



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월31일  
(11) 등록번호 10-0849585  
(24) 등록일자 2008년07월24일

(51) Int. Cl.

C08K 3/00 (2006.01) C08K 3/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0004686

(22) 출원일자 2007년01월16일

심사청구일자 2007년01월16일

(65) 공개번호 10-2007-0076506

(43) 공개일자 2007년07월24일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00009196 2006년01월17일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002179763 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 네리마쿠 하자와 2초메 7반 1고

(72) 발명자

다이코, 요시카즈

일본 355-0222 사이타마켄 히키군 란잔마치 오아자 오쿠라 388반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤 란잔지교우쇼 내

우시키, 시게루

일본 355-0222 사이타마켄 히키군 란잔마치 오아자 오쿠라 388반지 다이요 잉키 세이조 가부시키키가이샤 란잔지교우쇼 내

(74) 대리인

위혜숙, 주성민

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 최차희

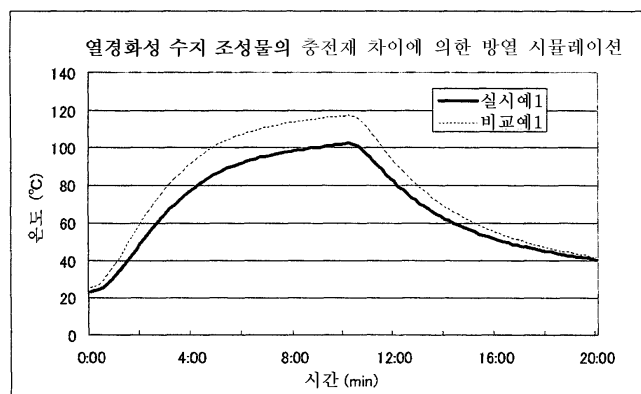
(54) 방열 절연성 수지 조성물, 및 그것을 이용한 인쇄 배선판

(57) 요약

본 발명에 따르면, 패키지 기판이나 표면 실장형 발광 다이오드에서의 수지 절연층 등에 유용한 방열성을 갖고, 보존 안정성이 우수한 방열 절연성 수지 조성물, 및 그것을 이용한 인쇄 배선판을 제공한다.

또한, 본 발명에 따르면, (A) 원적외선을 방사하는 세라믹 입자, (B) 경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지고, (A)의 부피 점유율이 경화물의 전체 용량에 대하여 60 용량% 이상인 것을 특징으로 하는 방열 절연성 수지 조성물, 및 그것을 이용한 인쇄 배선판이 제공된다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌  
JP2004027004 A  
KR100201223 B1  
KR1019950005310 B1  
KR1020040086596 A

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

(A) 원적외선을 방사하는 세라믹 입자, (B-2) 광경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지고, 세라믹 입자 (A)의 부피 점유율이 경화물의 전체 용량에 대하여 60 용량% 이상이고, 광경화성 수지 조성물 (B-2)은 1 분자 중에 1 개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 및 광중합 개시제를 함유하는 것을 특징으로 하는 솔더 레지스트용의 액상 방열 절연성 수지 조성물.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 원적외선을 방사하는 세라믹 입자 (A)가 구상의 산화알루미늄 입자 (A-1)인 것을 특징으로 하는, 솔더 레지스트용의 액상 방열 절연성 수지 조성물.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 구상의 산화알루미늄 입자 (A-1)의 평균 입경이 0.01  $\mu\text{m}$  내지 30  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는, 솔더 레지스트용의 액상 방열 절연성 수지 조성물.

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

제2항에 기재된 솔더 레지스트용의 액상 방열 절연성 수지 조성물을 활성 에너지선 조사 또는 열경화함으로써, 솔더 레지스트층을 형성하여 이루어지는 인쇄 배선판.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 종래기술의 문헌 정보

<3> [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 (평)6-224561호 공보(특허 청구 범위)

<4> [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 (평)11-288091호 공보(특허 청구 범위)

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<5> 본 발명은 방열성이 우수한 절연성 수지 조성물, 및 그것을 이용한 인쇄 배선판에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 패키지 기판이나 표면 실장형 발광 다이오드의 수지 절연층 등에 유용한 방열성을 갖고, 보존 안정성이 우수한 방열 절연성 수지 조성물, 및 그것을 이용한 인쇄 배선판에 관한 것이다.

- <6> 최근, 전자 기기의 소형화, 고성능화에 따라 반도체의 고밀도화, 고기능화가 요구되고 있다. 따라서, 반도체를 실장하는 회로 기판도 소형 고밀도인 것이 요구되고 있다. 그 결과, 최근에는 부품, 회로 기판의 방열성이 큰 과제가 되고 있다.
- <7> 이에 대하여, 방열성이 양호한 회로 기판으로서 구리나 알루미늄 등의 금속판을 사용하고, 이 금속판의 한쪽면 또는 양면에 프리프레그나 열경화성 수지 조성물 등의 전기 절연층을 통해 회로 패턴을 형성하는 금속 기재 기판을 들 수 있다(예를 들면, 특허 문헌 1 참조).
- <8> 그러나, 이러한 금속 기재 기판은 전기 절연층의 열전도성이 불량하기 때문에 절연층을 얇게 할 필요가 있고, 그 결과로서 절연 내압(絶縁耐壓)의 문제가 생기는 경우가 있다.
- <9> 한편, 고밀도의 반도체 칩의 실장 방법은 표면 실장이 주류가 되며, 최근에는 BGA(볼·그리드·어레이)나 CSP(칩·스케일·패키지) 등의 패키지 기판이 등장하고 있다. 이러한 패키지 기판에 사용되는 솔더 레지스트 조성물(예를 들면, 특허 문헌 2 참조)이나 층간 절연 재료는 저분자량의 에폭시 화합물을 기재로 한 것이며, 충전재도 전기 절연성이나 내약품성이 양호한 실리카나 침강성 황산바륨이며, 방열성이 부족한 것이었다. 또한, 방열성, 전기 절연성, 내약품성이 기대되는 알루미늄을 필러로서 사용한 경우에는 필러의 침강이 심하고, 침강한 필러는 단단하게 응집하기 때문에 사용 불능이 되어 보존 안정성면에서 실용성이 부족하였다.
- <10> 이에 대하여, 반도체 상부에 히트싱크를 부설시키는 방법도 고려되었지만, 방출되는 열의 약 50 %는 패키지 기판에 축적되기 때문에, 여전히 패키지 기판의 방열성이 문제가 되었다.
- <11> 또한, 다수의 표면 실장형 발광 다이오드가 푸쉬 버튼 표시에 사용되고 있는 최근의 휴대 전화 등에서는 발광 다이오드로부터 발산되는 열의 대부분이 기판에 축적된다는 문제가 있었다. 구체적으로는, 예를 들면 단자부가 형성된 수지 절연층 상에 발광 다이오드 칩이 배치되고, 그 상부에 렌즈층을 겹한 밀봉 수지로 패키징되어 있는 표면 실장형 발광 다이오드에 있어서, 상기 수지 절연층의 방열성이 문제가 되었다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <12> 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 개발된 것이며, 그 주요 목적은 패키지 기판이나 표면 실장형 발광 다이오드에서의 수지 절연층 등에 유용한 방열성을 갖고, 보존 안정성이 우수한 방열 절연성 수지 조성물을 제공하는 데 있다.
- <13> 또한, 상기 방열 절연성 수지 조성물을 활성 에너지선 조사 또는 열경화함으로써, 층간 절연층 및 솔더 레지스트층 중 어느 1층 이상을 형성하여 이루어지는 인쇄 배선판을 제공하는 데 있다.

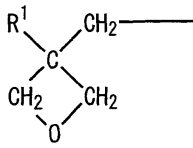
### 발명의 구성 및 작용

- <14> 본 발명자들은 상기 목적의 실현을 위하여 예의 연구한 결과, (A) 원적외선을 방사하는 세라믹 입자, (B) 경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지고, 상기 원적외선을 방사하는 세라믹 입자 (A)의 부피 점유율이 경화물의 전체 용량에 대하여 60 용량% 이상인 조성물이 침강이나 응집의 문제가 없고, 보존 안정성이 우수하며, 인쇄 배선용 절연성 경화성 수지 조성물로서 우수하다는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <15> 또한, 상기 경화성 수지 조성물 (B)로서는, (B-1) 열경화성 수지 조성물, 또는 (B-2) 광경화성 수지 조성물 중 어느 것이나 동일한 효과가 얻어지며, 열경화성 및 광경화성의 절연성 경화성 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 열경화성 수지 조성물 (B-1)과 광경화성 수지 조성물 (B-2)를 혼합하여 사용함으로써, 열경화·광경화 병용형의 절연성 경화성 수지 조성물을 제공할 수도 있다.
- <16> 다른 양태로서는 상기 방열 절연성 수지 조성물을 활성 에너지선 조사 또는 열경화함으로써, 층간 절연층 및 솔더 레지스트층 중 어느 1층 이상을 형성하여 이루어지는 인쇄 배선판이 제공된다.
- <17> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- <18> 본 발명의 방열 절연성 수지 조성물의 기본적인 양태는, (A) 원적외선을 방사하는 세라믹 입자, (B) 경화성 수지 조성물을 함유하여 이루어지고, 상기 원적외선을 방사하는 세라믹 입자 (A)의 부피 점유율이 경화물의 전체 용량에 대하여 60 용량% 이상 포함되는 것을 특징으로 한다. 특히 화학적으로도 안정하고, 절연성이 우수한 구상(球狀)의 산화알루미늄을, 경화물의 부피 점유율이 60 용량% 이상이 되게 함으로써 코팅성을 손상시키지 않고, 경화물의 방열성이 우수하며, 절연성을 갖는 경화물을 제공할 수 있다는 것을 발견하였다.

- <19> 이하, 본 발명의 방열 절연성 경화성 수지 조성물의 각 구성 성분에 대하여 상세하게 설명한다.
- <20> 우선, 본 발명에 사용되는 원적외선을 방사하는 세라믹 입자 (A)에 사용할 수 있는 재료는 일반적으로 원적외 세라믹이라고 불리우는 산화알루미늄( $Al_2O_3$ ), 실리카( $SiO_2$ ), 지르코니아( $ZrO_2$ ), 산화티탄( $TiO_2$ ), 산화마그네슘 ( $MgO$ ), 멀라이트( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), 지르콘(특히  $ZrO_2 \cdot SiO_2$ ), 코제라이트( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ), 질화규소( $Si_3N_4$ ), 탄화규소( $SiC$ ), 산화망간( $MnO_2$ ), 산화철( $Fe_2O_3$ ), 산화코발트( $CoO$ ) 등이 있다.
- <21> 이들 중에서도 산화알루미늄은 화학적으로도 안정하고, 절연성도 우수하다. 특히, 구상의 산화알루미늄을 사용 함으로써 고충전했을 때의 점도 상승을 완하시킬 수 있다. 이러한 산화알루미늄 입자 (A-1)의 평균 입경은  $0.01 \mu m$  내지  $30 \mu m$ , 보다 바람직하게는  $0.01 \mu m$  내지  $20 \mu m$ 이다. 평균 입경이  $0.01 \mu m$ 보다 작으면 조성물의 점도가 지나치게 높아져 분산이 곤란하고, 피도포물체의 도포도 곤란해진다. 한편, 평균 입경이  $30 \mu m$ 보다 크 면 도막에 도출부가 발생하거나, 침강 속도가 빨라져 보존 안정성이 악화되기도 한다. 또한, 최밀충전이 가능 한 입도 분포를 갖는 2종 이상의 평균 입경의 것을 배합함으로써 더욱 고충전화할 수 있고, 보존 안정성, 열전 도율의 양면에서도 바람직하다.
- <22> 또한, 본 명세서에 있어서, 원적외선이란 일반적인 개념인 파장 4 내지  $1000 \mu m$ 의 전자파를 나타낸다. 또한, 원적외선을 방사하는 세라믹 입자 (A)란, 예를 들면 일본 특허 공개 제2003-136618호 공보에 기재되어 있는 이 상적인 흑체에 대하여 바람직하게는 80 % 이상의 높은 원적외선 방사율을 갖는 세라믹 입자이다.
- <23> 상기 산화알루미늄 입자 (A-1)의 시판품으로는 DAW-05(덴끼 가가꾸 고교사 제조, 평균 입경  $5 \mu m$ ), DAW-10(덴 끼 가가꾸 고교사 제조, 평균 입경  $10 \mu m$ ), AS-40(쇼와 덴코사 제조, 평균 입경  $12 \mu m$ ), AS-50(쇼와 덴코 제조, 평균 입경  $9 \mu m$ ) 등을 들 수 있다.
- <24> 이 산화알루미늄 입자 (A-1)의 배합량으로서는, 경화물의 전체 용량에 대하여 60 용량% 이상이다. 산화알루미 니움 입자 (A-1)의 배합량이, 경화물의 전체 용량에 대하여 60 용량% 미만이면 방열 재료로서의 충분한 열전도율 을 얻을 수 없다.
- <25> 또한, 일반적으로 경화성 수지의 비중은 약  $1.1 g/ml$ 이고, 산화알루미늄의 비중은  $4.0 g/ml$ 이기 때문에, 경화성 수지  $40 (ml) \times 1.1(g/ml) = 44 g$ 에 대하여 산화알루미늄  $60 (ml) \times 4.0(g/ml) = 240 g$  이상이 되어, 질량 기준으로 했을 경우, 약 84 질량% 이상이 된다.
- <26> 본 발명에 사용되는 경화성 수지 조성물 (B)는 (B-1) 열경화성 수지 조성물, 및 (B-2) 광경화성 수지 조성물 중 어느 하나일 수 있다.
- <27> 상기 열경화성 수지 조성물 (B-1)로서는, 가열에 의해 경화하여 전기 절연성을 나타내는 조성물, 예를 들면 에 폭시계 조성물, 옥세탄계 조성물, 멜라민 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있으며, 특히 본 발명에 있어서는 에폭 시 화합물 및 옥세탄 화합물 중 어느 1종 이상, 및 경화제 및 경화 촉매 중 어느 1종 이상을 함유하는 열경화성 수지 조성물을 바람직하게 사용할 수 있다.
- <28> 상기 에폭시 화합물로서는 1 분자 중에 1개 이상, 바람직하게는 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이라면 공지 관용의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 비페놀형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, 페닐-1,3-디글리시딜에테르, 1,6-헥산 디올 디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜 또는 프로필렌글리콜의 디글리시딜에테르, 소르비톨 폴리글리시딜에테르, 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트, 트리글리시딜 트리스(2-히드록시에틸)이소시아누레이트 등의 1 분 자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 경화 도막 특성을 저하시키지 않는 범위 에서 부틸글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 모노에폭시 화합물을 첨가할 수도 있다.
- <29> 이들은 도막의 특성 향상의 요구에 맞추어 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- <30> 상기 옥세탄 화합물은 하기 화학식 1과 같이 옥세탄환을 함유하는 화합물이다. 구체적인 화합물로서는 3-에틸-3-히드록시메틸옥세탄(도아 고세이사 제조의 상품명 OXT-101), 3-에틸-3-(페녹시메틸)옥세탄(도아 고세이사 제 조의 상품명 OXT-211), 3-에틸-3-(2-에틸헥실옥시메틸)옥세탄(도아 고세이사 제조의 상품명 OXT-212), 1,4-비스 {[3-에틸-3-옥세타닐]메톡시}벤젠(도아 고세이사 제조의 상품명 OXT-121), 비스(3-에틸-3-옥세타닐메틸) 에테르(도아 고세이사 제조의 상품명 OXT-221) 등을 들 수 있다. 또한, 페놀 노볼락형의 옥세탄 화합물 등도

들 수 있다.

## 화학식 1



<31>

<32> 식 중, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 나타낸다.

<33> 상기 옥세탄 화합물은 상기 에폭시 화합물과 병용 또는 단독으로 사용할 수 있지만, 에폭시 화합물에 비하여 반응성이 불량하기 때문에 경화 온도를 높이는 등의 주의가 필요하다.

<34> 이어서, 경화제로서 사용되는 것으로서는 다관능 페놀 화합물, 폴리카르복실산 및 그의 산 무수물, 지방족 또는 방향족의 1급 또는 2급 아민, 폴리아미드 수지, 폴리머캡토 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 다관능 페놀 화합물, 및 폴리카르복실산 및 그의 산 무수물이 작업성, 절연성면에서 바람직하게 사용된다.

<35> 다관능 페놀 화합물로서는 1 분자 중에 2개 이상의 페놀성 수산기를 갖는 화합물이라면 공지 관용의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 A, 알틸화 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 A의 노볼락 수지, 비닐 페놀 공중합 수지 등을 들 수 있지만, 특히 페놀 노볼락 수지가 반응성이 높고, 내열성을 높이는 효과도 높기 때문에 바람직하다. 이러한 다관능 페놀 화합물은 적절한 경화 촉매의 존재하에, 상기 에폭시 화합물 및/또는 옥세탄 화합물과도 부가 반응한다.

<36> 상기 폴리카르복실산 및 그의 산 무수물은 1 분자 중에 2개 이상의 카르복실기를 갖는 화합물 및 그의 산 무수물이며, 예를 들어 (메트)아크릴산의 공중합물, 무수 말레산의 공중합물, 이염기산의 축합물 등을 들 수 있다. 시판품으로서로는 존슨 폴리머사 제조의 존크릴(상품명), 아코 케미컬사 제조의 SMA 레진(상품명), 신닛본 리카사 제조의 폴리아젤라산 무수물 등을 들 수 있다.

<37> 상기 경화 촉매로서는 에폭시 화합물 및/또는 옥세탄 화합물과, 다관능 페놀 화합물 및/또는 폴리카르복실산 및 그의 산 무수물의 반응의 경화 촉매가 되는 화합물, 또는 경화제를 사용하지 않는 경우에 중합 촉매가 되는 화합물, 예를 들면 3급 아민, 3급 아민염, 4급 오늄염, 3급 포스포핀, 크라운 에테르 착체 및 포스포늄 이리드 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 임의로 선택하는 것이 가능하고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<38> 이들 중에서 바람직한 것으로서는 상품명 2E4MZ, C11Z, C17Z, 2PZ 등의 이미다졸류나, 상품명 2MZ-A, 2E4MZ-A 등의 이미다졸의 아진 화합물, 상품명 2MZ-OK, 2PZ-OK 등의 이미다졸의 이소시아누르산염, 상품명 2PHZ, 2P4MHZ 등의 이미다졸 히드록시메틸체(상기 상품명은 모두 시코꾸 가세이 고교(주) 제조), 디시안디아미드와 그의 유도체, 멜라민과 그의 유도체, 디아미노말레오니트릴과 그의 유도체, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 비스(헥사메틸렌)트리아민, 트리에탄올아민, 디아미노디페닐메탄, 유기산 디히드라지드 등의 아민류, 1,8-디아자비스클로[5,4,0]운데켄-7(상품명 DBU, 산아프로(주) 제조), 3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸(상품명 ATU, 아지노모토(주) 제조) 또는 트리페닐포스포핀, 트리시클로헥실포스포핀, 트리부틸포스포핀, 메틸디페닐포스포핀 등의 유기 포스포핀 화합물 등을 들 수 있다.

<39> 이들 경화 촉매의 배합량은 통상의 양적 비율로 충분하며, 예를 들면 상기 에폭시 화합물 및/또는 옥세탄 화합물의 합계 100 질량부당 0.1 질량부 이상 10 질량부 이하가 적당하다.

<40> 광경화성 수지 조성물 (B-2)로서는 활성 에너지선 조사에 의해 경화하여 전기 절연성이 있는 조성물이지만, 1 분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물, 광중합 개시제를 포함하는 조성물이 내열성, 전기 절연성이 우수하여 바람직하다.

<41> 상기 1 분자 중에 1개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물로서는 공지 관용의 광중합성 올리고머 및 광중합성 비닐 단량체 등이 사용된다.

<42> 상기 광중합성 올리고머로서는 불포화 폴리에스테르계 올리고머, (메트)아크릴레이트계 올리고머 등을 들 수 있다. (메트)아크릴레이트계 올리고머로서는 페놀 노볼락 에폭시(메트)아크릴레이트, 크레졸 노볼락 에폭시(메트)아크릴레이트, 비스페놀형 에폭시(메트)아크릴레이트 등의 에폭시(메트)아크릴레이트,

우레탄(메트)아크릴레이트, 에폭시우레탄(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르(메트)아크릴레이트, 폴리에테르(메트)아크릴레이트, 폴리부타디엔 변성 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

<43> 또한, 본 명세서에 있어서, (메트)아크릴레이트란 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 이들의 혼합물을 총칭하는 용어이며, 다른 유사한 표현에 대해서도 동일하다.

<44> 상기 광중합성 비닐 단량체로서는 공지 관용의 것, 예를 들면 스티렌, 클로로스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 등의 스티렌 유도체; 아세트산 비닐, 부티르산 비닐 또는 벤조산 비닐 등의 비닐 에스테르류; 비닐 이소부틸에테르, 비닐-n-부틸에테르, 비닐-t-부틸에테르, 비닐-n-아밀에테르, 비닐 이소아밀에테르, 비닐-n-옥타데실에테르, 비닐 시클로헥실에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸비닐에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸비닐에테르 등의 비닐에테르류; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-히드록시메틸아크릴아미드, N-히드록시메틸메타크릴아미드, N-메톡시메틸아크릴아미드, N-에톡시메틸아크릴아미드, N-부톡시메틸아크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드류; 트리알릴이소시아누레이트, 프탈산 디알릴, 이소프탈산 디알릴 등의 알릴 화합물; 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 이소보로닐(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산의 에스테르류; 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트 등의 히드록시알킬(메트)아크릴레이트류; 메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 에톡시에틸(메트)아크릴레이트 등의 알콕시알킬렌글리콜 모노(메트)아크릴레이트류; 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트류, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사(메트)아크릴레이트 등의 알킬렌폴리올 폴리(메트)아크릴레이트; 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 200 디(메트)아크릴레이트, 에톡시화 트리메틸올프로판 트리 아크릴레이트, 프로폭시화 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 등의 폴리옥시알킬렌글리콜 폴리(메트)아크릴레이트류; 히드록시피발산 네오펜틸글리콜에스테르 디(메트)아크릴레이트 등의 폴리(메트)아크릴레이트류; 트리스[(메트)아크릴옥시에틸]이소시아누레이트 등의 이소시아누레이트형 폴리(메트)아크릴레이트류 등을 들 수 있다.

<45> 이들은 도막의 특성상의 요구에 맞추어 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<46> 상기 광중합 개시제로서는, 예를 들면 벤조인, 벤조인 메틸에테르, 벤조인 에틸에테르, 벤조인 이소프로필에테르, 벤조인 이소부틸에테르, 벤질메틸케탈 등의 벤조인 화합물과 그의 알킬에테르류; 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 디에톡시아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노-프로판-1-온 등의 아세토페논류; 메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤 등의 티오크산톤류; 아세토페논디메틸케탈, 벤질디메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논, 4,4-비스메틸아미노벤조페논 등의 벤조페논류 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 가능하며, 또한 트리에탄올아민, 메틸디에탄올아민 등의 3급 아민; 2-디메틸아미노에틸벤조산, 4-디메틸아미노벤조산 에틸 등의 벤조산 유도체 등의 광개시 보조제 등과 조합하여 사용할 수 있다.

<47> 본 발명의 절연성 경화성 수지 조성물에는, 필요에 따라 고충전화를 용이하게 하기 위해 습윤·분산제를 첨가할 수 있다. 이러한 습윤·분산제로서는 카르복실기, 수산기, 산 에스테르 등의 극성기를 갖는 화합물이나 고분자 화합물, 예를 들면 인산 에스테르류 등의 산 함유 화합물이나 산기를 포함하는 공중합물, 수산기 함유 폴리카르복실산 에스테르, 폴리실록산, 장쇄 폴리아미노아미드와 산 에스테르의 염 등을 사용할 수 있다. 시판되고 있는 습윤·분산제로 특히 바람직하게 사용할 수 있는 것으로서는 Disperbyk(등록 상표)-101, -103, -110, -111, -160, -171, -174, -190, -300, Bykumen(등록 상표), BYK-P105, -P104, -P104S, -240(모두 박·케미·재팬사 제조), EFKA-폴리머 150, EFKA-44, -63, -64, -65, -66, -71, -764, -766, N(모두 에프카사 제조)을 들 수 있다.

<48> 본 발명의 절연성 경화성 수지 조성물은, 조성물의 조정이나 점도 조정을 위해 유기 용제를 첨가할 수도 있다. 상기 유기 용제로서는, 예를 들면 메틸에틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 셀로솔브, 메틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 카르비톨, 메틸 카르비톨, 부틸 카르비톨, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 디에틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 부틸, 셀로솔브 아세

테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트, 카르비톨 아세테이트, 부틸 카르비톨 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 탄산 프로필렌 등의 에스테르류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 석유 에테르, 석유 나프타, 용매 나프타 등의 석유계 용제 등의 유기 용제를 사용할 수 있다. 이들 유기 용제는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<49> 본 발명의 절연성 경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 프탈로시아닌·블루, 프탈로시아닌·그린, 요오딘·그린, 디스아조 옐로우, 크리스탈 바이올렛, 산화티탄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등의 공지 관용의 착색제, 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸에테르, t-부틸카테콜, 피로갈롤, 페노티아진 등의 공지 관용의 열중합 금지제, 미분말 실리카, 유기 벤토나이트, 몬모릴로나이트 등의 공지 관용의 증점제, 실리콘계, 불소계, 고분자계 등의 소포제 및/또는 레벨링제, 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계 등의 실란 커플링제 등과 같은 공지 관용의 첨가제류를 더 배합할 수 있다.

<50> 본 발명의 절연성 경화성 수지 조성물은, 상기 유기 용제에 의해 도포 방법에 적합한 점도로 조정하고, 기재 상에 스크린 인쇄법 등의 방법에 의해 도포한다.

<51> 상기 절연성 경화성 수지 조성물이 열경화성 수지 조성물 (B-1)인 경우, 도포 후, 약 140 ℃ 내지 180 ℃의 온도로 가열하여 열경화시킴으로써 경화 도막을 얻을 수 있다.

<52> 또한, 상기 절연성 경화성 수지 조성물이 광경화성 수지 조성물 (B-2)인 경우, 도포 후, 고압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 크세논 램프 등으로 자외선 조사하여 경화 도막을 얻을 수 있다.

<53> <실시예>

<54> 이어서, 본 발명의 실시예 및 비교예를 들어 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 있어서 「부」 및 「%」라는 것은 특별히 언급하지 않는 한, 모두 「질량부」 및 「질량%」를 나타낸다.

<55> 하기 표 1에 나타난 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2의 배합 성분을 3축 볼밀로 혼련하여 경화성 수지 조성물을 얻었다. 얻어진 경화성 수지 조성물의 보존 안정성의 평가 결과를 하기 표 2에 나타내고, 그 특성 평가 결과를 하기 표 3, 온도 시뮬레이션 결과를 도 1, 도 2에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
구상 산화알루미늄(A-1-1) <sup>*1</sup>	24	24	-	-
구상 산화알루미늄(A-1-2) <sup>*2</sup>	96	96	-	-
황산바륨 B-30 <sup>*3</sup>	-	-	120	60
디프로필렌글리콜 모노메틸에테르	5.0	-	40	-
에피코트 828 <sup>*4</sup>	7.5	-	7.5	-
에피코트 807 <sup>*5</sup>	7.5	-	7.5	-
2MZ-AZ <sup>*6</sup>	0.5	-	0.5	-
벤톤 38 <sup>*7</sup>	1.0	0.5	1.0	0.5
BYK-057 <sup>*8</sup>	0.1	-	0.1	-
비스페놀 A형 에폭시아크릴레이트 <sup>*9</sup>	-	10	-	10
TMPTA <sup>*10</sup>	-	6.0	-	6.0
2-에틸아트라퀴논	-	0.5	-	0.5
카야마 PM2 <sup>*11</sup>	-	1.0	-	1.0
산화알루미늄의 부피 점유율(%)	65.2	63.3	-	-
황산바륨의 부피 점유율(%)	-	-	65.3	46.3
비고	*1: 덴끼 가가꾸 교교사 제조의 평균 입경 5 μm의 구상 산화알루미늄 (상품명=DAW-05) *2: 덴끼 가가꾸 교교사 제조의 평균 입경 10 μm의 구상 산화알루미늄 (상품명=DAW-10) *3: 사카이 가가꾸사 제조의 황산바륨 *4: 제팬 에폭시 레진사 제조의 비스페놀 A형 에폭시 수지 *5: 제팬 에폭시 레진사 제조의 비스페놀 A형 에폭시 수지 *6: 2,4-디아미노-6-[2'-메틸이미다졸릴-(1')]-에틸-s-트리아진 *7: 월바·에리스사 제조의 유기 벤토나이트 *8: 박·케미·제팬사 제조의 소포제 *9: 미쯔비시 가가꾸사 제조의 비스페놀 A형 에폭시아크릴레이트 *10: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 *11: 닛본 가가꾸사 제조의 인 함유 메타크릴레이트			

<56>

<57> 주. 필러 성분의 부피 점유율은, 필러 성분을 제외한 성분의 부피 V<sub>0</sub>과, 필러 첨가 후의 부피 V<sub>1</sub>로부터 이하와 같이 구하였다.

<58> 필러 성분의 부피 점유율(용량%)=(V<sub>1</sub>-V<sub>0</sub>)/V<sub>1</sub>×100

표 2

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
2일 후	◎	◎	○	○
7일 후	◎	◎	×	○
30일 후	◎	○	×	×
90일 후	○	○	×	×

<59>

표 3

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
내용제성	○	○	○	○
내열성	○	○	○	○
연필 정도	9 H	4 H	7 H	3 H
절연 저항치	9 × 10 <sup>11</sup> Ω	3 × 10 <sup>11</sup> Ω	1 × 10 <sup>12</sup> Ω	1 × 10 <sup>12</sup> Ω
방열 시험 (10분 후의 온도)	102.5℃	104.6℃	117.3℃	118.3℃

<60>

<61> 또한, 상기 표 2 및 표 3의 평가 방법은 이하와 같다.

<62> 보존 안정성 평가:

- <63> 실시예 1 및 비교예 1의 열경화 조성물을 폴리에틸렌제의 밀봉 흑색 용기에 넣어 5 ℃에서 보존하였다. 2 일 후, 7 일 후, 30 일 후, 90 일 후의 침강 상태를 평가하였다.
- <64> 또한, 실시예 2 및 비교예 2의 광경화 조성물을 폴리에틸렌제의 밀봉 흑색 용기에 넣어 20 ℃의 암소에서 보존하였다. 2 일 후, 7 일 후, 30 일 후, 90 일 후의 침강 상태를 평가하였다.
- <65> ◎: 침강없음
- <66> ○: 약간 침강되어 있지만 응집은 없고, 교반함으로써 사용에 문제없음
- <67> ×: 침강하여 응집됨. 교반해도 덩어리가 되어 사용 불능
- <68> 특성 평가:
- <69> (1) 내용제성
- <70> 실시예 1 및 비교예 1의 열경화 조성물을 회로 형성된 FR-4 기판 상에 스크린 인쇄로 건조 도막이 약 30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 패턴 인쇄하고, 150 ℃에서 60 분간 경화시켰다.
- <71> 또한, 실시예 2 및 비교예 2의 광경화성 조성물을 회로 형성된 FR-4 기판 상에 스크린 인쇄로 건조 도막이 약 30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 패턴 인쇄하고, 메탈 할라이드 램프에 의해 350 nm의 파장으로 2 J/cm<sup>2</sup>의 누적 광량을 조사하여 경화시켰다. 얻어진 기판을 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트에 30 분간 침지하여 건조한 후, 셀로판 접착 테이프에 의한 박리 테스트를 행하여 도막의 박리·변색에 대하여 평가하였다.
- <72> ○: 박리나 변색이 없는 것
- <73> ×: 박리나 변색이 있는 것
- <74> (2) 내열성
- <75> 실시예 1 및 비교예 1의 열경화 조성물과 실시예 2 및 비교예 2의 광경화성 조성물을 사용하여 내용제성과 동일한 방법으로 경화하였다. 얻어진 기판에 로진계 플럭스를 도포하고, 260 ℃의 뿔납조에서 10 초간 플로우시켜 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트로 세정·건조한 후, 셀로판 접착 테이프에 의한 박리 테스트를 행하여 도막의 박리에 대하여 평가하였다.
- <76> ○: 박리가 없는 것
- <77> ×: 박리가 있는 것
- <78> (3) 연필 경도
- <79> 실시예 1 및 비교예 1의 열경화 조성물과 실시예 2 및 비교예 2의 광경화성 조성물을 사용하여 내용제성과 동일한 방법으로 경화하였다. 얻어진 기판에 B에서부터 9H의 연필심을 끝이 평평해지도록 갈아 약 45°의 각도로 눌러 도막이 박리되지 않는 연필의 경도를 기록하였다.
- <80> (4) 전기 절연성
- <81> 실시예 1 및 비교예 1의 열경화 조성물을, IPC 규격 B 패턴의 빗형 전극이 형성된 FR-4 기판 상에 스크린 인쇄로 건조 도막이 약 30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 패턴 인쇄하여 150 ℃에서 60 분간 경화시켰다. 또한, 실시예 2 및 비교예 2의 광경화성 조성물을 IPC 규격 B 패턴의 빗형 전극이 형성된 FR-4 기판 상에 스크린 인쇄로 건조 도막이 약 30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 패턴 인쇄하고, 메탈 할라이드 램프에 의해 350 nm의 파장으로 2 J/cm<sup>2</sup>의 누적 광량을 조사하여 경화시켰다. 얻어진 기판의 전극간의 절연 저항치를 인가 전압 500 V에서 측정하였다.
- <82> (5) 방열 시험
- <83> 실시예 1 및 비교예 1의 열경화 조성물을, 구리 피복 FR-4 기판 상에 스크린 인쇄로 건조 도막이 약 30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 패턴 인쇄하여 150 ℃에서 60 분간 경화시켰다. 또한, 실시예 2 및 비교예 2의 광경화성 조성물을 구리 피복 FR-4 기판 상에 스크린 인쇄로 건조 도막이 약 30  $\mu\text{m}$ 가 되도록 패턴 인쇄하고, 메탈 할라이드 램프에 의해 350 nm의 파장으로 2 J/cm<sup>2</sup>의 누적 광량을 조사하여 경화시켰다. 이 때, 기판의 한쪽 모서리는 동박이 노출되도록 인쇄를 행한다. 이 한쪽 모서리에 열원이 되는 60 W의 히터를 대고 10 분간 가열하고, 그 후 10 분간 방열시켰다. 이 때의 기판의 온도를 히터로부터 3 mm의 거리에 접촉해 둔 K형 열전쌍으로 측정하였다. 그 결과

를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

<84> 또한, 10 분간 가열했을 때의 기관의 온도를 표 2 및 표 3에 나타내었다.

<85> 표 2 및 표 3에 나타난 결과로부터 명확한 바와 같이, 본 발명의 방열 절연성 수지 조성물에 따르면, 열경화성, 광경화성 어느 쪽에 있어서나 방열성이 우수하고, 인쇄 배선판용 내열 절연 재료로서 충분한 특성의 경화물을 얻을 수 있었다.

<86> 또한, 도 1 및 도 2로부터 명확한 바와 같이, 실시예 1, 2의 방열 절연성 수지 조성물을 이용한 기관은, 비교예의 조성물을 이용한 기관에 비하여 방열성이 우수하고, 온도 상승이 적다는 것을 알았다.

### 발명의 효과

<87> 본 발명에 사용되는 원적외선을 방사하는 세라믹 입자는 구상입에 따라, 조성물의 점도를 대폭적으로 상승시키지 않고 고충전화할 수 있고, 특히 최밀충전이 가능한 입도 분포를 갖는 구상 입자를 사용함으로써 침강 및 응집을 억제할 수 있으며, 보존 안정성, 열전도성이 우수한 절연성 수지 조성물을 제공하는 것이 가능하다. 이러한 방열성이 우수하고, 보존 안정성이 우수한 절연성 수지 조성물은, 발열량이 많은 반도체나 발광 다이오드를 탑재한 인쇄 배선판에 바람직하게 사용할 수 있으며, 열전도성이 우수하기 때문에 소형 경량화도 가능하다.

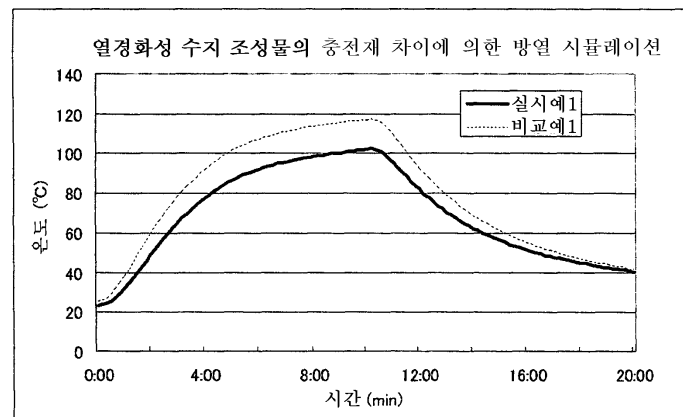
### 도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 실시예 1 및 비교예 1을 이용한 기관의 방열 시뮬레이션이다.

<2> 도 2는 실시예 2 및 비교예 2를 이용한 기관의 방열 시뮬레이션이다.

### 도면

#### 도면1



도면2

