



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0125384
(43) 공개일자 2013년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 79/04* (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01) *C08K 5/5399* (2006.01)
B32B 27/04 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7019506
 (22) 출원일자(국제) 2013년09월03일
 심사청구일자 2013년07월23일
 (85) 번역문제출일자 2013년07월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2011/079306
 (87) 국제공개번호 WO 2012/083727
 국제공개일자 2012년06월28일
 (30) 우선권주장
 201010602885.4 2010년12월23일 중국(CN)

(71) 출원인
광둥 쟈기 에스씨아이. 테크. 코. 엘티디.
 중국 둥관시티 인더스트리 파크 송산 레이크 에스
 씨아이. 엔 테크. 노쓰 인더스트리 디스트릭트
 웨스턴 인더스트리 로드 넘버 5
 (72) 발명자
수, 쓰구오
 중국 광둥 523000, 둥관시티, 에스씨아이. 엔 테
 크. 인더스트리 파크, 송산 레이크, 노던 인더스
 트리얼 파크, 인더스트리 웨스트 로드 5
허, 위예산
 중국 광둥 523000, 둥관시티, 에스씨아이. 엔 테
 크. 인더스트리 파크, 송산 레이크, 노던 인더스
 트리얼 파크, 인더스트리 웨스트 로드 5
 (74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **비할로젠 고-Tg 수지 조성물 및 이를 사용하여 제작된 프리프레그 및 라미나**

(57) 요약

본 발명은 비할로젠 고-Tg 수지 조성물 및 이를 사용하여 제작된 프리프레그 및 라미네이트에 관한 것이다. 상기 조성물은 유기 고체의 중량부에 기초한: (A) 시아네이트 에스터 수지 10-50 중량부; (B) 디하이드로벤조옥사진 고리를 가지는 화합물 적어도 하나 10-50 중량부; (C) 비스마레이미드 수지 적어도 하나 10-50 중량부; (D) 폴리에폭시 화합물 적어도 하나 10-50 중량부; (E) 인-함유 난연제 적어도 하나 5-30 중량부를 포함한다. 상기 비할로젠 고-Tg 수지 조성물은 낮은 수분 흡수성, 낮은 CTE, 높은 Tg, 및 좋은 유전 특성의 성능을 가지고, 이를 사용하여 제작된 프리프레그 및 라미네이트는 높은 유리 전이 온도, 낮은 CTE, 낮은 유전 상수, 낮은 수분 흡수성 및 높은 내열성의 특징을 지니고, 결과적으로 다층 회로 기판에 적용 가능하다.

특허청구의 범위

청구항 1

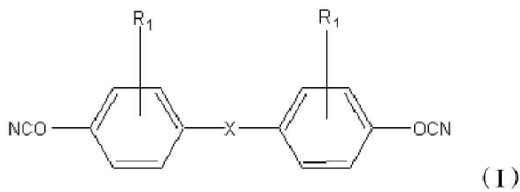
유기 고체의 중량부에 기초한 (A) 시아네이트 및 시아네이트의 프리폴리머 적어도 하나 10-50 중량부; (B) 디하이드로벤조옥사진 고리를 가지는 화합물 적어도 하나 10-50 중량부; (C) 비스마레이미드 수지 적어도 하나 10-50 중량부; (D) 폴리에폭시 화합물 적어도 하나 10-50 중량부; 및 (E) 인-함유 난연제 적어도 하나 5-30 중량부;를 포함하는

비할로겐 고-Tg 수지 조성물.

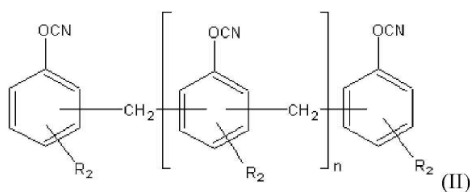
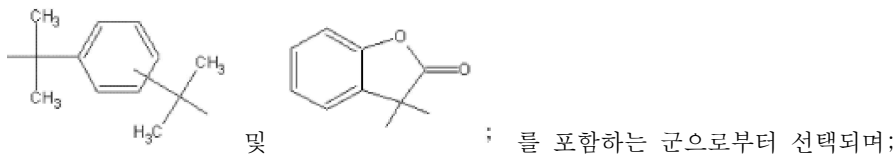
청구항 2

제1항에 있어서,

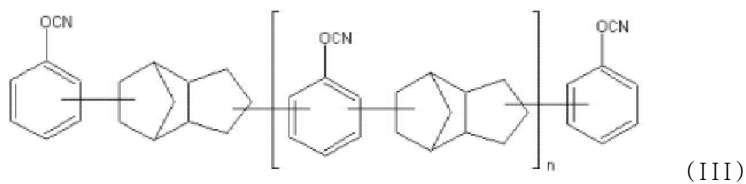
상기 시아네이트 및 시아네이트의 프리폴리머는 식 (I), (II) 및 (III)의 화합물로부터 형성된 프리폴리머 및 하나 또는 그 이상의 상기 화합물을 포함하는 군으로부터 선택되고,



상기 식(I)의 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타내고; X는 -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O-, -S-, -C(=O)-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-,



상기 식(II)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고, R₂는 H 또는 메틸이고;



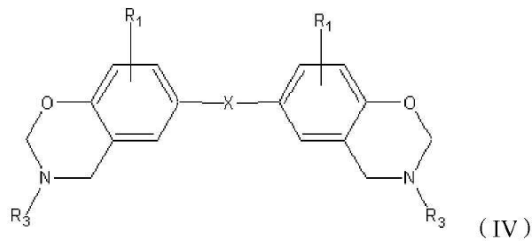
상기 식(III)에서 n은 0-10의 임의의 정수인

비할로겐 고-Tg 수지 조성물.

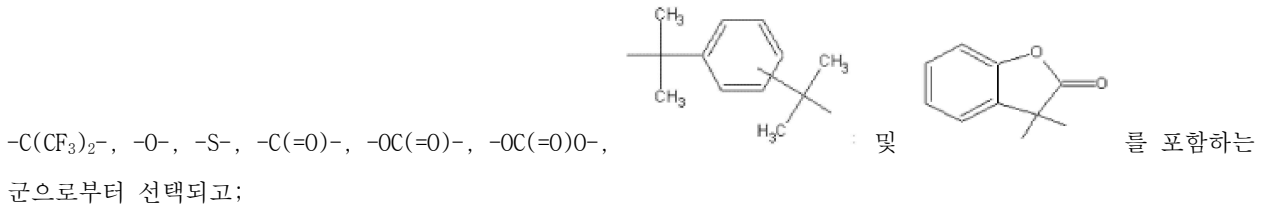
청구항 3

제1항에 있어서,

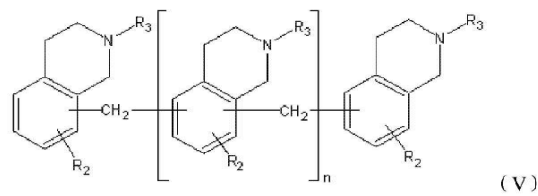
상기 디하이드로벤조옥사진 고리를 가지는 화합물은 식 (IV), (V) 및 (VI)으로부터 형성된 프리폴리머 및 하나 또는 그 이상의 상기 화합물을 포함하는 군으로부터 선택되고,



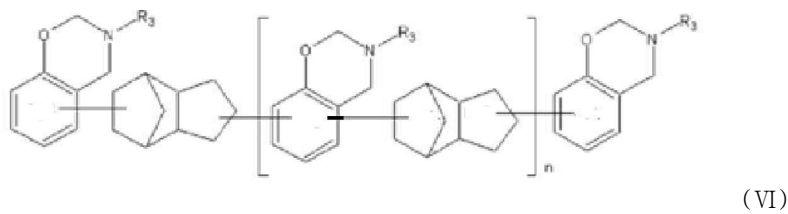
상기 식(IV)에서 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타내고; X는 -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-,



상기 R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타내고;



상기 식(V)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고; R₂는 H 또는 메틸이고; R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타내며;



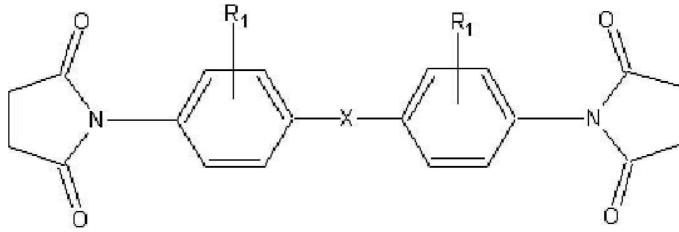
상기 식(VI)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고; R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타내는

비할로젠 고-Tg 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비스마레이미드 수지는 식(VII)의 화합물로부터 형성된 프리폴리머 및 하나 또는 그 이상의 상기 화합물을 포함하는 군으로부터 선택되고,



(VII)

상기 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타내는

비할로겐 고-Tg 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리에폭시 화합물은 (1) 바이페놀 A-형 에폭시 수지, 바이페놀 F-형 에폭시 수지, 바이페닐-형 에폭시 수지를 포함하는 이작용기성 에폭시 수지; (2)페놀-형 노볼락 에폭시 수지, 바이페놀 A-형 노볼락 에폭시 수지, 오르소크레졸 노볼락 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔 페놀-형 에폭시 수지를 포함하는 노볼락 에폭시 수지; (3) 9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 변형된 에폭시 수지, 10-(2,5-디하이드록시페닐)-9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 변형된 에폭시 수지, 10-(2,9-디하이드록시나프틸)-9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드를 포함하는 인-함유 에폭시 수지;를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는

비할로겐 고-Tg 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 인-함유 난연제는 포스파이트 및 이의 화합물, 페녹실포스포니트릴 화합물, 포스파페난스렌 및 이의 유도체를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물인

비할로겐 고-Tg 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물 내의 인 함량(content)은 1-5 중량% 내에서 조절되고; 이의 상기 질소 함량은 1-5 중량% 내에서 조절되는

비할로겐 고-Tg 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물 내의 상기 할로겐 함량은 0.09 중량% 이하로 조절되는

비할로겐 고-Tg 수지 조성물.

청구항 9

기초재(base material) 및 함침 건조 후에 상기 기초재에 부착된 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 포함하며, 상기 기초재는 부직포(nonwoven fabric) 또는 다른 직물인 상기 제1항에 따른 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 사용하여 제작된

프리프레그.

청구항 10

복수의(several) 적층된 프리프레그를 포함하고, 이의 각각은 기초재 및 함침 건조 후에 상기 기초재에 부착된 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 포함하는 상기 제1항에 따른 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 사용하여 제작된

라미네이트.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수지 조성물, 특히 비할로겐 고-Tg (유리 전이 온도) 수지 조성물, 프리프레그 및 이를 사용하여 제작된 라미네이트(laminated)에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이- 또는 다-작용기성 방향족 시아네이트로부터 제조된 폴리트리아진은 고 Tg, 우수한 유전 특성 및 열 팽창 계수를 지니고, 일반적으로 HDI 다-층 PCB 및 포장용 기재(substrate)에 적용된다. 시장에서 대중적인 BT 구리-피복 기판은 비스마레이미드-트리아진 수지, 일반적으로 및 주로 브롬-함유 난연제로부터 제조된다. 환경 보호 의식의 성장 가속화와 함께, 인-기반 난연제가 종래의(conventional) 브롬-기반 난연제를 대체할 것이다. 그러나, 인-기반 난연제는 수분을 흡수하기 용이하여 시트 물질의 들뜸을 야기한다.

[0003] 또한, 비록 상기 원료(raw material)를 고체화하기 위해서는 오직 가열만이 요구된다 하더라도, 전이 금속 화합물의 촉매 효과 양(catalytically effective amount)이 일반적으로 필요해지고, 예를 들어, 코발트 아세틸 아세테이트, 구리 아세틸 아세테이트 또는 아연 옥토에이트이다. 상기 화합물은 유독성 및/또는 환경적으로 유해하고 (특히, 이를 사용하여 제작된 상기 물질을 제거하는 것), 전자기적 특성에 영향을 미칠 수 있기 때문에, 이는 바람직한 원료는 아니다.

[0004] 상기 문제점을 해결하기 위해, 벤조옥사진 수지가 도입되었다. 비록 JP2004182851이 시아네이트, 벤조옥사진, 에폭시 수지를 혼합하여, 제제(formulation) 조성물을 얻는 것을 개시하였으나, 벤조옥사진 수지는 가열될 때 그 고리가 열리는 것이 용이하여 대량의 하이드록실 그룹을 생산하고, 부산물의 반응을 야기하며 시아네이트의 고리화에 영향을 주고, 결과적으로 시트 물질의 성능에 영향을 미친다. 그러므로, 본 발명은 수지로써 더 큰 입체 장애 및 더 느린 반응성을 지니는 벤조옥사진 수지를 사용하고, 고체화에 의해 생산되는 상기 하이드록실 그룹이 상기 시아네이트의 고리화를 가속시킬 수 있고, 이로써 전이 금속의 소비가 크게 감소한다. 더욱이, 벤조옥사진은 일정(certain) 난연성을 지니고, 인-함유 난연제를 적절한 양으로 조합하여 사용할 때, 상기 시트 물질 및 인-함유 난연제의 수분 흡수 용이함, 들뜸 및 물리적 특성, 예를 들어, 굽힘 계수의 급격한 감소와 같은 문제 없이 또한 난연성을 얻을 수 있다. 한편, 벤조옥사진은 그 자체로 낮은 수분 흡수성, 우수한 내열성 및 더 좋은 전기적 특성을 지닌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 제공하는 데 있고, 일정 양의 벤조옥사진 수지가 첨가되고 상기 수지의 경화제로서 스티렌-마레익 무수화물(styrene-maleic anhydride) 올리고머가 함께 사용되어 상기 수지 조성물의 수분 흡수성, 내열성 및 수지 조성물의 전기적 특성을 향상시키는 데 있다.

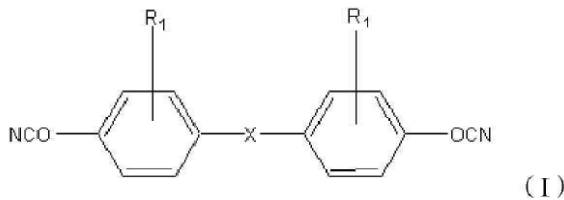
[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 낮은 유전 상수, 낮은 유전 손실 상수, 높은 유리 전이 온도, 낮은 수분 흡수성 및 높은 내열성을 지니는 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 사용하여 제작된 프리프레그를 제공하는 데 있다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 낮은 유전 상수, 낮은 유전 손실 상수, 높은 유리 전이 온도, 낮은 수분 흡수성 및 높은 내열성을 지니는 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 사용하여 제작된 라미네이트를 제공하는 데 있다.

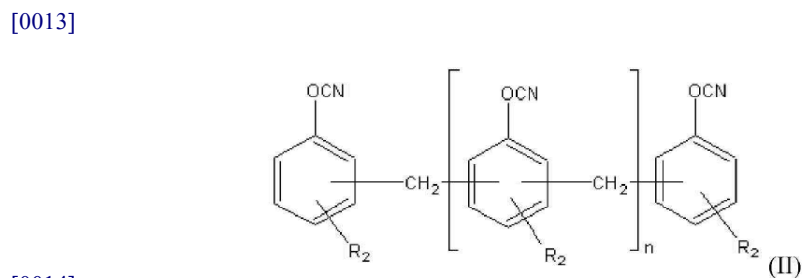
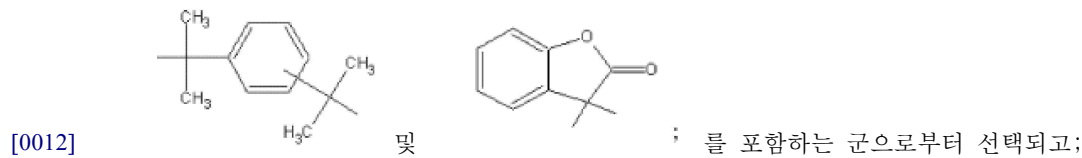
과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 제공하고, 유기 고체물의 중량부에 기초한 (A) 시아네이트 및 시아네이트의 프리폴리머 중 적어도 하나 10-50 중량부; (B) 디하이드로벤조옥사진 고리를 지니는 화합물 적어도 하나 10-50 중량부; (C) 비스마레이미드 수지 적어도 하나 10-50 중량부; (D) 폴리에폭시 화합물 적어도 하나 10-50 중량부; 및 (E) 인-함유 난연제 적어도 하나 5-30 중량부를 포함한다.

[0009] 상기 시아네이트 및 시아네이트의 프리폴리머는 식 (I), (II) 및 (II)의 화합물로부터 형성된 프리폴리머 및 하나 또는 그 이상의 상기 화합물을 포함하는 균으로부터 선택된다.

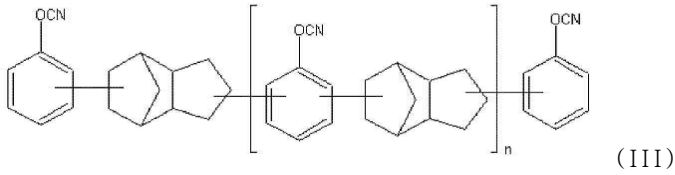


[0010] 상기 식 (I)의 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타내고; X는 -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O-, -S-, -C(=O)-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-



[0014]

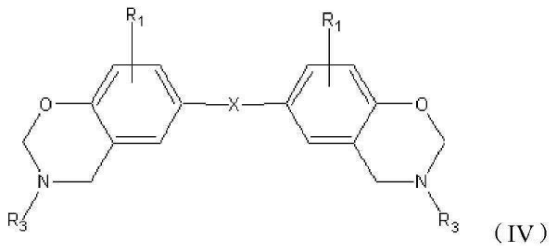
[0015] 상기 식(II)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고, R₂는 H 또는 메틸이고;



[0016]

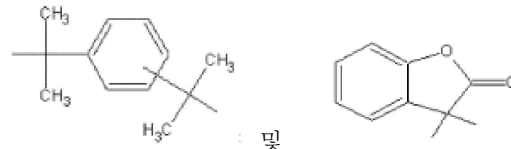
[0017] 상기 식(III)에서 n은 0-10의 임의의 정수이다.

[0018] 상기 디하이드로벤조옥사진 고리를 가지는 화합물은 식 (IV), (V) 및 (VI)의 화합물로부터 형성되는 프리폴리머 및 하나 또는 그 이상의 상기 화합물을 포함하는 균으로부터 선택된다.

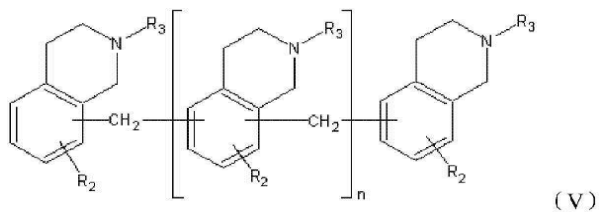


[0019]

[0020] 상기 식(IV)에서 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타내고; X는 -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-,

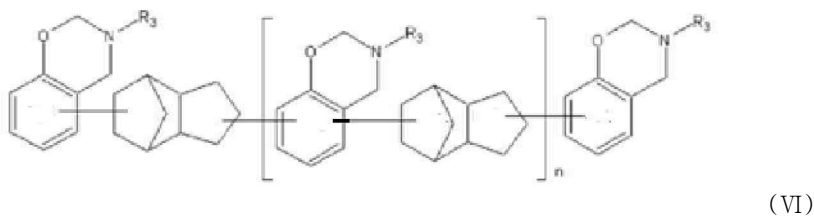


-C(CF₃)₂-, -O-, -S-, -C(=O)-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-,
 는 균으로부터 선택되며; 상기 R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타내고;



[0021]

[0022] 상기 식(V)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고; R₂는 H 또는 메틸이고; R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타내고;

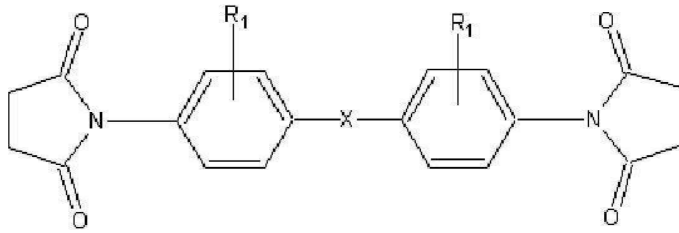


[0023]

[0024] 상기 식(VI)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고; R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타낸다.

[0025] 상기 비스마레이미드 수지는 식(VII)의 화합물로부터 형성되는 프리폴리머 및 하나 또는 그 이상의 상기 화합물

을 포함하는 군으로부터 선택된다.



(VII)

[0026]

[0027]

상기 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타낸다.

[0028]

상기 폴리에폭시 화합물은 (1) 바이페놀 A-형 에폭시 수지, 바이페놀 F-형 에폭시 수지, 바이페놀-형 에폭시 수지를 포함하는 이작용기성 에폭시 수지; (2) 페놀-형 노볼락 에폭시 수지, 바이페놀 A-형 노볼락 에폭시 수지, 오르소크레졸 노볼락 에폭시 수지, 디사이클로펜타다이엔 페놀-형 에폭시 수지를 포함하는 노볼락 에폭시 수지; (3) 9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 변형된 에폭시 수지, 10-(2,5-디하이드록시페닐)-9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 변형된 에폭시 수지, 10-(2,9-디하이드록시나프틸)-9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드를 포함하는 인-함유 에폭시 수지;를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다.

[0029]

상기 인-함유 난연제는 포스파이트 및 이의 화합물, 페녹실포스포니트릴 화합물, 포스파페난스렌 및 이의 유도체를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물이다.

[0030]

상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물 내의 상기 인 함량(content)은 1-5 중량% 내에서 조절되고; 이의 상기 질소 함량은 1-5 중량% 내에서 조절된다.

[0031]

상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물 내의 상기 할로겐 함량은 0.09 중량% 이하로 조절된다.

[0032]

본 발명은 또한 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 사용하여 제작된 프리프레그를 제공하고, 기초재(base material) 및 함침 건조 후에 상기 기초재에 부착된 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 포함하며, 상기 기초재는 부직포(nonwoven fabric) 또는 다른 직물이다.

[0033]

본 발명은 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 사용하여 제작된 라미네이트를 제공하고, 이는 몇몇의 적층된(laminated) 프리프레그를 포함하며, 이의 각각은 기초재 및 함침 건조 후에 상기 기초재에 부착된 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 포함한다.

발명의 효과

[0034]

본 발명은 하기 이로운 효과를 가진다.

[0035]

(1) 본 발명의 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물은 벤조옥사진 및 에폭시 수지와 함께 시아네이트 수지와 반응하는 수지를 포함하여 트리아진 구조를 형성하고, 낮은 CTE, 높은 Tg 및 우수한 유전 특성을 가진다.
 (2) 본 발명의 비할로겐 고-Tg 수지 조성물은 상기 수지로서 더 큰 입체 장애 및 더 느린 반응성을 지니는 벤조옥사진 수지를 사용하고, 고체화에 의해 생산된 하이드록실기가 시아네이트의 고리화를 가속시킬 수 있고, 이로

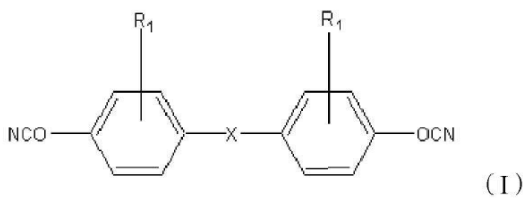
써 상기 전이 금속의 소비를 크게 감소시킨다. 더욱이, 벤조옥사진은 일정 난연성(flame retardant resistance)을 지니고, 또한 인-함유 난연제를 적절한 양으로 조합하여 사용할 때, 상기 시트 물질 및 인-함유 난연제의 수분 흡수 용이함, 들뜸(measling) 및 물리적 특성, 예를 들어, 굽힘 계수의 급격한 감소와 같은 문제 없이 또한 난연성(flame retarding resistance)을 얻을 수 있다. 한편, 벤조옥사진은 그 자체로 낮은 수분 흡수성, 우수한 내열성 및 더 좋은 전기적 특성을 가진다. (3) 본 발명의 비할로겐 고-Tg 수지 조성물 내 에폭시 수지의 첨가는 생산성을 크게 향상시킬 수 있다. 한편, 이미다졸은 경화 촉진제(curing accelerator)로서 양 변화에 의해 상기 수지 조성물의 반응 속도를 조절하기 위해 사용된다. (4) 본 발명의 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물로부터 제작된 상기 프리프레그 및 라미네이트는 낮은 유전 상수, 낮은 유전 손실 상수, 높은 내열성 및 낮은 수분 흡수성을 가짐으로써 현재 비할로겐 고-Tg 구리-피복 기판의 단점, 예를 들어 낮은 내열성, 나쁜 내습성, 나쁜 생산성, 현재 무연납땜(lead-free solder)의 웰딩 공정에 적용하기 어려운 문제점을 극복하고, 결과적으로 다층 회로 기판에 적용 가능하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

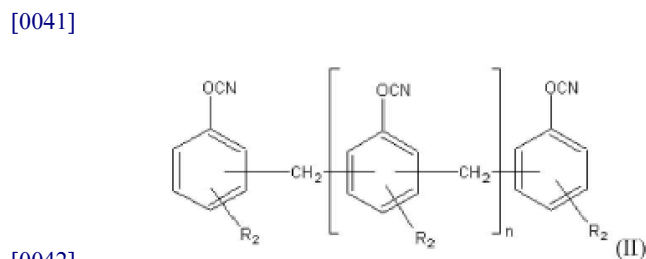
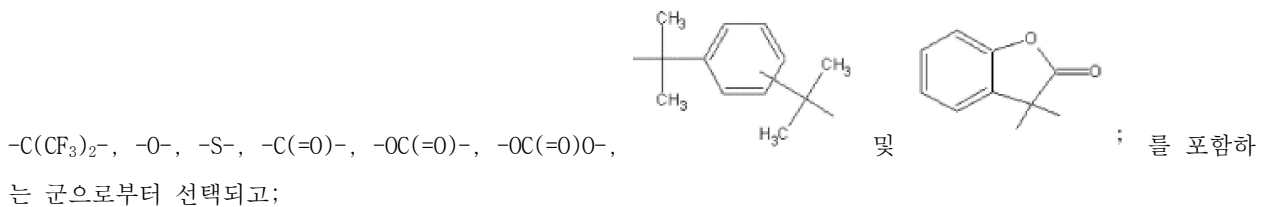
[0036] 본 발명은 유기 고체의 중량부에 기초한 (A) 시아네이트 및 시아네이트의 프리폴리머 중 적어도 하나 10-50 중량부; (B) 디하이드로벤조옥사진 고리를 가지는 화합물 적어도 하나 10-50 중량부; (C) 비스마레이미드 수지 적어도 하나 10-50 중량부; (D) 폴리에폭시 화합물 적어도 하나 10-50 중량부; 및 (E) 인-함유 난연제 적어도 하나 5-30 중량부를 포함하는 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 제공한다.

[0037] 상기 성분은 하기에 상세하게 설명된다.

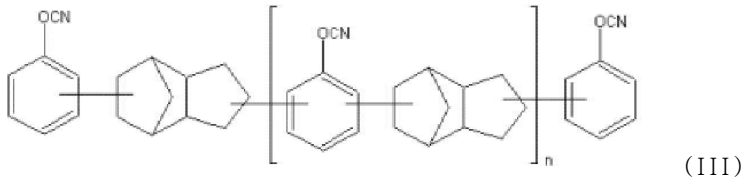
[0038] 본 발명의 상기 성분 (A)는 시아네이트 및 시아네이트의 프리폴리머이고, 이는 폴리머 및 생산품(article)의 열 및 전기적 특징을 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 시아네이트 및 시아네이트의 프리폴리머는 식 (I), (II) 및 (II)의 화합물로부터 형성된 프리폴리머 및 하나 또는 그 이상의 상기 화합물을 포함하는 군으로부터 선택된다.



[0039] [0040] 상기 식 (I)에서 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타내고; X는 -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-,



[0042] [0043] 상기 식 (II)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고, R₂는 H 또는 메틸이고;



[0044]

[0045]

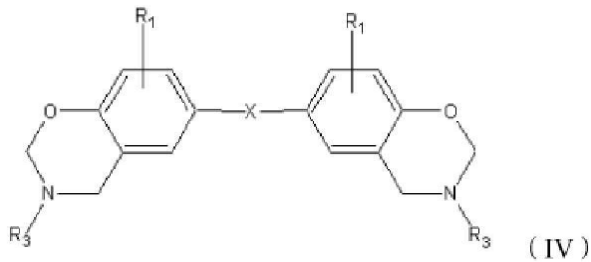
상기 식(III)에서 n은 0-10의 임의의 정수이다.

[0046]

상기 성분 (A)는 상기 화합물의 혼합물, 상기 화합물의 프리폴리머, 상기 화합물의 혼합물의 프리폴리머 및 상기 화합물의 프리폴리머의 혼합물일 수 있다. 프리폴리머는 부분적 트리폴리머화(tripolymerization)에 의해 얻어진 올리고머로 이해된다. 상기 올리고머는 트리아지닐기 뿐만 아니라, 반응하지 않은 시아네이트 에스터기를 포함한다. 시아네이트 에스터는 공지된 화합물이고, 이 중 대부분은 상업적으로 사용 가능하다. 상기 프리폴리머 또한 공지되고, 부분적으로 및 상업적으로 사용 가능하거나 시아네이트 에스터로부터 용이하게 제조된다. 시아네이트 에스터는 10-50 중량부의 양으로 사용된다. 너무 적은 시아네이트 에스터는 요구되는 성능, 예를 들어, 높은 Tg, 낮은 CTE, 낮은 유전 상수 Dk 등을 만족시킬 수 없고; 너무 많은 시아네이트 에스터는 상기 시트 물질의 다른 성능, 예를 들어 내열성, 수분 흡수성 등의 감소에 영향을 미칠 수 있다. 이의 최적의(optimal) 양은 10-30 사이의 중량부이다.

[0047]

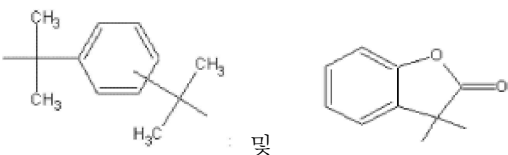
본 발명의 상기 성분 (B)는, 예를 들어, 디하이드로벤조옥사진 고리를 지니는 화합물은 상기 경화된 수지 및 이를 사용하여 제작된 시트 물질의 난연 특성, 흡습성(hygroscopicity), 내열성, 기계적 성능 및 전기적 특성을 증가시키는 데 이롭다. 상기 선택된 벤조옥사진 수지, 예를 들어, 디하이드로벤조옥사진 고리를 가지는 화합물은 식 (IV), (V) 및 (VI)의 화합물로부터 형성되는 프리폴리머 및 상기 화합물의 하나 또는 그 이상을 포함하는 균으로부터 선택된다.



[0048]

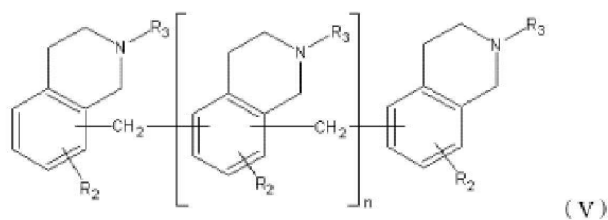
[0049]

상기 식(IV)에서 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타내고; X는 -CH₂-, -CH(CH₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -O-, -S-, -C(=O)-, -OC(=O)-, -OC(=O)O-



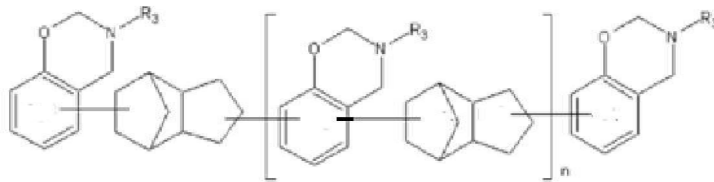
[0050]

를 포함하는 균으로부터 선택되고, 상기 R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타내고;



[0051]

[0052] 상기 식(V)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고; R₂는 H 또는 메틸이고; R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타내고;

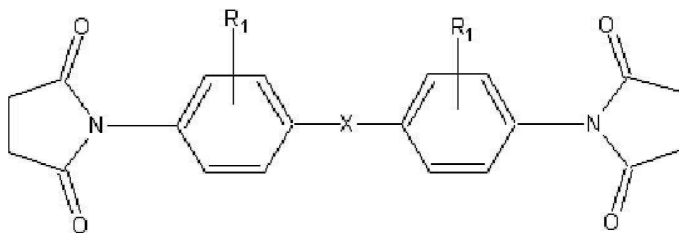


[0053] (VI)

[0054] 상기 식(VI)에서 n은 0-10의 임의의 정수이고; R₃은 메틸 또는 페닐기를 나타낸다.

[0055] 결사슬(side chain), 알칸, 올레핀 결합, 알카인, 아렌을 가지는 상기 백조옥사진 수지는 더 큰 입체 장애 및 느린 반응성을 특징으로 한다. 그러므로 본 발명에서 상기 세 가지 수지가 바람직하게 사용된다. 상기 벤조옥사진 수지는 단독으로 또는 바람직하게는 10-50 중량부, 가장 바람직하게는 10 내지 40 중량부 양의 조합으로 사용될 수 있다.

[0056] 본 발명의 상기 성분 (C), 예를 들어, 비스마레이미드 수지는 높은 내열성, 치수 안정성(dimensional stability) 및 시트 물질의 캡슐화(encapsulating)에 요구되는 우수한 전기적 특성을 가진다. 상기 비스마레이미드 수지는 식(VII)의 화합물로부터 형성되는 프리폴리머 및 하나 또는 그 이상의 상기 화합물을 포함하는 균으로부터 선택된다.



[0057] (VII)

[0058] 상기 R₁은 H, 알칸, 알켄 또는 알카인을 나타낸다. 상기 비스마레이미드 수지는 단독으로 또는 바람직하게 10-50 중량부, 가장 바람직하게는 20 내지 45 중량부 양의 조합으로 사용될 수 있다.

[0059] 본 발명의 상기 성분 (D), 예를 들어, 폴리에폭시 화합물은 상기 경화된 수지 및 이를 사용하여 제작된 기판(base plate)이 요구되는 기초적인 기계적 및 열적 성능을 얻는 것을 가능하게 한다. 디글리시딜 에테르 에폭시 수지가 가장 좋은(the better) 선택이다. 상기 폴리에폭시 화합물은 (1) 바이페놀 A-형 에폭시 수지, 바이페놀 F-형 에폭시 수지 등을 포함하는 이작용기성 에폭시 수지; (2) 페놀-형 노볼락 에폭시 수지, 오르소크레졸 노볼락 에폭시 수지, 바이페놀 A-형 노볼락 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔 페놀-형 에폭시 수지를 포함하는 노볼락 에폭시 수지; (3) 9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 변형된 에폭시 수지, 10-(2,5-디하이드록시페닐)-9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드 변형된 에폭시 수지, 10-(2,9-디하이드록시나프틸)-9,10-디하이드로-9-오바-10-포스파페난스렌-10-옥사이드를 포함하는 인-함유 에폭시 수지를 포함한다. 상기 에폭시 수지는 단독으로 또는 이의 용도에 따라 조합으로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 축합물(condensate)은 바이페놀 F-형 에폭시 수지가 사용될 때 더 좋은 강도(toughness)를 가지고; 상기 축합물은 페놀-형 노볼락 에폭시 수지 또는 오르소크레졸 노볼락 에폭시 수지가 사용될 때 더 높은 유리 전이 온도를 가지며; 인-함유 에폭시 수지를 사용함으로써 난연 작용(flame retardanting)을 위해 요구되는 인 성

본이 제공된다. 상기 에폭시 수지는 바람직하게 10-50 중량부, 가장 바람직하게는 20 내지 45 중량부의 양으로 사용된다.

[0060] 본 발명의 상기 성분 (E), 예를 들어, 상기 인-함유 난연제는 상기 경화된 수지 및 이를 사용하여 제작된 기판(base plate)의 연소 성능을 증가시키기 위해 사용된다. 이에 사용되는 상기 인-함유 난연제는 포스파이트 및 이의 화합물, 페녹실포스포니트릴 화합물, 포스파페난스렌 및 이의 유도체들을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물이다. 유전 상수를 감소시키지 않는 상기 인-함유 난연제가 더 좋은 것이고, 바람직한 인-함유 난연제는 페녹실포스포니트릴 화합물, 포스파이트 화합물 등을 포함한다. 상기 인-함유 난연제는 단독으로 또는 상승적인(synergistic) 난연 효과에 따라 조합으로 사용될 수 있다. 본 발명에서 상기 인-함유 난연제는 5-30 중량부의 양으로 사용된다. 만약 이의 양이 5 중량부 미만(less than)이면, 상기 난연 효과를 얻을 수 없고; 만약 이의 양이 30 중량부 초과(higher than)이면, 시트 물질의 다른 성능이 영향을 받을 수 있으며, 예를 들어 감소된 생산성, 수분 흡수성, 굽힘 강도(bending strength) 등이다. 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물 내의 인 함량은 1-5 중량% 내로 조절되고; 이의 상기 질소 함량은 1-5 중량% 내로 조절된다.

[0061] 본 발명의 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물은 촉매 및 경화 촉진제를 더 포함한다. 상기 촉매는 금속 카복실레이트, 페놀, 알콜, 우레아 유도체, 이미다졸, 금속 킬레이트, 바람직하게는 금속 카복실레이트 및 이의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하고, 예를 들어, 아세틸 아세톤 액시드 금속 염(acetyl acetone acid metal salts) 또는 이미다졸이고, 상기 원소 금속(elemental metal)은 아연, 코발트, 구리, 망간, 철, 니켈, 알루미늄 및 이의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 상기 경화 촉진제는 열경화성 수지의 고체화를 가속(speeding up)시킬 수 있는 임의의 공지된 촉진제일 수 있다. 적합한 상기 촉진제는 다양한 이미다졸, 3차 아민, 4차 아민, 예를 들어, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-헨데실 이미다졸, 벤질디메틸아민, 2, 4, 6-트리(디메틸린메틸)-페놀(DMP-30) 등을 포함하는 군으로부터 선택된다.

[0062] 본 발명에서, 상기 공지된 첨가제, 예를 들어, 열가소성 플라스틱, 무기 벌킹제(Bulking agents), 착색 안료(coloring pigments), 기포방지제(antifoaming agents), 표면조정제(surface conditioning agents), 난연제, UV 흡수제, 항산화제, 흐름조정제(flowing adjustment agents) 등은 요구된다면 첨가될 수 있다. 무기 벌킹제는 상기 조성물의 일부 물리적 특성 효과, 예를 들어, 열팽창계수(CTE)의 감소, 열전도성의 증가 등을 조절하기 위해 주로 사용된다. 상기 필러는 실리카(결정형-, 용융-, 및 구형 실리카를 포함함), 카울린, 질화 붕소, 질화 알루미늄, 알루미늄, 유리 섬유, 실리콘 카바이드, 폴리테트라플루오로에틸렌 등일 수 있고, 요구된다면 상기 필러의 하나 또는 그 이상이 적절하게 선택될 수 있다. 적합한 상기 필러는 실리카이고; 상기 필러의 입자 크기의 적당한 값은 1-15 μm , 바람직하게는 1-10 μm 의 범위이고, 상기 범위 내의 입자 크기를 지니는 상기 필러는 더 좋은 분산성을 가진다. 상기 필러의 양은 바람직하게는 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물 내 유기 고체 총 중량의 10-200%이다.

[0063] 본 발명에서 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 사용하여 제작된 프리프레그는 기초재 및 함침 건조 후에 상기 기초재에 부착된 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 포함하고, 상기 기초재는 부직포 또는 다른 섬유, 예를 들어, 천연 섬유, 유리 합성 섬유 및 무기 섬유이다. 본 발명의 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물은 통상적으로 우선 고체가 첨가되고, 그 후 액체 용매가 첨가되고, 완전히 용해되도록 저어주며, 그 후 수지액(liquid resin) 및 촉진제가 첨가되고, 이어서 균형이 잘 잡히도록 저어주고, 마지막으로 PM (프로필렌 글리콜 메틸 에테르) 용액으로 적절하게 조절됨으로써 제조되고, 상기 용액의 상기 고체 함량이 60-70%가 되어 액체 시멘트를 형성하고, 상기 액체 시멘트에 직물 또는 유리 섬유와 같은 유기 직물을 함침시키고, 상기 함침된 유리 섬유를 160 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 지니는 오븐 내에서 3-6 분 동안 가열 및 건조시켜, 프리프레그를 제조한다.

[0064] 본 발명의 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 사용하여 제작된 라미네이트는 몇몇의 적층된(laminated) 프리프레그를 포함하고, 그 각각은 기초재 및 함침 건조 후에 상기 기초재에 부착된 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물을 포함한다. 상기 라미네이트의 제조 중에, 2 또는 그 이상의 프리프레그 단편(piece)이 가열 또는 압축에 의해 함께 부착되고, 상기 라미네이트는 금속 호일(foil)의 편면 또는 양면에 부착될 수 있고,

이로써 금속 호일 피복 라미네이트를 제작한다. 본 발명의 실시예에서는, 8 단편의 프리프레그 및 1 온스의 금속 포일 2 단편이 함께 적층되고, 핫 프레스(hot press)에 의해 적층되어 양-면 금속 호일 피복 라미네이트를 압축한다. 상기 라미네이트는 필수적으로 하기 요구사항을 만족시켜야 한다: (1) 상기 라미네이션(lamination)의 온도 증가율은 상기 물질 온도가 80-140 °C의 범위일 때, 일반적으로 1.5-2.5 °C/min에서 조절된다; (2) 상기 라미네이션의 압력 설정(setup): 상기 외부 물질 온도가 80-100 °C일 때, 약 350 psi의 최대 압력이 적용된다; (3) 상기 물질 온도는 경화 중에 90 분 동안 195 °C로 조절된다. 상기 금속 호일은 구리 호일, 니켈 호일, 알루미늄 호일 및 SUS 호일 등이고, 상기 물질은 제한되지 않는다.

[0065] 상기 제작된 라미네이트의 유전 상수, 유전 손실 상수, 내열성, 수분 흡수성, 유리 전이 온도, 난연성이 측정되고, 하기 실시예에서 더욱 상세하게 기재되고 설명된다.

[0066] 실시예 1-4 및 비교예 1-2를 주목하라.

[0067] 본 발명의 실시예는 하기에 상세하게 기재되나, 본 발명은 실시예의 범위로 제한되지 않는다. 별도로 기재되어 있지 않다면, 부분(part)은 중량부를 나타내고, %는 "중량 %"를 나타낸다.

- [0068] (A) 시아네이트 및 이의 프리폴리머
- [0069] (A-1) PRIMASET PT15 (상표명 LongSa)
- [0070] (B) 디하이드로벤조옥사진을 가지는 화합물
- [0071] (B-1) LZ8282 (Huntsman Advanced Materials)
- [0072] (B-2) 알릴 비스페놀 A 벤조옥사진(쓰촨 대학교에 의해 제공됨)
- [0073] (C) 비스마레이미드 수지 BMT-01 (상표명 Wuhan Honghu)
- [0074] (D) 폴리에폭시 화합물
- [0075] (D-1) NC 3000L (DIC)
- [0076] (D-2) XZ92530 (DOW 화학)
- [0077] (E) 인-함유 난연제
- [0078] (E-1) PX-200 (Daihachi Chemical Industry Co.,Ltd)
- [0079] (E-2) XZ92741 (DOW 화학)
- [0080] (F) 촉매
- [0081] (F-1) 2-메틸-4-에틸이미다졸 (SHIKOKU 화학 회사)
- [0082] (F-2) 아연 옥토에이트
- [0083] (G) 필터

[0084] 구형 실리콘 마이크로파우더 (1-10 μm의 평균 입자 크기 및 99% 이상의 순도를 가짐)

표 1

[0085] 실시예 1-4 및 비교예 1-2의 조성물의 제제(중량부)

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
A	44	30	16	48	40	65

B-1	12		44			10
B-2		18		8		
C	16	24	28	16	20	10
D-1	18		12		30	15
D-2		25		28		
E-1		3		5		10
E-2	10		10	5	10	
F						
F-1	0.1		0.1	0.1		0.2
F-2	0.008	0.013			0.022	
G	100	120	80	150	100	100

표 2

특징 평가

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
유리전이온도(℃)	203	195	198	196	200	220
박리 강도 (Peeling strength)	1.30	1.25	1.28	1.27	1.30	1.27
내연소성	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
내납땜성 (박리)(delamination)	0	0	0	0	0	0
내납땜성 (흰색 플라그) (white plague)	0	0	0	0	0	0
수분흡수성(%)	0.22	0.21	0.20	0.29	0.6	0.7
유전 상수(1GHz)	4.4	4.1	4.5	4.0	4.6	4.1
유전 손실(1GHz)	0.006	0.005	0.006	0.005	0.006	0.006
CTE (30-260 ℃)	2.8	3.0	2.7	2.8	2.8	2.6
할로젠 함량 (%)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

[0086]

[0087]

상기 특징은 하기 방법에 의해 측정된다.

[0088]

(a) 유리 전이 온도 (℃)

[0089]

시차주사 열량측정법(differential scanning calorimetry)에 따라, IPC-TM-650 2.4.25 하에서 규정된 DSC 방법이 측정을 위해 수행된다.

[0090]

[0091]

(b) 박리 강도 (Peeling strength)

[0092]

IPC-TM-650 2.4.8에 따른 방법에서, "열응력(thermal stress) 이후"의 시험 조건에 따라, 금속 커버 코팅의 상기 필링 강도가 시험된다.

[0093]

(c) 내연소성

[0094]

UL94에 따름.

[0095]

(d) 내납땜성

[0096]

압력 조리 장치(pressure cooking device)(121 ℃, 105 kPa)에서 2 시간 동안 유지된 상기 샘플 (100x100 mm의 크기를 가지는 기초재)이 20 초 동안 260 ℃로 가열된 납땜조(solder bath)에 함침되고, 육안으

로 (h1) 박리의 상태(presence), (h2) 흰색 플라그 또는 주름의 상태를 확인한다. 상기 표에서 ○ 는 변화 없음을 나타내고; △ 는 흰색 플라그를 의미하며; X는 박리를 나타낸다.

- [0097] (e) 수분 흡수성 (%)
- [0098] IPC-TM-650 2.6.2.1에 따름.

- [0099] (f) 유전 상수 및 유전 손실 (1 GHz)
- [0100] 스트립 라인을 사용하는 공명법(resonance method)에 따라, 1 GHz에서 유전 손실 및 유전 손실 요소가 IPC-TM-650 2.5.5.5에 따라 측정된다.

- [0101] (g) 열팽창계수(CTE)
- [0102] IPC-TM-650 2.4.24에 따라, 인쇄용 기판 및 절연 처리된 기초재의 Z-축 CTE가 측정되었다.

- [0103] (h) 할로겐 함량 (%)
- [0104] JPCA-ES-01-2003 비할로겐 구리 피복 기판 시험 방법에 따라, 상기 구리 피복 호일 라미네이트의 할로겐 함량이 산소 플라스크 연소 및 이온 크로마토그래피에 의해 측정되었다.

- [0105] 상기 결과에 따라, 본 발명이 낮은 유전 상수, 낮은 유전 손실 요소, 높은 유리 전이 온도, 내연소성, 내납땜성 및 수분 흡수성의 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 한편, 생산성, 시트 물질의 할로겐 함량은 JPCA 하에서 상기 비할로겐 요구 범위에 포함되고, 난연 시험 UL94에서 V-0 표준을 얻을 수 있다. 본 발명의 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물은 상기 시아네이트 수지, 벤조옥사진 수지, 비스마레이미드 수지 및 에폭시 수지의 상승적인 특성을 충분히 활용하고, 상기 할로겐 함량은 0.09% 이하로서, 환경 보호 효과를 얻는다. 본 발명의 상기 비할로겐 고-Tg 수지 조성물로부터 제작된 인쇄 회로 기판은 일반적인 FR-4 인쇄 회로 기판과 동등한 기기적 성능 및 내열성을 지닐 뿐만 아니라, 우수한 고-Tg 유전 성능을 지니고, 상기 인쇄 회로 기판 상의 고 Tg 전송 시스템의 요구에 부합할 수 있다.

- [0106] 상기 진술한 실시예들은 본 발명의 적합한 실시예일 뿐이다. 당해 기술분야의 통상의 기술자들에 대해 말하자면, 서로 다른 다양한 상응하는 변화 및 개조가 본 발명의 기기적 해결 및 기기적 개념에 기초하여 만들어질 수 있고, 이러한 모든 변화 및 개조는 본 발명의 청구항 보호범위에 포함되어야 한다.