(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월28일
(11) 등록번호 10-0848434
(24) 등록일자 2008년07월18일

(51) Int. Cl.
C08L 83/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7004264
(22) 출원일자 2004년03월24일
심사청구일자 2004년03월24일
번역문제출일자 2004년03월24일
(65) 공개번호 10-2004-0039407
(43) 공개일자 2004년05월10일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/009819
국제출원일자 2002년09월25일
(87) 국제공개번호 WO 2003/029353
국제공개일자 2003년04월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2001-00291635 2001년09월25일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US05691407A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
히다치 가세고교 가부시끼가이샤
일본국 토쿄도 신쥬구구 니시신주구 2쵸오메 1반 1고
(72) 발명자
다까하시,아쯔시
일본308-8521
이바라끼껭시모다떼시오아자오가와1500반찌히다치 가세고교가부시끼가이샤소고겡뀨쇼내
바바,히데오
일본308-8521
이바라끼껭시모다떼시오아자오가와1500반찌히다치 가세고교가부시끼가이샤소고겡뀨쇼내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
구영창, 장수길

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 이준혁

(54) 저열팽창성의 열경화성 수지 조성물 및 수지 필름

(57) 요 약

본 발명의 열경화성 수지 조성물은 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 결합제로서 함유하고, 이 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유한다. 이에 의하면, 저탄성률, 고신장성 및 저열팽창률을 함께 가질 수 있는 저열팽창 계수의 열 효과성 수지 조성물 및 수지 필름을 제조할 수 있다.

(72) 발명자

마다라메,겐

일본308-8521
이바라끼껭시모다떼시오아자오가와1500반찌히다치
가세고교가부시끼가이샤소고겡뀨쇼내

나까꼬,히데오

일본308-8521
이바라끼껭시모다떼시오아자오가와1500반찌히다치
가세고교가부시끼가이샤소고겡뀨쇼내

다까노,노조무

일본308-8521
이바라끼껭시모다떼시오아자오가와1500반찌히다치
가세고교가부시끼가이샤소고겡뀨쇼내

특허청구의 범위

청구항 1

20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 결합제로서 함유하고, 상기 결합제가 열경화성 실리콘 중합체를 주성분으로 하고, 상기 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하고, 상기 결합제 성분 중에 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

삭제

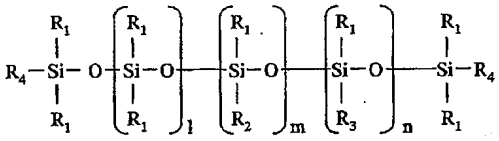
청구항 3

제1항에 있어서, 열경화성 실리콘 중합체로서 열경화성 실리콘 오일을 함유하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 열경화성 실리콘 중합체로서 하기의 화학식 I로 표시되는 화합물을 함유하는 열경화성 수지 조성물.

<화학식 I>



상기 식 중, R_1은 1가의 탄화수소기, R_2는 유기 관능기, R_3은 1가의 탄화수소기 또는 페닐기, R_4는 1가의 탄화수소기 또는 유기 관능기를 나타내고, 복수개의 R_1은 동일 또는 상이할 수 있고, R_2가 복수개인 경우는 동일 또는 상이할 수 있고, R_3이 복수개인 경우는 동일 또는 상이할 수 있고, 2개의 R_4는 동일 또는 상이할 수 있고, l, m, n은 1 이상의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 열경화성 실리콘 중합체로서 3 차원 가교한 실리콘 중합체이고, 또한 무기 충전제 표면의 수산기와 반응하는 관능기 및 열경화성 관능기를 각각 1 개 이상 갖는 실리콘 중합체를 함유하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 결합제 성분 중에 무기 충전제의 표면을 개질하는 개질제는, 3 차원 가교한 실리콘 중합체이며 열경화성 관능기를 갖지 않는 실리콘 중합체, 실란계의 커플링제, 티타네이트계의 커플링제 또는 알루미네이트계의 커플링제로부터 선택되는 열경화성 수지 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 필름상으로 성형하여 이루어지는 수지 필름.

청구항 9

20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 포함하는 결합제에 의해 무기 충전제가 결합되고, 상기 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하고, 상기 결합제는 열경화성 실리콘 중합체를 주성분으로 하고, 상기 결합제 성분 중에 양 말단 실릴기 변

성 엘라스토머를 포함하는 수지 필름.

청구항 10

20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 포함하는 결합제에 의해 무기 충전제가 결합되고, 상기 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하고, 20 ℃에서의 탄성률이 10 GPa 이하이고, 상기 결합제는 열경화성 실리콘 중합체를 주성분으로 하고, 상기 결합제 성분 중에 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 포함하는 수지 필름.

청구항 11

20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 포함하는 결합제에 의해 무기 충전제가 결합되고, 상기 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하고, 경화 후의 20 ℃에서의 열팽창 계수가 100 ppm/K 이하이고, 상기 결합제는 열경화성 실리콘 중합체를 주성분으로 하고, 상기 결합제 성분 중에 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 포함하는 수지 필름.

청구항 12

20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하인 열경화성 수지를 결합제로서 함유하고, 이 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하는 조성물로부터 형성되고, 경화 후의 20 ℃에서의 탄성률이 10 GPa 이하이고, 상기 결합제는 열경화성 실리콘 중합체를 주성분으로 하고, 상기 결합제 성분 중에 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 포함하는 수지 필름.

청구항 13

20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하인 열경화성 수지를 결합제로서 함유하고, 이 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하는 조성물로부터 형성되고, 경화 후의 20 ℃에서의 열팽창 계수가 100 ppm/K 이하이고, 상기 결합제는 열경화성 실리콘 중합체를 주성분으로 하고, 상기 결합제 성분 중에 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 포함하는 수지 필름.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 저탄성률, 고신장성, 저열팽창률을 함께 가질 수 있는 저열팽창성의 열경화성 수지 조성물 및 수지 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 퍼스널 컴퓨터나 휴대 전화의 보급에 따라, 이들에 사용되는 전자 부품에는 고밀도화가 요망되고 있다. 이러한 상황하에서 인쇄 기판 등에는 지금까지 보다 더 우수한 신뢰성이 요구되고 있다. 특히, 내리플로우성에 직접 영향을 주는 내열성, 저흡습성 및 저응력성, 층간이나 실장시의 접속 신뢰성에 직접 영향을 주는 저열팽창성 등의 향상이 요망되고 있다.

<3> 종래, 무기 재료를 사용하여 우수한 내열성, 저흡습성, 저열팽창률이 실현되어 왔다. 그리고, 보다 저가격에서 이러한 특성을 실현하기 위해서 유기 재료를 활성화하는 방법이 검토되어 왔다. 이러한 방법으로서, 예를 들면 실란 커플링제 등의 표면 처리제를 사용한다. 실란 커플링제는 가수분해성의 알콕시기에 유기 관능기가 결합한 구조를 갖는다. 그 때문에 알콕시기가 무기 재료의 표면과 반응하여 유기 관능기가 유기 중합체와 반응한다. 이에 따라, 무기 성분과 유기 성분을 결합시켜 무기 재료와 유기 중합체와의 밀착성을 높이는 작용을 한다.

<4> 또한, 무기 재료와 유기 중합체 계면의 접착성을 한층 더 향상시키는 것에 대해서 검토되고 있다. 이러한 접착성을 향상시키기 위해서 예를 들면 통상의 실란 커플링제가 갖는 유기 관능기의 종류나 수를 조정하여 유기 중합체와의 반응성을 높이는 방법 (일본 특허 공개 소 63-230729호 공보, 일본 특허 공고 소 62-40368호 공보)가 있다. 그러나, 유기 중합체와의 반응성을 높게 하는 것만으로는 계면에 생기는 잔류 응력 등의 저감은 곤란하였다.

<5> 계면의 잔류 응력의 저감도 포함하는 개량 방법으로서는 표면 처리제에 장쇄의 폴리실록산을 병용하는 것이 개시되어 있다 (일본 특허 공개 평 3-62845호 공보, 일본 특허 공개 평 3-287869호 공보). 그러나, 장쇄의 폴리

실록산에 의해서 계면의 접착성이 저하된다는 문제점이 있었다. 이에 대하여, 무기 재료와 반응하는 알콕실기 및 유기 중합체와 반응하는 유기 관능기를 함께 갖는 쇄상 폴리실록산을 무기 재료의 표면 처리제로서 사용하는 것이 개시되어 있다 (일본 특허 공개 평 1-204953호 공보). 그러나, 이러한 쇄상 폴리실록산으로서는 쇄의 길이에 적당한 계면의 저응력화를 실현시키는 것은 곤란하였다.

<6> 무기 재료와 유기 재료의 계면의 저응력성과 접착성을 양립하는 수단으로서, 유리 기재 등의 기재를 사용한 프리프레그에 있어서는 무기 재료 표면의 수산기와 반응하는 관능기 및 유기 중합체와 반응하는 유기 관능기를 각각 1 개 이상 갖는 미리 3 차원 축합 반응시킨 실리콘 중합체를 분산제, 기재의 표면 처리제로서 사용하는 것이 효과적인 것이 알려져 있다 (일본 특허 공개 평 10-121363호 공보, 일본 특허 공개 평 11-60951호 공보, 일본 특허 공개 평 11-106530호 공보).

<7> 그런데, 일반적으로 인쇄 배선판, 금속장 적층판, 프리프레그, 봉지재 등의 수지 조성물로서는 실온에서 경질 특성을 갖는 에폭시 수지나 페놀 수지가 사용되고 있다. 이 중, 봉지재용의 무기 충전제를 고충전한 수지 조성물은 극박의 필름 형성 등이 불가능하다는 등, 다른 용도로 사용하는 것은 불가능하다. 또한, 에폭시 수지나 페놀 수지 등의 열경화성 수지는 경질이기 때문에 무기 충전제를 배합한 경우, 저열팽창률은 실현할 수 있다. 그러나 이들에 저탄성률화 및 고신장성을 부여하는 것이 어렵다. 저탄성률화 및 고신장성의 부여를 위해 에폭시 수지나 페놀 수지 등에 엘라스토머 등을 배합하면 결점, (예를 들면 저열팽창성이 손상되고, 흡수율이 높아진다는 등)이 생기는 문제가 있다. 그래서, 반도체 칩을 비롯한 각종 전자 부품에 유용한 재료, 즉 필름 형성이 가능하고, 기재와는 무관하게 수지 자체로 우수한 저응력성과 저열팽창률을 겸비한 신규한 재료가 기대되고 있었다.

발명의 상세한 설명

<8> 본 발명은 무기 재료와 유기 재료의 각각의 장점을 갖는 신규 재료에 관한 것이다. 즉, 본 발명은 우수한 내열성 및 저흡습성을 실현하기 위해서 다량의 무기 성분을 포함할 수 있고, 또한 저탄성률, 고신장성, 저열팽창률의 3 특성을 함께 가질 수 있는 수지 조성물 및 수지 필름에 관한 것이다.

<9> 본 발명은 구체적으로 이하에 기재한 각 사항에 관한 것이다.

<10> (1) 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 결합제로서 함유하고, 이 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하여 이루어지는 열경화성 수지 조성물.

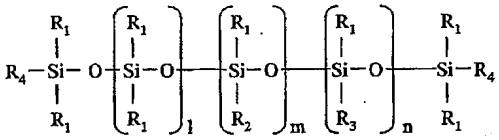
<11> (2) (1)에 있어서, 결합제가 열경화성 실리콘 중합체를 주성분으로 하는 열경화성 수지 조성물.

<12> (3) (2)에 있어서, 열경화성 실리콘 중합체로서 열경화성 실리콘 오일을 함유하는 열경화성 수지 조성물.

<13> (4) (2)에 있어서, 열경화성 실리콘 중합체로서 하기의 화학식 I로 표시되는 화합물을 함유하는 열경화성 수지 조성물.

화학식 I

<14>



<15> 상기 식 중, R_1은 1가의 탄화수소기, R_2는 유기 관능기, R_3은 1가의 탄화수소기 또는 페닐기, R_4는 1가의 탄화수소기 또는 유기 관능기를 나타내고, 복수개의 R_1은 동일 또는 상이할 수 있고, R_2가 복수개인 경우는 동일 또는 상이할 수 있고, R_3이 복수개인 경우는 동일 또는 상이할 수 있고, 2 개의 R_4는 동일 또는 상이할 수 있고, l, m, n은 1 이상의 정수이다.

<16> (5) (2) 또는 (3)에 있어서, 열경화성 실리콘 중합체로서 3 차원 가교한 실리콘 중합체이고, 또한 무기 충전제 표면의 수산기와 반응하는 관능기 및 열경화성 관능기를 각각 1 개 이상 갖는 실리콘 중합체를 함유하는 열경화성 수지 조성물.

<17> (6) (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 있어서, 결합제 성분 중에 무기 충전제의 표면을 개질하는 개질제로서 3 차

원 가교한 실리콘 중합체이고, 열경화성 관능기를 갖지 않는 실리콘 중합체 또는 실란계, 티타네이트계 또는 알루미네이트계의 커플링제를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

<18> (7) (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 있어서, 결합제 성분 중에 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

<19> (8) (1) 내지 (7) 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 필름상으로 성형하여 이루어지는 수지 필름.

<20> (9) 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 포함하는 결합제에 의해 무기 충전제가 결합되어 이루어지는 수지 필름.

<21> (10) 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 포함하는 결합제에 의해 무기 충전제가 결합되고, 20 ℃에서의 탄성률이 10 GPa 이하인 경화물 및 수지 필름.

<22> (11) 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 포함하는 결합제에 의해 무기 충전제가 결합되고, 경화 후의 20 ℃에서의 열팽창 계수가 100 ppm/K 이하인 경화물 및 수지 필름.

<23> (12) 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하인 열경화성 수지를 결합제로서 함유하고, 이 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하는 조성물로 이루어지고, 경화 후의 20 ℃에서의 탄성률이 10 GPa 이하인 경화물 및 수지 필름.

<24> (13) 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하인 열경화성 수지를 결합제로서 함유하고, 이 결합제 100 중량부에 대하여 무기 충전제를 100 내지 2,000 중량부 함유하는 조성물로 이루어지고, 경화 후의 열팽창 계수가 100 ppm/K 이하인 경화물 및 수지 필름.

<25> 본 명세서에 개시된 내용은 일본 특허 출원 2001-291635호 (출원일: 2001년 9월 25일)에 포함된 주제에 관한 것이고, 이 출원에 개시된 내용을 참조하기 위해 본 명세서에 포함시킨다.

<26> 본 발명은 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지를 결합제로서 함유하고, 다량의 무기 충전제를 함유하여 이루어지는 열경화성 수지 조성물을 사용한다. 이에 따라, 저탄성률, 고신장성, 넓은 온도 범위에서의 저열팽창률이 실현 가능한 수지 필름을 제조하는 것을 가능하게 한다. 이러한 수지 필름은 열응력을 저감하고, 완화하는 부재로서 유용하다. 예를 들면, 이 수지 필름을 반도체 칩 등을 탑재하는 수지 재료로서 사용한 경우, 반도체 칩의 열팽창률과 수지 재료의 열팽창률의 차를 작게 함으로써 열응력을 억제할 수 있다. 또한, 고신장성에 의해 열응력을 완화할 수 있기 때문에 리플로우 균열을 막을 수 있다. 열팽창률의 조정은 무기 충전제의 배합량에 의해서 조정할 수가 있다. 열팽창률의 차에 기인하는 열응력을 효과적으로 억제하기 위해서는 상기 열경화성 수지 조성물은 경화 후의 인장 시험에서의 신도의 값이 1.0 % 이상인 것이 바람직하다.

<27> (결합제)

<28> 결합제로서 20 ℃에서의 저장 탄성률이 1,000 MPa 이하, 20 ℃에서의 신도가 10 % 이상인 열경화성 수지가 포함된다. 단, 본 명세서에서는 「열경화성 수지」란 경화하지 않은 상태, 즉 미경화 상태의 것을 의미한다. 또한, 「저장 탄성률」 및 「신도」에 대해서는 이러한 열경화성 수지가 경화한 경우의 저장 탄성률 및 신도를 의미한다.

<29> 상기 열경화성 수지의 구체적인 예로서는 열경화성 관능기를 갖는 실리콘 중합체 (이하, 열경화성 실리콘 중합체라 기재함)를 주성분으로 하는 수지를 들 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서 열경화성 관능기란 일반적으로 열경화성 수지가 반응 (경화)할 때에 작용하는 관능기이고, 즉 경화제 또는 가교제와 반응하는 반응성 유기기, 자체 경화 반응하는 반응성 유기기, 무기 충전제의 분산성, 내열성 향상을 위한 유기기, 수산기와 반응하는 기 등이다. 열경화성 관능기로서는 예를 들면 에폭시기나 아미노기가 예시된다.

<30> (3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체)

<31> 상기 열경화성 실리콘 중합체로서, 3 차원 가교하고 있고, 또한 무기 충전제 표면의 수산기와 반응하는 관능기 및 열경화성 관능기를 각각 1 개 이상 갖는 실리콘 중합체 (본 발명에 있어서, 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체라 기재한다.)를 사용할 수 있다.

<32> 여기서, 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체는 하기 화학식 II를 사용하여 제조된다.

화학식 II

<33> $R'_m(H)_kSiX_{4-(m+k)}$

<34> 상기 식 중, X는 가수분해하여 OH기를 생성하는 기이고, 예를 들면 염소, 브롬 등의 할로겐 또는 -OR을 나타내고; R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알킬카르보닐기를 나타내고; R'는 비반응성의 기이고, 예를 들면 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 페닐기 등의 아릴기; k는 1 또는 2, m은 0 또는 1; m+k는 1 또는 2를 의미한다.

<35> 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체는 실란 화합물과 히드로실릴화 반응제를 반응시켜 얻을 수 있다. 화학식 II의 실란 화합물은 가수분해, 중축합에 의해서 Si-H기 함유 실리콘 중합체가 된다. 이어서, 히드로실릴화 반응제를 Si-H기 함유 실리콘 중합체의 Si-H기와의 사이에서 히드로실릴화 반응시켜 열경화성 관능기가 도입된 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체가 얻어진다.

<36> 화학식 II의 Si-H기 함유 실란 화합물에 하기 화학식 III으로 표시되는 알콕시실란 화합물을 병용할 수가 있다.

화학식 III

<37> R'_nSiX_{4-n}

<38> 상기 식 중, R' 및 X는 화학식 II와 동일하고, n은 0 내지 2의 정수를 의미한다.

<39> 상기 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 실란 화합물로서는 구체적으로는

<40> $HCH_3Si(OCH_3)_2$, $HC_2H_5Si(OCH_3)_2$,

<41> $H_3CH_7Si(OCH_3)_2$, $HC_4H_9Si(OCH_3)_2$,

<42> $HCH_3Si(OC_2H_5)_2$, $HC_2H_5Si(OC_2H_5)_2$,

<43> $HC_3H_7Si(OC_2H_5)_2$, $HC_4H_9Si(OC_2H_5)_2$,

<44> $HCH_3Si(OC_3H_7)_2$, $HC_2H_5Si(OC_3H_7)_2$,

<45> $HC_3H_7Si(OC_3H_7)_2$, $HC_4H_9Si(OC_3H_7)_2$,

<46> $HCH_3Si(OC_4H_9)_2$, $HC_2H_5Si(OC_4H_9)_2$,

<47> $HC_3H_7Si(OC_4H_9)_2$, $HC_4H_9Si(OC_4H_9)_2$,

<48> 등의 알킬디알콕시실란,

<49> $H_2Si(OCH_3)_2$, $H_2Si(OC_2H_5)_2$,

<50> $H_2Si(OC_3H_7)_2$, $H_2Si(OC_4H_9)_2$,

<51> 등의 디알콕시실란,

<52> $HPhSi(OCH_3)_2$, $HPhSi(OC_2H_5)_2$,

<53> $HPhSi(OC_3H_7)_2$, $HPhSi(OC_4H_9)_2$,

<54> (단, Ph는 페닐기를 나타낸다. 이하 동일하다)

<55> 등의 페닐디알콕시실란,

<56> $H_2Si(OCH_3)_2$, $H_2Si(OC_2H_5)_2$,

<57> $H_2Si(OC_3H_7)_2$, $H_2Si(OC_4H_9)_2$,

<58> 등의 디알콕시실란 등의 2 관능성 실란 화합물 (이하, 실란 화합물에 있어서의 관능성이란 축합 반응성의 관능기를 갖는 것을 의미한다.),

<59> $HSi(OCH_3)_3$, $HSi(OC_2H_5)_3$,

<60> $HSi(OC_3H_7)_3$, $HSi(OC_4H_9)_3$,

<61> 등의 트리알콕시실란 등의 3 관능성 실란 화합물 등을 들 수 있다.

<62> 화학식 III으로 표시되는 실란 화합물은 구체적으로는

<63> $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$,

<64> $Si(OC_3H_7)_4$, $Si(OC_4H_9)_4$

<65> 등의 테트라알콕시실란등의 4 관능성 실란 화합물,

<66> $H_3CSi(OCH_3)_3$, $H_5C_2Si(OCH_3)_3$,

<67> $H_7C_3Si(OCH_3)_3$, $H_9C_4Si(OCH_3)_3$,

<68> $H_3CSi(OC_2H_5)_3$, $H_5C_2Si(OC_2H_5)_3$,

<69> $H_7C_3Si(OC_2H_5)_3$, $H_9C_4Si(OC_2H_5)_3$,

<70> $H_3CSi(OC_3H_7)_3$, $H_5C_2Si(OC_3H_7)_3$,

<71> $H_7C_3Si(OC_3H_7)_3$, $H_9C_4Si(OC_3H_7)_3$,

<72> $H_3CSi(OC_4H_9)_3$, $H_5C_2Si(OC_4H_9)_3$,

<73> $H_7C_3Si(OC_4H_9)_3$, $H_9C_4Si(OC_4H_9)_3$

<74> 등의 모노알킬트리알콕시실란,

<75> $PhSi(OCH_3)_3$, $PhSi(OC_2H_5)_3$,

<76> $PhSi(OC_3H_7)_3$, $PhSi(OC_4H_9)_3$

<77> (단, Ph는 페닐기를 나타낸다. 이하 동일하다)

<78> 등의 페닐트리알콕시실란,

<79> $(H_3CCOO)_3SiCH_3$, $(H_3CCOO)_3SiC_2H_5$,

<80> $(H_3CCOO)_3SiC_3H_7$, $(H_3CCOO)_3SiC_4H_9$

<81> 등의 모노알킬트리아실옥시실란,

<82> Cl_3SiCH_3, $Cl_3SiC_2H_5$,

<83> $Cl_3SiC_3H_7$, $Cl_3SiC_4H_9$,

<84> Br_3SiCH_3, $Br_3SiC_2H_5$,

<85> $Br_3SiC_3H_7$, $Br_3SiC_4H_9$

<86> 등의 모노알킬트리할로게노실란 등의 3 관능성 실란 화합물,

<87> $(H_3C)_2Si(OCH_3)_2$, $(H_5C_2)_2Si(OCH_3)$,

<88> $(H_7C_3)_2Si(OCH_3)_2$, $(H_9C_4)_2Si(OCH_3)_2$,

<89> $(H_3C)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(H_5C_2)_2Si(OC_2H_5)_2$,

<90> $(H_7C_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, $(H_9C_4)_2Si(OC_2H_5)_2$,

<91> $(H_3C)_2Si(OC_3H_7)_2$, $(H_5C_2)_2Si(OC_3H_7)_2$,

<92> $(H_7C_3)_2Si(OC_3H_7)_2$, $(H_9C_4)_2Si(OC_3H_7)_2$,

<93> $(H_3C)_2Si(OC_4H_9)_2$, $(H_5C_2)_2Si(OC_4H_9)_2$,

<94> $(H_7C_3)_2Si(OC_4H_9)_2$, $(H_9C_4)_2Si(OC_4H_9)_2$

<95> 등의 디알킬디알콕시실란,

<96> $Ph_2Si(OCH_3)_2$, $Ph_2Si(OC_2H_5)_2$

<97> 등의 디페닐디알콕시실란,

<98> $(H_3CCOO)_2Si(CH_3)_2$, $(H_3CCOO)_2Si(C_2H_5)_2$,

<99> $(H_3CCOO)_2Si(C_3H_7)_2$, $(H_3CCOO)_2Si(C_4H_9)_2$

<100> 등의 디알킬디아실옥시실란,

<101> $Cl_2Si(CH_3)_2$, $Cl_2Si(C_2H_5)_2$,

<102> $Cl_2Si(C_3H_7)_3$, $Cl_2Si(C_4H_9)_2$,

<103> $Br_2Si(CH_3)_2$, $Br_2Si(C_2H_5)_2$,

<104> $Br_2Si(C_3H_7)_2$, $Br_2Si(C_4H_9)_2$

<105> 등의 알킬디할로게노실란 등의 2 관능성 실란 화합물을 들 수 있다.

<106> 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체를 제조할 때, 상기 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 실란 화합물은 필수 성분이 된다. 또한, 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 실란 화합물과 화학식 III으로 표시되는 실란 화합물 중, 3 관능성 실란 화합물 또는 4 관능성 알콕시실란 화합물은 필수 성분이 된다. 4 관능성 실란 화합물로서는 테트라알콕시실란이 바람직하고, 3 관능성 실란 화합물로서는 모노알킬트리알콕시실란 또는 트리알콕시실란이 바람직하고, 2 관능성 실란 화합물로서는 디알킬디알콕시실란 또는 알킬디알콕시실란이 바람직하다.

<107> 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 제조 방법은 실란 화합물의 총량에 대하여, Si-H기 함유 알콕시실란 화합물을 35 몰% 이상 배합하는 것이 바람직하다. 실란 화합물의 총량에 대하여 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 알콕시실란 화합물을 35 내지 100 몰% 및 화학식 III으로 표시되는 알콕시실란 화합물을 0 내지 65 몰%의 비율로 사용하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, Si-H기 함유 알콕시실란 화합물 35 내지 85 몰% 및 화학식 III으로 표시되는 알콕시실란 화합물 15 내지 65 몰%이다.

<108> 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체는 3 차원 가교하고 있고, 화학식 III으로 표시되는 알콕시실란 화합물 중 15 내지 100 몰%가 4 관능성 실란 화합물또는 3 관능성 실란 화합물인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 100 몰%이다.

<109> 즉, 화학식 III으로 표시되는 알콕시실란 화합물 중 2 관능성 실란 화합물은 0 내지 85 몰%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 내지 80 몰%의 비율로 사용된다.

<110> 특히 바람직하게는 화학식 III으로 표시되는 알콕시실란 화합물 중 4 관능성 실란 화합물이 15 내지 100 몰%, 보다 바람직하게는 20 내지 100 몰%, 3 관능성 실란 화합물이 0 내지 85 몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 80 몰% 및 2 관능성 실란 화합물이 0 내지 85 몰%, 보다 바람직하게는 0 내지 80 몰%의 비율로 사용된다. 2 관능성 실란 화합물이 85 몰%를 초과하면 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 쇄가 길어지고, 메틸기 등의 소수성기의 배향 등에 의해 무기 재료 표면에 횡방향이 될 가능성이 높고, 경질층을 형성하기 쉽기 때문에 저응력화의 효과가 적아진다.

<111> 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체는 상기한 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 실란 화합물과 화학식 III으로 표시되는 실란 화합물을 가수분해·중축합시키고, 또한 히드로실릴화 반응하여 제조된다.

<112> 가수분해·중축합 촉매로서는, 염산, 황산, 인산, 질산, 불산 등의 무기산, 옥살산, 말레산, 술폰산, 포름산 등의 유기산을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 암모니아, 트리메틸암모늄 등의 염기성 촉매를 사용할 수도 있다. 이들 가수분해·중축합 촉매는 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 실란 화합물과 화학식 III으로 표시되는 실란 화합물의 양에 따라서 적당량 사용되지만, 적합하게는 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 실란 화합물과 화학식 III으로 표시되는 실란 화합물의 합계 1 몰에 대하여 0.001 내지 10 몰의 범위에서 사용된다.

<113> 히드로실릴화 촉매로서는 백금, 팔라듐, 로듐계의 전이 금속 화합물을 사용할 수 있다. 특히 염화 백금산 등의 백금 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 과산화 아연, 과산화 칼슘, 과산화 수소, 과산화 디-tert-부틸, 과산화 스트론튬, 과산화 나트륨, 과산화 납, 과산화 바륨 등의 과산화물, 또한 3급 아민, 포스핀을 사용할 수도 있다. 이들 히드로실릴화 촉매는 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 알콕시실란 화합물의 Si-H기 1 몰에 대하여 바람직하게는 0.0000001 내지 0.0001 몰의 범위에서 사용된다.

<114> 히드로실릴화 반응제는 비닐기 등의 히드로실릴화 반응을 위한 이중 결합과, 열경화성 관능기를 갖는 것이다. 구체적인 예로서는 에폭시기를 갖는 히드로실릴화 반응제로서 알릴글리시딜에테르 등을 사용할 수 있다. 또한, 아미노기를 갖는 히드로실릴화 반응제로서, 예를 들면 알릴아민, 염산알릴아민, 아미노에틸아크릴레이트 등의 아미노알킬아크릴레이트, 아미노에틸메타크릴레이트 등의 아미노알킬메타크릴레이트 등을 사용할 수 있다. 이들 히드로실릴화 반응제는 화학식 II로 표시되는 Si-H기 함유 알콕시실란 화합물 1 몰에 대하여 0.1 내지 2 몰의 범위로 하는 것이 바람직하고, 특히 0.2 내지 1.5 몰이 바람직하다.

<115> 또한 상기한 가수분해·중축합, 히드로실릴화 반응은 용제 중에서 행하는 것이 바람직하다. 용제로서는 예를 들면 메탄올, 에탄올 등의 알코올계 용제, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용제, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용제, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용제, 부티로니트릴 등의 니트릴계 용제를 들 수 있다. 이들 용제는 단독으로 사용할 수도 있고 수 종류를 병용한 혼합 용제를 사용할 수도 있다.

<116> 또한, 이 반응에 있어서 물이 존재할 수도 있다. 물의 양도 적절하게 결정되지만 지나치게 많은 경우에는 도포액의 보존 안정성이 저하되는 등의 문제가 있기 때문에, 물의 양은 상기 실란 화합물의 총량 1 몰에 대하여 0 내지 5 몰의 범위로 하는 것이 바람직하고, 특히 0.5 내지 4 몰이 특히 바람직하다.

<117> 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 제조는 상기한 조건, 배합을 조정하여 겔화하지 않도록 행하여진다.

<118> 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체는 상기한 반응 용매와 동일한 용매에 용해하여 사용하는 것이 작업성의 관점에서 바람직하다. 따라서, 상기 반응 생성 용액을 그대로 사용할 수도 있고, 반응 생성 용액으로부터 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체를 분리하여, 다시 상기 용매에 용해할 수도 있다.

<119> 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체는 완전 경화 또는 겔화하고 있지 않지만 3 차원 가교하고 있는 것이다. 본 발명에 있어서 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 3 차원 가교는, 예를 들면 반응 용매에 용해하는 정도로 제어된다.

<120> 따라서, 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 제조, 보관 및 사용시에, 온도는 상온 이상 200 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 150 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

<121> 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체는 Si-H기 함유 실리콘 중합체를 중간 생성물로 하여 제조할 수가 있다. 이 Si-H기 함유 실리콘 중합체의 Si-H기는 Si-H기 함유 2 관능성 실록산 단위 ($HR'SiO_{2/2}$) 또는 ($H_2SiO_{2/2}$) (식 중, R'는 상기한 바와 같고, 실리콘 중합체 중의 R'기는 서로 동일 또는 상이할 수 있다. 이하 동일하다) 또는 Si-H기 함유 3 관능성 실록산 단위 ($HSiO_{3/2}$)에 의해서 도입되고 있다. 또한, Si-H기 함유 실리콘 중합체는 Si-H기 함유 3 관능성 실록산 단위 ($HSiO_{3/2}$), 3 관능성 실록산 단위 ($R'SiO_{3/2}$) 또는 4 관능성 실록산 단위 ($SiO_{4/2}$) (식 중, R'는 유기기이고, 실리콘 중합체 중의 R기는 서로 동일 또는 상이할 수 있다.)를 함유하고, Si-H기 함유 2 관능성 실록산 단위 ($HR'SiO_{2/2}$) 또는 ($H_2SiO_{2/2}$) 및 2 관능성 실록산 단위 ($R'_2SiO_{2/2}$)를 임의 성분으로 하는 것이다.

<122> 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체는 중합도 7000 이하로 3 차원 가교하고 있는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 중합도는 4000 이하이고, 특히 바람직한 중합도는 2000 이하이다. 이 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합

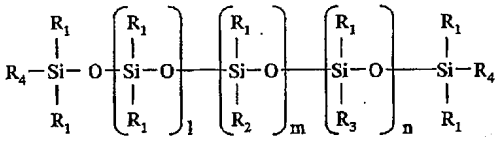
체의 측쇄 또는 말단에는 Si-H기에 대한 히드로실릴화 반응에 의해 도입된 열경화성 관능기가 존재한다. 여기서, 열경화성 실리콘 중합체의 중합도는 그 중합체의 분자량 (저중합도인 경우) 또는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 표준 폴리스티렌 또는 폴리에틸렌글리콜의 검량선을 사용하여 측정한 수 평균 분자량으로부터 산출한 것이다.

<123> 또한, 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체를 제조할 때는 상기와 같이 Si-H기 함유 실리콘 중합체를 제조한 후 히드로실릴화 반응제를 첨가하여 히드로실릴화 반응을 행할 수도 있다. 또한, 히드로실릴화 반응제를 상기 실란 화합물과 동시에 배합하고, 실란 화합물의 가수분해·중축합과 동시에 또는 그 도중에서 히드로실릴화 반응을 행할 수도 있다.

<124> (열경화성 실리콘 오일)

<125> 열경화성 실리콘 중합체로서, 분자 내에 열경화성 관능기를 갖는 실리콘 오일 (본 발명에 있어서, 열경화성 실리콘 오일이라 기재한다.)를 사용할 수 있다. 여기서, 열경화성 실리콘 오일이란 측쇄 또는 말단에 에폭시기를 포함하는 관능기를 갖는 쇄상 폴리실록산 화합물이고, 25 ℃에서의 점도가 10^{-2} 내지 10^{4} Pa·s의 범위에 있는 것이다. 또한, 본 발명에 있어서의 점도는 도쿄 게이끼 (주)제 EMD형 점도계를 사용하여 25 ℃에서 측정하였다. 열경화성 실리콘 오일로서는 예를 들면 하기 화학식 I에 표시한 바와 같은 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다. 열경화성, 내열성 등의 관점에서 열경화성 실리콘 오일은 열경화성 관능기로서 에폭시기를 포함하는 것 (본 발명에 있어서 에폭시 변성 실리콘 오일이라 기재한다.)인 것이 바람직하다. 에폭시 변성 실리콘 오일의 에폭시 당량은 150 내지 5000인 것이 바람직하고, 300 내지 1000인 것이 특히 바람직하다. 또한 에폭시 변성 실리콘 오일의 25 ℃에서의 비중은 바람직하게는 0.7 내지 1.3 g/cm^3, 더욱 바람직하게는 0.9 내지 1.1 g/cm^3이다. 열경화성 실리콘 오일로서는 예를 들면 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

<126> <화학식 I>

<127> 

<128> 식 중, R_1은 1가의 탄화수소기, R_2는 유기 관능기, R_3은 1가의 탄화수소기 또는 페닐기, R_4는 일가의 탄화수소기 또는 유기 관능기를 나타내고, 복수개의 R_1은 동일 또는 상이할 수 있고, R_2가 복수개인 경우는 동일 또는 상이할 수 있고, R_3이 복수개인 경우는 동일 또는 상이할 수 있고, 2 개의 R_4는 동일 또는 상이할 수 있고, l, m, n은 1 이상의 정수이다.

<129> 또한, R_1은 1가의 탄소수 1 내지 4의 알킬기일 수도 있고, R_2는 열경화성을 갖는 관능기일 수도 있고, R_3은 1가의 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 페닐기 또는 아릴기일 수도 있고, R_4는 1가의 탄화수소기 또는 열경화성을 갖는 유기 관능기일 수도 있다.

<130> (무기 충전제의 개질제)

<131> 열경화성 실리콘 오일을 결합제의 주성분으로 하는 경우, 결합제에 무기 충전제의 개질제를 함유하는 것이 바람직하다. 개질제의 배합량은 수지 경화물의 신도의 값을 고려하면, 열경화성 실리콘 오일과 개질제의 합계 100 중량부에 대하여 30 중량부 이하인 것이 바람직하다. 개질제로서는 실란계, 티타네이트계, 알루미네이트계 등의 각종 커플링제나 3 차원 가교 실리콘 중합체를 사용할 수 있다.

<132> 무기 충전제를 고충전할 경우 등은 무기 충전제의 분산성 등의 관점에서 3 차원 가교 실리콘 중합체를 개질제로서 사용하는 것이 바람직하다. 3 차원 가교 실리콘 중합체로서는 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체를 사용할 수 있고, 또한 열경화성 관능기를 포함하지 않는 3 차원 가교 실리콘 중합체 (본 발명에 있어서, 3 차원 가교 비열경화성 실리콘 중합체라 기재한다.)를 사용할 수가 있다.

<133> 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체를 결합제의 주성분으로 할 경우, 커플링제를 무기 충전제의 개질제로서 결합제에 함유시키는 것이 바람직하다.

<134> 여기서, 3 차원 가교 비열경화성 실리콘 중합체란 2 관능성 실록산 단위 ($R_2SiO_{2/2}$), 3 관능성 실록산 단위 ($RSiO_{3/2}$) (식 중, R은 유기기이고, 실리콘 중합체중의 R기는 서로 동일 또는 상이할 수 있다.) 및 4 관능성 실록산 단위 ($SiO_{4/2}$)로부터 선택되는 1종 이상의 실록산 단위를 함유하고, 말단에 수산기와 반응하는 관능기를 1 개 이상 갖는 것이다. 중합도는 2 내지 7000이 바람직하고, 보다 바람직한 중합도는 2 내지 100, 특히 바람직한 중합도는 2 내지 70이다. 상기 R로서는 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 페닐기 등의 방향족기 등이 있다. 수산기와 반응하는 관능기로서는 실라놀기, 탄소수 1 내지 4의 알콕실기, 탄소수 1 내지 4의 아실옥시기, 염소 등의 브롬 이외의 할로겐 등이 있다.

<135> 이러한 3 차원 가교 비열경화성 실리콘 중합체는 상기 화학식 II로 표시되는 실란 화합물을 가수분해, 중축합시켜 얻을 수 있다. 3 차원 가교 비열경화성 실리콘 중합체의 합성에 사용되는 상기 화학식 II로 표시되는 실란 화합물로서는 4 관능성 실란 화합물 또는 3 관능성 실란 화합물이 필수 성분으로서 사용되고, 2 관능성 실란 화합물은 필요에 따라서 적절하게 사용된다. 특히 4 관능성 실란 화합물로서는 테트라알콕시실란이 바람직하고, 3 관능성 실란 화합물로서는 모노알킬트리알콕시실란이 바람직하고, 2 관능성 실란 화합물로서는 디알킬디알콕시실란이 바람직하다. 실란 화합물의 사용 비율은 바람직하게는 4 관능성 실란 화합물 또는 3관능성 실란 화합물 15 내지 100 몰% 및 2 관능성 실란 화합물 0 내지 85 몰%가 바람직하고, 4 관능성 실란 화합물 또는 3 관능성 실란 화합물의 1종 이상 20 내지 100 몰% 및 2 관능성 실란 화합물 0 내지 80 몰%가 보다 바람직하다. 또한, 특히 4 관능성 실란 화합물을 15 내지 100 몰%, 3 관능성 실란 화합물 0 내지 85 몰% 및 2 관능성 실란 화합물을 0 내지 85 몰%의 비율로 사용하는 것이 바람직하고, 4 관능성 실란 화합물을 20 내지 100 몰%, 3 관능성 실란 화합물을 0 내지 80 몰%와, 2 관능성 실란 화합물을 0 내지 80 몰%의 비율로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 가수분해·중축합 반응의 촉매 및 용제는 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체를 제조할 때의 가수 분해·중축합 반응과 동일한 것을 적용할 수가 있다. 3 차원 가교 비열경화성 실리콘 중합체의 제조는 조건, 배합을 조정하여 겔화하지 않도록 행하여진다. 3 차원 가교 비열경화성 실리콘 중합체는 3 차원 가교하고 있지만 완전 경화 또는 겔화하지 않은 것으로서, 3 차원 가교는 예를 들면 반응 용매에 용해하는 정도로 제어된다. 이 때문에 3 차원 가교 비열경화성 실리콘 중합체의 제조, 보관 및 사용시, 온도는 상온 이상 200 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 150 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

<136> (3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체와 실리콘 오일의 병용)

<137> 결합제로서, 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체와 열경화성 실리콘 오일을 병용할 수도 있다. 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체와 열경화성 실리콘 오일의 배합 비율은 무기 충전제의 분산성의 관점에서, 이들의 합계 100 중량부에 대하여 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체가 0.1 중량부 이상 포함되어 있는 것이 바람직하고, 열팽창률, 신도의 관점에서 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체가 1 중량부 이상 포함되어 있는 것이 특히 바람직하다. 또한 신도의 관점에서 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체와 열경화성 실리콘 오일의 합계 100 중량부에 대하여 열경화성 실리콘 오일이 5 중량부 이상 포함되어 있는 것이 바람직하고, 40 중량부 이상이 특히 바람직하다. 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체와 열경화성 실리콘오일의 배합비는 열팽창률과 신도의 값으로부터 목적에 따라서 정할 수 있다. 즉, 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 배합비가 클수록 열팽창률이 작아지고, 열경화성 실리콘 오일의 배합비를 증가시킴으로써 신도의 값을 크게 할 수가 있다.

<138> (결합제의 첨가제)

<139> 결합제에는 필요에 따라 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 가할 수 있다. 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 가함으로써 수지의 필름으로서의 취급성이 향상된다. 여기서, 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머란 중량 평균 분자량이 3000 내지 10 만 정도인 장쇄상 엘라스토머이고, 주쇄의 양 말단에 알콕시실릴기를 갖는 것이다. 엘라스토머의 주쇄에 대해서는 특별히 제한은 없고, 폴리이소부틸렌이나 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리프로필렌옥시드 등의 폴리에테르, 부타디엔 고무 또는 아크릴 고무 등의 주쇄 골격을 갖는 엘라스토머를 사용할 수 있다. 알콕시실릴기는 Si 원소에 1 내지 3 개의 알콕시기가 결합한 것일 수 있고, Si 원소에 결합한 알콕시기의 탄소수는 1 내지 4인 것이 바람직하다. 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머로서는 예를 들면 SAT 200 (양 말단 실릴기 변성 폴리에테르, 가네가후치 가가꾸 고교 가부시끼 가이샤 제조, 상품명), EP 103S, EP 303S (양 말단 실릴기 변성 폴리이소부틸렌, 가네가후치 가가꾸 고교 가부시끼 가이샤 제조 상품명) 등을 사용할 수가 있다. 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머를 사용하는 경우의 배합량은 결합제의 합계 100 중량부 중 0.01 내지 30 중량부인 것이 바람직하고, 0.01 내지 20 중량부인 것이 특히 바람직하다. 0.01 중량부 미만이면 배합에 의한 효과가 나타나기 어렵고, 30 중량부를 초과하면 열팽창률이 커지는 경향이 있다.

<140> (무기 충전제)

<141> 열팽창률을 작은 값으로 조정하기 위해서, 본 발명에서 사용하는 수지에는 무기 충전제를 다량으로 배합하는 것이 바람직하다. 무기 충전제로서는 그 종류는 특별히 제약은 없고, 예를 들면 탄산칼슘, 알루미나, 산화티탄, 운모, 탄산알루미늄, 수산화알루미늄, 규산마그네슘, 규산알루미늄, 실리카, 유리 단섬유, 붕산 알미늄 위스커나 탄화규소 위스커 등의 각종 위스커 등이 사용된다. 또한 이들을 수종류 병용하더라도 좋다. 무기 충전제의 형상, 입경에 관하여는 특별히 제한은 없고, 통상 사용되고 있는 입경 0.001 내지 50 ㎛의 것을 본 발명에서도 사용할 수 있고, 절연 재료의 박형화를 고려한 경우, 바람직하게는 0.01 내지 10 ㎛의 것이 바람직하게 사용된다. 이들 무기 충전제의 배합량은 결합제 100 중량부에 대하여 100 내지 2000 중량부가 바람직하고, 300 내지 1500 중량부가 특히 바람직하다. 경화 후의 수지의 열팽창률은 무기 충전제의 배합량에 따라 조정할 수가 있다. 무기 충전제의 배합량이 지나치게 적으면 열팽창률이 커지는 경향이 있고, 무기 충전제가 지나치게 많으면 필름화가 곤란해지는 경향이 있다.

<142> (경화제)

<143> 상기 결합제를 함유하는 수지의 경화제는 결합제의 주성분이 갖는 열경화성관능기와 반응 (경화)하는 화합물일 수 있고, 특별히 제한은 없다. 예를 들면 열경화성 관능기가 에폭시기인 경우에는 아민계 경화제나 페놀계 경화제 등의 일반적으로 에폭시 수지용 경화제로서 사용되는 것을 이용할 수가 있다. 에폭시 수지용 경화제로서는 다관능 페놀 화합물이 바람직하다. 다관능 페놀 화합물로서는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 레조르신, 카테콜 등의 다가 페놀이 있고, 또한 이러한 다가 페놀 또는 페놀, 크레졸 등의 1가의 페놀 화합물과 포름알데히드를 반응시켜 얻어지는 노볼락 수지 등이 있다. 다관능 페놀 화합물은 브롬 등의 할로겐으로 치환될 수도 있다. 경화제의 사용량은 결합제 중의 열경화성 관능기 1 당량에 대하여 0.2 내지 1.5 당량 사용하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 1.2 당량 사용하는 것이 특히 바람직하다. 경화물과 금속과의 접착성을 향상시키기 위해서는 에폭시 수지용 경화제에 아민 화합물을 포함시키는 것이 바람직하고, 또한 경화제가 과잉으로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 이 아민 화합물은 접착성 보강제로서 작용하는 것이고, 구체적인 예에 대해서는 나중에 기재한다. 내열성 등의 다른 특성과 접착성과의 균형성을 고려하면, 아민 화합물을 포함하는 경화제를 결합제 중의 열경화성 관능기 1 당량에 대하여 1.0 내지 1.5 당량 사용하는 것이 바람직하고, 열경화성 관능기 1 당량에 대하여 1.0 내지 1.2 당량 사용하는 것이 특히 바람직하다.

<144> (경화 촉진제)

<145> 또한 경화제와 동시에 경화 촉진제를 가할 수도 있다. 예를 들면 열경화성 관능기가 에폭시기인 경우에는 이미다졸 화합물 등이 일반적으로 사용되고, 본 발명에 있어서도 이것을 사용할 수 있다. 경화 촉진제로서 사용되는 이미다졸 화합물의 구체적인 예로서는 이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 4.5-디페닐이미다졸, 2-메틸이미다졸린, 2-페닐이미다졸린, 2-운데실이미다졸린, 2-헵타데실이미다졸린, 2-이소프로필이미다졸, 2,4-디메틸이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸린, 2-이소프로필이미다졸린, 2,4-디메틸이미다졸린, 2-페닐-4-메틸이미다졸린 등을 들 수 있다. 경화 촉진제는 충분한 효과를 얻기 위해서는 결합제 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 이상 사용하는 것이 바람직하고, 열팽창률이나 신도 등의 관점에서 10 중량부 이하가 바람직하다.

<146> (수지 조성물의 첨가제)

<147> 본 발명에 있어서의 수지 조성물에는, 금속박과의 접착성을 높이고, 수지 경화물과 금속박과의 인장 박리 강도를 높이기 위해서 필요에 따라서 접착성 보강재를 가할 수 있다. 접착성 보강재로서는 아미노기나 수산기 등의 반응성 관능기를 복수개 갖는 화합물을 사용할 수 있고, 반응성 관능기를 복수개 갖는 아민 화합물이 바람직하다. 반응성 관능기를 복수개 갖는 아민 화합물로서는 예를 들면 m-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4,4'-디아미노-2,2'-디메틸비페닐 등의 분자 내에 복수개의 아미노기를 갖는 화합물이나 디시안디아미드 등의, 분자 내에 복수개의 활성 N-H기를 갖는 화합물, 3-아미노-1-프로판올, 4-아미노페놀 등의 분자 내에 아미노기와 수산기를 함께 갖는 화합물 등을 사용할 수 있다. 접착성 보강재의 배합량은 결합제 100 중량부에 대하여 0.01 내지 9 중량부인 것이 바람직하고, 0.1 내지 6 중량부인 것이 특히 바람직하다. 0.01 중량부 미만인 경우는 배합에 의한 효과가 나타나기 어렵고, 또한 9 중량부를 초과할 경우는 경화물의 내열성이 저하되는 경향이 있다. 또한 접착성 보강재는 경화제로서도 작용하기 때문에 다른 경화제와의 배합량의 합계가, 상술한 경화제의 배합량의 바람직한 범위 내가 되는 것이 바람직하다.

<148> (수지 바니시)

<149> 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 용제에 용해 내지 분산시켜 수지 바니시로 할 수 있다. 수지 바니시의 농도는 작업성 등을 고려하여 적절하게 결정된다. 또한, 실리콘 중합체의 합성에 이어서 수지 조성물의 조정을 행할 경우 실리콘 중합체의 합성에 사용한 용제와 동일한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 용제로서는 메탄올, 에탄올 등의 알코올계 용제, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용제, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용제, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제, 아세트산에틸 등의 에스테르계 용제, 부티로니트릴 등의 니트릴계 용제 등이 바람직하게 사용된다. 또한 이들 용제 수종류를 병용한 혼합 용제를 사용할 수도 있다. 수지 필름, 기판 또는 배선판 등의 코어재의 한면 또는 양면에 상기 수지 바니시를 스크린 인쇄기나 블레이드 코터, 로드 코터, 나이프 코터 등의 도공 방식에 의해 통상법에 따라서 도포하고, 건조하여, 이 코어재 상에 본 발명의 열경화성 수지 조성물로 이루어지는 수지층을 설치할 수 있다.

<150> 상기 수지 바니시는 캐리어 시트에 도포하고 건조하여 캐리어 부착 수지 필름으로 할 수 있다. 상기 수지 바니시를 도포할 때의 두께는 목적에 맞춰서 조정할 수가 있고, 필름의 형성성, 취급성을 고려하면 경화 후의 두께가 10 내지 150 ㎛가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 바니시를 도포할 때, 캐리어 시트와 평행인 면 방향으로 전단력을 부하할 수 있거나, 또는 캐리어 시트의 면에 수직인 방향으로 압축력을 부하할 수 있는 도공 방식을 채용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 블레이드 코터, 로드 코터, 나이프 코터, 스퀴즈 코터, 리버스 롤 코터, 트랜스퍼 롤 코터 등의 방식을 채용할 수가 있다. 건조 온도는 80 내지 200 ℃ 바람직하다. 건조 시간을 조정하므로써 수지 필름의 경화 상태를 제어할 수가 있다. 예를 들면 반경화의 필름을 제조하는 경우의 건조 시간은 경화가 지나치게 진행하지 않는 정도의 시간일 수 있고, 1 분 이상이 바람직하다. 또한 완전히 경화시키기 위해서는 건조 시간을 90 분 이상으로 하는 것이 바람직하다. 캐리어 부착 수지 필름은 그대로 사용할 수도 있고, 캐리어 시트를 인장 박리하여 사용할 수도 있다.

<151> 캐리어 부착 수지 필름을 제조할 때 사용하는 캐리어 시트로서는 구리나 알루미늄 등의 금속박, 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 수지 필름, 또는 이러한 캐리어 시트의 표면에 이형제를 도포한 것 등을 사용할 수 있다. 캐리어 부착 수지 필름으로부터 캐리어 시트를 인장 박리하여 본 발명의 수지 조성물로 이루어지는 수지 필름만을 사용하는 경우나, 캐리어 부착 수지 필름을 기판에 적층한 후 캐리어 시트만을 박리하는 경우에는 캐리어 시트에 이형제 처리를 실시하는 것이 작업성을 향상시킨다는 점에서 바람직하다.

<152> (경화물)

<153> 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 경화물을 제조하는 방법은 일반적으로 열경화성 수지를 경화하는 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면 복사형 가열로나 열풍형 가열로 등의 가열 장치 내에서 가열하면서 일정 시간 이상 방치하여 경화물을 얻을 수도 있다. 별법으로, 캐리어 부착 수지 조성물 또는 캐리어를 인장 박리한 수지 조성물을 다른 물질에 접촉시켜 가열 및 가압이 가능한 적층 장치로 일정 시간 가열함으로써 다른 물질에 접착시켜 경화물을 얻을 수도 있다.

<154> (평가 방법)

<155> 본 발명의 결합제, 수지 필름 및 수지 경화물의 탄성률은 동적 점탄성 평가에 의해 구하는 저장 탄성률 등에 의해 평가할 수가 있다. 동적 점탄성 평가는 고분자 재료 등의 점탄성체의 변형 거동을 측정하는 방법으로서 일반적이다. 동적 점탄성을 측정하는 장치에 의하면 시료에, 인장 또는 굽힘에 의한 정현적인 응력 또는 변형을 주고, 동적 저장 탄성률, 동적 손실 탄성률 및 손실 정접을 온도 등의 변화에 대하여 구할 수 있다. 수지 필름의 평가를 행할 경우는 수지 필름의 면 방향에 대하여 인장 응력 또는 변형을 가함으로써 상기 값을 구할 수 있다.

<156> 본 발명에 관한 탄성률은 두께 50 ㎛ 내지 150 ㎛ 정도의 수지 필름을 사용하고, 수지 필름의 면 방향에 대하여 인장 방향에서 평가를 행하였다. 또한 결합제, 수지 필름 및 수지 경화물의 열팽창률은 일정 하중 하에서 시료의 온도를 변화시키면서 시료의 체적 또는 길이 등이 변형하는 비율을 구하는 것으로서, 열기계 분석(Thermomechanical analysis) 장치를 사용하여 측정할 수가 있다. 본 발명에 관한 열팽창률은 두께 50 ㎛ 내지 150 ㎛ 정도의 수지 필름을 사용하고 수지 필름의 면 방향의 길이의 변화를 각 측정 온도로써 구하였다.

실 시 예

<157> 이하, 본 발명을 실험예에 기초하여 구체적으로 설명한다.

<158> (3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 합성예)

<159> 교반 장치, 응축기 및 온도계를 구비한 유리 플라스크에, 테트라메톡시실란 (도쿄 가세이 고교 가부시끼 가이샤 제조)을 20 g, 디메톡시디메틸실란 (도쿄 가세이 고교 가부시끼 가이샤 제조)을 60 g, 디메톡시메틸실란 (도쿄 가세이 고교 가부시끼 가이샤 제조)을 67 g, 합성 용제로서 메탄올 (도쿄 가세이 고교 가부시끼 가이샤 제조)을 37 g 배합하여 혼합 용액을 얻었다. 이 혼합 용액에, 합성 촉매로서 말레산을 1.5 g, 증류수를 50 g 배합한 후, 80 ℃에서 2 시간 교반하였다. 또한 알릴글리시딜에테르 (도쿄 가세이 고교 가부시끼 가이샤 제조) 72 g과 염화 백금산염 (2 중량% 이소프로필 알코올 용액) 0.2 g을 첨가한 후, 4 시간 교반하여 에폭시 변성의 실리콘 중합체를 합성하였다. 얻어진 실리콘 중합체의 실록산 단위의 중합도는 65였다 (GPC에 의해 표준 폴리스티렌의 검량선을 이용하여 측정한 수 평균 분자량으로부터 환산).

<160> (결합제의 조정예 1)

<161> 교반 장치, 응축기 및 온도계를 구비한 유리 플라스크에, 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 합성예와 동일하게 하여 제조한 실리콘 중합체의 고형분 100 중량부에 대하여 테트라브로모 비스페놀 A 78 중량부와 2-에틸-4-메틸이미다졸 3 중량부와 희석 용제로서 톨루엔 202 중량부를 배합하고 20 ℃에서 1 시간 교반하여 결합제 용액을 제조하였다.

<162> (결합제의 조정예 2)

<163> 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체 대신에 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조)를 사용한 것 이외에는 결합제의 조정예 1과 동일하게 하여 결합제 용액을 제조하였다.

<164> (결합제의 조정예 3)

<165> 에폭시 변성 실리콘 오일: KF 101 (신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조 상품명) 대신에 에폭시 변성 실리콘 오일: X22-2000 (신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조 상품명)을 사용한 것 이외에는 결합제의 조정예 2와 동일하게 하여 결합제 용액을 제조하였다.

<166> (결합제의 조정예 4)

<167> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 대신에 에폭시 수지 (상품명: 에피코트 1001, 유까 쉘 에폭시 가부시끼 가이샤 제조)를 사용한 것 이외에는 결합제의 조정예 1과 동일하게 하여 결합제 용액을 제조하였다.

<168> (결합제의 조정예 5)

<169> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 대신에 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: X22-1503, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조)를, 테트라브로모 비스페놀 A 78 중량부 대신에 비스페놀 A 30 중량부를 사용한 것 이외에는 결합제의 조정예 1과 동일하게 하여 결합제 용액을 제조하였다.

<170> (평가 방법 1)

<171> 결합제의 조정예 1 내지 4에서 얻은 결합제 용액을 이형 필름 상에 도포하고, 170 ℃에서 2 시간 경화시켜 두께 50 내지 100 ㎛의 필름 (결합제의 경화물; 이형 필름을 제외하는 두께이다.)을 얻었다. 얻어진 필름 (결합제 경화물)의 특성을 이하에 기재한 방법으로 측정하였다.

<172> 동적 점탄성은 필름의 폭 5 mm, 스판 사이 거리 20 mm로서 RHEOMETRIC사 제조의 RSA-II에서 20 ℃로 (인장 모드, 10 Hz, 왜곡 0.03 %)의 조건으로 측정하였다.

<173> 시료의 신도는 (폭 10 mm×길이 80 mm, 두께 50 내지 100 ㎛)의 필름을 시료로서 사용하고 인장 시험기 (시마즈 세이사꾸쇼 제조, 오토그래프 AG-100C)에 의해 측정 조건을 척 사이 거리: 60 mm, 인장 속도: 5 mm/분으로 하여 인장 시험으로 20 ℃에서 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

<174>

결합제의 제조예	탄성률 (MPa)	신도 (%)
1	500	30
2	80	15
3	50	20
4	2500	3
5	300	20

<175> (실험예 1)

<176> 교반 장치, 응축기 및 온도계를 구비한 유리 플라스크에, 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 100 중량부에 대하여 실리카 분말 (제품명: SO-25R, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 450 중량부와 희석 용제로서 톨루엔 202 중량부를 배합하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 80 ℃에서 1 시간 교반한 후, 실온까지 냉각하여 에폭시 변성 실리콘 오일 100 중량부에 대하여 테트라브로모 비스페놀 A 78 중량부와 2-에틸-4-메틸이미다졸 3 중량부를 배합하여 실온에서 1 시간 교반하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<177> (실험예 2)

<178> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 99 중량부에 대하여 γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 (상품명: A-187, 닛뽄 유니까 가부시끼 가이샤 제조) 1 중량부, 실리카 분말 (제품명: SO-25R, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 450 중량부와 희석 용제로서 톨루엔 202 중량부, 테트라브로모 비스페놀 A 78 중량부 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 3 중량부로 한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<179> (실험예 3)

<180> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 99 중량부에 대하여 양 말단 실릴기 변성 엘라스토머 (상품명: SAT 200, 가네가후치 가가꾸 고교 가부시끼 가이샤 제조) 1 중량부, 실리카 분말 (제품명: SO-25R, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 450 중량부와 희석 용제로서 톨루엔 202 중량부, 테트라브로모 비스페놀 A 78 중량부 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 3 중량부로 한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<181> (실험예 4)

<182> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤제) 대신에 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: X22-2000, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조)를 사용한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<183> (실험예 5)

<184> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 대신에 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 합성예와 동일하게 하여 제조한 실리콘 중합체를 사용하여, 실리콘 중합체의 고형분 100 중량부에 대하여 실리카 분말 (제품명: SO-25R, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 450 중량부와 희석 용제로서 톨루엔 202 중량부, 테트라브로모 비스페놀 A 78 중량부 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 3 중량부로 한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<185> (실험예 6)

<186> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤제) 대신에 에폭시 수지 (상품명: 에피코트 1001, 유까 쉘 에폭시 가부시끼 가이샤 제조)를 사용한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<187> (실험예 7)

<188> 배합량을 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 고형분 1 중량부에 대하여 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 99 중량부, 실리카 분말 (제품명: SO-25R, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 900 중량부와 희석 용제로서 톨루엔 250 중량부, 테트라브로모 비스페놀 A 78 중량부 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 3 중량부로 한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<189> (실험예 8)

<190> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: KF 101, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 대신에 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: X22-2000, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조)를 사용한 것 이외에는 실험예 7과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<191> (실험예 9)

<192> 배합량을 에폭시 수지 (상품명: 에피코트 1001, 유까 쉘 에폭시 가부시끼 가이샤 제조) 100 중량부에 대하여 실리카 분말 (제품명: SO-25R, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 900 중량부와 희석 용제로서 톨루엔 250 중량부, 테트라브로모 비스페놀 A 78 중량부 및 2-에틸-4-메틸이미다졸 3 중량부로 한 것 이외에는 실험예 1과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<193> (평가 방법 2)

<194> 실험예 1 내지 9에서 얻은 수지 조성물을 각각 평가 방법 1과 동일하게 하여 필름을 얻고, 얻어진 필름의 동적 점탄성 및 신도는 평가 방법 1과 동일하게 하여 평가하였다. 열팽창률은 필름의 폭 5 mm, 스판 사이 거리 20 mm로서 열기계 분석 (TMA: MAC SCIENCE사 제조 TMA)에 의해 인장 모드로 측정하고, 20 ℃에서의 열팽창률과 0 ℃로부터 250 ℃까지의 열팽창률로 평가하였다. 또한 「필름 형성성」에 있어서, 상기와 같은 동적 점탄성, 신도 및 열팽창률의 특성 평가가 가능한 시료를 「○」이라 하고, 취약하고 특성 평가를 할 수 없는 시료를 「×」라 하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

<195>

실험예	탄성률 (MPa)	신도 (%)	열팽창률 ($\times 10^{-6}$/℃) 실온	열팽창률 ($\times 10^{-6}$/℃) 0-250℃	필름 형성성	비고
1	400	1.3	60	80	○	
2	500	1.7	55	70	○	
3	300	3.1	65	85	○	
4	300	1.7	50	60	○	
5	990	3.1	22	30	○	
6	15000	0.5	50	120	○	비교예
7	800	3.5	45	55	○	
8	600	3	30	40	○	
9	—	—	—	—	×	비교예

<196> (실험예 10)

<197> 교반 장치, 응축기 및 온도계를 구비한 유리 플라스크에, 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: X22-1503, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 100 중량부에 대하여 실리카 분말 (제품명: SC-2050, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 525 중량부와, 희석 용제로서 메틸에틸케톤 225 중량부, 톨루엔 25 중량부를 배합하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 80 ℃에서 1 시간 교반한 후, 실온까지 냉각하여 에폭시 변성 실리콘 오일 100 중량부에 대하여 비스페놀 A 30 중량부와 2-에틸-4-메틸이미다졸 1 중량부를 배합하여 실온에서 1 시간 교반하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<198> (실험예 11)

<199> 교반 장치, 응축기 및 온도계를 구비한 유리 플라스크에, 테트라메톡시실란 (도쿄 가세이 고교 가부시끼 가이샤 제조)를 20 g, 디메톡시디메틸실란 (도쿄 가세이 고교 가부시끼 가이샤 제조)를 20 g, 합성 용제로서 메탄올 (도쿄 가세이 고교 가부시끼 가이샤 제조)를 10 g 배합한 용액에, 합성 촉매로서 인산을 0.5 g, 증류수를 16 g 배합하여 70 ℃에서 실리콘 중합체를 합성하였다.

<200> 이어서, 교반 장치, 응축기 및 온도계를 구비한 유리 플라스크에, 이 3 차원 가교 실리콘 중합체의 용액 10 중량부, 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: X22-1503, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 100 중량부, 실리카 분말 (제품명: SC-2050, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 525 중량부와 희석 용제로서 메틸에틸케톤 225 중량부, 톨루엔 25 중량부를 배합하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 80 ℃에서 1 시간 교반한 후, 실온까지 냉각하여, 에폭시 변성 실리콘 오일 100 중량부에 대하여 비스페놀 A 30 중량부와 2-에틸-4-메틸이미다졸 1 중량부를 배합하여 실온에서 1 시간 교반하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<201> (실험예 12)

<202> 에폭시 변성 실리콘 오일 (상품명: X22-1503, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 100 중량부 대신에 에폭시

변성 실리콘 오일 (상품명: X22-1503, 신에쯔 가가꾸 가부시끼 가이샤 제조) 100 중량부, 상기 3 차원 가교 열경화성 실리콘 중합체의 합성예와 동일하게 제조한 실리콘 중합체 5 중량부를 사용한 것 이외에는 실험예 10과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<203> (실험예 13)

<204> 실리카 분말 (제품명: SC-2050, 평균 입경: 0.5 ㎛, 가부시끼 가이샤 애드마텍스 제조) 780 중량부를 배합한 것 이외에는 실험예 10과 동일하게 하여 무기 충전제 용액 (수지 조성물)을 제조하였다.

<205> (평가 방법 3)

<206> 실험예 10 내지 13에서 얻은 수지 조성물을 각각 평가 방법 1과 동일하게 하여 필름을 얻고, 얻어진 필름의 동적 점탄성, 신도는 평가 방법 1과 동일하게 하여 평가하였다. 필름 형성성은 평가 방법 2와 동일하게 하여 평가하였다. 또한 열팽창률은 필름의 폭 5 ㎜, 스판 사이 거리 20 ㎜로서 열기계 분석 (TMA: MAC SCIENCE사 제조 TMA)에 의해 인장 모드로 측정하고 50 ℃ 내지 100 ℃에서의 열팽창률로 평가하였다. 결과를 하기 표 3에 나타냈다.

표 3

<207>

실험예	탄성률 (MPa)	신도 (%)	열팽창률 ($\times 10^{-6}$/℃) 온도	필름 형성성
10	900	5	30	○
11	1000	4.5	28	○
12	1000	4.5	29	○
13	1500	1.5	15	○

산업상 이용 가능성

<208> 이상과 같이 본 발명에 의해서, 저탄성률이면서 고신장성의 결합제를 사용함으로써, 무기 충전제를 다량으로 배합하여도 경화물은 필름 형성성을 가지고, 저탄성률, 고신장성, 0 ℃ 내지 250 ℃의 넓은 온도 범위에서도 저열팽창률을 실현시킬 수 있는 신규한 열경화성 수지 조성물, 수지 필름 및 경화물의 제공이 가능하다. 이 열경화성 수지 조성물이나 수지 필름은 예를 들면 반도체 칩을 탑재한 기판 등에 바람직하게 사용되는 저응력성, 응력완화성을 구비한 수지층 등으로서 사용할 수가 있다.