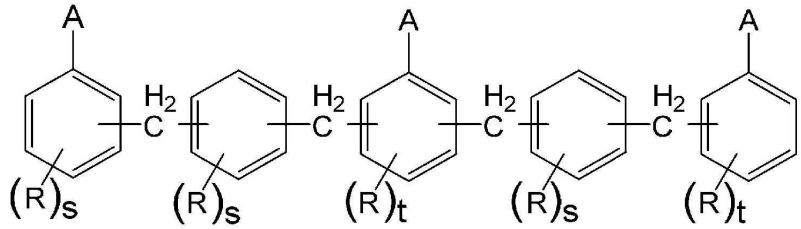
[0014] 하기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 HP-LC의 피크 면적의 총 합(α)을 상기식 (1) 중의 n이 1인 화합물의 HP-LC의 피크 면적(β)으로 나눈 값(α/β)이 0.10 이하인 전항 [1]에 기재된 화합물.



(2)

[0015]

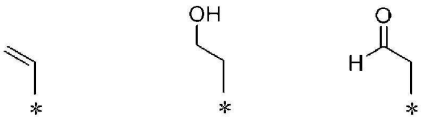
[0016] (식 (2) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. 복수 존재하는 s는 각각 독립적으로 0~4의 정수이고, t는 0~3의 정수이다.)



(3)

[0017]

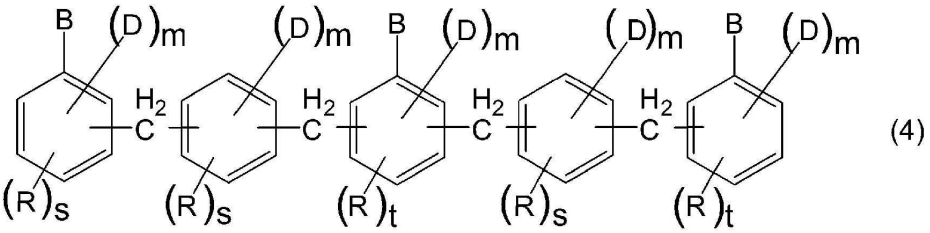
[0018] (식 (3) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. 복수 존재하는 A는 각각 독립적으로, 하기식 (3-a)~(3-c)의 어느 1종이다. 복수 존재하는 s는 각각 독립적으로 0~4의 정수, t는 0~3의 정수이다.)



(3-a) (3-b) (3-c)

[0019]

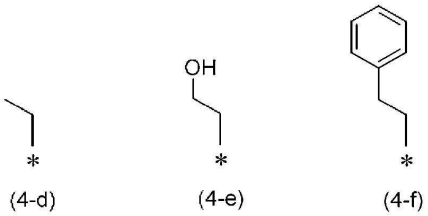
[0020] (식 (3-a)~(3-c) 중, *는, 식 (3)의 화합물의 방향환과의 결합 위치를 나타낸다.)



(4)

[0021]

[0022] (식 (4) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. 복수 존재하는 B는 각각 독립적으로, 하기식 (4-d) 또는 (4-e)이다. D는 하기식 (4-f)이다. 복수 존재하는 s는 각각 독립적으로 0~4의 정수, t는 0~3의 정수이다. 식 (4) 중의 5개의 m 중 1개가 1이고, 그 외의 4개는 0이다.)



(4-d) (4-e) (4-f)

[0023]

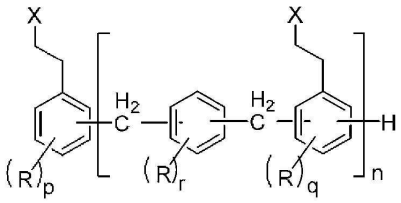
[0024] (식 (4-d)~(4-f) 중, *는, 식 (4)의 화합물의 방향환과의 결합 위치를 나타낸다.)

[0025] [3]

[0026] 상기식 (1) 중, p=0, q=0, r=0인 전항 [1] 또는 [2]에 기재된 화합물.

[0027] [4]

[0028] 상기식 (1)로 나타나는 화합물은 하기식 (5)로 나타나는 화합물로부터 유도되는 전항 [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 화합물.



(5)

[0029]

[0030] (식 (5) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 존재하고, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이고, n은 반복수로서, n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족한다. X는 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0031] [5]

[0032] 중합 금지제를 추가로 함유하는, 전항 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 혼합물.

[0033] [6]

[0034] 전항 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 화합물, 또는 전항 [5]에 기재된 혼합물을 함유하는 경화성 수지 조성물.

[0035] [7]

[0036] 폴리페닐렌에테르 화합물, 폴리부타디엔 및 이 변성물, 폴리스티렌 및 이 변성물 중 어느 1개 이상을 함유하는 전항 [6]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0037] [8]

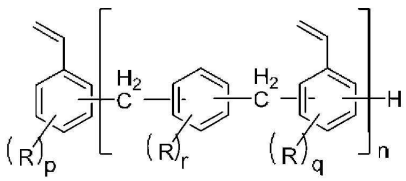
[0038] 라디칼 중합 개시제를 함유하는 전항 [6] 또는 [7]에 기재된 경화성 수지 조성물.

[0039] [9]

[0040] 전항 [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 화합물, 전항 [5]에 기재된 혼합물, 또는 전항 [6] 내지 [8] 중 어느 한 항에 기재된 경화성 수지 조성물을 경화하여 얻어지는 경화물.

[0041] [10]

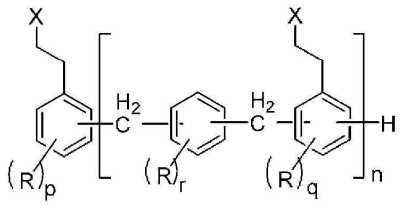
[0042] 하기식 (5)로 나타나는 화합물을, 염기성 촉매의 존재하, 하기식 (5)로 나타나는 화합물의 4~7중량배의 용제 중에서 탈할로겐화 수소 반응시켜 얻어지는 하기식 (1)로 나타나는 화합물의 제조 방법.



(1)

[0043]

[0044] (식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 존재하고, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이고, n은 반복수로서, n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족한다.)

[0045] 

(5)

[0046] (식 (5) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 존재하고, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이고, n은 반복수로서, n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족한다. X는 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0047] [11]

[0048] 상기 용제가 비프로톤성 극성 용제와 비수용성 용제와의 혼합 용제인 전항 [10]에 기재된 화합물의 제조 방법.

[0049] [12]

[0050] 상기 비프로톤성 극성 용제를 상기 비수용성 용제의 1~10중량배 사용하는 전항 [11]에 기재된 화합물의 제조 방법.

[0051] [13]

[0052] 상기 비프로톤성 극성 용제로서 디메틸술폭사이드, 상기 비수용성 용제로서 톨루엔을 사용하는 전항 [11] 또는 [12]에 기재된 화합물의 제조 방법.

발명의 효과

[0053] 본 발명의 화합물은 용제 용해성이 우수하고, 그의 경화물은 저유전 특성이 우수한 특성을 갖는다. 그 때문에, 전기 전자 부품의 봉지나 회로 기판, 탄소 섬유 복합재 등에 유용한 재료이다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 합성예 1의 GPC 차트를 나타낸다.

도 2는 실시예 1의 GPC 차트를 나타낸다.

도 3은 실시예 1의 ^{1}H-NMR 차트를 나타낸다.

도 4는 실시예 1의 LC-MS 차트를 나타낸다.

도 5는 실시예 1의 HP-LC 차트를 나타낸다.

도 6은 실시예 2의 GPC 차트를 나타낸다.

도 7은 실시예 2의 HP-LC 차트를 나타낸다.

도 8은 실시예 3의 GPC 차트를 나타낸다.

도 9는 실시예 3의 HP-LC 차트를 나타낸다.

도 10은 실시예 4의 GPC 차트를 나타낸다.

도 11은 실시예 4의 HP-LC 차트를 나타낸다.

도 12는 비교 합성예 1의 GPC 차트를 나타낸다.

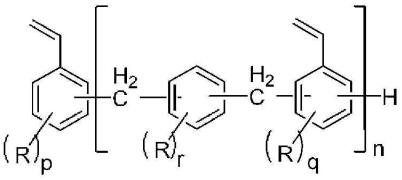
도 13은 비교 합성예 2의 GPC 차트를 나타낸다.

도 14는 비교 합성예 2의 HP-LC 차트를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0056] 본 실시 형태의 화합물은 하기식 (1)로 나타나는 것으로서, 상기 화합물 총량 중, 겔 투과 크로마토그래피(이하, GPC라고도 함)에 의해 얻어진 크로마토그램에 있어서의 식 (1)로 나타나는 구조를 갖는 화합물의 면적(신호값의 시간 적분값)의 총 합에 대한, 식 (1) 중의 n이 1인 화합물의 면적(신호값의 시간 적분값)의 비율(면적 백분율)이 50% 미만이다. 식 (1) 중의 n이 1인 구조를 갖는 화합물의 면적 백분율이 50% 이상인 경우, 상기식 (1)로 나타나는 화합물을 함유하는 수지 용액을 보관했을 때에 결정이 석출되어 버릴(즉, 용제 용해성이 저하할) 우려가 있다.

[0057] 

(1)

[0058] (식 (1) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이다. n은 반복수로서 n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족한다.)

[0059] 상기식 (1) 중, p 및 r은 통상 0~4이고, 바람직하게는 0~2, 더욱 바람직하게는 0이다. q는 통상 0~3이고, 바람직하게는 0~2, 더욱 바람직하게는 0이다. n_{ave}는 통상 $1 \leq n_{ave} \leq 20$이고, $1.1 \leq n_{ave} \leq 20$인 것이 바람직하고, $1.1 \leq n_{ave} \leq 10$인 것이 더욱 바람직하고, $1.1 \leq n_{ave} \leq 5$인 것이 특히 바람직하다. n_{ave}의 값은 식 (1)의 화합물의 GPC 측정에 의해 구해진 수 평균 분자량(Mn)의 값 등으로부터 산출할 수 있다. 수 평균 분자량은, 200 이상 5000 미만일 때가 바람직하고, 300 이상 3000 미만일 때가 더욱 바람직하고, 400 이상 2000 미만일 때가 특히 바람직하다. 수 평균 분자량이 5000 미만이면 물 세정에 의한 정제가 용이해지고, 200 이상이면 용제 증류 제거 공정에 있어서 목적 화합물이 휘발하는 일이 없다.

[0060] 상기식 (1) 중, R은, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기이고, 바람직하게는 탄소수 1~10의 탄화수소기이고, 더욱 바람직하게는 탄소수 1~5의 탄화수소기이고, 특히 바람직하게는 탄소수 1~3의 탄화수소기이다. R은 탄소수가 적은 경우, 고주파에 노출되었을 때에 분자 진동을 하기 어려워지기 때문에, 상기 기재 중 탄소수 1~3의 탄화수소기인 경우에, 특히 전기 특성이 우수하다.

[0061] 또한, 본 실시 형태의 GPC 측정은 이하의 조건으로 행하고 있다.

[0062] <GPC>

[0063] GPC: 온라인 탈기 유닛(DGU-20A3R), 바이너리 송액 유닛(LC-20AD), 오토샘플러(SIL-20AHT), 시차 굴절률 검출기(RID-20A), 칼럼 오븐(CTO-20A), 시스템 컨트롤러(CBM-20A)(모두 시마즈세이사쿠쇼 제조)

[0064] 칼럼: Shodex KF-603×1, KF-602.5×1, KF-602×1, KF-601×1(모두 쇼와덴코사 제조)

[0065] 가이드 칼럼: Shodex KF-G 4A(쇼와덴코사 제조)

[0066] 연결 용리액: 테트라하이드로푸란

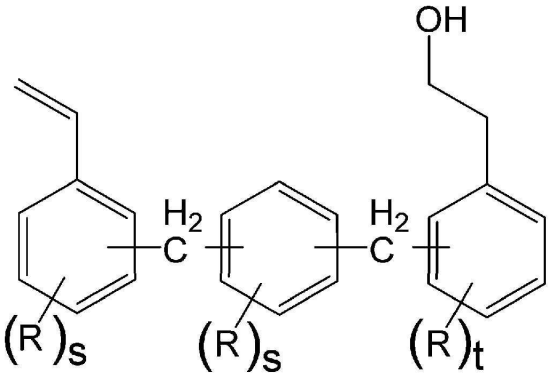
[0067] 유속: 1.5ml/min.

[0068] 칼럼 온도: 40℃

[0069] 검출: RI(시차 굴절률 검출기)

[0070] 상기식 (1)로 나타나는 화합물은, 부(副)생성물로서, 하기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물을 함유하고 있는 경우가 있고, 고속 액체 크로마토그래피(HP-LC)에 의해 얻어진 크로마토그램에 있어서의 하기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 피크 면적의 총 합(α)을, 상기식 (1)의 n이 1인 화합물의 HP-LC의 피크 면적(β)으로 나눈 값(α/β)이 0.10 이하인 것이 바람직하고, 0.07 이하인 것이 더욱 바람직하다. 여기에서, 「피크 면적」이란, 피크의 양 끝자락을 연결하는 직선과 피크가 둘러싸는 면적이다. 실제로는, 반값폭법에 의한 근사값 또는 피크 시의 출력을 적산한 카운트수로 구한다(JIS K0214:2013). 하기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물은, 그의 구조 중에 극성기를 갖기 때문에, 이들 함유량이 증가하면 유전 특성이 악화되기 때문이다. (α/β)의 값의 하한값은 0이라도 상관없지만, 0.01인 경우가 보다 바람직하다. 0.01 이상이면, 밀착성, 용제 용해성, 극성기를 갖는 화합

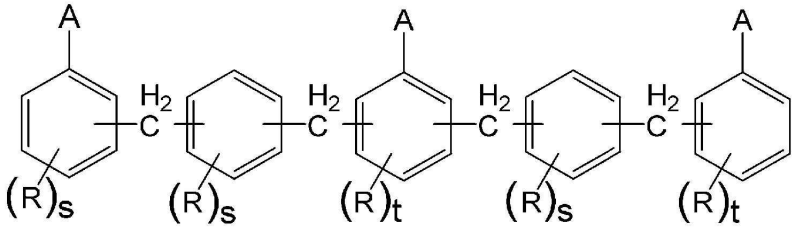
물과의 상용성이 향상하기 때문이다.



(2)

[0071]

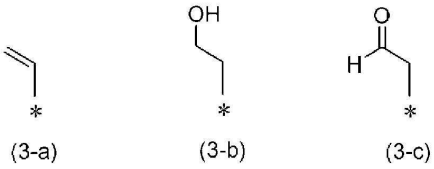
[0072] (식 (2) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 존재하고, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. s는 0~4의 정수이고, t는 0~3의 정수이다.)



(3)

[0073]

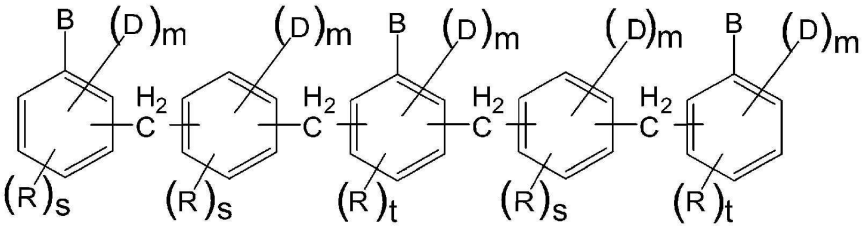
[0074] (식 (3) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. 복수 존재하는 A는 각각 독립적으로, 하기식 (3-a)~(3-c)의 어느 1종이다. s는 0~4의 정수, t는 0~3의 정수이다.)



(3-a) (3-b) (3-c)

[0075]

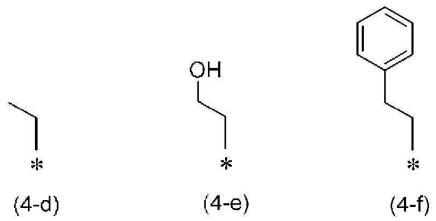
[0076] (식 (3-a)~(3-c) 중, *는, 식 (3)의 화합물의 방향환과의 결합 위치를 나타낸다.)



(4)

[0077]

[0078] (식 (4) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. 복수 존재하는 B는 각각 독립적으로, 하기식 (4-d) 또는 (4-e)이다. D는 하기식 (4-f)이다. 복수 존재하는 s는 각각 독립적으로 0~4의 정수, t는 0~3의 정수이다. 식 (4) 중의 5개의 m 중 1개가 1이고, 그 외의 4개는 0이다.)



(4-d) (4-e) (4-f)

[0079]

[0080] (식 (4-d)~(4-f) 중, *는, 식 (4)의 화합물의 방향환과의 결합 위치를 나타낸다.)

[0081] 일반적으로, 상기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물과 같은 부생성물은 정제에 의해 제거하는 것이 생각되지만, 상기식 (1)로 나타나는 화합물의 경우, 증류, 재결정, 물 세정 등 정제 방법에서는 상기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물을 제거하는 것이 어렵다. 구체적으로 설명하면, 상기식 (1)로 나타나는 화합물은 스티렌 구조를 관능기로서 갖기 때문에, 반응성이 높고, 증류 등의 과열이 필요한 정제 방법에서는 의도하지 않는 중합이 진행되어 버린다. 또한, 상기식 (1)로 나타나는 화합물은, 용제 증류 제거 후에 액상의 화합물인 점에서도 알 수 있는 바와 같이, 결정 구조를 취하기 힘들기 때문에, 수율 좋게 재결정시키는 것은 곤란하다. 또한, 물 세정은 특허문헌 3에 있어서도 이미 행하고 있지만 효과는 적다.

[0082] 이러한 점에서, 본 실시 형태에서는, 상기식 (1)로 나타나는 화합물의 합성 공정에 있어서 반응 온도나 용제량 및 용제의 혼합 비율을 조정함으로써, 상기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 생성량을 제어하고 있다. 상기식 (1)로 나타나는 화합물의 합성 방법의 상세는 후술한다.

[0083] 또한, 본 실시 형태에서는, 액체 크로마토그래피 질량 분석(이하, LC-MS라고도 함)에 의해 구조 분석을 행하고, 고속 액체 크로마토그래피(이하, HP-LC라고도 함)에 의해 상기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 함유량을 분석하고 있다.

[0084] <LC-MS>

[0085] 장치: 초고속 액체 크로마토그래프(UHPLC) 시스템(Ultimate3000), 질량 분석계(Q-Exactive(등록상표))(모두 서모피셔 사이언티픽사 제조)

[0086] 칼럼: ODS-2(지엘 사이언스사 제조)

[0087] 연결 용리액: 테트라하이드로푸란:물=3:1(그라디언트 없음)

[0088] 유속: 0.5ml/min.

[0089] 이온화 모드: ESI

[0090] 매스 레인지: m/z=150-2000

[0091] <HP-LC>

[0092] 장치: 바이너리 송액 유닛(LC-20AB), 온라인 탈기 유닛(DGU-20A3R), 오토샘플러(SIL-20A), 칼럼 오븐(CTO-20A), 시스템 컨트롤러(CBM-20A), 포토 다이오드 어레이 검출기(SPD-M20A)(모두 시마즈세이사쿠쇼 제조)

[0093] 칼럼: ODS-2(지엘 사이언스사 제조)

[0094] 연결 용리액: 테트라하이드로푸란:물=3:1(그라디언트 없음)

[0095] 유속: 0.5ml/min.

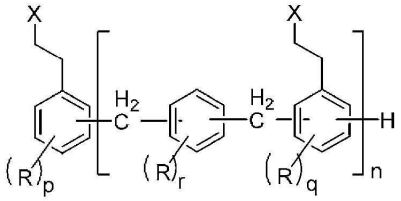
[0096] 칼럼 온도: 40℃

[0097] 검출: PDA(포토 다이오드 어레이 검출기)

[0098] 검출기: 274nm

[0099] 상기식 (1)로 나타나는 화합물의 수산기 당량은 100000g/eq. 이하인 것이 바람직하다. 수산기 당량이 100000g/eq. 이하이면, 전기 특성이나 저열성(低熱性)을 해치는 일 없이, 밀착성, 용제 용해성, 극성기를 갖는 화합물과의 상용성이 향상하기 때문이다.

[0100] 상기식 (1)로 나타나는 화합물은, 하기식 (5)로 나타나는 화합물로부터 유도된다.



(5)

[0101]

[0102] (식 (5) 중, 복수 존재하는 R은 각각 독립적으로 존재하고, 탄소수 1~10의 탄화수소기 또는 할로겐화 알킬기를 나타낸다. p, r은 0~4의 정수, q는 0~3의 정수이고, n은 반복수로서, n의 평균값 n_{ave}는 $1 \leq n_{ave} \leq 20$을 충족한다. X는 할로겐 원자를 나타낸다.)

[0103] 상기식 (5) 중의 R의 정의, p, r, q 및, n의 평균값 n_{ave}의 바람직한 범위는 상기식 (1)과 동일하다. 반응성과 원료의 안정성의 관점에서, R이 할로겐화 알킬기를 나타낼 때의 R 중의 할로겐 원자 및, X로서는 브롬 원자 혹은 염소 원자가 바람직하고, 브롬 원자가 특히 바람직하다.

[0104] 상기식 (1)로 나타나는 화합물은, 예를 들면, 상기식 (5)로 나타나는 화합물을 염기성 촉매 존재하, 용제 중에서 탈할로겐화 수소 반응(dehydrohalogenation)시키는 방법으로 얻을 수 있다. 사용하는 용제의 양은, 식 (5)로 나타나는 화합물의 4~7중량배인 것이 바람직하다.

[0105] 사용하는 용제로서는, 비프로톤성 극성 용제가 바람직하고, 디메틸술폰, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0106] 또한, 비프로톤성 극성 용제에 비수용성 용제를 병용하여 혼합 용제로 하는 것도 바람직하다. 이 경우, 비프로톤성 극성 용제로서는, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, N-메틸피롤리돈이 바람직하다. 비수용성 용제로서는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 헥산, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산이 바람직하다. 이들 중 가장 바람직한 조합으로서는, 디메틸술폭사이드와 톨루엔의 조합이다.

[0107] 상기 혼합 용제에 있어서, 상기 비프로톤성 극성 용제는 상기 비수용성 용제의 1~10중량배 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1~8배, 특히 바람직하게는 2~6배이다. 1배 미만의 경우는 반응이 진행되기 어려워져, 원료가 잔존할 우려가 있다. 10배를 초과하는 경우, 반응 촉진 효과는 높기는 하지만, 상기식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 생성량이 증가하기 쉽다. 본 반응은 반응 후반에서 비프로톤성 극성 용제층 및 비수용성 용제층의 2층으로 분리한 상태로 반응이 진행되기 때문에, 계면에서의 반응성을 제어하는 관점에서 상기 범위가 바람직하다.

[0108] 사용하는 용제의 총량은 상기식 (5)로 나타나는 화합물에 대하여, 1~9중량배인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2~8중량배이고, 특히 바람직하게는 3~7중량배이다. 1중량배 미만의 경우는 염의 석출에 의해 교반이 곤란해질 우려가 있고, 9중량배보다 많은 경우는 가마 효율(1배치(batch)로 합성할 수 있는 수지의 득량)이 현저하게 저하할 우려가 있다.

[0109] 반응 온도는 0~80℃인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~70℃, 더욱 바람직하게는 26~60℃이다. 0℃ 미만은 반응이 충분히 진행되지 않을 우려가 있고, 80℃보다 높으면 스티렌 구조의 중합 반응이 병발하기 때문에, 겔화가 진행되어 버릴 우려가 있다.

[0110] 촉매는 특별히 한정되지 않지만, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 칼륨 등의 염기성 촉매를 들 수 있다. 완전하게 탈할로겐화 수소 반응을 진행시키는 것은 곤란한 점에서, 비프로톤성 극성 용제를 기질에 대하여 대과잉으로 이용해도 좋고, 탈할로겐화 수소 반응은 2회 혹은 3회 이상의 복수회 반복하여 행해도 좋다. 예를 들면 유기 용매 중에서 염기 촉매 존재하, 상기식 (2)로 나타나는 화합물의 탈할로겐화 수소 반응을 실시하여 얻어진 용액을 물 세정 후, 재차 반응 용기로 되돌리고, 염기 촉매를 더하여 재차 반응시켜도 좋다. 이렇게 함으로써 탈할로겐화 수소화 반응의 진행도를 높일 수 있다. 즉 목적 화합물 중에 포함되는 잔존 할로겐의 질량 농도를 감소시키는 것이 가능하다. 잔존 할로겐의 질량 농도로서는 목적물 중 1~10000ppm이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~1000ppm, 더욱 바람직하게는 1~750ppm이다. 상기식 (1)로 나타나는 화합물 중에 포함되는 잔존 할로겐의 질량 농도가 많으면, 고주파에 노출되었을 때에 분자 진동을 일으켜, 특히 유전 정접 등의 전기 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다. 또한, 잔존 할로겐의 질량 농도가 많은 경우, HAST 시험(High Accelerated Stress

Test) 등의 환경 시험에 있어서, 금속 부식이나 이온 마이그레이션 등의 문제를 일으킬 리스크가 증대할 우려가 있기 때문에, 상기 할로겐 함유량인 것이 바람직하다.

[0111] 상기식 (5)로 나타나는 화합물의 제법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물과 비스할로겐화 메틸아릴 화합물(혹은, 비스하이드록시메틸아릴 화합물 등)을 염산이나 술폰산, 활성 백토 등의 산 촉매하 반응시켜도 좋고, (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물과 비스하이드록시메틸아릴 화합물을 염산이나 술폰산, 활성 백토 등의 산 촉매하 반응시켜도 좋다. 술폰산 등을 촉매로 한 경우, 수산화 나트륨이나 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속으로 중화를 행하고 나서 추출 공정으로 진행해도 좋다. 추출 공정에 대해서는 톨루엔이나 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매를 단독으로 이용해도 좋고, 사이클로헥산이나 톨루엔 등의 비방향족 탄화수소를 병용해도 좋다. 추출 후, 폐수가 중성이 될 때까지 유기층을 물 세정하고, 이배포레이터 등을 이용하여 용제 및 과잉의 (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물을 증류 제거함으로써 목적의 분자 내에 적어도 2개 이상, 2-브로모에틸에틸벤젠 구조를 갖는 화합물을 얻을 수 있다.

[0112] (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물의 투입 비율로서는, 비스할로겐화 메틸아릴 화합물(혹은, 비스하이드록시메틸아릴 화합물 등) 1몰에 대하여, 1.0~4.0배인 것이 바람직하고, 1.0~3.0배인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1.0~2.0배이다. 투입 비율이 4.0배 이하이면, 상기식 (1)로 나타나는 화합물을 함유하는 수지 용액을 냉장, 혹은 냉동 보관했을 때의 현저한 결정의 석출을 회피할 수 있다. 또한, 투입 비율이 1.0배 이상이면 고분자량체의 현저한 생성을 회피할 수 있어, 물 세정에 의한 정제가 가능해진다.

[0113] 상기식 (5)로 나타나는 화합물 중, 식 (5) 중의 n이 1인 화합물의 함유율은, GPC 분석의 RI(시차 굴절률) 검출기를 이용하여, 크로마토그램의 슬라이스 데이터를 취득하고, 식 (5)로 나타나는 화합물에 상당하는 슬라이스 데이터의 면적(신호값의 시간 적분값)의 총 합에 대한, 식 (5) 중의 n이 1인 화합물에 상당하는 슬라이스 데이터의 면적의 비율(면적 백분율)로부터 구할 수 있다. 상기식 (5) 중의 n이 1인 화합물의 함유율(면적 백분율)로서는 25~75%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~60%이고, 더욱 바람직하게는 35~50%이다. 75%보다 많으면 상기식 (1)로 나타나는 화합물을 함유하는 수지 용액을 냉장, 혹은 냉동 보관했을 때의 현저한 결정의 석출의 우려가 있다. 또한, 25% 미만에서는 고분자량체의 반응성이 저하할 우려가 있다. 이는, 상기식 (5)로 나타나는 화합물로부터 유도되는 상기식 (1)로 나타나는 화합물을 상기 바람직한 조건으로 합성하는 경우, 고분자량체일수록 반응이 진행되기 어렵기 때문이다.

[0114] (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, (2-브로모에틸)벤젠, 1-(2-브로모에틸)-2-메틸벤젠, 1-(2-브로모에틸)-3-메틸벤젠, 1-(2-브로모에틸)-4-메틸벤젠, 1-(2-브로모에틸)-2,3-디메틸벤젠, 1-(2-브로모에틸)-2,4-디메틸벤젠, 1-(2-브로모에틸)-2,5-디메틸벤젠, 1-(2-브로모에틸)-2,6-디메틸벤젠 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 탄소수가 많으면 용제 용해성은 향상하지만, 내열성이 저하하기 때문에, 무치환 또는 탄소수 1~3의 알킬기로 치환되어 있는 것이 바람직하고, 무치환 또는 탄소수 1~2의 알킬기로 치환되어 있는 것이 보다 바람직하고, 무치환 또는 메틸기로 치환되어 있는 것이 가장 바람직하다.

[0115] 비스할로겐화 메틸아릴 화합물로서는, 예를 들면, o-자일릴렌디플루오라이드, m-자일릴렌디플루오라이드, p-자일릴렌디플루오라이드, o-자일릴렌디클로라이드, m-자일릴렌디클로라이드, p-자일릴렌디클로라이드, o-자일릴렌디브로마이드, m-자일릴렌디브로마이드, p-자일릴렌디브로마이드, o-자일릴렌디아이오다이드, m-자일릴렌디아이오다이드, p-자일릴렌디아이오다이드 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 합성 시의 원료의 반응성의 관점에서, 클로라이드계 화합물, 브로마이드계 화합물, 아이오다이드계 화합물이 바람직하고, 보다 바람직하게는 클로라이드계 화합물, 브로마이드계 화합물을 들 수 있다.

[0116] 비스하이드록시메틸아릴 화합물로서는, 예를 들면, o-벤젠디메탄올, m-벤젠디메탄올, p-벤젠디메탄올, 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다. 이들의 사용량은, (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물 1질량부에 대하여 0.05~0.8질량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~0.6질량부이다.

[0117] (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물과 할로겐화 메틸아릴 화합물 등의 반응 시, 필요에 따라, 촉매로서 염산, 인산, 황산, 포름산, p-톨루엔술폰산, 메탄술폰산 외에, 염화 알루미늄, 염화 아연 등의 루이스산, 활성 백토, 산성 백토, 화이트 카본, 제올라이트, 실리카 알루미나 등의 고체산, 산성 이온 교환 수지 등을 이용할 수 있다. 이들은 단독으로도 2종 이상 병용해도 좋다. 촉매의 사용량은, 사용되는 (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물 1몰에 대하여 0.05~0.8몰이고, 바람직하게는 0.1~0.7몰이다. 촉매의 사용량이 지나치게 많으면 반

응 용액의 점도가 지나치게 높아 교반이 곤란해질 우려가 있고, 지나치게 적으면 반응의 진행이 느려질 우려가 있다. 반응은 헥산, 사이클로헥산, 옥탄, 톨루엔, 자일렌 등의 유기 용제를 필요에 따라 선택하여 사용하여 행해도 좋고, 무용제로 행해도 좋다. 예를 들면, (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물, 할로겐화 메틸아릴 화합물 및, 용제의 혼합 용액에 산성 촉매를 첨가한 후, 촉매가 물을 포함하는 경우는 공비(共沸)에 의해 물을 계내로부터 제거한다. 이러한 후에, 40～180℃, 바람직하게는 50～170℃에서 0.5～40시간 반응을 행한다. 반응 종료 후, 알칼리 수용액으로 산성 촉매를 중화해도 좋지만, 중화하지 않고 물 세정 공정으로 진행할 수도 있다. 물 세정 공정에 대해서는 유층에 비수용성 유기 용제를 더하여 폐수가 중성이 될 때까지 물 세정을 반복한다.

[0118] 상기식 (5)로 나타나는 화합물의 연화점은 80℃ 이하가 바람직하고, 70℃ 이하가 보다 바람직하다. 연화점이 80℃ 이하이면 상기식 (5)로 나타나는 화합물을 상기식 (1)로 나타나는 화합물로 유도했을 때의 점도가 낮아진다. 이에 따라, 유동성의 확보가 용이해져, 유리 크로스나 탄소 섬유 등의 섬유상 재료로의 함침성이 손상되지 않는 데다가, 프리프레그화 등 경화성 수지 조성물을 반(半)경화 상태로 하는 것(B 스테이지화)이 용이해진다. 희석 용제를 늘려서 점도를 낮춘 경우, 함침 공정에 있어서 경화성 수지 조성물이 섬유상 재료에 대하여 충분히 부착되지 않을 가능성이 있다.

[0119] [중합 금지제]

[0120] 본 실시 형태의 화합물 및, 경화성 수지 조성물은, 중합 금지제를 함유해도 좋다. 중합 금지제를 함유함으로써 보관 안정성이 향상함과 함께, 반응 개시 온도를 제어할 수 있다. 반응 개시 온도를 제어함으로써, 유동성의 확보가 용이해져, 유리 크로스 등으로의 함침성이 손상되지 않는 데다가, 프리프레그화 등 B 스테이지화가 용이해진다. 프리프레그화 시에 중합 반응이 지나치게 진행되면 적층 공정에서 적층이 곤란해지는 등의 문제가 발생하기 쉽다.

[0121] 중합 금지제는, 상기식 (1)로 나타나는 화합물을 합성할 때에 첨가해도, 합성 후에 첨가해도 좋다. 중합 금지제의 사용량은, 상기식 (1)로 나타나는 화합물 100중량부에 대하여, 0.008～1중량부, 바람직하게는 0.01～0.5중량부이다.

[0122] 중합 금지제로서는, 예를 들면, 페놀계, 황계, 인계, 힌더드 아민계, 니트로소계, 니트로옥실 라디칼계 등을 들 수 있다. 또한, 중합 금지제는 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다. 이들 중 본 실시 형태에서는, 페놀계, 힌더드 아민계, 니트로소계, 니트로옥실 라디칼계가 바람직하다.

[0123] 상기 페놀계 중합 금지제로서는, 예를 들면, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸, 부틸화 하이드록시아니솔, 2,6-디-t-부틸-p-에틸페놀, 스테아릴-β-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 이소옥틸-3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트,
2,4-비스-(n-옥틸티오)-6-(4-하이드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 2,4-비스[(옥틸티오)메틸]-o-크레졸, 등의 모노페놀류, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 트리에틸렌글리콜-비스[3-(3-t-부틸-5-메틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], N,N'-헥사메틸렌비스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시-하이드로신남아미드), 2,2-티오-디에틸렌비스[3-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질포스포네이트-디에틸에스테르, 3,9-비스[1,1-디메틸-2-{β-(3-t-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시}에틸]2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, 비스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질술폰산 에틸)칼슘 등의 비스페놀류, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-t-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠, 테트라키스-[메틸렌-3-(3',5'-디-t-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 비스[3,3'-비스-(4'-하이드록시-3'-t-부틸페닐)부틸릭애시드]글리콜에스테르, 트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3',5'-디-t-부틸-4'-하이드록시벤질)-S-트리아진-2,4,6-(1H,3H,5H)트리온, 토코페놀 등의 고분자형 페놀류 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0124] 상기 황계 중합 금지제로서는, 예를 들면, 디라우릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0125] 상기 인계 중합 금지제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 페닐디이소데실포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨포스파이트, 트리스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 사이클릭네오펜탄테트라일비스(옥타데실)포스파이트, 사이클릭네오펜탄테트라일비스(2,4-디-t-부틸페닐)포스파이트, 사이클릭네오펜탄테트라일비스(2,4-디-t-부틸-4-메틸페닐)포스파이트, 비스[2-t-부틸-6-메틸-4-{2-

(옥타데실옥시카보닐)에틸}페닐]하이드로겐포스파이트 등의 포스파이트류, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10-데실옥시-9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등의 옥사포스파페난트렌옥사이드류 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0126] 상기 힌더드 아민계 중합 금지제로서는, 예를 들면, 가부시키가이샤 ADEKA 제조 아데카스타브 LA-40MP, 아데카스타브 LA-40Si, 아데카스타브 LA-402AF, 아데카스타브 LA-87, 아데카스타브 LA-82, 아데카스타브 LA-81, 아데카스타브 LA-77Y, 아데카스타브 LA-77G, 아데카스타브 LA-72, 아데카스타브 LA-68, 아데카스타브 LA-63P, 아데카스타브 LA-57, 아데카스타브 LA-52, BASF 재팬 가부시키가이샤 제조 Chimassorb2020FDL, Chimassorb944FDL, Chimassorb944LD, Tinuvin622SF, TinuvinPA144, Tinuvin765, Tinuvin770DF, TinuvinXT55FB, Tinuvin111FDL, Tinuvin783FDL, Tinuvin791FB 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0127] 상기 니트로소계 중합 금지제로서는, 예를 들면, p-니트로소페놀, N-니트로소디페닐아민, N-니트로소페닐하이드록시아민의 암모늄염(쿠페론) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 중, 바람직하게는, N-니트로소페닐하이드록시아민의 암모늄염(쿠페론)이다.

[0128] 상기 니트로옥실 라디칼계 중합 금지제로서는, 예를 들면, 디-tert-부틸니트로옥사이드, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-벤조일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0129] [폴리페닐렌에테르 화합물]

[0130] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 폴리페닐렌에테르 화합물을 함유해도 좋다.

[0131] 폴리페닐렌에테르 화합물로서는, 내열성과 전기 특성의 관점에서, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 폴리페닐렌에테르 화합물인 것이 바람직하고, 아크릴기, 메타크릴기, 또는 스티렌 구조를 갖는 폴리페닐렌에테르 화합물인 것이 더욱 바람직하다. 시판품으로서는, SA-9000(SABIC사 제조, 메타크릴기를 갖는 폴리페닐렌에테르 화합물)이나 OPE-2St 1200(미츠비시가스카가쿠사 제조, 스티렌 구조를 갖는 폴리페닐렌에테르 화합물) 등을 들 수 있다.

[0132] 폴리페닐렌에테르 화합물의 수 평균 분자량(Mn)은, 500～5000인 것이 바람직하고, 2000～5000인 것이 보다 바람직하고, 2000～4000인 것이 보다 바람직하다. 분자량이 500 미만이면, 경화물의 내열성으로서는 충분한 것이 얻어지지 않는 경향이 있다. 또한, 분자량이 5000보다 크면, 용융 점도가 높아져, 충분한 유동성이 얻어지지 않기 때문에, 성형 불량이 되기 쉬워지는 경향이 있다. 또한, 반응성도 저하하고, 경화 반응에 긴 시간을 필요로 하여, 경화계에 취입되지 않고 미반응의 것이 증가하고, 경화물의 유리 전이 온도가 저하하여, 경화물의 내열성이 저하하는 경향이 있다.

[0133] 폴리페닐렌에테르 화합물의 수 평균 분자량이 500～5000이면, 우수한 유전 특성을 유지한 채로, 우수한 내열성 및 성형성 등을 발현시킬 수 있다. 또한, 여기에서의 수 평균 분자량은, 구체적으로는, 겔 투과 크로마토그래피 등을 이용하여 측정할 수 있다.

[0134] 폴리페닐렌에테르 화합물은, 중합 반응에 의해 얻어진 것이라도, 수 평균 분자량 10000～30000 정도의 고분자량의 폴리페닐렌에테르 화합물을 재분배 반응시켜 얻어진 것이라도 좋다. 또한, 이들을 원료로 하여, 메타크릴클로라이드, 아크릴클로라이드, 클로로메틸스티렌 등, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물과 반응시킴으로써 라디칼 중합성을 부여해도 좋다. 재분배 반응에 의해 얻어진 폴리페닐렌에테르 화합물은, 예를 들면, 고분자량의 폴리페닐렌에테르 화합물을 톨루엔 등의 용매 중에서, 페놀 화합물과 라디칼 개시제와의 존재하에서 가열하여 재분배 반응시켜 얻어진다. 이와 같이 재분배 반응에 의해 얻어지는 폴리페닐렌에테르 화합물은, 분자쇄의 양 말단에 경화에 기여하는 페놀계 화합물에 유래하는 수산기를 갖기 때문에, 더욱 높은 내열성을 유지할 수 있는 것에 더하여, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물로 변성한 후도 분자쇄의 양 말단에 관능기를 도입할 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 중합 반응에 의해 얻어진 폴리페닐렌에테르 화합물은, 우수한 유동성을 나타내는 점에서 바람직하다.

[0135] 폴리페닐렌에테르 화합물의 분자량의 조정은, 중합 반응에 의해 얻어진 폴리페닐렌에테르 화합물의 경우, 중합 조건 등을 조정함으로써 행할 수 있다. 또한, 재분배 반응에 의해 얻어진 폴리페닐렌에테르 화합물의 경우는, 재분배 반응의 조건 등을 조정함으로써, 얻어지는 폴리페닐렌에테르 화합물의 분자량을 조정할 수 있다. 보다 구체적으로는, 재분배 반응에 있어서 이용하는 페놀계 화합물의 배합량을 조정하는 것 등이 생각된다. 즉, 페

놀계 화합물의 배합량이 많을수록, 얻어지는 폴리페닐렌에테르 화합물의 분자량이 낮아진다. 이 때, 재분배 반응을 받는 고분자량의 폴리페닐렌에테르 화합물로서는, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌에테르) 등을 이용할 수 있다. 또한, 상기 재분배 반응에 이용되는 페놀계 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 비스페놀A, 페놀노볼락, 크레졸노볼락 등과 같이, 페놀성 수산기를 분자 중에 2개 이상 갖는 다관능의 페놀계 화합물이 바람직하게 이용된다. 이들은, 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0136] 폴리페닐렌에테르 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 상기식 (1)로 나타나는 화합물 100질량부에 대하여, 5~1000질량부인 것이 바람직하고, 10~750질량부인 것이 보다 바람직하다. 폴리페닐렌에테르 화합물의 함유량이 상기 범위이면, 내열성 등이 우수할 뿐만 아니라, 폴리페닐렌에테르 화합물이 갖는 우수한 유전 특성이 충분히 발휘된 경화물이 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0137] [폴리부타디엔 및 이 변성물]

[0138] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 폴리부타디엔 및 이 변성물을 함유해도 좋다.

[0139] 폴리부타디엔 및 이 변성물이란, 폴리부타디엔, 혹은 폴리부타디엔에 유래하는 구조를 분자 내에 갖는 화합물이다. 폴리부타디엔에 유래하는 구조는 수소 첨가에 의해, 불포화 결합이 일부, 혹은 모두 단결합으로 변환되어 있어도 좋다.

[0140] 폴리부타디엔 및 이 변성물로서는, 예를 들면, 폴리부타디엔, 수산기 말단 폴리부타디엔, 말단 (메타)아크릴레이트화 폴리부타디엔, 카본산 말단 폴리부타디엔, 아민 말단 폴리부타디엔, 스티렌부타디엔 고무 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다. 이들 중, 유전 특성의 관점에서 폴리부타디엔 혹은 스티렌부타디엔 고무가 바람직하다. 스티렌부타디엔 고무(SBR)로서는 예를 들면, RICON-100, RICON-181, RICON-184(모두 크레이밸리사 제조), 1,2-SBS(니혼소다사 제조) 등을 들 수 있고, 폴리부타디엔으로서는, B-1000, B-2000, B-3000(모두 니혼소다사 제조) 등을 들 수 있다. 폴리부타디엔 및 스티렌부타디엔 고무의 분자량으로서는 중량 평균 분자량 500~10000이 바람직하고, 보다 바람직하게는 750~7500, 더욱 바람직하게는 1000~5000이다. 상기 범위의 하한 이하에서는 휘발량이 많아, 프리프레그 작성 시의 고형분 조정이 곤란해지고, 상기 범위의 상한 이상에서는, 다른 경화성 수지와의 상용성이 악화된다. 일반적으로, 비스말레이미드나 폴리말레이미드와 같은 산소나 질소 등의 헤테로 원자를 포함하는 화합물의 경우, 그의 극성에 기인하여, 주로 탄화수소로 구성되는 화합물 혹은 탄화수소만으로 이루어지는 화합물과 같은 저극성 화합물과의 상용성의 담보가 곤란하다. 한편, 상기식 (1)로 나타나는 화합물은, 그 자체가 산소나 질소 등의 헤테로 원자를 적극적으로 도입한 골격 설계가 아닌 것에 기인하여, 저극성 또한 저유전 특성을 갖는 재료나, 탄화수소만으로 구성되는 화합물과의 상용성도 우수하다.

[0141] 폴리부타디엔 및 이 변성물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 상기식 (1)로 나타나는 화합물 100질량부에 대하여, 5~1000질량부인 것이 바람직하고, 10~750질량부인 것이 보다 바람직하다. 폴리부타디엔 및 이 변성물이 상기 범위이면, 내열성 등이 우수할 뿐만 아니라, 폴리부타디엔 및 이 변성물이 갖는 우수한 유전 특성이 충분히 발휘된 경화물이 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0142] [폴리스티렌 및 이 변성물]

[0143] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 폴리스티렌 및 이 변성물을 함유해도 좋다.

[0144] 폴리스티렌 및 이 변성물이란, 폴리스티렌, 혹은 폴리스티렌에 유래하는 구조를 분자 내에 갖는 화합물이다.

[0145] 폴리스티렌 및 이 변성물로서는, 예를 들면, 폴리스티렌, 스티렌·2-이소프로페닐-2-옥사졸린 공중합체(에포크로스 RPS-1005, RP-61 모두 니혼쇼쿠바이사 제조), SEP(스티렌-에틸렌·프로필렌 공중합체: 셉톤 1020 쿠라레사 제조), SEPS(스티렌-에틸렌·프로필렌-스티렌 공중합체: 셉톤 2002, 셉톤 2004F, 셉톤 2005, 셉톤 2006, 셉톤 2063, 셉톤 2104 모두 쿠라레사 제조), SEEPS(스티렌-에틸렌/에틸렌·프로필렌-스티렌 블록 공중합체: 셉톤 4003, 셉톤 4044, 셉톤 4055, 셉톤 4077, 셉톤 4099 모두 쿠라레사 제조), SEBS(스티렌-에틸렌·부틸렌-스티렌 블록 공중합체: 셉톤 8004, 셉톤 8006, 셉톤 8007L 모두 쿠라레사 제조), SEEPS-OH(스티렌-에틸렌/에틸렌·프로필렌-스티렌 블록 공중합체의 말단에 수산기를 갖는 화합물: 셉톤 HG252 쿠라레사 제조), SIS(스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체: 셉톤 5125, 셉톤 5127 모두 쿠라레사 제조), 수소 첨가 SIS(수소 첨가 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체: 하이브라 7125F, 하이브라 7311F 모두 쿠라레사 제조), SIBS(스티렌-이소부틸렌-스티렌 블록 공중합체: SIBSTAR073T, SIBSTAR102T, SIBSTAR103T(모두 가네카사 제조), 셉톤 V9827(쿠라레사 제조)) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다. 폴리스티렌 및 이 변성물은, 보다 높은 내열성을 갖고, 또한 산화 열화하기 어렵기 때문에, 불포화 결합을 갖지 않

는 것이 바람직하다. 또한, 폴리스티렌 및 이 변성물의 중량 평균 분자량은 10000 이상이면 특별히 제한은 없지만, 지나치게 크면 폴리페닐렌에테르 화합물 외에, 중량 평균 분자량 50～1000 정도의 저분자량 성분 및, 중량 평균 분자량 1000～5000 정도의 올리고머 성분과의 상용성이 악화되어, 혼합 및 용제 안정성의 담보가 곤란하게 되는 점에서, 10000～300000 정도인 것이 바람직하다.

[0146] 폴리스티렌 및 이 변성물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 상기식 (1)로 나타나는 화합물 100질량부에 대하여, 5～1000질량부인 것이 바람직하고, 10～750질량부인 것이 보다 바람직하다. 스티렌 및 이 변성물이 상기 범위이면, 내열성 등이 우수할 뿐만 아니라, 폴리스티렌 및 이 변성물이 갖는 우수한 유전 특성이 충분히 발휘된 경화물이 얻어지는 점에서 바람직하다.

[0147] [무기 충전제]

[0148] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 무기 충전제를 함유해도 좋다. 무기 충전제로서는, 예를 들면, 용융 실리카, 결정 실리카, 다공질 실리카, 알루미나, 지르콘, 규산 칼슘, 탄산 칼슘, 석영분(粉), 탄화 규소, 질화 규소, 질화 붕소, 지르코니아, 질화 알루미늄, 그래파이트, 포스테라이트, 스테아타이트, 스피넬, 멀라이트, 티타니아, 탤크, 클레이, 산화철 아스베스토, 유리 분말 등의 분체, 또는 이들을 구형상 혹은 파쇄상으로 한 무기 충전재 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0149] 무기 충전재를 반도체 봉지용의 경화성 수지 조성물을 얻는 경우의 사용량은 경화성 수지 조성물 100질량부 중, 바람직하게는 80～92질량부이고, 더욱 바람직하게는 83～90질량부이다. 또한, 층간 절연층 형성 재료, 동(銅) 클래드 적층판이나 프리프레그, RCC 등의 기판 재료용의 경화성 수지 조성물을 얻는 경우, 상기의 무기 충전재의 사용량은 경화성 수지 조성물 100질량부 중, 바람직하게는 5～80질량부, 더욱 바람직하게는 10～60질량부이다.

[0150] [경화 촉진제]

[0151] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 경화 촉진제를 첨가함으로써 경화성을 향상시킬 수도 있다. 경화 촉진제로서는, 자외선이나 가시광의 조사 또는 가열에 의해 음이온을 발생함으로써 경화 반응을 촉진하는 음이온계 경화 촉진제 혹은, 자외선이나 가시광의 조사 또는 가열에 의해 양이온을 발생함으로써 경화 반응을 촉진하는 양이온계 경화 촉진제가 바람직하다.

[0152] 음이온계 경화 촉진제로서는 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸 등의 이미다졸류, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등의 트리알킬아민, 4-디메틸아미노피리딘, 벤질디메틸아민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 1,8-디아자바이사이클로(5,4,0)-운데센 등을 들 수 있고, 4-디메틸아미노피리딘, 1,8-디아자바이사이클로(5,4,0)-운데센이 바람직하다. 그 외, 트리페닐포스핀 등의 포스핀류, 테트라부틸암모늄염, 트리이소프로필메틸암모늄염, 트리메틸데카닐암모늄염, 세틸트리메틸암모늄염, 헥사데실트리메틸암모늄하이드록사이드 등의 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0153] 양이온계 경화 촉진제로서는 예를 들면, 트리페닐벤질포스포늄염, 트리페닐에틸포스포늄염, 테트라부틸포스포늄염 등의 4급 포스포늄염(4급염의 카운터 이온은 할로겐, 유기산 이온, 수산화물 이온 등, 특별히 지정은 없지만, 특히 유기산 이온, 수산화물 이온이 바람직함), 옥틸산 주석, 카본산 아연(2-에틸헥산산 아연, 스테아르산 아연, 베헨산 아연, 미리스트산 아연), 인산 에스테르 아연(옥틸 인산 아연, 스테아릴 인산 아연) 등의 전이 금속 화합물(전이 금속염) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0154] 경화 촉진제의 배합량은, 경화성 수지 조성물 중의 무기 충전제(필러)를 제외한 불휘발분의 합계 100질량부에 대하여 0.01～5.0질량부가 필요에 따라서 이용된다.

[0155] [중합 개시제]

[0156] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 중합 개시제를 첨가함으로써 경화성을 향상시킬 수도 있다. 중합 개시제로서는, 에틸렌성 불포화 결합 등의 올레핀 관능기를 중합시키는 것이 가능한 화합물이고, 올레핀메타세시스 중합 개시제, 음이온 중합 개시제, 양이온 중합 개시제 외에, 라디칼 중합 개시제를 들 수 있다. 이 중에서도 경화성 및 적절한 안정성을 갖는 라디칼 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 몰리브덴을 중심 금속으로 하는 Schrock 촉매 등의 올레핀메타세시스 중합 개시제, BuLi 등의 음이온 중합 개시제나, 트리에틸알루미늄 등의 양이온 중합 개시제의 경우, 공기 중의 수분과 반응해 버리는 등 안정성이 부족하다.

[0157] 라디칼 중합 개시제란 자외선이나 가시광의 조사 또는 가열에 의해 라디칼을 발생시키고, 연쇄 중합 반응을 개시시키는 화합물을 말한다. 이용할 수 있는 라디칼 중합 개시제로서는, 유기 과산화물, 아조계 화합물, 벤조피나콜류 등을 들 수 있고, 경화 온도 제어나 아웃가스 억제, 분해물의 전기 특성으로의 영향이 적은 점에서 유기 과산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0158] 상기 유기 과산화물로서는, 예를 들면, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 아세틸아세톤퍼옥사이드 등의 케톤퍼옥사이드류, 과산화 벤조일 등의 디아실퍼옥사이드류, 디쿠밀퍼옥사이드, 1,3-비스-(t-부틸퍼옥시이소프로필)-벤젠 등의 디알킬퍼옥사이드류, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 1,1-디-t-부틸퍼옥시사이클로헥산 등의 퍼옥시케탈류, α-쿠밀퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오데카노에이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-아밀퍼옥시벤조에이트 등의 알킬퍼에스테르류, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, 비스(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시이소프로필카보네이트, 1,6-비스(t-부틸퍼옥시카보닐옥시)헥산 등의 퍼옥시카보네이트류, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시옥토에이트, 라우로일퍼옥사이드 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다. 상기 유기 과산화물 중에서도, 케톤퍼옥사이드류, 디아실퍼옥사이드류, 하이드로퍼옥사이드류, 디알킬퍼옥사이드류, 퍼옥시케탈류, 알킬퍼에스테르류, 퍼옥시카보네이트류 등이 바람직하고, 디알킬퍼옥사이드류가 보다 바람직하다.

[0159] 상기 아조계 화합물로서는, 예를 들면, 아조비스이소부티로니트릴, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0160] 중합 개시제의 첨가량으로서는, 경화성 수지 조성물 중의 무기 충전제(필러)를 제외한 불휘발분의 합계를 100질량부로 한 경우, 0.01~5질량부가 바람직하고, 0.01~3질량부가 특히 바람직하다. 이용하는 중합 개시제의 양이 0.01질량부 미만이면 중합 반응 시에 분자량이 충분히 신장하지 않을 우려가 있고, 5질량부보다 많으면 유전율, 유전 정접 등의 유전 특성을 해칠 우려가 있다.

[0161] [난연제]

[0162] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 난연제를 이용해도 좋다. 난연제로서는, 예를 들면, 할로겐계 난연제, 무기계 난연제(안티몬 화합물, 금속 수산화물, 질소 화합물, 붕소 화합물 등), 인계 난연제 등을 들 수 있지만, 할로겐 프리 난연성을 달성하는 관점에서 인계 난연제가 바람직하다.

[0163] 상기 인계 난연제로서는 반응형의 것이라도 첨가형의 것이라도 좋다. 구체예로서는, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자일레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크레실-디-2,6-자일레닐포스페이트, 1,3-페닐렌비스(디자일레닐포스페이트), 1,4-페닐렌비스(디자일레닐포스페이트), 4,4'-비페닐(디자일레닐포스페이트) 등의 인산 에스테르류, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 10(2,5-디하이드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드 등의 포스판류 외에, 에폭시 수지와 상기 포스판류의 활성 수소를 반응시켜 얻어지는 인 함유 에폭시 화합물, 적린 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다. 상기 예시 물질 중, 인산 에스테르류, 포스판류 또는 인 함유 에폭시 화합물이 바람직하고, 1,3-페닐렌비스(디자일레닐포스페이트), 1,4-페닐렌비스(디자일레닐포스페이트), 4,4'-비페닐(디자일레닐포스페이트) 또는 인 함유 에폭시 화합물이 특히 바람직하다.

[0164] 난연제의 함유량은 경화성 수지 조성물 중의 무기 충전제(필러)를 제외한 불휘발분의 합계를 100질량부로 한 경우, 0.1~0.6질량부의 범위인 것이 바람직하다. 0.1질량부 미만에서는 난연성이 불충분해질 우려가 있고, 0.6질량부보다 많으면 경화물의 흡습성, 유전 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다.

[0165] [광 안정제]

[0166] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 광 안정제를 이용해도 좋다. 광 안정제로서는, 힌더드 아민계의 광 안정제, 특히 HALS 등이 적합하다. HALS로서는, 예를 들면, 디부틸아민·1,3,5-트리아진·N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜-1,6-헥사메틸렌디아민과 N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민의 반응물, 숙신산 디메틸-1-(2-하이드록시에틸)-4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 반응물, 폴리〔{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}〕, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)〔〔3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐〕메틸〕부틸말로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리

딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 2-(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-2-n-부틸말론산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0167] 광 안정제의 함유량은, 경화성 수지 조성물 중의 무기 충전제(필러)를 제외한 불휘발분의 합계를 100질량부로 한 경우, 0.001~10질량부의 범위인 것이 바람직하다. 0.001질량부 미만에서는 광 안정 효과를 발현하는 데에 불충분해질 우려가 있고, 10질량부보다 많으면 경화물의 흡습성, 유전 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다.

[0168] [바인더 수지]

[0169] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 바인더 수지를 이용해도 좋다. 바인더 수지로서는, 예를 들면, 부티랄계 수지, 아세탈계 수지, 아크릴계 수지, 에폭시-나일론계 수지, NBR-페놀계 수지, 에폭시-NBR계 수지, 실리콘계 수지 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0170] 바인더 수지의 배합량은, 경화물의 난연성, 내열성을 해치지 않는 범위인 것이 바람직하고, 경화성 수지 조성물 중의 무기 충전제(필러)를 제외한 불휘발분의 합계를 100질량부로 한 경우, 0.05~50질량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05~20질량부이다.

[0171] [첨가제]

[0172] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 첨가제를 이용해도 좋다. 첨가제로서는, 예를 들면, 아크릴로니트릴 공중합체의 변성물, 폴리에틸렌, 불소 수지, 실리콘 겔, 실리콘 오일, 실란 커플링제와 같은 충전재의 표면 처리제, 이형제, 카본 블랙, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린 등의 착색제를 들 수 있다.

[0173] 첨가제의 배합량은, 경화성 수지 조성물 100질량부에 대하여 바람직하게는 1,000질량부 이하, 보다 바람직하게는 700질량부 이하의 범위이다.

[0174] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 추가로, 에폭시 수지, 활성 에스테르 화합물, 페놀 수지, 아민 수지, 말레이미드 화합물, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 이소시아네이트 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 시아네이트에스테르 수지 등을 이용해도 좋고, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다. 이들 화합물 중, 내열성, 밀착성, 유전 특성의 밸런스로부터, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 시아네이트에스테르 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 이들 화합물을 함유함으로써, 경화물의 깨지기 쉬움의 개선 및 금속으로의 밀착성을 향상할 수 있어, 땜납 리플로우 시나 냉열 사이클 등의 신뢰성 시험에 있어서의 패키지의 크랙을 억제할 수 있다.

[0175] 상기 화합물의 사용량은, 특별히 언급이 없는 경우, 상기식 (1)로 나타나는 화합물에 대하여, 바람직하게는 10질량배 이하, 더욱 바람직하게는 5질량배 이하, 특히 바람직하게는 3질량배 이하의 질량 범위이다. 또한, 바람직한 하한값은 0.1질량배 이상, 보다 바람직하게는 0.25질량배 이상, 더욱 바람직하게는 0.5질량배 이상이다. 상기 범위 내임으로써, 상기식 (1)로 나타나는 화합물의 내열성이나 유전 특성의 효과를 살리면서, 첨가하는 각 화합물의 효과를 부가할 수 있다. 이들 성분에 대해서는, 이하에 예시하는 것을 사용할 수 있다.

[0176] [에폭시 수지]

[0177] 에폭시 수지로서 바람직한 것을 이하에 예시하지만 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 에폭시 수지의 성상은 액상이라도 고형이라도 좋고, 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0178] 액상 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 에스테르 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지, 사이클로헥산형 에폭시 수지, 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지 및, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 구체예로서는, 「RE310S」, 「RE410S」(이상, 닛뽄가야쿠사 제조, 비스페놀 A형 에폭시 수지), 「RE303S」, 「RE304S」, 「RE403S」, 「RE404S」(이상, 닛뽄가야쿠사 제조, 비스페놀 F형 에폭시 수지), 「HP4032」, 「HP4032D」, 「HP4032SS」(이상, DIC사 제조, 나프탈렌형 에폭시 수지), 「828US」, 「jER828EL」, 「825」, 「828EL」(이상, 미츠비시케미컬사 제조, 비스페놀 A형 에폭시 수지), 「jE807」, 「1750」(이상, 미츠비시케미컬사 제조, 비스페놀 F형 에폭시 수지), 「jER152」(미츠비시케미컬사 제조, 페놀노볼락형 에폭시 수지), 「630」, 「630LSD」(이상, 미츠비시케미컬사 제조, 글리시딜아민형 에폭시 수지), 「ZX1059」(신닛테츠스미킨카가쿠사 제조, 비스페놀 A형 에폭시 수지와 비스페놀 F형 에폭시 수지의 혼합품), 「EX-721」(나가세켐텍스사 제조, 글리

시딜에스테르형 에폭시 수지), 「셀록사이드 2021P」(다이셀사 제조, 에스테르 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지), 「PB-3600」(다이셀사 제조, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지), 「ZX1658」, 「ZX1658GS」(이상, 신닛테츠스미킨카가쿠사 제조, 액상 1,4-글리시딜사이클로헥산형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0179] 고형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비자일레놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지가 바람직하고, 나프톨형 에폭시 수지, 비스페놀 AF형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지 및, 비페닐형 에폭시 수지를 들 수 있다. 구체예로서는, 「HP4032H」(DIC사 제조, 나프탈렌형 에폭시 수지), 「HP-4700」, 「HP-4710」(이상, DIC사 제조, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지), 「N-690」(DIC사 제조, 크레졸노볼락형 에폭시 수지), 「N-695」(DIC사 제조, 크레졸노볼락형 에폭시 수지), 「HP-7200」(DIC사 제조, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지), 「HP-7200」, 「HP-7200HH」, 「HP-7200H」(이상, DIC사 제조, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지), 「EXA-7311」, 「EXA-7311-G3」, 「EXA-7311-G4」, 「EXA-7311-G4S」, 「HP-6000」(이상, DIC사 제조, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지), 「EPPN-502H」(닛뽄가야쿠사 제조, 트리스페놀형 에폭시 수지), 「NC-7000L」, 「NC-7300」(이상, 닛뽄가야쿠사 제조, 나프톨-크레졸노볼락형 에폭시 수지), 「NC-3000H」, 「NC-3000」, 「NC-3000L」, 「NC-3100」(이상, 닛뽄가야쿠사 제조, 비페닐아르알킬형 에폭시 수지), 「XD-1000-2L」, 「XD-1000-L」, 「XD-1000-H」(이상, 닛뽄가야쿠사 제조, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지), 「ESN475V」(신닛테츠스미킨카가쿠사 제조, 나프톨형 에폭시 수지), 「ESN485」(신닛테츠스미킨카가쿠사 제조, 나프톨노볼락형 에폭시 수지), 「YX-4000H」, 「YX-4000」, 「YL6121」(이상, 미츠비시케미컬사 제조, 비페닐형 에폭시 수지), 「YX-4000HK」(미츠비시케미컬사 제조, 비자일레놀형 에폭시 수지), 「YX-8800」(미츠비시케미컬사 제조, 안트라센형 에폭시 수지), 「PG-100」, 「CG-500」(오사카가스케미컬사 제조, 플루오렌계 에폭시 수지), 「YL-7760」(미츠비시케미컬사 제조, 비스페놀 AF형 에폭시 수지), 「YL-7800」(미츠비시케미컬사 제조, 플루오렌형 에폭시 수지), 「jER1010」(미츠비시케미컬사 제조, 고체상 비스페놀 A형 에폭시 수지), 「jER1031S」(미츠비시케미컬사 제조, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0180] [활성 에스테르 화합물]

[0181] 활성 에스테르 화합물이란, 구조체 내에 에스테르 결합을 적어도 1개 포함하고, 또한, 에스테르 결합의 양측에 지방족쇄, 지방족환 또는 방향족환이 결합하고 있는 화합물을 말한다. 활성 에스테르 화합물로서는, 예를 들면, 페놀에스테르류, 티오페놀에스테르류, N-하이드록시아민에스테르류, 복소환 하이드록시 화합물의 에스테르류 등의 반응 활성이 높은 에스테르기를 1분자 중에 2개 이상 갖는 화합물을 들 수 있고, 카본산 화합물, 산염화물, 또는 티오카본산 화합물의 적어도 어느 화합물과, 하이드록시 화합물 또는 티올 화합물의 적어도 어느 화합물과의 축합 반응에 의해 얻어진다. 특히, 내열성 향상의 관점에서, 카본산 화합물, 또는 산 염화물과 하이드록시 화합물로부터 얻어질 때가 바람직하고, 하이드록시 화합물로서는 페놀 화합물 또는 나프톨 화합물이 바람직하다. 활성 에스테르 화합물은 1종 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.

[0182] 상기 카본산 화합물로서는, 예를 들면, 벤조산, 아세트산, 숙신산, 말레산, 이타콘산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 피로멜리트산 등을 들 수 있다.

[0183] 상기 산 염화물로서는, 예를 들면, 아세틸클로라이드, 아크릴산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드, 말로닐클로라이드, 숙신산 디클로라이드, 디글리콜릴클로라이드, 글루타르산 디클로라이드, 수베르산 디클로라이드, 세바스산 디클로라이드, 아디프산 디클로라이드, 도데칸디오일디클로라이드, 아젤라오일클로라이드, 2,5-푸란디카보닐디클로라이드, 프탈로일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드, 트리메스산 클로라이드, 비스(4-클로로카보닐페닐)에테르, 4,4'-디페닐디카보닐클로라이드, 4,4'-아조디벤조일디클로라이드 등을 들 수 있다.

[0184] 상기 페놀 화합물 및 상기 나프톨 화합물로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조르신, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 페놀프탈린, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 S, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 카테콜, α-나프톨, β-나프톨, 1,5-디하이드록시나프탈렌, 1,6-디하이드록시나프탈렌, 2,6-디하이드록시나프탈렌, 디하이드록시벤조페논, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 플로로글루신, 벤젠트리올, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 화합물, 페놀노볼락, 후술하는 페놀 수지 등을 들 수 있다. 여기에서, 「디사이클로펜타디엔형 디페놀 화합물」이란, 디사이클로펜타디엔 1분자에 페놀 2분자가 축합하여 얻어지

는 디페놀 화합물을 말한다.

[0185] 활성 에스테르 화합물의 바람직한 구체예로서는, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물, 페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물, 국제공개 제2020/095829호 실시예 2에 기재된 화합물, 국제공개 제2020/059625호에서 개시되어 있는 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물이 보다 바람직하다. 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조란, 페닐렌-디사이클로펜틸렌-페닐렌으로 이루어지는 2가의 구조 단위를 나타낸다.

[0186] 활성 에스테르 화합물의 시판품으로서는, 예를 들면, 디사이클로펜타디엔형 디페놀 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서, 「EXB9451」, 「EXB9460」, 「EXB9460S」, 「HPC-8000-65T」, 「HPC-8000H-65TM」, 「EXB-8000L-65TM」, 「EXB-8150-65T」(DIC사 제조), 나프탈렌 구조를 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「EXB9416-70BK」(DIC사 제조), 페놀노볼락의 아세틸화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「DC808」(미츠비시카가쿠사 제조), 페놀노볼락의 벤조일화물을 포함하는 활성 에스테르 화합물로서 「YLH1026」, 「YLH1030」, 「YLH1048」(미츠비시카가쿠사 제조), 페놀노볼락의 아세틸화물인 활성 에스테르계 경화제로서 「DC808」(미츠비시카가쿠사 제조), 인 원자 함유 활성 에스테르계 경화제로서 DIC사 제조의 「EXB-9050L-62M」 등을 들 수 있다.

[0187] 활성 에스테르 화합물 및 에폭시 수지의 배합비에 관해서는, 활성 에스테르 당량(α)과 에폭시 당량(β)의 비율(α/β)이 0.5~1.5인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8~1.2, 더욱 바람직하게는, 0.90~1.10이다. 상기 범위를 벗어나는 경우, 과잉이 된 에폭시기 혹은 활성 에스테르기가 계 중에 잔존할 우려가 있고, 고온 방치 시험(150℃, 1000시간 등)이나 고온 고습 조건하(온도: 85℃, 습도: 85% 등)에서의 장기 신뢰성 시험 등으로 특성이 악화될 우려가 있다.

[0188] [페놀 수지]

[0189] 페놀 수지란, 분자 내에 2개 이상 페놀성 수산기를 갖는 화합물이다. 페놀 수지로서는, 예를 들면, 페놀류와 알데히드류와의 반응물, 페놀류와 디엔 화합물과의 반응물, 페놀류와 케톤류와의 반응물, 페놀류와 치환 비페닐류와의 반응물, 페놀류와 치환 페닐류와의 반응물, 비스페놀류와 알데히드류와의 반응물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0190] 상기 각 원료의 구체예를 이하에 예시하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0191] <페놀류>

[0192] 페놀, 알킬 치환 페놀, 방향족 치환 페놀, 하이드로퀴논, 레조르신, 나프톨, 알킬 치환 나프톨, 디하이드록시벤젠, 알킬 치환 디하이드록시벤젠, 디하이드록시나프탈렌 등.

[0193] <알데히드류>

[0194] 포름알데히드, 아세트알데히드, 알킬알데히드, 벤즈알데히드, 알킬 치환 벤즈알데히드, 하이드록시벤즈알데히드, 나프트알데히드, 글루타르알데히드, 프탈알데히드, 크로톤알데히드, 신남알데히드, 푸르푸랄 등.

[0195] <디엔 화합물>

[0196] 디사이클로펜타디엔, 테르펜류, 비닐사이클로헥센, 노르보르나디엔, 비닐노르보르넨, 테트라하이드로인덴, 디비닐벤젠, 디비닐비페닐, 디이소프로페닐비페닐, 부타디엔, 이소프렌 등.

[0197] <케톤류>

[0198] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세토페논, 벤조페논, 플루오레논 등.

[0199] <치환 비페닐류>

[0200] 4,4'-비스(클로로메틸)-1,1'-비페닐, 4,4'-비스(메톡시메틸)-1,1'-비페닐, 4,4'-비스(하이드록시메틸)-1,1'-비페닐 등.

[0201] <치환 페닐류>

[0202] 1,4-비스(클로로메틸)벤젠, 1,4-비스(메톡시메틸)벤젠, 1,4-비스(하이드록시메틸)벤젠 등.

[0203] [아민 수지]

[0204] 아민 수지란, 분자 내에 2개 이상 아미노기를 갖는 화합물이다. 아민 수지로서는, 예를 들면, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 이소포론디아민, 나프탈렌디아민, 아닐린노볼락(아닐린과 포르말린의 반응물), N-메틸아닐린노볼락(N-메틸아닐린과 포르말린의 반응물), 오르토에틸아닐린노볼락(오르토에틸아닐린과 포르말린의 반응물), 2-메틸아닐린과 포르말린의 반응물, 2,6-디이소프로필아닐린과 포르말린의 반응물, 2,6-디에틸아닐린과 포르말린의 반응물, 2-에틸-6-에틸아닐린과 포르말린의 반응물, 2,6-디메틸아닐린과 포르말린의 반응물, 아닐린과 자일릴렌클로라이드와의 반응에 의해 얻어지는 아닐린 수지, 일본특허 제6429862호 공보에 기재된 아닐린과 치환 비페닐류(4,4'-비스(클로로메틸)-1,1'-비페닐 및 4,4'-비스(메톡시메틸)-1,1'-비페닐 등)의 반응물, 아닐린과 치환 페닐류(1,4-비스(클로로메틸)벤젠, 1,4-비스(메톡시메틸)벤젠 및 1,4-비스(하이드록시메틸)벤젠 등)의 반응물, 4,4'-(1,3-페닐렌디이소프로필리덴)비스아닐린, 4,4'-(1,4-페닐렌디이소프로필리덴)비스아닐린, 아닐린과 디이소프로페닐벤젠의 반응물, 다이머디아민 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0205] [말레이미드 화합물]

[0206] 말레이미드 화합물이란 분자 내에 1개 이상 말레이미드기를 갖는 화합물이다. 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 말레이미드 화합물을 함유해도 좋다. 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, 4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 폴리페닐메탄말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, 2,2'-비스〔4-(4-말레이미드페녹시)페닐〕프로판, 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 4,4'-디페닐에테르비스말레이미드, 4,4'-디페닐술폰비스말레이미드, 1,3-비스(3-말레이미드페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-말레이미드페녹시)벤젠, 자일록형 말레이미드 화합물(아닐릭스 말레이미드, 미츠이카가쿠파인사 제조), 비페닐아르알킬형 말레이미드 화합물(일본공개특허공보 2009-001783호의 실시예 4에 기재된 말레이미드 화합물 (M2)를 포함하는 수지 용액을 감압하 용제 증류 제거함으로써 고형화한 것), 비스아미노쿠밀벤젠형 말레이미드(국제공개 제2020/054601호 기재의 말레이미드 화합물), 일본특허-6629692호 또는, 국제공개 제2020/217679호 기재의 인단 구조를 갖는 말레이미드 화합물, MATERIAL STAGE Vol. 18, No. 12 2019 『～속편・에폭시 수지 CAS 번호 이야기～경화제 CAS 번호 비망록 제31회 비스말레이미드 (1)』이나, MATERIAL STAGE Vol. 19, No. 2 2019 『～속편・에폭시 수지 CAS 번호 이야기～경화제 CAS 번호 비망록 제32회 비스말레이미드 (2)』에서 공개되어 있는 말레이미드 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0207] 말레이미드 화합물의 첨가량으로서는, 상기식 (1)로 나타나는 화합물에 대하여, 바람직하게는 10질량배 이하, 더욱 바람직하게는 5질량배 이하, 특히 바람직하게는 3질량배 이하의 질량 범위이다. 또한, 바람직한 하한값은 0.01질량배 이상, 더욱 바람직하게는 0.1질량배 이상이다. 상기 범위이면, 상기식 (1)로 나타나는 화합물의 내열성, 유전 특성, 저흡수성의 효과를 살릴 수 있다.

[0208] [에틸렌성 불포화 결합을 함유하는 화합물]

[0209] 에틸렌성 불포화 결합을 함유하는 화합물이란, 중합 개시제의 사용・미사용을 불문하고, 열 혹은 빛에 의해 중합 가능한 에틸렌성 불포화 결합을 분자 내에 1개 이상 갖는 화합물이다.

[0210] 에틸렌성 불포화 결합을 함유하는 화합물로서는, 예를 들면, 상기의 페놀 수지와 에틸렌성 불포화 결합 함유의 할로겐계 화합물(클로로메틸스티렌, 알릴클로라이드, 메탈릴크로라이드, 아크릴산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드 등)의 반응물, 에틸렌성 불포화 결합 함유 페놀류(2-알릴페놀, 2-프로페닐페놀, 4-알릴페놀, 4-프로페닐페놀, 오이게놀, 이소오이게놀 등)와 할로겐계 화합물(1,4-비스(클로로메틸)벤젠, 4,4'-비스(클로로메틸)비페닐, 4,4'-디플루오로벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 4,4'-디브로모벤조페논, 염화시아누르 등)의 반응물, 에폭시 수지 혹은 알코올류와 (메타)아크릴산류(아크릴산, 메타크릴산 등)의 반응물 및 이들의 산 변성화물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0211] [이소시아네이트 수지]

[0212] 이소시아네이트 수지란, 분자 내에 2개 이상 이소시아네이트기를 갖는 화합물이다. 이소시아네이트 수지로서는, 예를 들면, p-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, p-자일렌디이소시아네이트, m-

자일렌디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류, 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄디이소시아네이트, 수소 첨가 자일렌디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트, 리진디이소시아네이트 등의 지방족 또는 지환 구조의 디이소시아네이트류, 이소시아네이트 모노머의 1종류 이상의 뷰렛체, 또는 상기 디이소시아네이트 화합물을 3량화한 이소시아네이트체 등의 폴리이소시아네이트, 상기 이소시아네이트 화합물과 폴리올 화합물과의 우레탄화 반응에 의해 얻어지는 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0213] [폴리아미드 수지]

[0214] 폴리아미드 수지로서는, 예를 들면, 디아민, 디이소시아네이트, 옥사졸린의 어느 1종 이상과 디카본산의 반응물, 디아민과 산 염화물의 반응물, 락탐 화합물의 개환 중합물을 들 수 있다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0215] 상기 각 원료의 구체예를 이하에 예시하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0216] <디아민>

[0217] 에틸렌디아민, 트리메틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데칸디아민, 운데칸디아민, 도데칸디아민, 트리데칸디아민, 테트라데칸디아민, 펜타데칸디아민, 헥사데칸디아민, 헵타데칸디아민, 옥타데칸디아민, 노나데칸디아민, 에이코산디아민, 2-메틸-1,5-디아미노펜탄, 2-메틸-1,8-디아미노옥탄, 다이머디아민, 사이클로헥산디아민, 비스-(4-아미노사이클로헥실)메탄, 비스(3-메틸-4-아미노사이클로헥실)메탄, 자일릴렌디아민, 노르보르난디아민, 이소포론디아민, 비스아미노메틸트리사이클로데칸, 페닐렌디아민, 디에틸톨루엔디아민, 나프탈렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)메탄, 비스(4-아미노-3,5-디에틸페닐)메탄, 4,4'-메틸렌비스-ｏ-톨루이딘, 4,4'-메틸렌비스-ｏ-에틸아닐린, 4,4'-메틸렌비스-2-에틸-6-메틸아닐린, 4,4'-메틸렌비스-2,6-디이소프로필아닐린, 4,4-에틸렌디아닐린, 디아미노디페닐술폰, 디아미노디페닐에테르, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-(1,3-페닐렌디이소프로필리덴)비스아닐린, 4,4'-(1,4-페닐렌디이소프로필리덴)비스아닐린, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 2,7-디아미노플루오렌, 아미노벤질아민, 디아미노벤조페논 등.

[0218] <디이소시아네이트>

[0219] 벤젠디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)벤젠, 1,3-비스(이소시아네이트메틸)사이클로헥산, 비스(4-이소시아네이트페닐)메탄, 이소포론디이소시아네이트, 1,3-비스(2-이소시아네이트-2-프로필)벤젠, 2,2-비스(4-이소시아네이트페닐)헥사플루오로프로판, 디사이클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 등.

[0220] <디카본산>

[0221] 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 운데칸 2산, 도데칸 2산, 테레프탈산, 이소프탈산, 5-하이드록시이소프탈산, 2-클로로테레프탈산, 2-메틸테레프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-나트륨술포이소프탈산, 헥사하이드로테레프탈산, 헥사하이드로이소프탈산, 사이클로헥산디카본산, 비페닐디카본산, 나프탈렌디카본산, 벤조페논디카본산, 푸란디카본산, 4,4'-디카복시디페닐에테르, 4,4'-디카복시디페닐술피드 등.

[0222] <산 염화물>

[0223] 아세틸클로라이드, 아크릴산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드, 말로닐클로라이드, 숙신산 디클로라이드, 디글리콜릴클로라이드, 글루타르산 디클로라이드, 수베르산 디클로라이드, 세바스산 디클로라이드, 아디프산 디클로라이드, 도데칸디오일디클로라이드, 아젤라오일클로라이드, 2,5-푸란디카보닐디클로라이드, 프탈로일클로라이드, 이소프탈로일클로라이드, 테레프탈로일클로라이드, 트리메스산 클로라이드, 비스(4-클로로카보닐페닐)에테르, 4,4'-디페닐디카보닐클로라이드, 4,4'-아조디벤조일디클로라이드 등.

[0224] <락탐>

[0225] ε-카프로락탐, ω-운데칸락탐, ω-라우로락탐 등.

[0226] [폴리이미드 수지]

[0227] 폴리이미드 수지로서는, 예를 들면, 상기 디아민과 이하에 예시하는 테트라카본산 2무수물의 반응물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0228] <테트라카본산 2무수물>

[0229] 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 5-(2,5-디옥소테트라하이드로-3-푸라닐)-3-메틸-사이클로헥센-1,2 디카본산 무수물, 피로멜리트산 2무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카본산 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카본산 2무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카본산 2무수물, 메틸렌-4,4'-디프탈산 2무수물, 1,1-에틸리덴-4,4'-디프탈산 2무수물, 2,2'-프로필리덴-4,4'-디프탈산 2무수물, 1,2-에틸렌-4,4'-디프탈산 2무수물, 1,3-트리메틸렌-4,4'-디프탈산 2무수물, 1,4-테트라메틸렌-4,4'-디프탈산 2무수물, 1,5-펜타메틸렌-4,4'-디프탈산 2무수물, 4,4'-옥시디프탈산 2무수물, 티오-4,4'-디프탈산 2무수물, 술포닐-4,4'-디프탈산 2무수물, 1,3-비스(3,4-디카복시페닐)벤젠 2무수물, 1,3-비스(3,4-디카복시페녹시)벤젠 2무수물, 1,4-비스(3,4-디카복시페녹시)벤젠 2무수물, 1,3-비스[2-(3,4-디카복시페닐)-2-프로필]벤젠 2무수물, 1,4-비스[2-(3,4-디카복시페닐)-2-프로필]벤젠 2무수물, 비스[3-(3,4-디카복시페녹시)페닐]메탄 2무수물, 비스[4-(3,4-디카복시페녹시)페닐]메탄 2무수물, 2,2-비스[3-(3,4-디카복시페녹시)페닐]프로판 2무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카복시페녹시)페닐]프로판 2무수물, 비스(3,4-디카복시페녹시)디메틸실란 2무수물, 1,3-비스(3,4-디카복시페닐)-1,1,3,3-테트라메틸디실록산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카본산 2무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카본산 2무수물, 2,3,6,7-안트라센테트라카본산 2무수물, 1,2,7,8-페난트렌테트라카본산 2무수물, 에틸렌테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-부탄테트라카본산 2무수물, 1,2,3,4-사이클로부탄테트라카본산 2무수물, 사이클로펜탄테트라카본산 2무수물, 사이클로헥산-1,2,3,4-테트라카본산 2무수물, 사이클로헥산-1,2,4,5-테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-바이사이클로헥실테트라카본산 2무수물, 카보닐-4,4'-비스(사이클로헥산-1,2-디카본산) 2무수물, 메틸렌-4,4'-비스(사이클로헥산-1,2-디카본산) 2무수물, 1,2-에틸렌-4,4'-비스(사이클로헥산-1,2-디카본산) 2무수물, 1,1-에틸리덴-4,4'-비스(사이클로헥산-1,2-디카본산) 2무수물, 2,2-프로필리덴-4,4'-비스(사이클로헥산-1,2-디카본산) 2무수물, 옥시-4,4'-비스(사이클로헥산-1,2-디카본산) 2무수물, 티오-4,4'-비스(사이클로헥산-1,2-디카본산) 2무수물, 술포닐-4,4'-비스(사이클로헥산-1,2-디카본산) 2무수물, 바이사이클로[2,2,2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카본산 2무수물, rel-[1S,5R,6R]-3-옥사바이사이클로[3,2,1]옥탄-2,4-디온-6-스피로-3'-(테트라하이드로푸란-2',5'-디온), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카본산 무수물, 에틸렌글리콜-비스-(3,4-디카본산 무수물 페닐)에테르, 4,4'-비페닐비스(트리멜리트산 모노에스테르산 무수물), 9,9'-비스(3,4-디카복시페닐)플루오렌 2무수물 등.

[0230] [시아네이트에스테르 수지]

[0231] 시아네이트에스테르 수지는, 페놀 수지를 할로겐화 시안과 반응시킴으로써 얻어지는 시아네이트에스테르 화합물이고, 구체예로서는, 디시아네이트벤젠, 트리시아네이트벤젠, 디시아네이트나프탈렌, 디시아네이트비페닐, 2,2'-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 비스(4-시아네이트페닐)메탄, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 2,2'-비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)프로판, 2,2'-비스(4-시아네이트페닐)에탄, 2,2'-비스(4-시아네이트페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-시아네이트페닐)술폰, 비스(4-시아네이트페닐)티오에테르, 페놀노볼락시아네이트, 페놀·디사이클로펜타디엔 공축합물의 수산기를 시아네이트기로 변환한 것 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종류로 이용해도, 복수 병용해도 좋다.

[0232] 또한, 일본공개특허공보 2005-264154호에 합성 방법이 기재되어 있는 시아네이트에스테르 화합물은, 저흡습성, 난연성, 유전 특성이 우수하기 때문에 시아네이트에스테르 화합물로서 특히 바람직하다.

[0233] 시아네이트에스테르 수지는, 필요에 따라서 시아네이트기를 3량화시켜 sym-트리아진환을 형성하기 위해, 나프텐산 아연, 나프텐산 코발트, 나프텐산 구리, 나프텐산 납, 옥틸산 아연, 옥틸산 주석, 납 아세틸아세트네이트, 디부틸 주석 말레에이트 등의 촉매를 함유시킬 수도 있다.

[0234] 촉매는, 시아네이트에스테르 수지 100질량부에 대하여 0.0001~0.10질량부, 바람직하게는 0.00015~0.0015질량부 사용하는 것이 바람직하다.

[0235] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 상기 각 성분을 소정의 비율로 조제함으로써 얻어지고, 130~180℃에서 30~500초의 범위에서 예비 경화하고, 또한, 150~200℃에서 2~15시간, 후(後) 경화함으로써 충분한 경화 반응

이 진행되어, 본 실시 형태의 경화물이 얻어진다. 또한, 경화성 수지 조성물의 성분을 용제 등에 균일하게 분산 또는 용해시켜, 용매를 제거한 후 경화시킬 수도 있다.

[0236] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물의 조제 방법은 특별히 한정되지 않지만, 각 성분을 균일하게 혼합하는 것만으로도, 혹은 프리폴리머화해도 좋다. 예를 들면, 상기식 (1)로 나타나는 화합물 및 그 외의 화합물을 배합한 혼합물에 대하여 경화 촉진제나 중합 개시제의 존재하 또는 비존재하, 용제의 존재하 또는 비존재하에 있어서 가열함으로써 프리폴리머화한다. 마찬가지로, 아민 화합물, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 말레이미드 화합물, 시아네이트에스테르 화합물, 폴리부타디엔 및 이 변성물, 폴리스티렌 및 이 변성물 등의 화합물, 무기 충전제 및, 그 외 첨가제를 추가하여 프리폴리머화해도 좋다. 각 성분의 혼합 또는 프리폴리머화는 용제의 비존재하에서는 예를 들면 압출기, 니더, 롤 등을 이용하고, 용제의 존재하에서는 교반 장치 부착의 반응 가마 등을 사용한다.

[0237] 균일하게 혼합하는 수법으로서는 50~100℃의 범위 내의 온도에서 니더, 롤, 플래니터리 믹서 등의 장치를 이용하여 반죽하도록 혼합하여, 균일한 수지 조성물로 한다. 얻어진 수지 조성물은 분쇄 후, 타블렛 머신 등의 성형기로 원기둥의 타블렛상으로 성형, 혹은 과립상의 분체, 혹은 분상의 성형체로 하거나, 혹은 이들 조성물을 표면 지지체의 위에서 용융하여 0.05㎜~10㎜의 두께의 시트상으로 성형하여, 경화성 수지 조성물 성형체로 할 수도 있다. 얻어진 성형체는 0~20℃에서 끈적거림이 없는 성형체가 되고, -25~0℃에서 1주간 이상 보관해도 유동성, 경화성을 거의 저하시키지 않는다.

[0238] 얻어진 성형체에 대해서 트랜스퍼 성형기, 컴프레션 성형기로 경화물로 성형할 수 있다.

[0239] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 유기 용제를 첨가하여 바니시상의 조성물(이하, 간단히 바니시라고 함)로 할 수도 있다. 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 필요에 따라서 톨루엔, 자일렌, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 용제에 용해시켜 바니시로 하고, 유리 섬유, 카본 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리아미드 섬유, 알루미나 섬유, 종이 등의 기재에 함침시켜 가열 건조하여 얻은 프리프레그를 열 프레스 성형함으로써, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물의 경화물로 할 수 있다. 이 때의 용제는, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물과 당해 용제의 혼합물 중에서 10~70중량%, 바람직하게는 15~70중량%를 차지하는 양을 이용한다. 또한 액상 조성물이면, 그대로 예를 들면, RTM 방식으로 카본 섬유를 함유하는 경화성 수지 경화물을 얻을 수도 있다.

[0240] 또한, 본 실시 형태의 경화성 조성물을 필름형 조성물의 개질제로서도 사용할 수 있다. 구체적으로는 B-스테이지에 있어서의 플렉시블성 등을 향상시키는 경우에 이용할 수 있다. 이러한 필름형의 수지 조성물은, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 상기 경화성 수지 조성물 바니시로서 박리 필름 상에 도포하고, 가열하에서 용제를 제거한 후, B 스테이지화를 행함으로써 시트상의 접착제로서 얻어진다. 이 시트상 접착제는 다층 기판 등에 있어서의 층간 절연층으로서 사용할 수 있다.

[0241] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 가열 용융하고, 저점도화하여 유리 섬유, 카본 섬유, 폴리에스테르 섬유, 폴리아미드 섬유, 알루미나 섬유 등의 강화 섬유에 함침시킴으로써 프리프레그를 얻을 수도 있다. 그의 구체예로서는, 예를 들면, E 유리 크로스, D 유리 크로스, S 유리 크로스, Q 유리 크로스, 구상 유리 크로스, NE 유리 크로스 및, T 유리 크로스 등의 유리 섬유, 추가로 유리 이외의 무기물의 섬유나 폴리파라페닐렌테레프탈아미드(케브라(등록상표), 듀퐁사 제조), 전체 방향족 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리파라페닐렌벤즈옥사졸, 폴리이미드 및 탄소 섬유 등의 유기 섬유를 들 수 있지만, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 기재의 형상으로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 직포, 부직포, 로빙, 촙드 스트랜드 매트 등을 들 수 있다. 또한, 직포의 짜는 방법으로서는, 평직, 매트직, 능직 등이 알려져 있고, 이들 공지의 것으로부터 목적으로 하는 용도나 성능에 의해 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 직포를 개섬 처리한 것이나 실란 커플링제 등으로 표면 처리한 유리 직포가 적합하게 사용된다. 기재의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.01~0.4㎜ 정도이다. 또한, 상기 바니시를, 강화 섬유에 함침시켜 가열 건조시킴으로써 프리프레그를 얻을 수도 있다.

[0242] 또한, 상기 프리프레그를 이용하여 적층판을 제조할 수도 있다. 적층판은 프리프레그를 1매 이상 구비하는 것이면 특별히 한정되지 않고, 다른 어떠한 층을 갖고 있어도 좋다. 적층판의 제조 방법으로서는, 일반적으로 공지의 방법을 적절히 적용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 금속박 클래드 적층판의 성형 시에는 다단 프레스기, 다단 진공 프레스기, 연속 성형기, 오토 클레이브 성형기 등을 이용할 수 있고, 상기 프리프레그끼리를 적층하여, 가열 가압 성형함으로써 적층판을 얻을 수 있다. 이 때, 가열하는 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 65~300℃가 바람직하고, 120~270℃가 보다 바람직하다. 또한, 가압하는 압력은, 특별히 한정되지 않지만, 가압이 지나치게 크면 적층판의 수지의 고형분 조정이 어려워 품질이 안정되지 않고, 또한, 압력이

지나치게 작으면, 기포나 적층 간의 밀착성이 나빠져 버리기 때문에 2.0~5.0㎫이 바람직하고, 2.5~4.0㎫이 보다 바람직하다. 본 실시 형태의 적층판은, 금속박으로 이루어지는 층을 구비함으로써, 후술하는 금속박 클래드 적층판으로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0243] 상기 프리프레그를 소망하는 형(形)으로 재단, 필요에 따라 동박 등과 적층 후, 적층물에 프레스 성형법이나 오토 클레이브 성형법, 시트 와인딩 성형법 등으로 압력을 가하면서 경화성 수지 조성물을 가열 경화시킴으로써 전기 전자용 적층판(프린트 배선판)이나, 탄소 섬유 강화재를 얻을 수 있다.

[0244] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물은, 수지 시트로 할 수도 있다. 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물로부터 수지 시트를 얻는 방법으로서는, 예를 들면, 지지 필름(지지체) 상에 경화성 수지 조성물을 도포한 후, 건조시켜, 지지 필름의 위에 수지 조성물층을 형성하는 방법을 들 수 있다. 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 수지 시트에 이용하는 경우, 당해 필름은, 진공 라미네이트법에 있어서의 라미네이트의 온도 조건(70℃~140℃)으로 연화하고, 회로 기판의 라미네이트와 동시에, 회로 기판에 존재하는 비어 홀 혹은 스루홀 내의 수지 충전이 가능한 유동성(수지 흐름)을 나타내는 것이 중요하고, 이러한 특성을 발현하도록 상기 각 성분을 배합하는 것이 바람직하다. 또한, 얻어지는 수지 시트나 회로 기판(동 클래드 적층판 등)에 있어서는, 상 분리 등에 기인하는, 국소적으로 상이한 특성값을 나타낸다는 현상을 발생시키지 않고, 임의의 부위에 있어서, 일정한 성능을 발현시키기 위해, 외관 균일성이 요구된다.

[0245] 여기에서, 회로 기판의 스루홀의 직경은 0.1~0.5㎜, 깊이는 0.1~1.2㎜이고, 이 범위에서 수지 충전을 가능하게 하는 것이 바람직하다. 또한 회로 기판의 양면을 라미네이트하는 경우는 스루홀의 1/2 정도 충전되는 것이 바람직하다.

[0246] 상기 수지 시트를 제조하는 구체적인 방법으로서는, 유기 용제를 배합하여 바니시화한 수지 조성물을 조제한 후, 지지 필름 (Y)의 표면에, 상기 바니시화한 수지 조성물을 도포하고, 또한 가열, 혹은 열풍 분사 등에 의해 유기 용제를 건조하여, 수지 조성물층 (X)를 형성하는 방법을 들 수 있다.

[0247] 여기에서 이용하는 유기 용제로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤류, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카르비톨아세테이트 등의 아세트산 에스테르류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등을 이용하는 것이 바람직하고, 또한, 불휘발분 30~60질량%가 되는 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0248] 또한, 형성되는 상기 수지 조성물층 (X)의 두께는, 도체층의 두께 이상으로 할 필요가 있다. 회로 기판이 갖는 도체층의 두께는 5~70㎛의 범위이기 때문에, 상기 수지 조성물층 (X)의 두께는 10~100㎛의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 본 실시 형태에 있어서의 상기 수지 조성물층 (X)는, 후술하는 보호 필름으로 보호되어 있어도 좋다. 보호 필름으로 보호함으로써, 수지 조성물층 표면으로의 티끌 등의 부착이나 흠집을 방지할 수 있다.

[0249] 상기 지지 필름 및 보호 필름은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화 비닐 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 나아가서는 이형지나 동박, 알루미늄박 등의 금속박 등을 들 수 있다. 또한, 지지 필름 및 보호 필름은 매드 처리, 코로나 처리 외에, 이형 처리를 실시하고 있어도 좋다. 지지 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 10~150㎛이고, 바람직하게는 25~50㎛의 범위에서 이용된다. 또한 보호 필름의 두께는 1~40㎛로 하는 것이 바람직하다.

[0250] 상기 지지 필름 (Y)는, 회로 기판에 라미네이트한 후에, 혹은, 가열 경화함으로써, 절연층을 형성한 후에, 박리된다. 수지 시트를 구성하는 수지 조성물층이 가열 경화한 후에 지지 필름 (Y)를 박리하면, 경화 공정에서의 티끌 등의 부착을 막을 수 있다. 경화 후에 박리하는 경우, 지지 필름에는 미리 이형 처리가 실시된다.

[0251] 또한, 상기와 같이 하여 얻어진 수지 시트로부터 다층 프린트 회로 기판을 제조할 수 있다. 예를 들면, 상기 수지 조성물층 (X)가 보호 필름으로 보호되어 있는 경우는 이들을 박리한 후, 상기 수지 조성물의 층 (X)를 회로 기판에 직접 접하도록 회로 기판의 편면 또는 양면에, 예를 들면 진공 라미네이트법에 의해 라미네이트한다. 라미네이트의 방법은 배치식이라도 롤에서의 연속식이라도 좋다. 또한 필요에 따라, 라미네이트를 행하기 전에 수지 시트 및 회로 기판을 필요에 따라 가열(프리히트)해 두어도 좋다. 라미네이트의 조건은, 압착 온도(라미네이트 온도)를 70~140℃로 하는 것이 바람직하고, 압착 압력을 1~11kgf/㎠(9.8×10^4~107.9×10^4N/㎡)로 하는 것이 바람직하고, 공기압을 20㎜Hg(26.7hPa) 이하의 감압하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다.

[0252] 또한, 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물을 이용하여 반도체 장치는 제조할 수 있다. 반도체 장치로서는, 예를 들면 DIP(듀얼 인라인 패키지), QFP(콰드 플랫 패키지), BGA(볼 그리드 어레이), CSP(칩 사이즈 패키지), SOP(스몰 아웃라인 패키지), TSOP(신(thin) 스몰 아웃라인 패키지), TQFP(신 콰드 플랫 패키지) 등을 들 수 있다.

[0253] 본 실시 형태의 경화성 수지 조성물 및 그의 경화물은, 광범위한 분야에서 이용할 수 있다. 구체적으로는, 성형 재료, 접착제, 복합 재료, 도료 등 각종 용도에 사용할 수 있다. 본 실시 형태 기재의 경화성 수지 조성물의 경화물은 우수한 내열성과 유전 특성을 나타내기 때문에, 반도체 소자용 봉지재, 액정 표시 소자용 봉지재, 유기 EL 소자용 봉지재, 적층판(프린트 배선판, BGA용 기판, 빌드업 기판 등) 등의 전기·전자 부품이나 탄소 섬유 강화 플라스틱, 유리 섬유 강화 플라스틱 등의 경량 고강도 구조재용 복합 재료, 3D 프린팅 등에 적합하게 사용된다.

[0254] 실시예

[0255] 다음으로 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 이하, 특별히 언급이 없는 한, 부는 질량부이다. 또한, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0256] 이하에 실시예에서 이용한 각종 분석 방법에 대해서 기재한다.

[0257] <중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn), 상기식 (1) 중의 n이 1인 화합물의 화합물 총량 중의 GPC 면적 백분율>

[0258] 폴리스티렌 표준액을 이용하여 폴리스티렌 환산에 의해 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 산출했다.

[0259] GPC: 온라인 탈기 유닛(DGU-20A3R), 바이너리 송액 유닛(LC-20AD), 오토샘플러(SIL-20AHT), 시차 굴절률 검출기(RID-20A), 칼럼 오븐(CTO-20A), 시스템 컨트롤러(CBM-20A)(모두 시마즈세이사쿠쇼 제조)

[0260] 칼럼: Shodex KF-603×1, KF-602.5×1, KF-602×1, KF-601×1(모두 쇼와덴코사 제조)

[0261] 가이드 칼럼: Shodex KF-G 4A(쇼와덴코사 제조)

[0262] 연결 용리액: 테트라하이드로푸란

[0263] 유속: 1.5ml/min.

[0264] 칼럼 온도: 40℃

[0265] 검출: RI(시차 굴절률 검출기)

[0266] 크로마토그램의 슬라이스 데이터를 취득하고, 식 (1)로 나타나는 화합물에 상당하는 슬라이스 데이터의 면적(신호값의 시간 적분값)의 총 합에 대한, 식 (1) 중의 n이 1인 화합물에 상당하는 슬라이스 데이터의 면적의 비율(면적 백분율)을 산출했다.

[0267] <식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 함유율>

[0268] HP-LC: 바이너리 송액 유닛(LC-20AB), 온라인 탈기 유닛(DGU-20A3), 오토샘플러(SIL-20A), 칼럼 오븐(CTO-20A), 시스템 컨트롤러(CBM-20A), 포토 다이오드 어레이 검출기(SPD-M20A)(모두 시마즈세이사쿠쇼 제조)

[0269] 칼럼: ODS-2(지엘 사이언스사 제조)

[0270] 연결 용리액: 테트라하이드로푸란:물=3:1(그라디언트 없음)

[0271] 유속: 0.5ml/min.

[0272] 칼럼 온도: 40℃

[0273] 검출: PDA(포토 다이오드 어레이 검출기)

[0274] 검출기: 274nm

[0275] 고속 액체 크로마토그래피(HP-LC)에 의해 얻어진 크로마토그램에 있어서의, 식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 피크 면적의 총 합(α) 및, 식 (1) 중의 n이 1인 화합물의 피크 면적(β)을 산출하고, (α/β)를 산출했다.

[0276] <구조 분석>

[0277] LC-MS: 초고속 액체 크로마토그래프(UHPLC) 시스템(Ultimate3000), 질량 분석계(Q-Exactive(등록상표))(모두 서모피셔 사이언티픽사 제조)

[0278] 칼럼: ODS-2(지엘 사이언스사 제조)

[0279] 연결 용리액: 테트라하이드로푸란:물=3:1(그라디언트 없음)

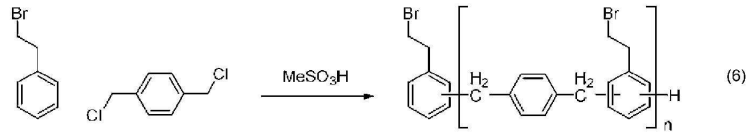
[0280] 유속: 0.5ml/min.

[0281] 이온화 모드: ESI

[0282] 매스 레인지: m/z=150-2000

[0283] [합성예 1]

[0284] 온도계, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에, 아스피레이터 및 염기 트랩을 설치했다. 이 플라스크에 (2-브로모에틸)벤젠(도쿄카세이사 제조) 370.1부, α,α'-디클로로-p-자일렌(도쿄카세이사 제조) 175.1부, 메탄술폰산(도쿄카세이사 제조) 27.3부를 투입하고, 발생되는 염화 수소를 염기 트랩으로 포집하면서 130℃에서 6시간 반응시켰다. 메탄올 50부, 사이클로헥산 700부를 더하여, 30% 수산화 나트륨 수용액 56.8부에서 중화 후, 유기층을 물 100부로 5회 세정했다. 가열 감압하, 용제 및 과잉의 (2-브로모에틸)벤젠을 증류 제거함으로써 하기식 (6)으로 나타나는 (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물 (BEB-1) 380부를 액상 수지로서 얻었다(Mn: 938, Mw: 1290). 얻어진 화합물의 GPC 차트를 도 1에 나타낸다. GPC 차트의 면적 백분율로부터 계산한 반복 단위 n의 평균값 n_{ave}는 2.2였다. 또한, GPC 차트의, 식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 화합물의 면적의 총 합에 대한, 식 (6) 중의 n이 1인 구조를 갖는 화합물의 면적의 비율(면적 백분율)은 45%였다.

[0285] 

[0286] [실시예 1]

[0287] 온도계, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에 합성예 1에서 얻어진 BEB-1 300부, 톨루엔 245부, 디메틸술폭사이드 735부, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 프리라디칼 0.15부, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 146.4부를 더하여, 40℃에서 6시간 반응을 계속했다. 물 100부를 더하여, 유기층을 세정 후, 유기층을 반응 용기로 되돌렸다. 디메틸술폭사이드 735부, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 9.8부를 더하여, 40℃에서 1시간 재차 반응시키고, 톨루엔 1050부를 더하여, 폐수가 중성이 될 때까지 유기층을 물 100부로 반복하여 세정했다. 이배포레이터로 감압 농축하여, 하기식 (7)로 나타나는 분자 내에 2개 이상 스티렌 구조를 갖는 화합물 (O-1)을 180부 얻었다. 얻어진 화합물의 GPC 차트를 도 2에 나타낸다. 또한, 얻어진 화합물의 ^{1}H-NMR 데이터(중(重)클로로포름)를 도 3에 나타낸다. ^{1}H-NMR 차트의 5.10-5.30ppm, 5.50-5.85ppm 및, 6.60-6.80ppm에 비닐기 유래의 시그널이 관측되었다. GPC 차트의 면적 백분율로부터 계산한 반복 단위 n의 평균값 n_{ave}는 2.3이었다. 또한, GPC 차트의, 식 (7)로 나타나는 구조를 갖는 화합물의 면적의 총 합에 대한, 식 (7) 중의 n이 1인 구조를 갖는 화합물의 면적의 비율(면적 백분율)은 40%였다(수지 성분의 평균 분자량은, Mn: 803, Mw: 1190이었음). LC-MS 차트를 도 4에 나타내고, HP-LC 차트를 도 5에 나타낸다. LC-MS 분석에 의해 표 1에 나타내는 화합물 V~Y를 검출했다(표 1은 대표 구조식을 기재하고 있음). 화합물 W에 있어서, 2-페닐에탄올 구조와 스티렌 구조의 위치는 순서 부동이다. 화합물 X에 있어서, 2-페닐에탄올 구조와 스티렌 구조와 2-페닐아세트알데히드 구조의 위치는 순서 부동이다. 화합물 Y에 있어서, 2-페닐에탄올 구조와 에틸벤젠 구조의 위치는 순서 부동이고, 페닐에틸기는 어느 방향환에 결합하고 있어도 좋다.

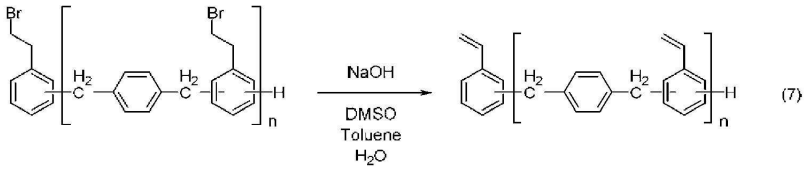
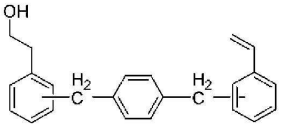
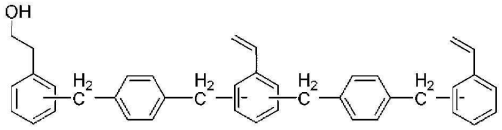
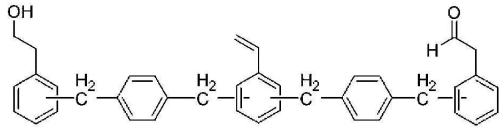
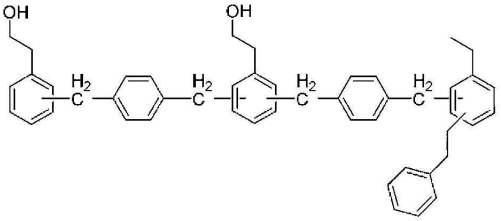
[0288] 

표 1

[0289]

화합물	HPLC 리텐션 타임 (min)	대표 구조식
V	6.4	
W	6.6	
X	7.6	
Y	8.0	

[0290] [실시예 2]

[0291] 온도계, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에 합성예 1에서 얻어진 BEB-1 300부, 톨루엔 245부, 디메틸술폭사이드 735부, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 프리라디칼 0.15부, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 107.4부를 더하여, 40℃에서 6시간 반응을 계속했다. 물 100부를 더하여, 유기층을 세정 후, 유기층을 반응 용기로 되돌렸다. 디메틸술폭사이드 735부, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 9.8부를 더하여, 40℃에서 1시간 재차 반응시키고, 톨루엔 1050부를 더하여, 폐수가 중성이 될 때까지 유기층을 물 100부로 반복하여 세정했다. 이배포레이터로 감압 농축하여, 상기식 (7)로 나타나는 분자 내에 2개 이상 스티렌 구조를 갖는 화합물 (O-2)를 180부 얻었다. 얻어진 화합물의 GPC 차트를 도 6에 나타낸다. GPC 차트의 면적 백분율로부터 계산한 반복 단위 n의 평균값 n_{ave}는 2.4였다. 또한, GPC 차트의, 식 (7)로 나타나는 구조를 갖는 화합물의 면적의 총 합에 대한, 식 (7) 중의 n이 1인 구조를 갖는 화합물의 면적의 비율(면적 백분율)은 41%였다(수지 성분의 평균 분자량은, Mn: 799, Mw: 1297이었음). HP-LC 차트를 도 7에 나타낸다.

[0292] [실시예 3]

[0293] 온도계, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에 합성예 1에서 얻어진 BEB-1 300부, 톨루엔 375부, 디메틸술폭사이드 1125부, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 프리라디칼 0.15부, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 146.4부를 더하여, 40℃에서 6시간 반응을 계속했다. 물 100부를 더하여, 유기층을 세정 후, 유기층을 반응 용기로 되돌렸다. 디메틸술폭사이드 735부, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 9.8부를 더하여, 40℃에서 1시간 재차 반응시키고, 톨루엔 1050부를 더하여, 폐수가 중성이 될 때까지 유기층을 물 100부로 반복하여 세정했다. 이배포레이터로 감압 농축하여, 상기식 (7)로 나타나는 분자 내에 2개 이상 스티렌 구조를 갖는 화합물 (O-3)을 180부 얻었다. 얻어진 화합물의 GPC 차트를 도 8에 나타낸다. GPC 차트의 면적 백분율로부터 계산한 반복 단위 n

의 평균값 n_{ave}는 2.3이었다. 또한, GPC 차트의, 식 (7)로 나타나는 구조를 갖는 화합물의 면적의 총 합에 대한, 식 (7) 중의 n이 1인 구조를 갖는 화합물의 면적의 비율(면적 백분율)은 35%였다(수지 성분의 평균 분자량은, Mn: 834, Mw: 1170이었음). HP-LC 차트를 도 9에 나타낸다.

[0294] [실시예 4]

[0295] 온도계, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에 합성예 1에서 얻어진 BEB-1 300부, 톨루엔 245부, 디메틸술폭사이드 735부, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 프리라디칼 0.15부, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 146.4부를 더하여, 25℃에서 6시간 반응을 계속했다. 물 100부를 더하여, 유기층을 세정 후, 유기층을 반응 용기로 되돌렸다. 디메틸술폭사이드 735부, 50wt% 수산화 나트륨 수용액 9.8부를 더하여, 25℃에서 1시간 재차 반응시키고, 톨루엔 1050부를 더하여, 폐수가 중성이 될 때까지 유기층을 물 100부로 반복하여 세정했다. 이배포레이터로 감압 농축하여, 상기식 (7)로 나타나는 분자 내에 2개 이상 스티렌 구조를 갖는 화합물 (O-4)를 180부 얻었다. 얻어진 화합물의 GPC 차트를 도 10에 나타낸다. GPC 차트의 면적 백분율로부터 계산한 반복 단위 n의 평균값 n_{ave}는 2.5였다. 또한, GPC 차트의, 식 (7)로 나타나는 구조를 갖는 화합물의 면적의 총 합에 대한, 식 (7) 중의 n이 1인 구조를 갖는 화합물의 면적의 비율(면적 백분율)은 41%였다(수지 성분의 평균 분자량은, Mn: 802, Mw: 1291이었음). HP-LC 차트를 도 11에 나타낸다.

[0296] [비교 합성예 1]

[0297] 온도계, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에, 아스피레이터 및 염기 트랩을 설치했다. 이 플라스크에 (2-브로모에틸)벤젠(도쿄카세이사 제조) 296부, α,α'-디클로로-p-자일렌(도쿄카세이사 제조) 70부, 메탄술폰산(도쿄카세이사 제조) 18.4부를 투입하고, 발생하는 염화 수소를 염기 트랩으로 포집하면서 130℃에서 6시간 반응시켰다. 메탄올 50부, 사이클로헥산 700부를 더하여, 30% 수산화 나트륨 수용액 26.8부에서 중화 후, 유기층을 물 100부로 5회 세정했다. 가열 감압하, 용제 및 과잉의 (2-브로모에틸)벤젠을 증류 제거함으로써 상기식 (6)으로 나타나는 (2-브로모에틸)벤젠 구조를 갖는 화합물 (BEB-2) 171부를 액상 수지로서 얻었다(Mn: 793, Mw: 970). 얻어진 화합물의 GPC 차트를 도 12에 나타낸다. GPC 차트의 면적 백분율로부터 계산한 반복 단위 n의 평균값 n_{ave}은 1.6이었다. 또한, GPC 차트의, 식 (6)으로 나타나는 구조를 갖는 화합물의 면적의 총 합에 대한, 식 (6) 중의 n이 1인 구조를 갖는 화합물의 면적의 비율(GPC 면적 백분율)은 65%였다.

[0298] [비교 합성예 2]

[0299] 온도계, 냉각관, 교반기를 부착한 플라스크에 비교 합성예 1에서 얻어진 BEB-2 22부, 톨루엔 50부, 디메틸술폭사이드 150부, 물 15부, 수산화 나트륨 5.4부를 더하여, 40℃에서 6시간 반응을 계속했다. 톨루엔 100부를 더하여, 폐수가 중성이 될 때까지 유기층을 물 100부로 반복하여 세정했다. 이배포레이터로 감압 농축하여, 상기식 (7)로 나타나는 분자 내에 2개 이상 스티렌 구조를 갖는 화합물 (O-5)를 12.5부 얻었다. 얻어진 화합물의 GPC 차트를 도 13에 나타낸다. GPC 차트의 면적 백분율로부터 계산한 반복 단위 n의 평균값 n_{ave}는 2.2였다. 또한, 생성물 중의 식 (7)로 나타나는 구조를 갖는 화합물의 면적의 총 합에 대한, 식 (7) 중의 n이 1인 구조를 갖는 화합물의 면적의 비율(GPC 면적 백분율)은 65%였다(수지 성분의 평균 분자량은, Mn: 624, Mw: 778이었음). HP-LC 차트를 도 14에 나타낸다.

[0300] 화합물 O-1~O-5의 분자량 데이터로서, 수 평균 분자량(Mn), 중량 평균 분자량(Mw) 및 식 (1) 중의 n이 1인 화합물의 면적 백분율을 「n=1 함유량(GPC 면적%)」으로 하고, HPLC에 의해 얻어진 크로마토그램에 있어서의, 식 (2)~(4)로 나타나는 화합물의 피크 면적의 총 합 α를 「각 화합물 중의 V~Y의 화합물의 함유량의 합계(HP-LC 면적)」로 하고, 식 (1)의 n이 1인 화합물의 피크 면적 β를 「n=1 함유량(HP-LC 면적)」으로 하고, 및 α를 β로 나눈 값(α/β)을 표 2에 기재한다.

표 2

[0301]

화합물		O-1	O-2	O-3	O-4	O-5
분자량 데이터 (GPC)	Mn	803	799	834	802	624
	Mw	1190	1297	1170	1291	778
	n=1함유량(GPC면적%)	40	41	35	41	65
α	각 화합물 중의 V~Y의 화합물의 함유량의 합계 (HP-LC 면적)	2.7	2.2	0.9	3.5	2.2
β	n=1 함유량 (HP-LC면적)	37	35	33	41	59
α / β		0.07	0.06	0.03	0.09	0.04

[0302] [실시예 5~8, 비교예 1]

[0303] <용제 용해 후의 안정성 시험>

[0304] 5mL 유리제 샘플병에 화합물 O-1~O-5를 1.2g, 톨루엔을 0.8g 배합 후, 롤러 믹서(MIX-ROTAR VMR-5: 애즈원사 제조)를 이용하여 회전수 100rpm으로 25℃ 1시간 교반하고, 각 화합물의 고형분 60wt% 톨루엔 용액을 조제했다. 얻어진 용액을 -18℃의 냉동고에 보관하고, 10분후 취출한 샘플을 이용하여 이하의 판정 기준으로 평가를 실시했다. 결과는 표 3에 나타낸다.

[0305] · 결정이 석출되어 있지 않는 경우: ○

[0306] · 결정이 석출되어 있는 경우: ×

[0307] <유전율 시험 · 유전 정접 시험>

[0308] 화합물 O-1~O-5를, 경면 동박(T4X: 후쿠다킨조쿠토하쿠사 제조)으로 사이에 끼워넣으면서 진공 프레스 성형하고, 220℃에서 2시간 경화시켰다. 그 후, 레이저 커터를 이용하여, 폭 1.7㎜×길이 100㎜×두께 0.2㎜의 샘플 사이즈로 하고, (주)AET사 제조의 10GHz 공동(空洞) 공진기를 이용하여, 공동 공진기 섭동법으로 테스트를 행했다. 평가 결과는 표 3에 나타낸다.

표 3

[0309]

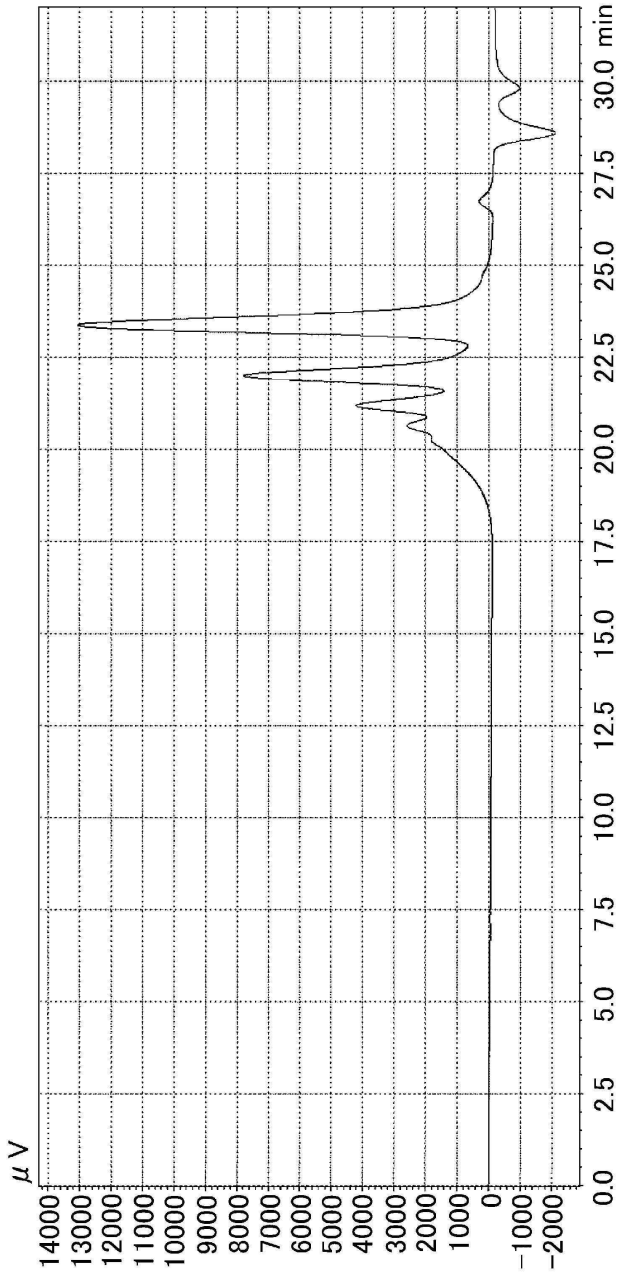
		실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 1
화합물		O-1	O-2	O-3	O-4	O-5
용제 용해 후의 안정성		○	○	○	○	×
유전 특성	유전율 (10GHz)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	유전 정접 (10GHz)	0.0015	0.0015	0.0013	0.0019	0.0016

[0310] 표 3의 결과로부터, 실시예 5~8은 우수한 용제 용해 후의 안정성을 가짐과 함께, 유전 특성이 우수한 것이 확인되었다.

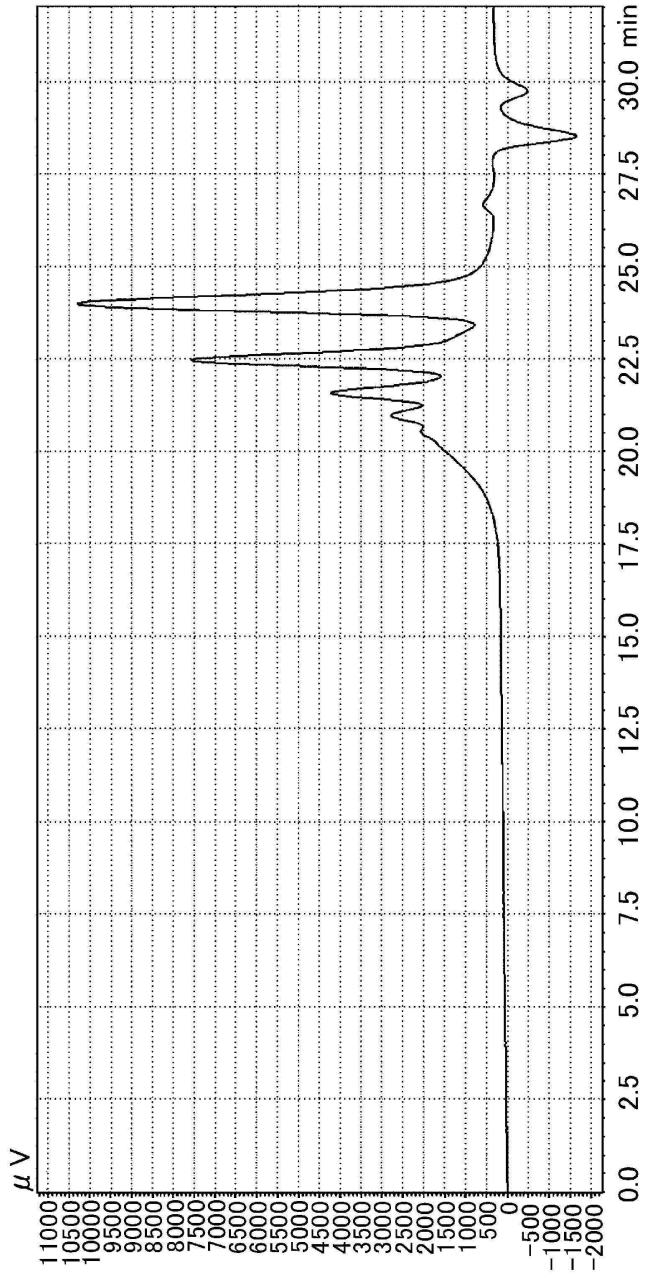
[0311] 본원은, 2022년 3월 29일자로 출원된 일본특허출원 제2022-54487호에 기초하는 우선권을 주장한다.

도면

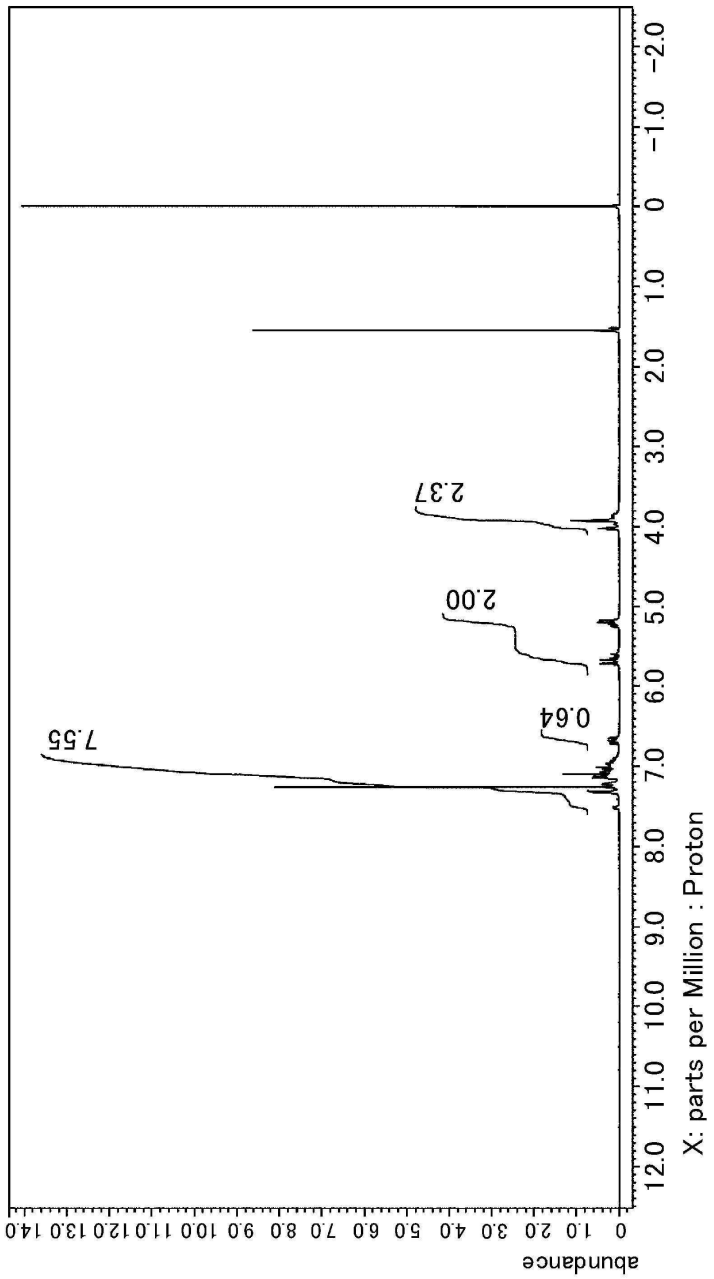
도면1


μV
14000
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
−1000
−2000
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0 min

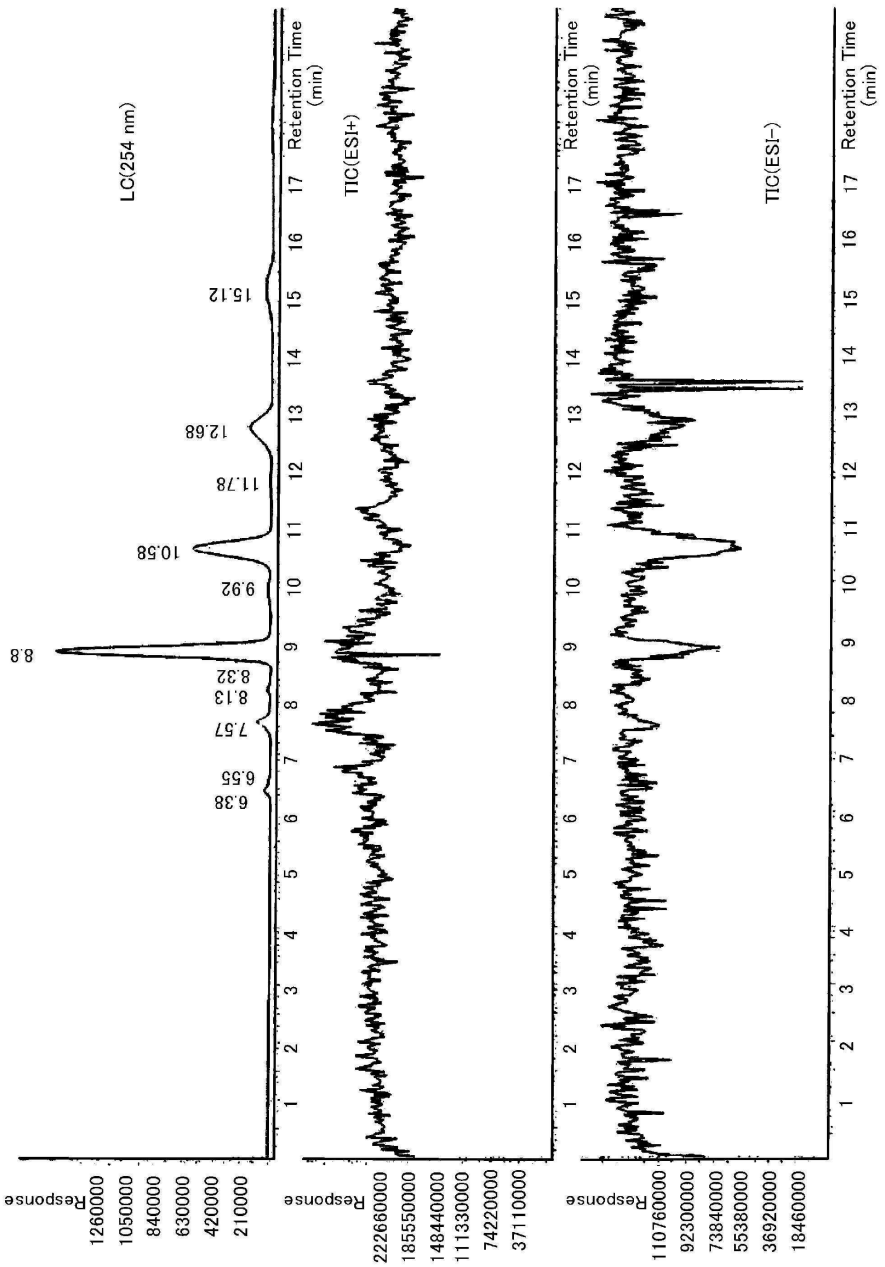
도면2


μV
11000
10500
10000
9500
9000
8500
8000
7500
7000
6500
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0 min

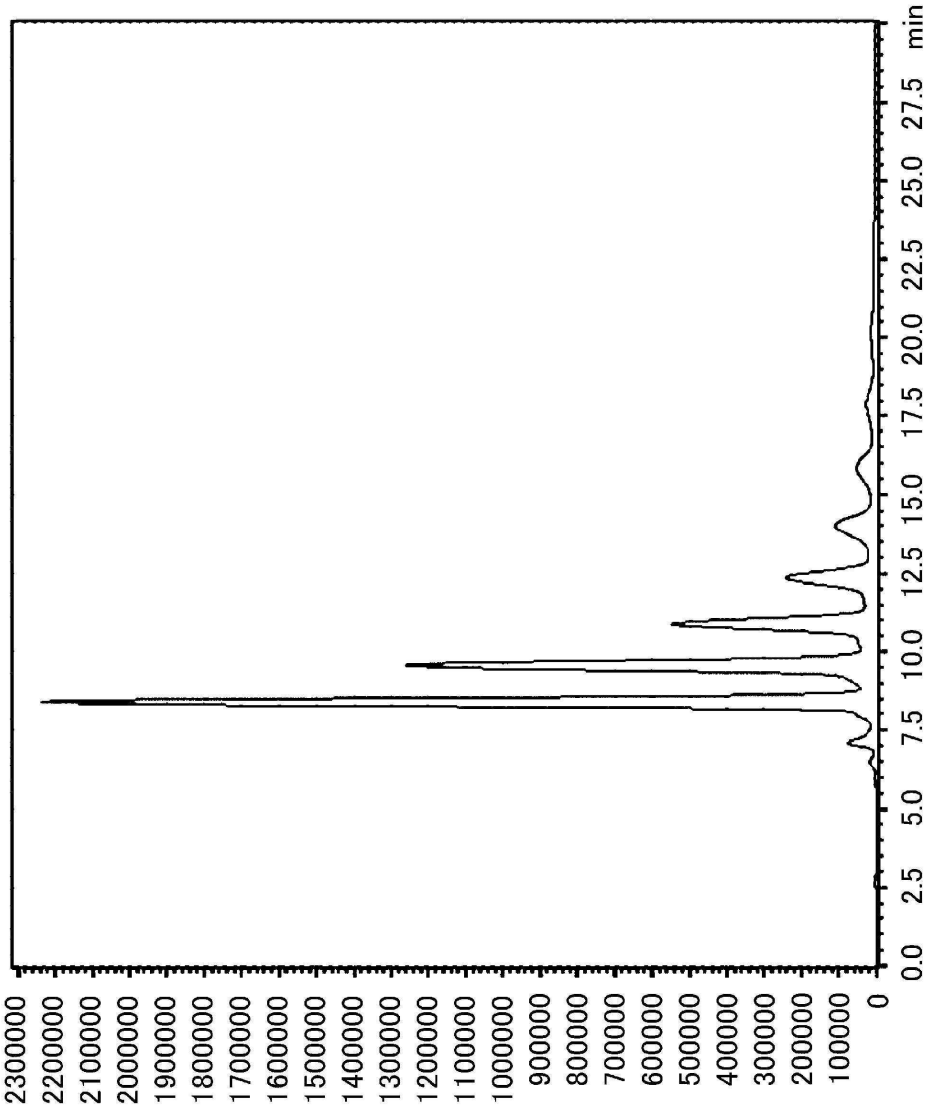
도면3



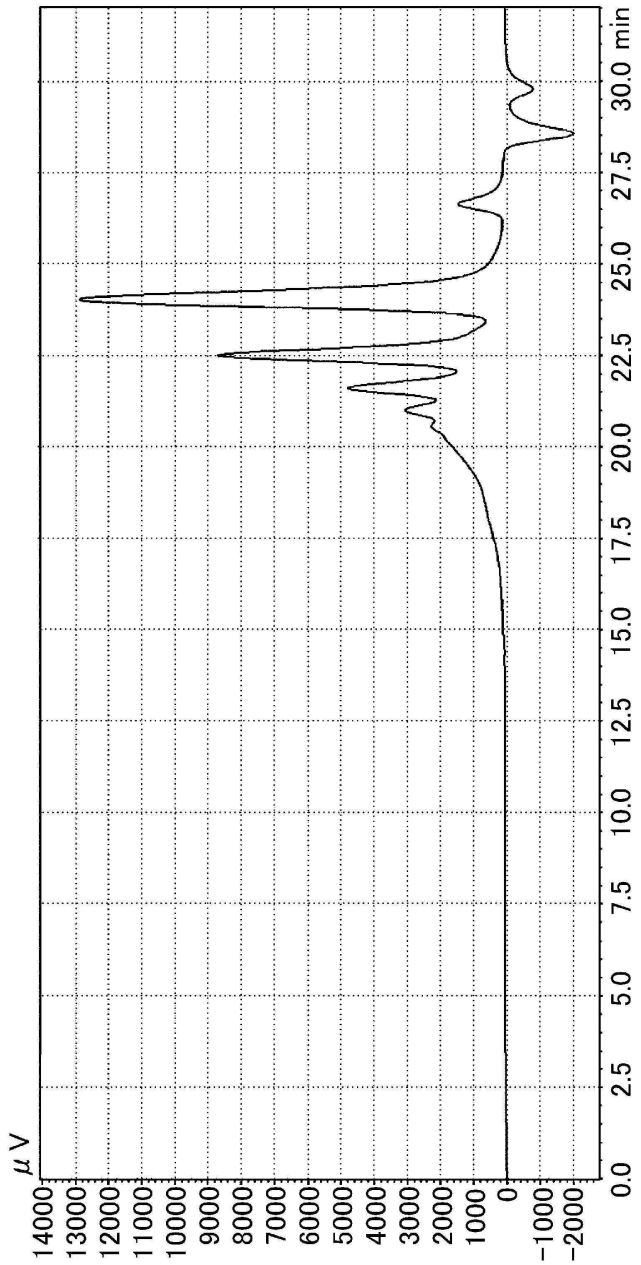
도면4


LC(254 nm)
TIC(ESI+)
TIC(ESI-)
Response
Retention Time (min)
8.8
9.92
10.58
11.78
12.68
15.12
6.38
6.55
7.57
8.13
8.32

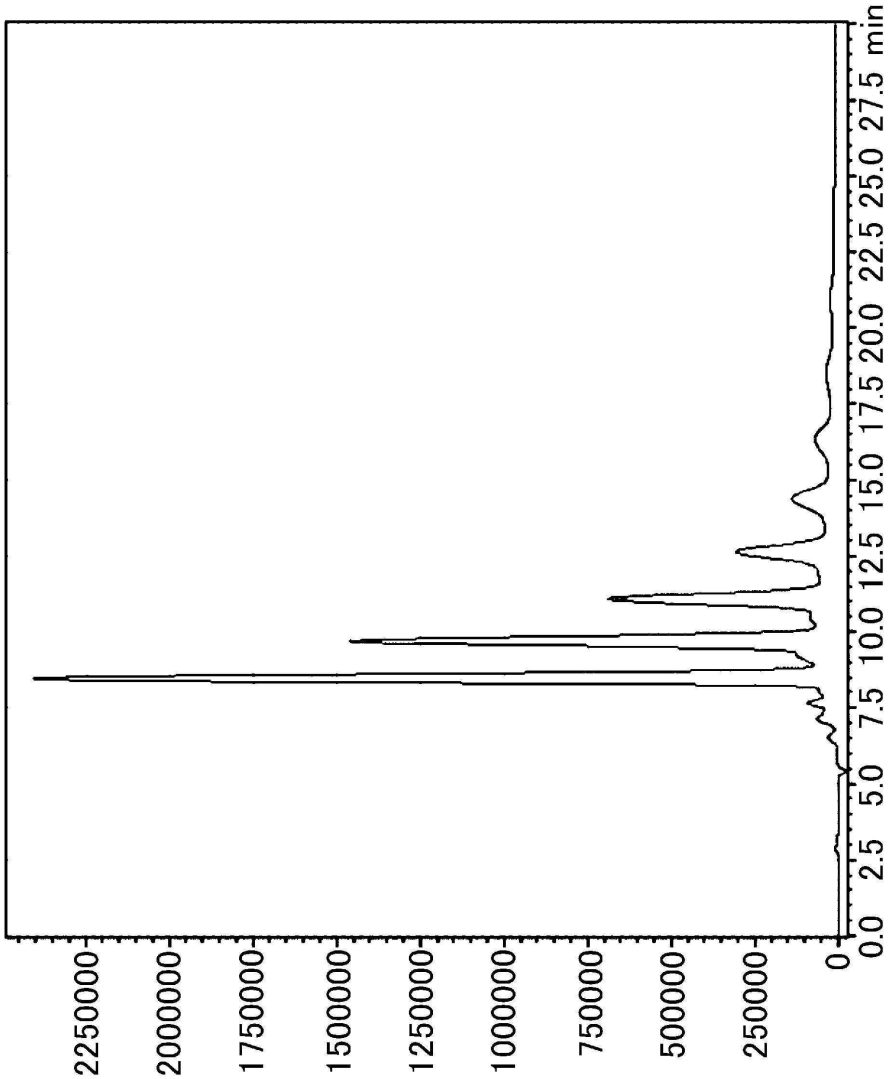
도면5


min
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
0
100000
200000
300000
400000
500000
600000
700000
800000
900000
1000000
1100000
1200000
1300000
1400000
1500000
1600000
1700000
1800000
1900000
2000000
2100000
2200000
2300000

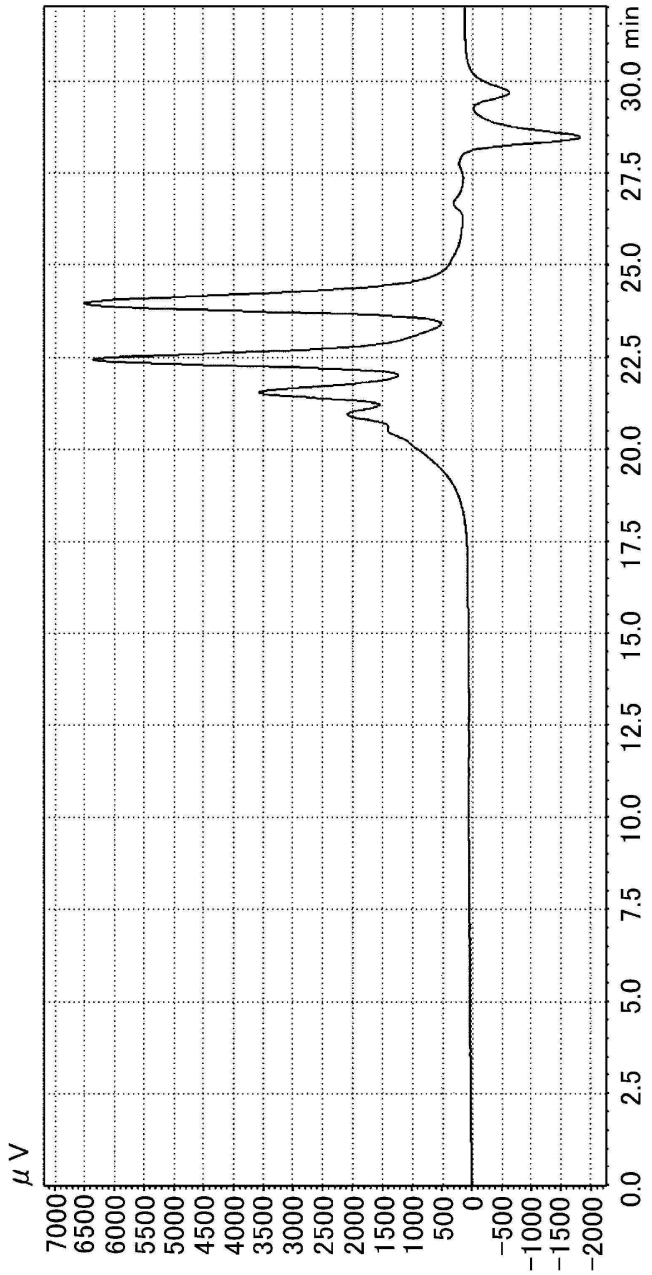
도면6


μV
14000
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
-1000
-2000
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0 min

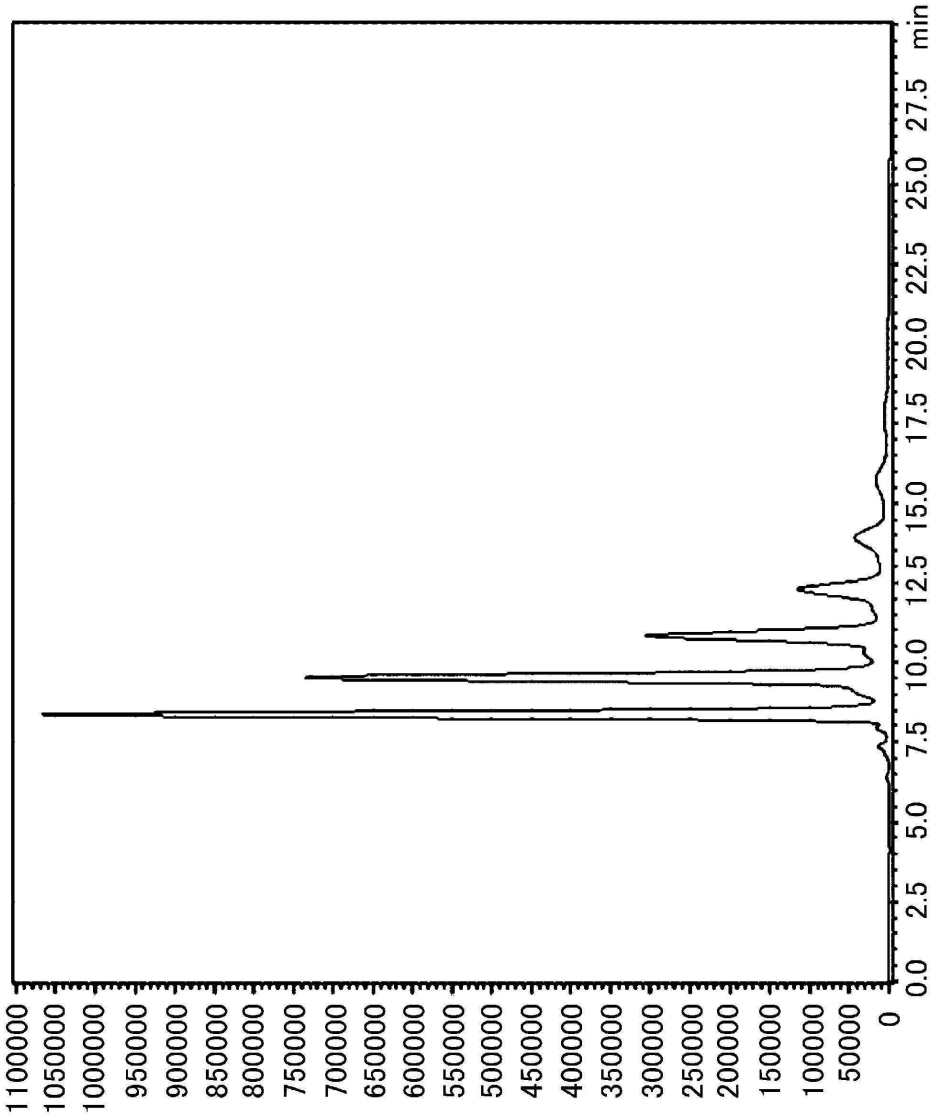
도면7


2250000
2000000
1750000
1500000
1250000
1000000
750000
500000
250000
0
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
min

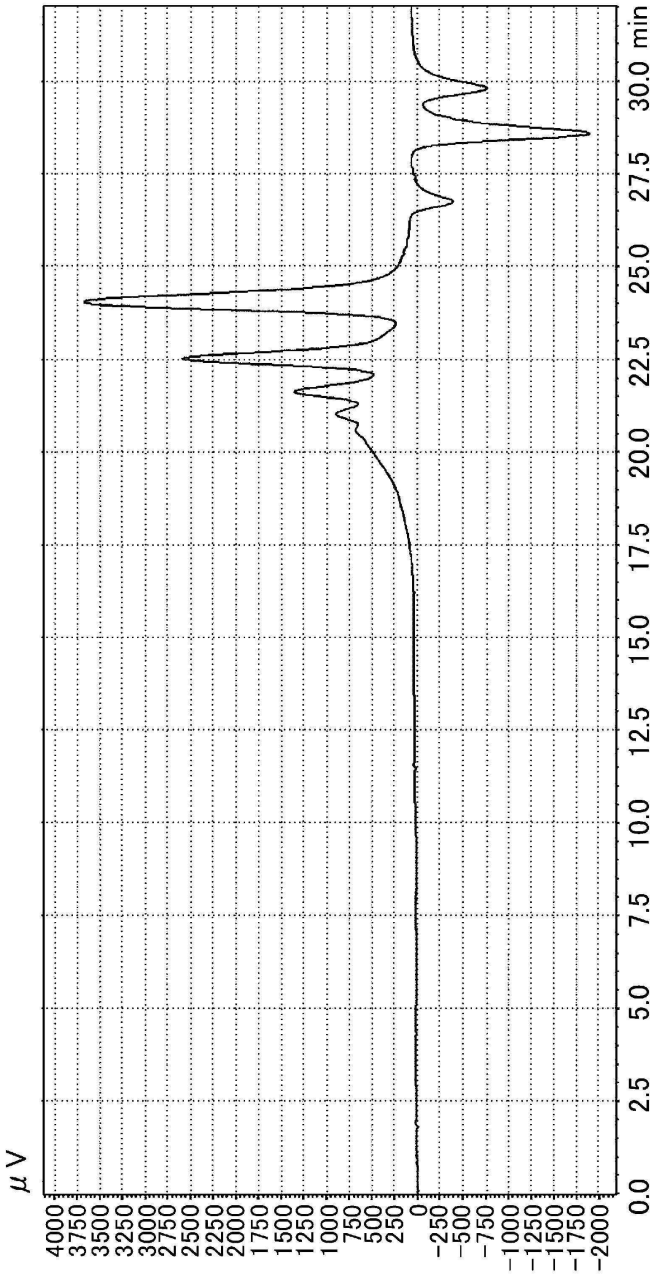
도면8


μV
7000
6500
6000
5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
-1500
-2000
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0 min

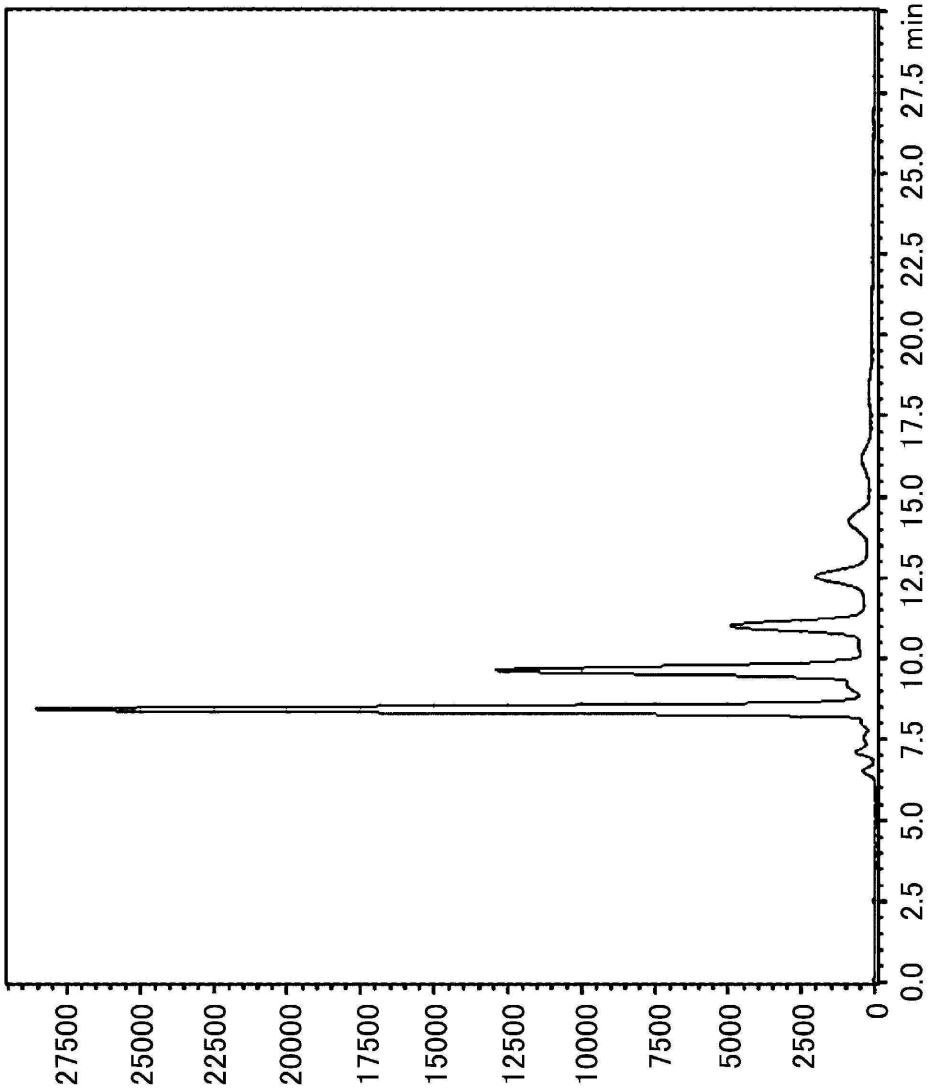
도면9


1100000
1050000
1000000
950000
900000
850000
800000
750000
700000
650000
600000
550000
500000
450000
400000
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
min

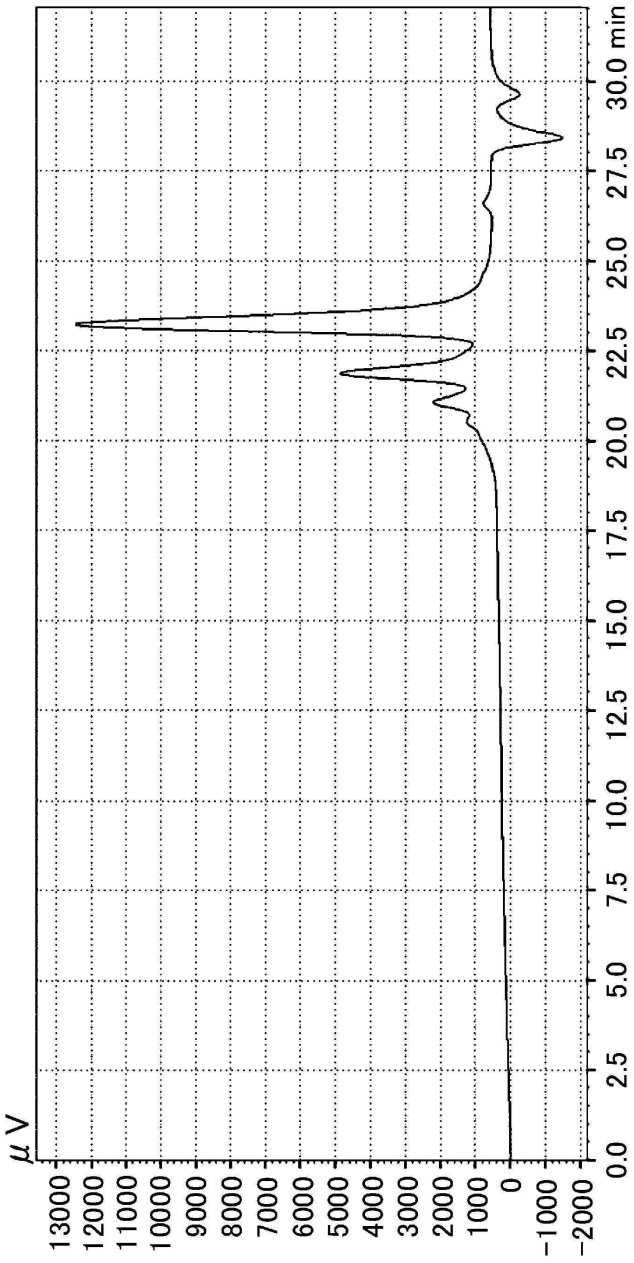
도면10


μV
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
2250
2000
1750
1500
1250
1000
750
500
250
0
-250
-500
-750
-1000
-1250
-1500
-1750
-2000
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0 min

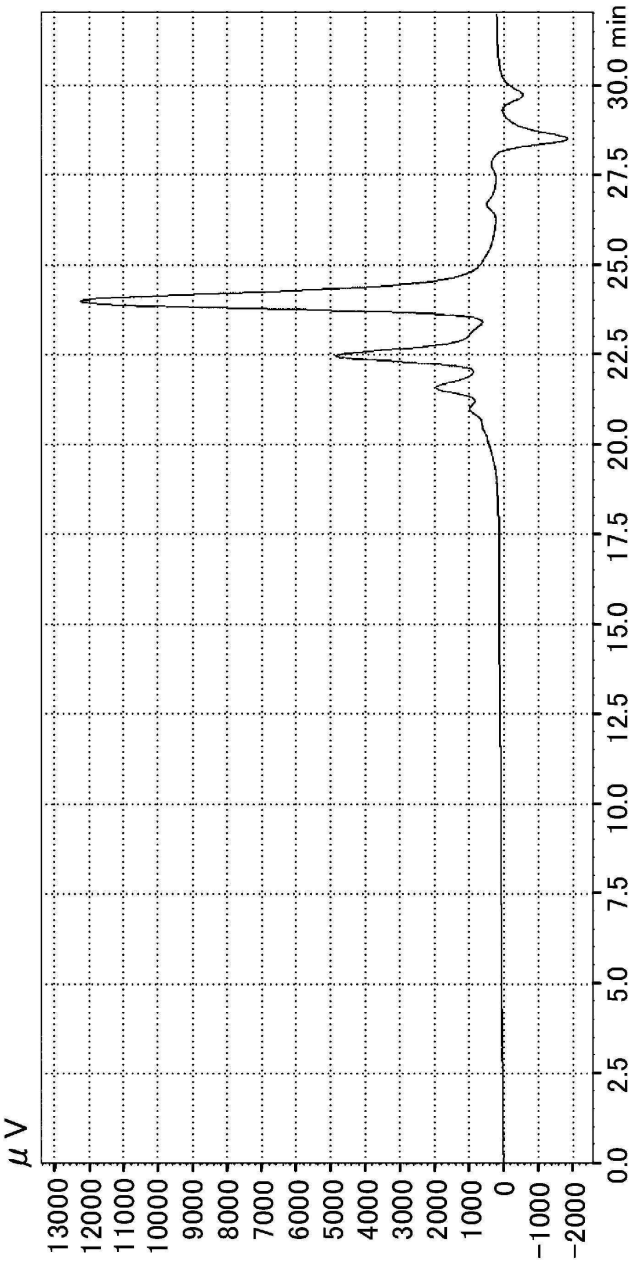
도면11


27500
25000
22500
20000
17500
15000
12500
10000
7500
5000
2500
0
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5 min

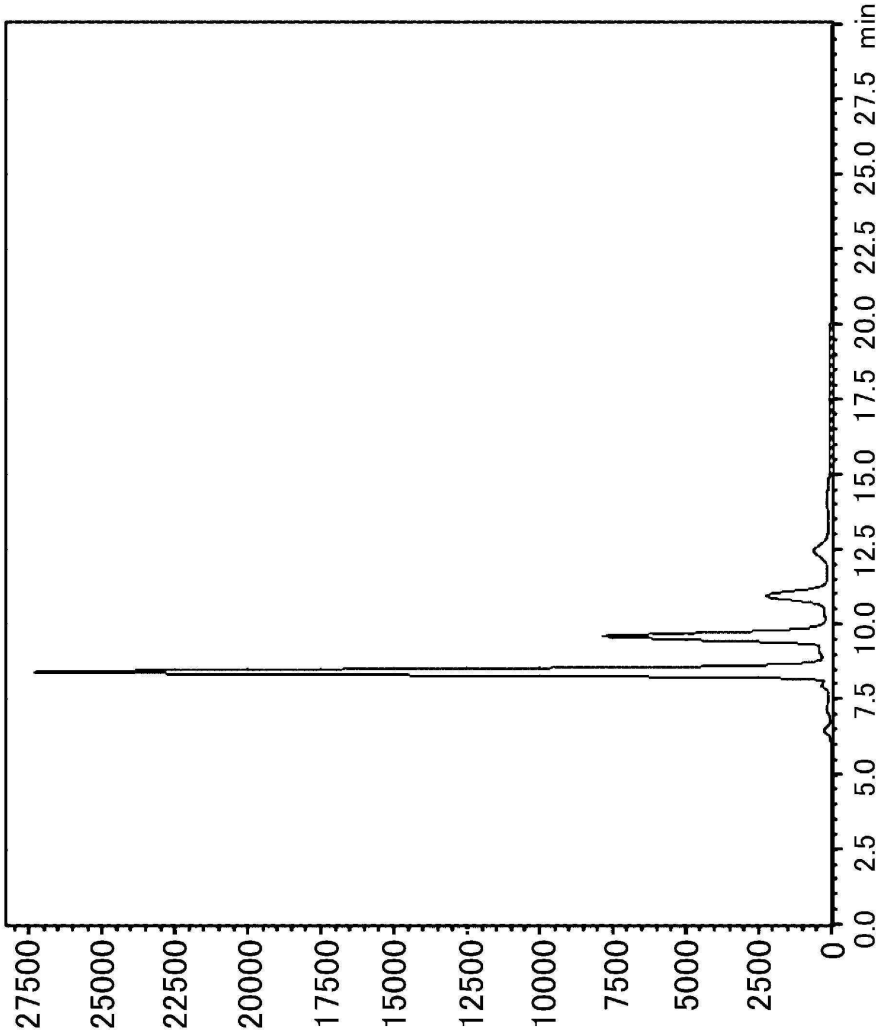
도면12


μV
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
-1000
-2000
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0 min

도면13


μV
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
-1000
-2000
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
30.0 min

도면14


27500
25000
22500
20000
17500
15000
12500
10000
7500
5000
2500
0
0.0
2.5
5.0
7.5
10.0
12.5
15.0
17.5
20.0
22.5
25.0
27.5
min