

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 3일 (03.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/104741 A1

- (51) 국제특허분류: *C08L 63/00* (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01) *B32B 15/092* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/012173
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 26일 (26.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2012-0153688 2012년 12월 26일 (26.12.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)
[KR/KR]; 100-730 서울시 중구 을지로 6가 18-12번지, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정수임 (JUNG, soo im); 448-130 경기도 용인시 수지구 상현동 광고마을 이던하우스 4306동 1502호, Gyeonggi-do (KR). 박광석 (PARK, kwang seok); 446-916 경기도 용인시 기흥구 중동 동일하이빌 2109동 402호, Gyeonggi-do (KR). 김형규 (KIM, hyung kyu); 448-140 경기도 용인시 수지구 성북동 경남아너스빌 2차 204동 102호, Gyeonggi-do (KR). 김인욱 (KIM, in wook); 135-280 서울시 강남구 대치동 65쌍용 APT 3-812, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 한벳 (HANBEOT PATENT & LAW FIRM); 120-013 서울시 서대문구 충정로 7구세군빌딩 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, LT, 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, 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).

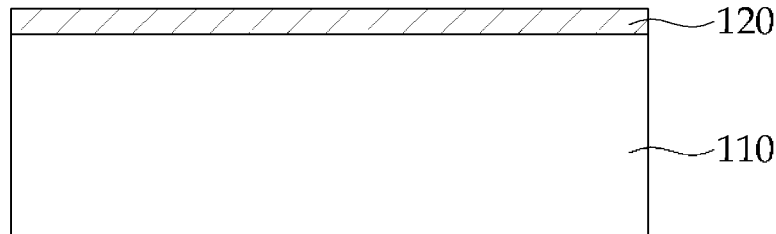
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT ADHESIVE PROPERTIES AND RESIN COMPOSITE COPPER FOIL USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 접착성이 우수한 에폭시 수지 조성물 및 이를 이용한 수지 복합 동박

100



(57) Abstract: The present invention provides an epoxy resin composition and a resin composite copper foil comprising a resin layer formed by using the epoxy resin composition, the epoxy resin composition comprising: (a) a high equivalent weight first epoxy resin, of which the epoxy equivalent weight (EEW) is within a range of 400 to 1000 g/eq; (b) a low equivalent weight second epoxy resin, of which the epoxy equivalent weight (EEW) is within a range of 100 to 300 g/eq; (c) a dimer acid modified epoxy resin; and (d) a benzoxazine-based resin; and (e) two or more types of hardening agents, wherein the polydispersity index (PDI) of the first epoxy resin and/or the second epoxy resin is no more than 2. The present invention can provide a build-up printed circuit board, which can achieve heat resistance and microcircuit patterns and secure good adhesive properties by improving adhesive force between a copper foil and an insulation layer due to using a mixture of the benzoxazine-based resin, the hardening agents, and the low-equivalent-weight epoxy resin and the high-equivalent-weight epoxy resin having narrow molecular weight distribution due to a low polydispersity index (PDI).

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2014/104741 A1



본 발명은 (a) 에폭시 당량(EEW)이 400-1000 g/eq 범위인 고당량 제 1 에폭시 수지; (b) 에폭시 당량(EEW)이 100-300 g/eq 범위인 저당량 제 2 에폭시 수지; (c) 다이머산 변성 에폭시 수지; (d) 벤조옥사진계 수지; 및 (e) 2 종 이상의 경화제를 포함하며, 상기 제 1 에폭시 수지와 제 2 에폭시 수지 중 1 종 이상은 다분산지수(PDI)가 2 이하인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물, 및 상기 에폭시 수지 조성물을 이용하여 형성된 수지층을 포함하는 수지 복합 동박을 제공한다. 본 발명에서는 다분산지수(PDI)가 낮아 좁은 분자량 분포를 갖는 고당량 에폭시 수지와 저당량 에폭시 수지, 경화제 및 벤조옥사진계 수지를 혼용함으로써, 동박과 절연층 간의 접착력을 개선하여 양호한 접착성 확보, 내열성, 미세회로 패턴을 구현할 수 있는 빌드업 인쇄회로기판을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 접착성이 우수한 에폭시 수지 조성물 및 이를 이용한 수지 복합 동박

기술분야

- [1] 본 발명은 다분산지수(PDI)가 낮아 좁은 분자량 분포를 갖는 고당량 에폭시, 저당량 에폭시, 경화제와 벤조옥사진계 수지를 혼용함으로써, 동박과 절연층 간의 접착력을 개선할 수 있는 신규 에폭시 수지 조성물 및 상기 조성물을 이용하여 양호한 접착성 확보, 내열성, 미세화로 구현을 발휘하는 수지 복합 동박 및 인쇄회로기판용 적층체에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 전자재료의 저열팽창계수(Low CTE), 및 저유전 특성 등이 중요해짐에 따라 절연체의 동박 접착력 또한 이슈가 되고 있다.
- [4] 낮은 열팽창계수 구현을 위해 무기 필러의 함량을 증가시키거나, 또는 저유전율 특성 구현을 위해 낮은 극성을 가지는 절연 수지를 사용하고 있는데, 이 경우 낮아지는 접착력을 개선하기 위한 대안이 요구되고 있다. 뿐만 아니라 저유전 특성 및 미세 패턴을 위해 낮은 조도값을 가지는 동박을 사용하고 있고, 이에 따라 접착력 저하 문제가 대두되고 있다.
- [5] 실제로, 종래의 프린트 배선판 제조에 사용되고 있는 동박은 동박면의 요철을 형성하고, 이러한 동박의 요철이 기재 수지 내에 박혀 동박과 수지층 간의 밀착성을 발휘하였다. 또한 밀착성 효과를 높이기 위해 표면처리제로 방청제, 폴리이미드(PI) 수지 등을 사용하여 왔다. 이러한 폴리이미드(PI) 수지의 경우 배선의 미세화나 내열성 측면에서는 유용하지만, 폴리이미드 필름과 동박과의 접착 강도 및 접속 신뢰성에 자주 문제가 되고 있다.
- [6] 또한 표면처리를 하지 않는 동박에 있어서는 접착 강도가 우수한 프라이머 수지층을 적용하는 방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 다분산지수(PDI)가 낮아 좁은 분자량 분포를 갖는 고당량 에폭시, 저당량 에폭시, 경화제 및 벤조옥사진계 수지를 혼용하여 절연층과 동박 간의 접착력을 개선할 수 있는 신규 에폭시 수지 조성물, 및 상기 조성물로 형성된 프라이머층을 얇게 도포하여 배선용 기판 및 패키지용 기판과의 양호한 접착성을 확보할 수 있는 프라이머 수지 복합 동박을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[9]

과제 해결 수단

- [10] 본 발명은 (a) 에폭시 당량(EEW)이 400-1000 g/eq 범위인 고당량 제1에폭시 수지; (b) 에폭시 당량(EEW)이 100-300 g/eq 범위인 저당량 제2에폭시 수지; (c) 다이머산 변성 에폭시 수지; (d) 벤조옥사진계 수지; 및 (e) 2종 이상의 경화제를 포함하며, 상기 제1에폭시 수지와 제2에폭시 수지 중 1종 이상은 다분산지수(PDI)가 2 이하인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물을 제공한다.
- [11] 본 발명의 바람직한 일례에 따르면, 상기 제1에폭시 수지의 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000 내지 3,000 범위이며, 제2에폭시 수지의 중량 평균 분자량(M_w)이 500 내지 2,000 범위인 것이 바람직하다.
- [12] 또한 상기 제1에폭시 수지와 제2에폭시 수지의 사용 비율은 50~90 : 10~50 중량 비율인 것이 바람직하다.
- [13] 본 발명의 다른 바람직한 일례에 따르면, 상기 다이머산 변성 에폭시 수지는 변성율이 5 내지 30%이고, 에폭시 당량이 100 내지 500 g/eq인 것이 바람직하다.
- [14] 여기서, 상기 경화제는 벤조옥사진 수지의 개환반응을 진행하는 제1경화제; 및 에폭시 수지와 경화반응을 진행하는 제2경화제를 포함하는 것이 바람직하며, 상기 제1경화제와 제2경화제 중 적어도 하나 이상은 다분산지수(PDI)가 2 이하인 것이 바람직하다.
- [15] 또한 본 발명에서, 상기 경화제와 에폭시 수지는 20 ~ 50 : 50 ~ 80 중량 비율로 포함되는 것이 바람직하다.
- [16] 본 발명의 또 다른 바람직한 일례에 따르면, 상기 조성물은 에폭시 수지와 경화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로 상기 고무 변성 에폭시 수지(c)를 5 내지 40 중량부로 포함하고, 벤조옥사진계 수지(d)를 5 내지 50 중량부로 포함하는 것이 바람직하다.
- [17] 본 발명에서, 상기 에폭시 수지 조성물은 경화촉진제를 더 포함할 수 있으며, 이때 경화촉진제는 아민계, 페놀계 및 이미다졸계 경화촉진제로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [18] 또한, 본 발명은 동박; 및 상기 동박의 일면 또는 양면 상에, 전술한 에폭시 수지 조성물을 이용하여 형성된 프라이머 수지층을 포함하는 수지 복합 동박을 제공한다.
- [19] 아울러, 본 발명은 기판의 일면 또는 양면상에, 전술한 에폭시 수지 조성물을 이용하여 형성된 프라이머 수지층을 포함하는 인쇄회로기판용 적층체를 제공한다.

[20]

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물은 절연층 및 동박 간의 접착력이

우수하므로, 상기 조성물을 이용하여 형성된 프라이머 수지층을 포함하는 수지 복합 동박은 접착력을 저하시키지 않으면서 내열성, 가공성이 우수하다.

[22] 또한 본 발명에서는 상기 프라이머 수지층을 접착 강도가 낮은 저유전 기판 등에 적용하여 접착 강도를 높이고, 더불어 유전 특성 및 난연성 등을 유지할 수 있다.

[23] 아울러, 상기 프라이머 수지층을 포함하는 인쇄회로기판은 낮은 열팽창계수 및 미세회로 패턴 구현 효과를 동시에 발휘할 수 있다.

[24]

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수지 복합 동박의 구성을 나타내는 단면도이다.

[26] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

[27] 100: 수지 복합 동박

[28] 110: 동박

[29] 120: 프라이머 수지층

[30]

발명의 실시를 위한 형태

[31] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[32] 본 발명에서는 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지, 경화제를 사용하여 동박과 절연층 간의 접착력을 보다 향상시킬 수 있는 접착성 조성물을 제공하되, 상기 구성 성분으로 다분산지수(PDI)가 낮아 좁은 분자량 분포(narrow dispersity, ND)를 갖는 고당량 제1에폭시 수지, 저당량 제2에폭시 수지 및 경화제와 함께, 최적화된 다이머산 변성 에폭시 수지와 벤조옥사진계 수지를 혼용(混用)하는 것을 특징으로 한다.

[33] 다분산지수(Polydispersity Index, PDI)는 고분자의 분자량 분포의 넓이를 나타내는 기준이 되며, 수평균 분자량(M_n)에 대한 무게평균 분자량(M_w)의 비로 정의된다.

[34] 일반적으로 고분자 화합물을 합성할 때 고분자 사슬이 만들어지는데, 고분자는 중합도에 따라 서로 다른 분자량을 갖게 된다. 이러한 분자 분포의 폭을 표시하는 척도가 다분산지수(PDI)로서, PDI가 클수록 분자량 분포가 넓으며, 1에 가까우면 가까울수록 좋은 물성을 가진 단일 분자량의 고분자에 해당된다.

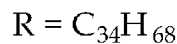
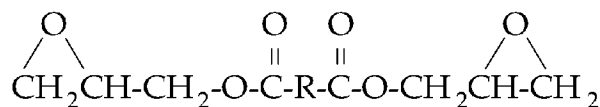
[35] 본 발명에서 사용되는 좁은 분자량 분포(narrow dispersity)를 가진 수지(ND resin)는 상대적으로 높은 고분자량 물질(예, High Mw species)과 저분자량 물질(예, Oligomer)의 함량이 현저히 감소되고, 분자량 분포가 대체로 균일하다. 이러한 ND 수지는 상대적으로 고분자량 물질의 함량이 감소되었기 때문에, 점도가 낮아짐에 따라 코팅 표면에 대한 Wetting성이 우수해진다. 이는 동박의 조도를 따라 프라이머 수지 코팅성이 양호하며, 이는 접착력 향상에 기여한다.

- [36] 또한 동일 온도 조건하에서 수지의 점성 저하 정도가 낮아 충전성이 우수하다. 그리고 Narrow dispersity로 인한 낮은 점도 및 Gel time 증가는 프라이머 접착 동박이 (접착력이 낮은) PPG (또는 제품)와의 안정적인 Press 성형성에 기여한다. 이는 곧 접착력 향상을 의미한다.
- [37] 아울러, 저분자량 물질인 올리고머의 함량 감소로 Tg, Td 특성이 향상되며, 이는 내열 및 신뢰성 향상에 기여한다. 따라서 본 발명에서는 ND 수지를 적용함으로써, 접착 강도 증가는 물론 내열성 및 유리전이온도(Tg) 또한 개선시킬 수 있다.
- [38] 또한 본 발명에서는 기존 에폭시 수지 조성물에 벤조옥사진계 수지를 적용함으로써, 접착 강도 증가와 동시에 난연성을 나타낼 수 있다.
- [39] 즉, 벤조옥사진계 수지는 분자 내 벤조옥사진 환이 개환 중합하여 에폭시 수지와 함께 비할로겐 프라이머 수지층을 형성하는데, 이러한 비할로겐 수지층은 난연성이 우수할 뿐만 아니라, 벤조옥사진 수지의 저유전 특성, 난연성, 저흡습성 및 높은 유리전이온도(Tg)로 인해 우수한 기계 특성을 발휘할 수 있다.
- [40] 아울러, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은 접착성이 우수하므로, 종래 표면처리되지 않은 동박 뿐만 아니라 접착강도가 떨어지는 기관에도 적용하여 우수한 접착성을 발휘할 수 있다.
- [41]
- [42] <접착성이 우수한 에폭시 수지 조성물>
- [43] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물은 (a) 에폭시 당량(EEW)이 400-1,000 g/eq 범위인 고당량 제1에폭시 수지; (b) 에폭시 당량(EEW)이 100-300 g/eq 범위인 저당량 제2에폭시 수지; (c) 다이머산 변성 에폭시 수지; (d) 벤조옥사진계 수지; 및 (e) 2종 이상의 경화제를 포함하며, 상기 (a)와 (b) 수지 중 적어도 1종 이상은 다분산지수(PDI)가 2 이하인 ND 에폭시 수지를 사용하여 구성될 수 있다. 여기에, 추가로 경화촉진제를 더 포함할 수 있다. 그러나 이에 특별히 한정되지 않는다.
- [44]
- [45] <에폭시 수지>
- [46] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물을 구성하는 첫번째 성분은 에폭시 수지이다.
- [47] 본 발명의 에폭시 수지는 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 포함하는 것이라면, 특별히 한정되지 않는다.
- [48] 사용 가능한 에폭시 수지의 비제한적인 예로는 비스페놀A, 비스페놀F, 크레졸노볼락, 디시클로펜타젠, 트리스페닐메탄, 나프탈렌, 바이페닐형 및 이들의 수소 첨가 에폭시 수지 등이 있는데, 이들은 단독으로 또는 2종 이상이 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 수소 첨가 에폭시 수지를 사용할 경우에는 비스페놀A 또는 바이페닐형 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다.

- [49] 한편, 본 발명에서는 에폭시 수지로서, 당량이 상이한 에폭시 수지를 2종 이상 혼용(混用)하며, 이중 당량이 상이한 에폭시 수지 중 적어도 1종 이상은 다분산지수(PDI)가 2.0 이하인 좁은 분자량 분포의 ND(narrow dispersity) 수지를 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [50] 상기와 같이 당량이 상이한 에폭시 수지를 혼용하면, 저당량(epoxy equivalent weight, EEW) 에폭시 수지는 낮은 용융점도 및 접착에 있어서 양호한 습윤성을 가지며, 고당량 에폭시 수지(EEW)는 그 자체로 가소성을 가져 동박 또는 인쇄회로기판용 적층체의 벤딩성(굽힘 가공성) 및 편칭성 등과 같은 성형 특성을 보다 더 향상시킬 수 있다. 따라서 본 발명에서와 같이 중합도 (n) 또는 당량차가 있는 에폭시 수지를 혼용하는 경우, 좁은 분자량 분포를 갖는 ND 수지의 사용으로 인한 효과와 더불어, 높은 접착성, 탁월한 내습 신뢰도, 성형성 등을 나타낼 수 있다.
- [51] 이에 따라, 본 발명에서는 에폭시 수지로서, 에폭시 당량이 약 400 ~ 1000g/eq인 고당량 제1에폭시 수지와 에폭시 당량이 약 100 ~ 300 g/eq인 저당량 제2에폭시 수지를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 제1에폭시 수지와 제2에폭시 수지는 각각 단독으로 사용되거나 또는 전술한 당량 범위를 갖는 2종 이상의 수지를 혼용될 수 있다.
- [52] 상기 제1에폭시 수지의 중량 평균 분자량(M_w)이 1,000 내지 3,000 범위이며, 제2에폭시 수지의 중량 평균 분자량(M_w)이 500 내지 2,000 범위인 것이 바람직하다.
- [53] 또한, 본 발명의 에폭시 수지에 있어서, 상기 제1에폭시 수지와 제2에폭시 수지의 사용 비율은 50~90 : 10~50 중량 비율일 수 있으며, 바람직하게는 50~70 : 30~50 범위일 수 있다.
- [54] 상기 제1에폭시 수지, 제2에폭시 수지, 또는 이들 모두는 다분산지수(PDI)가 2 이하일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 1.7이며, 보다 바람직하게는 1.1 내지 1.5 범위이다. 또한 상기 에폭시 수지의 유리전이온도 (T_g)는 높을수록 바람직하다. 일례로 80 내지 250°C 범위일 수 있으며, 또는 90 내지 200°C일 수 있다.
- [55] 전술한 제1에폭시 수지와 제2에폭시 수지 이외에, 본 발명에서는 당 업계에 알려진 통상적인 에폭시 수지를 더 포함할 수 있으며, 이의 성분, 함량 등에 특별히 한정되지 않는다.
- [56] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물에서, 상기 에폭시 수지의 함량은 전체 수지 조성물 100 중량부 대비 20 내지 70 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 30 내지 60 중량부 범위이며, 더욱 바람직하게는 40 내지 60 중량부 범위일 수 있다. 에폭시 수지의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 경화성, 성형 가공성 및 접착력이 양호하다.
- [57]
- [58] <다이머산 변성 에폭시 수지>
- [59] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물을 구성하는 세번째 성분은 다이머산 변성

에폭시 수지이다.

- [60] 상기 다이머산 변성 에폭시 수지는 경화 반응에 의해 접착제 조성물을 형성할 때, 다이머산 변성 부분의 구조적 요인에 의해 가요성을 부여한 경화물을 형성하기 쉽고, 접착제층(절연체)에 엘라스토머적인 성질을 부여함으로써 금속 베이스인 동박과 접착제층(절연체)의 밀착성, 내열성 및 내습특성을 향상시킬 수 있다.
- [61] 사용 가능한 다이머산 변성 에폭시 수지의 비제한적인 예로는 KSR-200(국도화학), SER-200(신아 T&C) 등이 있는데, 이들은 단독으로 사용하거나 또는 2종 이상이 혼합하여 사용될 수 있다.
- [62] 바람직하게는, 다이머산 변성 에폭시 수지의 예로는 하기 화학식 1로 표시되는 에폭시 수지가 있는데, 이에 제한되지 않는다.
- [63] 화학식 1



- [64] 이러한 다이머산 변성 에폭시 수지는 변성율이 약 5 내지 30%일 경우, 편칭 가공시 크랙 및 박리 현상이 발생되지 않으면서, 내열성 및 내습성이 보다 더 향상될 수 있어 바람직하다.
- [65] 또한, 다이머산 변성 에폭시 수지의 에폭시 당량 및 점도는 특별히 제한되지 않으나, 에폭시 당량이 약 100 내지 500 g/eq이고, 점도가 약 5,000 내지 30,000 cps일 경우, 응집 파괴가 일어나지 않으면서, 벤딩성(굽힘 가공성) 및 편칭 가공성 등의 성형성과 내열성 및 내습성이 보다 더 향상될 수 있다.
- [66] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물에서, 상기 다이머산 변성 에폭시 수지의 함량은 에폭시 수지 및 경화제의 혼합물 100 중량부 기준으로 약 5 내지 40 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 30 중량부 범위일 수 있다. 다이머산 변성 에폭시 수지의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 성형 가공성, 내열성, 접착성 등이 양호하다.
- [67]
- [68] <벤조옥사진계 수지>
- [69] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물을 구성하는 성분 중 다른 하나는 벤조옥사진계 수지이다.
- [70] 벤조옥사진계 수지는 벤조옥사진 고리를 가지는 화합물을 주성분으로 하는 열경화성 수지로서, 벤조옥사진 고리를 가지고 벤조옥사진 고리의 개환반응에 의해 경화하는 수지라면 특별히 한정되지 않는다.
- [71] 상기 벤조옥사진계 수지는 옥사진과 벤젠 고리의 축합물이며, 일반적으로, 페놀류, 아민류, 포름알데히드를 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 본

발명에서는, 분자 내 단일 벤조옥사진 고리(환)을 갖는 화합물, 양 말단에 벤조옥사진 구조를 갖는 화합물, 또는 분자 내에 복수의 벤조옥사진 고리를 갖는 다가 옥사진 화합물을 사용할 수 있다.

[72] 본 발명에서 벤조옥사진계 수지는 가열에 의해 개환 중합 및 경화되어 내열성, 난연성이 우수한 경화물을 제공할 수 있다. 또한, 에폭시 수지와도 반응할 수 있어 가교 밀도가 높은 난연성, 인성이 우수한 경화물을 형성할 수 있고, 인 함유 에폭시 수지와 반응 경화물에서는, 인을 함유한 에폭시 수지와 벤조옥사진 폴리머의 가교체를 형성하는 것이 가능해져, 난연성이 우수한 경화물을 형성할 수 있다.

[73] 본 발명에서는 폴리올(Polyol) 함량이 80% 이상인 벤조옥사진을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 다양한 구조의 벤조옥사진계 수지를 적용할 수 있으나, BPF형 벤조옥사진계 수지를 사용하는 것이 흡습성 및 반응성이 우수하여 바람직하다.

[74] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물에서, 상기 벤조옥사진계 수지의 함량은 에폭시 수지와 경화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로 5 내지 50 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 40 중량부 범위일 수 있다. 벤조옥사진계 수지의 함량이 전술한 범위에 해당되는 경우, 수지 조성물의 경화성, 난연성, 저흡습성, 및 접착력이 양호하다.

[75]

[76] <경화제>

[77] 본 발명에 따른 에폭시 수지 조성물을 구성하는 성분 중 다른 하나는 당 업계에 통상적으로 사용되는 경화제이다.

[78] 상기 경화제는 에폭시 수지의 종류에 따라 적절하게 선택하여 사용할 수 있으며, 에폭시 수지의 경화제로서 통상 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[79] 본 발명에서는 경화제로서, 벤조옥사진계 수지의 개환반응에 참여하는 제1경화제; 및 에폭시 수지와 경화반응을 진행하는 제2경화제를 혼용하는 것이 바람직하다.

[80] 여기서, 제1경화제의 비제한적인 예로는, 페놀노볼락 경화제, 이미다졸, 아민계 경화제 등이 있으며, 그 구조에 특별한 제한이 없다. 이 중에서 페놀노볼락계 경화제가 내열성 및 접착성을 더 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[81] 또한 상기 제2경화제의 비제한적인 예로는 크레졸노볼락, 비스페놀A노볼락, 나프탈렌형, 아민경화제, 아미노트리아진 노볼락 등이 있으며, 그 구조에 특별한 제한이 없다. 이들은 단독으로 사용될 수 있으며, 또는 2종 이상이 혼합하여 사용될 수 있다.

[82] 상기 제1경화제와 제2경화제 중 적어도 하나 이상은 다분산지수(PDI)가 2 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 내지 1.7이며, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 1.5 범위이다. 이때 제1경화제 또는 제2경화제가 PDI가 2 이하일 수 있으며, 또는 이들 모두가 PDI가 2 이하인 것을 사용할 수 있다.

- [83] 상기 경화제의 함량은 에폭시 수지의 함량에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 다만, 내열성 및 접착 강도를 보다 더 향상시키면서, 절연층의 경질화로 인해 벤딩성(굽힘 가공성) 및 편칭 가공성 등과 같은 성형 특성이 저하되는 것을 방지하기 위해, 경화제와 에폭시 수지를 20 ~ 50 : 50 ~ 80 중량 비율로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [84]
- [85] <경화 촉진제>
- [86] 본 발명에서는, 필요에 따라 당 업계에 알려진 통상적인 경화촉진제를 더 포함할 수 있다.
- [87] 이때 경화촉진제는 에폭시 수지 및 경화제의 종류에 따라 적절하게 선택하여 사용할 수 있다. 사용 가능한 경화촉진제의 예로는 아민계, 페놀계, 이미다졸계 경화촉진제 등이 있으며, 보다 구체적으로는 삼불화붕소의 아민 착체, 이미다졸 유도체, 무수 프탈산 및 무수 트리멜리트산 등의 유기산 등이 있다.
- [88] 상기 경화촉진제의 바람직한 비제한적인 예로는, 이미다졸 유도체 경화촉진제가 있고, 구체적으로 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸 4-메틸 이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐4-메틸 이미다졸, 이들의 시아노에틸레이션 유도체, 카르복실산 유도체, 히드록시메틸기 유도체 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다. 이들 경화 촉진제는 1종 단독으로 이용할 수 있으며 또는 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [89] 상기 경화촉진제의 함량은 에폭시 수지 및 경화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로 약 0.005 내지 0.05 중량부 범위일 수 있으며, 바람직하게는 0.01 내지 0.04 범위일 수 있다.
- [90]
- [91] 한편, 본 발명의 에폭시 수지 조성물은, 상기 수지 조성물의 고유 특성을 해하지 않는 한, 필요에 따라 당 업계에 일반적으로 알려진 무기물 필러, 난연제, 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, 유기인계 난연제, 유기계 질소 함유인 화합물, 질소 화합물, 실리콘계 난연제, 금속 수산화물 등의 난연제; 실리콘계 파우더, 나일론 파우더, 불소수지 파우더 등의 유기충진제, 오르벤, 벤톤 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.
- [92] 상기 에폭시 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.

[93]

[94] <수지 복합 동박 및 이의 제조방법>

[95] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 수지 복합 동박에 대하여 상세히 설명한다.

[96] 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명의 수지 복합 동박(100)은, 동박(110), 및 상기 동박의 일면 또는 양면상에 위치하며, 전술한 에폭시 수지 조성물을 이용하여 형성된 비할로겐 프라이머 수지층(120)을 포함한다.

[97] 본 발명에 따른 수지 복합 동박에 있어서, 동박(110)은 당 분야에 알려진 통상적인 동박을 제한없이 사용할 수 있으며, 일례로 압연법 및 전해법으로 제조되는 모든 동박을 포함한다. 여기서, 동박은 표면이 산화 부식되는 것을 방지하기 위해서, 녹방지 처리되어 있을 수 있다.

[98] 상기 동박은 제1절연 수지층과 접하는 일면 상에 소정의 표면 조도(Rz)가 형성되어 있을 수가 있으며, 이때 표면조도(Rz)는 0.6 μm 내지 3.0 μm 범위일 수 있다.

[99] 또한 상기 동박의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 최종물의 두께와 기계적 특성을 고려하여 10 μm 미만인 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 5 μm 범위일 수 있다.

[100] 사용 가능한 동박의 예로는, Mitsui 18MT-EX, F2-WS, F1-WS, FWL-WS, T4X 등이 있다.

[101]

[102] 본 발명에 따른 수지 복합 동박에 있어서, 상기 프라이머 수지층(120)은 동박의 표면상에 형성되며, 기재(substrate)인 동박, 및 상기 수지층 상에 형성되는 절연 수지층 또는 프리프레그(PRG)와의 접착력을 보다 향상시킬 수 있다.

[103] 이러한 프라이머 수지층(120)의 두께는 동박과 절연층 간의 접착성을 확보할 수 있는 범위 내에서 적절히 조절할 수 있으며, 일례로 1 내지 10 μm 범위일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 7 μm 범위이며, 보다 바람직하게는 1 내지 5 μm 일 수 있다.

[104] 본 발명에 따른 프라이머 수지층(120)은 전술한 에폭시 수지 조성물을 경화시켜 형성된 비할로겐 경화층을 포함하는데, 이때 상기 에폭시 수지 조성물은 반드시 완전히 열 경화되어 있을 필요는 없고, 본 발명의 효과가 발휘될 정도로 경화되어 있으면 좋다.

[105] 본 발명의 일례에 따르면, 상기 수지 복합 동박(100)은 상기 프라이머 수지층(120) 상에 당 업계에 알려진 통상적인 절연수지층, 프리프레그층 또는 이들 모두를 더 포함할 수 있다.

[106] 본 발명에 따른 수지 복합 동박(100)은, 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로, 동박의 표면 상에 상기 에폭시 수지 조성물 바니쉬를 도포한 후 가열, 건조 및 경화시켜 얻을 수 있으며, 또는 지지체 상에 도포된 수지

바니쉬를 가열 및 건조하여 얻어진 접착 시트나 필름을 동박의 표면 상에 배치한 후 접착하여 얻을 수도 있다.

- [107] 이때 에폭시 수지 조성물을 기재 상에 도포하는 경우, 당 분야에 알려진 통상적인 도포방법, 예컨대 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅, 캐스팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 제한 없이 사용될 수 있다. 또한 건조 방법 및 건조 조건은 당 분야에 알려진 통상적인 범위 내에서 조절할 수 있으며, 일례로 50 내지 170°C의 온도에서 1 내지 30분간 건조하여 수행할 수 있다.
- [108] 상기 에폭시 수지 조성물을 조제시 사용 가능한 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 등을 들 수 있다. 유기 용제는 1종을 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용하여도 좋다.
- [109] 본 발명의 에폭시 접착제 조성물 중에서 유기 수지 성분과 필요에 따라 첨가되는 무기 고형 성분 및 유기 용제는 포트 밀, 볼 밀, 균질기, 수퍼 밀 등을 이용하여 혼합될 수 있다.
- [110] 한편, 본 발명은 기판의 일면 또는 양면 상에 전술한 에폭시 수지 조성물을 이용하여 형성된 프라이머 비할로젠 수지층을 포함하는 인쇄회로기판용 적층체를 제공한다.
- [111] 이때, 기판은 코어 기판으로 사용되는 것일 수 있으며, 내층 배선판 등일 수 있다.
- [112] 상기 인쇄 회로 기판은 신규 에폭시 수지 조성물에 기인하는 우수한 접착성, 내열성, 난연성, 저흡습성 등 제반 성능이 지속적으로 발휘하므로, 각종 전자기기 등의 고기능화 및 장수화에 공헌할 수 있다.
- [113] 이하, 본 발명의 실시예 및 실험예를 들어 상세히 설명하기로 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예로 한정되는 것은 아니다.
- [114]
- [115] **[실시예 1~6]**
- [116] 1-1. 에폭시 수지 조성물의 제조
- [117] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 제1에폭시 수지, 제2에폭시 수지, 제1경화제, 제2경화제, 다이머산 변성 에폭시 수지, 벤조옥사진계 수지, 경화촉진제 등을 혼합하여 에폭시 수지 조성물을 각각 제조하였다. 하기 표 1에서 각 조성물의 사용량 단위는 중량부이며, 여기서, "중량부"는 고당량 에폭시 수지, 저당량 에폭시 수지 및 경화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로 한 것이다.

[118]

[119] 1-2. 수지 복합 동박 및 인쇄회로기판용 적층체의 제조

[120] 상기에서 제조된 에폭시 수지 조성물을 일반 1/2Oz 동박에 1~5 μ m으로 코팅하여 160°C에서 3분간 건조하여 적용하였다. 이때 코팅방법은 캐스팅 또는 그라비아 코터를 사용하여 진행하였다.

[121] 이후 프라이머 수지층이 코팅된 동박에 프리프레그(Prepreg, Mitsubishi Gas Chemical사, CCL-HL-832(PPG)를 적용하여 적층체를 형성하였으며, 이를 통해 접착 강도의 개선 효과를 평가하였다

[122]

[123] **[비교예 1~5]**

[124] 하기 표 2에 기재된 조성에 따른 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 에폭시 수지 조성물, 수지 복합 동박 및 인쇄회로기판용 적층체를 각각 제조하였다. 하기 표 2에서 각 조성물의 사용량 단위는 중량부이다.

[125]

[126] **[비교예 6]**

[127] 프라이머 수지층이 도포되지 않은 일반 동박 상에, 프리프레그(Prepreg, 두산, DS-7402HFE (PPG)를 적용하여 비교예 5의 적층체를 형성하였으며, 이를 통해 접착 강도의 개선 효과를 평가하였다

[128]

[129] **[실험예 1] 물성 평가**

[130] 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 6에서 각각 제조된 인쇄회로기판용 적층체에 대하여 하기 실험을 하였고, 그 결과를 하기 표 1~2에 각각 나타내었다.

[131] 1) 코팅성: Gravure* pilot 코팅기를 사용하여 표면처리되지 않은 12 μ m (1/30z) 동박의 Matt면에 1~5 μ m 수지를 코팅하였다. (*박막코팅 가능한 마이크로 코팅기) 180°C 온도 하에서 약 3분 B-stage로 건조시켰다.

[132] 2) 접착성(Peel Strength, P/S): IPC-TM-650 2.4.8의 평가 규격에 의해 인쇄 회로 기판용 적층체에 회로 패턴을 형성한 후 형성된 회로 패턴을 90° 방향에서 끌어 올려 회로 패턴(구리층)이 박리되는 시점을 측정하여 평가하였다.

[133] 3) 내열성: IPC TM-650 2. 4. 13 평가 규격에 따라 Solder 288°C에서 인쇄회로 기판용 적층체를 Floating하여 프라이머 수지층과 동박 간의 분리 현상이 일어나는 시점까지의 시간을 측정하여 평가하였다.

[134] 4) 난연성: UL 94 규격에 준하여 측정하였다.

[135] 5) 흡수율: IPC-TM-650 2.6.2.1의 평가 규격에 따라 평가하였다.

[136] 표 1

[Table 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6
다이머산 변성 에폭시	5	15	5	5	5	5
에폭시1				15	15	
*ND 에폭시 수지1	15	15	30			15
에폭시2						15
*ND 에폭시 수지2	15	15	30	15	15	
벤조옥사진 수지	40	40	10	40	40	40
경화제1					15	
*ND 경화제1	15	15	15	15		15
경화제2	15	15	15	15	15	15
경화촉진제	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
코팅성	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
P/S (@ 1/3Oz-kgf/cm)	1.4	1.3	1.35	1.3	1.2	1.2
내열성(S/D @288)	> 10min	> 10min	> 10min	> 10min	> 10min	> 10min
난연성	V-0	V-0	V-1	V-0	V-0	V-0
흡수율(D-2/100)	0.3	0.3	0.4	0.36	0.31	0.31
*ND : Narrow Dispersity						

[137] 표 2

[Table 2]

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
다이머산 변성 에폭시	5	5	15	25	25	일반 동박 적용
에폭시1		35	35	35	15	
*ND 에폭시 수지1	35					
에폭시2		35	35	35	15	
*ND 에폭시 수지2	35					
벤조옥사진 수지					40	
경화제1		30	30	30	15	
*ND 경화제1	15					
경화제2	15				15	
경화촉진제	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	
코팅성	◎	○	○	○	○	-
P/S (@1/3Oz-kgf/cm)	1.3	0.9	0.8	0.8	0.8	0.65
내열성(S/D @288)	> 10min	> 10min	8min	7min	7min	5min
난연성	×	×	×	×	V-0	-
흡수율(D-2/100)	0.35	0.4	0.5	0.7	0.7	0.4
*ND : Narrow Dispersity						

[138] (주)

[139] 1) ND에폭시 수지1: PDI: 1.57/ EEW: 600g/eq

[140] 2) ND에폭시 수지 2: PDI: 1.26/ EEW: 190g/eq

[141] 3) 다이머산 변성 에폭시 수지: 국도 화학 KSR-200

[142] 4) ND 경화제1: PDI: 1.40/ EEW 106.8

[143] 5) 경화촉진제: 2E4Mz (이미다졸 촉매)

[144] 6) 에폭시 수지1: PDI: 3.45/ EEW: 600g/eq

[145] 7) 에폭시 수지2: PDI: 2.0/ EEW: 190g/eq

[146] 8) 경화제1: phenol novolac hardener (코오롱 KPH-F2003, PDI: 2.3)

[147] 9) 경화제 2: ATN (aminotrazine novolac) 경화제

[148]

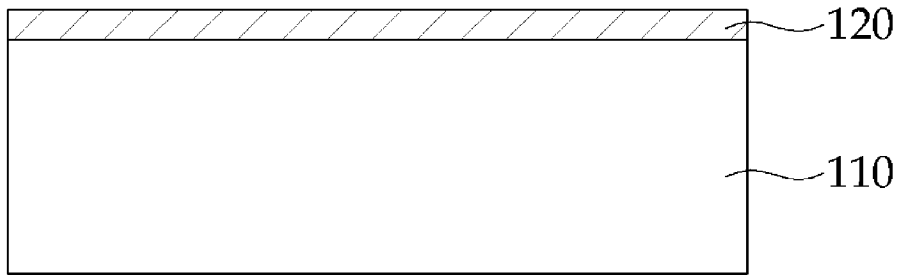
- [149] 실험 결과, 본 발명의 에폭시 수지 조성물을 이용한 수지 복합 동박은 코팅성, 접착성, 내열성, 흡수율 면에서 뛰어난 특성을 보였다(표 1 참조).
- [150] 따라서 향후 신뢰성이 높은 빌드업 인쇄회로기판을 제조할 수 있으며, 소형, 경량의 신규 반도체 패키지의 구성 재료로서 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 에폭시 당량(EEW)이 400-1000 g/eq 범위인 고당량 제1에폭시 수지;
 (b) 에폭시 당량(EEW)이 100-300 g/eq 범위인 저당량 제2에폭시 수지;
 (c) 다이머산 변성 에폭시 수지;
 (d) 벤조옥사진계 수지; 및
 (e) 2종 이상의 경화제를 포함하며, 상기 제1에폭시 수지와 제2에폭시 수지 중 1종 이상은 다분산지수(PDI)가 2 이하인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 제1에폭시 수지의 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000 내지 3,000 범위이며, 제2에폭시 수지의 중량 평균 분자량(Mw)이 500 내지 2,000 범위인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 제1에폭시 수지와 제2에폭시 수지의 사용 비율은 50~90 : 10~50 중량 비율인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 다이머산 변성 에폭시 수지는 변성율이 5 내지 30%이고, 에폭시 당량이 100 내지 500 g/eq인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 경화제는 벤조옥사진 수지의 개환반응을 진행하는 제1경화제; 및 에폭시 수지와 경화반응을 진행하는 제2경화제를 포함하며, 상기 제1경화제와 제2경화제 중 적어도 하나 이상은 다분산지수(PDI)가 2 이하인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 제1경화제는 페놀로블락 경화제, 이미다졸계 경화제 및 아민계 경화제로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,
 제2경화제는 크레졸노블락, 비스페놀A 노블락, 나프탈렌형, 아민 경화제 및 아미노트리아진 노블락으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 경화제와 에폭시 수지는 20 ~ 50 : 50 ~ 80 중량 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 조성물은 에폭시 수지와 경화제의 혼합물 100 중량부를 기준으로 상기 다이머산 변성 에폭시 수지(c)를 5 내지 40 중량부로 포함하고, 벤조옥사진계 수지(d)를 5 내지 50 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.

- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 수지 조성물은 아민계, 페놀계 및 이미다졸계 화합물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 경화촉진제를 더 포함하며, 상기 경화촉진제는 에폭시 수지와 경화제의 혼합물 100 중량부 기준으로 0.005 내지 0.05 중량부 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 에폭시 수지 조성물.
- [청구항 10] 동박; 및
상기 동박의 일면 또는 양면 상에, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 이용하여 형성된 프라이머 수지층을 포함하는 수지 복합 동박.
- [청구항 11] 기판의 일면 또는 양면상에, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 에폭시 수지 조성물을 이용하여 형성된 프라이머 수지층을 포함하는 인쇄회로기판용 적층체.

[Fig. 1]

100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/012173**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08L 63/00(2006.01)i, C08L 79/04(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, B32B 15/092(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; C09J 163/10; C08G 59/40; H01L 23/29; C08L 31/04; B32B 15/092; B32B 27/18; C08L 79/04; C09J 163/00

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: epoxy, equivalent weight, benzoxazine, dimeric acid modified epoxy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1116181 B1 (DOOSAN CORPORATION) 06 March 2012 See claims 1, 10	1-11
A	KR 10-2006-0018273 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 28 February 2006 See claim 1	1-11
A	JP 2002-167425 A (TOSHIBA CHEM. CORP.) 11 June 2002 See claim 1	1-11
A	KR 10-2010-0065385 A (AJINOMOTO CO., INC.) 16 June 2010 See claim 1	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"T" 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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 FEBRUARY 2014 (26.02.2014)

Date of mailing of the international search report

27 FEBRUARY 2014 (27.02.2014)

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/KR2013/012173

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1116181 B1	06/03/2012	CN103228437 A WO 2012-044029 A2 WO 2012-044029 A3	31/07/2013 05/04/2012 07/06/2012
KR 10-2006-0018273 A	28/02/2006	CN1836021 A0 EP 1640428 A1 JP 04411876B2 JP 2005-015506A JP 2005-053940A US 2008-0131639 A1 WO 2004-113466 A1	20/09/2006 29/03/2006 10/02/2010 20/01/2005 03/03/2005 05/06/2008 29/12/2004
JP 2002-167425 A	11/06/2002	NONE	
KR 10-2010-0065385 A	16/06/2010	TW 200923007 A WO 2009-038166 A1	01/06/2009 26/03/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 63/00(2006.01)i, C08L 79/04(2006.01)i, C09J 163/00(2006.01)i, B32B 15/092(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 63/00; C09J 163/10; C08G 59/40; H01L 23/29; C08L 31/04; B32B 15/092; B32B 27/18; C08L 79/04; C09J 163/00

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:에폭시, 당량, 벤조옥사진, 다이머산 변성 에폭시

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1116181 B1 (주식회사 두산) 2012.03.06 청구항 1, 10 참조	1-11
A	KR 10-2006-0018273 A (도레이 가부시끼가이샤) 2006.02.28 청구항 1 참조	1-11
A	JP 2002-167425 A (TOSHIBA CHEM. CORP.) 2002.06.11 청구항 1 참조	1-11
A	KR 10-2010-0065385 A (아지노모토 가부시끼가이샤) 2010.06.16 청구항 1 참조	1-11

☐ 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 02월 26일 (26.02.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 02월 27일 (27.02.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

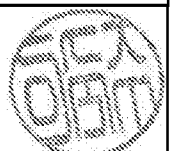
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이숙주

전화번호 +82-42-481-8445



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1116181 B1	2012/03/06	CN103228437 A WO 2012-044029 A2 WO 2012-044029 A3	2013/07/31 2012/04/05 2012/06/07
KR 10-2006-0018273 A	2006/02/28	CN1836021 A0 EP 1640428 A1 JP 04411876B2 JP 2005-015506A JP 2005-053940A US 2008-0131639 A1 WO 2004-113466 A1	2006/09/20 2006/03/29 2010/02/10 2005/01/20 2005/03/03 2008/06/05 2004/12/29
JP 2002-167425 A	2002/06/11	없음	
KR 10-2010-0065385 A	2010/06/16	TW 200923007 A WO 2009-038166 A1	2009/06/01 2009/03/26