

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 7월 8일 (08.07.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/077015 A2

- (51) 국제특허분류:
C08G 63/18 (2006.01) C08G 63/00 (2006.01)
C08G 63/181 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007764
- (22) 국제출원일: 2009년 12월 24일 (24.12.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0138704 2008년 12월 31일 (31.12.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 울산시 남구 여천동 190 번지, 680-090 Ulsan (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **크라브주그드미트리 (KRAVCHUK, Dmitry, N.)** [RU/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 514-1405, 305-752 Daejeon (KR). **옥태준 (OK, Tae Jun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 105-1304, 305-728 Daejeon (KR). **박정원 (PARK, Chung Won)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 중앙하이츠빌 309-1201, 305-743 Daejeon (KR). **구본혁 (GU, Bon Hyeok)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 513-305, 305-752 Daejeon (KR). **오영택 (OH, Young Taek)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 청솔아파트 513-101, 305-752 Daejeon (KR). **김만중 (KIM, Mahn Jong)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 306-402, 305-761 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **리앤목특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS)**; 서울시 서초구 서초동 1575-1, 137-875 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: AROMATIC POLYESTER AMIDE COPOLYMER, HIGH MOLECULAR FILM, PREPREG, PREPREG LAMINATE, METAL FOIL LAMINATE, AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 발명의 명칭 : 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 고분자 필름, 프리프레그, 프리프레그 적층체, 금속박 적층판 및 프린트 배선판

(57) Abstract: Disclosed are an aromatic polyester amide copolymer, a high molecular film, a prepreg, a prepreg laminate, a metal foil laminate, and a printed circuit board are disclosed. The disclosed aromatic polyester amide copolymer comprises: 20 to 40 mol % of an aromatic diol-derived recurrent unit (A); 20 to 40 mol % of at least one recurrent unit from among a recurrent unit (B) derived from an aromatic amine having a phenolic hydroxyl group and a recurrent unit (B') derived from an aromatic diamine; and 20 to 60 mol % of a recurrent unit (C) derived from an aromatic dicarboxylic acid, wherein said aromatic diol-derived recurrent unit (A) contains a resorcinol-derived recurrent unit (RCN).

(57) 요약서: 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 고분자 필름, 프리프레그, 프리프레그 적층체, 금속박 적층판 및 프린트 배선판이 개시된다. 개시된 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A) 20~40 몰%; 페놀성 수산기를 가지는 방향족 아민에서 유래하는 반복단위(B) 및 방향족 디아민에서 유래하는 반복단위(B') 중 적어도 하나의 반복단위 20~40 몰%; 및 방향족 디카복실산에서 유래하는 반복단위(C) 20~60 몰%를 포함하고, 상기 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A)는 레조르시놀에서 유래하는 반복단위(RCN)를 포함한다.



WO 2010/077015 A2

명세서

발명의 명칭: 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 고분자 필름, 프리프레그, 프리프레그 적층체, 금속박 적층판 및 프린트 배선판

기술분야

- [1] 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 고분자 필름, 프리프레그, 프리프레그 적층체, 금속박 적층판 및 프린트 배선판이 개시된다. 보다 상세하게는, 저열팽창률, 저유전률 및 저유전손실을 가지며 투명도가 향상된 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 채용한 고분자 필름, 프리프레그와 프리프레그 적층체, 및 상기 프리프레그 또는 프리프레그 적층체를 채용한 금속박 적층판과 프린트 배선판이 개시된다.

배경기술

- [2] 최근 전자 기기의 소형화, 다기능화에 따라, 프린트 배선판의 고밀도화, 소형화가 진행되고 있으며, 동박 적층판은 스탬핑 가공성, 드릴 가공성이 뛰어나며, 가격이 저렴하여 전자 기기의 프린트 배선판용 기관으로 널리 이용되고 있다.
- [3] 이러한 프린트 배선판용 동박적층판에 이용되는 프리프레그는 반도체의 성능 및 반도체 패키징 제조공정 조건에 적합하도록 하기의 주요 특성을 만족하여야 한다.
- [4] (1) 금속 열팽창률에 대응 가능한 저열팽창률
- [5] (2) 1GHz 이상의 고주파영역에서의 저유전률 및 유전 안정성
- [6] (3) 270°C 정도의 리플로우 공정에 대한 내열성
- [7]
- [8] 상기 프리프레그는 에폭시 또는 비스말레이미드트리아진에서 유래하는 수지를 유리직포에 함침시킨 후, 반경화시켜 제조한다. 다음에, 상기 프리프레그에 동박을 적층하고 수지를 경화시켜 동박적층판을 제조한다. 이와 같은 동박적층판은 박막화되어 270°C의 리플로우 공정 등 고온 공정을 거치게 되는데, 이러한 고온 공정을 거치면서 박막 형태의 동박적층판이 열변형으로 인해 수율이 저하되는 등의 문제점이 있다. 또한, 에폭시 또는 비스말레이미드트리아진 수지는 그 자체의 높은 흡습성으로 인해 저흡수성으로의 개선이 요구되고 있으며, 특히, 1GHz 이상의 고주파 영역에서의 유전 특성이 열악하여 고주파, 고속처리를 요구하는 반도체 패키징용의 프린트 배선판에 적용하기 어려운 문제점이 있다. 따라서, 이러한 문제점을 야기하지 않는 저유전성의 프리프레그가 요구되고 있다.
- [9] 또한, 최근 에폭시 또는 비스말레이미드트리아진 수지의 대체 방안으로서 방향족 액정 폴리에스테르를 프리프레그 형성에 이용한 예도 있다. 이와 같은

프리프레그는 방향족 액정 폴리에스테르를 유기 또는 무기 직포에 함침시켜 제조한다. 특히, 방향족 액정 폴리에스테르 수지와 방향족 액정 폴리에스테르 직포를 사용하여 방향족 액정 폴리에스테르 프리프레그를 제조한 경우도 있다. 구체적으로, 방향족 액정 폴리에스테르를 염소 등의 할로젠 원소를 함유하는 용제에 용해시켜 용액 조성물을 제조하고, 이 용액 조성물을 방향족 액정 폴리에스테르 직포에 함침시킨 후 건조하여 방향족 액정 폴리에스테르 프리프레그를 제조한다. 그러나, 이 방법은 할로젠 원소를 함유하는 용제를 완전히 제거하기가 어렵고 할로젠 원소가 동박을 부식시킬 수 있어서 비할로젠 용제의 사용으로의 개선이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명의 일 구현에는 저열팽창률, 저유전률 및 저유전손실을 갖는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 제공한다.
- [11] 본 발명의 다른 구현에는 고투명도를 갖는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 제공한다.
- [12] 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 채용함으로써, 저열팽창률, 저유전률 및 저유전손실을 가지며 투명도가 향상된 프리프레그와 프리프레그 적층체를 제공한다.
- [13] 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 프리프레그 또는 프리프레그 적층체를 채용한 금속박 적층판 및 프린트 배선판을 제공한다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명의 일 측면은,
- [15] 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A) 20~40몰%;
- [16] 페놀성 수산기를 가지는 방향족 아민에서 유래하는 반복단위(B) 및 방향족 디아민에서 유래하는 반복단위(B') 중 적어도 하나의 반복단위 20~40몰%; 및
- [17] 방향족 디카르복실산에서 유래하는 반복단위(C) 20~60몰%를 포함하고,
- [18] 상기 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A)는 레조르시놀에서 유래하는 반복단위(RCN)를 포함하는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 제공한다.
- [19] 상기 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A)는 바이페놀과 하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물에서 유래하는 반복단위(HQ)를 추가로 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 반복단위(RCN)의 함량과 상기 반복단위(HQ)의 함량은 하기 조건을 만족할 수 있다:
- [20] $0 < n(\text{RCN})/[n(\text{RCN})+n(\text{HQ})] < 1$.
- [21] 여기서, $n(\text{RCN})$ 및 $n(\text{HQ})$ 는 각각 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 포함된 반복단위(RCN) 및 반복단위(HQ)의 몰수이다.
- [22] 본 발명의 다른 측면은,
- [23] 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 포함하는 고분자 필름을

제공한다.

- [24] 본 발명의 또 다른 측면은,
- [25] 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 함침시킨 기재를 포함하는 프리프레그를 제공한다.
- [26] 본 발명의 또 다른 측면은,
- [27] 상기 프리프레그를 2 이상 포함하는 프리프레그 적층체를 제공한다.
- [28] 본 발명의 또 다른 측면은,
- [29] 상기 프리프레그 또는 상기 프리프레그 적층체의 적어도 일면 상에 금속 박막을 형성한 금속박 적층판을 제공한다.
- [30] 본 발명의 또 다른 측면은,
- [31] 상기 금속박 적층판의 금속 박막을 에칭하여 얻어지는 프린트 배선판을 제공한다.
- [32] 본 발명의 또 다른 측면은,
- [33] 상기 고분자 필름의 적어도 일면에 금속 회로 패턴을 인쇄하여 형성된 프린트 배선판을 제공한다.

발명의 효과

- [34] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 저열팽창률, 저유전률 및 저유전손실을 갖는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체가 제공될 수 있다.
- [35] 본 발명의 다른 구현예에 의하면, 고투명도를 갖는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체가 제공될 수 있다.
- [36] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 채용함으로써 저열팽창률, 저유전률 및 저유전손실을 가지며 투명도가 향상된 프리프레그와 프리프레그 적층체가 제공될 수 있다.
- [37] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 프리프레그 또는 프리프레그 적층체를 채용한 금속박 적층판 및 프린트 배선판이 제공될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

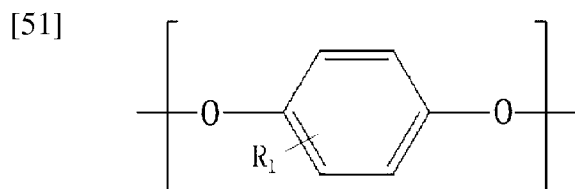
- [38] 이하에서는 본 발명의 일 구현예에 따른 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 및 상기 공중합체로 함침시킨 기재를 포함하는 프리프레그에 관하여 상세히 설명한다.
- [39] 본 구현예에 따른 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A) 20~40몰%; 페놀성 수산기를 가지는 방향족 아민에서 유래하는 반복단위(B) 및 방향족 디아민에서 유래하는 반복단위(B') 중 적어도 하나의 반복단위 20~40몰%; 및 방향족 디카르복실산에서 유래하는 반복단위(C) 20~60몰%를 포함하고, 상기 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A)는 레조르시놀에서 유래하는 반복단위(RCN)를 포함한다.
- [40] 상기 반복단위(A)의 함량이 20몰% 미만이면 용제에의 용해도가 저하되어 바람직하지 않고, 40몰%를 초과하게 되면 용융온도가 너무 증가하여

바람직하지 않다.

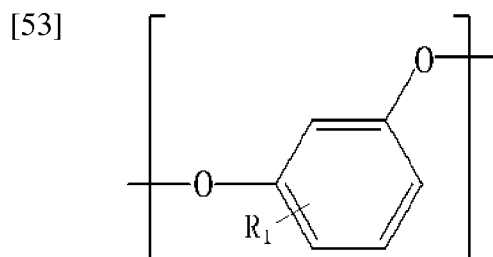
- [41] 또한, 상기 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A)는 바이페놀과 하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물에서 유래하는 반복단위(HQ)를 추가로 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 포함된 상기 반복단위(RCN)의 몰수($n(\text{RCN})$)와 상기 반복단위(HQ)의 몰수($n(\text{HQ})$)는 하기 조건을 만족할 수 있다:
- [42] $0 < n(\text{RCN})/[n(\text{RCN})+n(\text{HQ})] < 1$.
- [43] 상기 반복단위(HQ)에 대한 상기 반복단위(RCN)의 몰비는 제조되는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 투명도를 고려하여 적절하게 선택된다.
- [44] 또한, 상기 반복단위(B) 및 반복단위(B')의 합계 함량이 함량이 20몰% 미만이면 용제에의 용해도가 저하되어 바람직하지 않고, 40몰%를 초과하게 되면 용융온도가 너무 증가하여 바람직하지 않다.
- [45] 상기 반복단위(B)는 3-아미노페놀, 4-아미노페놀 및 2-아미노-6-나프톨로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물에서 유래하는 반복단위를 포함할 수 있고, 상기 반복단위(B')는 1,4-페닐렌 디아민, 1,3-페닐렌 디아민 및 2,6-나프탈렌 디아민로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물에서 유래하는 반복단위를 포함할 수 있다.
- [46] 또한, 상기 반복단위(C)의 함량이 20몰% 미만이면 용제에의 용해성이 저하되어서 바람직하지 않고, 60몰%를 초과하게 되면 용융온도가 저하되어서 바람직하지 않다.
- [47] 상기 반복단위(C)는 이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산 및 테레프탈산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물에서 유래하는 반복단위를 포함할 수 있다.
- [48] 구체적으로, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 포함되는 각각의 반복단위는 하기의 화학식 중 어느 하나로 표시될 수 있다:

- [49] 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A):

[50] <화학식 1>

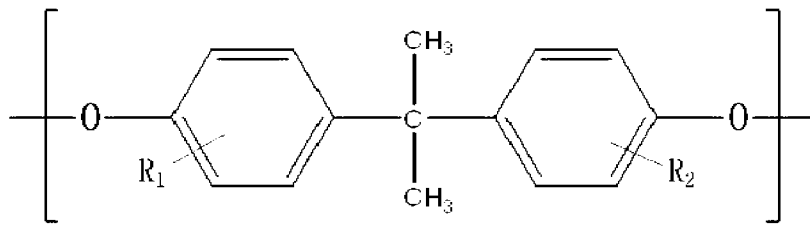


[52] <화학식 2>



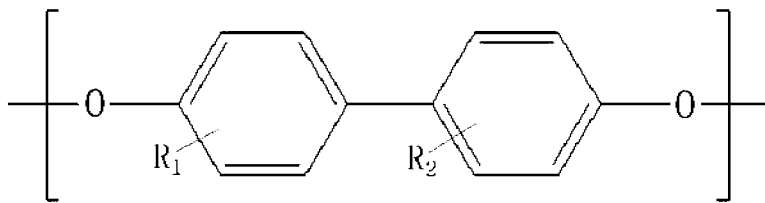
[54] <화학식 3>

[55]



[56] <화학식 4>

[57]

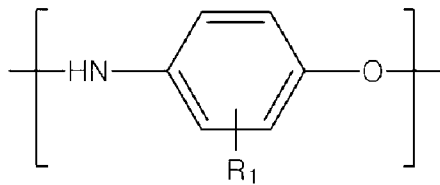


[58]

[59] (2) 페놀성 수산기를 가지는 방향족 아민에서 유래하는 반복단위(B):

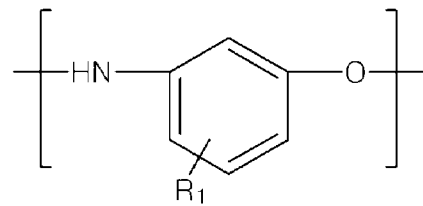
[60] <화학식 5>

[61]



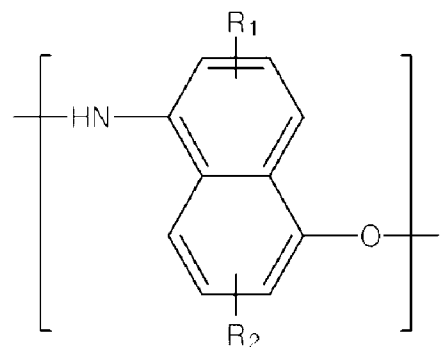
[62] <화학식 6>

[63]



[64] <화학식 7>

[65]

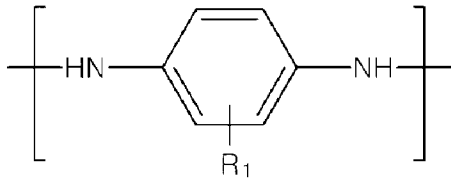


[66]

[67] (3) 방향족 디아민에서 유래하는 반복단위(B'):

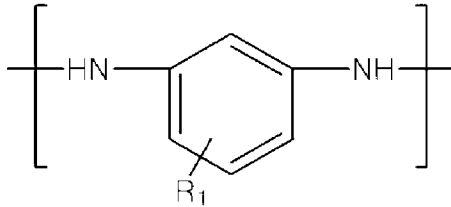
[68] <화학식 8>

[69]



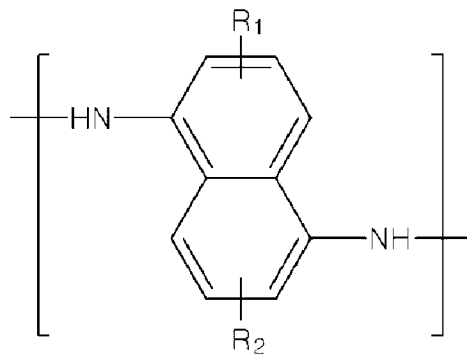
[70] <화학식 9>

[71]



[72] <화학식 10>

[73]

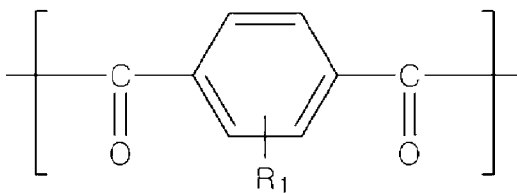


[74]

[75] (4) 방향족 디카르복실산에서 유래하는 반복단위(C):

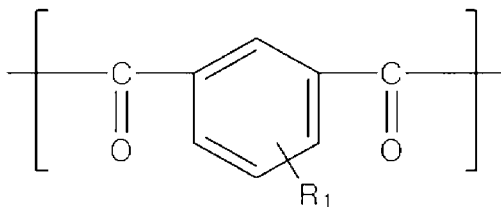
[76] <화학식 11>

[77]



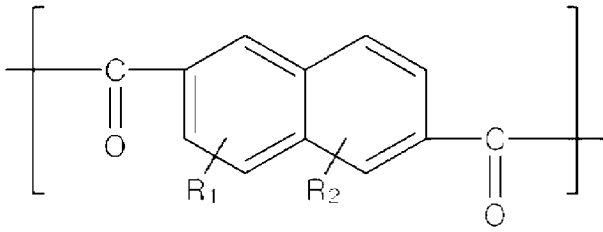
[78] <화학식 12>

[79]



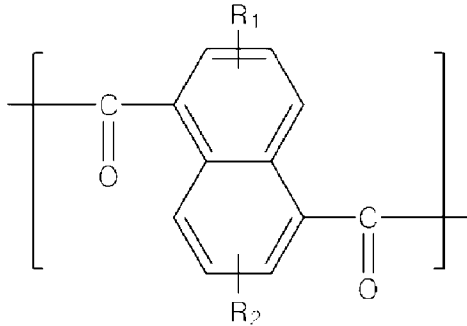
[80] <화학식 13>

[81]



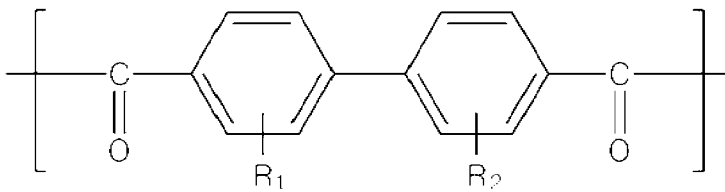
[82] <화학식 14>

[83]



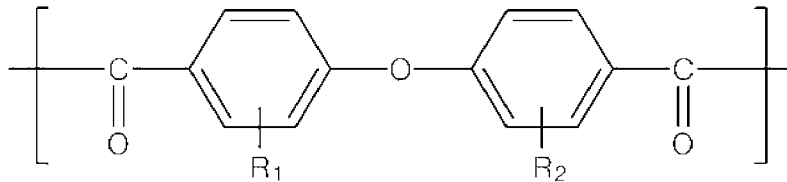
[84] <화학식 15>

[85]



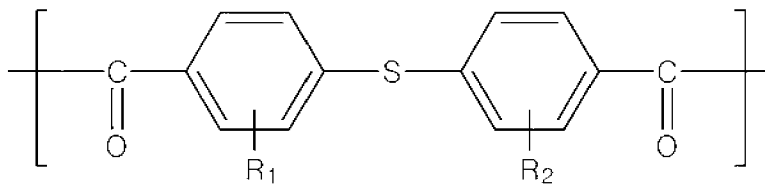
[86] <화학식 16>

[87]



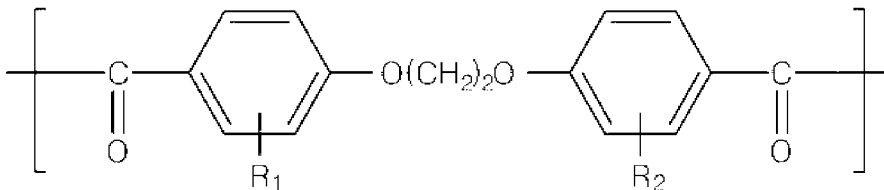
[88] <화학식 17>

[89]



[90] <화학식 18>

[91]



[92]

[93] 상기 식중,

[94] R_1 및 R_2 는 서로 동일 또는 상이하며, 각각 할로젠 원자, 카르복실기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} 알킬기, 치환 또는 비치환된 C_1 - C

²⁰ 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} 알킬닐기, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} 아릴기, 치환 또는 비치환된 C_7-C_{30} 아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 C_5-C_{30} 헤테로아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C_3-C_{30} 헤테로아릴알킬기를 나타낸다. 본 명세서에서, 용어 '치환'이란 수소가 할로젠기, 히드록시기, 알킬기, 알콕시기, 아민기 또는 이들 중 2 이상으로 치환된 것을 의미한다.

- [95] 이러한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 (1) 레조르시놀, 및 하이드로퀴논 및/또는 바이페놀을 포함하는 방향족 디올, 또는 그의 에스테르 형성용 유도체; (2) 페놀성 수산기를 가지는 방향족 아민, 또는 그의 아미드 형성용 유도체, 및 방향족 디아민 또는 그의 아미드 형성용 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종; 및 (3) 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성용 유도체를 중합함으로써 얻어질 수 있다.
- [96] 상기 방향족 디올의 에스테르 형성용 유도체는 이들의 히드록실기가 카르복실산류와 반응하여 에스테르 결합을 형성하는 것을 의미한다.
- [97] 또한, 상기 방향족 히드록시 카르복실산, 또는 방향족 디카르복실산의 에스테르 형성용 유도체는 그것이 산염화물, 산무수물 등의 반응성이 높은 유도체이거나, 또는 알코올류나 에틸렌글리콜 등과 에스테르 결합을 형성하는 것일 수 있다.
- [98] 또한, 상기 방향족 아민, 또는 방향족 디아민의 아미드 형성용 유도체는 그의 아민기가 카르복실산류와 아미드 결합을 형성하는 것일 수 있다.
- [99] 상기와 같이 제조된 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 용제에 용해될 수 있으며, 바람직하게는 400°C 이하에서 광학적 이방성을 나타내는 용융체를 형성할 수 있는 열굴성(thermotropic) 액정 폴리에스테르 아미드 공중합체일 수 있다. 구체적으로, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 용융온도가 250°C 내지 400°C 이며, 수평균분자량이 1,000 내지 20,000일 수 있다.
- [100] 또한, 상기와 같이 제조된 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 레조르시놀에서 유래하는 반복단위(RCN)를 포함하기 때문에 투명도가 향상될 수 있으며, 이를 채용한 프리프레그 또는 프리프레그 적층체도 고투명도를 갖게 된다.
- [101] 상술한 바와 같은 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 일반적인 방향족 액정 폴리에스테르의 제조 방법을 통해서 제조될 수 있으며, 예를 들면, 상기 반복단위(RCN) 및 반복단위(HQ)에 대응하는 방향족 디올, 및 상기 반복단위(B) 및/또는 반복단위(B')에 대응하는 방향족 아민 및/또는 방향족 디아민의 페놀성 수산기나 아민기를 과량의 지방산 무수물에 의해 아실화하여 아실화물을 얻고, 얻어진 아실화물과 방향족 디카르복실산을 에스테르 교환 반응시킴으로써 용융중합하는 방법을 들 수 있다.
- [102] 상기 아실화 반응에 있어서 지방산 무수물의 첨가량은 페놀성 수산기 및 아민기의 합계 당량의 1.0 내지 1.2배 당량, 예를 들어, 1.04 내지 1.07배 당량일 수

있다. 상기 지방산 무수물의 첨가량이 많으면 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 착색이 현저해지는 경향이 있고, 적으면 중합체에서 원료 모노머 등이 승화하거나 페놀 가스의 발생량이 많아지는 경향이 있다. 이와 같은 아실화 반응은 130 내지 170°C에서 30분 내지 8시간 반응시키는 것이 바람직하고, 140 내지 160°C에서 2 내지 4시간 반응시키는 것이 보다 바람직하다.

[103] 상기 아실화 반응에 사용되는 지방산 무수물로는 무수 초산, 무수 프로피온산, 무수 이소부티르산, 무수 길초산, 무수 피발산, 무수 부티르산 등이 있으며, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 또한 이들 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 경제성과 취급성에서 무수초산을 사용하는 것이 바람직하다.

[104] 상기 에스테르 교환 및 아미드 교환반응은 130 내지 400°C에서 0.1 내지 2°C/분의 승온속도로 실행하는 것이 바람직하고, 140 내지 350°C에서 0.3 내지 1°C/분의 승온속도로 실행하는 것이 보다 바람직하다.

[105] 이와 같이 아실화하여 얻은 지방산 에스테르와 카르복실산을 에스테르 교환 반응 및 아미드 교환 반응시킬 때 평형을 이동시키기 위해, 부생되는 지방산과 미반응 무수물을 증발 또는 증류에 의해 반응계 밖으로 배출시킬 수 있다.

[106] 상기 아실화 반응, 에스테르 교환 반응 및 아미드 교환반응은 촉매의 존재하에 진행될 수 있다. 상기 촉매는 종래부터 폴리에스테르용 촉매로 공지된 것으로, 초산마그네슘, 초산제1주석, 테트라부틸티타네이트, 초산납, 초산나트륨, 초산칼륨, 삼산화안티몬, N,N-디메틸아미노피리딘, N-메틸이미다졸 등이 있다. 상기 촉매는 통상 단량체의 투입시 단량체와 동시에 투입되고, 상기 촉매의 존재하에 아실화 및 에스테르 교환 반응이 일어난다.

[107] 상기 에스테르 교환 반응 및 아미드 교환반응에 의한 중축합은 통상 용융중합에 의해 실행되는데, 용융 중합과 고상 중합을 병용할 수 있다.

[108] 상기 용융 중합에 사용되는 중합기는 특별히 한정되는 것이 아니며, 고점도 반응에 일반적으로 사용되는 교반 설비를 장착한 반응기일 수 있다. 이때, 아실화 공정의 반응기 및 용융 중합 공정의 중합기로서 동일한 반응기가 사용될 수도 있고 각 공정에 서로 다른 반응기가 사용될 수도 있다.

[109] 상기 고상 중합은 용융 중합 공정에서 배출된 프리폴리머를 분쇄하여 플레이크상 또는 파우더 상으로 만든 후 중합을 진행시킴에 의해 실행될 수 있다. 이러한 고상 중합은, 예를 들어, 질소 등의 불활성 분위기에서 200~350°C에서 1~30시간 동안 고상 상태에서 열처리함에 의해 실행될 수 있다. 또한, 상기 고상 중합은 교반하에 실행될 수도 있고, 무교반 상태로 실행될 수도 있다. 또한 적당한 교반 설비를 장착한 반응기를 용융 중합조와 고상 중합조로 병용할 수도 있다.

[110] 상기와 같이 제조된 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 3ppm/K 이하의 열팽창률을 가질 수 있다.

[111] 얻어진 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 공지의 방법에 의해 펠렛화된후 성형되거나, 또는 공지의 방법에 따라 섬유화될 수도 있다. 또한

이러한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 후술하는 바와 같이 용제에 용해된 후 금속 박막에 도포된 다음 건조 및 열처리되어 고분자 필름을 형성할 수 있고, 직포 또는 부직포의 제조에 사용될 수도 있다.

[112] 본 구현예에 따른 프리프레그는 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 함침시킨 기재를 포함한다.

[113] 상기 프리프레그는, 예를 들어, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 용제에 용해시킨 조성물 용액을 유기 또는 무기 직포(fabrics) 및/또는 부직포(non-fabrics) 기재에 함침시키거나, 또는 상기 조성물 용액을 상기 직포 및/또는 부직포 기재에 도포함으로써 성형한 후 용제를 제거함으로써 제조될 수 있다.

[114] 이때 사용가능한 성형법으로는 용액 함침법 또는 바니시 함침법을 예로 들 수 있다.

[115] 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 용해시키는 용제는 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 100중량부에 대하여 100 내지 100,000중량부의 함량으로 사용할 수 있으며, 상기 용제의 함량이 100중량부 미만이면 용액 점성이 상승하여 가공시에 문제가 있고, 100,000중량부를 초과하는 경우에는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 양이 적어 생산성이 저하되는 경향이 있어 바람직하지 않다.

[116] 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 용해하는 용제로는 비할로젠 용제가 사용되는 것이 바람직하다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 이밖에 극성 비프로톤계 화합물, 할로젠화 페놀, *o*-디클로로벤젠, 클로로포름, 염화메틸렌, 테트라클로로에탄 등이 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 특히, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 비할로젠 용제에도 잘 용해되어 할로젠 원소를 함유하는 용제를 사용하지 않아도 되므로, 이를 포함한 금속박 적층판 또는 프린트 배선판의 금속박이 할로젠 원소를 함유하는 용제를 사용할 경우 할로젠 원소로 인해 부식되는 것과 같은 문제점을 사전에 방지할 수 있다.

[117] 상기 기재로는 방향족 폴리에스테르 섬유, 유리 섬유, 카본 섬유 및 종이 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 직포 및/또는 부직포가 사용될 수 있다.

[118] 상기 프리프레그 제조 공정에서 함침법을 사용하는 경우, 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 용제에 용해시킨 조성물 용액을 상기 기재에 함침하는 시간은 통상 0.001분 내지 1시간이 바람직하다. 상기 함침시간이 0.001분 미만이면 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체가 균일하게 함침될 수 없고, 1시간을 초과하면 생산성이 저하될 수 있다.

[119] 또한, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 용제에 용해시킨 조성물 용액을 상기 기재에 함침시키는 온도는 20 내지 190°C 범위에서 가능하며, 실온에서 실행하는 것이 바람직하다.

[120] 또한, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체가 상기 기재의 단위 면적당

함침되는 양은 0.1~1,000g/m² 범위인 것이 바람직하다. 상기 함침 양이 0.1g/m² 미만인 경우에는 생산성이 저하되어 바람직하지 않고, 1,000g/m²를 초과하는 경우에는 용액의 점도가 높아 가공이 어려워져서 바람직하지 않다.

- [121] 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 용제에 용해시킨 조성물 용액에는 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 유전률 및 열팽창률을 조절하기 위하여 실리카, 수산화 알루미늄, 탄산칼슘의 무기 필러, 경화에폭시, 가교아크릴 등의 유기 필러가 첨가될 수 있다. 특히, 고유전률의 무기 필러를 첨가해도 좋다. 이와 같은 무기 필러로서는 티탄산바륨, 티탄산스트론튬 등의 티탄산염, 티탄산바륨의 티탄 또는 바륨의 일부를 다른 금속으로 대체한 것 등을 이용할 수 있다. 이러한 무기 필러 및/또는 유기 필러의 함유량은 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 100 중량부에 대하여 0.0001 내지 100 중량부의 비율인 것이 바람직하다. 상기 무기 필러 및/또는 유기 필러의 첨가량이 0.0001 중량부 미만이면 프리프레그의 유전률을 충분히 높이거나 열팽창률을 낮추기 어려운 경향이 있고, 100 중량부를 초과하게 되면 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 바인더로서의 효과가 적어지게 되는 경향이 있다.
- [122] 본 구현예에 따른 프리프레그는 저흡습성 및 저유전 특성을 가지는 방향족 액정 폴리에스테르 아미드 공중합체와 기계적 강도가 뛰어난 유기 또는 무기 직포 및/또는 부직포를 사용하므로 치수 안정성이 뛰어나고 열변형이 적고 단단하여 비어홀 드릴가공 및 적층 가공에 유리하다.
- [123] 또한, 본 구현예에 따른 프리프레그는 레조르시놀에서 유래하는 반복단위(RCN)를 포함하는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 포함하고 있으므로, 상기 반복단위(RCN)의 함량을 적절히 조절함으로써 고투명도를 가질 수 있다.
- [124] 상기 프리프레그를 제조하는 함침법에 있어서, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 용제에 용해시킨 조성물 용액을 상기 기재에 함침시키거나, 또는 상기 조성물 용액을 상기 기재에 도포한 후, 상기 용제를 제거하는 방법은 특별히 한정되지는 않지만 용제 증발에 의하는 것이 바람직하다. 예를 들면 가열, 감압, 통풍 등의 방법에 의한 증발을 들 수 있다. 그 중에서도 기존 프리프레그 제조 공정에서의 적용성, 생산 효율, 취급면에서 용제 가열 증발이 바람직하고, 통풍가열에 의해 증발하는 것이 보다 바람직하다.
- [125] 상기 용제 제거 공정에서, 가열 온도는 본 발명의 제조방법에서 얻어지는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 조성물 용액에 대해 20 내지 190°C의 범위에서 1분 내지 2시간 동안 예비 건조하고, 190 내지 350°C의 범위에서 1분 내지 10시간까지 열처리를 실행하는 것이 바람직하다.
- [126] 이와 같이 얻어진 본 구현예에 따른 프리프레그는 약 5 내지 200 μ m, 바람직하게는 약 30 내지 150 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 프리프레그는 일방향의 열팽창률이 10ppm/K 이하이고, 유전상수가 3.5 이하이며, 유전손실이 0.01 이하이다. 여기서, 유전손실이란 유전체에 교류

전기장을 인가하였을 경우에 유전체 속에서 열로 없어지는 에너지 손실을 의미한다. 상기 열팽창률이 10ppm/K를 초과하게 되면 프리프레그의 박리현상이 발생해서 바람직하지 않다. 또한, 상기 유전상수가 3.5를 초과하거나 유전손실이 0.01을 초과하게 되면 고주파 영역에서의 절연기재로 부적합해서 바람직하지 않다.

- [127] 상기 프리프레그를 소정 매수 적층하고, 이를 가열 및 가압함으로써 프리프레그 적층체를 제조할 수 있다.
- [128] 또한, 상기 프리프레그 또는 상기 프리프레그 적층체의 일면 또는 양면에 동박, 은박, 알루미늄박 등의 금속 박막을 배치하고, 상기와 동일하게 가열 및 가압함으로써 금속박 적층판을 제조할 수 있다.
- [129] 상기 금속박 적층판에 있어서, 프리프레그 또는 프리프레그 적층체 및 금속 박막 각각의 두께는 특별히 한정되지는 않지만, 0.1 내지 300 μm 인 것이 바람직하다. 상기 프리프레그 또는 프리프레그 적층체의 두께가 0.1 μm 미만이면 권취 방식의 가공시 크랙 발생이 용이하여 바람직하지 않고, 300 μm 를 초과하게 되면 한정된 두께의 다층 적층의 층수에 한정이 있어서 바람직하지 않다. 상기 금속 박막의 두께가 0.1 μm 미만이면 금속 박막 적층시 크랙 발생이 용이하여 바람직하지 않고, 300 μm 를 초과하게 되면 다층 적층에 불리해서 바람직하지 않다.
- [130] 상기 금속박 적층판 제조시 적용되는 가열 및 가압 공정은 바람직하게는 온도 150 내지 180°C, 압력 9 내지 20MPa 정도로 행하지만, 프리프레그 특성이나 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 조성물의 반응성, 프레스기의 능력, 목적으로 하는 금속박 적층판의 두께 등을 고려하여 적당히 결정할 수 있으므로, 특별히 한정되지 않는다.
- [131] 또한, 본 구현예에 따른 금속박 적층판은 프리프레그 적층체와 금속 박막 사이의 접합 강도를 높이기 위하여 이들 사이에 개재된 접착제층을 더 포함할 수 있다. 상기 접착제층으로는 열가소성 수지 조성물 또는 열경화성 수지 조성물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 접착제층은 두께가 0.1~100 μm 인 것이 바람직하다. 상기 두께가 0.1 μm 미만이면 접착 강도가 낮아서 바람직하지 않고, 100 μm 를 초과하게 되면 두께가 지나치게 두꺼워져서 바람직하지 않다.
- [132] 또한, 상기 금속박 적층판의 금속 박막을 에칭하고, 회로를 형성함으로써 프린트 배선판을 제조할 수 있다. 또한, 상기 고분자 필름의 적어도 일면에 금속 회로 패턴을 인쇄함으로써 프린트 배선판을 제조할 수도 있다. 또한, 필요에 따라 상기 프린트 배선판에 스루홀 등을 형성할 수도 있다. 본 구현예의 다층 프린트 배선판은, 예를 들면, 목적으로 하는 절연층의 두께에 맞추어, 내층 기재나 금속 박막 등의 구성재들 사이에 상기 프리프레그를 소정 매수 배치하고, 가열 및 가압하에 성형하여 제조할 수 있다. 이때의 가열 및 가압 조건은, 상기 금속박 적층판 제조시의 조건과 동일하게 적절히 결정될 수 있다. 또한 상기 내층 기재로는, 전기 절연 재료로 사용되는 프리프레그 적층체, 금속박 적층판

또는 프린트 배선판 등을 예로 들 수 있으며, 이들을 2종류 이상 병용할 수도 있다.

[133] 이하에서 본 발명을 실시예를 들어 보다 상세히 설명하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[134] 실시예 1

[135] 교반 장치, 토크미터, 질소가스 도입관, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에 하이드로퀴논 110.1g(1.0몰), 레조르시놀 110.1g(1.0몰), 4-아미노페놀 327.4g(3.0 몰), 이소프탈산 830.7g(5.0몰) 및 무수 초산 1,123g(11몰)을 투입하였다.

[136] 상기 반응기 내부를 질소 가스로 충분히 치환시킨 후, 질소 가스 기류 하에서 30분에 걸쳐 150°C까지 승온하고, 이 온도를 유지하면서 3시간 동안 환류시켰다.

[137] 그후, 유출되는 초산 및 미반응 무수 초산을 증류 제거하면서, 180분 동안 320°C까지 승온하고, 토크가 상승되는 시점을 반응 종료로 간주하고 내용물을 배출시켰다. 얻어진 고형분을 실온까지 냉각시키고, 미분쇄기로 분쇄한 후, 질소 분위기하에서 260°C에서 5시간 유지하면서 고상중합을 실행하여 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 분말을 얻었다.

[138] 이렇게 얻어진 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 분말 7g을 N-메틸피롤리디논(NMP) 93g에 첨가하고, 120°C에서 4시간 교반하여 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 조성물 용액을 얻었다.

[139] 이 조성물 용액에 유리 직포(IPC 2116)를 80°C의 온도에서 함침시키고, 더블 롤러 사이로 통과시켜 여분의 조성물 용액을 제거하고 두께를 일정하게 하였다. 그 후, 내용물을 고온 열풍 건조기에 넣고 120°C에서 용제를 제거한 후, 300°C에서 60분 동안 열처리하여 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 유리 직포를 함침시킨 형태의 프리프레그를 얻었다.

[140] 실시예 2

[141] 방향족 디올로서 하이드로퀴논을 전혀 사용하지 않고 레조르시놀 220.2g(2.0몰)만을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 제조하였다. 또한, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 조성물 용액 및 프리프레그를 제조하였다.

[142] 비교예 1

[143] 방향족 디올로서 레조르시놀을 전혀 사용하지 않고 하이드로퀴논 220.2g(2.0몰)만을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 제조하였다. 또한, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 조성물 용액 및 프리프레그를 제조하였다.

[144]

[145] 상기 실시예 1~2에서 제조한 프리프레그의 수지 분말 탈락 및 전기적 특성

평가를, 비교예 1과 대비하여, 다음과 같이 실시하였다.

- [146] 우선, 상기 실시예 1~2에서 제조한 프리프레그와, 비교예 1에서 제조한 프리프레그를 각각 납땜 온도 290°C의 납땜욕에 1분간 침지시키고 표면상태를 관찰하였다. 실시예 1~2 및 비교예 1에서 제조한 프리프레그들 모두에서 변형이나 블리스터가 발생하지 않았다.
- [147] 또한, 실시예 1~2에서 제조한 프리프레그와, 비교예 1에서 제조한 프리프레그에 대하여, 임피던스 분석기를 사용하여 각각의 유전율 및 유전손실을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [148] 또한, 상기 실시예 1~2에서 제조한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체와, 비교예 1에서 제조한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 N-메틸피롤리디논(NMP)에 대한 용해도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [149] 또한, 실시예 1~2에서 제조한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체와, 비교예 1에서 제조한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 대하여, 시차주사열분석기(DSC)를 사용하여 각각의 용융온도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [150] 또한, 실시예 1~2에서 제조한 프리프레그와, 비교예 1에서 제조한 프리프레그에 대하여, TMA(TMA사, Q400)를 사용하여 각각의 열팽창률을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[151] 표 1

구 분	실시예 1	실시예 2	비교예 1
변형 또는 블리스터 발생 여부	×	×	×
용해도(%)	40	48	17
용융온도(°C)	315	235	360
열팽창률(ppm/K)	7.2	12.4	6.8
프리프레그의 유전상수	3.0	3.5	3.3
프리프레그의 유전손실	0.005	0.007	0.007

[152]

- [153] 한편, 앞서 설명한 바와 같이, 프리프레그를 사용하여 프리프레그 적층체, 금속박 적층판 및 프린트 배선판을 제조하는 종래의 제조 방법에 따라, 상기 실시예에서 제조한 프리프레그를 이용하여 프리프레그 적층체, 금속박 적층판 및 프린트 배선판을 제조할 수 있다.

- [154] 본 발명은 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적

보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

[155]

청구범위

- [청구항 1] 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A) 20~40몰%;
페놀성 수산기를 가지는 방향족 아민에서 유래하는 반복단위(B)
및 방향족 디아민에서 유래하는 반복단위(B') 중 적어도 하나의
반복단위 20~40몰%; 및
방향족 디카르복실산에서 유래하는 반복단위(C) 20~60몰%를
포함하고,
상기 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A)는 레조르시놀에서
유래하는 반복단위(RCN)를 포함하는 방향족 폴리에스테르
아미드 공중합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 방향족 디올에서 유래하는 반복단위(A)는 바이페놀과
하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물에서 유래하는
반복단위(HQ)를 추가로 포함하는 방향족 폴리에스테르 아미드
공중합체.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 반복단위(RCN)의 함량과 상기 반복단위(HQ)의 함량은 하기
조건을 만족하는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체:
$$0 < n(\text{RCN})/[n(\text{RCN})+n(\text{HQ})] < 1.$$

여기서, $n(\text{RCN})$ 및 $n(\text{HQ})$ 는 각각 상기 방향족 폴리에스테르
아미드 공중합체에 포함된 반복단위(RCN) 및 반복단위(HQ)의
몰수이다.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 반복단위(B)는 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 및
2-아미노-6-나프톨로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의
화합물에서 유래하고, 상기 반복단위(B')는 1,4-페닐렌 디아민,
1,3-페닐렌 디아민 및 2,6-나프탈렌 디아민로 이루어진 군에서
선택되는 1종 이상의 화합물에서 유래하고, 상기 반복단위(C)는
이소프탈산, 나프탈렌 디카르복실산 및 테레프탈산으로 이루어진
군에서 선택되는 1종 이상의 화합물에서 유래하는 방향족
폴리에스테르 아미드 공중합체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
수평균분자량이 1,000 내지 20,000이고, 용융온도가 250 내지
400°C인 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방향족 폴리에스테르
아미드 공중합체를 포함하는 고분자 필름.
- [청구항 7] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방향족 폴리에스테르

- 아미드 공중합체를 함침시킨 기재를 포함하는 프리프레그.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체가 상기 기재의 단위 면적당 함침된 양이 $0.1 \sim 1,000 \text{g/m}^2$ 범위인 프리프레그.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 기재가 방향족 폴리에스테르 섬유, 유리 섬유, 카본 섬유 및 종이로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 프리프레그.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 기재에 첨가된 유기 필러 및 무기 필러 중 적어도 하나의 필러를 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 100 중량부에 대하여 0.0001 내지 100 중량부의 비율로 더 포함하는 프리프레그.
- [청구항 11] 제7항에 있어서,
일방향의 열팽창률이 10ppm/K 이하인 프리프레그.
- [청구항 12] 제7항에 있어서,
유전상수가 3.5 이하이며, 유전손실이 0.01 이하인 프리프레그.
- [청구항 13] 제7항에 따른 프리프레그를 2 이상 포함하는 프리프레그 적층체.
- [청구항 14] 제7항에 따른 프리프레그; 및
상기 프리프레그의 적어도 일면에 배치된 적어도 한장의 금속 박막을 포함하는 금속박 적층판.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 프리프레그는 적어도 2장의 프리프레그 적층체인 금속박 적층판.
- [청구항 16] 제14항에 따른 금속박 적층판의 금속 박막을 에칭하여 얻어지는 프린트 배선판.
- [청구항 17] 제6항에 따른 고분자 필름의 적어도 일면에 금속 회로 패턴을 인쇄하여 형성된 프린트 배선판.