

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 7월 8일 (08.07.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/077069 A2

- (51) 국제특허분류:
C08L 63/00 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)
C08L 9/02 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007899
- (22) 국제출원일: 2009년 12월 29일 (29.12.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0135403 2008년 12월 29일 (29.12.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 두산 (DOOSAN CORPORATION)** [KR/KR]; 서울특별시 중구 을지로 6가 18-12, 100-730 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이항석 (LEE, Hang Seok)** [KR/KR]; 경기도 용인시 수지구 성북동 743-5번지 동현빌딩 304호, 448-140 Gyeonggi-do (KR). **최유미 (CHOI, You Mee)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 궁동 426-14 205호, 305-335 Daejeon (KR). **양동보 (YANG, Dong Bo)** [KR/KR]; 경기도 용인시 기흥구 동백동 한라비발디 2311-201, 446-911 Gyeonggi-Do (KR). **도광호 (DO, Kwang Ho)** [KR/KR]; 경기도 용인시 수지구 성북동 90번지 엘지빌리지 206동 408호, 448-981 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: **함현경 (HAM, Hyun-Kyung)**; 서울특별시 중구 충무로 3가 60-1번지 극동빌딩 14층, 100-705 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: PLASTIC COMPOSITION, AND PREPREG AND PRINTED CIRCUIT BOARD USING THE SAME

(54) 발명의 명칭: 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그 및 프린트 배선판

(57) Abstract: The present invention relates to a plastic composition comprising (a) a halogen free epoxy resin having two or more epoxy groups; (b) a nitrile rubber; (c) an inorganic filler; and (d) a curing agent or a curing agent with a curing promoter. In addition, the present invention relates to a prepreg formed by coating or impregnating the plastic composition onto a glass substrate, and a printed circuit board including the prepreg or preferably a flexible printed circuit board.

(57) 요약서: 본 발명은 (a) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로겐 프리 에폭시 수지; (b) 니트릴계 고무; (c) 무기충진제; 및 (d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제;를 포함하는 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 수지 조성물을 글라스(glass) 기재에 코팅 또는 함침시켜 형성되는 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 포함하는 프린트 배선판, 바람직하게는 플렉시블 프린트 배선판에 관한 것이다.



WO 2010/077069 A2

명세서

발명의 명칭: 수지 조성물, 이를 이용한 프리프레그 및 프린트 배선판

기술분야

- [1] 본 발명은 할로젠 프리 에폭시 수지, 니트릴계 고무, 무기충진제 및 경화제를 포함하는 수지 조성물, 및 상기 수지 조성물을 이용한 프리프레그 및 프린트 배선판에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근, 전자 기기의 고성능화, 고기능화, 소형화가 진행되고 있으며, 이에 따라 사용되는 전자 부품에 대한 소형화, 경량화가 요구되고 있다. 따라서, 반도체 소자 패키지 방법이나 이들을 실장하는 배선 재료 또는 배선 부품도 보다 고밀도, 고기능, 또한 고성능의 것이 요구되고 있다. 특히, 반도체 패키지, MCM(multi chip module) 등의 고밀도 실장 재료, 인쇄 배선판 재료, 또는 자동차 부품의 고정 재료로서 사용 할 수 있는 양호한 접착성을 나타내는 재료가 요구되고 있다.
- [3] 종래의 다층 플렉시블 프린트 배선판은 다음과 같은 방법으로 제조된다. 즉, 폴리이미드 수지로 이루어진 플렉시블 기판 재료의 양면에 동박을 클래딩(cladding)하고, 상기 클래딩된 양측의 동박을 각각 패턴 에칭하여 내층 회로를 형성한다. 이어서, 상기 양측의 내층 회로 형성면 전체에 폴리이미드 수지로 이루어진 커버레이(coverlay)를 각각 압착하여 플렉시블 프린트 배선판을 제작한다. 그리고, 이 플렉시블 프린트 배선판의 양면에 접착제를 도포하고, 일면에 동박이 클래딩된 외층 플렉시블 기판을 접합한 다음 가압 가공에 의해 압착함으로써, 전자 부품을 탑재하기 위한 다층부가 형성된 다층 플렉시블 프린트 배선판을 얻을 수 있다.
- [4] 여기서, 전술한 폴리이미드 수지로 이루어진 플렉시블 프린트 배선판의 접합에 이용되는 접착제로는, 에폭시 수지를 변성시켜 필름화한 접착제(본딩 시트)가 있다. 그러나 본딩 시트는 기제가 없어서 강성이 없다는 문제점이 있으므로 강성을 요하는 곳에는 기제를 포함하고 있는 본딩 프리프레그를 사용하는 것이 유리하다.
- [5] 본딩 프리프레그는 폴리이미드 등으로 구성되는 플렉시블 기판재료의 접합 및 절연체로서의 기능을 하며, 다층 플렉시블 기판 또는 리지드 플렉시블 기판에 사용되는 기제이다. 이때, 본딩 프리프레그는 에폭시 수지 등의 조성물을 기제에 함침시킨 다음, 건조하여 얻어질 수 있다.
- [6] 그러나 기제가 포함되어 있는 프리프레그를 사용할 경우, 플렉시블 프린트 배선판의 펀칭/타발 등의 가공시 반경화 상태의 수지의 파티클이 발생하기 때문에 타흔(dent) 등에 의한 회로의 단락 등의 문제가 발생할 수 있다. 그리고

저점도(low flow) 본딩 프리프레그의 특성상 플렉시블 프린트 배선판 내층의 도통 홀이나 단차를 메우는 성능은 떨어져 보이드(void)가 발생하는 문제점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은, 할로젠 원소를 포함하지 않는 할로젠 프리 수지(비할로젠 수지)를 사용함으로써 친환경성을 확보하고, 플렉시블 프린트 배선판의 편칭 및 타발 시 수지의 파티클(dust) 발생을 억제할 수 있으며, 아울러 무기충진제를 혼합하여 사용함으로써 내층의 홀(hole) 메움을 용이하게 하는 프리프레그 및 이러한 프리프레그의 제작을 위한 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명은 (a) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지; (b) 니트릴계 고무; (c) 무기충진제; 및 (d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제;를 포함하는 수지 조성물을 제공한다.
- [9] 또한, 본 발명은 상기 수지 조성물을 글라스(glass) 기재에 코팅 또는 함침시켜 형성되는 프리프레그를 제공한다.
- [10] 또한, 본 발명은 상기 프리프레그를 포함하는 프린트 배선판, 바람직하게는 플렉시블 프린트 배선판을 제공한다.

발명의 효과

- [11] 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 제조된 프리프레그는 접착력, 내열성 및 난연성이 우수하며, 할로젠 원소를 포함하지 않는 비할로젠 수지를 사용함으로써 친환경적이고, 이러한 프리프레그를 사용한 프린트 배선판은 편칭 및 타발 시 수지의 파티클(dust) 발생이 적어서 타흔(dent)에 의한 회로의 단락 등의 문제 발생이 억제될 수 있다. 또한, 본 발명의 프리프레그는 수지 흐름(resin flow) 현상이 제어되며, 이를 사용한 프린트 배선판은 내층의 홀 메움이 용이하여 보이드(void)의 발생이 최소화될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [12] 본 발명의 수지 조성물은 (a) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지; (b) 니트릴계 고무; (c) 무기충진제; 및 (d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제;를 포함한다. 또한 본 발명의 수지 조성물은, 바람직하게는 프리프레그용 수지 조성물이고, 보다 바람직하게는 본딩 프리프레그용 수지 조성물이다.
- [13] 본 발명의 수지 조성물은 경성 수지로서 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지와 연성 수지로서 니트릴계 고무를 포함하며, 또한 무기충진제를 종래 프리프레그용 수지 조성물보다 적은 양으로 포함하는 것이 특징이다.
- [14] 따라서, 본 발명의 수지 조성물을 사용하여 제조된 프리프레그는 접착력,

내열성 및 난연성이 우수하며, 이러한 프리프레그를 사용한 프린트 배선판은 편칭 및 타발 시 수지의 파티클(dust) 발생이 적어서 타흔(dent)에 의한 회로의 단락 등의 문제 발생이 억제될 수 있다. 또한, 본 발명의 프리프레그는 수지 흐름 현상이 제어되며, 이러한 프리프레그를 사용한 프린트 배선판은 내층의 홀 메움이 용이하여 보이드(void)의 발생이 최소화될 수 있다. 또한, 본 발명의 수지 조성물은 할로젠 원소를 함유하지 않는 할로젠 프리 에폭시 수지를 포함하므로 친환경적이다.

- [15] 본 발명의 수지 조성물에서, (a) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지는 45~92중량%; (b) 니트릴계 고무는 2~20중량%; (c) 무기충진제는 4~25중량%; 및 (d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제는 2~10중량%로 포함할 수 있다. 바람직하게는, (a) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지는 57~81중량%; (b) 비닐니트릴계 고무는 5~15중량%; (c) 무기충진제는 10~21중량%; 및 (d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제는 4~7중량%로 포함할 수 있다.
- [16] 본 발명에서, 상기 (a) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지는, 수지 내에 에폭시기가 2개 이상 존재하며 동시에 수지 내에 할로젠 원소가 없는 수지이면 특별히 한정되지 않는다.
- [17] 이러한 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라 메틸 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노블락형 에폭시 수지, 크레졸 노블락형 에폭시 수지, 비스페놀 노블락형 에폭시 수지, 비페닐 노블락형 에폭시 수지, 나프톨 노블락형 에폭시 수지, 나프톨 페놀 공축 노블락형 에폭시 수지, 나프톨 코레졸 공축 노블락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 트리페닐 메탄형 에폭시 수지, 테트라 페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀 부가 반응형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨 아랄킬형 에폭시 수지 및 인계 변성 에폭시 수지 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 3~5종을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [18] 상기 (a) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지는 수지 조성물 내에 45~92중량%로, 바람직하게는 57~81중량%로 포함될 수 있다. 본 발명 수지 조성물 내에서 상기 할로젠 프리 에폭시 수지의 함량이 45중량% 미만이면 수지 조성물의 성형가공성 및 접착력이 저하되며, 92중량% 초과이면 수지 조성물의 전반적인 물성 값의 변화가 나타날 수 있고, 파티클(dust) 발생의 문제점이 있다.
- [19] 본 발명에서, (b) 니트릴계 고무는 당업계에 알려진 통상의 니트릴기 함유 고무이면 특별히 한정되지 않는다. 본 발명에서 사용되는 니트릴계 고무는, 니트릴함량, 수소화율, 분자량 등에 관해 특별한 제한은 없으며, 니트릴 부타디엔 고무(NBR), 수소화된 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 및 카복실-말단화된 부타디엔 아크릴로니트릴(CTBN)로 이루어진 군에서 선택되는

- 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [20] 상기 (b) 니트릴계 고무는 수지 조성물 내에 2~20중량%, 바람직하게는 5~15중량%로 포함될 수 있다. 본 발명 수지 조성물 내 상기 니트릴계 고무의 함량이 2중량% 미만이면 수지 조성물을 사용하여 제조되는 프린트 배선판에 있어서 파티클의 발생을 충분히 억제할 수 없고, 20 중량% 초과이면 수지 흐름성 제어가 어려우므로 바람직하지 않다.
- [21] 본 발명에서, 상기 (c) 무기충진제는 본 발명의 수지 조성물을 사용한 제품의 가공공정 중 열충격에 의한 휨 현상의 발생을 억제하는 역할을 한다.
- [22] 상기 (c) 무기충진제는 평균 입경 0.1~10 μ m이며, 수산화 알루미늄, 수산화마그네슘, 실리카, 알루미늄, 탈크, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화아연, 티탄산칼륨, 질화규소 및 질화붕소로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 또한, 이들 무기충진제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [23] 상기 (c) 무기충진제는 수지 조성물 내에 4~25중량%, 바람직하게는 10~21중량%로 포함될 수 있다. 본 발명 수지 조성물 내 무기충진제의 함량이 4 중량% 미만이면 수지의 흐름성 제어가 미미하고, 25 중량% 초과이면 수지 흐름의 불균일 현상이 발생하고, 접착력이 저하되며, 수지 조성물의 점도가 증가하여 프리프레그에 얼룩이나 보이드(void)가 발생될 수 있다.
- [24] 본 발명에서, 상기 '(d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제'는 경화제를 단독 사용하거나, 또는 경화제와 경화촉진제를 함께 사용함을 의미한다.
- [25] 상기 경화제는 특별히 한정되지 않고 당업계에 알려진 통상의 경화제를 사용할 수 있으며, 비제한적인 예로 디시안디아미드 경화제, 노블락형 경화제 등이 있으며, 이들 경화제는 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [26] 상기 경화촉진제는 특별히 한정되지 않고 당업계에 알려진 통상의 경화촉진제를 사용할 수 있으며, 비제한적인 예로, 이미다졸, 2-메틸 이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-데실이미다졸, 2-헥틸이미다졸, 2-이소프로필이미다졸, 2-운데실 이미다졸, 2-헵탄데실 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-메틸 이미다졸, 1-벤질-2-페닐 이미다졸, 1-시아노에틸-2-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실이미다졸, 1-시아노에틸-2-페닐이미다졸, 1-시아노에틸-2-운데실-이미다졸 트리멜리테이트, 1-시아노에틸-2-페닐 이미다졸 트리멜리테이트, 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-에틸-4-메틸이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 2,4-디아미노-6-(2'-운데실이미다졸-(1'))-에틸-s-트리아진, 2-페실-4,5-다하이드록시메틸이미다졸, 2-페실-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 2-페실-4-벤질-5-하이드록시메틸이미다졸, 4,4'-메틸렌-비스-(2-에틸-5-메틸이미다졸), 2-아미노에틸-2-메틸 이미다졸,

1-시아노에틸-2-페닐-4,5-디(시아노에톡시 메틸)이미다졸,
1-도데실-2-메틸-3-벤질이미다졸리늄 클로라이드, 또는 이미다졸 함유
폴리아미드 등의 이미다졸계 화합물; 또는 붕산(boric acid) 등이 있으며, 이들은
단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [27] 상기 (d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제는 수지 조성물 내에 2~10중량%, 바람직하게는 4~7중량%로 포함될 수 있다. 이때, 경화촉진제는 수지 조성물 내에 0.1~2 중량% 범위로 포함될 수 있고, 이 경우 경화제는 경화촉진제가 사용되는 양만큼 감소된 양으로, 즉 1.9~8중량%로 수지 조성물 내에 포함될 수 있다.
- [28] 경화제의 함량이 2중량% 미만의 경우 경화물의 가교 밀도가 떨어져 강도 및 내열성의 저하가 발생될 수 있고, 경화제의 함량이 10중량%를 초과하는 경우에는 유동성이 나빠져 성형이 곤란해지는 문제점이 발생될 수 있다. 또한, 상기 경화촉진제의 함량이 0.1중량% 미만의 경우 경화되지 않거나 경화에 고온의 조건 또는 장시간이 요구되며, 반면 2중량%를 초과하는 경우에는 수지 조성물의 보전 안전성에 문제가 발생하거나 경화물의 특성이 저하될 수 있다.
- [29] 본 발명의 수지 조성물은 (a) 2개 이상의 에폭시기를 갖는 할로젠 프리 에폭시 수지; (b) 니트릴계 고무; (c) 무기충진제; 및 (d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제;를 균일하게 혼합하여 제조할 수 있고, 필요에 따라 용매를 추가로 혼합하여 제조할 수 있다. 이때 상기 용매는 당업계에 알려진 통상의 용매를 사용할 수 있다.
- [30] 한편, 본 발명의 프리프레그는 본 발명에 따른 수지 조성물을 글라스(glass) 기재에 코팅 또는 함침시켜 형성되는 것으로서, 바람직하게는 프린트 배선판용 프리프레그이다. 상기 글라스 기재는 글라스 부직포, 글라스 직포 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [31] 본 발명의 프리프레그는 상기 코팅 또는 함침 후, 추가적으로 건조 과정을 거쳐 형성될 수 있고, 이때 상기 건조는 비제한적인 예로 20~200°C에서 이루어질 수 있다.
- [32] 한편, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 수지 조성물을 상기 글라스 기재 이외에 폴리아미드 섬유포, 폴리아미드 섬유부직포, 폴리에스테르 섬유포, 폴리에스테르 섬유부직포, 고분자 필름, 또는 금속판 등의 기재에 코팅 또는 함침시켜 형성되는 적층판을 포함한다.
- [33] 상기 고분자 필름 및 상기 금속판은 특별히 한정되지 않으며, 각각 당업계에 알려진 통상의 고분자로 이루어진 필름, 및 당업계에 알려진 통상의 금속 또는 합금으로 이루어진 판을 사용할 수 있다. 이때, 상기 금속판이 동박인 경우, 동박에 본 발명에 따른 수지 조성물을 코팅하고 건조하여 형성한 적층판은 동박 적층판으로 사용할 수 있다.
- [34] 상기 코팅하는 방법은 당 업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 비제한적인 예를 들면 립(Lip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅,

- 콤마(comma) 코팅, 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다.
- [35] 본 발명은 본 발명에 따른 프리프레그 2개 이상을 서로 겹친 후, 이를 통상의 조건으로 가열, 가압하여 형성되는 적층판을 포함한다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 수지 조성물을 경화 및 건조하여 형성되는 수지시트를 포함한다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 프리프레그 및 동박을 적층하고 통상의 조건으로 가열가압 성형하여 형성되는 동박 적층판을 포함한다.
- [36] 본 발명에서 적층판 성형시에 가열가압 조건은 제조하는 적층판의 두께나 본 발명에 따른 수지 조성물의 종류 등에 따라 적절히 설정할 수 있다.
- [37] 또한, 본 발명은 상기 프리프레그를 포함하는 프린트 배선판, 바람직하게는 플렉시블 프린트 배선판을 제공한다.
- [38] 프린트 배선판은 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [39] 일 예를 들면, 본 발명에 따른 프리프레그의 일면 또는 양면에 동박을 적층하고 가열 가압하여 동박 적층판을 제작한 후, 동박 적층판에 구멍을 개구하여 스루홀도금을 행한 후, 도금막을 포함하는 동박을 에칭 처리하여 회로를 형성함으로써 프린트 배선판을 제작할 수 있다.
- [40] 또 다른 일 예를 들면, 제1 플렉시블 적층판에 회로를 가공하고 상기 제1 플렉시블 적층판 위에 커버레이를 적층 및 프레스한 후, 상기 커버레이 폴리이미드 면 위에 본 발명의 프리프레그를 적층하고 상기 프리프레그 위에 제2 플렉시블 적층판을 적층 및 프레스한 후, 프리프레그에 적층되어진 제2 플렉시블 적층판에 회로 및 홀을 가공하고 커버레이를 적층 및 프레스하여 다층(2층) 리지드 플렉시블 프린트 배선판을 제작할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [41] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [42] [실시예]
- [43] 하기 실시예 및 비교예에서, 에폭시 수지는 인계 변성 에폭시 수지(상품명 KDP-555, 국도화학, 에폭시 당량 290), 비스페놀 A형 에폭시 수지(상품명 YD-127, 국도화학, 에폭시 당량 180), Tetra-Functional 에폭시 수지 (상품명 KDT-4400, 국도화학, 에폭시 당량 207), Phenol novolac 에폭시 수지(상품명 YDPN-638, 국도화학, 에폭시 당량 180)를 사용하였고; 니트릴계 고무는 CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile) (상품명 Nipol 1072, Zeon사), NBR(Nitrile Butadiene Rubber) (상품명 CEB-800, 두성케미칼) 을 사용하였고; 고무 변성 에폭시 수지는 상품명 KR-208(국도화학, 에폭시 당량 300)을 사용하였다.
- [44] 또한 경화제는 디시안디아미드(분자량: 84, 이론적 활성 수소 당량: 12) 및 Phenol novolac 경화제 (상품명 KPN-2125, 강남화성, 활성 수소 당량: 120)를

사용하였고; 경화촉진제는 2-에틸-4-메틸 이미다졸(상품명 2E4Mz, 시코쿠 화학), Boric acid (대정화금)을 사용하였다. 무기충진제는 수산화 알루미늄 (상품명 OL-104 LE, Albermarle사), 및 실리카 (상품명 800EST, Quarzwerke사) 를 사용하였다.

[45] (실시예 1~7)

[46] 1. 수지 조성물의 제조

[47] 하기 표 1에 기재된 조성에 따라 상기 에폭시 수지, 니트릴계 수지, 경화제, 경화촉진제 및 무기충진제를 혼합하여 수지 조성물을 제조하였다. 하기 표 1에서 각 조성물의 사용량 단위는 g이다.

[48] 2. 프리프레그 및 플렉시블 프린트 배선판의 제조

[49] 상기 제조된 수지 조성물에 글라스 직포를 함침시킨 후, 160°C에서 건조하여 프리프레그를 제조하였다.

[50] 제1 플렉시블 적층판에 회로를 가공한 후, 가공된 회로를 보호하기 위해 상기 제1 플렉시블 적층판 위에 커버레이를 적층하고 프레스하였다. 상기 커버레이 폴리이미드 면 위에 상기 제작된 프리프레그를 적층한 후, 상기 프리프레그 위에 제2 플렉스블 적층판의 폴리이미드 면이 위치하도록 제2 플렉시블 적층판을 적층하고 프레스하였다. 프리프레그에 적층되어진 제2 플렉시블 적층판에 회로 및 홀을 가공한 후, 회로를 보호하기 위해 커버레이를 적층하고 프레스하여 다층(2층) 리지드 플렉시블 프린트 배선판(PCB)를 제조하였다.

[51] 표 1

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7
에폭시 수지1 (KDP-555)	40	50	50	20	20	60	60
에폭시 수지2 (YD-127)	20	20	20	50	10	10	20
에폭시 수지3 (KDT-4400)	10	10	10	10	10	10	10
에폭시 수지4 (YDPN-638)	10	10	10	10	50	10	-
니트릴계 고무1 (CTBN)	20	10	-	-	-	-	-
니트릴계 고무2 (NBR)	-	-	10	10	10	10	10
고무 변성 에폭시 수지 (KR-208)	-	-	-	-	-	-	-
경화제1 (Dicyandiamide)	3	3	3	3	3	3	3
경화제2 (KPN-2125)	3	3	3	3	3	3	3
경화촉진제1 (2E4Mz)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
경화촉진제2 (boric acid)	1	1	1	1	1	1	1
무기충진제1 (OL 104 LE)	20	20	20	20	20	20	20
무기충진제2 (800EST)	-	-	-	-	-	-	-

[52] (비교예 1~8)

[53] 하기 표 2에 기재된 조성에 따른 것을 제외하고는, 실시예와 동일한 방법으로 수지 조성물, 프리프레그, 및 프린트 배선판을 제조하였다. 하기 표 2에서 각 조성물의 사용량 단위는 g이다.

[54] 표 2

	비교 예 1	비교 예 2	비교 예 3	비교 예 4	비교 예 5	비교 예 6	비교 예 7	비교 예 8
에폭시 수지1 (KDP-555)	80	80	-	-	-	50	50	40
에폭시 수지2 (YD-127)	-	-	80	-	10	20	20	20
에폭시 수지3 (KDT-4400)	10	10	10	10	10	10	10	10
에폭시 수지4 (YDPN-638)	10	10	10	80	-	20	20	10
니트릴계 고무1 (CTBN)	-	-	-	-	-	-	-	-
니트릴계 고무2 (NBR)	-	-	-	-	-	-	-	-
고무 변성 에폭시 수지 (KR-208)	-	-	-	10	80	-	-	20
경화제1 (Dicyandiamide)	5	5	5	5	5	3	3	3
경화제2 (KPN-2125)	-	-	-	-	-	3	3	3
경화촉진제1 (2E4Mz)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
경화촉진제2 (boric acid)	30	60	-	-	-	1	1	1
무기충진제1 (OL 104 LE)	60	-	-	20	20	20	-	20
무기충진제2 (800EST)	-	-	-	-	-	-	20	-

[55] [실험예]

[56] 실시예 1~7 및 비교예 1~8에서 제조된 프린트 배선판에 대하여 하기 실험을 하였고, 그 결과를 하기 표 3 및 표 4에 나타내었다.

[57] (1) TH Filling: 0.4mm의 내층 도통 홀을 생성후 양면에 본딩 프레프레그를 적층한 후에 홀 메움되는 정도를 측정하였다. (X: 내층 홀을 다 채우지 못한 경우. O: 내층 홀을 다 채운 경우.)

[58] (2) Dust 발생: 있음: 편칭/타발한 후에 적층했을 경우 Dent 발생이 5개 이상인 경우. 없음: 5개 이하인 경우.

- [59] (3) Peel strength (kgf/cm): FCCL의 Polyimide 면에 180°C 120분 적층 후 90° 방향으로 접착력을 측정하였다.
- [60] (4) Resin Flow 상태: IPC TM 650 2.3.17.2 의 test method에 의해 측정하여 hole 주변의 resin flow 현상을 확인하였다. (○: 균일 우수한 경우, △: 균일부분과 불균일 부분이 같이 있을 경우, X: 불균일하며 수지의 탈락현상이 있을 경우.)
- [61] (5) 납조 내열성: 260°C 온도의 납조에 10초간 띄워서 Blister나 Delamination이 없는 경우 Pass로 하였다.
- [62] (6) 난연성: UL 94 규격에 준하여 측정하였다.
- [63] 표 3

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7
TH Filling	O	O	O	O	O	O	O
Dust 발생	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
Peel strength	0.6	0.6	0.8	1	0.8	1	1.2
Resin Flow 상태	△	O	O	O	O	O	O
납조 내열성	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass
난연성	V-1	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0

- [64] 표 4

	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7	비교예8
TH Filling	X	X	O	O	O	O	X	O
Dust 발생	있음	있음	있음	있음	없음	있음	있음	없음
Peel strength	1	1	1	0.6	1	0.7	0.6	0.7
Resin Flow 상태	X	△	△	O	O	△	△	X
납조 내열성	pass	pass	pass	pass	-	pass	pass	pass
난연성	V-0	V-0	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1

- [65] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 2 이상의 에폭시기를 갖는 할로겐 프리 에폭시 수지;
(b) 니트릴계 고무;
(c) 무기충진제; 및
(d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제;를 포함하는 수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, (a) 2 이상의 에폭시기를 갖는 할로겐 프리 에폭시 수지는 45~92중량%; (b) 니트릴계 고무는 2~20중량%; (c) 무기충진제는 4~25중량%; 및 (d) 경화제, 또는 경화제와 경화촉진제는 2~10중량%로 포함하는 것이 특징인 수지 조성물.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 (a) 2 이상의 에폭시기를 갖는 할로겐 프리 에폭시 수지는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테트라 메틸 비페닐형 에폭시 수지, 페놀 노블락형 에폭시 수지, 크레졸 노블락형 에폭시 수지, 비스페놀 노블락형 에폭시 수지, 비페닐 노블락형 에폭시 수지, 나프톨 노블락형 에폭시 수지, 나프톨 페놀 공축 노블락형 에폭시 수지, 나프톨 코레졸 공축 노블락형 에폭시 수지, 방향족 탄화수소 포름알데히드 수지 변성 페놀 수지형 에폭시 수지, 트리페닐 메탄형 에폭시 수지, 테트라 페닐에탄형 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔 페놀 부가 반응형 에폭시 수지, 페놀 아랄킬형 에폭시 수지 및 나프톨 아랄킬형 에폭시 수지로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징인 수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, (b) 니트릴계 고무는 니트릴 부타디엔 고무(NBR), 수소화된 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 및 카복실-말단화된 부타디엔 아크릴로니트릴(CTBN)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징인 수지 조성물.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 (c) 무기충진제는 평균 입경 0.1~10 μ m이며, 수산화 알루미늄, 수산화마그네슘, 실리카, 알루미나, 탈크, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화아연, 티탄산칼륨, 질화규소 및 질화붕소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징인 수지 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 (d) 경화제는 디시안디아미드 경화제 및 노블락형 경화제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징인 수지 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 (d) 경화촉진제는 이미다졸계 화합물 및 붕산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징인 수지 조성물.

- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 수지 조성물을, 글라스 기재, 폴리아미드 섬유포, 폴리아미드 섬유부직포, 폴리에스테르 섬유포, 폴리에스테르 섬유부직포, 고분자 필름, 및 금속판으로 구성된 군에서 선택된 기재에 코팅 또는 함침시켜 형성되는 프리프레그.
- [청구항 9] 제8항의 프리프레그를 포함하는 프린트 배선판.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 프린트 배선판은 플렉시블 프린트 배선판인 것이 특징인 프린트 배선판.