

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B32B 15/08
H05K 1/03
B32B 7/02

(45) 공고일자 1999년09월01일
(11) 등록번호 10-0218023
(24) 등록일자 1999년06월08일

(21) 출원번호	10-1991-0024637	(65) 공개번호	특1992-0011714
(22) 출원일자	1991년12월27일	(43) 공개일자	1992년07월24일
(30) 우선권주장	7/635,087 1990년12월28일 미국(US)		
(73) 특허권자	제너럴 일렉트릭 캄파니 제이 엘. 차스킨, 버나드 스나이더, 아더옴. 킹 미합중국 뉴욕 웨벡테디 원 리버 로우드		
(72) 발명자	마이클 제랄드 미닉크		
(74) 대리인	미합중국 오하이오 43812 코속튼 스투어트 레인 1295 김창세, 장성구		

심사관 : **성영환**

(54) 저 유전상수의 얇은 기재용 열가소성 필름, 강화 중공 유리 미세구 강화 적층품

요약

본 발명은 하나 이상의 폴리에테리미드 또는 폴리페닐렌 옥사이드 열가소성 수지로 된 코어를 포함하는, 금속-피복된 전기 적층품에 관한 것이다. 중공 유리 미세구-충진된 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시 중간층 한 쌍이 상기 코어의 각측면에 결합된다. 마지막으로, 상기 충진된 중간층에 한쌍의 금속 포일층이 결합되어 본 발명의 적층품을 생성한다. 상기 적층품은 약 0.010 인치 미만의 두께, 약 3 이하의 유전율 및 약 10 중량% 이상의 HGM 함량을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 적층품은 약 200 내지 235°C의 가공 온도에서 실질적인 변형을 피할 수 있을 정도로 높은 연화점을 갖는다.

명세서

[발명의 명칭]

저 유전상수의 얇은 기재용 열가소성 필름, 강화 중공 유리 미세구 강화 적층품

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 유전체로 유용한 수지 조성물, 보다 특히 저 유전상수를 가진 얇은 기재를 제조하기 위한, 열가소성 필름 및 강화 중공 유리 미세구 강화 적층품의 결합에 관한 것이다.

많은 폴리페닐렌 에테르/폴리에폭사이드 조성물은 양호한 유전 특성을 가지며, 회로 기판 제작에 유용하다고 공지되어 있다. 그러나, 대부분의 경우, 이들은 하나 이상의 특성에서 결함을 갖기 때문에 광범위한 상업적 용도를 갖지 못해 왔다. 따라서, 폴리페닐렌 에테르가 탁월한 유전체이고 폴리에폭사이드와의 배합물의 특성이 이러한 면에서 양호하지만, 이들은 회로기판이 세정에 견디기 위해 필요한 내용매성이 부족하다.

연소성, 납땀성 및 고온 내성과 같은 영역에서도 다른 결함들이 있다. 더구나, 대량으로 회로 기판을 효과적으로 제조하기에는 상기 조성물을 경화하는데 필요한 시간이 너무 길다.

인쇄 회로 기판 제작에 사용되는 수지 조성물은 탁월한 유전 특성 외에 고도의 난연성을 가져야 한다. 일반적으로 UL(Underwriters Laboratories) 시험법 UL94 에 의해 측정할 때 V-1 등급을 필요로 하며, 보통 V-0가 필수적이다. V-0 등급은 모든 시행에서 10초 이하의 불꽃 소멸시간(FOT)을 갖고 5개의 샘플에 대해 50초 이하의 누적 FOT를 가져야 한다. 실제적으로, 구입자들은 흔히 35초의 최대 누적 FOT를 요구한다.

제조된 기판은 실질 중량이 손실되어서는 안되며, 세정에 통상 사용되는 용매인 염화 메틸렌과 접촉시에 그의 표면이 손상되어서는 안된다. 인쇄회로와의 전도성 접촉은 전형적으로 납땀에 의해 형성되기 때문에, 기판은 288°C의 액체 땀납에 노출시에 가장 낮은 %의 두께 증가율(Z-축 팽창)로 입증되는 땀납-저항성을 가져야 한다. 경화된 재료의 이들 특성 외에도, 비교적 짧은 경화 시간이 매우 바람직하다.

얇은(두께 0.010 인치 미만)적층품을 개발하기 위해서는, 신호 트레이스와 지반면 사이의 결합 캐패시턴스를 최소화 하고 신호 전파 임피던스와 시간지연 및 인접한 신호 트레이스들 간의 크로스-토크(crosstalk)를 최소화 하기 위해 인쇄 배선기판 다층 구조물에 사용하는 적층품 코어의 유전상수 및 방열 계수가 매우 작아야 한다. 적층품 코어의 유전상수 및 방열계수를 낮추는 한가지 방법은 수지 시스템에 중공 유리 미세구(HGM)를 혼입시키는 것이다. 예를들면, 미합중국 특허 제 4,661,301호에는 수직 압출 이중 벨트 프레스 배열에 의한 HGM 이 충진된 수지가 제안되어 있다. 일본 특허 공보 소 62-48710(출원번호: 소 60-187917)에는 폴리페닐렌옥사이드(PP0) 가교된 수지, 개시제 및 5 내지 50%의 실리카 또는

HGM을 포함하는 배합물이 제시되어 있다. 독일 특허 제 3,711,238 호에는 에폭시/경화제 시스템에서 5 내지 40% HGM 함량을 가진 직물 플라이가 제시되어 있다. 미합중국 특허 제 4,238,641 호에는 밀폐된 R.F. 코넥터 및 동축 케이블용 에폭시/HGM 복합체 시스템이 제안되어 있다.

미 합중국 특허 제 4,141,055 호에는 크로스-오버(cross-over) 구조물용 UV 경화성 에폭시/HGM 시스템이 제안되어 있다. 마지막으로 하이닝(Haining)과 허보오(Herbaugh)는 1979년 IBM 출판물에서 에폭시 수지 시스템을 20 내지 200 마이크론의 HGM 입자로 충전시켜(0.5 내지 2 마이크론의 벽 두께) 유전상수(Er)를 3.5에서 2 미만으로 낮추는 방법을 제시하였다.

얇은 적층품(0.010 인치 미만)의 경우, HGM 충전된 열경화성 배합물(10 중량% 이상의 HGM 함량)은 매우 취성인 경향이 있다. 따라서, 상기 얇은 적층품의 취성을 감소시키면서도 개선된 유전 특성 및 난연성을 제공할 필요가 있다.

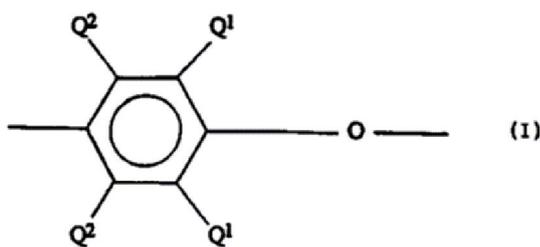
본 발명은 하나 이상의 폴리에테리미드 또는 폴리페닐렌 옥사이드 열가소성 수지로 된 코어를 포함하는, 금속-피복된 전기 적층물에 관한 것이다. 한쌍의 중공 유리 미세구-충진된 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시 중간층이 코어의 각 측면에 결합된다. 마지막으로, 상기 충전된 중간층에 한쌍의 금속 포일층이 결합되어 본 발명의 적층품을 생성한다. 상기 적층품은 약 0.010 인치 미만의 두께, 약 3 이하의 유전상수 및 약 10 중량% 이상의 HGM 함량을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 적층품은 약 200 내지 235°C 의 가공 온도에서 실질적인 변형을 피할 수 있을 정도로 높은 연화점을 갖는다.

HGM-강화 수지층은 PP0/에폭시 배합물로 제조된다. 1988년 7월 14일자로 출원되어 계류중인 미합중국 특허원 제 219,106 호에는 할로겐-비함유 비스페놀 폴리글리시딜 에테르, 할로겐-비함유 에폭시화 노볼락 및 아릴 치환제로서 브롬을 함유하는 비스페놀로부터 제조된 부분 경화된(업스테이지된) 생성물을 함유하는 경화성 폴리페닐렌 에테르/폴리에폭사이드 조성물이 기술되어 있다. 1988년 12월 22일자로 출원되어 계류중인 미합중국 특허원 제 288,214호에는, 폴리에폭사이드 조성물이 분자당 평균 하나 이하의 지방족 히드록실기를 갖고 아릴 치환제로서 약 10% 내지 30% 의 브롬을 함유하는 단량체성 비스페놀 폴리글리시딜 에테르를 기본으로 하는, 경화성 폴리페닐렌 에테르/ 폴리에폭사이드 조성물이 기술되어 있다.

그러나, 본 발명에 바람직한 PP0/에폭시 수지 시스템은 1990년 8월 31일자로 출원되어 계류중인 미합중국 특허원 제 07/575,925호에 기술되어 있다. 이 특허원에 기술되어 있는 바와같이, 바람직한 경화성 조성물은 약 5% 이상의 화학 결합된 브롬을 함유하며, (a) 약 25% 내지 50% 의 하나 이상의 폴리페닐렌 에테르 또는 폴리페닐렌옥사이드(PP0); (b) 약 40% 내지 60% 의, (i) 비스페놀의 할로겐-비함유 디글리시딜 에테르와 아릴 치환제로서 브롬을 함유하는 비스페놀과의 반응 생성물을 포함하는, 브롬화된 업스테이지된 폴리에폭사이드 조성물 약 35% 내지 45% 및(ii) 분자당 평균 하나 이하의 지방족 히드록실기를 갖고 아릴 치환제로서 약 10% 내지 60% 의 브롬을 함유하는 최소한 하나의 비스페놀 폴리글리시딜 에테르를 포함하는 폴리에폭사이드 조성물 약 55% 내지 65%를 포함하는 배합물; (c) 약 5% 이하의 할로겐-비함유 에폭시화 노볼락; (d) 촉매 효과량의 촉매; 및 (e) 불활성 용매를 포함한다.

우선, 본 발명의 경화성 조성물의 배합에 유용한 폴리페닐렌 에테르를 참조해보면, 폴리페닐렌 에테르는 여러개의 하기 구조식(1)의 단위를 포함한다.

화학식 1



상기식에서, Q¹ 은 각각 독립적으로 할로겐, 1차 또는 2차 저급 알킬(즉, 탄소수 7 이하의 알킬), 페닐, 할로알킬, 아미노알킬, 히드록시카본옥시 또는 할로하이드로카본옥시(이때, 두 개 이상의 탄소원자가 할로겐 및 산소원자를 분리함)이고;

Q² 는 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 1차 또는 2 차 저급의 알킬, 페닐, 할로알킬, 하이드로카본옥시 또는 할로 하이드로카본옥시(Q¹에 대해 정의한 바와 같음)이다.

적합한 1차 저급 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, n-아밀, 이소아밀, 2-메틸부틸, n-헥실, 2,3-디메틸부틸, 2-,3- 또는 4- 메틸펜틸 및 상응하는 헥틸기가 있다. 2차 저급 알킬기의 예로는 이소프로필, 2급-부틸 및 3-펜틸이 있다. 알킬 라디칼이 분지형인 것 보다는 직쇄인 것이 바람직하다. 대부분, Q¹은 각각 알킬 또는 페닐, 특히 C₁₋₄ 알킬이고, Q² 는 각각 수소이다.

폴리페닐렌 에테르의 단독중합체 또는 공중합체 둘다를 포함한다. 적합한 단독중합체는 예를들면 2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위를 함유하는 것들이다. 적합한 공중합체로는 예를 들면 2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌 에테르 단위와 함께 상기 단위를 함유하는 랜덤 공중합체들이 있다. 많은 적합한 랜덤 공중합체들 뿐만 아니라 단독 중합체들이 특허 문헌에 기술되어 있다.

또한, 분자량, 용융 점도 및/또는 충격 강도와 같은 특성들을 조절하는 잔기를 함유하는 폴리페닐렌 에테르가 포함된다. 상기 중합체들은 특허 문헌에 기술되어 있으며, 폴리페닐렌 에테르상에 공지된 방법으로 상기 비-히드록시-함유 비닐 단량체, 예를들면 아크릴로니트릴 및 비닐 방향족 화합물(예: 스티렌), 또는 상기 비-히드록시-함유 중합체, 예를들면 폴리스티렌 및 탄성중합체를 그래프트 시킴으로써 제조할 수도 있다. 생성물은 전형적으로 그래프트된 잔기 및 그래프트되지 않은 잔기 둘다를 함유한다. 기타 적합한 중합체는 커플링된 폴리페닐렌 에테르(이 때, 커플링제는 공지된 방식으로 두 개가 폴리페닐렌 에테르 쇠중의 히드록시기와 반응하여 히드록시기와 커플링제의 반응 생성물을 함유하는 보다 고분자량의 중합체를 생성한다)이다. 커플링제의 예로는 저분자량 폴리카보네이트, 퀴논, 헤테르사이클 및 포르말이 있다.

본 발명의 목적을 위해서는, 폴리페닐렌 에테르는 겔 침투 크로마토그래피로 정할 때 약 3,000 내지 40,000 범위, 바람직하게는 약 12,000 이상, 및 가장 바람직하게는 약 15,000 이상의 수평균 분자량과 약 20,000 내지 80,000 범위의 중량평균 분자량을 갖는다. 그의 고유 점도는 25°C에서 클로로포름중에서 측정할 때 약 0.15 내지 0.16dl/g 범위가 대부분이다.

폴리페닐렌 에테르는 전형적으로 하나 이상의 상응하는 모노히드록시 방향족 화합물의 공지된 산화성 커플링에 의해 제조된다. 특히 유용하고 쉽게 구입할 수 있는 모노히드록시 방향족 화합물은 2,6-크실레놀(Q¹ 이 각각 메틸이고, Q² 가 각각 수소인 생성물은 전형적으로 그래프트된 잔기 및 그래프트되지 않은 잔기 둘다를 함유한다. 기타 적합한 중합체는 커플링된 폴리 페닐렌 에테르(이때, 커플링제는 공지된 방식으로 두 개의 폴리페닐렌 에테르 쇠중의 히드록시기와 반응하여 히드록시기와 커플링제의 반응 생성물을 함유하는 보다 고분자량의 중합체를 생성한다)이다. 커플링제의 예로는 저분자량 폴리카보네이트, 퀴논, 헤테르사이클 및 포르말이 있다.

본 발명의 목적을 위해서는, 폴리페닐렌 에테르는 겔 침투 크로마토그래피로 측정할 때 약 3,000 내지 40,000 범위, 바람직하게는 약 12,000 이상, 및 가장 바람직하게는 약 15,000 이상의 수평균 분자량과 약 20,000 내지 80,000 범위의 중량평균 분자량을 갖는다. 그의 고유 점도는 25°C에서 클로로포름중에서 측정할 때 약 0.15 내지 0.16dl/g 범위가 대부분이다.

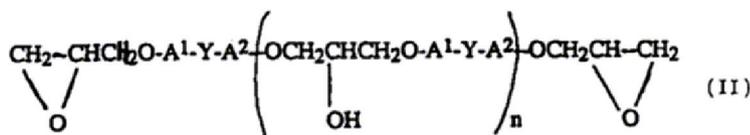
폴리페닐렌 에테르는 전형적으로 하나 이상의 상응하는 모노히드록시 방향족 화합물의 공지된 산화성 커플링에 의해 제조된다. 특히 유용하고 쉽게 구입할 수 있는 모노히드록시 방향족 화합물은 2,6-크실레놀(Q¹ 이 각각 메틸이고, Q² 가 각각 수소인 경우이다)이며, 이때 중합체는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르) 및 2,3,6-트리메틸페놀(각각의 Q² 및 하나의 Q² 가 메틸이고, 나머지 하나의 Q² 가 수소인 경우이다)로서 특징지워질 수 있다.

본 발명의 목적에 특히 유용한 폴리페닐렌 에테르는 여러 특허 및 공보에 기술된 바와 같은, 아미노알킬-치환된 말단기를 가진 분자를 포함하는 것들이다. 그러한 분자는 주로 상당량, 전형적으로 약 90 중량% 정도의 폴리페닐렌 에테르로 이루어진다. 이 유형의 중합체는, 산화성 커플링 반응 혼합물의 구성 성분중 하나로서 적당한 1차 또는 2 차 모노아민을 혼합함으로써 수득할 수도 있다.

전술한 내용으로부터, 본 분야의 전문가들은 본 발명에 사용하기에 적합한 폴리페닐렌 에테르에는 구조적 단위 또는 보조적인 화학적 특징의 변화와 상관없이 현재 공지된 모든 것들이 포함됨을 알 수 있을 것이다.

브롬화된 업스테이지된 폴리에폭사이드 조성물(성분 (i))은 하나의 시약이 최소한 할로겐-비함유 비스페놀 폴리글리시딜 에테르인, 둘 또는 세 시약의 반응에 의해 제조된다. 이 유형의 가장 통상적인 화합물은 비스페놀과 에피클로로히드린의 반응에 의해 제조된다. 본 명세서에서 사용된 비스페놀이란 용어는 지방족 또는 치환족 잔기에 결합된 두 개의 히드록시페닐기를 함유하고 또한 방향족 치환제를 함유할 수도 있는 화합물을 의미한다. 상기 화합물은 하기식(II)으로 나타내어질 수 있다.

화학식 2



상기식에서, n 은 1 이하의 평균값을 갖고, A¹ 및 A² 는 각각 일한 2가 방향족 라디칼이며, Y는 하나 또는 두 개의 원자가 Y 와 관련된 A¹ 과 A² 를 분리시키는 가교 라디칼이다.

상기 식(II)에서, A¹ 및 A² 는 치환되지 않은 페닐렌 또는 그의 치환된 유도체일 수 있으며, 치환체(하나 이상)의 예로는 알킬, 니트로, 알콕시 등이 있다. 치환되지 않은 페닐렌 라디칼이 바람직하다. A¹ 및 A²

중 하나가, 예를들면 o- 또는 m-페닐렌이고 나머지 하나가 p-페닐렌일 수도 있으나, 둘다 p-페닐렌인 것이 바람직하다.

가교 라디칼 Y는 하나 또는 두 개의 원자, 바람직하게는 하나의 원자가 A¹ 과 A²를 분리하는 라디칼이다. 대부분 탄화수소 라디칼, 특히 메틸렌, 사이클로헥실메틸렌, 에틸렌, 이소프로필리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로헥실리덴 또는 사이클로펜타데실리덴과 같은 포화 라디칼, 보다 특히 갠-알킬렌(알킬리덴) 라디칼 및 가장 바람직하게는 이소프로필리덴이다. 그러나, 또한, 탄소와 수소 이외의 원자를 함유하는 라디칼, 예를들면 카보닐, 옥시, 티오, 술폭시 및 술포도 포함된다.

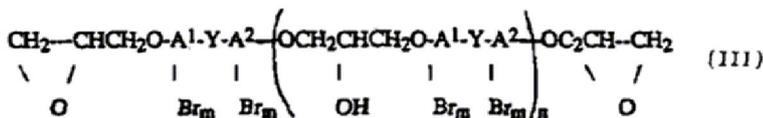
바람직한 물질은 쉘 케미칼 캄파니(Shell ChemincaI Co.)에서 시판하는 EPON 825(n=0) 및 EPON 828(n=약 0.14)을 비롯한, 에피클로로히드린과 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판(비스페놀 A)의 시판 반응 생성물이다.

제2의 시약은 방향족 고리의 치환제 형태로 브롬을 함유하는 비스페놀, 보통 비스페놀 A의 브롬화된 유도체 하나 이상이다. 본 발명에 따르는 그의 목적은 원칙적으로 난연성을 제공하는 것이다. 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐) 프로판이 그의 구입성, 비교적 낮은 가격 및 본 발명의 목적에 대한 특별한 적합성 때문에 이 반응물로서 바람직하다.

성분(ii)는 하나 이상의 비스페놀 폴리글리시딜 에테르를 포함하는 폴리에폭사이드 조성물이다. 이 조성물은 보통 상기 에테르들의 혼합물을 포함하며, 이 혼합물의 성분들중 일부는 할로겐-비함유이고, 나머지는 아릴 치환제로서 브롬을 함유한다. 이 중의 브롬의 총량은 약 10 내지 60 중량% 이다.

이 유형의 화합물은 통상 비스페놀과 에피클로로히드린의 반응에 의해 제조된다. 본 명세서에서 사용된 비스페놀이란 용어는 지방족 또는 치환족 잔기에 결합된 두 개의 히드록시페닐기를 함유하고 또한 방향족 치환제를 함유할 수도 있는 화합물을 의미한다. 상기 화합물은 하기식(III)으로 나타내어질 수 있다.

화학식 3



상기식에서, m 은 0 내지 4 이고, n 은 1 이하의 평균 값을 갖고, A¹ 및 A² 는 각각 일한 2가 방향족 라디칼이며, Y는 하나 또는 두 개의 원자가 Y 와 관련된 A¹ 과 A²를 분리시키는 가교 라디칼이다.

상기 식(III)에서, A¹ 및 A² 는 비치환 페닐렌 또는 그의 치환된 유도체일 수 있으며, 치환제(하나 이상)의 예로는 알킬, 니트로, 알콕시 등이 있다. 치환되지 않은 페닐렌 라디칼이 바람직하다. A¹ 및 A² 중 하나가, 예를들면 o- 또는 m-페닐렌이고 나머지 하나가 p- 페닐렌일 수도 있으나, 둘다 p-페닐렌인 것이 바람직하다.

가교 라디칼 Y 는 하나 또는 두 개의 원자, 바람직하게는 하나의 원자가 A¹ 과 A² 를 분리하는 라디칼이다. 대부분 탄화수소 라디칼, 특히 메틸렌, 사이클로헥실메틸렌, 에틸렌, 이소프로필리덴, 네오펜틸리덴, 사이클로헥실리덴 또는 사이클로펜타데실리덴과 같은 포화 라디칼, 보다 특히 갠-알킬렌(알킬리덴) 라디칼 및 가장 바람직하게는 이소프로필리덴이다. 그러나, 또한 탄소와 수소 이외의 원자를 함유하는 라디칼, 예를들면 카보닐, 옥시, 티오, 술폭시 및 술포도 포함된다.

대부분의 경우, 성분(ii)는 두 개 이상의 비스페놀 폴리글리시딜 에테르를 포함하는데, 하나는 브롬화된 것(m 이 1 내지 4, 바람직하게는 2 이다)이고 나머지 하나는 브롬을 함유하지 않는 것(m 이 0 이다)이다. 이의 분량은 성분(ii)에 필요한 브롬 함량 약 10 내지 60%를 기준으로 한다. 바람직한 물질은 쉘 케미칼 캄파니에서 시판하는 EPON 825(n=0) 및 EPON 828(n=약 0.14)을 비롯한, 에피클로로히드린과 2,2-비스(4-히드록시페닐) 프로판(비스페놀 A)의 시판 반응 생성물 및 에피클로로히드린과 테트라브로모비스페놀 A 로부터 제조된 유사 생성물이다. 브롬화된 화합물의 주요 목적은 난연성을 제공하는 것이다.

성분(ii)를 성분(i)과 블렌딩하여 경화성 조성물의 폴리에폭사이드 성분(b)을 배합한다. 그러나, 달리, 성분(ii)를 비스페놀의 할로겐-비함유 디글리시딜 에테르 및 브롬화된 비스페놀 성분과 합한 후, 이들 세 성분을 반응시켜 저 분자량, 고 브롬 함량의 잔기를 생성시킬 수 있다.

성분(i) 및 경우에 따라서는 성분(ii)를 형성하는 시약을 포함하는 반응 혼합물을 주로 약 120 내지 225°C, 바람직하게는 약 140 내지 200°C 및 가장 바람직하게는 약 160 내지 200°C 범위의 온도에서, 촉매량의 하나 이상의 염기성 시약 존재하에 가열한다. 상기 혼합물이 필수적으로 상기 시약들로 이루어지는 것이 바람직하다. 즉, 이들 시약이 그의 신규하고 필수적인 특성들에 기여하는 유일한 것들이다.

트리아릴포스핀, 특히 트리페닐포스핀이 저함량에서의 효과성, 부반응 유발에 대한 낮은 경향 및 반응 완료후에 존재하는 경우의 중성 때문에 바람직한 염기성 반응물이다. 촉매의 분량은 전형적으로 약 0.1 내지 0.5 중량% 이다. 이 반응은, 특히 트리아릴포스핀을 촉매로 사용하는 경우, 질소와 같은 불활성

대기에서 수행하는 것이 바람직하다. 약 125°C 이하의 비점을 가진 불활성 유기용매, 보통 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소를 사용할 수도 있지만 이들은 보통 비점 면에서 유리하지 못하다.

이렇게 수득된 수지 조성물의 구조는 완전히 알려져 있지 않다. 이것은 브롬화된 잔기가 분자 구조의 일부를 구성하는, 일반식(III)의 화합물로부터 유도된 업스테이지된 (즉, 부분경화된) 조성물로 여겨진다.

임의적인 시약(c)는 하나 이상의 할로겐-비함유 에폭시화 노블락이다. 그의 전구체로 사용하기에 적합한 노블락은 본 분야에 공지되어 있으며, 전형적으로 페놀(주로 바람직함)크레졸 또는 t-부틸페놀과 같은 히드록시방향족 화합물과 포름알데히드의 반응에 의해 제조된다. 이어서, 노블락을 에피클로로히드린과 같은 에폭시제와 반응시켜 반응물(c)로 유용한 수지를 생성시킨다.

다양한 에폭시화 노블락이 시판되고 있으며, 그들중 아무 것이나 본 발명에 따라 사용할 수 있다. 보통, 에폭시화 노블락이 유리 페놀성 수소원자를 거의 함유하지 않는 것이 매우 바람직하다.

성분(d)는 에폭시 수지용 경화제로 효과적인 촉매, 예를 들면 이미다졸류 및 아릴렌 폴리아민이다. 특히 유용한 이미다졸류는 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1,2,-디메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-헥타데이실이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸 및 1-(2-시아노에틸-2-페닐)이미다졸이다.

대표적인 유용한 아릴렌 폴리아민으로는 예를들면, 디에틸톨루엔 디아민, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀 및 3-페닐-1, 1-디메틸 우레아가 있다. 시판 이미다졸-아릴렌 폴리아민 혼합물을 사용할 수 있으며, 특히 바람직한 혼합물은 방향족 고리에 많은 양의, 전형적으로 셋 이상의 알킬 치환체를 가진 아릴렌 폴리아민을 함유한다. 디에틸메틸-치환된 m- 및 p- 페닐렌디아민이 일반적으로 가장 바람직한 폴리아민이다.

또밖에도, 직물 강화재의 습윤성을 개선하기 위해 가한 실란 커플링제가 경화성 배합물에서 효과적인 촉매 행동을 나타내었다. 평가한 실란은 3-(2-아미노에틸)-아미노프로필 트리 메톡시실란, 감마- 아미노프로필 트리에톡시실란 및 글리시독시프로필 트리에톡시실란이다. 아미노-함유 실란이 더 효과적인 것으로 판명되었다. 실란은 데이터가 나타내는 것에 따라 조-촉매로 사용하거나 주 촉매로 사용할 수 있다. 성분(d)의 양은 바람직하게 용매 제거 후 즉시 경화할 정도로 달성하기에 효과적인 촉매 양이다. 가장 흔히, 폴리페닐렌 에테르에 존재하는 염기성 질소(주로 아미노 알킬-치환된 말단기로서)를 포함하여, 총 경화성 조성물 100부당 염기성 질소 4.5 밀리당량 이상 및 바람직하게는 10 밀리당량 이상이다. 따라서, 염기성 질소가 본질적으로 없는 폴리페닐렌 에테르를 사용하는 경우, 성분(d)의 분량은 증가되어야 한다(본 발명의 목적을 위해, 이미다졸의 당량은 그의 분자량이고 디아민의 당량은 그의 분자량의 절반이다).

본 발명의 경화성 조성물의 유리한 경화 속도를 달성하기 위해 또한 조-촉매 및 활성화제를 사용하는 것이 바람직하다. 하나의 탄소원자가 카보닐기를 분리하는 디케톤의 염, 특히 아세틸 아세토네이트, 및 지방산의 염, 특히 스테아레이트 및 옥타노에이트가 아연, 마그네슘 또는 알루미늄의염 형태로 이 목적에 적합한 예이다. 특정 예로는 아연 아세틸아세토네이트, 아연 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 알루미늄 아세틸아세토네이트, 아연 옥타노에이트, 아연 네오데카노에이트 및 아연 나프테네이트가 있다. 일반적으로, 성분(d)가 알킬렌 폴리아미드를 함유하는 경우에는 지방산 염이 바람직하고, 성분(d)가 전체적으로 이미다졸인 경우에는 디케톤 염이 바람직하다. 추가의 이차적인 촉매로는 예를들면 말레산 무수물 및 BF₃-에틸 아민 착물이 있다. 특정조건하에서, 아연 아세틸아세토네이트와 같은 아세틸아세토네이트는 아세틸아세톤을 쉽게 잃어 적층품 제조에 사용된 유기 시스템에 불용성으로 되는 수화물을 형성할 수 있다. 따라서, 아연 또는 알루미늄을 안정한 분산 상태로 유지하기 위한 단계를 취하는 것이 필요할 수도 있다. 이를 수행하기 위한 한 수단은 조성물을 계속 교반하는 것이다. 그러나, 이것은 일반적으로 비실용적이다. 보다 나은 방법은 예를들면 메탄올과의 반응에 의해 아세틸레이트는 유사한 조건하에서 아세틸아세톤 보다는 오히려 알콜을 잃어 용액 또는 균질 현탁액으로 남는다.

균질화도를 최대화하기 위한 또 하나의 방법은 지방산염을 사용하는 것이다. 또다른 하나의 방법은 이후에 기술하는 바와 같이 상용화제로서 티타늄 화합물을 사용하는 것이다.

조-촉매는 조촉매 효과량으로 사용하며, 일반적으로 또한 내용매성 및 난연성을 개선시킨다. 보통 총 경화성 조성물을 기준으로 약 0.1% 내지 1.5% 의 아연, 마그네슘 또는 알루미늄이 존재한다.

본 발명의 경화성 조성물에는 여러 가지의 기타 물질들을 사용할 수도 있다. 이들중 어떤 것은 존재하는 것이 보통 바람직하다. 이들중 하나가 (c)하나 이상의 에폭시화 노블락(주로, 할로겐-비함유)이다. 이것은 보통 성분(a)와(b)의 총량 100 부에 대해 약 5 내지 10 중량부의 양으로 사용한다.

그중에서도, 존재할 수도 있는 기타 물질로는 탈크, 점토, 운모, 실리카, 알루미나 및 탄산칼슘과 같은 불활성 미립물질이다. 또한, 경화성 조성물의 브롬 함량을 부분적으로, 비스페놀 A 와 테트라브로모비스페놀 A 의 혼합물과 알킬 테트라브로모프탈레이트 및/또는 에피클로로히드린의 반응 생성물과 같은 물질에 의해 공급할 수도 있다. 알킬 테트라브로모프탈레이트는 또한 가소제 및 유동개선제로서도 작용한다. 특정 조건하에서는 직물 습윤성 개선제(예: 습윤제 및 커플링제) 및 n-부틸알콜, 메틸에티케톤, 폴리실록산 및 테트라히드로푸란과 같은 극성 액체가 유익할 수도 있다. 또한, 산화방지제, 열 및 자외선 안정제, 윤활제, 정전기 방지제, 염료 및 안료와 같은 물질들이 존재할 수도 있다.

본 발명의 중요한 특징은 오산화 안티몬과 같은 난연성 상승제가 일반처음로 필요치 않다는 것이다. 그러나, 경우에 따라서는 이들을 혼입시킬 수도 있다.

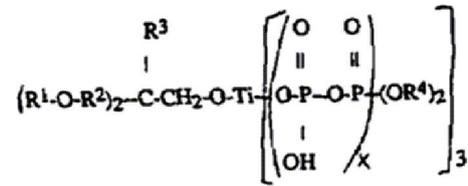
오산화 안티몬은 사용시에 안정한 현탁 상태를 유지하여야 한다. 이것은 교반하고/하거나 본 분야에 널리 공지되어 있는 적당한 분산제와 배합함으로써 수행할 수도 있다. 오산화 안티몬의 분량은 보통 성분(a)내지 (d) 100부당 약 4부 이하이다.

바람직한 하나의 분산제는 경화성 조성물의 수지 성분과 상용성이지만 사용된 조건하에서 거의 비반응성

인 중합체, 전형적으로 폴리에스테르이다. 아연 또는 알루미늄 염이 지방산 염인 경우 아민과 같은 보다 강력한 분산제가 필요할 수도 있는데, 그 이유는 이들을 사용하지 않으면 상기 염이 오산화 안티몬과 불용성착물을 형성할 수도 있기 때문이다.

소량으로 존재하는 물질이 경화성 조성물의 내용매성 및 상용성을 개선할 수도 있는데(따라서 바람직하다.), 이들 물질은 하나 이상의 지방족 트리스(디알킬 포스페이토)티타네이트이다. 적합한 포스페이토티타네이트는 본 분야에 공지되어 있으며 시판되고 있다. 이들은 하기 식으로 표현될 수도 있다.

화학식 4



상기식에서, R² 은 C₂₋₆ 의 1차 또는 2차 알킬 또는 알케닐, 바람직하게는 알케닐이고,

R¹ 는 C₁₋₃ 알킬렌, 바람직하게는 메틸렌이며,

R³ 는 C₁₋₅ 의 1차 또는 2차 알킬이고,

x 는 0 내지 약 3, 바람직하게는 0 또는 1 이다.

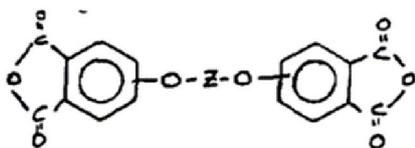
가장 바람직하게는, R¹ 이 알킬이고, R³ 가 에틸이며, R⁴ 가 옥틸이고, x 가 0 이다. 포스페이토티타네이트는 대부분 수지 조성물 100부당 약 0.1 내지 1.0 중량부의 양으로 존재한다.

본 발명은 상술한 성분들을 포함하는 모든 수지 조성물 및 기타 불특정 성분들을 함유하는 조성물들을 포함한다. 그러나, 성분(a) 내지 (d) 로 필수적으로 이루어진 조성물이 흔히 바람직하다. 즉, 상기 성분들이 조성물의 기본적으로 신규한 특성에 영향을 끼치는 것들이다.

HGM은 약 20 내지 150 마이크론 범위의 직경 및 약 0.5 내지 2 마이크론 범위의 유리벽 두께를 갖는 것이 바람직하다. PPO/에폭시 시스템중의 HGM 함량이 10 중량% 이상 약 50 중량% 이하 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 수지 시스템에 HGM을 블렌딩하는 것은 상당량의 HGM 함량을 파괴하는 것을 피하기 위해 저전단 혼합에 의해 수행하여야 한다. 밀도의 차이는 종종 HGM을 분리시키며, 따라서 필요하거나 바람직하거나 편리하다면, 통상의 방식으로 충전된 시스템을 즉시 사용하거나 HGM 의 정착을 지연하기 위한 혼중 실리카 또는 다른 화합물을 혼합시켜야 한다.

폴리에테리미드는 본 분야의 전문가들에게 잘 알려진 방법중 어느 방법, 예를 들면 하기 구조식

화학식 5



(상기식에서, Z는 이후에 정의함)

의 방향족 비스(에테르 무수물)과 구조식 H₂N-R-NH₂ (이때, R 은 이후에 정의함)의 유기 디아민을 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

상기 구조식의 방향족 비스(에테르 무수물)로는 예를 들면 2,2-비스(2,3-디카복시페녹시)페닐프로판 이무수물, 4,4'-비스(2,3-디카복시페녹시)디페닐 에테르 이무수물, 1,3-비스(2,3-디카복시페녹시)벤젠 이무수물, 4,4'-비스(2,3-디카복시페녹시)디페닐 설파이드 이무수물, 1,4-비스(2,3-디카복시페녹시)벤젠 이무수물, 4,4' -비스(2,3-디카복시페녹시)벤조페논 이무수물, 4,4' -비스(2,3-디카복시페녹시)디페닐 설편 이무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카복시페녹시)페닐]프로판 이무수물, 4,4' -비스(3,4-디카복시페녹시)디페닐 에테르 이무수물, 4,4' -비스(3,4-디카복시) 디페닐 설파이드이무수물, 1,4-비스(3,4-디카복시페녹시)벤젠 이무수물, 1,4 -비스(3,4-디카복시페녹시)벤젠 이무수물, 4,4' -비스(3,4-디카복시페녹시)벤조페논 이무수물, 4-(2,3-디카복시페녹시)-4'-(3,4-디카복시페녹시)디페닐-2, 2-프로판 이무수물 및 상기 이무수물 혼합물이 포함된다.

또한, 상기 구조식에 포함되는 방향족 비스(에테르 무수물)은 코톤(M.M. Koton), 플로린스키(F.S.

Floriinski), 베소노프(M.I Bessonov) 및 루다코프(A.P. Rundakov)의 소비에트 연방 공화국 특허 제 257,010 호 (1967년 5월 3일 출원되어 1969년 11월 11일 특허됨)에 나와 있다. 또한, 이무수물은 논문[M.M. Koton, F.S. Floriinski, Zh Org. Khim, 4(5), 774(1968)]에 나와 있다.

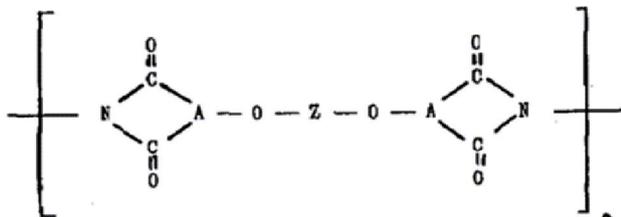
상기 시의 유기 디아민으로는 예를들면 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐 설파이드, 4,4'-디아미노디페닐 설편, 4,4'-디아미노디페닐 에테르, 1,5-디아미노나프탈렌, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,3' 디메톡시벤지딘, 2,4-비스(β-아미노-t-부틸)톨루엔, 비스(p-β-아미노-t-부틸페닐)에테르, 비스(p-β-메틸-o-아미노펜틸)벤젠, 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄, m-크릴살렌디아민, p-크릴살렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2, 6-디아미노톨루엔, 비스(4-아미노사이클로헥실)에탄, 3-메틸헵타메틸렌디아민, 4,4-디메틸헵타메틸렌디아민, 2, 11-도데칸디아민, 2,2-디메틸프로필렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 3-메톡시헥사메틸렌디아민, 2,5-디메틸헥사메틸렌디아민, 2,5- 디메틸헵타메틸렌디아민, 3-메틸헥사메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 1,4-시클로헥산디아민, 1, 12-옥타데칸디아민, 비스(3-아미노프로필)설파이드, N-메틸-비스(3-아미노프로필)아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 비스(4-아미노부틸)테트라메틸디실록산 등이 있다.

일반적으로, 상기 반응은 잘 알려진 용매, 예를들면, o-디클로로벤젠, m-클레졸/이무수물 및 디아민을 사용하여, 약 100 내지 250℃의 온도에서 수행하는 것이 유리할 수 있다. 또한 상기 이무수물들중 어느 것과 상기 디아민 화합물들중 어느 것을, 상기 성분들의 혼합물을 승온으로 가열하고 동시에 혼합하면서 용융 중합시킴으로써 폴리에테르이미드를 제조할 수 있다. 일반적으로 약 200 내지 400℃ 및 바람직하게는 230 내지 300℃ 범위의 용융 중합 온도를 사용할 수 있다. 반응조건 및 성분들의 비율은 원하는 분자량, 고유점도 및 내용매성에 따라 매우 다양할 수 있다. 일반적으로, 고분자량의 폴리에테르이미드의 경우 동몰량의 디아민 및 이무수물을 사용하지만, 특정 경우에는 약간 과량(약 1 내지 5 몰%)의 디아민을 사용하여 말단 아민기를 가진 폴리에테르이미드를 제조할 수 있다. 일반적으로, 25℃ 하에 m-크레졸중에서 측정할 때 보다 0.2dl/g 이상, 바람직하게는 0.35 내지 0.6 또는 0.7dl/g 또는 심지어는 더 높은 고유점도를 가진 폴리에테르이미드가 유용하다.

폴리에테르이미드의 여러 가지 제조방법으로는, 히쓰(Heath) 등의 미합중국 특허 제3,847,867 호, 윌리엄스(Williams)의 미합중국 특허 제 3,846,869 호, 다께고시(Takekoshi)등의 미합중국 특허 제 3,850,885 호, 화이트(white)의 미합중국 특허 제 3,852,242 호 및 미합중국 특허 제 3,855,178 호 등에 기술된 방법들이 있다. 이들의 특허의 개시내용을 전부 본 명세서에 본 발명의 복합재에 적절한 폴리에테르이미드의 제조를 위한 일반적인 및 특정 방법에 대한 예시용으로 인용한다.

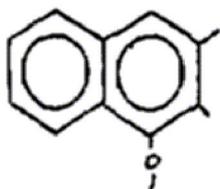
폴리에테르이미드 자체는 하기식으로 나타내어질 수 있다.

화학식 6

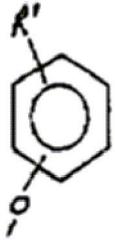


상기식에서, a 는 1 이상, 예를들면 10 내지 10,000(또는 그 이상)의 정수이며, 그룹 -O-A 는

화학식 7

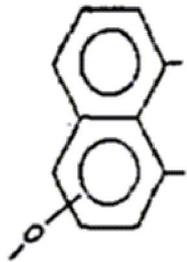


화학식 8



및

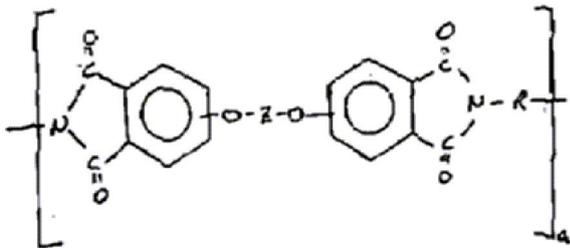
화학식 9



중에서 선택되고, 이때 R' 는 수소, 저급 알킬 또는 저급 알콕시이다.

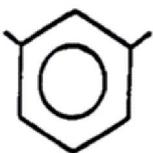
상기 폴리에테르이미드가 R' 가 수소인 중간의 -O-A 그룹을 포함하는 것이 바람직하며, 이때 폴리에테르 이미드는 하기 구조식

화학식 10

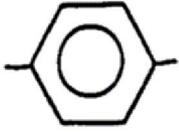


을 갖고, -O-Z-O 라디칼의 2가 결합이 3,3' , 3,4' , 4,3' 또는 4,4' 위치에 있으며 Z 가 (1)

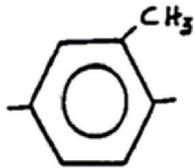
화학식 11



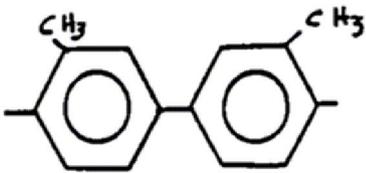
화학식 12



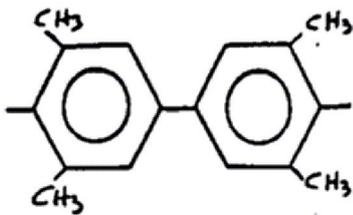
화학식 13



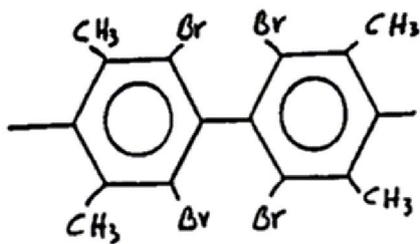
화학식 14



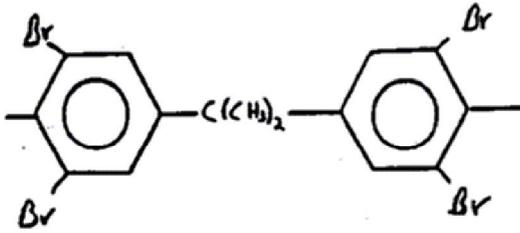
화학식 15



화학식 16

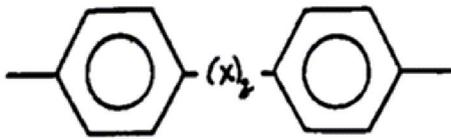


화학식 17

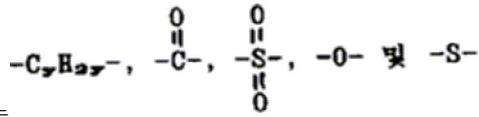


(2) 하기 구조식

화학식 18



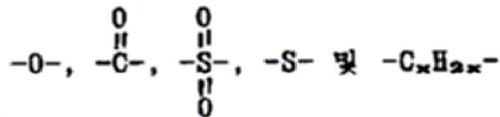
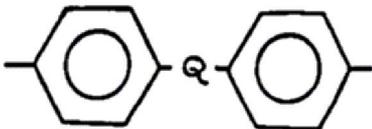
(상기식에서,



X는 (의 2가 라디칼로 이루어진 군중에서 선택된 일원이고, q는 0 또는 1 이며, y 는 1 내지 5 의 정수이다.)의 2가 유기 라디칼로 이루어진 군중의 일원이고, R 이

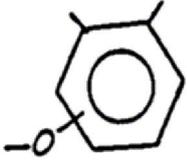
- (1) 탄소수 6 내지 20 의 방향족 탄화수소 라디칼 및 그의 할로겐화 유도체,
- (2) 탄소수 2 내지 20의 알킬렌 라디칼 및 사이클로 알킬렌 라디칼, C₂₋₈ 알킬렌 말단화된 폴리디오가노실록산, 및
- (3) 하기 구조식

화학식 19



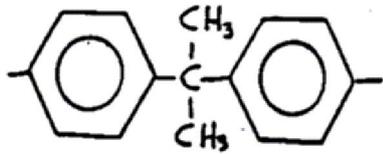
(상기식에서, Q는 (로 이루어진 군중에서 선택된 일원이고, x 는 1 내지 5 의 정수이다)을 포함하는 2가 라디칼로 이루어진 군중에서 선택된 2가 유기 라디칼이다. 본 발명의 목적에 특히 바람직한 폴리에테리미드는 -O-A 그룹 및 Z 이 각각이고, R1

화학식 20

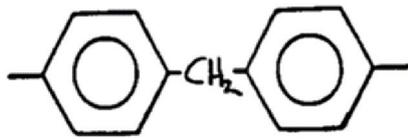


및

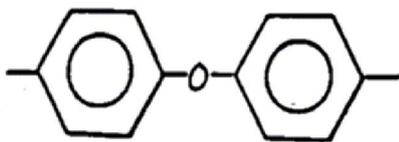
화학식 21



화학식 22

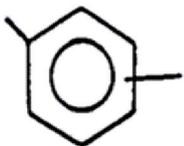


화학식 23



및

화학식 24



중에서 선택된 것들을 포함한다. R 이 m-페닐렌인 폴리에테르이미드가 가장 바람직하다.

필요에 따라 바람직하거나 편리하다면, 특정의 효과를 달성하기 위해 상기 폴리에테르이미드 수지를 다양한 기타 수지와 혼합할 수도 있다. 추가의 수지의 예로는 폴리아미드 수지, 고무 개질된 비닐 방향족 중합체, 오가노폴리실록산-폴리카보네이트 블록 공중합체 등이 있다.

HGM 으로 충전된 PPO/에폭시 배합물을 통상적인 방식으로 약 2 내지 5 밀 범위의 두께로 금속 포일(바람직하게는 구리 포일)의 한쪽 면에 도포하고, 용매를 증발시켜 수지를 B-탄계화 한다. 이어서, 폴리에

테르아미드 또는 PPO 코어를, 약 180 내지 250°C 범위의 온도 및 약 100 내지 600psi의 압력을 사용하여 약 2 내지 20분 범위의 시간동안 통상적인 방식으로 적층품 구조물로 형성시킨다. 앞서 기재한 바와 같이, 취성이 감소된 얇은 (예를 들면 0.010 인치 미만의 두께) 적층품 구조물이 생성된다.

더욱이, PPO/에폭시 배합물과 폴리에테르이미드 또는 PPO와의 탁월한 접착성이 수득된다. 추가로, 난연제 충전된 배합물을 적층품 구조물내에 혼입시킨다.

HGM-충진된 PPO/에폭시 배합물 또는 기타 수지는 또한 섬유상 기재(직조되거나 직조되지 않은), 예를 들면 유리, 석영, 폴리에스테르(액정 형태 포함), 폴리아미드, 폴리프로필렌, 셀룰로즈, 나일론 또는 아크릴 섬유, 바람직하게는 유리내로 함입시킬 수 있음을 주지하여야 한다. 그러한 섬유상 구조는 상술한 바와 같이 2개의 구조물 사이에 삽입된다.

이렇게 하여, 인쇄 회로 기판 제조에 유용한, 구리와 같은 전도성 금속으로 피복된 적층품을 제조하여 본 분야에 공지된 방법으로 경화시킬 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 적층품을 포함하는 인쇄 회로 기판 블랭크는 탁월한 유전 특성, 납땜성, 난연성 및 고온 및 용매에 대한 내성을 특징으로 한다. 이어서, 이 금속 피복물을 통상적으로 패턴화 할 수 있다.

하기 실시예는 본 발명을 어떻게 실시하였는지를 보여주며, 본 발명을 제한하지 않는다. 본 출원서에서, 달리 언급되지 않으면, 모든 % 및 부는 중량에 의하고, 모든 단위는 미터계이다. 또한 본 명세서의 모든 인용들은 참고로 그대로 인용한 것이다.

[실시예 1]

수평균 분자량 약 20,000, 25°C 클로로포름중에서의 고유점도 0.40dl/g 및 질소함량 약 960ppm의 PPO(폴리-2,6-디메틸-1,4-페닐렌 에테르) 1970g을, 다우 케미칼 캠퍼니(Dow Chemical Company)의 에폭사이드 당량 328의 DER 542 브롬화된 에폭시 단량체(브롬 함량 48.8%) 1637g, 톨루엔 용매 3821g, 벤조일 퍼옥사이드 개시제 79g 및 비스페놀 A쇄 중지제 79g과 90°C에서 90분동안 평형유지 시켰다. 냉각시킨 후에, 톨루엔 3495g, 성분 270-75(톨루엔중의 75% 고형물)[셀 케미칼 캠퍼니의 에폭사이드 당량 185 내지 192의 EPON 828 비스페놀 A의 디글리시딜에테르와 테트라브로모비스페놀 A의 반응 생성물(3.5:1.0의 몰비로 톨루엔 용매중에서 트리페닐포스핀 촉매를 사용하여 120°C에서 반응이 개시됨)] 1424g, 캐보트 코포레이션(Cabotcorp.)의 캐보실(Cabosil) M-5 하소된 훈증 실리카(표면적 200m²/g) 300g, 페로코포레이션(Ferro Corp.)의 THERM-CHECK T-705 아연 옥토에이트(미네랄 스피리츠중의 80% 활성 아연 옥토에이트) 300g, 및 유니온 카바이드 코포레이션(Union Carbide Corp.)의 A-1100 감마-아미노프로필트리에톡시실란 30g을 실온에서 가하였다. 이어서, 더블유. 알. 그레이스(W.R. Grace)의 중공 유리 미세구(SI 유형)를, 미세구의 과도한 파손을 피하기 위해 저전단 블렌더에서 상기 와니스(vernish)와 균질하게 혼합하였다. HGM의 농도는 수지 고형물의 약 20중량%였다. 최종 배합물의 고형물 함량은 50 내지 53 중량%였다.

골드 인코포레이티드(Gould Inc.)의 1 온스의 JTC 구리 포일 시이트 2장에, 전술한 HGM 강화된 PPO/에폭시 수지를 4 내지 6 밀 두께의 필름으로 피복시켰다. 피복된 구리를 두 개의 가열 영역으로 보내어 용매를 증발시키고 혼합물을 B-단계화 하였다.(제 1영역은 120°C로 유지하고 제2영역은 160°C로 유지하였으며, 체류시간은 각 영역에서 약 3 내지 4 분이였다.). 이어서, 피복된 구리 포일을, 1밀의 상품명 울템(Uitem) 5001 폴리에테르이미드, 2밀의 울템 필름(GE Plastic Structured Products Division), 2 내지 3밀의 PPO 필름(0.387의 고유 점도, GE Plastics) 또는 2밀의 TPX 50X-44B 폴리메탈펜텐 필름[미쯔이 피트로 케미칼 인코포레이티드(Mitsui Petrochemical, Inc.)제품]의 양면에 결합시켰다. 하기 표에 기재한 온도 및 압력에서 5 내지 7 분동안 체류시킨 후 가압하에 350°F 미만으로 냉각시켰다.

하기 결과를 수득하였다.

[표 1]

열가소성 필름 강화된 HGM PPO/에폭시 적층품

코어 재료	1밀의 울템	2밀의 울템	2밀의 PPO	2밀의 TPX
적층:				
온도(℃)	240	240	230	240
압력(psi)	550	550	350	350
에칭된 두께(인치)	0.004	0.004	0.005	---
		-0.005	-0.006	
필름 코어의 유전상수	3.15	3.15	2.56	2.1
접착성	우수	우수	양호	불량
파손에 대한 내성 (에칭된 필름)	양호	우수	양호	---
유전체 두께(인치)*	0.0043	0.0054	0.0059	---
유전상수*	3.00	3.05	2.83	---
방열 계수*	0.015	0.014	0.010	---

이 적층의 결과는, 울템 및 PPO 필름은 최상의 접착성을 제공한 반면 TPX 필름은 적층시에 블리스터링(blistering) 됨을 입증한다. 구리를 에칭시킨 후에 필름을 검사한 결과도 또한 필름의 취급성이 상당히 좋아졌음을 보여주었다. 최종 기재의 두께는 약 4 내지 6밀이었다. 따라서, 적층품은 매우 얇으면서도 다소 작은 유전상수 및 방열 계수를 유지하고 열가소성 코어층에 의해 취성이 감소되었다. 또한, 접착성도 이 데이터에서 입증되었다.

[실시예 2]

이 실시예에서는, 이하에 기술한 바와 같이, 두가지의 다른 코어를 가진 PPO/에폭시 수지 배합물(실시예 1 참조), 미합중국 오하이오 코속튼 소재의 제네랄 일렉트릭 캄파니의 T017550X 와 T416540X GETEX 강화된 유리 피복물 프리프레그에서, 두가지의 다른 유형의 중공 유리 미세구, SI 유형 및 FT0-202 유형(더블유 . 알 . 그레이스)를 평가하였다.

[표 2]

	T017550X	T416540X
수지 유형	GETEK	GETEK
유리 피복물 유형	106	1080
수지의 중량%	70 내지 79	62 내지 68
스퀴즈 아웃(Squeez out)% (IPC-TM-650)	40 내지 57밀	36 내지 44밀
대략적인 압축 두께	1.3 내지 2.0밀	2.1 내지 3.0밀
U.L. 규격	T0##	T4##

수평의 구리 처리장치 및 의료용 칼날을 사용하여 1 온스의 JPC 구리 포일(골드 인코포레이티드)의 배면에 상기 HGM-충진된 수지 배합물을 피복시켰다. 상기 구리 처리장치는 용매를 증발시키고 혼합물을 B-단계화 하기 위한 두 개의 가열 영역을 가졌다. 제1영역의 온도는 120°C로 유지하였고, 제2영역은 160°C로 유지하였다(각 영역에서의 체류시간은 약 3 내지 4 분이였다.)

두 개의 12 인치 × 12인치의 피복된 구리 포일을 함께 두 개의 예열된 강철 팬 사이에서 500psi 의 압력 하에 240°C에서 5분동안 압축시킴으로써 얇은 적층품을 제조하였다. 압축된 적층품을 가압하에 200°C로 냉각시킨후 프레스를 개방시켰다.

이어서, 구리 피복된 얇은 적층품을 에칭시켜 이하에 개시한 바와 같이 유전상수 특성을 측정하였다.

[표 3]

구리 피복물 배합물(중량%)	1	2	3	4	5	6
PPO/에폭시 수지	90	90	85	85	80	80
SI 유형 HGM	10	--	15	--	20	--
FTD 유형 HGM	--	10	--	15	--	20
결과						
DC(코어 강화재 없음)	2.77	2.92	--	--	2.17	2.67
DF(코어 강화재 없음)	0.026	0.070	--	--	0.024	0.063
DC(하나의 T416540X 코어플라이 있음)	--	--	2.64	3.25	2.57	3.10
DF(하나의 T416540X 코어플라이 있음)	--	--	0.026	0.082	0.025	0.094
DC(하나의 T017550X 코어플라이 있음)	2.65	--	2.48	--	2.44	--
DF(하나의 T017550X 코어플라이 있음)	0.020	--	0.020	--	0.013	--

* DC 는 수용시 측정된 유전상수이다.

* DF 는 수용시 측정된 방열계수이다.

상기 표의 결과는 보다 두꺼운 유리 피복물, T416540X 가 보다 얇은 피복물과 비교할 때 동일 구조의 경우, 보다 큰 유전상수를 가짐을 나타낸다. 두가지 다른 유형의 중공 유리미세구를 비교하면 S1 유형이 FTD-202 유형에 비해 더 작은 DC 및 DF 값을 제공함을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 폴리에테르이미드 열가소성 수지, 폴리페닐렌옥사이드 열가소성 수지 또는 수지-충진된 섬유성 기재의 코어, 상기 코어에 결합된 중공 유리 미세구-충진된 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시의 한쌍의 중간층; 및 상기 충진된 중간층에 결합된 한 쌍의 금속 포일층을 포함함을 특징으로 하는 금속-피복된 전기 적층품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 포일층이 구리를 포함하는 적층품.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중공 유리 미세구가 20 내지 150 마이크로 범위의 직경을 가진 적층품.

청구항 4

제1항에 있어서, 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시층의 중공 유리 미세구의 함유량이 10 중량% 이상인 적층품.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시가 (a) 25% 내지 50%의 하나 이상의 폴리페닐렌 에테르 또는 폴리페닐렌옥사이드(PP0); (b) 40% 내지 60%의 (i) 비스페놀의 할로겐-비함유 디글리시딜 에테르와 아릴 치환제로서 브롬을 함유하는 비스페놀과의 반응 생성물을 포함하는, 브롬화된 업스테이지된 폴리에폭사이드 조성물 35% 내지 45% 및 (ii) 분지당 평균 하나 이하의 지방족 히드록실기를 갖고 아릴 치환제로서 10% 내지 60%의 브롬을 함유하는 하나 이상의 비스페놀 폴리글리시딜 에테르를 포함하는 폴리에폭사이드 조성물 55% 내지 65%를 포함하는 배합물; (c) 25%의 할로겐-비함유 에폭시화 노볼락; (d) 촉매 효과량의 촉매; 및 (e) 불활성 용매를 포함하는 적층품.

청구항 6

제1항에 있어서, 적층품이 0.25mm 미만의 두께를 갖는 적층품.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 코어가 폴리에테르이미드 열가소성 수지를 포함하는 적층품.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 코어가 폴리페닐렌 옥사이드 열가소성 수지를 포함하는 적층품.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 폴리페닐렌 옥사이드/에폭시가 25% 내지 70%의 하나 이상의 폴리페닐렌 에테르 또는 폴리페닐렌 옥사이드 및 30% 내지 75%의 브롬화된 에폭시를 포함하는 적층품.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 섬유성 기재가 하나 이상의 유리, 석영, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리프로필렌, 셀룰로즈, 나일론 또는 아크릴 수지인 적층품.