

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08L 79/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월16일 10-0561069 2006년03월08일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-0062095	(65) 공개번호	10-2005-0024870
(22) 출원일자	2003년09월05일	(43) 공개일자	2005년03월11일

(73) 특허권자	주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자	정혁성 서울특별시도봉구방학4동신동아3단지112동203호 전봉진 대전광역시유성구도룡동LG사원기숙사구연립5호 김현철 대전광역시유성구도룡동LG화학아파트9동404호 구은희 대전광역시유성구도룡동럭키사원아파트8동504호
(74) 대리인	유미특허법인

심사관 : 홍성란

(54) 고속전송 회로기관용 열경화성 수지 조성물

요약

본 발명은 고속전송 회로기관용 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 특히 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지, 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지, 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르, 시아네이트 에스테르계 수지 경화촉진제, 에폭시 수지 경화촉진제, 1가 페놀류 화합물, 및 난연제를 포함하여 유리전이온도(Tg)가 180 ℃ 이상이고, 유전율 및 유전정접이 낮아 유전특성이 우수할 뿐만 아니라, 흡습 후 내열성, 동박과의 접착성, 성형성, 절연신뢰성, 전기적 특성 등이 우수하여 고다층화와 신호의 고속화에 적합한 동박적층판에 사용할 수 있는 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

색인어

열경화성 수지, 시아네이트 에스테르계 수지, 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지, 폴리페닐렌 에테르, 경화촉진제, 페놀류 화합물, 난연제, 저유전율, 동박적층판

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고속전공 회로기관용 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유리전이온도(Tg)가 180 ℃ 이상이고, 유전율 및 유전정접이 낮아 유전특성이 우수할 뿐만 아니라, 흡습 후 내열성, 동박과의 접착성, 성형성, 절연신뢰성, 전기적 특성 등이 우수하여 고다층화와 신호의 고속화에 적합한 동박적층판에 사용할 수 있는 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

최근 컴퓨터, 통신기기 등의 전자기기가 고집적화, 고다층화되고 있으며, 급속하게 보급되고 있는 휴대전화, 노트북 등은 점점 소형화, 경량화, 고성능화되고 있다. 이들에 탑재된 인쇄 회로기관은 고밀도화 및 박형화가 진행되면서 높은 내열성과 절연신뢰성이 요구되고 있다. 또한 고속통신 서비스의 발달로 통신장비에 탑재되는 고속전송용 회로기관에는 신호의 고속화, 고주파에 따른 신호 지연 및 전송 손실이 문제가 되고 있다. 신호 지연은 절연체 유전율의 제공근에 비례해서 길어지고, 전송 손실은 절연체의 유전율과 유전정접에 비례하기 때문에 고속전송용 회로기관에는 유전율 및 유전정접이 낮은 재료가 요구되고 있는 실정이다.

종래의 FR-4급 인쇄회로기관의 경우 에폭시 수지 조성물로 브롬화된 이관능성 에폭시 수지, 다관능성 에폭시 수지, 아민계 경화제, 및 이미다졸(imidazole) 경화촉진제 등을 사용하여 에폭시와 아민계경화제의 반응에서 생성된 극성기로 인하여 절연체의 유전율과 유전정접이 높아져 신호의 고속화에 따른 충분한 전송특성을 얻을 수 없다.

상기와 같은 종래기술의 문제점인 전기특성을 향상시키기 위하여, 대한민국 특허출원 제2002-0044342호는 에폭시 수지에 산무수물계 에폭시 경화제를 사용하는 방법에 대하여 개시하고 있고, 대한민국 특허출원 제2002-0085475호는 유전율이 낮은 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지를 사용하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나 에폭시 수지만으로는 신호의 고속화 및 고주파화에 적합한 낮은 유전율과 유전정접을 구현하는데 한계가 있다는 문제점이 있다.

또한 일본공개특허공보 소60-135425호는 에폭시 수지와 폴리-4-메틸-1-펜텐을 반응시키는 방법에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 소61-126162호는 에폭시 수지와 페놀류 부가 부타디엔 중합체를 반응시키는 방법에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 소62-187736호는 에폭시 수지와 말단 카르복시기 변성 폴리 부타디엔을 반응시키는 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기의 방법들도 절연체의 유전율은 어느 정도 낮출 수 있으나, 에폭시 수지 본래의 내열성을 저하시킨다는 문제점이 있다.

이에 따라, 유전율 및 유전정접이 낮은 불소 수지, 폴리페닐렌 에테르 등의 열가소성 수지나 폴리페닐렌 에테르에 에폭시 수지를 병용한 수지가 제안되고 있지만, 이들은 용점이나 연화점이 높아 성형시 고온, 고압이 요구되고, 성형성 및 동박과의 접착성이 저하된다는 문제점이 있다.

한편, 열경화성 수지 중 가장 유전율이 낮은 시아네이트 에스테르 수지 단독으로 사용할 경우 낮은 유전율과 유전정접을 얻을 수는 있으나, 경화물에 함유된 트리아진(tiazine)이 흡습 후 내열성이 약하기 때문에 절연신뢰성이 저하된다는 문제점이 있다.

상기와 같은 문제점을 해결하고자, 일본공개특허공보 소63-54419호는 시아네이트 에스테르 수지에 페놀 노블락의 글리시딜 에테르 화합물을 배합하는 방법에 대하여 개시하고 있고, 일본공개특허공보 평3-84040호는 시아네이트 에스테르 수지에 비스페놀A의 글리시딜 에테르 화합물을 배합하는 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기의 방법으로는 흡습 후 내열성 향상의 효과가 미미하며, 유전특성이 매우 나빠지게 된다는 문제점이 있다.

또한 일본공개특허공보 제2000-239496호는 시아네이트 에스테르 수지에 유전율과 유전정접이 낮은 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지를 배합하여 유전율과 유전정접을 낮추면서, 흡습 후 내열성을 향상시키는 방법에 대하여 개시하고 있으나, 여전히 고속전송용 회로기관에 사용하기에는 전기적 특성이 부족하다는 문제점이 있다.

이에 따라, 시아네이트 에스테르의 유전특성과 흡습 후 내열성을 향상시키기 위하여 미국특허 제6,162,876호, 미국특허 제6,245,841호, 일본공개특허공보 제1999-21507호, 및 일본공개특허공보 제1999-21453호는 페놀변성시아네이트 에스테르 올리고머와 폴리페닐렌 에테르를 배합하여 유전율과 유전정접을 낮출 수 있는 방법에 대하여 개시하고 있으나, 상

기 방법 또한 흡습 후 내열성이 저하된다는 문제점이 있다. 또한, 일본공개특허공보 제1999-263940호는 페놀변성시아네이트 에스테르 올리고머에 시클릭올레핀코폴리머(cyclic olefin copolymer)를 배합하는 방법에 대하여 개시하고 있으며, 일본공개특허공보 제2001-214053호는 페놀변성시아네이트 에스테르 올리고머에 폴리스티렌(polystyrene)을 배합하는 방법에 대하여 개시하고 있으나, 상기 방법들은 시아네이트 에스테르와의 상용성이 부족하여 흡습 후 내열성 및 동박과의 접착성이 매우 낮다는 문제점이 있다.

따라서, 유전율 및 유전정접이 낮출 수 있으며, 흡습 후 내열성 및 동박접착성을 향상시킬 수 있는 열경화성 수지에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 유리전이온도(Tg)가 180 ℃ 이상이고, 유전율 및 유전정접이 낮아 유전특성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 흡습 후 내열성, 동박과의 접착성, 성형성, 절연신뢰성, 전기적 특성 등을 현저히 향상시킬 수 있는 열경화성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 유전율 및 유전정접을 낮출 수 있으며, 흡습 후 내열성, 동박과의 접착성, 성형성, 절연신뢰성, 전기적 특성 등이 우수할 뿐만 아니라, 고다충화와 신호의 고속화에 적합한 동박적층판을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 고속전송 회로기관용 열경화성 수지 조성물에 있어서,

- a) 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지;
- b) 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지;
- c) 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르;
- d) 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제;
- e) 에폭시수지 경화촉진제;
- f) 1가 페놀류 화합물; 및
- g) 난연제

를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

또한 본 발명은 상기 열경화성 수지 조성물을 포함하는 동박적층판을 제공한다.

이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명자들은 종래기술의 유전율과 유전정접이 높은 문제점을 해결하고, 납땜 공정 등 고열의 작업조건이 수반되는 인쇄 회로 기관의 제조 공정을 고려하여, 유전율 및 유전정접이 낮출 수 있으며, 흡습 후 내열성 및 동박접착성을 향상시킬 수 있는 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지와 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지에 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르를 배합한 결과, 유리전이온도(Tg)가 180 ℃ 이상이고, 유전율 및 유전정접이 낮아 유전특성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 흡습 후 내열성, 동박과의 접착성, 성형성, 절연신뢰성, 전기적 특성 등을 현저히 향상시킬 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

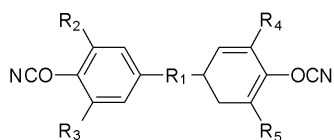
본 발명의 고속전송 회로기관용 열경화성 수지 조성물은 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지, 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지, 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르, 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제, 에폭시수지 경화촉진제, 1가 페놀류 화합물, 및 난연제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

바람직하게, 본 발명의 고속전송 회로기관용 열경화성 수지 조성물은

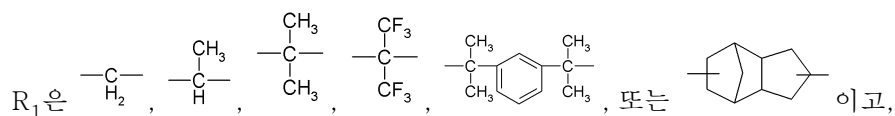
- a) 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지 100 중량부;
- b) 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 50 내지 300 중량부;
- c) 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르 5 내지 100 중량부;
- d) 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제 5 내지 300 ppm;
- e) 에폭시수지 경화촉진제가 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 0.05 내지 3 중량부;
- f) 1가 페놀류 화합물 1 내지 30 중량부; 및
- g) 난연제가 시아네이트 에스테르계 수지와 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부를 포함한다.

본 발명에 사용되는 상기 a)의 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,



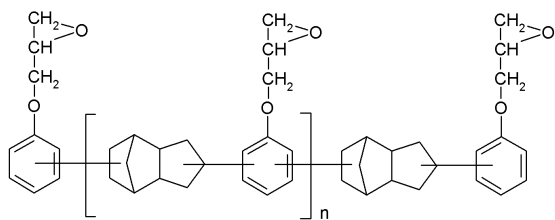
R_2 , R_3 , R_4 , 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 또는 CH_3 이다.

구체적으로, 상기 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지는 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 또는 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사 플루오로 프로판 등이 있다.

상기 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지는 모노머를 프리폴리머화한 것이 바람직하다. 이때, 모노머를 사용하여 용제로 바니쉬(vernish)화 할 경우 재결정이 일어나 함침이 불가능하게 될 수 있으므로, 시아네이트류 화합물의 모노머 변화율은 10 내지 70몰%가 되도록 반응시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 몰%가 되도록 반응시키는 것이다. 상기 시아네이트류 화합물의 모노머 변화율이 10 몰% 미만일 경우에는 재결정화가 일어날 수 있다는 문제점이 있으며, 70 몰%를 초과할 경우에는 바니쉬의 점도가 너무 높아져 기재 등을 함침하기가 어려워지며, 바니쉬의 보존 안정성도 저하된다는 문제점이 있다.

본 발명에 사용되는 상기 b)의 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지는 하기 화학식 2로 표시되며, 전자의 분극현상이 작은 소수성(hydrophobic)의 이중고리 탄화수소기를 함유하여 유전특성이 우수하다.

[화학식 2]

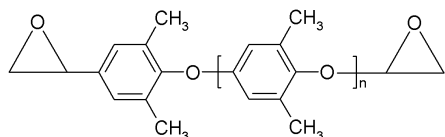


상기 화학식 2의 식에서, n 은 0 또는 양의 정수이다.

상기 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지는 시아네이트 에스테르계 수지 100 중량부에 대하여 50 내지 300 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 50 중량부 미만일 경우에는 흡습성 내열성이 저하된다는 문제점이 있으며, 300 중량부를 초과할 경우에는 유전특성이 저하된다는 문제점이 있다.

본 발명에 사용되는 상기 c)의 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르(polyphenylene ether)는 하기 화학식 3으로 표시된다.

[화학식 3]



상기 화학식 3의 식에서, n 은 0 또는 양의 정수이다.

상기 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르의 평균분자량은 1,000 내지 10,000인 것이 바람직하며, 말단기에 에폭시 사이드 고리를 가지고 있는 것이 바람직하다.

일반적으로, 폴리페닐렌 에테르는 유전율과 유전정접이 낮으면서 높은 유리전이온도를 가지고 있는 열가소성 수지로서 시아네이트 에스테르류 화합물과 배합시 유전 특성은 좋아지나 시아네이트 에스테르류 화합물과의 반응성이 없기 때문에 흡습 후 내열성이 저하된다. 그러나, 본 발명은 말단기에 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르를 사용함으로써 시아네이트 에스테르류 화합물과 반응하게 되어 유전특성 뿐만 아니라, 흡습 후 내열성을 향상시킬 수 있다.

상기 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르는 시아네이트 에스테르계 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 100 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 5 중량부 미만일 경우에는 원하는 유전특성을 얻을 수 없으며, 100 중량부를 초과할 경우에는 흡습 후 내열성이 현저히 저하되고, 동박과의 접착성도 저하된다는 문제점이 있다.

본 발명에 사용되는 상기 d)의 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제는 시아네이트 에스테르계 수지의 경화 반응을 촉진시키는 촉매 작용을 한다.

상기 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제는 유기 금속염 또는 유기 금속 착제를 사용할 수 있으며, 구체적으로 철, 동, 아연, 코발트, 니켈, 망간, 주석 등이 있다. 상기 유기 금속염으로는 나프텐산(napthenates) 철, 나프텐산 동, 나프텐산 아연, 나프텐산 코발트, 옥틸산(octoates) 철, 옥틸산 동, 옥틸산 아연, 또는 옥틸산 코발트 등을 사용할 수 있으며, 유기 금속 착제로는 아세틸아세토네이트(acetylacetonates) 납, 또는 아세틸아세토네이트 코발트 등을 사용할 수 있다.

상기 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제는 금속 농도를 기준으로 하여 시아네이트 에스테르계 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 300 ppm으로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 내지 200 ppm으로 포함되는 것이다. 그 함량이 5 ppm 미만일 경우에는 반응성 및 경화성이 불충분하다는 문제점이 있으며, 300 ppm을 초과할 경우에는 반응 제어가 어려워져 경화가 빨라지거나 성형성이 저하된다는 문제점이 있다.

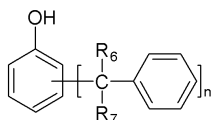
본 발명에 사용되는 상기 e)의 에폭시 수지 경화촉진제로는 1-메틸 이미다졸(1-methylimidazole), 2-메틸 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐 이미다졸, 2-시클로헥실-4-메틸 이미다졸, 4-부틸-5-에틸이미다졸, 2-메틸-5-에틸 이미다졸, 2-옥틸-4-헥실 이미다졸, 또는 2,5-클로로-4-에틸 이미다졸 등의 이미다졸 유도체를 사용할 수 있다.

상기 에폭시 수지 경화촉진제는 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 0.05 내지 3 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 0.05 중량부 미만일 경우에는 에폭시 수지의 경화가 지연된다는 문제점이 있으며, 3 중량부를 초과할 경우에는 바니쉬나 프리프레그의 저장안정성이 현저하게 저하된다는 문제점이 있다.

본 발명에 사용되는 상기 f)의 1가 페놀류 화합물은 시아네이트 에스테르계 수지의 경화반응의 조촉매로 사용되면서, 동시에 경화물의 유전율과 유전정접을 낮추는 작용을 한다. 즉, 시아네이트 에스테르계 수지가 경화되면서 트리아진(triazine) 구조를 형성하게 되는데, 경화반응이 진행되면서 유동성을 잃어버리고 미반응 시아네이트기가 남게 되어 이 부분과 1가 페놀류 화합물이 반응하여 이미드 카보네이트화합으로써 극성을 줄여 유전율과 유전정접을 낮아지게 한다.

상기 1가 페놀류 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이다.

[화학식 4]



상기 화학식 4의 식에서,

R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 CH₃이고,

n은 1 또는 2이다.

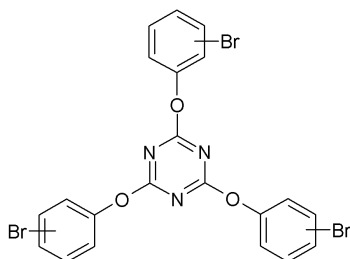
상기 1가 페놀류 화합물은 내열성이 우수한 노닐페놀(nonylphenol), 다이노닐페놀(dinonylphenol), 옥틸페놀(octylphenol), 또는 4-쿠밀페놀(4-cumylphenol) 등을 사용할 수 있다.

상기 1가 페놀류 화합물은 시아네이트 에스테르계 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 25 중량부로 포함되는 것이다. 그 함량이 1 중량부 미만일 경우에는 유전특성이 저하된다는 문제점이 있으며, 30 중량부를 초과할 경우에는 내열성이 저하된다는 문제점이 있다.

본 발명에 사용되는 상기 g)의 난연제는 시아네이트 에스테르계 수지의 경화반응을 저해하지 않으면서, 경화물의 유전특성을 저하시키지 않는 1,2-다이브로모-4-(1,2-다이브로모에틸)시클로헥산(1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl)cyclohexane), 테트라브로모시클로헥산(tetrabromocyclohexane), 또는 헥사브로모시클로데칸(hexabromocyclodecane) 등의 탄화수소계의 저극성 화합물을 사용할 수 있다.

특히, 상기 난연제는 시아네이트 에스테르계 수지와 유사한 구조로 상용성이 우수한 하기 화학식 5로 표시되는 2,4,6-트리스(트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진(2,4,6-tris(tribromophenoxy)-1,3,5-triazine)을 사용하는 것이 바람직하다.

[화학식 5]



상기 난연제는 UL-V0 등급 수준의 난연성을 가질 수 있는 범위에서 시아네이트 에스테르계 수지와 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 5 중량부 미만일 경우에는 난연성이 구현되지 않는다는 문제점이 있으며, 50 중량부를 초과할 경우에는 내열성이 저하된다는 문제점이 있다.

또한 본 발명의 고속전송 회로기판용 열경화성 수지 조성물은 상기 성분 이외에 무기물 충전제 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

상기 무기물 충전제로는 실리카, 알루미늄, 수산화알루미늄, 탄산칼슘, 클레이, 활석, 질화규소, 질화붕소, 산화티탄, 티탄산바륨, 또는 티탄산 염 등을 사용할 수 있다.

상기 첨가제는 열경화성 수지 조성물 총 100 중량부에 대하여 최대 100 중량부로 포함되는 것이 좋다.

본 발명의 열가소성 수지는 상기와 같은 시아네이트 에스테르계 수지와 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지에 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르를 배합함으로써 유리전이온도가 높으면서, 흡습 후 내열성과 유전특성이 동시에 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

또한 본 발명은 상기와 같은 성분으로 이루어지는 열경화성 수지 조성물을 포함하는 동박적층판을 제공하는 바, 상기의 열경화성 수지 조성물을 용제에 용해 또는 분산시킨 후, 상기 조성물을 기재에 함침시키고, 80~200 °C의 온도에서 일정 시간 건조시켜 B스테이지의 점착성이 없는 인쇄 회로기판용 프리프레그(prepreg)를 제조한다. 이때, 상기 기재로는 통상의 섬유기재의 직포나 부직포를 사용할 수 있으며, 상기 섬유기재는 유리, 알루미늄, 석면, 붕소, 실리카 알루미늄 유리, 실리카 유리, 탄화 규소, 또는 질화 규소 등의 무기물 섬유나 아라미드, 폴리 에테르 케톤, 폴리 에테르 이미드, 셀룰로오스 등의 유기섬유 등을 사용할 수 있으며, 특히 유리섬유의 직포가 가장 널리 사용된다. 상기 프리프레그는 1 매 또는 2 매 이상을 적층하여 그 편면 또는 양면에 금속박을 겹치고 가열, 가압, 및 성형하여 동박적층판을 제조한다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예에는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1

(에폭시 수지 조성물 제조)

먼저 비이커에 에폭시 관능기를 가지는 폴리에틸렌 에테르(P412, Ashai사) 40 phr을 용매인 톨루엔 200 phr에 가하여 완전히 용해시켰다. 상기 용액에 난연제로 2,4,6-트리스(트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진(SR-245H, Dai-ichi Kogyo Seiyaku사) 60 phr, 및 1가 페놀류 화합물로 4-큐밀 페놀 20 phr을 가하여 용해시켰다. 여기에 시아네이트 에스테르계 수지로 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판 프레폴리머(BA230S, Lonza사) 100 phr을 가하여 용해시킨 후, 다이시클로 펜타디엔 에폭시 수지(XD-1000L, 일본화약) 100 phr을 용해시켰다. 상기 용액이 완전히 용해된 후에 시아네이트 에스테르계 수지 경화촉진제로 코발트 아세틸아세토네이트 0.01 phr과 에폭시수지 경화촉진제로 2-에틸-4-메틸이미다졸 0.5 phr을 가하여 완전히 용해될 때까지 교반시켜 열가소성 수지 조성물을 제조하였다.

(동박적층판 제조)

상기 제조한 열가소성 수지 조성물을 유리섬유에 함침시킨 후 80~200 °C의 온도에서 건조시켜 B스테이지의 점착성이 없는 인쇄 회로기판용 프리프레그를 제조하였다. 그 다음 두께가 35 m인 동박의 양면에 상기 제조한 프리프레그를 위치시키고 진공 프레스로 가열, 가압하여 동박적층판을 제조하였다.

실시예 2

상기 실시예 1에서 하기 표 1에 나타난 바와 같이 시아네이트 에스테르계 수지로 테트라-*o*-메틸 비스페놀 F다이시아네이트 프레폴리머(tetra-*o*-methyl bisphenol F dicyanate, ME240S, Lonza사) 100 phr를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 열가소성 수지 조성물 및 동박적층판을 제조하였다.

실시예 3

상기 실시예 1에서 하기 표 1에 나타난 바와 같이 시아네이트 에스테르계 수지로 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판 프 레폴리머 120 phr, 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 80 phr, 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제 0.015 phr, 에폭시 수지 경화촉진제 0.4 phr, 및 1가 페놀류 화합물 25 phr를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시 하여 열가소성 수지 조성물 및 동박적층판을 제조하였다.

비교예 1

상기 실시예 1에서 하기 표 1에 나타난 바와 같이 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르를 사용하지 않는 것을 제외 하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 열가소성 수지 조성물 및 동박적층판을 제조하였다.

비교예 2

상기 실시예 1에서 하기 표 1에 나타난 바와 같이 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르 대신에 폴리페닐렌 에테르 (HPP820, GE사) 40 phr을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 열가소성 수지 조성물 및 동박적층판을 제조하였다.

비교예 3

상기 실시예 1에서 하기 표 1에 나타난 바와 같이 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 대신에 크레졸 노블락 형태의 에폭 시 수지(N673, Bakelite사) 100 phr을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 열가소성 수 지 조성물 및 동박적층판을 제조하였다.

비교예 4

상기 실시예 1에서 하기 표 1에 나타난 바와 같이 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르를 150 phr로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 열가소성 수지 조성물 및 동박적층판을 제조하였다.

상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 동박적층판의 유리전이온도, 흡습 후 내열성, 유전특성, 및 동박접 착성을 하기의 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

ㄱ) 유리전이온도(Tg, ℃) - 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 동박적층판의 동박층을 에칭액으로 제 거하고 DSC(differential scanning calorimeter)를 이용하여 시료를 250 ℃까지 10 ℃/분의 속도로 승온시킨 후 30 ℃로 하강시키고, 10 ℃/분의 속도로 300 ℃까지 승온시켜 유리전이온도를 측정하였다.

ㄴ) 흡습 후 내열성 - 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 동박적층판을 5cm×5cm의 크기로 절단하고, 이를 PCT(pressure cooker test, 121 ℃)에서 2 시간 동안 흡습처리한 후, 288 ℃의 납조에 10 초 동안 넣은 다음, 표면 의 상태를 육안으로 관찰하였다. 이때, 디라미네이션(delamination)이 발생한 것은 X, 양호한 것은 ○로 표시하였다.

ㄷ) 유전특성 - 유전율과 유전정접은 일본 동박적층판 테스트 규격인 JIS C6481의 시험규격에 준하여 임피던스 분석기 (Impedence Analyzer)를 이용하여 1 M에서 측정하였다.

ㄹ) 동박접착성(peel strength, kg/cm) - 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 동박적층판을 길이 10 cm 및 폭 1 cm로 제작한 후, 상기 샘플의 동박과 적층판 사이의 강도를 UTM(Universal Testing Machine) 기기를 사용하여 0.8 mm/초의 속도로 측정하였다.

[표 1]

구분	실시예			비교예			
	1	2	3	1	2	3	4

시아네이트 에스테르계 수지	BA230S	100		120	100	100	100	100
	ME240S		100					
다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 (XD1000L)		100	100	80	100	100		100
크레졸 노볼락 형태의 에폭시 수지 (N673)							100	
에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르 (P412)		40	40	20			40	150
폴리페닐렌 에테르 (HPP820)						40		
시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제		0.01	0.01	0.015	0.01	0.01	0.01	0.01
에폭시수지 경화촉진제		0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5
1가 페놀류 화합물		20	20	25	20	20	20	20
난연제		60	60	60	60	60	60	60

[표 2]

구분	실시예			비교예			
	1	2	3	1	2	3	4
유리전이온도 (Tg, °C)	210	215	215	220	210	225	200
흡습 후 내열성	○○○○	○○○○	○○○×	○○○○	○×××	××××	○×××
유전율	3.90	3.85	3.85	4.15	3.90	4.30	3.85
유전정접	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.008	0.003
동박접착성	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.4

상기 표 2를 통하여, 본 발명에 따라 제조한 실시예 1 내지 3의 열가소성 수지 조성물 및 동박적층판이 비교예 1 내지 4와 비교하여 유리전이온도(Tg), 유전율, 유전정접, 흡습 후 내열성, 및 동박접착성이 모두 우수함을 확인할 수 있었다.

특히, 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르 수지를 사용하지 않은 비교예 1의 경우 유전율이 낮았으며(유전율이 3.9 이하가 되어야 고속전송용 회로기판에 적합), 일반 폴리페닐렌 에테르를 사용한 비교예 2의 경우 흡습 후 내열성이 낮게 나타났다. 또한, 다이시클로 펜타디엔 에폭시 수지 대신에 페놀 노볼락 형태의 에폭시 수지를 사용한 비교예 3의 경우 유전율, 유전정접, 및 흡습 후 내열성이 낮았으며, 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르 수지의 함량을 150 phr 첨가한 비교예 4의 경우 흡습 후 내열성과 동박접착성이 낮게 나타났다.

발명의 효과

본 발명에 따라 제조한 열경화성 수지는 유리전이온도(Tg)가 180 °C 이상이고, 유전율 및 유전정접이 낮아 유전특성이 우수할 뿐만 아니라, 동시에 흡습 후 내열성, 동박과의 접착성, 성형성, 절연신뢰성, 전기적 특성 등이 우수하며, 고다층화와 신호의 고속화에 적합한 동박적층판에 사용할 수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

고속전송 회로기판용 열경화성 수지 조성물에 있어서,

- 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지 100 중량부;
- 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 50 내지 300 중량부;
- 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르 5 내지 100 중량부;

d) 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제 5 내지 300 ppm;

e) 상기 b) 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 100 중량부를 기준으로 에폭시수지 경화촉진제 0.05 내지 3 중량부;

f) 1가 페놀류 화합물 1 내지 30 중량부; 및

g) 상기 a) 시아네이트 에스테르계 수지와 b) 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지 100 중량부를 기준으로 난연제 5 내지 50 중량부

를 포함하고,

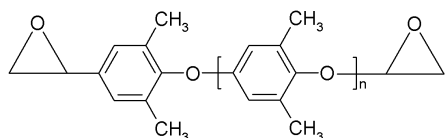
상기 c) 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이고,

상기 f) 1가 페놀류 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물이고,

상기 g) 난연제는 1,2-다이브로모-4-(1,2-다이브로모에틸)시클로헥산(1,2-dibromo-4-(1,2-dibromoethyl)cyclohexane), 테트라브로모시클로헥산(tetrabromocyclohexane), 헥사브로모시클로데칸(hexabromocyclodecane), 및 하기 화학식 5로 표시되는 2,4,6-트리스(트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진(2,4,6-tris(tribromophenoxy)-1,3,5-triazine)으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것인

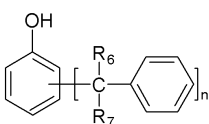
열경화성 수지 조성물:

[화학식 3]



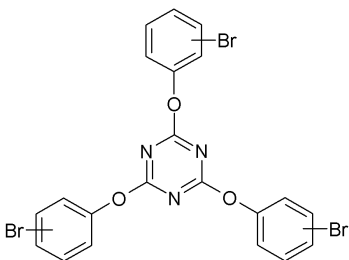
상기 화학식 3의 식에서, n은 0 또는 양의 정수이다.

[화학식 4]



상기 화학식 4의 식에서, R₆ 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 CH₃이고, n은 1 또는 2이다.

[화학식 5]



청구항 2.

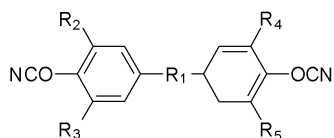
삭제

청구항 3.

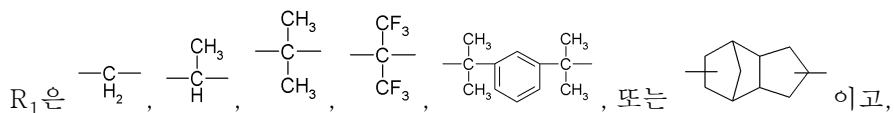
제1항에 있어서,

상기 a)의 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지가 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 열경화성 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,



$R_2, R_3, R_4,$ 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소 또는 CH_3 이다.

청구항 4.

제3항에 있어서,

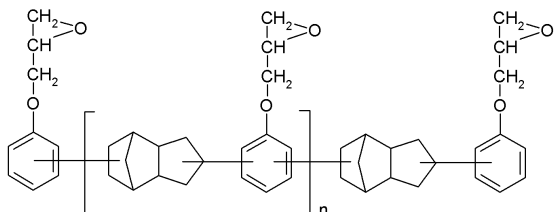
상기 a)의 한 분자 중 2 개 이상의 시아네이트기를 가지는 시아네이트 에스테르계 수지가 2,2-비스(4-시아네이트페닐)프로판, 비스(3,5-디메틸-4-시아네이트페닐)메탄, 및 2,2-비스(4-시아네이트페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사 플루오로 프로판으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 열경화성 수지 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서,

상기 b)의 다이시클로 펜타디엔계 에폭시 수지가 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 열경화성 수지 조성물:

[화학식 2]



상기 화학식 2의 식에서, n 은 0 또는 양의 정수이다.

청구항 6.

삭제

청구항 7.

제1항에 있어서,

상기 c)의 에폭시 관능기를 가지는 폴리페닐렌 에테르의 평균분자량이 1,000 내지 10,000이고, 말단기에 에폭사이드 고리를 가지는 화합물인 열경화성 수지 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서,

상기 d)의 시아네이트 에스테르 수지 경화촉진제가 나프텐산(napthenates) 철, 나프텐산 동, 나프텐산 아연, 나프텐산 코발트, 옥틸산(oactates) 철, 옥틸산 동, 옥틸산 아연, 옥틸산 코발트, 아세틸아세토네이트(acetylacetonates) 납, 및 아세틸아세토네이트 코발트로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 열경화성 수지 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서,

상기 e)의 에폭시 수지 경화촉진제가 1-메틸 이미다졸(1-methylimidazole), 2-메틸 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐 이미다졸, 2-시클로헥실-4-메틸 이미다졸, 4-부틸-5-에틸이미다졸, 2-메틸-5-에틸 이미다졸, 2-옥틸-4-헥실 이미다졸, 및 2,5-클로로-4-에틸 이미다졸로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 열경화성 수지 조성물.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제1항에 있어서,

상기 f) 1가 페놀류 화합물은 다이노닐페놀(dinonylphenol) 및 4-쿠밀페놀(4-cumylphenol)로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것인 열경화성 수지 조성물.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

제1항에 있어서,

상기 열경화성 수지 조성물이 실리카, 알루미늄, 수산화알루미늄, 탄산칼슘, 클레이, 활석, 질화규소, 질화붕소, 산화티탄, 티탄산 바륨, 및 티탄산 염으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 무기물 충전제를 추가로 포함하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 14.

제1항 기재의 열경화성 수지 조성물을 포함하는 동박적층판.