

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

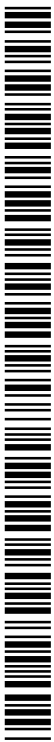
(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 23일 (23.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/108248 A1

- (51) 국제특허분류: C08G 59/68 (2006.01) C08K 5/3432 (2006.01)
C08K 5/43 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
- (74) 대리인: 특허법인 아주양현 (AJU KIM CHANG & LEE); 137-860 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래 타워 12-13층, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004428
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 국제출원일: 2014년 5월 16일 (16.05.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2014-0004796 2014년 1월 14일 (14.01.2014) KR
- (71) 출원인: 제일모직 주식회사 (CHEIL INDUSTRIES INC.) [KR/KR]; 730-710 경상북도 구미시 구미대로 58, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 발명자: 김정섭 (KIM, Jung Seob); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 김민겸 (KIM, Min Gyum); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 이동환 (LEE, Dong Hwan); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 권진민 (CHEON, Jin Min); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 전환승 (CHEON, Hwan Sung); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 한승 (HAN, Seung); 437-711 경기도 의왕시 고산로 56 제일모직 주식회사, Gyeonggi-do (KR).
- 공개: — 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2015/108248 A1

(54) Title: CURING CATALYST FOR EPOXY RESIN COMPOSITION, EPOXY RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME, AND APPARATUS MANUFACTURED BY USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 에폭시수지 조성물용 경화 촉매, 이를 포함하는 에폭시수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된 장치

(57) Abstract: The present invention relates to a curing catalyst for an epoxy resin composition represented by chemical formula 1, an epoxy resin composition comprising the same, and apparatus manufactured by using the same.

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 1로 표시되는 에폭시수지 조성물용 경화 촉매, 이를 포함하는 에폭시수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된 장치에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 에폭시수지 조성물용 경화 촉매, 이를 포함하는 에폭시수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된 장치

기술분야

[1] 본 발명은 에폭시수지 조성물용 경화 촉매, 이를 포함하는 에폭시수지 조성물, 및 이를 사용하여 제조된 장치에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 에폭시수지는 반응수축성이 낮고 전기적, 기계적 성질이 우수하며 가공성, 내약품성이 우수한 재료로 전기, 전자, 건축, 복합재료의 매트릭스 및 코팅 등에 사용되고 있다. 예를 들면, 에폭시수지는 반도체 소자 밀봉 용도, 접착필름, 프리프레그(prepreg) 등의 절연수지시트, 회로기판, 솔더레지스트, 언더필재, 다이본딩재, 부품 보충 수지 등에 사용되고 있다.

[4] 에폭시수지는 단독으로 사용되기보다는 경화제와 혼합되어, 열경화성 물질로 경화된 후 사용된다. 이때 경화 후 생성되는 3차원 구조에 의해 에폭시수지의 성능이 좌우되므로 경화제의 선택이 중요하다. 기존 에폭시수지용 경화제가 많이 개발되었지만, 경화 반응을 촉매하기 위해 경화 촉매를 함께 사용한다. 에폭시수지 조성물이 사용되는 장치에 있어서, 생산성의 향상을 목적으로 저온에서도 경화 가능하게 하는 저온경화성과, 물류 보관시의 취급성의 향상을 목적으로 원하는 경화온도가 될 때에만 경화를 촉매시키고 원하는 경화온도가 아닐 때에는 경화 촉매 활성이 없는 저장안정성이 높은 경화 촉매가 요구되고 있다. 트리페닐포스핀(triphenylphosphine)과 1,4-벤조퀴논(1,4-benzoquinone)의 부가생성물인 경화촉매는 비교적 저온에서도 경화촉진효과가 나타나서 경화 이전에 에폭시수지 등과 혼합될 때 발생하는 열 또는 외부로부터 더해지는 열에 의해 에폭시수지 조성물의 경화를 일부 진행시킬 수 있고 수지 조성물의 각 성분을 혼합한 후 에폭시수지 조성물을 상온에서 보관하는 경우에도 경화를 촉진시킴으로써 저장안정성이 떨어진다는 문제점이 있다. 이러한 경화반응의 진행은 에폭시수지 조성물이 액체인 경우 점도의 상승, 유동성 저하를 가져올 수 있고, 에폭시수지 조성물이 고체인 경우 점성을 발현시킬 수 있으며, 이러한 상태의 변화는 에폭시수지 조성물 내에서 균일하게 나타나지 않는다. 따라서, 실제로 에폭시수지 조성물을 고온에서 경화반응 시켰을 때 유동성 저하에 따른 성형성 저하, 성형 제품의 기계적, 전기적, 화학적 특성이 저하될 수 있다. 이와 관련하여, 한국등록특허 제10-0290448호는 바이사이클릭 아미딘의 카르복시산염인 에폭시수지 경화 촉매를 개시하고 있다.

[5]

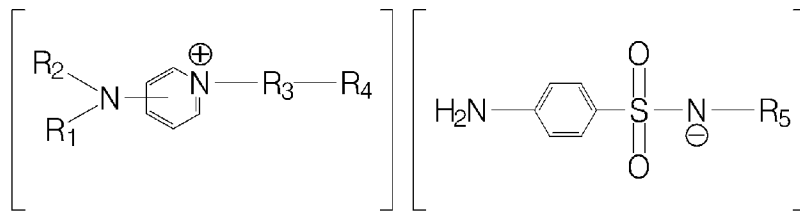
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 목적은 에폭시수지의 경화를 촉매할 수 있는 에폭시수지 조성물용 경화 촉매를 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 다른 목적은 저온에서도 에폭시수지의 경화를 촉매할 수 있는 에폭시수지 조성물용 경화 촉매를 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 또 다른 목적은 원하는 경화온도가 될 때에만 경화를 촉매시키고 원하는 경화 온도가 아닐 때에는 경화 촉매 활성이 없게 하는 저장안정성이 높은 에폭시수지 조성물용 경화 촉매를 제공하는 것이다.
- [9]

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 에폭시수지 조성물용 경화 촉매는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [11] 화학식 1



- [12] (상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 하기 상세한 설명에서 정의한 바와 같다).
- [13] 본 발명의 에폭시수지 조성물은 에폭시수지, 경화제, 및 경화 촉매를 포함하고, 상기 경화 촉매는 상기 에폭시수지 조성물용 경화 촉매를 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명의 장치는 상기 에폭시수지 조성물을 사용하여 제조될 수 있다.
- [15]

발명의 효과

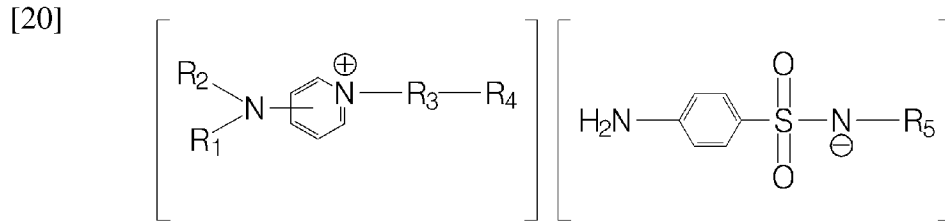
- [16] 본 발명은 에폭시수지의 경화를 촉매할 수 있고, 저온에서도 에폭시수지의 경화를 촉진할 수 있는 에폭시수지 조성물용 경화 촉매를 제공하였다. 또한, 본 발명은 원하는 경화 온도가 될 때에만 경화를 촉매시키고 원하는 경화 온도가 아닐 때에는 경화 촉매 활성이 없게 하는 저장안정성이 높은 에폭시수지 조성물용 경화 촉매를 제공하였다. 또한, 본 발명은 에폭시수지, 경화제 등을 포함하는 혼합물에서 소정 범위의 시간 및 온도 조건에서도 점도 변화를 최소화하여 에폭시수지 조성물을 고온에서 경화 반응시켰을 때 유동성 저하에 따른 성형성 저하, 성형 제품의 기계적, 전기적, 화학적 특성이 저하가 없게 하는 에폭시수지 조성물용 경화 촉매를 제공하였다.
- [17]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공하고, 예를 들면 하기

화학식 1의 화합물은 다른 용도로도 사용될 수 있지만, 에폭시수지 조성물용 경화 촉매로 사용될 수 있다.

[19] <화학식 1>



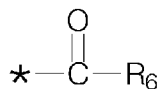
[21] (상기 화학식 1에서, R₁, R₂는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기이고,

[22] R₃은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴렌기이고,

[23] R₄는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기이고,

[24] R₅는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기, 또는 하기 화학식 2이다.

[25] 화학식 2



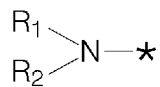
[26] (상기 화학식 2에서, *는 화학식 1에서 N에 대한 연결부위이고,

[27] R₆은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이다)).

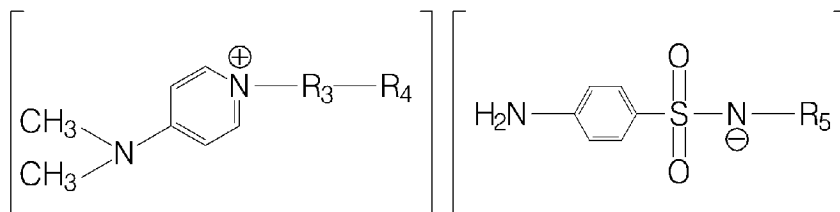
[28] 본 명세서에서 '아릴기'는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지며 p-오비탈이 공액을 형성하는 치환기를 의미하고, 모노 또는 융합 (즉, 탄소

원자들이 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

- [29] 본 명세서에서 '헤테로아릴기'는 아릴기 내에 질소, 산소, 황 및 인으로 이루어진 군에서 선택되는 원자가 1 내지 3개 포함되고 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [30] 본 명세서에서 '헤테로시클로알킬기', '헤테로아릴기', '헤테로시클로알킬렌기', '헤테로아릴렌기'에서 '헤테로'는 질소, 산소, 황 또는 인 원자를 의미한다.
- [31] 본 명세서에서 '치환 또는 비치환된'에서 '치환'은 해당 작용기 중 하나 이상의 수소 원자가 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기, 수산기, 시아노기, 아민기로 치환됨을 의미한다.
- [32] 구체적으로, R_1 , R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 펜틸기가 될 수 있다. R_3 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 예를 들면 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 또는 펜틸렌기가 될 수 있다. R_4 는 방향족 고리 1개를 갖거나 또는 융합된(fused), 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 예를 들면 나프틸기, 안트라세닐기, 펜안트렌기, 피레닐기 등이 될 수 있다. R_5 는 치환 또는 비치환된, 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기 예를 들면 피라지닐기, 피리미디닐기, 피리다지닐기 등의 디아지닐기, 피리딜기, 또는 아세틸기일 수 있다.
- [33] 구체적으로, 화학식 14로 표시될 수 있는 화학식 1의 모이어티(moiety)는 피리딘의 질소에 대하여 파라(para) 위치에 결합될 수 있고, 그 결과 저온에서 반응성이 향상되어 경화도 증가의 효과가 있을 수 있다.
- [34] 화학식 14



- [35] 일 실시예에서, 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [36] 화학식 3

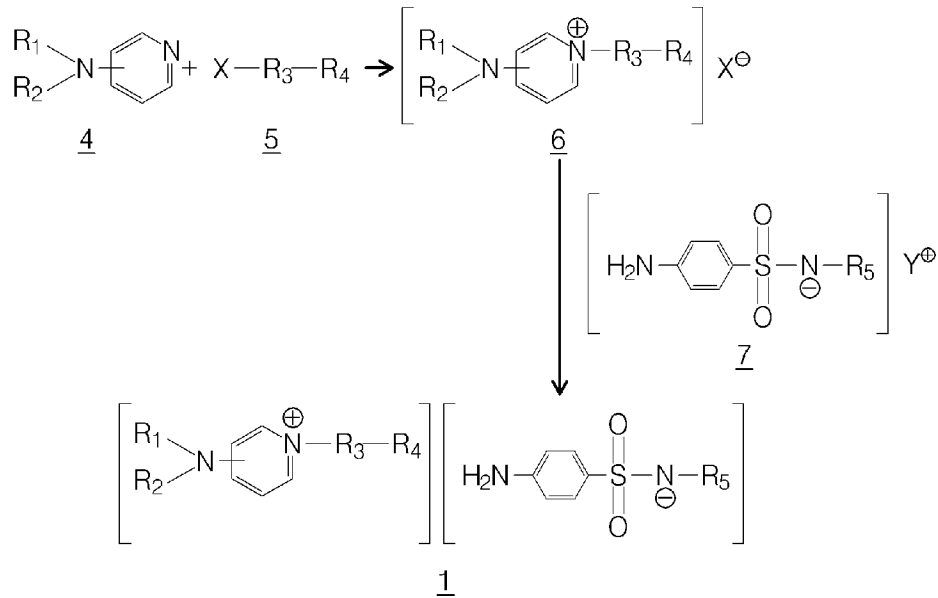


- [37] (상기 화학식 3에서, R_3 , R_4 , R_5 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).
- [38] 화학식 1의 화합물은 에폭시수지와 경화제를 포함하는 에폭시수지 조성물에 첨가되어 잠재성 경화 촉매로 사용될 수 있다. 즉, 화학식 1의 화합물은 열 등의

외부 에너지를 받게 되면, 약 100 내지 약 150°C에서 분해되어 경화를 촉매할 수 있다.

- [39] 화학식 1의 화합물은 에폭시수지와 경화제의 경화를 촉매함과 동시에, 에폭시수지, 경화제를 포함하는 에폭시수지 조성물에서 소정 범위의 시간 및 온도 조건에서도 점도 변화를 최소화시켜 에폭시수지 조성물의 저장 안정성을 높일 수 있다. 상기 "저장 안정성"은 원하는 경화 온도가 될 때에만 경화를 촉매시키고 원하는 경화온도가 아닐 때에는 경화 촉매 활성이 없는 활성으로서, 그 결과 점도 변화없이도 에폭시수지 조성물을 장시간 동안 저장할 수 있게 한다. 일반적으로 경화반응의 진행은 에폭시수지 조성물이 액체인 경우 점도의 상승, 유동성 저하를 가져올 수 있고, 에폭시수지 조성물이 고체인 경우 점성을 발현시킬 수 있다.
- [40] 또한, 화학식 1의 화합물은 에폭시수지, 경화제를 포함하는 에폭시수지 조성물을 경화를 저온에서 가능하게 함으로써 에폭시수지 조성물이 저온 경화성이 있게 할 수 있다. 구체적으로, 화학식 1의 화합물을 포함하는 에폭시수지 조성물은 DSC열량계(TA 100, TA instrument사)에서 약 10°C/분의 일정한 속도로 가열하였을 때, To(발열 중합 반응의 시작, 반응 개시 온도)가 약 80°C 이상 내지 약 110°C 미만, 예를 들면 약 80°C 내지 약 105°C이고, Tmax(반응의 최대 가속에 상응하는 발열 피크의 최대 온도, 최대 반응 온도)가 약 100°C 이상 내지 약 140°C 미만, 예를 들면 약 100°C 이상 내지 약 135°C가 됨으로써 저온에서도 경화 가능하게 하고, 저온에서 반응이 완결되며, 그러면서도 높은 경화도를 나타내는 효과가 있을 수 있다.
- [41] 화학식 1의 화합물은 피리딘 함유 양이온과 음이온 함유 염으로써 보관성, 취급성 등이 좋을 수 있다.
- [42] 화학식 1의 화합물은 고형분 기준 에폭시수지 조성물 중 약 0.01 내지 약 5중량%, 예를 들면 약 0.02 내지 약 1.5중량%, 예를 들면 약 0.05 내지 약 1.5중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 경화 반응 시간이 지연되지 않고, 조성물의 유동성이 확보될 수 있다.
- [43] 화학식 1의 화합물은 통상의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 하기 반응식 1을 참조하면, 하기 4의 화합물과 하기 5의 화합물을 1차 반응시켜 하기 6의 화합물을 제조하고, 하기 6의 화합물과 하기 7의 화합물을 2차 반응시켜 하기 1의 화합물을 할 수 있다.
- [44] <반응식1>

[45]



[46] (상기 반응식 1에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[47] X는 할로젠이고, Y는 알칼리금속이다).

[48] 할로젠은 플루오르, 염소, 브롬 또는 요오드이고, 알칼리금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 또는 프란슘이 될 수 있다.

[49] 1차 반응은 톨루엔, 메틸렌클로라이드, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, 등의 유기 용매에서 수행될 수 있고, 약 10 내지 약 80°C 예를 들면 약 40 내지 약 70°C에서 약 1 내지 약 30시간 예를 들면 약 10 내지 약 30시간 수행될 수 있다. 2차 반응은 톨루엔, 메틸렌클로라이드, 아세토니트릴, N,N-디메틸포름아미드, 메틸렌클로라이드, 물 중 하나 이상의 용매에서 수행될 수 있고, 약 10 내지 약 80°C 예를 들면 약 40 내지 약 70°C에서 약 1 내지 약 30시간 예를 들면 약 10 내지 약 30시간 수행될 수 있다.

[50] 이하, 본 발명 일 실시예의 에폭시수지 조성물을 설명한다.

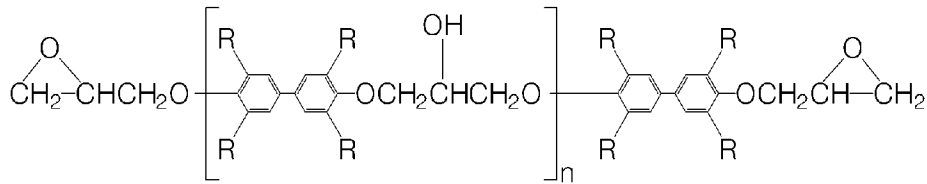
[51] 본 발명 일 실시예의 에폭시수지 조성물은 에폭시수지, 경화제, 및 경화 촉매를 포함하고, 상기 경화 촉매는 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[52] 에폭시수지는 비스페놀 A형 에폭시수지, 비스페놀 F형 에폭시수지, 페놀노블락형 에폭시수지, tert-부틸 카테콜형 에폭시수지, 나프탈렌형 에폭시수지, 글리시딜아민형 에폭시수지, 크레졸노블락형 에폭시수지, 비페닐형 에폭시수지, 선형지방족에폭시수지, 지환식에폭시수지, 복소환식에폭시수지, 스피로환 함유 에폭시수지, 시클로헥산디메탄올형 에폭시수지, 할로겐화 에폭시수지 등이 될 수 있고, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 포함될 수도 있다. 예를 들면, 에폭시수지는 분자 중에 2개 이상의 에폭시기 및 1개 이상의 수산기를 갖는 에폭시수지일 수 있다. 에폭시수지는 고상의 에폭시수지, 액상의 에폭시수지, 중 하나 이상을 포함할 수 있고, 예를 들어 고상의 에폭시수지를 사용할 수 있다.

[53] 일 구체예에서, 에폭시수지는 하기 화학식 8의 비페닐형 에폭시수지가 될 수

있다.

[54] 화학식 8



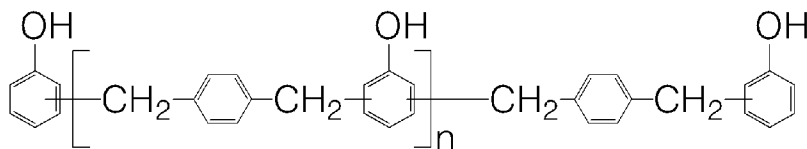
[55] (상기 화학식 8에서, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기, n의 평균치는 0 내지 7이다.)

[56] 에폭시수지는 조성물 중 고형분 기준으로 약 1 내지 약 90중량%, 예를 들면 약 2 내지 약 17중량%, 예를 들면 약 3 내지 약 15중량%, 예를 들면 약 3 내지 약 12중량% 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 조성물의 경화성이 저하되지 않을 수 있다.

[57] 경화제는 페놀아랄킬형 페놀수지, 페놀노볼락형 페놀수지, 자일록형 페놀수지, 크레졸 노볼락형 페놀수지, 나프톨형 페놀수지, 테르펜형 페놀수지, 다관능형 페놀수지, 디시클로펜타디엔계 페놀수지, 비스페놀 A와 레졸로부터 합성된 노볼락형 페놀수지, 트리스(하이드록시페닐)메탄, 디하이드록시바이페닐을 포함하는 다가 페놀 화합물, 무수 말레인산 및 무수 프탈산을 포함하는 산무수물, 메타-페닐렌디아민, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐설폰 등의 방향족 아민 등을 들 수 있다. 예를 들면, 경화제는 1개 이상의 수산기를 갖는 페놀 수지일 수 있다.

[58] 일 구체예에서, 경화제는 하기 화학식 9의 자일록형 페놀수지를 사용할 수 있다.

[59] 화학식 9



[60] (상기 화학식 9에서 n의 평균치는 0 내지 7이다.)

[61] 경화제는 에폭시수지 조성물 중 고형분 기준으로 약 0.1 내지 약 90중량%, 예를 들면 약 0.5 내지 약 13중량%, 예를 들면 약 1 내지 약 10중량%, 예를 들면 약 2 내지 약 8중량% 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 조성물의 경화성이 저하되지 않을 수 있다.

[62] 경화촉매는 상기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 에폭시수지 조성물은 경화촉매로 화학식 1의 화합물을 포함함으로써, 저온에서도 에폭시수지의 경화를 촉매할 수 있고, 저온 경화성과 저장안정성이 높고, 에폭시수지, 경화제를 포함하는 에폭시수지 조성물에서 소정 범위의 시간 및 온도

조건에서도 점도 변화가 최소화될 수 있다.

- [63] 화학식 1의 화합물은 전체 경화촉매 중 약 10 내지 약 100중량%, 예를 들면 약 60 내지 약 100중량%로 포함될 수 있고, 상기 범위에서 경화 반응 시간이 지연되지 않고, 조성물의 유동성이 확보 효과가 있을 수 있다.
- [64] 경화촉매는 피리딘 모이어티를 포함하지 않는 비-피리딘계 경화촉매를 더 포함할 수 있다. 비-피리딘계 경화촉매는 3급 아민, 유기금속화합물, 유기인화합물, 이미다졸 및 붕소화합물 등이 사용 가능하다. 3급 아민에는 벤질디메틸아민, 트리에탄올아민, 트리에틸렌디아민, 디에틸아미노에탄올, 트리(디메틸아미노메틸)페놀, 2-2-(디메틸아미노메틸)페놀, 2,4,6-트리스(디아미노메틸)페놀과 트리-2-에틸헥실산염 등이 있다. 유기금속화합물에는 크로뮴아세틸아세토네이트, 징크아세틸아세토네이트, 니켈아세틸아세토네이트 등이 있다. 유기인화합물에는 트리스-4-메톡시포스핀, 트리페닐포스핀, 트리페닐포스핀트리페닐보란, 트리페닐포스핀-1,4-벤조퀴논 부가물 등이 있다. 이미다졸류에는 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-아미노이미다졸, 2-메틸-1-비닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸 등이 있다. 붕소화합물에는 트리페닐포스핀 테트라페닐보레이트, 테트라페닐보론염, 트리플루오로보란-n-헥실아민, 트리플루오로보란모노에틸아민, 테트라플루오로보란트리에틸아민, 테트라플루오로보란아민 등이 있다. 이외에도 1,5-디아자바이시클로[4.3.0]논-5-엔(1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene: DBN), 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene: DBU) 및 페놀노볼락 수지염 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 경화촉매로는 유기인화합물, 붕소화합물, 아민계, 또는 이미다졸계 경화 촉진제를 단독 혹은 혼합하여 사용하는 것을 들 수 있다. 경화촉매는 에폭시수지 또는 경화제와 선반응하여 만든 부가물을 사용하는 것도 가능하다.
- [65] 경화촉매는 에폭시수지 조성물 중 약 0.01 내지 약 10중량%, 예를 들면 약 0.01 내지 약 5중량%, 예를 들면 약 0.02 내지 약 1.5중량%, 예를 들면 약 0.05 내지 약 2.0중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 경화 반응 시간이 지연되지 않고, 조성물의 유동성이 확보될 수 있다.
- [66] 에폭시수지 조성물은 저온에서도 경화 가능하고, 예를 들면 경화개시온도는 약 80°C 이상 내지 약 110°C 미만, 예를 들면 약 80°C 내지 약 105°C가 될 수 있다. 상기 범위에서, 저온에서도 경화가 충분히 진행되어, 저온 경화의 효과가 있을 수 있다.
- [67] 에폭시수지 조성물은 저장안정성이 높아, 소정 범위의 온도에서 소정 시간 저장하더라도 경화가 진행되지 않아 점도의 변화가 낮다. 일 구체예에 따르면, 에폭시수지 조성물은 하기 식 1의 점도변화율이 약 5% 이하, 예를 들면 약 3 내지 약 5%가 될 수 있다:
- [68] [식 1]

- [69] 점도변화율 = $|B-A| / A \times 100$
- [70] (상기 식 1에서, A는 에폭시수지 조성물의 약 25°C에서 측정된 점도(단위:cPs), B는 에폭시수지 조성물을 약 25°C 조건에서 약 24 시간 방치한 후 약 25°C에서 측정된 점도(단위:cPs)이다). 상기 범위에서, 저장안정성이 높아 원하는 경화온도가 될 때에만 경화를 촉매시키고 원하는 경화 온도가 아닐 때에는 경화 촉매 활성이 없고, 실제로 고온에서 경화 반응시켰을 때 유동성 저하에 따른 성형성 저하, 성형 제품의 기계적, 전기적, 화학적 특성 저하가 없을 수 있다.
- [71] 에폭시수지 조성물은 하기 식 2에 의해 측정된 경화수축률이 약 0.4% 미만, 예를 들면 약 0.01 내지 약 0.39%가 될 수 있다:
- [72] [식 2]
- [73] 경화수축률 = $|C - D| / C \times 100$
- [74] (상기 식 2에서, C는 에폭시수지 조성물을 약 175°C, 약 70kgf/cm²에서 트랜스퍼 몰딩 프레스하여 얻은 시편의 길이, D는 상기 시편을 약 170 ~ 약 180°C에서 약 4시간 후경화하고, 냉각시킨 후 얻은 시편의 길이이다). 상기 범위에서, 경화수축률이 낮아 에폭시수지 조성물의 용도로 사용될 수 있다.
- [75] 에폭시수지 조성물은 통상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 구체예에서, 첨가제는 커플링제, 이형제, 응력 완화제, 가교 증진제, 레벨링제, 착색제 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [76] 커플링제는 에폭시실란, 아미노실란, 머캡토실란, 알킬실란 및 알콕시실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 커플링제는 에폭시수지 조성물 중 약 0.1 내지 약 3중량%로 포함될 수 있다.
- [77] 이형제는 파라핀계 왁스, 에스테르계 왁스, 고급 지방산, 고급 지방산 금속염, 천연 지방산 및 천연 지방산 금속염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 이형제는 에폭시수지 조성물 중 약 0.1 내지 약 3중량%로 포함될 수 있다.
- [78] 응력 완화제는 변성 실리콘 오일, 실리콘 엘라스토머, 실리콘 파우더 및 실리콘 레진으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 응력 완화제는 에폭시수지 조성물 중 약 0 내지 약 6.5중량%, 예를 들면 약 0 내지 약 1중량%, 예를 들면 약 0.1 내지 약 1중량%로 함유될 수 있으며, 선택적으로 함유될 수도 있고, 양자 모두 함유될 수도 있다. 이때, 변성 실리콘 오일로는 내열성이 우수한 실리콘 중합체가 좋으며, 에폭시 관능기를 갖는 실리콘 오일, 아민 관능기를 갖는 실리콘 오일 및 카르복실 관능기를 갖는 실리콘 오일 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 전체 에폭시수지 조성물에 대해 약 0.05 내지 약 1.5 중량% 사용할 수 있다. 다만, 실리콘 오일을 약 1.5 중량% 이상 초과할 경우에는 표면 오염이 발생하기 쉽고 레진 블리드(bleed)가 길어질 우려가 있으며, 약 0.05 중량% 미만으로 사용 시에는 충분한 저탄성률을 얻을 수가 없게 되는 문제점이 있을 수 있다. 또한, 구체적으로 실리콘 파우더는

중심입경이 약 $15\mu\text{m}$ 이하인 것이 성형성 저하의 원인으로 작용하지 않고, 전체 수지 조성물에 대하여 약 0 내지 약 5중량%, 예를 들면 약 0.1 내지 약 5중량%로 함유될 수 있다.

[79] 착색제는 카본블랙 등이 될 수 있고, 에폭시수지 조성물 중 약 0.1 내지 약 3중량%로 포함될 수 있다.

[80] 첨가제는 에폭시수지 조성물 중 약 0.1 내지 약 10중량%, 예를 들면 약 0.1 내지 약 3중량%로 포함될 수 있다.

[81] 이하, 본 발명 다른 실시예의 에폭시수지 조성물을 설명한다.

[82] 본 발명 다른 실시예의 에폭시수지 조성물은 에폭시수지, 경화제, 경화촉매 및 무기 충전제를 포함하고, 상기 경화촉매는 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다. 무기 충전제를 더 포함하는 점을 제외하고는 본 발명 일 실시예의 에폭시수지 조성물과 실질적으로 동일하다. 이에, 이하에서는 무기 충전제에 대해서 설명한다.

[83] 무기충전제는 조성물의 기계적 물성의 향상과 저응력화를 높일 수 있다. 무기충전제의 예로는 용융실리카, 결정성실리카, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 알루미늄, 마그네시아, 클레이(clay), 탈크(talc), 규산칼슘, 산화티탄, 산화안티몬, 유리섬유 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[84] 예를 들면, 저응력화를 위해서는 선펡창계수가 낮은 용융실리카를 사용한다. 용융실리카는 진비중이 약 2.3 이하인 비결정성 실리카를 의미하는 것으로 결정성 실리카를 용융하여 만들거나 다양한 원료로부터 합성한 비결정성 실리카도 포함된다. 용융실리카의 형상 및 입경은 특별히 한정되지는 않지만, 평균 입경 약 5 내지 약 $30\mu\text{m}$ 의 구상용융실리카를 약 50 내지 약 99중량%, 평균입경 약 0.001 내지 약 $1\mu\text{m}$ 의 구상용융실리카를 약 1내지 약 50중량%를 포함한 용융실리카 혼합물을 전체 충전제에 대하여 약 40 내지 약 100중량%가 되도록 포함하는 것이 좋다. 또한, 용도에 맞춰 그 최대 입경을 약 $45\mu\text{m}$, 약 $55\mu\text{m}$, 및 약 $75\mu\text{m}$ 중 어느 하나로 조정해서 사용할 수가 있다. 용융구상실리카에는 도전성의 카본이 실리카 표면에 이물질로서 포함되는 경우가 있으나 극성 이물질의 혼입이 적은 물질을 선택하는 것도 중요하다.

[85] 무기 충전제의 사용량은 성형성, 저응력성, 및 고온강도 등의 요구 물성에 따라 다르다. 구체예에서는 무기 충전제는 에폭시수지 조성물 중 약 70 내지 약 95중량%, 예를 들면 약 75 내지 약 92중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서, 에폭시수지 조성물의 난연성, 유동성 및 신뢰성을 확보할 수 있다.

[86] 본 발명 실시예들의 에폭시수지 조성물은 반도체 소자 밀봉용도, 접착필름, 프리프레그 등의 절연수지시트, 회로기판, 솔더레지스트, 언더필제, 다이본딩재, 부품 보충 수지 용도 등의 에폭시수지 조성물이 필요로 하는 광범위한 용도에 적용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[87] (1)반도체 소자 밀봉용도

- [88] 에폭시수지 조성물은 반도체 소자 밀봉용으로 사용될 수 있고, 에폭시수지, 경화제, 포스포늄계 화합물 함유 경화촉매, 무기충진제, 첨가제를 포함할 수 있다.
- [89] 일 구체예에 의하면, 에폭시수지 약 2 내지 약 17중량%, 예를 들면 약 3 내지 약 12중량%로 포함될 수 있고 상기 범위에서 에폭시수지 조성물의 유동성, 난연성, 신뢰성이 좋을 수 있고, 화학식 1의 화합물을 포함하는 경화 촉매 약 0.01 내지 약 5중량%, 예를 들면 약 0.05 내지 약 1.5중량%를 포함할 수 있고 상기 범위에서 미반응된 에폭시기 및 페놀성 수산기가 다량 발생하지 않아 신뢰성이 우수할 수 있고, 경화제 약 0.5 내지 약 13중량%, 예를 들면 약 2 내지 약 8중량%로 포함될 수 있고 상기 범위에서 미반응된 에폭시기 및 페놀성 수산기가 다량 발생하지 않아 신뢰성이 우수할 수 있고, 무기충진제 약 70 내지 약 95중량%, 예를 들면 약 75 내지 약 92중량%를 포함할 수 있고 상기 범위에서 에폭시수지 조성물의 난연성, 유동성 및 신뢰성을 확보할 수 있고, 첨가제 약 0.1 내지 약 10중량%, 예를 들면 약 0.1 내지 약 3중량%를 포함할 수 있다.
- [90] 에폭시수지 조성물 중 에폭시수지는 단독으로 사용되거나, 경화제, 경화촉매, 이형제, 커플링제, 및 응력완화제 등의 첨가제와 멜트 마스터 배치(melt master batch)와 같은 선반응을 시켜 만든 부가 화합물로도 포함될 수 있다. 에폭시수지 조성물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 조성물에 포함되는 각 구성성분을 헨셀 믹서나 러디게 믹서를 이용하여 균일하게 혼합한 후, 롤 밀이나 나이더로 90~120°C에서 용융 혼련하고, 냉각 및 분쇄 과정을 거쳐 제조될 수 있다.
- [91] 본 발명의 조성물을 이용하여 반도체 소자를 밀봉하는 방법은 저압 트랜스퍼 성형 방법이 가장 일반적으로 사용될 수 있다. 그러나, 인젝션(injection) 성형 방법이나 캐스팅(casting) 방법 등의 방법으로도 성형될 수 있다. 상기 방법에 의해 구리 리드프레임, 철 리드프레임, 또는 상기 리드프레임에 니켈 및 구리로 팔라듐으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 프리플레이팅된 리드프레임, 또는 유기계 라미네이트 프레임의 반도체 소자를 제조할 수 있다.
- [92] (2)접착 필름
- [93] 에폭시수지 조성물은 지지필름 위에 도포하고 경화시켜 프린트 배선판용 접착필름 용도로 사용될 수 있다. 접착필름은 당업자에게 공지된 방법, 예를 들면 유기 용제 조성물을 용해시키고, 지지필름을 지지체로 하여 조성물을 도포하고, 가열 또는 열풍 분사 등에 의해 유기용제를 건조시켜 형성할 수 있고, 유기 용제로는 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 아세트산에스테르류, 셀로솔브, 부틸카르비톨 등의 카르비톨류, 톨루엔 등의 방향족탄화수소류, 디케틸포름아미드 등의 아미드계 용제 등이 될 수 있고, 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용될 수 있다. 건조 조건은 특별히 제한되지 않지만, 도포층 중 유기용제의 함유율이 약 10중량% 이하가 되도록 건조시키는 것으로서, 약 50 내지 약 100°C에서 약 1 내지 약 10분 동안 건조시킬 수 있다.

지지필름으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리이미드 등이 될 수 있고, 지지필름의 두께는 약 10 내지 약 150 μm 가 될 수 있다.

[94] (3)프리프레그

[95] 에폭시수지 조성물은 시트형 보강기재에 함침시키고, 가열하여 반경화시킴으로써 프리프레그로 사용할 수 있고, 보강기재로는 특별한 제한되는 것은 없고 프리프레그에 상용되는 것으로서, 유리크로스, 아라미드 섬유 등의 프리프레그용 섬유가 될 수 있다.

[96] 본 발명의 장치는 상기 에폭시수지 조성물을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들면, 장치는 에폭시수지 조성물을 사용하여 밀봉된 반도체 소자, 에폭시수지 조성물로부터 형성된 접착필름을 포함하는 다층 배선 기판 등이 될 수 있다.

[97]

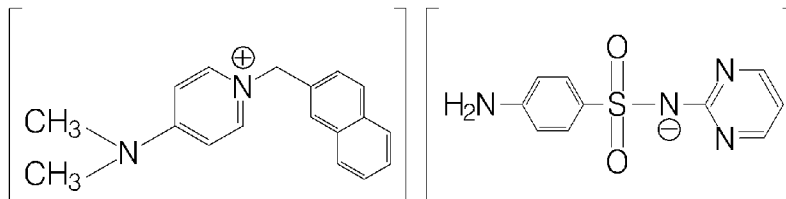
발명의 실시를 위한 형태

[98] 이하, 본 발명을 실시예에 의거 더욱 상세히 설명하나, 실시예에 의거 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[99] 실시예 1

[100] 4-(Dimethylamino)pyridine 1.2g과 2-(Chloromethyl)naphthalene 1.9g을 Toluene 30ml에서 녹인 후 60°C에서 5시간 동안 반응을 진행시키고 침전을 거르고 건조하여 고형물 2.2g을 얻어내었다. 얻어낸 고형물 2.2g을 Sodium sulfadiazine 2.5g과 Methylene chloride/ H₂O 1:1 용액 50ml에 녹인 후 상온에서 24시간 반응시킨 후 Methylene chloride 층을 취하여 얻어낸 liquid를 감압증류(evaporating)과정을 통해 하기 화학식 10의 고형물 3.0g을 얻어내었다.

[101] 화학식 10



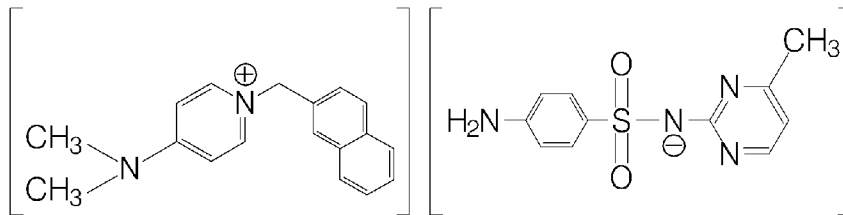
[102] ¹H NMR (400 MHz, DMSO) 8.42 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.78 (dd, *J* = 7.2, 2.4 Hz, 2H), 7.70-7.10 (m, 7H), 7.58 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.60 (t, *J* = 4.8 Hz, 1H), 6.49 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 5.65 (br, 2H), 5.53 (s, 2H), 2.45 (s, 6H) ppm; LC-MS *m/z* = 512 (M⁺); Anal. Calcd for C₂₈H₂₈N₆O₂S: C, 65.60; H, 5.51; N, 16.39. Found: C, 65.49; H, 5.69; N, 16.41.

[103] 실시예 2

[104] 4-(Dimethylamino)pyridine 1.2g 과 2-(Chloromethyl)naphthalene 1.9g을 Toluene 30ml에서 녹인 후 60°C에서 5시간 동안 반응을 진행시키고 침전을 거르고 건조하여 고형물 2.2g을 얻어내었다. 얻어낸 고형물 2.2g을 Sodium sulfamerazine

2.6g과 Methylene chloride/ H₂O 1:1 용액 50ml에 녹인 후 상온에서 24시간 반응시킨 후 Methylene chloride 층을 취하여 얻어낸 liquid를 감압증류(evaporating)과정을 통해 하기 화학식 11의 고형물 3.0g을 얻어내었다.

[105] 화학식 11

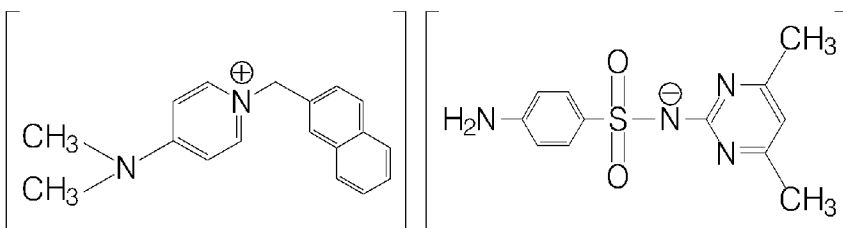


[106] ¹H NMR (400 MHz, DMSO) 8.42 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.78 (dd, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.70-7.10 (m, 7H), 7.56 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.53 (m, 1H), 6.51 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.60 (br, 2H), 5.53 (s, 2H), 2.45 (s, 6H), 2.19 (s, 3 H) ppm; LC-MS *m/z* = 526 (M⁺); Anal. Calcd for C₂₉H₃₀N₆O₂S: C, 66.14; H, 5.74; N, 15.96. Found: C, 66.32; H, 5.64; N, 16.09.

[107] 실시예 3

[108] 4-(Dimethylamino)pyridine 1.2g 과 2-(Chloromethyl)naphthalene 1.9g을 Toluene 30ml에서 녹인 후 60°C에서 5시간 동안 반응을 진행시키고 침전을 거르고 건조하여 고형물 2.2g을 얻어내었다. 얻어낸 고형물 2.2g을 Sodium sulfamethazine 2.7g과 Methylene chloride/ H₂O 1:1 용액 50ml에 녹인 후 상온에서 24시간 반응시킨 후 Methylene chloride 층을 취하여 얻어낸 liquid를 감압증류(evaporating)과정을 통해 하기 화학식 12의 고형물 3.0g을 얻어내었다.

[109] 화학식 12



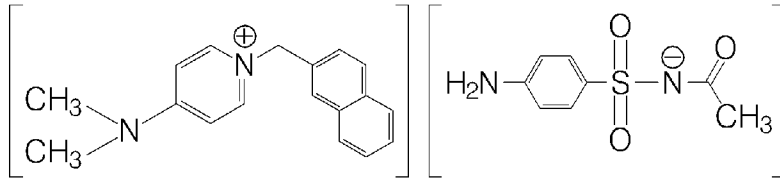
[110] ¹H NMR (400 MHz, DMSO) 8.42 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.70-7.10 (m, 7H), 7.58 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.51 (m, 1H), 6.49 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.69 (br, 2H), 5.53 (s, 2H), 2.45 (s, 6H), 2.15 (s, 6H) ppm; LC-MS *m/z* = 512 (M⁺); Anal. Calcd for C₃₀H₃₂N₆O₂S: C, 66.64; H, 5.97; N, 15.54. Found: C, 66.43; H, 5.74; N, 15.49.

[111] 실시예 4

[112] 4-(Dimethylamino)pyridine 1.2g 과 2-(Chloromethyl)naphthalene 1.9g을 Toluene 30ml에서 녹인 후 60°C에서 5시간 동안 반응을 진행시키고 침전을 거르고 건조하여 고형물 2.2g을 얻어내었다. 얻어낸 고형물 2.2g을 Sodium sulfacetamide

2.5g과 Methylene chloride/ H₂O 1:1 용액 50ml에 녹인 후 상온에서 24시간 반응시킨 후 Methylene chloride 층을 취하여 얻어낸 liquid를 감압증류(evaporating)과정을 통해 하기 화학식 13의 고형물 3.0g을 얻어내었다.

[113] 화학식 13



[114] ¹H NMR (400 MHz, DMSO) 8.44 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.69-7.10 (m, 7H), 7.43 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.64 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 6.47 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 5.61 (br, 2H), 5.53 (s, 2H), 2.45 (s, 6H), 1.66 (s, 3H) ppm; LC-MS *m/z* = 476 (M⁺); Anal. Calcd for C₂₆H₂₈N₄O₃S: C, 65.52; H, 5.92; N, 11.76. Found: C, 65.78; H, 5.64; N, 11.59.

[115] 실시예 5

[116] 비페닐형 에폭시수지(NC-3000, Nippon Kayaku) 7.5중량부, 자일록형 페놀수지(HE100C-10, Air Water) 4.3중량부, 실시예 1의 화합물 0.2중량부, 평균입경 18 μ m의 구상 용융실리카와 평균입경 0.5 μ m의 구상 용융실리카의 9:1중량비의 혼합물인 무기충전제 87중량부, 머캡토프로필트리메톡시실란(KBM-803, Shinetsu) 0.2중량부와 메틸트리메톡시실란(SZ-6070, Dow Corning Chemical)의 0.2중량부의 혼합물인 커플링제 0.4중량부, 이형제로 카르나우바왁스 0.3중량부, 착색제로 카본블랙(MA-600, Matsusita Chemical) 0.3중량부를 혼합하고, 헨젤 믹서를 사용하여 균일하게 혼합하여 분말 상태의 조성물을 얻었다. 그런 다음, 연속 니이더를 이용하여 95°C에서 용융 혼련한 후 냉각 및 분쇄하여 반도체 소자 밀봉용 에폭시수지 조성물을 제조하였다.

[117] 실시예 6

[118] 실시예 5에서, 실시예 1의 화합물 대신에, 실시예 2의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[119] 실시예 7

[120] 실시예 5에서, 실시예 1의 화합물 대신에, 실시예 3의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[121] 실시예 8

[122] 실시예 5에서, 실시예 1의 화합물 대신에, 실시예 4의 화합물을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[123] 비교예 1

[124] 실시예 5에서, 실시예 1의 화합물을 사용하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.

[125] 비교예 2

- [126] 실시예 5에서, 실시예 1의 화합물 대신에, 트리페닐포스핀을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.
- [127] **비교예 3**
- [128] 실시예 5에서, 실시예 1의 화합물 대신에, 트리페닐포스핀과 1,4-벤조퀴논의 부가 생성물을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 조성물을 제조하였다.
- [129] 실시예와 비교예에서 제조한 에폭시수지 조성물에 대해 하기 표 1의 물성을 평가하였다.
- [130]
- [131] 표 1

[Table 1]

		실시에				비교예			
		5	6	7	8	1	2	3	
기본 물성	유동성(inch)	71	74	72	72	89	51	59	
	경화수축율(%)	0.34	0.33	0.35	0.35	0.25	0.42	0.41	
	유리전이 온도(°C)	124	124	123	123	138	121	122	
	흡수율(%)	0.24	0.25	0.24	0.24	0.24	0.25	0.25	
	부착력(kgf)	73	74	75	75	21	72	73	
	DSC	To(°C)	95	98	99	95	158	118	110
		Tmax(°C)	130	133	134	129	185	145	140
		ΔH (단위:J/g)	105	111	108	115	12	110	108
패키 지 평가	경화 시간 별 경화 도 (Shore D)	50초	69	70	71	72	23	52	60
		60초	71	72	73	74	25	60	64
		70초	72	73	74	76	25	64	66
		80초	73	75	74	76	26	67	70
		90초	73	75	74	76	28	67	71
	저장 안정 성	24hr	97%	97%	97%	97%	98%	90%	92%
		48hr	95%	94%	95%	94%	98%	78%	83%
		72hr	91%	93%	92%	92%	98%	69%	75%
	신뢰 성	외관 크랙 발생수	0	0	0	0	-	0	0
		박리 발생수	0	0	0	0	-	44	20
		시험한 반도체 수	88	88	88	88	-	88	88

[132]

[133]

상기 표 1에서와 같이, 본 발명의 에폭시수지 조성물은 유동성이 높고 경화수축률이 낮으며, 경화시간별 경화도를 비교할 때 짧은 경화시간에도 더 높은 경화도를 나타내었다. 또한, 저장 안정성의 경우 72시간 경과 후에도 유동성에 차이가 작았다. 또한, 외관 크랙이 발생하지 않아 내크랙성이

양호하고, 박리 발생이 없어 내습 신뢰성이 우수하다.

- [134] 반면에, 본 발명의 화학식 1의 화합물을 경화축매로 포함하지 않는 비교예 1은 경화 반응이 진행되지 않아 경화 강도가 나오지 않는 문제점이 있었다. 또한, 본 발명의 화학식 1의 화합물 대신에 기존의 경화 축매를 포함하는 비교예 2와 3은 본 발명 대비 유동성이 낮고 경화수축률이 높으며, 경화시간별 경화도를 볼 때 짧은 시간에도 경화도가 낮았다.
- [135] (1)유동성:EMMI-1-66에 준하여 평가용 금형을 사용하여 175°C, 70kgf/cm²에서 트랜스퍼 몰딩 프레스(transfer molding press)를 이용하여 유동 길이를 측정하였다. 측정값이 높을수록 유동성이 우수하다.
- [136] (2)경화수축률:굴곡 강도 시편 제작용 ASTM 금형을 사용하여 175°C, 70kgf/cm²에서 트랜스퍼 몰딩 프레스(transfer molding press)를 이용하여 성형시편(125mm×12.6mm×6.4mm)을 얻었다. 얻은 시편을 170~180°C의 오븐에 넣어 4시간 동안 후경화(PMC:post molding cure)시킨 다음 냉각한 후 시험편의 길이를 캘리퍼스로 측정하였다. 경화 수축율은 다음과 같은 식 2로부터 계산하였다.
- [137] [식 2]
- [138]
$$\text{경화 수축율} = (175^\circ\text{C에서의 금형 길이} - \text{시험편의 길이}) \div (175^\circ\text{C에서의 금형 길이}) \times 100$$
- [139] (3)유리전이온도: 열기계 분석기(Thermomechanical Analyzer, TMA)를 이용하여 측정하였다. 이 때 TMA는 25°C에서 분당 10°C씩 온도를 상승시켜 300°C까지 측정하는 조건으로 설정하였다.
- [140] (4)흡습율: 상기 실시예와 비교예에서 제조된 수지 조성물을 금형 온도 170~180°C, 클램프 압력 70kgf/cm², 이송 압력 1000psi, 이송 속도 0.5~1cm/s, 경화 시간 120초의 조건으로 성형하여 직경 50mm, 두께 1.0mm의 디스크 형태의 경화 시편을 얻었다. 얻은 시편을 170~180°C의 오븐에 넣어 4시간 동안 후경화(PMC:post molding cure)시킨 직후 85°C, 85RH% 상대 습도 조건 하에서 168시간 동안 방치시킨 후 흡습에 의한 무게 변화를 측정하여 다음 식 3에 의하여 흡습율을 계산하였다.
- [141] [식 3]
- [142]
$$\text{흡습율} = (\text{흡습 후 시험편의 무게} - \text{흡습 전 시험편의 무게}) \div (\text{흡습 전 시험편의 무게}) \times 100$$
- [143] (5)부착력:구리 금속 소자를 부착 측정용 금형에 맞는 규격으로 준비하고, 준비된 시험편에 상기 실시예와 비교예에서 제조된 수지 조성물을 금형 온도 170~180°C, 클램프 압력 70kgf/cm², 이송 압력 1000psi, 이송 속도 0.5~1cm/s, 경화 시간 120초의 조건으로 성형하여 경화 시편을 얻었다. 얻은 시편을 170~180°C의 오븐에 넣어 4시간 동안 후경화(PMC:post molding cure)시켰다. 이때 시편에 닿는 에폭시수지 조성물의 면적은 40±1mm²이고, 부착력 측정은 각 측정 공정 당 12개의 시편에 대하여 UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여 측정한 후

평균값으로 계산하였다.

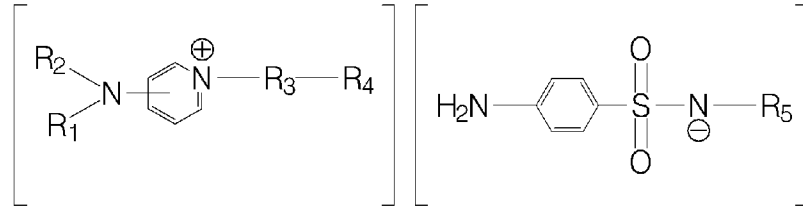
- [144] (6) DSC 측정: 3~10mg의 조성물을 DSC열량계(TA 100, TA instrument사)에서 10°C/분의 일정한 속도로 가열하여 측정하였다. 측정된 파라미터는 To(발열 중합 반응의 시작, 개시 온도), Tmax(반응의 최대 가속에 상응하는 발열 피크의 최대 온도), 및 ΔH (중합 반응으로부터 발생된 열의 총량에 상응하는 DSC 곡선의 적분)였다.
- [145] (7) 경화도(shore-D): 구리 금속 소자를 포함하는 가로 24mm, 세로 24mm, 두께 1mm인 eTQFP(exposed Thin Quad Flat Package) 패키지용 금형이 장착된 MPS(Multi Plunger System) 성형기를 이용하여 175°C에서 50, 60, 70, 80 그리고 90초간 평가하고자 하는 에폭시수지 조성물을 경화시킨 후 금형 위의 패지지에 직접 Shore-D형 경도계로 경화시간에 따른 경화물의 경도를 측정하였다. 값이 높을 수록 경화도가 우수하다.
- [146] (8) 저장 안정성: 제조된 에폭시수지 조성물을 25°C/50RH%로 설정된 항온항습기에 1주간 보존하면서 24시간 간격으로 상기 (1)의 유동성 측정과 같은 방법으로 유동길이를 측정하고, 제조 직후의 유동길이에 대한 백분율(%)을 구했다. 이 백분율의 수치가 클 수록 저장안정성이 양호한 것을 나타낸다.
- [147] (9) 신뢰성: 휨 특성 평가용 eTQFP 패키지를 125°C에서 24시간 동안 건조시킨 후 5 사이클(1 사이클은 패키지를 -65°C에서 10분, 25°C에서 10분, 150°C에서 10분씩 방치하는 것을 나타냄)의 열충격 시험을 수행하였다. 이후 패키지를 85°C, 60% 상대 습도 조건 하에서 168시간 동안 방치시킨 후 260°C에서 30초 동안 IR 리플로우를 1회 통과시키는 것을 3회 반복하는 프리컨디션 조건 이후에 패키지의 외관 크랙 발생 유무를 광학 현미경으로 관찰하였다. 이후 비파괴 검사인 C-SAM(Scanning Acoustic Microscopy)를 이용하여 에폭시수지 조성물과 리드프레임 간의 박리 발생 유무를 평가하였다. 패키지의 외관 크랙이 발생하거나 에폭시수지 조성물과 리드프레임간의 박리가 발생할 경우에는 패키지의 신뢰성을 확보할 수 없다.
- [148] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.
- [149]

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1로 표시되는 에폭시수지 조성물용 경화 촉매.

<화학식1>



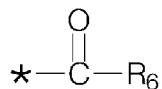
(상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기이고,

R_3 은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴렌기이고,

R_4 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기이고,

R_5 는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴기 또는 하기 화학식 2이다

<화학식2>

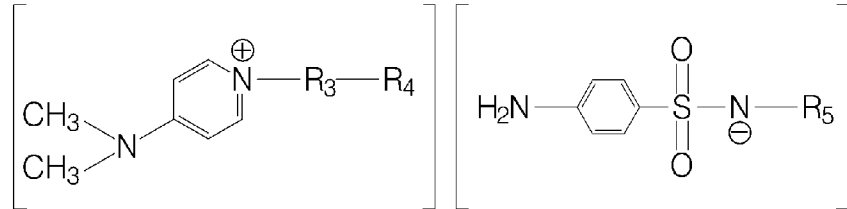


(상기 화학식 2에서, *는 화학식 1에서 N에 대한 연결부위이고, R₆은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기이다)).

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 경화 촉매는 하기 화학식 3으로 표시되는 경화 촉매.

<화학식3>

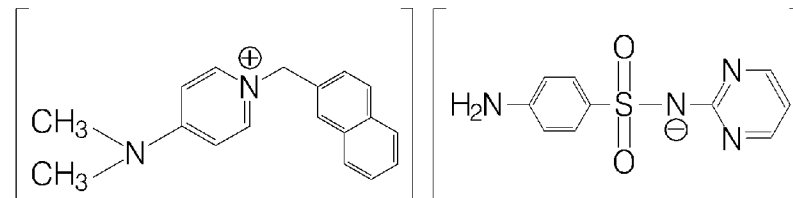


(상기 화학식 3에서, R₃, R₄, R₅는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다).

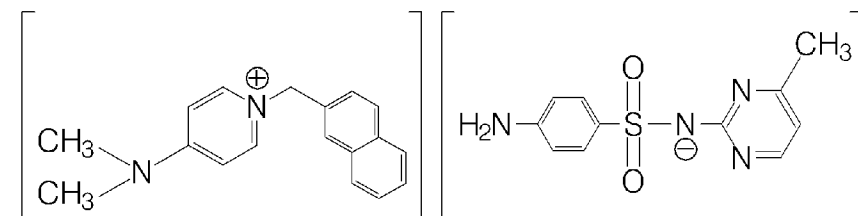
[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 경화 촉매는 하기 화학식 10 내지 13 중 어느 하나인 경화 촉매.

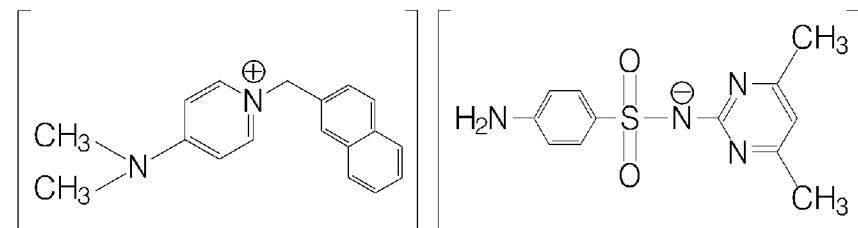
<화학식10>



<화학식11>



<화학식12>



<화학식13>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/004428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/68(2006.01)i, C08K 5/43(2006.01)i, C08K 5/3432(2006.01)i, C08L 63/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 59/68; C08L 63/00; C07C 217/08; C07C 217/46; C08G 59/40; C08G 65/10; H01B 3/40; C08K 5/43; C08K 5/3432

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: epoxy resin, hardening, catalyst, compound, naphthalene, pyridine, sulfo methazine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5420223 A (JOHNSON, J. R.) 30 May 1995 See abstract; and claim 1.	1-9
A	KR 10-2013-0140036 A (ADESSO ADVANCED MATERIALS WUXI CO., LTD.) 23 December 2013 See abstract; and claim 1.	1-9
A	KR 10-2013-0103307 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 23 September 2013 See abstract; and claim 1.	1-9
A	KR 10-0290448 B1 (CHINA PETROCHEMICAL DEVELOPMENT CORPORATOIN et al.) 17 September 2001 See abstract; and claim 1.	1-9
A	KR 10-2009-0033226 A (ABB RESEARCH LTD.) 01 April 2009 See abstract; and claim 1.	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 OCTOBER 2014 (27.10.2014)

Date of mailing of the international search report

27 OCTOBER 2014 (27.10.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/004428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 5420223 A	30/05/1995	EP 0626948 A1	07/12/1994
		EP 0626948 B1	12/11/1997
		WO 93-15054 A1	05/08/1993
KR 10-2013-0140036 A	23/12/2013	CA 2819759 A1	07/06/2012
		CN 103249712 A	14/08/2013
		CN 103517947 A	15/01/2014
		CN 103524784 A	22/01/2014
		EP 2646410 A1	09/10/2013
		EP 2688955 A1	29/01/2014
		JP 2014-507377 A	27/03/2014
		US 2013-0245204 A1	19/09/2013
		WO 2012-071896 A1	07/06/2012
		WO 2013-007128 A1	17/01/2013
KR 10-2013-0103307 A	23/09/2013	CN 102971356 A	13/03/2013
		EP 2563837 A1	06/03/2013
		JP 2013-525550 A	20/06/2013
		US 2013-0035456 A1	07/02/2013
		WO 2011-134168 A1	03/11/2011
KR 10-0290448 B1	17/09/2001	NONE	
KR 10-2009-0033226 A	01/04/2009	CN 101490124 A	22/07/2009
		EP 2044138 A1	08/04/2009
		JP 2009-543912 A	10/12/2009
		US 2009-0186975 A1	23/07/2009
		WO 2008-009560 A1	24/01/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08G 59/68(2006.01)i, C08K 5/43(2006.01)i, C08K 5/3432(2006.01)i, C08L 63/00(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08G 59/68; C08L 63/00; C07C 217/08; C07C 217/46; C08G 59/40; C08G 65/10; H01B 3/40; C08K 5/43; C08K 5/3432

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 에폭시 수지, 경화, 촉매, 화합물, 나프탈렌, 피리딘, 설포메타진

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 5420223 A (JOHNSON, J. R.) 1995.05.30 요약; 및 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0140036 A (아테쏘 어드밴스드 매트리얼스 우시 코포레이션 리미티드) 2013.12.23 요약; 및 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-2013-0103307 A (다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨) 2013.09.23 요약; 및 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-0290448 B1 (차이나 페트로케미칼 디벨로프먼트 코포레이션 외) 2001.09.17 요약; 및 청구항 1 참조.	1-9
A	KR 10-2009-0033226 A (에이비비 리써치 리미티드) 2009.04.01 요약; 및 청구항 1 참조.	1-9

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 10월 27일 (27.10.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 10월 27일 (27.10.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 홍성란 전화번호 +82-42-481-5405
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 5420223 A	1995/05/30	EP 0626948 A1 EP 0626948 B1 WO 93-15054 A1	1994/12/07 1997/11/12 1993/08/05
KR 10-2013-0140036 A	2013/12/23	CA 2819759 A1 CN 103249712 A CN 103517947 A CN 103524784 A EP 2646410 A1 EP 2688955 A1 JP 2014-507377 A US 2013-0245204 A1 WO 2012-071896 A1 WO 2013-007128 A1	2012/06/07 2013/08/14 2014/01/15 2014/01/22 2013/10/09 2014/01/29 2014/03/27 2013/09/19 2012/06/07 2013/01/17
KR 10-2013-0103307 A	2013/09/23	CN 102971356 A EP 2563837 A1 JP 2013-525550 A US 2013-0035456 A1 WO 2011-134168 A1	2013/03/13 2013/03/06 2013/06/20 2013/02/07 2011/11/03
KR 10-0290448 B1	2001/09/17	없음	
KR 10-2009-0033226 A	2009/04/01	CN 101490124 A EP 2044138 A1 JP 2009-543912 A US 2009-0186975 A1 WO 2008-009560 A1	2009/07/22 2009/04/08 2009/12/10 2009/07/23 2008/01/24