

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 1월 18일 (18.01.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2018/012775 A1

(51) 국제특허분류:

C08L 71/12 (2006.01) **B32B 15/14** (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) **B32B 27/12** (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) **H05K 1/03** (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01)

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/006946

(22) 국제출원일: 2017년 6월 30일 (30.06.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:

10-2016-0088207 2016년 7월 12일 (12.07.2016) KR
10-2017-0080621 2017년 6월 26일 (26.06.2017) KR

(71) 출원인: 주식회사 두산 (**DOOSAN CORPORATION**)
[KR/KR]; 04563 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김무현 (**KIM, Moo Hyun**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
권정돈 (**KWON, Jeong Don**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
정동희 (**JUNG, Dong Hee**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).
신지홍 (**SHIN, Ji Hong**); 16858 경기도 용인시 수지구 수지로 112번길 10 (성북동), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 윤여광 등 (**YOON, Yu Kwang et al.**); 03737 서울시 서대문구 충정로 7, 구세군빌딩 15층, 위더피플 법률사무소, Seoul (KR).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, PREPREG USING SAME, LAMINATED SHEET, AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 발명의 명칭: 열경화성 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그, 적층 시트 및 인쇄회로기판

(57) Abstract: The present invention relates to a thermosetting resin composition, a prepreg using the same, a laminated sheet, and a printed circuit board. The thermosetting resin composition comprises: (a) a polyphenylene ether having two or more unsaturated substituents, on both terminals of a molecular chain, selected from the group consisting of a vinyl group and an allyl group, or an oligomer thereof; and (b) a fluorine-based polytetrafluoroethylene filler.

(57) 요약서: 본 발명은 열경화성 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그, 적층 시트 및 인쇄회로기판에 관한 것으로, 상기 열경화성 수지 조성물은 (a) 분자쇄의 양 말단에, 비닐기 및 알릴기로 이루어진 군에서 선택된 불포화 치환기를 2개 이상 갖는 폴리페닐렌 에테르, 또는 이의 올리고머; 및 (b) 불소 기반의 폴리테트라플루오로에틸렌 필러를 포함한다.



WO 2018/012775 A1

명세서

발명의 명칭: 열경화성 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그, 적층 시트 및 인쇄회로기판

기술분야

- [1] 본 발명은 유전율과 유전손실이 개선된 신규 열경화성 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그, 적층 시트 및 인쇄회로기판에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 반도체 소자를 포함하는 전자 부품 및 정보 통신 기기의 신호대역이 높아지는 경향을 나타내고 있다. 이때, 전기 신호의 전송 손실은 유전 정접 및 주파수와 비례한다. 따라서, 주파수가 높은 만큼 전송 손실은 커지고 신호의 감쇠를 불러 신호 전송의 신뢰성 저하가 생긴다. 또한, 전송 손실이 열로 변환되어 발열의 문제도 야기될 수 있다. 따라서 고주파 영역에서는 유전 정접이 매우 작은 절연 재료가 요구된다.
- [4] 또한, 반도체 소자의 고집적화, 고미세화, 고성능화 등에 대한 요구가 높아짐에 따라 반도체 소자의 제조에 사용되는 집적 및 인쇄회로기판의 고밀도화 및 배선 간격의 간결성이 요구되고 있다. 이를 위해서는 신호의 전송 속도를 빠르게 하고, 전송 손실을 감소시킬 수 있는 저유전 특성의 물질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [5] 이러한 물질로서, 종래에는 저유전 특성을 가지는 불소 수지를 기본 레진으로 주로 사용하였다. 그러나 불소 수지는 가격이 비싸고, 높은 용융점을 가지므로 고온/고압에서 프레스(PRESS)를 반드시 실시해야 하는 제조상의 문제점이 있어, 이를 이용하여 프리프레그 제조시 비용이 높아지고, 성형 가공성 등이 떨어지는 문제점이 있었다.

[6] [선행기술문헌]

[7] [특허문헌]

[8] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제2007-0011493호

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해, 접착성, 내열성 및 경화성이 우수하면서도 저유전 특성을 가지는 열경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 또한, 본 발명은 상기 열경화성 수지 조성물을 이용한 프리프레그, 적층 시트 및 상기 프리프레그를 포함하는 인쇄회로기판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12]

과제 해결 수단

- [13] 상기한 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 (a) 분자쇄의 양 말단에, 비닐기 및 알릴기로 이루어진 군에서 선택된 불포화 치환기를 2개 이상 갖는 폴리페닐렌에테르, 또는 이의 올리고머; 및 (b) 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공한다.
- [14] 본 발명에서, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러의 함량은, 전체 조성물 100 중량부 대비 10 내지 60 중량부 범위일 수 있다.
- [15] 본 발명에서, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러는, 평균 입도가 0.2 내지 20 μm 이고 비표면적이 1 내지 15 m^2/g 이며, 바람직하게는 평균 입경이 1 내지 10 μm 이고, 비표면적이 1.5 내지 12 m^2/g 범위일 수 있다.
- [16] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은, (c) 무기 필러; (d) 가교결합성 경화제; 및 (e) 난연제로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [17] 또한 본 발명은 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리된 섬유 기재; 및 상기 열경화성 수지 조성물을 상기 섬유 기재에 함침시켜 얻어진 수지를 포함하는 프리프레그를 제공한다.
- [18] 또한 본 발명은 금속박 또는 고분자 필름 기재; 및 상기 금속박 또는 상기 고분자 필름 기재의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 상기 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함하는 적층 시트를 제공한다.
- [19] 본 발명에서, 상기 적층 시트는 IPC TM 650 2.5.5.9에 따른 주파수 1GHz에서의 유전손실(Df) 계수가 0.0025 이하이며, 유전율(Dk)이 3.75 이하일 수 있다.
- [20] 아울러, 본 발명은 상기 프리프레그를 포함하는 인쇄회로기판을 제공한다.
- [21]

발명의 효과

- [22] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 유리전이온도(Tg)가 높고 내열성 및 가공성이 우수하며 저유전 특성을 나타내기 때문에, 1 GHz 이상(특히, 10 GHz)의 고주파 신호를 취급하는 이동 통신기기나 그 기지국 장치, 서버, 라우터 등의 네트워크 관련 전자기기 및 대형 컴퓨터 등의 각종 전기전자 기기에 사용되는 인쇄회로기판의 제조 시 유용하게 사용될 수 있다.
- [23]

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하 본 발명을 설명한다.
- [25] 본 발명은 인쇄회로기판, 특히 고주파수 용도의 다층 인쇄회로기판에 유용하게 사용될 수 있는 열경화성 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [26] 전기신호의 유전손실은 회로를 형성하는 절연층의 비유전율의 평방근, 유전 정접 및 전기신호의 주파수의 곱에 비례하기 때문에, 전기신호의 주파수가 높을수록 유전손실이 커진다. 따라서 고주파수 인쇄회로기판의 절연층에

사용되기 위해서는, 유전율과 유전 손실인자(유전손실)이 낮은 물질을 사용하는 것이 요구된다.

- [27] 종래 저유전율과 저유전손실 특성을 만족시키기 위해, 저유전 특성을 가진 불소계 수지를 주로 사용하였으나, 이러한 불소계 수지는 높은 용융점으로 인해 300°C 이상에서의 고온 압출성형이 요구되므로, 높은 제조비용과 성형가공성 저하가 초래되었다.
- [28] 이에, 본 발명에서는, 열경화성 수지 조성물을 구성하는 레진 성분으로 유전 특성이 우수한 폴리(페닐렌 에테르) 수지(이하 'PPE'라 함)를 기반으로 하고, 여기에 불소계의 일종인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 레진(resin) 형태가 아니라 필러(filler) 형태로 첨가하여 혼용(混用)하는 것을 특징으로 한다.
- [29] 상기와 같이 PPE 수지와 PTFE 필러가 혼용되는 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 종래 불소계 수지 사용시 필수적으로 실시해야 하는 300°C 이상에서의 고온 압출성형 공정 대신, 당 업계의 통상적인 프리프레그(prepreg) 제조공정, 예컨대 열경화성 수지 조성물에 유리섬유를 함침한 후 프레스하는 공정(압력: 35 kgf/cm², 온도: 200°C 조건)을 그대로 적용할 수 있으므로, 제조공정의 비용 감소 및 가공의 용이성을 증대시킬 수 있다.
- [30] 또한 본 발명에서는, 유전특성이 낮고 가공성이 용이한 PPE 수지를 기반으로 하고, 여기에 유전율이 2.1 수준인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러를 특정 배합비로 조절하여 적용함으로써, PPE 수지가 갖는 본연의 특성에 영향 없이, 우수한 저유전율(Dk) 및 저유전손실(Df) 특성을 발휘할 수 있으며, 높은 유리전이온도(Tg)와 우수한 내열성(T-288) 등을 동시에 제공할 수 있다.

[31]

[32] **1. 열경화성 수지 조성물**

- [33] 본 발명은 인쇄회로기판, 특히 고주파수 용도의 다층 인쇄회로기판에 유용하게 사용될 수 있는 열경화성 수지 조성물을 제공한다. 이를 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

- [34] 상기 열경화성 수지 조성물은 비(非)에폭시계 열경화성 수지 조성물로서, (a) 분자쇄의 양 말단에, 비닐기 및 알릴기로 이루어진 군에서 선택된 불포화 치환기를 2개 이상 갖는 폴리페닐렌에테르, 또는 이의 올리고머; 및 (b) 불소 기반의 충전제인 폴리테트라플루오로에틸렌 필러를 포함한다. 이때 필요에 따라 (c) 무기 필러; (d) 가교결합성 경화제; (e) 난연제; 또는 이들의 1종 이상 혼합물을 더 포함할 수 있다.

[35]

[36] (a) 폴리페닐렌에테르

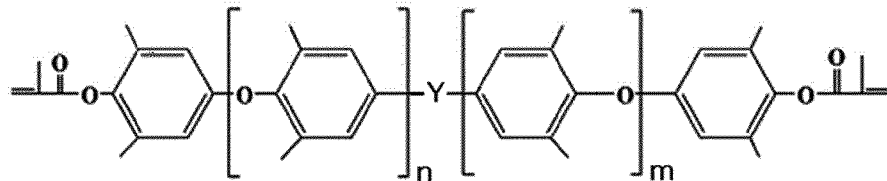
- [37] 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 포함되는 폴리페닐렌에테르(PPE) 또는 이의 올리고머는, 분자쇄의 양 말단에 2개 이상의 불포화 이중결합성 모이어티를 갖는 것을 사용할 수 있다. 상기 불포화 이중결합성 모이어티는 당 분야에 알려진 통상적인 모이어티를 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로

비닐기, 알릴기 또는 이들 모두일 수 있다.

- [38] 여기서, 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 물성을 고려할 때, 상기 폴리페닐렌에테르는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다. 하기 화학식 1로 표시되는 화합물은 양 말단에 2개 이상의 비닐기가 도입되어 있어 유리전이온도가 높고 열팽창 계수가 낮으며, 수산기(OH) 감소로 인해 내습성 및 유전 특성이 우수하기 때문이다.

[39] [화학식 1]

[40]



[41] 상기 화학식 1에서,

[42] Y는 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 나프탈렌, 안트라센, 비페닐, 테트라메틸 비페닐, 페놀 노볼락, 크레졸 노볼락, 비스페놀 A 노볼락, 및 비스페놀 S 노볼락으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물로부터 유래된 2가기를 나타내고,

[43] m 및 n은 각각 3 내지 20의 정수이다.

[44] 본 발명의 폴리페닐렌에테르, 또는 이의 올리고머는 분자쇄의 양쪽 말단에 2개 이상의 비닐기 및/또는 알릴기를 갖는 것으로 정의되어 있으나, 상기 비닐기 및/또는 알릴기 이외에 당 업계에 공지된 불포화 이중결합성 모이어티(moiety)를 갖는 것도 본 발명의 범주에 포함될 수 있다.

[45] 한편, 폴리페닐렌에테르는 본질적으로 융점이 높아 이를 포함하는 수지 조성물은 용해물 점성이 높기 때문에 다층으로 적층된 시트를 생산하는 것이 어렵다. 이에 본 발명에서는, 종래 고분자량의 폴리페닐렌에테르를 그대로 사용하는 대신, 재분배 반응을 통해 저분자량으로 개질된 폴리페닐렌에테르를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서 본 발명은 폴리페닐렌에테르의 재분배 반응에 사용되는 촉매로 알킬기(Alkyl) 함량과 방향족 고리기(Aromatic) 함량이 증가된 특정 비스페놀(Bisphenol) 화합물 유도체들을 사용함에 따라 열경화성 수지 조성물의 저유전 특성을 높일 수 있다.

[46] 즉, 종래에는 고분자량의 폴리페닐렌에테르를 저분자량의 폴리페닐렌에테르로 개질시킬 때, 페놀 유도체나 비스페놀 A와 같은 화합물이 사용되었는데, 이 경우 분자 구조상 로테이션이 가능하여 유전 특성을 개선하는데 한계가 있었다. 구체적으로, 종래에는 고분자량의 폴리페닐렌에테르를, 폴리페놀과 라디칼 개시제를 촉매로 하여 재분배 반응을 통해 양 말단에 알코올기를 갖는 저분자량의 폴리페닐렌에테르로 개질하여 사용하였으나, 재분배 반응에 사용되는 폴리페놀인 비스페놀 A의 구조적 특성 및 양 말단에 도입된 알코올기의 높은 극성으로 인해 유전율 및 유전손실을

낮추는데 한계가 있었다.

- [47] 그러나, 본 발명은 재분배 반응에 사용되는 폴리페놀로서 알킬기(Alkyl) 함량과 방향족 고리기(Aromatic) 함량이 증가된 특정 비스페놀 유도체들을 사용하여 재분배 반응을 진행함으로써, 극성이 높은 알코올기 대신 극성이 낮은 비닐기 및/또는 알릴기가 양쪽 말단에 도입된 저분자량의 폴리페닐렌에테르를 수득하게 된다. 이러한 저분자량의 폴리페닐렌에테르는 종래의 폴리페닐렌 유도체보다 분자량이 작고 알킬기(alkyl) 함량이 높기 때문에, 이를 열경화성 수지 조성물에 포함할 경우, 종래의 에폭시 수지 등과 상용성이 우수하고, 작업성 및 유전 특성이 개선된 열경화성 수지 조성물을 제공할 수 있다.
- [48] 상기 알킬기(alkyl) 함량과 방향족 고리기(aromatic) 함량이 증가된 특정 비스페놀 유도체는 특별히 한정되지 않으며, 일례로 비스페놀 A [BPA, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane]를 제외한 비스페놀 계열 화합물인 것이 바람직하다.
- [49] 본 발명에서, 상기 특정 비스페놀 유도체의 구체적인 예로는, 비스페놀 AP(1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethane), 비스페놀 AF(2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane), 비스페놀 B(2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butane), 비스페놀 BP(Bis-(4-hydroxyphenyl)diphenylmethane), 비스페놀 C(2,2-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)propane), 비스페놀 C(Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-dichlorethylene), 비스페놀 G(2,2-Bis(4-hydroxy-3-isopropyl-phenyl)propane), 비스페놀 M(1,3-Bis(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)benzene), 비스페놀 P(Bis(4-hydroxyphenyl)sulfone), 비스페놀 PH(5,5'-(1-Methylethyliden)-bis[1,1'-(bisphenyl)-2-ol]propane), 비스페놀 TMC(1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexane), 또는 비스페놀 Z(1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane) 등을 들 수 있다. 전술한 성분들 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상을 혼용할 수 있다. 본 발명에서, 상기 예시된 특정 비스페놀 유도체를 사용하여 재분배반응을 수행할 경우, 전술한 화학식 1의 Y는 상술한 특정 비스페놀 유도체 화합물로부터 유래된 2가 기일 수 있다.
- [50] 이러한 본 발명의 폴리페닐렌에테르는 수평균 분자량(M_n)이 10,000 내지 30,000 범위인 고분자량 폴리페닐렌에테르를 상기 비스페놀 유도체(단, 비스페놀 A는 제외)의 존재 하에서 재분배 반응하여 수평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 10,000 범위인 저분자량으로 개질된 것일 수 있으며, 바람직하게는 수평균 분자량(M_n)이 1,000 내지 5,000 범위이며, 보다 바람직하게는 1,000 내지 3,000 범위일 수 있다.
- [51] 또한, 본 발명의 폴리페닐렌에테르는 분자량 분포(M_w/M_n)가 3 이하인 것이 바람직하며, 1.5 내지 2.5인 것이 더욱 바람직하다.
- [52] 본 발명에서, 상기 폴리페닐렌에테르 또는 이의 올리고머의 함량은 특별히

한정되지 않으며, 당 분야에 공지된 함량 범위 내에서 적절히 조절할 수 있다. 열경화성 수지 조성물의 물성을 고려할 때, 당해 열경화성 수지 조성물 100 중량%를 기준으로 20 내지 45 중량% 범위일 수 있으며, 바람직하게는 25 내지 40 중량% 범위이다.

[53]

[54] (b) 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 필러

[55] 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 포함되는 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 필러는 열경화성 수지 조성물의 유전 특성을 낮추는 역할을 한다.

[56] 이러한 PTFE 필러는, 유전율이 대략 2.1 수준인 불소 기반의 소재이므로, 저유전 특성을 발휘할 수 있다. 또한 필러(filler) 형태로 첨가되므로, 고온 가압 성형공정 없이 절연층 제조공정의 용이성을 도모할 수 있다.

[57] 한편 열경화성 수지 조성물 내에 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러가 균일하게 분산되어 있을수록, 열경화성 수지 조성물의 유전 특성을 개선할 수 있으며, 또한 CCL을 제작하기 위한 글라스 함침공정 및 프레스 성형공정에도 적합하다. 이에 따라, 본 발명에서는 폴리테트라플루오로에틸렌 필러의 평균입도, 비표면적, 및/또는 이의 함량을 각각 특정 범위로 조절하는 것이 바람직하다.

[58] 구체적으로, 본 발명의 폴리테트라플루오로에틸렌 필러는 평균 입도가 0.2 내지 20 μm 범위이고, 비표면적이 1 내지 15 m^2/g 범위일 수 있으며, 바람직하게는 평균 입경이 1 내지 10 μm 이고, 비표면적이 1.5 내지 12 m^2/g 범위일 수 있다. 전술한 입도와 비표면적을 가질 경우, 열경화성 수지 조성물 내에서 응집현상 없이 균일하게 분산되어 인쇄회로기판용 프리프레그 절연층을 제작하는데 적합하다.

[59] 본 발명에서, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러는 특정 입경과 비표면적을 갖는 PTFE 필러를 단독으로 사용하거나, 또는 입경과 비표면적이 서로 상이한 2종 이상의 PTFE 필러를 혼용할 수 있다.

[60] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러는, (i) 평균 입경이 1 내지 9 μm 이고, 비표면적이 1.5 내지 3 m^2/g 인 제1 폴리테트라플루오로에틸렌 필러; (ii) 평균 입경이 1 내지 10 μm 이고, 비표면적이 5 내지 10 m^2/g 인 제2 폴리테트라플루오로에틸렌 필러; (iii) 평균 입경이 1 내지 5 μm 이고, 비표면적이 8 내지 11 m^2/g 인 제3 폴리테트라플루오로에틸렌 필러를 각각 단독으로 사용하거나, 또는 이들을 혼용할 수 있다.

[61] 이러한 본 발명의 폴리테트라플루오로에틸렌 필러의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 일례로 당해 열경화성 수지 조성물 100 중량%를 기준으로, 10 내지 60 중량% 범위일 수 있다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 물성을 고려할 때, 당해 수지 조성물 100 중량%를 기준으로 10 내지 57 중량% 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 내지 50 중량% 일 수 있다.

[62]

[63] (c) 무기 필러

[64] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 기계적 강도를 높이고, 이를 이용하여 형성된 수지층과 인접한 다른 층 간의 열팽창계수 차이를 최소화시키기 위해 무기 필러를 더 포함할 수 있다.

[65] 이러한 무기 필러는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 일례로 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리된 무기 필러인 것이 바람직하다. 표면이 비닐기-함유 실란 커플링제로 처리된 무기 필러는, 전술한 비닐기 및/또는 알릴기를 갖는 폴리페닐렌에테르와의 상용성이 우수하여 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물의 유전 특성, 내열성, 가공성 등을 상승시켜 유의적으로 개선할 수 있기 때문이다.

[66] 상기 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리하기 위해 사용되는 무기 필러는 특별히 한정되지 않으며, 일례로 천연 실리카(natural silica), 용융 실리카(Fused silica), 비결정질 실리카(amorphous silica), 결정 실리카(crystalline silica) 등과 같은 실리카류; 보에마이트(boehmite), 알루미늄, 탈크(Talc), 구형 유리, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 마그네시아, 클레이, 규산칼슘, 산화티탄, 산화안티몬, 유리섬유, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무스, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘, 질화붕소, 질화규소, 또는 운모(mica) 등을 들 수 있다. 전술한 성분을 단독 또는 2종 이상을 혼용할 수 있다.

[67] 또한 무기 필러의 입경은 특별히 한정되지 않으나, 분산성을 고려할 때, 평균 입경이 약 0.5 내지 5 μm 인 것이 바람직하다.

[68] 상기 무기 필러를 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 비닐기-함유 실란 커플링제가 포함된 용액에 무기 필러를 투입한 후 건조시키는 방법을 들 수 있다.

[69] 이러한 본 발명의 무기 필러의 함량은 특별히 한정되지 않으며, 일례로 당해 열경화성 수지 조성물 100 중량%를 기준으로, 0 내지 30 중량% 범위일 수 있다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 물성을 고려할 때, 당해 열경화성 수지 조성물 100 중량%를 기준으로 5 내지 30 중량%인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 30 중량% 이다.

[70]

[71] (d) 가교결합성 경화제

[72] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 상기 폴리페닐렌에테르의 결합 구조를 개선하기 위해 가교결합성 경화제를 더 포함할 수 있다.

[73] 상기 가교결합(cross-linking)성 경화제는 전술한 폴리페닐렌에테르를 3차원적으로 가교 결합시켜 망상구조를 형성하는 것으로서, 이로 인해 저분자량으로 개질된 폴리페닐렌에테르를 포함하는 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 내열성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 유동성을 증가시키고, 다른 기재(예, 구리 호일)와의 박리 강도도 향상시킬 수

있다.

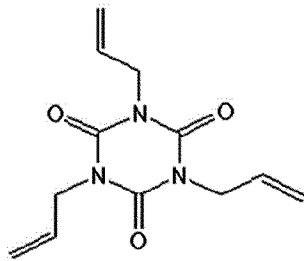
[74] 본 발명에서 사용 가능한 가교결합성 경화제는 특별히 한정되지 않으며, 일례로 3개 이상의 관능기를 함유하는 경화제를 사용하는 것이 바람직하다.

[75] 상기 3개 이상의 관능기를 함유하는 경화제는 특별히 한정되지 않으나, 구체적으로는 트리알릴이소시아누레이트(triallyl isocyanurate, TAIC), 또는 1,2,4-트리비닐 사이클로헥산(1,2,4-trivinyl cyclohexane, TVCH) 등을 들 수 있다. 전술한 성분을 단독 또는 2종 이상을 혼용할 수 있다.

[76] 여기서, 상기 트리알릴이소시아누레이트(triallyl isocyanurate, TAIC)로는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[77] [화학식 2]

[78]



[79] 이와 같은 가교결합성 경화제의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 열경화성 수지 조성물의 물성을 고려할 때, 당해 열경화성 수지 조성물 100 중량%를 기준으로 5 내지 20 중량%일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 20 중량% 범위이다.

[80]

[81] (e) 난연제

[82] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 난연성을 높이기 위해 난연제를 더 포함할 수 있다.

[83] 상기 난연제는 당 업계에 공지된 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 일례로 브롬이나 염소를 함유하는 할로젠 난연제; 트리페닐포스페이트, 트리케실포스페이트, 트리스디크로로프로필로스페이트, 포스파젠 등의 인계 난연제; 삼산화안티몬 등의 안티몬계 난연제; 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 금속 수산화물 등과 같은 무기물의 난연제 등을 들 수 있다.

[84] 본 발명에서는 폴리페닐렌에테르와 반응성이 없고, 내열성 및 유전 특성을 저하시키지 않는 브롬화 난연제를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 본 발명에서는 브로모프탈이미드(Bromophthalimide), 브로모페닐(Bromophenyl) 첨가형 브롬화 난연제나, 또는 말단이 알킬화된(Allyl terminated) 형태의 테트라브로모비스페놀 A(Tetrabromo bisphenol A), 디바이닐페놀(Divinylphenol) 형태의 난연성 경화제를 사용하여 경화제 특성과 함께 난연성을 동시에 개선할 수 있다. 또한 브롬화 유기화합물도 사용할 수 있다. 이러한 브롬화 유기화합물의 예로는, 디카브로모디페닐에탄(decabromodiphenylethane),

4,4-디브로모비페닐, 또는

에틸렌비스테트라브로모프탈이미드(ethylenbistetrabromophthalimide) 등을 들 수 있다.

- [85] 이러한 본 발명의 난연제의 함량은 특별히 한정되지 않으나, 열경화성 수지 조성물의 물성을 고려할 때, 당해 열경화성 수지 조성물 100 중량%를 기준으로 1 내지 15 중량% 범위일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 10 중량% 범위일 수 있다.
- [86] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 열경화성 수지 조성물은 당해 조성물 100 중량%를 기준으로, 폴리페닐렌 에테르, 또는 이의 올리고머 20 내지 45 중량%; 폴리테트라플루오로에틸렌 필러 10 내지 60 중량%; 무기 필러 0 내지 30 중량%; 가교결합성 경화제 5 내지 20 중량%; 및 난연제 1 내지 15 중량%를 포함하여 구성될 수 있다.
- [87] 한편, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 필요에 따라 반응 개시제, 및/또는 경화촉진제 등을 더 포함할 수 있다.
- [88] 상기 반응 개시제는 상기 폴리페닐렌에테르와 상기 가교결합성 경화제의 경화 반응을 가속화시킬 수 있으며, 열경화성 수지 조성물의 내열성을 높일 수 있다. 이러한 반응 개시제의 비제한적인 예로는 α, α' -비스(*t*-부틸퍼옥시-*m*-이소프로필)벤젠, 2,5-디메틸-2,5-디(*t*-부틸퍼옥시)-3-헥신(hexyne), 벤조일퍼옥사이드, 3,3',5,5'-테트라메틸-1,4-디페녹시퀴논, 클로라닐, 2,4,6-트리-*t*-부틸페녹실, *t*-부틸퍼옥시이소프로필 모노카르보네이트, 또는 아조비시스이소부틸로니트릴(azobisisobutyronitrile) 등을 들 수 있으며, 추가로 금속 카르복실레이트 염을 더 사용할 수도 있다.
- [89] 상기 경화촉진제는 특별히 한정되지 않으며, 일례로 철, 구리, 아연, 코발트, 납, 니켈, 망간 및 주석으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 유기 금속 염 또는 유기 금속 착물 등을 들 수 있다.
- [90] 상기 유기 금속 염 또는 유기 금속 착물의 구체적인 예로는, 철 나프테네이트(napthenates), 구리 나프테네이트, 아연 나프테네이트, 코발트 나프테네이트, 니켈 나프테네이트, 망간 나프테네이트, 주석 나프테네이트, 아연 옥타노에이트(octanoate), 주석 옥타노에이트, 철 옥타노에이트, 구리 옥타노에이트, 아연 2-에틸헥사네이트, 납 아세틸아세토네이트, 코발트 아세틸아세토네이트, 또는 디부틸주석 말레이트 등을 들 수 있으며, 전술한 성분을 단독 또는 2종 이상을 혼용할 수 있다.
- [91] 전술한 반응 개시제, 및/또는 경화촉진제의 함량은 당 분야에 알려진 통상적인 범위 내에서 적절히 조절할 수 있다. 일례로, 상기 반응개시제 및/또는 경화촉진제는 각각 당해 열경화성 수지 조성물 100 중량%를 기준으로, 0.1 내지 10 중량% 범위로 포함될 수 있다.
- [92] 이 외에도 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 그 물성을 해하지 않는 범위 내에서 필요에 따라 상술하지 않은 다른 열경화성 수지나 열가소성 수지 및

이들의 올리고머 등과 같은 다양한 고분자; 고체상 고무 입자; 또는 자외선 흡수제, 항산화제, 중합개시제, 염료, 안료, 분산제, 증점제, 레벨링제 등과 같은 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.

[93]

[94] **2. 프리프레그**

[95] 본 발명은 상술한 열경화성 수지 조성물을 이용하여 제조된 프리프레그(prepreg)를 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 프리프레그는, 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리된 섬유 기재; 및 상술한 열경화성 수지 조성물을 상기 섬유 기재에 함침시켜 얻어진 수지를 포함한다. 이때, 상기 열경화성 수지 조성물은 용매에 용해되거나 분산된 형태의 수지 바니쉬 형태일 수 있다.

[96] 상기 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리된 섬유 기재에 전술한 열경화성 수지 조성물을 함침시킬 경우, 상기 섬유 기재와 상기 열경화성 수지 조성물에 포함된 성분이 각각 비닐기를 가지고 있기 때문에, 섬유 기재와 열경화성 수지 조성물 간의 상용성(Compatibility)이 우수하며, 이로 인해 유전 특성이 개선되고, 내열성 및 가공성이 향상된 고주파용 소재를 제공할 수 있다.

[97] 본 발명에서, 상기 섬유 기재는 당 업계에 공지된 섬유 기재를 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리한 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 사용하고자 하는 용도 또는 성능을 기준으로 표면 처리할 섬유 기재를 선택할 수 있다.

[98] 구체적으로, 상기 섬유 기재의 비제한적인 예로는 E-glass, D-glass, S-glass, NE-glass, T-glass, Q-glass 등의 유리 섬유 등과 같은 무기 섬유; 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에스테르, 아라미드 섬유, 방향족 폴리에스테르, 불소 수지 등의 유기 섬유; 상기 무기 섬유와 유기 섬유의 혼합물; 상기 무기 섬유 및/또는 유기 섬유로 이루어진 페이퍼, 부직포, 직물, 종이 등과, 로빙(roving), 촛프트 스트랜드 매트(chopped strand mat), 서페이싱 매트(surfacing mat) 등의 매트류 등을 사용할 수 있다. 이들은 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리된 것으로, 단독 또는 2종 이상을 혼용하여 사용할 수 있다. 이때, 강화된 섬유 기재를 혼용할 경우, 프리프레그의 강성 및 치수 안정성을 향상시킬 수 있다.

[99] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 섬유 기재로는 유리 섬유, 유리 페이퍼, 유리 섬유 부직포(glass web), 유리 직물(glass cloth), 아라미드 섬유, 아라미드 페이퍼(aramid paper), 폴리에스테르 섬유, 탄소 섬유, 무기섬유, 유기섬유 및 이들의 혼합을 사용할 수 있다.

[100] 이러한 섬유 기재의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 약 0.01 내지 0.3 mm 인 것이 바람직하다.

[101] 이와 같은 섬유 기재를 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 일례로 상술한 무기 필러를 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리하는 방법과 동일한 방법이 적용될 수 있다.

[102] 한편, 본 발명의 프리프레그는 당 업계에 공지된 방법으로 제조될 수 있다.

구체적으로, 본 발명의 프리프레그는, 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리된 섬유 기재에 상술한 열경화성 수지 조성물을 코팅 또는 함침시킨 후, 가열에 의해 B-stage(반경화 상태)까지 경화시켜 섬유 기재 내에 수지가 함침된 시트 형상의 재료를 지칭한다. 이때, 열경화성 수지 조성물이 함침된 섬유 기재를 가열하는 온도 및 시간은 특별히 한정되지 않으나, 온도는 약 20 내지 200 °C (구체적으로 70 내지 170 °C)인 것이 바람직하고, 시간은 약 1 내지 10분인 것이 바람직하다. 이러한 방법 이외에, 본 발명의 프리프레그는 솔벤트법, 핫멜트법 등의 방법으로도 제조될 수 있다.

- [103] 상기 솔벤트법은 열경화성 수지 조성물과 유기 용매가 혼합된 수지 바니쉬를 섬유 기재에 함침시킨 후 건조하는 방법이다. 이때, 수지 바니쉬를 섬유 기재에 함침시키는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 섬유 기재를 수지 바니쉬에 침지하는 방법, 각종 코터를 이용하여 수지 바니쉬를 섬유 기재에 도포하는 방법, 수지 바니쉬를 스프레이하여 섬유 기재에 분사하는 방법 등을 들 수 있다. 여기서, 섬유 기재를 수지 바니쉬에 침지하는 경우, 섬유 기재에 대한 수지 바니쉬의 함침성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [104] 상기 수지 바니쉬를 제조하기 위해 사용되는 유기 용매는 특별히 한정되지 않으며, 당 분야에 알려진 통상적인 유기 용매를 사용할 수 있다. 일례로, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 카비톨아세테이트 등의 아세트산 에스테르류; 셀로솔브, 부틸카비톨 등의 카비톨류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있으며, 이들을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [105] 상기 핫멜트법은 이형지에 열경화성 수지 조성물을 코팅한 후, 이를 시트상의 섬유 기재에 라미네이트하거나, 또는 다이 코터에 의해 직접 도공하는 방법이다. 또한, 열경화성 수지 조성물로 이루어진 접착 필름을 시트상의 섬유 기재의 양면에 배치한 후, 가열 및 가압하여 연속적으로 라미네이트하는 방법도 핫멜트법이라 할 수 있다.
- [106] 이와 같은 본 발명의 프리프레그는 상술한 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지를 포함하기 때문에, 접착성, 내열성 및 경화성이 우수함과 동시에 개선된 저유전 특성을 나타낼 수 있다.

[107]

[108] 3. 적층 시트

- [109] 본 발명은 상술한 열경화성 수지 조성물을 이용하여 제조된 적층 시트를 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 적층 시트는, 금속박 또는 고분자 필름 기재; 및 상기 금속박 또는 고분자 필름 기재의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 상술한 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함한다.

- [110] 이러한 본 발명의 적층 시트의 일례로는 금속박; 및 상기 금속박의 일면 또는

양면 상에 형성되고, 상술한 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함하는 동박 적층 시트(또는 동박 적층체)를 들 수 있다.

- [111] 상기 금속박은 당 업계에 공지된 금속 또는 합금을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 동박일 수 있다. 이때, 사용 가능한 동박의 예로는, CFL (TZA_B, HFZ_B), Mitsui (HSVSP, MLS-G), Nikko (RTCHP), Furukawa, ILSIN 등을 들 수 있다. 또한 상기 동박은 압연법 또는 전해법으로 제조되는 모든 동박을 적용할 수 있다. 또, 상기 동박은 표면이 산화·부식되는 것을 방지하기 위해 녹방지 처리되어 있을 수 있다.
- [112] 상기 금속박은 본 발명의 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층과 접하는 면에 표면 조도(Rz)가 형성되어 있을 수 있다. 이때, 표면 조도(Rz) 범위는 특별히 한정되지 않으나, 0.6 내지 3.0 μm 인 것이 바람직하다.
- [113] 이러한 금속박의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 적층 시트의 두께와 기계적 특성을 고려할 때, 5 μm 미만인 것이 바람직하고, 1 내지 3 μm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [114] 한편, 본 발명의 적층 시트에 포함되는 고분자 필름 기제는 당 업계에 공지된 절연 필름이라면 특별히 한정되지 않으며, 폴리이미드 필름, 에폭시 수지 필름 등을 들 수 있다.
- [115] 이와 같은 본 발명의 적층 시트는 상술한 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함하기 때문에, 접착성, 내열성 및 경화성이 우수함과 동시에 개선된 저유전 특성을 나타낼 수 있다.

[116]

[117] 4. 인쇄회로기판

- [118] 본 발명은 상술한 프리프레그를 포함하는 인쇄회로기판을 제공한다.
- [119] 구체적으로, 본 발명의 인쇄회로기판은 상술한 프리프레그를 2개 이상 서로 겹친 후, 이를 통상적인 조건으로 가열 및 가압하여 형성된 적층판을 포함한다. 상기 적층판은 인쇄회로기판에서 절연층, 접착층, 또는 커버레이층 등의 역할을 하게 된다.
- [120] 이러한 본 발명의 인쇄회로기판은 당 업계에 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 구체적으로, 상술한 프리프레그의 일면 또는 양면에 동박을 적층하고 가열 및 가압하여 동박 적층판을 형성한 후, 동박 적층판에 스루홀을 형성하고 스루홀 도금을 행한 후, 동박을 에칭하여 회로를 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [121] 이와 같은 본 발명의 인쇄회로기판은 상술한 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지를 포함하는 프리프레그를 이용하여 제조되기 때문에 열팽창계수(CTE)가 낮고, 유리전이 온도(Tg)가 높으며, 내열성이 우수함과 동시에 유전율 및 유전손실이 낮다. 따라서, 본 발명의 인쇄회로기판은 1 GHz 이상의 고주파 신호를 취급하는 이동체 통신기기나 그 기지국 장치, 서버, 라우터 등의 네트워크 관련 전자기기 및 대형 컴퓨터 등의 각종 전기전자 기기에 적용되는 인쇄회로기판으로서 유용하게 사용될 수 있다.

[122] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[123]

[124] [실시예 1-9 및 비교예 1-2]

[125] 1) 열경화성 수지 조성물의 제조

[126] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라, 폴리페닐렌 에테르를 톨루엔에 용해한 후 가교 결합성 경화제, 난연제와 혼합하고, 2시간 동안 교반하였다. 수지 조성물 내 무기 필러와 유기필러를 투입하기 전에, 톨루엔 또는 MEK 용매를 교반한 후 균질기인 호모게나이저(Honogenizer)를 이용하여 응집을 최소화하였다. 호모게나이저를 이용하여 분산성을 최대한 높인 유기 필러와 무기 필러를 상기 수지 조성물에 혼합하여 2시간 동안 교반하고, 개시제를 추가 첨가하여 1시간 동안 교반하여 수지 조성물을 제조하였다. 하기 표 1에서 각 조성물의 사용량 단위는 중량부이다.

[127] 2) 적층 시트의 제조

[128] 상기 제조된 수지 조성물을 유리섬유에 함침시킨 후, 160°C에서 3~10분간 건조하여 프리프레그를 제조하였다. 상기 프리프레그를 1ply 적층한 후 프레스하여 0.1mm 두께의 적층 박판을 제작하였다.

[129] [표1]

	실시예									비교예	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
알릴레이트 PPE	38	35	35	35	34	32	38	32	28	43	
DCPD 에폭시											32
TAIC	15	14	14	14	13	13	15	13	9	17	
노볼락 경화제											14
난연제	9	8	8	8	8	7	9	7	5	10	10
개시제	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
무기 필러	24	24	24	24	22	21	-	-	-	29	22
PTFE 필러 1	13	18	-	-	22	26	37	47	57	-	22
PTFE 필러 2	-	-	18	-	-	-	-	-	-	-	
PTFE 필러 3	-	-	-	18	-	-	-	-	-	-	
합계	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[130]

[131] (주) 1) 알릴레이트 PPE: MX-9000 (수평균 분자량: 2000~3000)

[132] 2) TAIC (NIPPON KASEI CHEMICAL)

[133] 3) 난연제: Saytex8010 (Albemarle Asano Corporation)

[134] 4) 개시제: Perbutyl P (NOF Corporation)

[135] 5) 무기 필러: SC-5200SQ (Admatechs)

[136] 6) 폴리테트라플루오로에틸렌필러1: MP1200 (Dupont)

[137] 7) 폴리테트라플루오로에틸렌필러2: MP1100 (Dupont)

[138] 8) 폴리테트라플루오로에틸렌필러3: L-2 (DAIKIN))

[139] 9) DCPD 에폭시: XD-1000 (Nippon kayaku)

[140] 10) 노볼락 경화제: KC-2070 (kangnam chemical)

[141]

[142] [실험예 1] 적층 시트의 물성 평가

[143] 상기 실시예 1-9 및 비교예 1-2에서 제조된 각각의 적층 시트의 물성을 하기과

같은 방법으로 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[144] 1) 유리전이온도(Tg)의 측정

[145] 유리전이온도(Tg)는 DMA (Dynamic Mechanical Analysis), TA사의 Q800을 이용하여 IPC-TM-650-2. 4. 24. 4 (DMA Method)에 의해 측정하였다.

[146] 2) 내열성

[147] IPC TM-650 2. 4. 13 평가 규격에 따라 Solder 288 °C에서 적층 시트를 Floating하여 절연층과 동박층, 또는 절연층 사이의 분리 현상이 일어나는 시점까지의 시간을 측정하여 평가하였다.

[148] 3) T-288 평가

[149] Time to delamination 은 TMA (Thermo mechanical analysis), TA사의 2940을 이용하여 IPC TM-650 2. 4. 24. 1(T-288 Method)에 의해 측정하였다.

[150] 4) TGA Td (5% loss)

[151] 5% loss 중량 변화 측정은 TGA (Thermo gravimetric analysis), TA사의 Q500을 이용하여 IPC-TM-650-2. 4. 24. 6 (TGA Method)에 의해 측정하였다.

[152] 5) 유전율 및 유전 손실

[153] IPC TM 650 2.5.5.9 평가 규격에 따라 적층 시트를 구리액에 함침하여 동박층을 제거하고, 유전율 측정 장치(RF Impedence/ Material Analyzer; Agilent)로 주파수 1GHz에서의 유전율 및 유전 손실을 각각 측정하였다.

[154] 6) 난연성

[155] 적층 시트를 구리 에칭액에 함침하여 동박층을 제거하고, 길이 127 mm, 폭 12.7 mm로 샘플을 제조한 후, UL94의 시험법(V법)에 준하여 평가하였다.

[156] 7) 동박 접착성(Peel Strength, P/S)

[157] IPC-TM-650 2.4.8의 평가 규격에 따라 적층 시트의 동박층을 90° 방향에서 끌어 올려 동박층이 박리되는 시점을 측정하여 평가하였다.

[158] [표2]

물성	실시예									비교예	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
DMA Tg (°C)	221	226	229	233	238	242	223	231	215	210	216
Solder Floating (@288°C)	>10 min	>10 min	>10 min	>10 min	>10 min	>10 min	>10min	>10min	>10min	>10 min	>10min
T-288	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30 min	>30min	>30min	>30min	>30 min	> 30min
TGA Td (5%loss)	410	420	425	426	430	432	419	424	418	406	369
유전율 (Dk @1GHz)	3.70	3.65	3.65	3.75	3.55	3.55	3.57	3.47	3.38	3.75	4.0
유전 손실 (Df @1GHz)	0.0024	0.0020	0.0021	0.0023	0.0018	0.0018	0.0018	0.0015	0.0012	0.0026	0.013
난연성	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
P/S (kgf/cm)	0.7	0.6	0.6	0.6	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.8	1.0

[159]

[160] 실험 결과, 본 발명의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러를 이용하여 제조된 인쇄회로기판은 유전율 및 유전손실 면에서 뛰어난 특성을 보였다 (표 2 참조). 구체적으로, 실시예 1~9의 적층 시트는 종래 에폭시 수지 기반에 PTFE 필러를 사용한 비교예 2에 비해, 우수한 유리전이온도, 내열성 및 저유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 적어도 10배 이상의 탁월한 저유전손실 (Df) 특성을 발휘하였다.

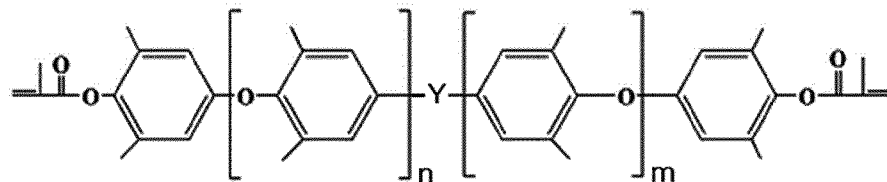
[161] 특히, 실시예 7~9는 무기 필러의 사용 없이 PTFE 필러를 단독 사용하여 형성된 인쇄회로기판이다. 저유전손실(Df)이 현저히 우수할 뿐만 아니라, 그 외 물성면에서도 무기 필러와 PTFE 필러를 혼용한 실시예 1~6과 대등한 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

[162] 이에 따라, 본 발명에서는 향후 초고주파 영역에서 유전특성이 우수한 다층 인쇄회로기판을 제조할 수 있으며, 낮은 유전 특성을 요구하는 통신용 기기 및 반도체 소자의 구성 재료로서 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 분자쇄의 양 말단에, 비닐기 및 알릴기로 이루어진 군에서 선택된 불포화 치환기를 2개 이상 갖는 폴리페닐렌에테르, 또는 이의 올리고머; 및
(b) 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 필러를 포함하는 열경화성 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리테트라플루오로에틸렌 필러의 함량은, 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 10 내지 60 중량부 범위인 열경화성 수지 조성물
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리테트라플루오로에틸렌 필러는 평균 입도가 0.2 내지 20 μm 이고, 비표면적이 1 내지 15 m^2/g 인 열경화성 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 폴리테트라플루오로에틸렌 필러는 평균 입경이 1 내지 10 μm 이고, 비표면적이 1.5 내지 12 m^2/g 범위인 열경화성 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 폴리페닐렌에테르는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 열경화성 수지 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Y는 비스페놀 A형 수지, 비스페놀 F형 수지, 비스페놀 S형 수지, 나프탈렌형 수지, 안트라센 수지, 비페닐형 수지, 테트라메틸 비페닐형 수지, 페놀 노블락형 수지, 크레졸 노블락형 수지, 비스페놀 A 노블락형 수지, 및 비스페놀 S 노블락형 수지로 이루어진 군에서 선택되며, m 및 n은 각각 3 내지 20의 정수이다.

- [청구항 6] 제1항에 있어서,
(c) 무기 필러; (d) 가교결합성 경화제; 및 (e) 난연제로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 열경화성 수지 조성물.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 열경화성 수지 조성물은 당해 열경화성 수지 조성물 100 중량%를 기준으로,
폴리페닐렌 에테르, 또는 이의 올리고머 20 내지 45 중량%;
폴리테트라플루오로에틸렌 필러 10 내지 60 중량%;

- 무기 필러 0 내지 30 중량%;
가교결합성 경화제 5 내지 20 중량%; 및
난연제 1 내지 15 중량%를 포함하는 열경화성 수지 조성물.
- [청구항 8] 비닐기-함유 실란 커플링제로 표면 처리된 섬유 기재; 및
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 상기
섬유 기재에 함침시켜 얻어진 수지를 포함하는 프리프레그.
- [청구항 9] 금속박 또는 고분자 필름 기재; 및
상기 금속박 또는 상기 고분자 필름 기재의 일면 또는 양면 상에
형성되고, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지
조성물이 경화된 수지층을 포함하는 적층 시트.
- [청구항 10] 제8항의 프리프레그를 포함하는 인쇄회로기판.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/006946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 71/12(2006.01)i, C08L 27/18(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08J 5/24(2006.01)i, B32B 15/14(2006.01)i, B32B 27/12(2006.01)i, H05K 1/03(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)

C08L 71/12; C08F 299/00; C08J 5/04; C08G 65/48; C08G 65/42; B32B 15/08; C08L 27/18; C08K 3/00; C08J 5/24; B32B 15/14; B32B 27/12; H05K 1/03

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: thermosetting, polyphenylene ether, polytetrafluoroethylene, filler, terminus, vinyl group, allyl group, prepreg, printed circuit board

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102807658 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 December 2012 See abstract; claims 1-10; chemical formula 1; and paragraphs [0044]-[0059].	1-10
X	CN 104774476 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 15 July 2015 See claims 1-10.	1-10
X	JP 2016-089178 A (JIANGSU YOKE TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 May 2016 See claims 1-20; and paragraph [0001].	1-10
A	KR 10-2015-0068181 A (DOOSAN CORPORATION) 19 June 2015 See claims 1-15.	1-10
A	KR 10-2016-0076447 A (DOOSAN CORPORATION) 30 June 2016 See claims 1-18.	1-10



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

"T" 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

25 SEPTEMBER 2017 (25.09.2017)

Date of mailing of the international search report

25 SEPTEMBER 2017 (25.09.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/006946

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 102807658 A	05/12/2012	AU 2013-202044 A1	27/02/2014
		AU 2013-202044 B2	12/03/2015
		CN 102807658 B	11/06/2014
		EP 2695916 A1	12/02/2014
		KR 10-1716990 B1	27/03/2017
		KR 10-2015-0043371 A	22/04/2015
		US 2014-0044918 A1	13/02/2014
		WO 2014-023095 A1	13/02/2014
CN 104774476 A	15/07/2015	TW 201632613 A	16/09/2016
		WO 2016-141707 A1	15/09/2016
JP 2016-089178 A	23/05/2016	CN 105623238 A	01/06/2016
		CN 107033343 A1	11/08/2017
		JP 6044970 B2	14/12/2016
		TW 201617384 A	16/05/2016
		TW 1577713 B	11/04/2017
		US 2016-0130406 A1	12/05/2016
KR 10-2015-0068181 A	19/06/2015	KR 10-1708146 B1	17/02/2017
		KR 10-2016-0032075 A	23/03/2016
		WO 2015-088245 A1	18/06/2015
KR 10-2016-0076447 A	30/06/2016	CN 107109049 A	29/08/2017
		WO 2016-105051 A1	30/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 71/12(2006.01)i, C08L 27/18(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08J 5/24(2006.01)i, B32B 15/14(2006.01)i, B32B 27/12(2006.01)i, H05K 1/03(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 71/12; C08F 299/00; C08J 5/04; C08G 65/48; C08G 65/42; B32B 15/08; C08L 27/18; C08K 3/00; C08J 5/24; B32B 15/14; B32B 27/12; H05K 1/03

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), 구글 & 키워드: 열경화성, 폴리페닐렌에테르, 폴리테트라플루오로에틸렌, 필러, 말단, 비닐기, 알릴기, 프리프레그, 인쇄회로기판

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 102807658 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 2012.12.05 요약; 청구항 1-10; 화학식 1; 및 단락 [0044]-[0059] 참조.	1-10
X	CN 104774476 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 2015.07.15 청구항 1-10 참조.	1-10
X	JP 2016-089178 A (JIANGSU YOKE TECHNOLOGY CO., LTD.) 2016.05.23 청구항 1-20; 및 단락 [0001] 참조.	1-10
A	KR 10-2015-0068181 A (주식회사 두산) 2015.06.19 청구항 1-15 참조.	1-10
A	KR 10-2016-0076447 A (주식회사 두산) 2016.06.30 청구항 1-18 참조.	1-10

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 09월 25일 (25.09.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 09월 25일 (25.09.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



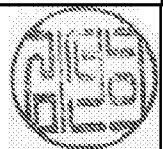
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 102807658 A	2012/12/05	AU 2013-202044 A1 AU 2013-202044 B2 CN 102807658 B EP 2695916 A1 KR 10-1716990 B1 KR 10-2015-0043371 A US 2014-0044918 A1 WO 2014-023095 A1	2014/02/27 2015/03/12 2014/06/11 2014/02/12 2017/03/27 2015/04/22 2014/02/13 2014/02/13
CN 104774476 A	2015/07/15	TW 201632613 A WO 2016-141707 A1	2016/09/16 2016/09/15
JP 2016-089178 A	2016/05/23	CN 105623238 A CN 107033343 A1 JP 6044970 B2 TW 201617384 A TW I577713 B US 2016-0130406 A1	2016/06/01 2017/08/11 2016/12/14 2016/05/16 2017/04/11 2016/05/12
KR 10-2015-0068181 A	2015/06/19	KR 10-1708146 B1 KR 10-2016-0032075 A WO 2015-088245 A1	2017/02/17 2016/03/23 2015/06/18
KR 10-2016-0076447 A	2016/06/30	CN 107109049 A WO 2016-105051 A1	2017/08/29 2016/06/30