

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 4일 (04.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/080445 A1

- (51) 국제특허분류:
C08L 63/00 (2006.01) C08L 71/12 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) C08J 5/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011354
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 25일 (25.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0144872 2013년 11월 26일 (26.11.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 100-730 서울시 중구 장충단로 275, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정동희 (JUNG, Dong Hee); 323-813 충청남도 부여군 규암면 내동로 50 번길 18-1, Chungcheong-nam-do (KR). 한덕상 (HAN, Duk Sang); 301-782 대전시 중구 동서대로 1388, 106 동 1102 호 (목동, 금호한사랑아파트), Daejeon (KR). 권정돈 (KWON, Jeong Don); 448-749 경기도 용인시 수지구 진산로 24, 109 동 1701 호 (상현동, 성원아파트), Gyeonggi-do (KR). 김무현 (KIM, Moo Hyun); 448-913 경기도 용인시 수지구 동천로 135 번길 21, 1309 동 803 호 (동천동, 래미안이스트 펠리스), Gyeonggi-do (KR). 홍도웅 (HONG, Do Woong); 448-982 경기도 용인시 수지구 수지로 113 번길 16, 101 동 301 호 (성북동, 강남빌리지), Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 한벳 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7 구세군빌딩 15층, 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, 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, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2015/080445 A1

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION HAVING HEAT RESISTANCE AND LOW DIELECTRIC LOSS CHARACTERISTICS, PREPREG USING SAME, AND COPPER CLAD LAMINATE

(54) 발명의 명칭: 내열성 및 저유전 손실 특성을 가진 열경화성 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그, 및 동박적층판

(57) Abstract: The present invention provides: a thermosetting resin composition comprising (a) bisphenol M-type epoxy resin, (b) bisphenol M-type cyanate ester resin, (c) polyphenylene ether having two or more vinyl groups at both ends of a branched chain, or an oligomer thereof, and (d) a cross-linking curing agent; prepreg comprising the composition; and a printed circuit board. The present invention can provide a printed circuit board simultaneously having an excellent low dielectric loss characteristic, a great moisture-absorbing and heat-resistant characteristic, a low thermal expansion characteristic, thermal stability and the like.

(57) 요약서: 본 발명은 (a) 비스페놀 M 형 에폭시 수지; (b) 비스페놀 M 형 시아네이트 에스테르 수지; (c) 분자쇄의 양 말단에 2 개 이상의 비닐기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 또는 이의 올리고머; 및 (d) 가교결합성 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물, 상기 조성물을 포함하는 프리프레그 및 인쇄회로기판을 제공한다. 본 발명에서는 우수한 저유전 손실 특성과 양호한 흡습 내열성, 저열팽창 특성, 열적 안정성 등을 동시에 나타내는 인쇄회로기판을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 내열성 및 저유전 손실 특성을 가진 열경화성 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그, 및 동박적층판

기술분야

- [1] 본 발명은 우수한 저유전 손실 특성과 양호한 흡습 내열성, 저열팽창 특성, 열적 안정성 등을 동시에 나타낼 수 있는 신규 열경화성 수지 조성물 및 이를 이용한 프리프레그, 기능성 적층 시트, 동박적층판에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 반도체 기판, 인쇄회로기판, EMC(Epoxy molding Compound) 등과 같은 전자 부품의 공정성 및 신뢰성 확보를 위해서, 사용하고자 하는 소재의 내열성 증대가 요구된다. 예를 들어, 납 함유 솔더를 대체하는 고융점 무연소재를 사용함으로써, 반도체 실장시 리플로우(Reflow)의 온도가 260°C~270°C 정도를 나타내어, 기존의 리플로우 온도에 비하여 수 십 °C 정도 상승하였다.
- [3] 그리고 고분자 소재의 열팽창계수(CTE) 값은 다른 소재에 비하여 수~수십배 정도로 크기 때문에 (고분자 소재 CTE : 대략 50~80 ppm/°C, 실리콘 CTE : 3~5 ppm/°C, 구리 CTE : 17 ppm/°C), 이들 구성 성분간의 상당한 열팽창계수의 차이(CTE-mismatch)로 인하여 무기층의 크랙(Crack) 발생, 내층 Delamination, 기판의 휨(warpage) 발생 등의 제품 불량 발생한다. 따라서 기존 소재에 비하여 고온에서 우수한 리플로우성을 가질 뿐만 아니라 열팽창특성 확보를 위해서도, 유리전이온도(Tg)가 높은 소재의 개발이 요구되고 있다.
- [4] 또한 종래 FR-4 적층판의 내열성 증가를 위해서, 에폭시 관능기의 수를 증가하는 방법을 통하여 경화 밀도를 높여 유리전이온도(Tg)를 증가시키는 방법을 사용하기도 하였다. 그러나 에폭시 관능기 수가 증가함에 따라 말단에 -OH(하이드록시)기가 증가하게 되고, 이로 인하여 자유 체적 부피가 증가하여 수분 흡습이 용이하고 이로 인하여 내습성 및 유전 특성에 악영향을 미치게 된다.
- [5] 한편, 현재 반도체 기기 및 PCB 분야에서의 고집적화, 고미세화, 고성능화 등에 대한 요구가 높아짐에 따라, 반도체 기기의 집적화 및 인쇄 회로기판의 고밀도화, 배선 간격의 간결성이 요구되는 상황으로 점차 변화되고 있다. 이러한 특성을 만족시키기 위해서는 전송 속도를 빠르게 하는 저유전율과 전송 손실을 감소시키기 위한 저유전 손실 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 저유전 특성을 나타내기 위하여, 우수한 유전특성을 가지는 폴리(페닐렌 에테르) (PPE) 레진을 적용하기도 하였으나, 프리프레그의 부스러짐으로 인해 취급성에 문제가 발생하였으며, 내열성도 아직 충분하지 않았다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[6] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 여러 수지의 유전 특성 및 내열 특성을 고려하여, 파괴인성, 치수안정성 및 난연성 등이 우수하며 유전특성과 내열성, 내습성 등에 대해 모두 뛰어난 폴리(페닐렌 에테르), 비스페놀 M형 에폭시 수지, 저유전성 시아네이트 에스테르(Cyanate ester), 가교결합성 경화제를 병용함으로써, 내열성, 저유전율 특성을 비롯한 전반적인 물성이 동시에 우수한 열경화성 수지 조성물을 제작하였다.

[7] 이에, 본 발명은 우수한 내열성과 낮은 유전특성을 발휘하는 열경화성 수지 조성물, 상기 조성물을 이용하는 프리프레그 및 동박적층판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명은 (a) 비스페놀 M형 에폭시 수지; (b) 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지; (c) 분자쇄의 양쪽 말단에 2개 이상의 비닐기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 또는 이의 올리고머; 및 (d) 가교결합성 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물을 제공한다.

[9] 여기서, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지(a)의 당량은 200 내지 2000 g/eq이며, 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000 내지 20,000 범위인 것이 바람직하다.

[10] 본 발명에 따른 바람직한 일례에 따르면, 상기 폴리페닐렌 에테르 수지(c)는 수평균 분자량이 1000 ~ 30,000 범위의 고분자량 폴리페닐렌에테르 수지를 비스페놀 계열 화합물 (단, 비스페놀 A는 제외) 존재 하에서 재분배반응하여 수평균 분자량이 1000 내지 5000 범위의 저분자량으로 개질된 것이 바람직하다.

[11] 또한 상기 가교결합성 경화제(d)는 디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, 디비닐페닐, 트리알릴이소시아누레이트(TAIC), 트리알리시아누레이트(TAC), 1,2,4-트리바이닐 사이클로헥산, 1,7-옥타디엔, 및 1,9-데카디엔으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[12] 본 발명의 바람직한 다른 일례에 따르면, 상기 열경화성 수지 조성물은 난연제, 무기 필러, 경화 촉진제, 및 라디칼 개시제로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 더 포함하는 것이 바람직하다.

[13] 본 발명의 바람직한 다른 일례에 따르면, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지와 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지의 사용 비율은 1 : 1~1.6 중량비 범위인 것이 바람직하다.

[14] 아울러, 본 발명은 섬유 기재; 및 상기 섬유 기재에 함침된 전술한 열경화성 수지 조성물을 포함하는 프리프레그(prepreg)를 제공한다.

[15] 여기서, 상기 섬유 기재는 유리 섬유, 유리 페이퍼, 유리 섬유 부직포 (glass web), 유리 직물(glass cloth), 아라미드 섬유, 아라미드 페이퍼(aramid paper), 폴리에스테르 섬유, 탄소 섬유, 무기섬유 및 유기섬유로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[16] 나아가, 본 발명은 상기 프리프레그(prepreg)를 1층 이상 포함하여 적층성형된

것을 특징으로 하는 인쇄회로기판을 제공한다.

발명의 효과

- [17] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은 유리전이온도(Tg) 향상, 낮은 열팽창계수 (CTE), 저유전 특성 및 내열성을 동시에 만족시키므로, 이를 이용한 인쇄회로기판은 우수한 고주파 특성과 양호한 흡습 내열성, 저열팽창 특성을 나타낼 수 있다.
- [18] 따라서 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 1 GHz 이상의 고주파 신호를 취급하는 이동체 통신기기나 그 기지국 장치, 서버, 라우터 등의 네트워크 관련 전자기기 및 대형 컴퓨터 등의 각종 전기전자 기기에 사용되는 인쇄회로기판의 부품 용도로서 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [19] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [20] 본 발명은 인쇄회로기판, 특히 고주파수 용도의 다층 인쇄회로기판에 유용하게 사용될 수 있는 열경화성 수지 조성물을 제공하고자 한다.
- [21] 전기신호의 유전손실은 회로를 형성하는 절연층의 비유전율의 평방근, 유전 정접 및 전기신호의 주파수의 곱에 비례하기 때문에, 전기신호의 주파수가 높을수록 유전 손실이 커진다. 따라서 고주파수 인쇄회로기판의 절연층에 사용되기 위해서는, 유전율과 유전 손실인자(유전손실)이 낮은 물질을 사용하는 것이 요구된다.
- [22] 전술한 낮은 유전 특성 및 유전손실 특성을 만족시키기 위해, 본 발명에서는 열경화성 수지 조성물의 구성 성분으로 폴리(페닐렌 에테르) (PPE)를 사용하고자 하나, PPE 사용시 초래되는 낮은 내열성, 및 PPE 레진 용해물의 점성 증가 등을 고려하여, 상기 PPE의 물성을 보완할 수 있는 특정 에폭시 수지와 시아네이트 에스테르, 경화제 등을 병용(並用)하는 것을 특징으로 한다.
- [23] 보다 구체적으로, 본 발명에서는 유전 특성이 우수한 폴리(페닐렌 에테르) 분자쇄의 양 말단을 불포화 이중결합성 모이어티, 일례로 비닐기(vinyl)로 개질함으로써, 유리 전이온도(Tg) 향상, 낮은 열팽창계수(CTE)를 나타낼 수 있다. 또한 -OH(하이드록시)기의 감소로 인한 내습성 및 유전특성을 만족시켜 기존 열경화 시스템에서 적용이 가능하도록 한다.
- [24] 여기에, 가교제인 TAIC(triallyl isocyanurate)의 최적화된 함량에 대한 연구를 통해 다양한 물성 확보와 가공성을 동시에 확보할 수 있다.
- [25] 또한 비스페놀 M 형 에폭시는 주쇄에 벤젠 구조와 결가지가 존재하므로 관능기를 증가하지 않아도 내열성을 확보할 수 있으며, 유전 특성이 우수한 비스페놀 M형 (BPM) 시아네이트 에스테르와의 결합으로 인해 우수한 유전 특성 및 내열 특성을 나타낼 수 있다. 특히, 수지 내에서의 매트릭스(Matrix) 형태를 가지며 Radical 결합 부분과의 동시 중합 IPN(SIPN; Simultaneous interpenetrating polymer network) 구조를 가지게 됨으로써, 수지 혼합체로 물성의 상승 효과로

더욱 더 뛰어난 열적 안정성을 나타내고, 분극의 최소화로 인한 저유전 특성을 나타낼 수 있다. 또한 에폭시와 시아네이트 에스테르의 주쇄의 구조 유사성으로 인한 물리적인 가교결합으로 인한 열적 안정성 및 저유전 특성의 상승 효과가 나타날 수 있다.

[26]

[27] <열경화성 수지 조성물>

[28] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은, (a) 비스페놀 M형 에폭시 수지; (b) 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지; (c) 분자쇄의 양쪽 말단에 2개 이상의 비닐기를 갖는 폴리(페닐렌 에테르) 또는 이의 올리고머; (d) 가교결합성 경화제를 포함하여 구성될 수 있다. 이때 필요에 따라 난연제, 무기 필러, 경화촉진제, 라디칼 개시제 등을 더 포함할 수 있다.

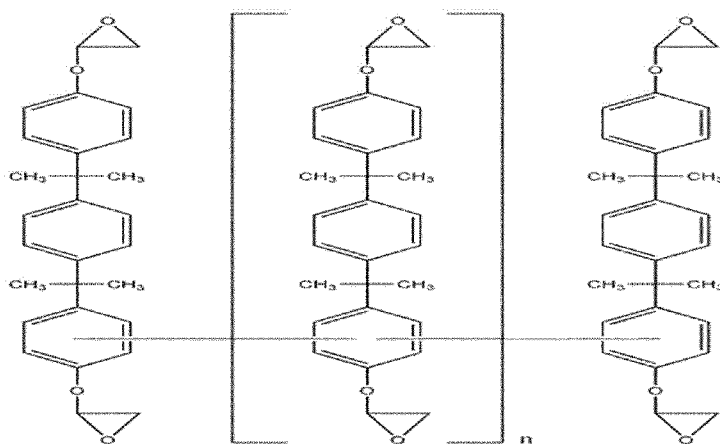
[29]

[30] (a) 비스페놀 M형 에폭시 수지

[31] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물을 구성하는 첫번째 성분은, 에폭시 수지로서, 주쇄에 환 구조 및 대칭 구조를 기반으로 하는 에폭시 수지라면, 그 구조에 특별히 제한되지 않는다.

[32] 상기 에폭시 수지는 벤젠 구조 및 하이드로 카본 결합을 포함하면서, 1분자 내에 에폭시기 2개 이상 존재하는 것이 바람직하며, 일례로 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시 수지일 수 있다. 에폭시 주쇄에 환 구조 및 결합을 가지면서 용융점도가 낮고 반응성이 높아 다른 관능기를 증가하지 않아도 내열성을 확보할 수 있기 때문이다. 또한 대칭적인 구조와 환 구조를 가지는 모이어티를 주쇄에 가지므로, 고분자 자체의 배향 분극을 억제하는 구조를 가지고 있어 유전 특성에 유리하다.

[33] 화학식 1

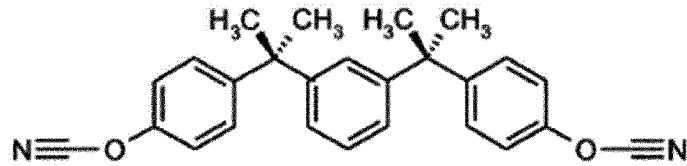


[34] 상기 식에서,

[35] n 은 2 내지 30의 자연수이다.

[36] 본 발명에서, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지의 당량은 200 ~ 2,000g/eq 범위일 수 있으며, 바람직하게는 200 내지 1000 g/eq 범위일 수 있다. 또한 상기 에폭시

- 수지의 중량평균 분자량(Mw)은 1,000 ~ 20,000 범위일 수 있으며, 바람직하게는 1000 내지 10,000 범위이며, 보다 바람직하게는 1,000 내지 5,000 범위일 수 있다.
- [37] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에서, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지의 함량은 시아네이트 에스테르 수지 100 중량부를 기준으로 하여, 50 내지 150 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 50 내지 100 중량부 범위일 수 있다. 비스페놀 M형 에폭시 수지의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 경화성, 성형 가공성 및 접착력이 양호하다.
- [38] 특히, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지의 함량이 반응 사이트인 시아네이트 에스테르의 중량 대비 50 내지 100 중량부 범위를 사용하는 경우, 에폭시 말단의 관능기를 최소화하여 극성기를 줄임으로써 유전특성을 향상시킬 수 있다.
- [39] 본 발명에서는 전술한 비스페놀 M형 에폭시 수지 이외에, 당 업계에 알려진 통상적인 에폭시 수지를 혼용(混用)할 수 있다.
- [40] 사용 가능한 에폭시 수지의 비제한적인 예로는, 비스페놀A형/F형/S형 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 알킬페놀 노볼락형 에폭시, 바이페닐형, 아랄킬(Aralkyl)형, 디시클로펜타디엔형 또는 이들의 혼합 형태 등이 있다. 보다 구체적인 예를 들면, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 S 노볼락형 에폭시 수지, 비페닐 노볼락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 트리페닐 메탄형 에폭시 수지, 테트라 페닐메탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀 부가반응형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 다관능성 페놀 수지, 나프톨 아랄킬형 에폭시 수지 등이 있다. 이때 전술한 에폭시 수지를 단독 사용하거나 또는 2종 이상 혼용할 수도 있다.
- [41]
- [42] (b) 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지
- [43] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물을 구성하는 두번째 성분은 시아네이트 에스테르(CE)로서, 분자 내 시아네이트 에스테르(Cyanate ester) 그룹을 2개 이상 포함하고 있다면, 그 구조에 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [44] 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 [1,3-bis(4-cyanatophenyl-1-(1-methylethylidene))benzene]이다.
- [45] 하기 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 [1,3-bis(4-cyanatophenyl-1-(1-methylethylidene))benzene]는 상기 비스페놀 M형 에폭시와 주쇄의 유사성으로 인한 물리적 Interaction이 다른 시아네이트 에스테르 대비 우수하므로, 내열 특성 및 유전 특성에서 탁월한 성능을 보인다.
- [46] 화학식 2

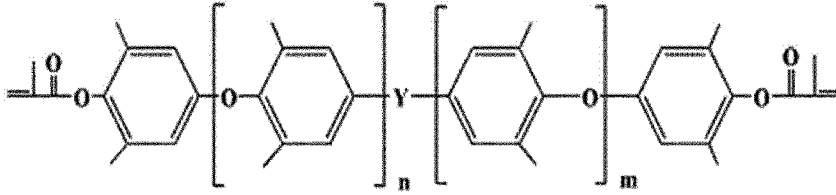


1,3-bis(4-cyanatophenyl)-1-(1-methylethylidene)benzene

- [47] 상기 시아네이트 에스테르(b)는, 전술한 에폭시 수지와 반응하여 강직한 골격을 형성하는 성분이므로 높은 유리전이온도(Tg)를 부여한다. 그리고 저점도이므로, 얻어지는 수지 조성물의 높은 레진 흐름성(유동성)을 유지할 수 있다.
- [48] 또한, 시아네이트 에스테르(b)는 경화 촉매 존재 하에서 시아네이트 에스테르 화합물끼리 자가 중합반응을 하여 트리아진환을 형성하는데, 이러한 자가중합을 통하여 내열성 향상에 기여한다. 이때 사용되는 경화 촉매는 Zn, Cu, Fe 등 금속 촉매와 2-ethyl-4-iminidazole, 2-Phenylimidazole 등을 사용할 수 있다.
- [49] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에서, 상기 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르(b)의 함량은 에폭시 수지 100 중량부를 기준으로 하여, 50 내지 200 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 100 내지 150 중량부 범위일 수 있다. 상기 시아네이트 에스테르의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 내열성을 충분히 얻을 수 있으며, 높은 유동성과 기재에 대한 우수한 함침성을 나타낼 수 있다.
- [50] 본 발명에서, 상기 시아네이트 에스테르의 함량이 시아네이트 에스테르 반응 사이트인 에폭시 수지 중량 대비 100 내지 150 중량부 범위를 사용하는 경우, 에폭시 말단의 관능기를 최소화하여 극성기를 줄이는 효과, 자가 반응으로 인한 Triazine 형성에 의한 유전특성 효과가 있다.
- [51] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지(BPM CE)의 함량은 비스페놀 M형 에폭시 수지의 함량 보다 높은 것이 적절하다. 일례로, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지와 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지의 사용 비율은 1:1 ~ 1.6 중량비 범위인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1:1 ~ 1.5 중량비 범위일 수 있다. 실제로, 본 발명에서는 비스페놀 M형 에폭시 보다 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지의 함량이 많을수록, 보다 우수한 저유전을 손실 특성, 낮은 유전율 효과 및 높은 유리전이온도 효과를 발휘할 수 있다.
- [52]
- [53] (c) 폴리(페닐렌 에테르)
- [54] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물을 구성하는 세번째 성분은 폴리페닐렌에테르(PPE) 또는 이의 올리고머로서, 분자쇄의 양 말단에 2개 이상의 비닐기를 갖는 것이면, 그 구조에 특별히 한정되지 않고 사용될 수 있다.
- [55] 본 발명에서, 하기 화학식 3으로 표시되는 알릴레이티드 폴리(페닐렌

에테르)이 바람직하다. 이는 사이드가 2개 이상의 비닐기나 알릴기로 개질되었으므로, 유리전이온도 향상, 낮은 열팽창계수, -OH기 감소로 인한 내습 특성 및 유전특성을 만족시킬 수 있기 때문이다.

[56] 화학식 3



[57] 상기 화학식 3에서,

[58] Y는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 및 비스페놀 S 노볼락형 에폭시 수지로 구성된 군으로부터 선택되며,

[59] m과 n은 각각 독립적으로 3~20의 자연수이다.

[60] 본 발명에서는 분자쇄의 양 말단에 2개 이상의 비닐(vinyl)기를 갖는 것을 주로 사용하고 있으나, 상기 비닐기 이외에 당 업계에 알려진 통상적인 불포화 이중결합성 모이어티(moiety)를 사용하는 것도 본 발명의 범주에 속한다.

[61] 한편 폴리(페닐렌 에테르)는 본질적으로 용점이 높고, 그에 따라 수지 조성물의 용해물 점성이 높기 때문에 다층 시트를 생산하는 것이 어렵다. 이에, 본 발명에서는 종래 고분자량의 폴리페닐렌에테르를 그대로 사용하는 대신, 재분배반응을 통해 상기 고분자량의 폴리페닐렌에테르보다 낮은 저분자량으로 개질된 형태를 사용하는 것이 바람직하다.

[62] 특히, 종래 고분자량의 폴리페닐렌에테르를 저분자량의 폴리페닐렌에테르 수지로 개질시킬 때 일반적으로 페놀 유도체나 비스페놀A와 같은 화합물을 사용하고 있는데, 이 경우 분자 구조상 로테이션이 가능하여 유전율 저하 현상이 발생된다.

[63] 한편 본 발명에서는 종래 고분자량의 폴리페닐렌에테르(PPE) 수지를 그대로 사용하는 대신, 알킬기(Alkyl) 함량과 방향족 고리기(Aromatic) 함량이 증가된 특정 비스페놀(Bisphenol) 유도체들을 이용하여 재분배반응을 통해 저분자량으로 개질된 형태로서, 재분배를 통한 수지의 양 말단에 비닐기(Vinyl group)가 도입된 형태를 사용한다.

[64] 즉, 종래 동박 적층판용 폴리페닐렌 에테르는 고분자 폴리페닐렌 에테르를 폴리페놀과 라디칼 개시제를 촉매로 사용한 재분배 반응을 통하여 양 말단에 알코올기를 가지는 저분자 폴리페닐렌 에테르로 개질하여 사용하였으나, 종래 재분배에 사용되는 폴리페놀인 Bisphenol A의 구조적 특성과 재분배 후 생성되는 양 말단의 알코올기의 높은 극성으로 인하여 낮은 유전손실 특성

구현에 한계가 있었다.

[65] 이에 비해, 본 발명에서는 재분배 반응에 사용되는 폴리페놀을 알킬기(Alkyl) 함량과 방향족 고리기(Aromatic) 함량이 증가된 특정 비스페놀(Bisphenol) 유도체들을 사용하여 재분배한 후, 양 말단에 위치하는 알코올기를 극성이 낮은 비닐기(Vinyl group)로 변형함으로써 가고 후에도 유전손실이 적은 폴리페닐렌 에테르를 얻을 수 있다. 이러한 변성 폴리페닐렌 에테르는, 기존 폴리 페닐렌 유도체들보다 분자량이 작고, 또한 알킬기(alkyl) 함량이 높기 때문에 기존 에폭시 수지 등과 상용성이 우수하고, 적층판 제조시 흐름성이 증가하여 공정성이 개선되고, 유전특성이 추가로 개선된다. 따라서, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 제조된 인쇄회로기판은 성형성, 가공성, 유전특성, 내열성, 접착강도 등의 물성이 향상되는 장점이 있다.

[66] 이때, 상기 알킬기(alkyl) 함량과 방향족 고리기(aromatic) 함량이 증가된 특정 비스페놀 유도체 화합물은 비스페놀 A [BPA, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane]를 제외한 비스페놀 계열 화합물을 제한 없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 비스페놀 유도체의 비제한적인 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), 비스페놀 Z(1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane) 또는 이들의 1종 이상 혼합물 등이 있다.

[67] 상기 폴리페닐렌 에테르 수지는 수평균 분자량이 10,000 ~ 30,000 범위의 고분자량 폴리페닐렌에테르 수지를 비스페놀 계열 화합물 (단, 비스페놀 A는 제외) 존재 하에서 재분배반응하여, 상기 고분자량 폴리페닐렌에테르수지 보다 낮은 수평균 분자량(Mn) 1000 내지 5000 범위의 저분자량으로 개질된 것일 수 있으며, 바람직하게는 수평균 분자량(Mn)이 2000 내지 3,000 범위일 수 있다.

[68]

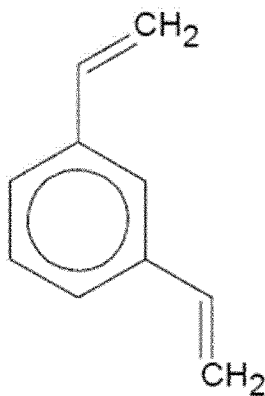
[69] (d) 가교결합성 경화제

[70] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물을 구성하는 네번째 성분은 가교결합성 경화제이다.

[71] 이러한 가교결합(cross-linking)성 경화제는 상기 폴리(페닐렌 에테르)를 3차원적으로 가교결합시켜 망상구조를 형성하기 위해 사용되는 것이다. 레진

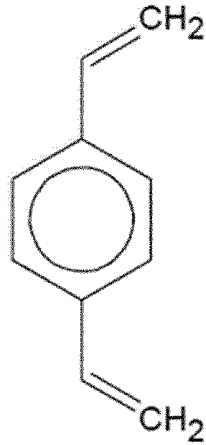
조성물의 유동성을 증가시키기 위해 저분자량으로 개질된 폴리(페닐렌 에테르)를 사용하더라도, 가교결합성 경화제 사용으로 인해 폴리(페닐렌 에테르)의 내열성 개선에 기여하게 된다. 또한 수지 조성물의 유동성을 증가시키며 다른 기재(예, 구리 호일)와의 박리 강도를 향상시키는 효과를 갖는다.

- [72] 본 발명에 따른 가교결합성 경화제는 사이드가 비닐기로 개질된 폴리페닐렌 에테르와 우수한 혼화성을 갖는 것이 바람직하다. 사용 가능한 가교결합성 경화제의 비제한적인 예로는 비닐벤질에테르 화합물 계열의 디비닐벤젠(Divinylbenzene), 디비닐나프탈렌, 디비닐디페닐, 스티렌모노머, 페놀 및 알릴클로라이드의 반응으로 제조된 알릴에테르 화합물; 트리알릴이소시아누레이트 (TAIC), 트리알리시아누레이트 (TAC), 1,2,4-트리바이닐 사이클로헥산, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔 등의 디엔계열 등이 있다. 이때 전술한 경화제를 단독 사용하거나 또는 2종 이상 혼용할 수도 있다.
- [73] 바람직한 가교결합성 경화제의 구체예로는, 하기 화학식 4 내지 화학식 7로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다. 이들은 융합성(compatibility)이 뛰어날 뿐만 아니라, 성형성이 우수하고 작은 유전 상수값과 뛰어난 내열성 및 신뢰성을 갖도록 해 주기 때문이다.
- [74] 화학식 4



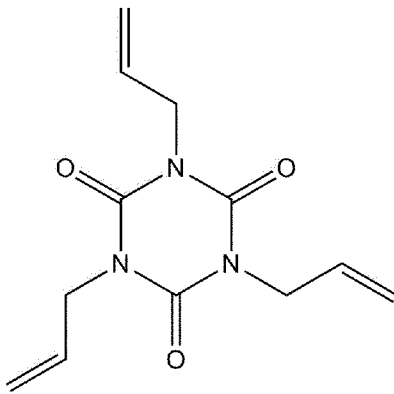
1,3-divinylbenzene

- [75] 화학식 5

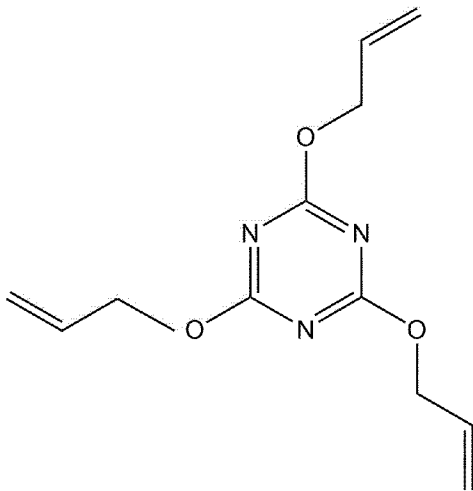


1,4-divinylbenzene

[76] 화학식 6



[77] 화학식 7



[78] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에서, 상기 가교결합성 경화제의 함량은 폴리(페닐에테르) 레진 혼합물 전체 중량을 기준으로 하여, 5 내지 30 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 20 중량부 범위일 수 있다. 상기 가교결합성 경화제의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 경화성, 성형 가공성 및 접착력이 양호하다.

[79] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 열경화성 수지 조성물은 (a) 비스페놀

M계 에폭시 수지 5 내지 25 중량부; (b) 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지 5 내지 35 중량부; (c) 분자 내 측쇄에 2개 이상의 비닐기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 수지 35 내지 70 중량부; 및 (d) 가교결합성 경화제 5 내지 30 중량부 범위로 포함하여 구성될 수 있다.

[80]

[81] (e) 난연제

[82] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 난연제(e)를 더 포함할 수 있다.

[83] 상기 난연제는 당업계에 알려진 통상적인 난연제를 제한 없이 사용할 수 있으며, 일례로 브롬이나 염소를 함유하는 할로젠 난연제, 트리페닐포스페이트, 트리케실포스페이트, 트리스디크로로프로필로스페이트, 포스파젠 등의 인계 난연제, 삼산화안티몬 등의 안티몬계 난연제, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘 등의 무기물의 난연제 등을 들 수 있다. 본 발명에서는 폴레(페닐렌 에테르)와 반응성이 없으며 내열 특성 및 유전 특성에 저하를 주지 않는 첨가형 브롬 난연제가 적합하다.

[84] 본 발명에서 브롬화 난연제는 분자 내 최소 2개의 에폭시나 폴리 카보네이트를 갖는 반응형의 브롬 난연제, 브로모프탈리미드(Bromophthalimide), 브로모페닐(Bromophenyl) 등 첨가형 브롬 난연제를 제한 없이 사용할 수 있다. 또한, Allyl terminated된 형태의 테트라브로모비스페놀 A (Tetrabromo bisphenol A) Allyl ether, 디바이닐페놀 (Divinylphenol) 형태의 난연성 경화제를 사용하면, 경화제의 특성과 난연 특성을 동시에 얻을 수 있다. 또한 브롬화 유기화합물도 사용할 수 있는데, 이의 구체예로는, 디카브로모디페닐(decabromodiphenyl) 에탄(ethane), 4,4-디브로모비페닐, 에틸렌 비스테트라브로모프탈리미드(ethylenbistetra bromophthalimide) 등이 있다.

[85] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물에서, 상기 난연제의 함량은 전체 열경화성 수지 조성물 100 중량부에 대해 10 ~ 30 중량부의 비율로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 20 중량부 범위일 수 있다. 난연제가 상기 범위로 포함되면 난연 94V-0 수준의 화염 저항성을 충분히 가질 수 있으며, 우수한 열저항성과 전기적 특성을 나타낼 수 있다.

[86]

[87] (f) 무기 필러

[88] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은, 필요에 따라 라미네이트에 사용되는 당 업계에 알려진 통상적인 무기 필러(f)를 더 포함할 수 있다.

[89] 이러한 무기 필러는 수지층과 다른 층간의 열팽창계수(CTE) 차이를 감소시켜 최종 제품의 휨 특성, 저팽창화, 기계적 강도(toughness), 저응력화를 효과적으로 향상시킬 수 있다.

[90] 본 발명에서 사용 가능한 무기 필러의 비제한적인 예로는, 천연 실리카(natural silica), 용융 실리카(Fused silica), 비결정질 실리카(amorphous silica), 결정

실리카(crystalline silica) 등과 같은 실리카류; 보에마이트(boehmite), 알루미나, 탈크(Talc), 구형 유리, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 마그네시아, 클레이, 규산칼슘, 산화티탄, 산화안티몬, 유리섬유, 붕산알루미늄, 티탄산바륨, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무스, 산화티탄, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘, 질화붕소, 질화규소, 활석(talc), 운모(mica) 등이 포함된다. 이러한 무기 필러는 단독 또는 2개 이상으로 혼용하여 사용될 수 있다.

- [91] 상기 무기 필러 중에서는 낮은 열팽창계수를 나타내는 용융 실리카가 가장 바람직하다.
- [92] 본 발명에서 무기 필러의 크기는 특별히 제한되지 않으나, 평균 입경이 0.5~5 μm 범위가 분산성에서 유리하다. 또한 상기 무기 필러의 함량은 특별한 제한이 없으며, 전술한 휨특성, 기계적 물성 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있다. 일례로, 전체 열경화성 수지 조성물 바니쉬 100 중량부 대비 10~50 중량부 범위가 바람직하다. 상기 무기 필러의 함량이 과도하게 되면 성형성에 불리할 수 있다.
- [93]
- [94] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물은, 가교 결합성 경화제의 유리한 효과를 강화하기 위해 반응 개시제를 더 포함할 수 있다.
- [95] 이러한 반응 개시제는 폴리페닐렌 에테르와 가교결합성 경화제의 경화를 더 가속시킬 수 있으며, 레진의 내열성 등의 특성을 증가시킬 수 있다.
- [96] 사용 가능한 반응개시제의 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, 아조비시스이소부틸로니트릴(azobisisobutyronitrile) 등이 있다. 추가로 금속 카르복실레이트 염을 더 사용할 수도 있다. 상기 반응 개시제는 폴리페닐렌에테르 100 중량부에 대해 2~5 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [97] 또한, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 경화촉진제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 경화촉진제는 철, 구리, 아연, 코발트, 납, 니켈, 망간 및 주석으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 유기 금속 염 또는 유기 금속 착물을 사용할 수 있다.
- [98] 상기 유기 금속 염 또는 유기 금속 착물의 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 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들은 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기

경화 촉진제는 폴리페닐렌에테르 10~60 중량부에 대해 0.01~1 중량부로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [99] 전술한 성분 이외에, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 상기 수지 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 한, 필요에 따라 당 업계에 일반적으로 알려진 난연제나, 상기에서 기재되지 않은 다른 열경화성 수지나 열가소성 수지 및 이들의 올리고머와 같은 다양한 고분자, 고체상 고무 입자 또는 자외선 흡수제, 항산화제, 중합개시제, 염료, 안료, 분산제, 증점제, 레벨링제 등과 같은 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다. 일례로, 실리콘계 파우더, 나일론 파우더, 불소수지 파우더 등의 유기충전제, 오르벤, 벤토 등의 증점제; 실리콘계, 불소수지계 등의 고분자계 소포제 또는 레벨링제; 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계, 실란계 커플링제 등의 밀착성 부여제; 프탈로시아닌, 카본 블랙 등이 착색제 등을 들 수 있다.
- [100] 상기 열 경화성 수지 조성물에는 경화 후의 수지 조성물에 적당한 가요성을 부여하는 것 등을 목적으로 하여, 열가소성 수지를 배합할 수 있다. 이러한 열가소성 수지의 예를 들면, 페녹시 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르설폰, 폴리설폰 등을 들 수 있다. 이들의 열가소성 수지는 어느 1종만을 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- [101] 상기 수지 첨가제로는, 실리콘 파우더, 나일론 파우더, 불소 파우더 등의 유기 충전제; 올벤, 벤토 등의 증점제; 실리콘계, 불소계, 고분자계의 소포제 또는 레벨링제; 이미다졸계, 티아졸계, 트리아졸계, 실란 커플링제, 에폭시실란, 아미노실란, 알킬실란, 머캡토실란 등의 밀착성 부여제; 프탈로시아닌·블루, 프탈로시아닌·그린, 아이오딘·그린, 디스아조 옐로우, 카본 블랙 등의 착색제; 고급 지방산, 고급 지방산 금속염, 에스테르계 왁스 등의 이형제; 변성 실리콘 오일, 실리콘 파우더, 실리콘 레진 등의 응력완화제 등이 있다. 또한 전자 기기(특히, 인쇄 배선 기판)의 생산에 사용되는 열경화성 수지 조성물에 통상적으로 사용되는 첨가제들을 포함할 수 있다.
- [102] 전술한 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, 이후 경화에 의해 비스페놀 M형 에폭시 수지(a); 비스페놀M형 시아네이트 에스테르 수지(a); 분자쇄의 양 말단에 2개 이상의 비닐기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 또는 이의 올리고머(c); 및 가교결합성 경화제(d)로부터 유도되는 특정 반복단위(repeating unit)를 포함하는 동시중합 망상구조(SIPN; Simultaneous interpenetrating polymer network)를 갖게 된다.
- [103] 여기서, SIPN (SIPN; Simultaneous interpenetrating polymer network) 구조는 두 가지 성분의 고분자의 모노머를 혼합한 후 각기 다른 중합 메커니즘으로 동시에 중합과 가교반응을 시켜 IPN을 형성하는 것으로서, 일반적으로 저 분자량의 모노머들은 서로 상용성이 좋고 조성에 대한 설계 자유도를 가지는 장점이 있다. 또한, 반대되는 모노머들을 서로 혼합하여 균일 상(homogeneous phase)을 이루어 반응이 시작되므로, 물성적인 측면에서 유리한 장점을 가지게 되어 최종

경화물의 열적 안정성이 보다 상승하게 된다.

[104]

[105] <프리프레그>

[106] 본 발명의 프리프레그는, 섬유 기재 및 상기 섬유 기재에 함침된 전술한 열경화성 수지 조성물을 포함한다. 여기서, 상기 열경화성 수지 조성물은 용매에 용해되거나 분산된 형태의 수지 바니쉬일 수도 있다.

[107] 상기 섬유 기재는 임의로 절곡 가능한, 가요성을 갖는 당 업계의 통상적인 무기물 섬유기재, 유기물 섬유기재, 또는 이들의 혼합 형태 등을 사용할 수 있다. 사용하는 용도 또는 성능을 기준으로, 전술한 섬유기재를 선택하면 된다.

[108] 사용 가능한 섬유 기재의 비제한적인 예를 들면, E-glass, D-glass, S-glass, NE-glass, T-glass, Q-glass 등과 같은 유리 섬유 (무기물 섬유); 유리 페이퍼, 유리 섬유 부직포 (glass web), 유리 직물(glass cloth), 아라미드 섬유, 아라미드 페이퍼(aramid paper), 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리에스터, 방향족 폴리에스테르, 불소 수지 등과 같은 유기 섬유; 탄소 섬유, 종이, 무기 섬유 또는 이들의 1종 이상의 혼합 형태 등이 있다. 상기 섬유 기재의 형태는 전술한 섬유 등으로 이루어진 직포나 부직포; 로빙(roving), 쇼프트 스트랜드 매트(chopped strand mat), 서페이싱 매트(surfacing mat), 금속 섬유, 카본 섬유, 광물 섬유 등으로 이루어진 직포, 부직포, 매트류 등을 들 수 있다. 이들 기재는 단독 또는 2종 이상 혼용할 수 있다. 강화된 섬유기재를 혼용하는 경우 프리프레그의 강성, 치수 안정성을 향상시킬 수 있다. 이러한 섬유 기재의 두께는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 약 0.01 mm 내지 0.3 mm 범위일 수 있다.

[109] 상기 수지 조성물은 프리프레그 형성에 사용되는 것으로서, 전술한 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 사용할 수 있다.

[110] 일반적으로 프리프레그는, 섬유 기재에 열경화성 수지 조성물을 코팅 또는 함침시킨 후, 가열에 의해 B-stage(반경화 상태)까지 경화시켜 얻은 시트 형상의 재료를 지칭한다. 전술한 방법 이외에, 본 발명의 프리프레그는 당 업계에 알려진 공지의 핫멜트법, 솔벤트법 등에 의해 제조될 수 있다.

[111] 솔벤트법은 프리프레그 형성에 열경화성 수지 조성물을 유기 용매에 용해시켜 형성된 수지 조성물 바니쉬에 섬유 기재를 함침시킨 후 건조하는 방법이다. 이러한 솔벤트법을 채용하는 경우 일반적으로 수지 바니쉬를 이용한다. 상기 수지 조성물을 섬유 기재에 함침시키는 방법의 일례를 들면, 기재를 수지 바니쉬에 침지하는 방법, 수지 바니쉬를 각종 코터에 의해 기재에 도포하는 방법, 수지 바니쉬를 스프레이에 의해 기재에 분사하는 방법 등을 들 수 있다. 이때 섬유 기재를 수지 바니쉬에 침지하는 경우 섬유 기재에 대한 수지 조성물의 함침성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[112] 상기 수지 조성물 바니쉬를 조제하는 경우 유기 용제의 예를 들면, 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 있다. 유기 용제는 1종을 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.

- [113] 또한 핫멜트법은 수지 조성물을 유기 용매에 용해하지 않고, 수지 조성물과 박리성이 우수한 이형지에 코팅한 후 이를 시트상 섬유 기제에 라미네이트하거나, 또는 다이 코터에 의해 직접 도공하는 방법일 수 있다. 또한, 지지체 위에 적층된 열 경화성 수지 조성물로 이루어지는 접착 필름을 시트상 보강 기제의 양면으로부터 가열, 가압 조건 하에서 연속적으로 열라미네이트함으로써 제조될 수도 있다.
- [114] 본 발명의 수지 조성물은, 섬유로 이루어지는 시트상 섬유 기제나 글라스 기제에 당해 수지 조성물을 코팅 또는 함침시키고, 가열에 의해 반경화시킴으로써 프리프레그로 제조될 수 있다. 바람직하게는 인쇄회로기판용 프리프레그이다. 이때 상기 수지 조성물은 수지 바니쉬로 조제된 것일 수 있다.
- [115] 본 발명의 프리프레그는 상기 기제에 코팅 또는 함침한 후, 추가적으로 건조 과정을 거쳐 형성될 수 있고, 이때 상기 건조는 20 내지 200°C에서 이루어질 수 있다. 일례로, 본 발명의 프리프레그는 상기 열경화성 수지 조성물 바니쉬에 기제를 함침시키고 70~170°C, 1~10 분 동안 가열 건조함으로써, 반경화 (B-Stage) 상태의 프리프레그를 제조할 수 있다.
- [116]
- [117] <수지 부착 동박>
- [118] 본 발명은 금속박; 및 상기 금속박의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 상기 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함하는 수지 부착 금속박을 제공한다.
- [119] 본 발명의 수지 부착 금속박에서, 상기 금속박은 당업계에서 알려진 통상의 금속 또는 합금으로 이루어진 것을 제한 없이 사용할 수 있다. 이때 상기 금속박이 동박인 경우, 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물을 코팅하고 건조하여 형성된 적층판을 동박 적층판으로 사용할 수 있다. 바람직하게는 동박이다.
- [120] 상기 동박은 압연법 및 전해법으로 제조되는 모든 동박을 포함한다. 여기서, 동박은 표면이 산화 부식되는 것을 방지하기 위해서, 녹방지 처리되어 있을 수 있다.
- [121] 상기 금속박은 상기 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층과 접하는 일면 상에 소정의 표면 조도(R_z)가 형성될 수도 있다. 이때 표면조도(R_z)는 특별히 제한되지 않으나, 일례로 0.6 μm 내지 3.0 μm 범위일 수 있다.
- [122] 또한 상기 금속박의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 최종물의 두께와 기계적 특성을 고려하여 5 μm 미만인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 3 μm 범위일 수 있다.
- [123]

[124] <적층판 및 인쇄회로기판>

[125] 본 발명은 전술한 프리프레그(prepreg) 2개 이상을 서로 겹친 후, 이를 통상의 조건으로 가열, 가압하여 형성되는 적층판을 포함한다.

[126] 또한, 본 발명은 상기 프리프레그 및 동박을 적층하고, 통상의 조건으로 가열가압 성형하여 형성되는 동박 적층판을 포함한다. 이때 적층판 성형시, 가열가압 조건은 제조하는 적층판의 두께나 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물의 종류 등에 따라 적절히 조절될 수 있다.

[127] 아울러, 본 발명은 상기 프리프레그(prepreg), 절연 수지 시트, 및 수지 부착 동박으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하여 적층 성형된 인쇄회로기판, 바람직하게는 다층 인쇄회로기판을 포함한다.

[128] 본 발명에서 인쇄회로기판이란, 도금 스루홀법이나 빌드업법 등에 의해 1층 이상 적층한 인쇄회로기판을 지칭하며, 내층 배선판에 전술한 프리프레그나 또는 절연 수지 시트를 포개어 맞추고 가열 가압 성형함으로써 얻을 수 있다.

[129] 상기 인쇄회로기판은 당 업계에 알려진 통상의 방법에 의해 제조될 수 있다. 이의 바람직한 일례를 들면, 본 발명에 따른 프리프레그의 일면 또는 양면에 동박을 적층하고 가열 가압하여 동박 적층판을 제작한 후, 동박 적층판에 구멍을 개구하여 스루홀도금을 행한 후, 도금막을 포함하는 동박을 에칭 처리하여 회로를 형성함으로써 제조될 수 있다.

[130] 이상에서 설명한 바와 같이, 프리프레그 및 인쇄회로기판은 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물로부터 제조될 수 있다. 이들 프리프레그 및 인쇄회로기판은 낮은 유전율과 유전 손실을 가질 뿐만 아니라, 낮은 열 팽창계수(CTE)와 높은 유리전이온도(Tg) 및 우수한 내열성을 동시에 가짐을 알 수 있었다(하기 표 1 참고). 따라서 본 발명의 프리프레그 및 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 사용되는 네트워크용 인쇄회로기판의 부품 용도로서 유용하게 사용될 수 있다.

[131]

[132] 이하 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 또한, 이하의 기재에 있어서, 「부」는 「질량부」를 의미한다.

[133]

[134] [실시예 1~6]

[135] 1. 수지 조성물의 제조

[136] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지, 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르계 수지, 폴리페닐렌 에테르, 가교결합성 경화제, 경화촉진제 및 무기 충전제를 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다. 하기 표 1에서 각 조성물의 사용량 단위는 중량부이다.

[137]

[138] 2. 프리프레그 및 인쇄회로기판의 제조

[139] 상기 제조된 수지 조성물을 유리섬유에 함침시킨 후, 165°C에서 3~10분간 건조하여 프리프레그를 제조하였다. 상기 프리프레그를 1 ply 적층한 후 프레스하여 0.1 mm 두께의 적층박판을 얻었다.

[140]

[141] **[비교예 1~2]**

[142] 하기 표 1에 기재된 조성에 따른 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 수지 조성물, 프리프레그 및 인쇄회로기판을 제조하였다. 하기 표1에서 각 조성물의 사용량 단위는 중량부이다.

[143] 표 1

[Table 1]

	실시예1	실시예2	실시예 3	실시예4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
BPM계 에폭시	6	6	6	8		6	6
페놀노볼 락에폭시					6		
BPM CE	6	8	10	6	8		
BPA CE						8	
DCPD계 CE							8
알릴레이 트 PPE	40	40	40	40	40	40	40
경화촉진 제 (TAIC)	5	5	5	5	5	5	5
경화촉진 제 (DVB)	5	5	5	5	5	5	5
난연제	10	10	10	10	10	10	10
개시제	2	2	2	2	2	2	2
무기필러	30	30	30	30	30	30	30
DSC Tg (°C)	182	185	184	173	172	169	174
CTE (%)	2.7	2.5	2.7	3.1	3.4	3.6	3.5
W/A	0.19	0.16	0.18	0.22	0.18	0.22	0.23
Solder Folting(@288°C)	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60
PCT (4hr)	OK	OK	NG	OK	NG	NG	NG
유전율	3.80	3.65	3.83	3.95	3.86	3.90	3.96

(Dk @1GHz)							
유전 손실 (Df @1GHz)	0.0027	0.0023	0.0030	0.0030	0.0033	0.0033	0.0035
난연성	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
P/S (kgf/cm)	0.8	0.8	0.6	0.9	0.8	0.7	0.7

- [144] (주) 1) BPM계 에폭시수지: SD-681A (230 g/eq)
- [145] 2) 바이페닐계 에폭시수지: NC-3000H (290 g/eq)
- [146] 3) DCPD계 에폭시 수지: XD-1000 (253 g/eq)
- [147] 4) 페놀노볼락형 에폭시 수지: YDPC-638 (170~190g/eq)
- [148] 5) BPM 시아네이트 에스테르: XU-366
- [149] 6) BPA 시아네이트 에스테르: BA-3000S
- [150] 7) DCPD계 시아네이트 에스테르: Nanozine 375
- [151] 9) 알릴레이트 PPE: MX-9000 (수평균 분자량: 2000~3000)
- [152] 10) 난연제: Saytex 8010 (Albemarle Asano Corporation)
- [153] 11) 개시제: Perbutyl P (제조사 NOF Corporation)
- [154] 12) 무기 필러: SC-5200SQ (제조사 Admatechs)
- [155]
- [156] **실험예 1. 인쇄회로기판의 물성**
- [157] 실시예 1~6 및 비교예 1~2에서 제조된 인쇄회로기판에 대하여 하기 실험을 하여, 그 결과를 상기 표 1에 나타내었다.
- [158]
- [159] 1) 내열성 : IPC TM-650 2. 4. 13 평가 규격에 따라 Solder 288°C에서 인쇄회로기판을 Floating하여 절연층과 동박, 절연층과 금속코어 혹은 절연층 사이의 분리 현상이 일어나는 시점까지의 시간을 측정하여 평가하였다.
- [160]
- [161] 2) 동박 접착성(Peel Strength, P/S) ; IPC-TM-650 2.4.8의 평가 규격에 따라 인쇄회로기판에 형성된 회로 패턴을 90도 방향에서 끌어올려 회로 패턴(동박)이 박리되는 시점을 측정하여 평가하였다.
- [162]
- [163] 3) 난연성의 평가: 동박 적층판을 구리 에칭액에 함침함으로써 동박을 제거한 평가 기판으로부터 길이 127 mm, 폭 12.7 mm로 평가기판을 제작하고, UL94의 시험법(V법)에 준하여 평가하였다.
- [164]

- [165] 4) TMA 유리 전이 온도 측정 : 동박 적층판을 구리 에칭액에 함침함으로써 동박을 제거한 평가 기판으로 각변 5mm의 평가기판을 제조하고, TMA 시험 장치(TA Instrument, Q400)를 이용하여 평가 기판의 열팽창 특성을 관찰하여 평가하였다.
- [166]
- [167] 5) 흡습 내열 평가 (PCT) : 동박 적층판을 구리 에칭액에 함침함으로써 동박이 제거된 평가기판을 제조하고, 압력솔 시험장치(ESPEC, EHS-411MD)를 이용하여, 121°C, 0.2 MPa의 조건까지 4 시간 방치한 후, solder 288°C에서 인쇄회로 기판을 10초간 간격으로 딥핑(Dipping)하여 절연층과 동박, 절연층과 금속코어 혹은 절연층 사이의 분리 현상이 일어나는 시점까지의 시간을 측정하여 평가하였다.
- [168]
- [169] 6) 비유전율 및 유전 정접의 측정 : 동박 적층판을 구리 에칭액에 함침함으로써 동박이 제거된 기판을 이용하여, 비유전율 측정 장치(RF Impedence/ Material Analyzer ; Agilent)로 주파수 1GHz에서의 비유전율 및 유전 정접을 측정하였다.
- [170]
- [171] 7) 유리전이온도 (Tg)의 측정 : TA Instruments사의 DSC 2010 및 DSC 2910로 DSC 측정기로 약 5mg 정도의 샘플을 10°C/min의 속도로 300°C까지 가열한 후, 10°C/min의 속도로 30°C까지 식혔다. 이러한 첫번째 가열/냉각의 과정을 2회에 걸쳐 동일한 과정으로 실시하였다.
- [172]
- [173] 실험 결과, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 우수한 저유전 손실 특성과 낮은 유전율을 가질 뿐만 아니라, 높은 유리전이온도(Tg), 우수한 내열성, 저열팽창 특성, 열적 안정성 등을 동시에 나타낸다는 것을 알 수 있었다(상기 표 1 참조).

청구범위

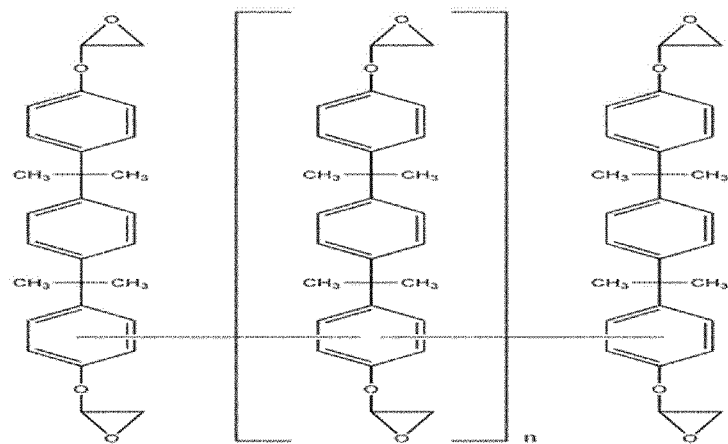
[청구항 1]

- (a) 비스페놀 M형 에폭시 수지;
 (b) 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지;
 (c) 분자쇄의 양 말단에 2개 이상의 비닐기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 또는 이의 올리고머;
 (d) 가교결합성 경화제를 포함하는 열경화성 수지 조성물.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지(a)는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 수지 조성물.

[화학식 1]



상기 식에서, n 은 2 내지 30의 자연수이다.

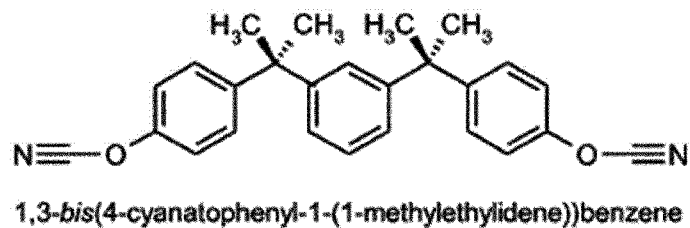
[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지(a)의 당량은 200 내지 2,000 g/eq이며, 중량 평균 분자량(M_w)은 1,000 내지 20,000 범위인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지(b)는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

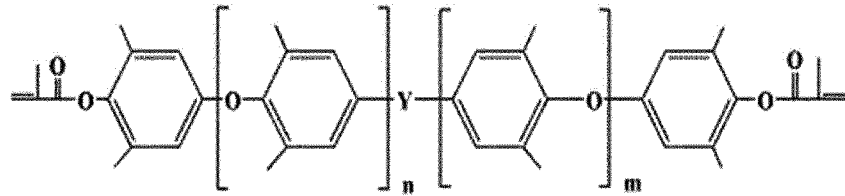
[화학식 2]



[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 폴리페닐렌 에테르 수지(c)는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

Y는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 안트라센 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 및 비스페놀 S 노볼락형 에폭시 수지로 구성된 군으로부터 선택되며,

m과 n은 각각 독립적으로 3~20의 자연수이다.

[청구항 6]

제1항에 있어서, 상기 폴리페닐렌 에테르 수지(c)는 수평균 분자량이 10,000 ~ 30,000 범위의 고분자량 폴리페닐렌에테르 수지를 비스페놀 계열 화합물 (단, 비스페놀A는 제외) 존재 하에서 재분배반응하여 수평균 분자량이 1000 내지 5000 범위의 저분자량으로 개질된 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

[청구항 7]

제6항에 있어서, 상기 폴리페닐렌에테르 수지(c)의 재분배 반응은 라디칼 개시제, 촉매, 또는 라디칼 개시제와 촉매 존재하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

[청구항 8]

제1항에 있어서, 상기 가교결합성 경화제(d)는 디비닐벤젠, 디비닐나프탈렌, 디비닐페닐, 트리알릴이소시아누레이트(TAIC), 트리알리시아누레이트(TAC), 1,2,4-트리바이닐 사이클로헥산, 1,7-옥타디엔, 및 1,9-데카디엔으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

[청구항 9]

제1항에 있어서, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지와 비스페놀 M형 시아네이트 수지의 사용 비율은 1 : 1~1.6 중량비 범위인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

[청구항 10]

제1항에 있어서, 상기 열경화성 수지 조성물은

(a) 비스페놀 M형 에폭시 수지 5 내지 25 중량부;

(b) 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지 5 내지 35 중량부;

(c) 분자 내 측쇄에 2개 이상의 비닐기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 수지 35 내지 70 중량부; 및

(d) 가교결합성 경화제 5 내지 30 중량부 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

[청구항 11]

제1항에 있어서, 상기 조성물은 할로겐 함유 난연제, 인계 난연제, 안티몬계 난연제 및 금속 수산화물로 이루어진 군에서 선택되는

- 1종 이상의 난연제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.
- [청구항 12] 제1항에 있어서, 상기 조성물은 무기 필러를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.
- [청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 비스페놀 M형 에폭시 수지(a); 비스페놀 M형 시아네이트 에스테르 수지(b); 분자쇄의 양 말단에 2개 이상의 비닐기를 갖는 폴리페닐렌 에테르 또는 이의 올리고머(c); 및 가교결합성 경화제(d)로부터 유도된 반복단위를 포함하는 반상호침투 망상구조(semi-IPN)를 갖는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.
- [청구항 14] 섬유 기재; 및
상기 섬유 기재에 함침된 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물을 포함하는 프리프레그.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 섬유 기재는 유리 섬유, 유리 페이퍼, 유리 섬유 부직포 (glass web), 유리 직물(glass cloth), 아라미드 섬유, 아라미드 페이퍼(aramid paper), 폴리에스테르 섬유, 탄소 섬유, 무기섬유 및 유기섬유로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 프리프레그.
- [청구항 16] 금속박 또는 고분자 필름 기재; 및
상기 기재의 일면 또는 양면 상에 형성되고, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 열경화성 수지 조성물이 경화된 수지층을 포함하는 기능성 적층 시트.
- [청구항 17] 제14항의 프리프레그를 1층 이상 포함하여 적층성형된 것을 특징으로 하는 인쇄회로기판.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/011354**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 63/00(2006.01)i, C08L 67/00(2006.01)i, C08L 71/12(2006.01)i, C08J 5/24(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 63/00; H05K 1/09; C08L 79/04; C08L 71/10; C08J 5/24; C08K 3/22; C08L 67/00; C08L 71/12

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: cyanate ester, epoxy resin, wiring board, polyphenylene ether, bisphenol, M type

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-169598 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 06 September 2012 See claim 1, paragraphs [0044], [0066], [0082].	1-17
A	JP 2010-138366 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 24 June 2010 See abstract, claim 1, paragraphs [0004], [0008]-[0009], [0020], [0030].	1-17
A	KR 10-2012-0079402 A (DOOSAN CORPORATION) 12 July 2012 See claim 1, paragraphs [0026]-[0033], [0045], [0059].	1-17
A	KR 10-2010-0090652 A (AJINOMOTO CO. INC.) 16 August 2010 See claim 1, paragraph [0033].	1-17
A	KR 10-1236642 B1 (DOOSAN CORPORATION) 22 February 2013 See claim 1, paragraph [0042].	1-17

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search

22 DECEMBER 2014 (22.12.2014)

Date of mailing of the international search report

22 DECEMBER 2014 (22.12.2014)

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/KR2014/011354

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-169598 A	06/09/2012	KR 10-2014-0009323 A TW 201251533 A WO 2012-101985 A1	22/01/2014 16/12/2012 02/08/2012
JP 2010-138366 A	24/06/2010	CN 101550221 A CN 101550221 B DE 602009000326 D1 EP 2113534 A1 EP 2113534 B1 EP 2113534 B8 HK 1135122 A1 JP 05369838 B2 KR 10-2009-0105859 A TW 200948856 A US 2009-0247032 A1	07/10/2009 19/09/2012 23/12/2010 04/11/2009 10/11/2010 21/09/2011 10/05/2013 18/12/2013 07/10/2009 01/12/2009 01/10/2009
KR 10-2012-0079402 A	12/07/2012	WO 2012-093860 A2 WO 2012-093860 A3	12/07/2012 06/12/2012
KR 10-2010-0090652 A	16/08/2010	JP 05381764 B2 JP 2010-202865 A TW 201040226 A	08/01/2014 16/09/2010 16/11/2010
KR 10-1236642 B1	22/02/2013	KR 10-2012-0079986 A1 WO 2012-093895 A2 WO 2012-093895 A3	16/07/2012 12/07/2012 18/10/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 63/00(2006.01)i, C08L 67/00(2006.01)i, C08L 71/12(2006.01)i, C08J 5/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 63/00; H05K 1/09; C08L 79/04; C08L 71/10; C08J 5/24; C08K 3/22; C08L 67/00; C08L 71/12

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: 시아네이트에스테르, 에폭시 수지, 배선판, 폴리페닐렌에테르, 비스페놀, M형

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2012-169598 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 2012.09.06 청구항 1, 문단번호 [0044], [0066], [0082] 참조.	1-17
A	JP 2010-138366 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 2010.06.24 요약, 청구항 1, 문단번호 [0004], [0008]-[0009], [0020], [0030] 참조.	1-17
A	KR 10-2012-0079402 A (주식회사 두산) 2012.07.12 청구항 1, 문단번호 [0026]-[0033], [0045], [0059] 참조.	1-17
A	KR 10-2010-0090652 A (AJINOMOTO CO., INC.) 2010.08.16 청구항 1, 문단번호 [0033] 참조.	1-17
A	KR 10-1236642 B1 (주식회사 두산) 2013.02.22 청구항 1, 문단번호 [0042] 참조.	1-17

☐ 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 신규성 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

2014년 12월 22일 (22.12.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 12월 22일 (22.12.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

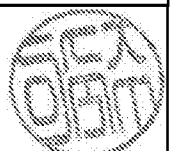
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이숙주

전화번호 +82-42-481-8445



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-169598 A	2012/09/06	KR 10-2014-0009323 A TW 201251533 A WO 2012-101985 A1	2014/01/22 2012/12/16 2012/08/02
JP 2010-138366 A	2010/06/24	CN 101550221 A CN 101550221 B DE 602009000326 D1 EP 2113534 A1 EP 2113534 B1 EP 2113534 B8 HK 1135122 A1 JP 05369838 B2 KR 10-2009-0105859 A TW 200948856 A US 2009-0247032 A1	2009/10/07 2012/09/19 2010/12/23 2009/11/04 2010/11/10 2011/09/21 2013/05/10 2013/12/18 2009/10/07 2009/12/01 2009/10/01
KR 10-2012-0079402 A	2012/07/12	WO 2012-093860 A2 WO 2012-093860 A3	2012/07/12 2012/12/06
KR 10-2010-0090652 A	2010/08/16	JP 05381764 B2 JP 2010-202865 A TW 201040226 A	2014/01/08 2010/09/16 2010/11/16
KR 10-1236642 B1	2013/02/22	KR 10-2012-0079986 A1 WO 2012-093895 A2 WO 2012-093895 A3	2012/07/16 2012/07/12 2012/10/18