



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0021077
(43) 공개일자 2020년02월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 25/10 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
B32B 15/14 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
C08J 5/24 (2006.01) C08K 3/013 (2018.01)
C08K 5/00 (2006.01) C08K 5/49 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 25/10 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7001408
(22) 출원일자(국제) 2017년10월19일
심사청구일자 2020년01월15일
(85) 번역문제출일자 2020년01월15일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/106829
(87) 국제공개번호 WO 2019/024254
국제공개일자 2019년02월07일
(30) 우선권주장
201710661520.0 2017년08월04일 중국(CN)
- (71) 출원인
생기 테크놀로지 코. 엘티디.
중국, 광둥 523808, 동관, 송산 레이크 내셔널 하이-테크 인터스티리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인터스티리 로드 5호
- (72) 발명자
관, 츠지
중국 광둥 523808, 동관시티 송산 레이크 내셔널 하이-테크 인터스티리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인터스티리 로드 5호
정, 시옌펑
중국 광둥 523808, 동관시티 송산 레이크 내셔널 하이-테크 인터스티리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인터스티리 로드 5호
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 열경화성 수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된 프리프레그와 금속박 적층판

(57) 요약

본 발명은 열경화성 수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된 프리프레그와 금속박 적층판을 제공하되, 상기 열경화성 수지 조성물은, 용매가용성 다관능 비닐방향족 공중합체인 (A)성분-상기 공중합체는 디비닐 방향족 화합물(a) 및 에틸비닐 방향족 화합물(b)을 포함하는 단량체로부터 유래된 구조단위를 갖는 다관능 비닐방향족 공중합체임-; 및 수평균 분자량이 500~10000인 폴리부타디엔 수지로부터 선택되는 (B)성분-그 분자 중에 함유된 1, 2위치 첨가된 비닐기 함유량이 50% 이상임-; 을 포함한다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물로 제조된 프리프레그 및 동박 적층판은 우수한 인성을 가지며, 높은 유리전이온도, 낮은 흡수율, 우수한 유전특성과 내습열성을 유지하게 되므로, 고주파 고속 인쇄배선판 분야에 사용하기 적합하고, 다층 인쇄배선판 가공에 적합하다.

(52) CPC특허분류

B32B 15/14 (2013.01)
C08J 5/04 (2013.01)
C08J 5/24 (2013.01)
C08K 3/013 (2018.01)
C08K 5/0066 (2013.01)
C08K 5/49 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)
H05K 1/0366 (2013.01)
B32B 2260/021 (2013.01)

(72) 발명자

천, 광빙

중국 광둥 523808, 동관시티 송산 레이크 내셔널
하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인
더스트리 로드 5호

쉬, 하오성

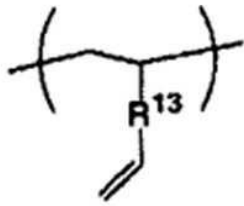
중국 광둥 523808, 동관시티 송산 레이크 내셔널
하이-테크 인더스트리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인
더스트리 로드 5호

명세서

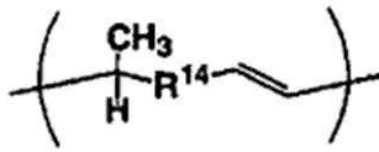
청구범위

청구항 1

용매가용성 다관능 비닐방향족 공중합체인 (A)성분-상기 공중합체는 디비닐 방향족 화합물(a) 및 에틸비닐 방향족 화합물(b)을 포함하는 단량체로부터 유래된 구조단위를 갖는 다관능 비닐방향족 공중합체로서, 20mol%보다 크거나 같은 디비닐 방향족 화합물(a)로부터 유래된 반복단위를 함유하고, 디비닐 방향족 화합물(a)로부터 유래된, 비닐기를 함유한 하기 식(a₁)및 식(a₂)의 구조단위의 몰분율은 $(a_1)/[(a_1)+(a_2)] \geq 0.5$ 을 만족하며, 겔 침투 크로마토그래피로 측정된 폴리스티렌 환산에 의한 수평균 분자량 M_n은 600~30000이며, 무게 평균 분자량 M_w과 수 평균 분자량 M_n의 비 M_w/M_n는 20.0보다 작거나 같으며,



식(a₁)



식(a₂)

여기서, R₁₃은 탄소원자수가 6~30인 방향족 탄화수소기이고, R₁₄는 탄소원자수가 6~30인 방향족 탄화수소기임-; 및

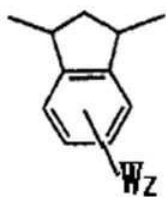
수평균 분자량이 500~10000인 폴리부타디엔 수지로부터 선택되는 (B)성분-그 분자 중에 함유된 1, 2위치 첨가된 비닐기 함유량이 50% 이상임-; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

(A)성분 및 (B)성분의 총합에 대비하여, (A)성분의 배합량은 10wt%~98wt%이고, (B)성분의 배합량은 2wt%~90wt%이며, 바람직하게는 (A)성분 배합량은 30wt%~90wt%이고, (B)성분 배합량은 10wt%~70wt%이며;

바람직하게는, 상기 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 주쇄골격은 하기 식(a₃)에 나타난 인단구조를 가지며,



식(a₃)

여기서, W는 포화 또는 불포화된 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기, 혹은 벤젠고리에 융합되는 방향족 고리 또는 치환방향족고리를 표시하고, Z는 0~4의 정수이며;

바람직하게는, 상기 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 수평균 분자량 M_n은 600~10000이고, 가장 바람직하게는 700~5000이며;

바람직하게는, 상기 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 수평균 분자량 분포 M_w/M_n의 값은 15보다 작거나 같고, 더 바람직하게는 10보다 작거나 같으며, 가장 바람직하게는 5보다 작거나 같고;

바람직하게는, 상기 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 금속이온 함량에 있어서, 각 금속이온 함량의 합은 500ppm보다 작거나 같으며, 더 바람직하게는 100ppm보다 작거나 같고, 보다 바람직하게는 20ppm보다 작거나 같으며, 가장 바람직하게는 1ppm보다 작거나 같은 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

(A)성분은 다음과 같은 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체, 즉 에틸비닐 방향족 화합물(b) 이외의 모노비닐 방향족 화합물(c)로부터 유래된 구조단위를 함유하는 다관능 비닐방향족 공중합체 인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 임의의 한 항에 있어서,

상기 폴리부타디엔 수지의 수평균 분자량은 1000~8000이고, 보다 바람직하게는 1500~6000이고, 가장 바람직하게는 2000~5000이며;

바람직하게는, 상기 폴리부타디엔 수지의 1,2위치 첨가된 비닐기 함량은 70% 이상이고, 보다 바람직하게는 90% 이상인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 임의의 한 항에 있어서,

(A)성분과 (B)성분 이외, (C)성분인 개시제를 더 함유하며, 100중량부의 (A)성분+(B)성분을 기준으로, (C)성분의 사용량은 0.1~10중량부이며, 바람직하게는 0.5~8중량부이고, 보다 바람직하게는 1~5중량부이며;

바람직하게는, 상기 (C)성분인 개시제의 반감기온도 $t_{1/2}$ 는 130℃보다 작지 않으며; 상기 개시제는 라디칼 개시제이고;

상기 개시제는 디큐밀 퍼옥사이드, 터트부틸퍼옥시 벤조에이트, 2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 비스-(터셔리부틸 퍼옥시 이소프로필) 벤젠, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실 카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-3-헥신, 부틸 4,4-디(t-부틸디옥시)발레레이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 싸이클로헥산, 3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판, 디-t-부틸 퍼옥사이드 또는 t-부틸큐밀 퍼옥사이드 중 1종 또는 적어도 2종의 조합이며;

바람직하게는, 상기 열경화성 수지 조성물은 충전제를 더 포함하되, 상기 충전제는 유기충전제 및/또는 무기충전제를 포함하며;

바람직하게는, 상기 무기충전제는 결정형실리카, 용융실리카, 구형실리카, 중공실리카, 유리파우더, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화규소, 알루미늄 실리콘 카바이드, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 이산화티타늄, 티탄산스트론튬, 티탄산바륨, 산화아연, 지르코니아, 알루미늄, 산화베릴륨, 산화마그네슘, 황산바륨, 활석분, 클레이, 규산칼슘, 탄산칼슘 또는 마이카에서 선택되는 1종 또는 적어도 2종의 조합이며;

바람직하게는, 상기 유기충전제는 폴리테트라 플루오로에틸렌 분말, 폴리페닐렌 설퍼드, 폴리테트라미드, 폴리페닐렌옥사이드 또는 폴리에테르술폰 분말 중 1종 또는 적어도 2종의 조합에서 선택되며;

바람직하게는, 상기 경화성 수지 조성물은 난연제를 더 포함하되, 상기 난연제는 브롬화 난연제 또는 무할로젠 난연제이며;

바람직하게는, 상기 브롬화 난연제는 데카브로모디페닐옥사이드, 데카브로모디페닐에탄, 에틸렌비스테트라 브로모프탈이미드 또는 브롬화 폴리카보네이트 중의 1 종 또는 적어도 2 종의 조합이며;

바람직하게는, 상기 무할로젠 난연제는 인 함유 무할로젠 난연제, 질소 함유 무할로젠 난연제 및 실리콘 함유 무할로젠 난연제 중의 1 종 또는 적어도 2 종의 조합이며;

바람직하게는, 상기 무할로젠 난연제는 트리(2,6-디메틸 페닐)포스핀, 10-(2,5-디히드록시 페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 2,6-비스(2,6-디메틸 페닐)포스피노벤젠 또는 10-페닐-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파 페난트렌-10-옥사이드, 페녹시포스핀 시아나이드 화합물, 포스페이트 또는 폴리 포스페이트

중의 1종 또는 적어도 2종의 조합이며;

바람직하게는, 100중량부의 (A)성분+(B)성분을 기준으로, 상기 난연제의 사용량은 5~80중량부이며, 바람직하게는 10~60중량부이고, 더 바람직하게는 15~40중량부이며;

바람직하게는, 상기 경화성 수지 조성물은 항산화제, 열안정제, 광안정화제, 가소제, 윤활제, 유동개질제, 적하 방지제, 유착방지제, 대전방지제, 유동촉진제, 가공조제, 기관접착제, 방출제, 강인화제, 저수축첨가제 또는 응력제거 첨가제 중의 1종 또는 2종의 조합을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 임의의 한 항에 따른 상기 열경화성 수지 조성물을 용매에 용해하거나 분산시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 수지 접착액.

청구항 7

기재 및 함침진조를 거친 후 기재에 부착되는 제1항 내지 제5항 중 임의의 한 항에 따른 열경화성 수지 조성물을 포함하되;

바람직하게는, 상기 기재는 유기섬유, 탄소섬유 또는 무기섬유로 제조되어 얻어진 직물 또는 부직포인 것을 특징으로 하는 프리프레그.

청구항 8

적어도 한 장의 청구항 7에 따른 프리프레그를 포함하는 적층판.

청구항 9

한 장 또는 적어도 두 장이 적층된 청구항 7에 따른 프리프레그 및 적층된 후의 프리프레그의 일측 또는 양측에 위치하는 금속박을 포함하는 금속박 적박층.

청구항 10

한 장 또는 적어도 두 장이 적층된 청구항 7에 따른 프리프레그를 포함하는 고주파 고속회로기판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 동박적층판 기술분야에 속하는 것으로서, 열경화성 수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된 프리프레그와 금속박 적층판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 컴퓨터와 정보통신 설비의 고성능화, 고기능화 및 네트워크화가 발전함에 따라, 대용량 정보에 대한 고속 전송 및 처리를 위해, 작동신호는 고주파화 추세이므로, 회로기판의 재료에 대하여 요구를 제기하였다. 특히 회로기판의 재료는 브로드밴드를 사용하는 전자설비, 예를 들면 이동통신 장치에서 신속하게 발전하고 있다.

[0003] 종래의 인쇄회로기판에 사용되는 재료에서, 접합 특성이 우수한 에폭시수지가 널리 사용되고 있다. 그러나, 에폭시수지 회로기판은 일반적으로 유전상수와 유전손실 탄젠트가 비교적 높고(유전상수 Dk는 4보다 크고, 유전손실 탄젠트 Df는 0.02정도임), 고주파 특성이 충분하지 못하므로, 신호 고주파화의 요구에 부응할 수 없다. 따라서 반드시 유전특성이 우수한 수지, 즉 유전상수와 유전손실 탄젠트가 낮은 수지를 연구 및 제조해야 한다. 오랫동안 본 분야의 당업자들은 유전능이 좋은 열경화성의 폴리페닐렌에테르 수지, 비스말레이미드 수지, 비닐벤질에테르 수지, 탄화수소 수지 등에 대하여 연구를 진행하였고, 널리 알려진 바와 같이, 가교경화가 가능한 탄화수소 수지(폴리올레핀 수지)는 비교적 낮은 유전손실 탄젠트 Df(폴리 테트라플루오로에틸렌수지와 비견 가능함)를 갖고, 유동성이 비교적 좋은 바, 수많은 본 분야의 당업자들을 유인하여 이에 대한 대량의 깊은 연구를 진행하였으나, 이는 내열성이 부족하여 고다층 인쇄배선판의 공정 제작 요구를 충족시키지 못하므로, 기타 내열성이 좋은 수지와 배합하여 사용해야 한다.

[0004] TW200536862A에서는, 유기용매 체계에 루이스산 촉매와 개시제가 존재하는 상황에서, 20~120℃ 반응온도 하에 20~100mol%의 디비닐 방향족 화합물 및 필요 시 첨가되는 기타 단량체(예를 들면 에틸비닐 방향족 화합물 등 기타 단량체) 성분을 중합시켜, 분자량을 제어할 수 있는 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체를 제조한다. 해당 수지는 전자 기체 등과 관련되는 고마찰분야에 사용될 수 있고, 비교적 좋은 내열성과 가공성을 갖는다. 해당 공중합체를 사용하여 제조한 전자회로기재는, 유전성능이 비교적 좋고 내열성이 비교적 좋으나, 취성이 큰 명백한 결함도 동시에 존재하고 있다. 취성이 크게 되면, 추후의 PCB가공에 비교적 큰 부정적인 영향(드릴이 심하게 마모되고, 플레이트가 분층되며, 드릴링 후 헤일로(Halo)가 크므로, CAF가 좋지 않음)를 미치게 되므로, 고다층 인쇄배선판의 공정 제작 요구를 충족시키지 못한다.

[0005] CN1914239A에서는, 비닐 말단 변성폴리페닐렌에테르와 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체를 중합시켜, 우수한 내화학적, 유전특성 및 내열성을 갖는 동박적층판을 제조하였다. 동박적층판의 인성을 개선하기 위하여, 한 가지 또는 두 가지 또는 여러 종의 열가소성 수지를 첨가할 수 있으나, 열가소성 수지를 첨가하면, 기체의 유리전이온도가 대폭 낮아지게 되며, 또한, 열가소성 수지와 경화물은 서로 용해되지 않으므로, 기체가 상분리되어 기체의 내습열성을 크게 악화시킴으로써, 고다층 인쇄회로기판은 무연 리플로우 솔더링의 열처리 후 분층되어, 사용하지 못하게 된다.

[0006] CN103172803A에서는, 가용성 다관능 공중합체, 아크릴로일(acryloyl)이 함유된 유기 실리콘수지 및 개시제의 조성물을 경화시켜, 굴절율, 높은 광선투과율 등 우수한 광학특성, 내열성 및 가공성을 갖는 광학물품을 제조하였다. 여기서는 해당 수지 조성물이 동박적층판과 프리프레그에 사용될 수 있음을 밝히지 않았고, 해당 수지 조성물을 경화시켜 동박적층판을 제조하더라도, 그 유전특성(유전손실 탄젠트Df)이 현저하게 악화되므로(해당 수지 조성물은 아크릴로일이 함유된 유기 실리콘수지를 사용하였는데, 아크릴로일이 함유된 유기 실리콘수지는 극성이 비교적 강함), 고주파신호 전송요구를 만족시키지 못한다.

[0007] 따라서, 본 분야에서는 동박적층판이 인성, 유전성능 및 내습열성 등 우수한 종합성능을 갖도록 하는 수지 조성물을 얻기를 희망한다.

발명의 내용

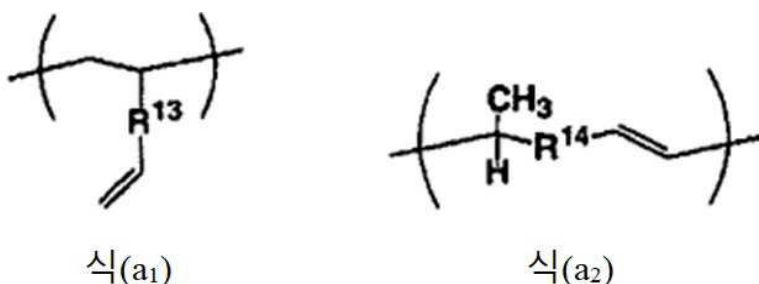
해결하려는 과제

[0008] 종래기술의 부족함을 감안하여, 본 발명의 목적은, 열경화성 수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된 프리프레그와 금속박 적층판을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목표를 달성하기 위해, 본 발명은 아래와 같은 기술방안을 사용하였다.

[0010] 한편, 본 발명은 열경화성 수지 조성물을 제공하며, 상기 열경화성 수지 조성물은, 용매가용성 다관능 비닐방향족 공중합체인 (A)성분-상기 공중합체는 디비닐 방향족 화합물(a) 및 에틸비닐 방향족 화합물(b)을 포함하는 단량체로부터 유래된 구조단위를 갖는 다관능 비닐방향족 공중합체로서, 20mol%보다 크거나 같은 디비닐 방향족 화합물(a)로부터 유래된 반복단위를 함유하고, 디비닐 방향족 화합물(a)로부터 유래된, 비닐기를 함유한 하기 식(a₁) 및 식(a₂)의 구조단위의 몰분율은 (a₁)/[(a₁)+(a₂)] ≥ 0.5을 만족하며, 겔 침투 크로마토그래피로 측정한 폴리스티렌 환산에 의한 수평균 분자량(polystyrene-equivalent number average molecular weight) M_n은 600~30000이며, 무게 평균 분자량 M_w과 수평균 분자량 M_n의 비 M_w/M_n는 20.0보다 작거나 같으며,



[0011]

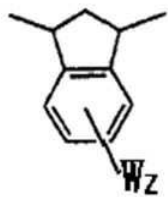
[0012] 여기서, R_{13} 은 탄소원자수가 6~30인 방향족 탄화수소기이고, R_{14} 는 탄소원자수가 6~30인 방향족 탄화수소기임-; 및

[0013] 수평균 분자량이 500~10000인 폴리부타디엔 수지로부터 선택되는 (B)성분-그 분자 중에 함유된 1, 2위치 첨가된 비닐기 함유량이 50% 이상임-; 을 포함한다.

[0014] 본 발명에 따른 열경화성 수지 조성물의 수지 성분에는 극성의 히드록시기가 함유되지 않고, 경화가공 과정에서 이차히드록시기 등 극성기가 생성되지 않으므로, 회로기판의 낮은 흡수율 및 우수한 유전성능을 확보할 수 있으며, 상기 폴리부타디엔 수지를 용매가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 가교제로 사용하면, 수지 조성물을 경화한 후 가교밀도가 크므로, 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체가 경화된 후의 취성을 현저하게 개선하게 되고, 제조된 회로기판은 비교적 좋은 인성을 갖게 되어, PCB의 드릴링 가공성을 개선함으로써, 다층 인쇄회로 기판의 신뢰성 향상에 유리하다.

[0015] 바람직하게는, 상기 열경화성 수지 조성물에서 (A)성분 및 (B)성분의 총합에 대비하여, (A)성분의 배합량은 10wt%~98wt%(예를 들어, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 25wt%, 28wt%, 30wt%, 35wt%, 38wt%, 40wt%, 50wt%, 60wt%, 70wt%, 80wt%, 90wt%, 95wt% 또는 98wt%)이고, (B)성분의 배합량은 2~90wt%(예를 들어, 2wt%, 5wt%, 8wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 25wt%, 30wt%, 40wt%, 50wt%, 60wt%, 70wt%, 80wt% 또는 90wt%)이며, 바람직하게, (A)성분의 배합량은 30wt%~90wt%이고, (B)성분의 배합량은 10wt%~70wt%이다.

[0016] 본 발명에서 제공하는 열경화성 수지 조성물에서, (A)성분은 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체이고, 상기 공중합체에서, 다관능 비닐방향족 공중합체의 주쇄골격은 하기 식(a_3)에 나타난 인단(indane)구조를 가지며,



식(a_3)

[0017]

[0018] 여기서, W는 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기, 혹은 벤젠고리에 융합된 방향족고리 또는 치환방향족고리를 표시하고, Z는 0~4(예를 들어, 0, 1, 2, 3 또는 4)의 정수이다.

[0019] 바람직하게는, (A)성분은 아래와 같은 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체, 즉 에틸비닐 방향족 화합물(b) 이외의 모노비닐 방향족 화합물(c)로부터 유래된 구조단위를 함유하는 다관능 비닐방향족 공중합체이다.

[0020] 상기 공중합체는 디비닐 방향족 화합물(a)로부터 유래된 반복단위인 상기 (a_1), (a_2) 및 (a_3)으로 표시한 구조단위를 함유한다. 상기 (a_1), (a_2) 및 (a_3)으로 표시한 구조단위 중 R_{13} , R_{14} , W 및 Z는 상기 의미와 같지만, 공중합체에서의 각 구조단위의 존재 비율은 사용되는 디비닐 방향족 화합물(a), 에틸비닐 방향족 화합물(b)의 종류 및 반응 촉매, 반응온도 등 반응조건에 의해 결정된다.

[0021] 본 발명에서는, 사용되는 디비닐 방향족 화합물(a)로서, 예를 들면 M-디비닐 벤젠, P-디비닐 벤젠, 1,2-디이소프로페닐벤젠, 1,3-디이소프로페닐벤젠, 1,4-디이소프로페닐벤젠, 1,3-디이소프로페닐나프탈렌, 1,4-디이소프로페닐나프탈렌, 1,5-디이소프로페닐나프탈렌, 1,8-디이소프로페닐나프탈렌, 2,3-디이소프로페닐나프탈렌, 2,6-디이소프로페닐나프탈렌, 2,7-디이소프로페닐나프탈렌, 4,4' 디비닐 비페닐, 4,3' 디비닐 비페닐, 4,2' 디비닐 비페닐, 3,2' 디비닐 비페닐, 3,3' 디비닐 비페닐, 2,2' 디비닐 비페닐, 2,4-디비닐 비페닐, 1,2-디비닐-3,4-디메틸 페닐, 1,3-디비닐-4,5,8-트리부틸 나프탈렌 또는 2,2' 디비닐-4-에틸-4' 프로필 비페닐 중의 임의의 1종 또는 적어도 2종의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 이러한 물질은 단독으로 사용되거나 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0022] 사용되는 디비닐 방향족 화합물(a)의 바람직한 구현예로서, 비용 및 획득한 중합체의 내열성을 고려하면, 디비닐 벤젠(메타위치 및 파라위치 이성질체), 디비닐 비페닐(각 이성질체를 포함) 및 디비닐 나프탈렌(각 이성질체를 포함)을 사용하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 디비닐 벤젠(메타위치 및 파라위치 이성질체), 디비닐

비페닐(각 이성질체를 포함)을 사용하는 것이다. 특히 디비닐 벤젠(메타위치 및 파라위치 이성질체)을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 더 높은 내열성이 필요한 분야에서는, 디비닐 비페닐(각 이성질체를 포함) 및 디비닐 나프탈렌(각 이성질체를 포함)을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0023] 다관능 비닐방향족 공중합체에서, (B)성분인 비닐유기 실리콘수지와와의 상용성을 조절하고, 용매가용성 및 가공성을 개선하는 구조단위의 (b)성분으로서 제공되어 사용되는 에틸비닐 방향족 화합물은, 0-에틸 비닐벤젠, M-에틸 비닐벤젠, P-에틸 비닐벤젠, 2-비닐-2' 에틸 비페닐, 2-비닐-3' 에틸 비페닐, 2-비닐-4' 에틸 비페닐, 3-비닐-2' 에틸 비페닐, 3-비닐-3' -에틸 비페닐, 3-비닐-4' 에틸 비페닐, 4-비닐-2' 에틸 비페닐, 4-비닐-3' 에틸 비페닐, 4-비닐-4' 에틸 비페닐, 1-비닐-2-에틸 나프탈렌, 1-비닐-3-에틸 나프탈렌, 1-비닐-4-에틸 나프탈렌, 1-비닐-5-에틸 나프탈렌, 1-비닐-6-에틸 나프탈렌, 1-비닐-7-에틸 나프탈렌, 1-비닐-8-에틸 나프탈렌, 2-비닐-1-에틸 나프탈렌, 2-비닐-3-에틸 나프탈렌, 2-비닐-4-에틸 나프탈렌, 2-비닐-5-에틸 나프탈렌, 2-비닐-6-에틸 나프탈렌, 2-비닐-7-에틸 나프탈렌, 2-비닐-8-에틸 나프탈렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 물질은 단독으로 사용되거나 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. (b)성분으로부터 유도된 구조단위를 다관능 비닐방향족 공중합체에 도입함으로써, 공중합체의 겔화를 방지할 뿐만 아니라, 용매에서의 용해성도 향상시킬 수 있다. 바람직한 구현예로서, 비용, 겔화 방지 및 획득한 경화물의 내열성을 고려하면, 에틸 비닐벤젠(메타위치 및 파라위치 이성질체) 및 에틸비닐 비페닐(각 이성질체를 포함) 등을 열거할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 경화물의 내열성을 향상시키거나, 기타 수지와와의 상용성을 개선하기 위하여, 첨가한 에틸비닐 방향족 화합물(b) 이외의 모노비닐 방향족 화합물(c)을 첨가할 수 있고, 바람직하게는, 스티렌, 에틸비닐 방향족 화합물 이외의 고리에서 알킬기에 의해 치환된 스티렌, 에틸비닐 방향족 화합물 이외의 고리에서 알킬기에 의해 치환된 방향족비닐 화합물, α -알킬치환 스티렌, α -알킬치환 방향족비닐 화합물, β -알킬치환 스티렌, 알킬치환 방향족비닐 화합물, 인덴 유도체 및 아세나프텐 유도체 등이다.
- [0025] 고리에서 알킬기에 의해 치환된 스티렌으로서, 예를 들면 메틸스티렌, 에틸스티렌, 부틸스티렌 등 알킬치환 스티렌을 사용할 수 있다.
- [0026] 또한 고리에서 알킬기에 의해 치환된 스티렌은, 메톡시스티렌, 에톡시스티렌, 부톡시스티렌을 사용할 수 있다. 이외, 페녹시스티렌 등을 사용할 수도 있다.
- [0027] 방향족비닐 화합물로서, 예를 들면 2-비닐 비페닐, 3-비닐 비페닐, 4-비닐 비페닐, 1-비닐 나프탈렌 또는 1-비닐 나프탈렌을 사용할 수 있다.
- [0028] 고리에서 알킬기에 의해 치환된 방향족비닐 화합물로서, 예를 들면 비닐-프로필 비페닐 또는 비닐-프로필 나프탈렌 등을 사용할 수 있다.
- [0029] 또한, α -알킬치환 스티렌으로서, 예를 들면 α -메틸스티렌, α -에틸스티렌 등을 사용할 수 있다.
- [0030] 인덴 유도체로서, 인덴 이외, 메틸인덴, 에틸인덴, 프로필인덴, 부틸인덴 등 알킬치환 인덴 등을 사용할 수 있다. 이외, 메톡시인덴, 에톡시인덴, 부톡시인덴 등 알콕시인덴 등을 사용할 수도 있다.
- [0031] 아세나프텐 유도체로서, 아세나프텐 이외, 메틸아세나프텐, 에틸아세나프텐 등 알킬치환 아세나프텐계; 클로로아세나프텐, 브로모아세나프텐 등 할로겐화 아세나프텐계; 페닐아세나프텐계 등을 수용할 수 있다.
- [0032] 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체에 있어서, (c)성분인 모노비닐 방향족 화합물은 이러한 화합물에 한정되는 것은 아니다. 이러한 물질은 단독으로 사용되거나 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0033] (c)성분인 모노비닐 방향족 화합물에서, 중합체 골격 중의 인단구조의 큰 생성량을 고려하면, 스티렌, α -알킬치환 스티렌, α -알킬치환 방향족비닐 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 가장 바람직한 구현예로서, 비용 및 획득한 중합체의 내열성을 고려하면, 스티렌, α -메틸스티렌 및 4-이소프로필렌비페닐을 열거할 수 있다.
- [0034] 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체에서, (a)성분, (b)성분 및 (c)성분의 조합으로 이루어진 단량체 총합에 대한 (a)성분인 디비닐 방향족 화합물의 사용량은 20~99.5mol%, 예를 들면 20mol%, 25mol%, 28mol%, 30mol%, 35mol%, 38mol%, 40mol%, 45mol%, 50mol%, 55mol%, 60mol%, 65mol%, 70mol%, 80mol%, 90mol%, 95mol% 또는 99mol%이며, 바람직하게는 33~99mol%이고, 더 바람직하게는 45~95mol%이며, 특히 바람직하게는 50~85mol%이다. 만약 디비닐 방향족 화합물(a)의 함량이 20mol% 미만이면, 생성된 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체를 경화시킬 때, 내열성이 떨어지는 경향이 있으므로, 바람직하지 못하다.
- [0035] 또한, 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체에서, (a)성분, (b)성분 및 (c)성분의 조합으로 이루어진 단량체 총합

에 대한 (b)성분인 에틸비닐 방향족 화합물의 사용량은 0.5mol%~80mol%, 예를 들면 0.5mol%, 0.8mol%, 1mol%, 5mol%, 10mol%, 15mol%, 20mol%, 25mol%, 30mol%, 35mol%, 40mol%, 45mol%, 50mol%, 55mol%, 60mol%, 65mol%, 70mol%, 75mol% 또는 80mol%이며, 바람직하게는 1mol%~70mol%이고, 더 바람직하게는 5mol%~60mol%이며, 특히 바람직하게는 15mol%~50mol%이다. 만약 에틸비닐 방향족 화합물(b)의 함량이 80mol%보다 크면, 생성된 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체를 경화시킬 때, 내열성이 떨어지는 경향이 있으므로, 바람직하지 못하다.

[0036] 또한, 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체에서, (a)성분, (b)성분 및 (c)성분의 조합으로 이루어진 단량체 총합에 대한 (c)성분인 모노비닐 방향족 화합물의 사용량은 40mol% 미만, 예를 들면 38mol%, 35mol%, 33mol%, 30mol%, 28mol%, 25mol%, 23mol%, 20mol%, 18mol%, 15mol%, 13mol%, 10mol%, 8mol%, 5mol%, 3mol% 또는 1mol%이며, 바람직하게는 30mol%보다 작고, 더 바람직하게는 25mol%보다 작으며, 특히 바람직하게는 20mol%보다 작다. 만약 모노비닐 방향족 화합물(c)의 함량이 40mol%보다 크거나 같으면, 생성된 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체를 경화시킬 때, 내열성이 떨어지는 경향이 있으므로, 바람직하지 못하다.

[0037] 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체에서, 디비닐 방향족 화합물(a)로부터 유래된, 비닐기를 함유한 상기 식(a_1) 및 식(a_2)로 표시된 구조단위의 몰분율은 반드시 $(a_1)/[(a_1)+(a_2)] \geq 0.5$ 를 만족해야 하며, 예를 들면 상기 몰분율은 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95, 0.98등이다. 바람직하게는 상기 몰분율은 0.7보다 크거나 같고, 특히 바람직하게는 0.9보다 크거나 같다. 만약 0.5 미만이면, 생성된 공중합체의 경화물의 내열성이 떨어지게 되어, 경화 시 비교적 긴 시간이 필요하므로, 바람직하지 못하다.

[0038] 또한, 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 주요 골격은 반드시 상기 식(a_3)에서 나타난 인단구조를 구비해야 한다. 식(a_3)에서, W는 비닐기 등 불포화 지방족 탄화수소기, 페닐기 등 방향족 탄화수소기, 이러한 탄화수소기의 치환체 등을 가지며, 상기 치환체는 0~4개로 치환될 수 있다. 이외, W는 인단구조의 벤젠고리와 융합고리를 형성함으로써, 나프탈렌고리 등 2가 탄화수소기를 형성하는 것일 수도 있고, 상기 2가 탄화수소기는 치환기를 가질 수 있다.

[0039] 식(a_3)에 나타난 인단구조는 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 내열성 및 용매에 대한 가용성을 추가로 향상시키는 구조단위로서, 아래와 같은 방식으로 생성된다: 다관능 비닐방향족 공중합체를 제조할 때, 특정된 용매, 촉매, 온도 등 제조 조건하에서 제조하여, 성장 중합체 사슬 말단의 활성점(active site)이 디비닐 방향족 화합물 및 모노비닐 방향족 화합물로부터 유래된 구조단위의 방향족고리를 공격하도록 한다. 바람직하게는 전체 단량체의 구조단위에 대한 인단구조의 존재량은 0.01mol%보다 크거나 같고, 예를 들면 0.01mol%, 0.03mol%, 0.05mol%, 0.08mol%, 0.1mol%, 0.2mol%, 0.5mol%, 0.8mol%, 1mol%, 1.3mol%, 1.5mol%, 1.8mol%, 2mol%, 5mol%, 10mol%, 15mol%, 20mol%, 25mol% 또는 30mol%이며, 더 바람직하게는 0.1mol%보다 크거나 같고, 보다 바람직하게는 1mol%보다 크거나 같으며, 특히 바람직하게는 3mol%보다 크거나 같고, 가장 바람직하게는 5mol%보다 크거나 같다. 상한은 20mol%보다 작거나 같은 것이 바람직하고, 15mol%보다 작거나 같은 것이 더 바람직하다. 만약 다관능 비닐방향족 공중합체의 주쇄골격에 상기 인단구조가 존재하지 않으면, 내열성 및 용매에 대한 가용성이 부족하므로, 바람직하지 못하다.

[0040] 겔 침투 크로마토그래피로 측정된 폴리스티렌 환산에 의한 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 수평균 분자량 M_n 은 600~30000, 예를 들면 600, 800, 1000, 1500, 2000, 4000, 6000, 8000, 10000, 15000, 20000, 25000 또는 30000인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 600~10000이고, 가장 바람직하게는 700~5000이다. 만약 M_n 가 600 미만이면, 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 점도가 낮기 때문에, 글루잉하거나 두꺼운 막을 형성하기 어려워져, 가공성이 떨어지게 되므로 바람직하지 못하다. 이외, 만약 M_n 가 30000보다 크면, 쉽게 겔을 생성하기 때문에, 기타 수지성분과의 상용성이 저하되어, 글루잉하거나 막을 형성할 경우, 외관 및 물성이 떨어지므로, 바람직하지 못하다.

[0041] 또한, 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 수평균 분자량 분포(M_w/M_n)의 값은 20보다 작거나 같을 수 있고, 예를 들면 20, 18, 15, 10, 8, 6, 4, 2, 1 등이며, 바람직하게는 15보다 작거나 같고, 더 바람직하게는 10보다 작거나 같으며, 가장 바람직하게는 5보다 작거나 같다. 만약 M_w/M_n 가 20을 초과하면, 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 점도가 상승함에 따라, 가공특성이 나빠지게 되어, 기타 수지성분과의 상용성이 저하되므로, 외관과 물성이 떨어지는 문제점이 발생하게 된다.

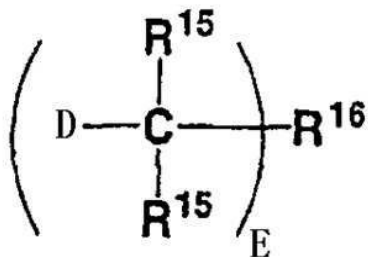
[0042] (A)성분으로서 사용되는 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 금속이온 함량에 있어서, 바람직하게는 각 금속

이온의 합은 500ppm보다 작거나 같고, 예를 들면 500ppm, 400ppm, 300ppm, 200ppm, 100ppm, 50ppm, 30ppm, 20ppm, 10ppm, 8ppm, 5ppm, 3ppm 또는 1ppm이며, 더 바람직하게는 100ppm보다 작거나 같으며, 보다 바람직하게는 20ppm보다 작거나 같고, 가장 바람직하게는 1ppm보다 작거나 같다.

[0043] 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체는 상기 (a), (b) 및 (c)성분 이외, 본 발명의 효과에 손해되지 않는 범위 내에서 트리비닐 방향족 화합물, 기타 디비닐 화합물 및 모노비닐 화합물을 공중합시켜 획득한 물질을 사용할 수도 있다.

[0044] 트리비닐 방향족 화합물의 구현예로서, 예를 들면 1,2,4-트리비닐 벤젠, 1,3, 5-트리비닐 벤젠, 1,2,4-트리아이소프로필벤젠, 1,3,5-트리아이소 프로필벤젠, 1,3,5-트리비닐 나프탈렌, 3,5,4' 트리비닐 비페닐 등을 열거할 수 있다. 또한, 기타 디비닐 화합물로서, 부타디엔, 이소프렌 등 디엔 화합물을 열거할 수 있다. 기타 모노비닐 화합물로서, 알킬 비닐에테르, 방향족 비닐에테르, 이소부텐, 디이소부텐 등을 열거할 수 있다. 이들은 단독으로 사용되거나 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 디비닐 방향족 화합물(a), (b)성분 및 (c)성분의 모노비닐 방향족 화합물을 포함하는 단량체 총량에 비교하면, 이러한 기타 단량체의 사용량은 30mol% 미만인 범위 내에 있다.

[0045] 상기 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체는, 예를 들면 디비닐 방향족 화합물(a), 에틸비닐 방향족 화합물(b) 및 에틸비닐 방향족 화합물(b) 이외의 모노비닐 방향족 화합물(c)을 함유하는 단량체 성분을 유전상수가 2~15인 하나 또는 여러 유기용매에서, 루이스산 촉매 및 하기 식(a₄)에서 나타낸 개시제의 존재하에, 20℃~100℃인 온도에서 중합시켜 획득할 수 있다.



식(a₄)

[0046]

[0047] 여기서, R₁₅는 수소원자 또는 탄소원자수가 1~6인 1가 탄화수소기를 표시하고, R₁₆은 E가의 방향족 탄화수소기 또는 지방족 탄화수소기를 표시하며, D는 할로젠 원자, 탄소원자수가 1~6인 알콕시 또는 아실옥시를 표시하고, E는 1~6인 정수를 표시한다. 하나의 분자가 복수 개의 R₁₅와 D를 갖는 경우, R₁₅와 D는 각각 같거나 다를 수 있다.

[0048] 중합반응이 정지된 후, 공중합체를 회수하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 증기 스트리핑(steam stripping) 방법, 빈용매(poor solvent)에서의 석출 등 보편적으로 사용되는 방법을 사용할 수 있다.

[0049] 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 (B)성분은 수평균 분자량이 500~10000(예를 들면 500, 800, 1000, 3000, 5000, 8000 또는 10000)인 폴리부타디엔 수지에서 선택되며, 그 분자 중에 함유된 1, 2위치 첨가된 비닐기 함유량은 50% 이상(예를 들면 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75% 또는 80% 또는 그 이상)이다. 바람직하게, 상기 폴리부타디엔 수지의 수평균 분자량은 1000~8000이고, 보다 바람직하게는 1500~6000이며, 가장 바람직하게는 2000~5000이다. 폴리부타디엔 수지의 분자량이 너무 작으면 프리프레그 제조과정에 쉽게 휘발하므로 프리프레그와 적층판을 안정적으로 제조하는데 불리하다. 반면, 폴리부타디엔 수지의 분자량이 너무 크면(10000 이상), 점도가 비교적 크고 상온에서 고체로 되어있으며 용매에 용해되는 능력이 비교적 나쁘기에 균일하고 안정적인 수지 조성물을 제조하기 어려우므로 프리프레그 및 적층판을 안정적으로 제조하는데 불리하며; 프리프레그가 제조되더라도 폴리부타디엔의 점도가 낮기에 유동성이 비교적 나빠 고다층 PCB의 겔 충전 수요를 만족시키기 어렵다.

[0050] 또한, 본 발명에 따른 폴리부타디엔 수지 분자구조에 존재하는 일정한 함량의 1,2위치 첨가된 비닐기는 다관능 비닐방향족 공중합체와 공중합 반응을 진행할 수 있어, 가교네트워크를 형성함으로써, 우수한 유전성능을 제공하고, 다관능 비닐방향족 공중합체의 자가 경화(self-curing)시 취성이 큰 문제점을 효과적으로 개선한다. 상기 폴리부타디엔 수지의 1,2위치 첨가된 비닐기 함유량은 50% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70% 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 90% 이상이다. 분자 중 1,2위치 첨가된 비닐기의 중량비 함유량이 50% 미만일 경우, 가교반응

을 진행함에 있어서 충분한 불포화 이중결합을 제공하기 어려우므로 경화 생성물의 내열성이 떨어지게 된다. 상기 폴리부타디엔 수지 사용 유형은 SARTOMER 사의 부타디엔-스티렌 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 부타디엔-스티렌-디비닐벤젠 공중합체 중의 1 종 또는 그 혼합물일 수 있다.

- [0051] 선택할 수 있는 상품화 제품은, 예를 들면 SARTOMER 사의 Ricon 100, Ricon 181, Ricon 184, Ricon 104, Ricon 104H, Ricon 250, R257이 제공될 수 있으나, 상기 열거한 제품에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 형성하기 위한 상기 (A) 및 (B)성분의 배합비는 넓은 범위 내에서 변화될 수 있지만, (A)성분 및 (B)성분의 배합량(wt%)은: (A)성분의 배합량이 10wt%~98wt%이고, (B)성분의 배합량이 2wt%~90wt%인 조건을 반드시 만족해야 한다.
- [0053] 본 발명에서, (B)성분의 배합량이 2wt% 미만이면, 열경화성 수지 조성물의 경화된 후의 인성이 떨어지게 되고, 90wt%를 초과하면, 열경화성 수지 조성물의 경화된 후의 가교밀도가 부족하게 되어, 유리전이온도가 낮아진다. 본 발명에서 사용한 다관능 비닐방향족 공중합체와 폴리부타디엔 수지는 모두 비교적 우수한 유전특성을 가지므로, 유전특성이 우수한 경화물을 형성할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 열경화성 수지 조성물은, (A)성분과 (B)성분 이외, (C)성분인 개시제를 더 함유하며, 100중량부의 (A)성분+(B)성분을 기준으로, (C)성분의 사용량은 0.1~10중량부, 예를 들면 0.1중량부, 0.5중량부, 0.8중량부, 1중량부, 2중량부, 3중량부, 4중량부, 5중량부, 6중량부, 7중량부, 8중량부, 9중량부 또는 10중량부이며, 바람직하게는 0.5~8중량부이고, 보다 바람직하게는 1~5중량부이다.
- [0055] 본 발명에서, 열경화성 수지 조성물이 (C)성분인 개시제를 함유하는 목적은 가교경화 효과를 향상시키기 위한 것이다. 다관능 비닐방향족 공중합체와 폴리부타디엔 수지는 가열 가온 조건하에서 경화될 수도 있으나, 개시제를 넣으면 공정 효율을 대폭 향상시킬 수 있고, 가공 비용을 줄일 수 있다.
- [0056] 본 발명에서, 상기 (C)성분인 개시제의 반감기온도 $t_{1/2}$ 는 130℃보다 작지 않으며; 상기 개시제는 라디칼 개시제이다.
- [0057] 바람직하게는, 상기 개시제는 디큐밀 퍼옥사이드, 터트부틸퍼옥시 벤조에이트, 2,5-비스(2-에틸헥사노일퍼옥시)-2,5-디메틸헥산, 비스-(터셔리부틸 퍼옥시 이소프로필) 벤젠, 2,4-디클로로벤조일퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)헥산, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실 카보네이트, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-3-헥신, 부틸 4,4-디(t-부틸디옥시)발레레이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 싸이클로헥산, 3,3,5,7,7-펜타메틸-1,2,4-트리옥세판, 디-t-부틸 퍼옥사이드 또는 t-부틸큐밀 퍼옥사이드 중 1종 또는 적어도 2종의 조합에서 선택된다.
- [0058] 본 발명의 수지 조성물에서, (C)성분인 개시제는 단독으로 사용할 수 있고, 혼합하여 사용할 수도 있으며, 혼합하여 사용하면 더 좋은 시너지효과를 이룰 수 있다.
- [0059] 본 발명에서, 상기 열경화성 수지 조성물은 충전제를 더 포함하며, 상기 충전제는 유기충전제 및/또는 무기충전제를 포함한다.
- [0060] 바람직하게는, 상기 무기충전제는 결정형실리카, 용융실리카, 구형실리카, 중공실리카, 유리파우더, 질화알루미늄, 질화붕소, 탄화규소, 알루미늄 실리콘 카바이드(Silicon aluminum carbide), 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 이산화티타늄, 티탄산스트론튬, 티탄산바륨, 산화아연, 지르코니아, 알루미늄, 산화베릴륨, 산화마그네슘, 황산바륨, 활석분, 클레이, 규산칼슘, 탄산칼슘 또는 마이카에서 선택되는 1종 또는 적어도 2종의 조합이다.
- [0061] 바람직하게는, 상기 유기충전제는 폴리테트라 플루오로에틸렌 분말, 폴리페닐렌 설퍼드, 폴리테트라미드, 폴리페닐렌옥사이드 또는 폴리에테르술폰 분말 중 1종 또는 적어도 2종의 조합에서 선택된다.
- [0062] 또한, 본 발명에서는 무기충전제의 형상과 입경에 대하여 한정하지 않으며, 통상적으로 사용하는 입경은 0.01~50 μm , 예를 들면 0.01 μm , 0.05 μm , 0.08 μm , 0.1 μm , 0.2 μm , 0.5 μm , 1 μm , 3 μm , 5 μm , 8 μm , 10 μm , 15 μm , 20 μm , 25 μm , 30 μm , 35 μm , 40 μm , 45 μm 또는 50 μm 등이며, 바람직하게는 0.01~20 μm 이고, 더 바람직하게는 0.01~10 μm 이며, 이러한 입경 범위의 무기충전제는 수지액에서 보다 쉽게 분산된다.
- [0063] 또한, 본 발명에서는 열경화성 수지 조성물에서의 충전제의 사용량에 대해서도 특별히 한정하지 않으며, 100중량부의 (A)성분+(B)성분을 기준으로, 상기 충전제의 사용량은 5~400중량부, 예를 들면 5중량부, 10중량부, 20중량부, 30중량부, 40중량부, 50중량부, 60중량부, 70중량부, 80중량부, 90중량부, 100중량부, 110중량부, 120중량부, 130중량부, 140중량부 또는 150중량부, 200중량부, 250중량부, 300중량부, 350중량부 또는 400중량부인

것이 바람직하고, 더 바람직하게는 5~200중량부이며, 보다 바람직하게는 5~150중량부이다.

- [0064] 바람직하게는, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 난연제를 더 포함하되, 상기 난연제는 브롬화 난연제 또는 무할로겐 난연제일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 포함된 난연제는, 난연성의 수요에 의해 결정되고, 수지경화물이 난연특성을 갖도록 하며, UL94 V-0 요구에 부합된다. 수요되어 첨가하는 난연제에 대해서는 특별히 한정하지 않으며, 유전 성능에 영향을 미치지 않는 것이 바람직하다.
- [0066] 바람직하게는, 상기 브롬화 난연제는 데카브로모디페닐옥사이드, 데카브로모 디페닐에탄, 에틸렌비스테트라 브로모프탈이미드 또는 브롬화 폴리카보네이트 중의 1 종 또는 적어도 2 종의 조합이다. 선택 가능한 상품화된 브로메 난연제에는 HT-93, HT-93W, HP-8010 또는 HP-3010이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 바람직하게는, 상기 무할로겐 난연제는 인 함유 무할로겐 난연제, 질소 함유 무할로겐 난연제 및 실리콘 함유 무할로겐 난연제 중의 1종 또는 적어도 2종의 조합이다.
- [0068] 바람직하게는, 상기 무할로겐 난연제는 트리(2,6-디메틸 페닐)포스핀, 10-(2,5-디히드록시 페닐)-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, 2,6-비스(2,6-디메틸 페닐)포스피노벤젠 또는 10-페닐-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파 페난트렌-10-옥사이드, 페녹시포스핀 시아나이드 화합물, 포스페이트 또는 폴리 포스페이트 중의 1종 또는 적어도 2종의 조합이다.
- [0069] 선택 가능한 상품화된 무할로겐 난연제에는 SP-100, PK-200, PK-202, LR-202, LR-700, OP-930, OP-935, LP-2200이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 본 발명에서, 상기 난연제의 사용량은 경화 생성물이 UL 94 V-0 레벨에 도달하는 요구에 따라 결정되며, 특별히 한정하지 않는다. 경화 생성물의 내열성, 유전성능, 흡습성을 희생시키지 않는 측면을 고려하면, 100중량부의 (A)성분+(B)성분을 기준으로, 상기 난연제의 사용량은 5~80중량부, 예를 들면 5중량부, 8중량부, 10중량부, 20중량부, 30중량부, 40중량부, 50중량부, 60중량부, 70중량부 또는 80중량부이고, 바람직하게는 10~60중량부이며, 더 바람직하게는 15~40중량부이다. 난연제의 첨가량이 부족할 경우, 우수한 난연 효과를 이루지 못하게 되고; 난연제의 첨가량이 80중량부보다 크면, 체계의 내열성이 떨어지고 흡수율이 증가하는 위험이 있으며, 이외 체계의 유전성능도 악화된다.
- [0071] 바람직하게는, 상기 열경화성 수지 조성물은 일부 문제점을 해결하기 위해 도입한 첨가제를 더 포함하되, 상기 첨가제는 항산화제, 열안정제, 광안정화제, 가소제, 윤활제, 유동개질제, 적하방지제, 유착방지제, 대전방지제, 유동촉진제, 가공조제, 기관접착제, 방출제, 강인화제, 저수축 첨가제 또는 응력제거 첨가제 중의 1종 또는 2종의 조합이다.
- [0072] 본 발명의 열경화성 수지 조성물에서, 상기 첨가제의 사용량은 특별히 한정되지 않으며, 100중량부의 (A)성분+(B)성분을 기준으로, 상기 첨가제의 사용량은 0.1~10중량부, 예를 들면 0.1중량부, 0.5중량부, 0.8중량부, 1중량부, 2중량부, 3중량부, 4중량부, 5중량부, 6중량부, 7중량부, 8중량부, 9중량부 또는 10중량부인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5~8중량부이며, 보다 바람직하게는 1~5중량부이다.
- [0073] 한편, 본 발명은 상기와 같은 열경화성 수지 조성물의 제조방법을 제공하고, 상기 제조방법은 공지된 방법을 사용하여 상기 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체, 폴리부타디엔 수지, 라디칼 개시제, 분말충전재 및 여러 종의 난연제, 여러 종의 첨가제를 배합하고 교반하여 혼합시킴으로써 열경화성 수지 조성물을 제조한다.
- [0074] 한편, 본 발명은 수지 접착액을 제공하고, 수지 접착액은 상기와 같은 열경화성 수지 조성물을 용매에 용해하거나 분산시켜 얻어진다.
- [0075] 본 발명의 용매는 특별히 한정되지 않으며, 특정예로서, 메탄올, 에탄올, 부탄올 등 알콜계, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸렌글리콜-메틸에테르, 카르비톨, 부틸카비톨 등 에테르계, 아세톤, 부타논, 에틸메틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등 케톤계, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등 방향족 탄화수소계, 에톡시에틸아세테이트, 에틸아세테이트 등 에스테르계, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등 질소 함유계 용매를 열거할 수 있다. 상기 용매는 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상으로 혼합하여 사용할 수도 있으며, 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌 등 방향족 탄화수소계 용매와 아세톤, 부타논, 에틸메틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등 케톤계 용매를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용매의 사용량은 본 분야의 당업자가 자신의 경험에 따라 선택할 수 있으며, 얻어진 수지 접착액이 사용하기 적합한 점도에 도달하면 된다.

- [0076] 상기와 같은 수지 조성물이 용매에 용해되거나 분산되는 과정에서, 유화제를 첨가할 수 있다. 유화제로 분산시켜, 분말충전재 등이 접착액에서 균일하게 분산될 수 있도록 한다.
- [0077] 한편, 본 발명은 프리프레그를 제공하고, 상기 프리프레그는 기재 및 함침진조를 거친 후 기재에 부착되는 상기와 같은 열경화성 수지 조성물을 포함한다.
- [0078] 본 발명의 프리프레그는 수지 침투 가공재로도 칭할 수 있고, 이는 상기와 같은 수지 접착액에 기재를 침지시킨 후, 가열 건조하여 유기용매를 제거하고 기재 내의 수지 조성물을 부분적으로 경화시켜 얻어지는 프리프레그일 수도 있다. 본 발명에서 상기 기재는 보강재료로도 칭할 수 있다.
- [0079] 바람직하게는, 상기 기재는 유기섬유, 탄소섬유 또는 무기섬유로 제조되어 얻어진 직물 또는 부직포이다.
- [0080] 바람직하게는, 상기 유기섬유는 아라미드섬유, 예를 들면 듀폰사의 케블라(Kevlar) 섬유를 포함한다.
- [0081] 무기섬유로 제조되어 얻어진 직물 또는 부직포에 대해서는 특별히 한정하지 않으며, 바람직하게는, 상기 무기섬유로 제조되어 얻어진 직물 또는 부직포의 성분은 중량비가 50%~99.9%(예를 들면 50%, 55%, 58%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 88%, 90%, 95% 또는 99%)인 SiO_2 , 중량비가 0~30%(예를 들면 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 또는 30%)인 CaO , 중량비가 0~20%(예를 들면 0%, 5%, 10%, 15% 또는 20%)인 Al_2O_3 , 중량비가 0~25%(예를 들면 0%, 5%, 10%, 15%, 20% 또는 25%)인 B_2O_3 및 중량비가 0~5%(예를 들면 0%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4% 또는 5%)인 MgO 를 포함하지만, 상기 조성분에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는, 상기 기재(보강재료)는 섬유직포이고, 선택 가능하게는 E-Glass, T-Glass, NE-Glass, L-Glass, Q-Glass, D-Glass이며, 특히 바람직하게는 NE-Glass이다. 사용하는 기재의 두께에 대해서도 특별히 한정하지 않는다.
- [0082] 상기 기재를 침지시키는 수지의 함량은, 반경화에서의 수지 함량이 30질량% 이상인 것이 바람직하고, 예를 들면 30질량%, 35질량%, 40질량%, 50질량%, 60질량% 또는 더 높은 것이 바람직하다. 기재의 유전상수는 항상 수지 조성물보다 높으므로, 이러한 프리프레그로 제조되어 얻어진 적층판의 유전상수를 낮추기 위해, 프리프레그에서의 수지 조성물 성분의 함량은 상기 함량인 것이 바람직하다.
- [0083] 바람직하게는, 상기 프리프레그의 건조 온도는 80°C ~ 200°C , 예를 들면 80°C , 90°C , 110°C , 120°C , 130°C , 140°C , 150°C , 170°C , 190°C 또는 200°C 등이고; 상기 건조 시간은 1min~30min, 예를 들면 1min, 5min, 8min, 13min, 17min, 21min, 24min, 28min 또는 30min 등이다.
- [0084] 한편, 본 발명은 적층판을 제공하고, 상기 적층판은 적어도 한 장의 상기와 같은 프리프레그를 포함한다.
- [0085] 한편, 본 발명은 금속박 적층판을 제공하고, 상기 금속박 적층판은 한 장 또는 적어도 두 장이 적층된 상기와 같은 프리프레그 및 적층된 후의 프리프레그의 일측 또는 양측에 위치하는 금속박을 포함한다.
- [0086] 바람직하게는, 상기 금속박은 동박이다. 바람직하게는, 상기 동박은 전해동박 또는 압연동박이고, 그의 표면 거칠기는 5미크론보다 작으며, 예를 들면 4미크론, 3미크론, 2미크론, 1미크론, 0.8미크론, 0.5미크론 등보다 작다. 고주파 고속 인쇄배선판에 사용되는 적층판 재료의 신호 손실을 개선하고 향상시킬 수 있다.
- [0087] 아울러, 동박프리프레그 일면의 접착력을 향상시키기 위해, 보다 바람직하게는, 상기 동박은 실란커플링제를 사용하여 화학처리되며, 사용한 실란커플링제는 에폭시 실란커플링제, 비닐 실란커플링제 또는 아크릴레이트 실란커플링제 중의 1 종 또는 적어도 2 종의 혼합물이다.
- [0088] 한편, 본 발명은 고주파 고속회로기판을 제공하고, 상기 고주파 고속회로기판은 한 장 또는 두 장이 적층된 상기와 같은 프리프레그를 포함한다.
- [0089] 구체적으로, 본 발명의 고속회로기판은 아래와 같이 제조되어 얻어진다:
- [0090] 적어도 한 장의 상기와 같은 프리프레그를 중첩시키고, 중첩한 프리프레그의 상하 양측에 동박을 놓아, 적층 성형하여 얻어진다. 바람직하게는 상기 중첩은 자동 스택 조작을 이용함으로써, 공정 조작이 보다 편리하게 된다.
- [0091] 상기 적층성형은 진공 적층성형인 것이 바람직하고, 진공 적층성형은 진공 라미네이터로 구현될 수 있다. 상기 적층의 시간은 70min~120min, 예를 들면 70min, 75min, 80min, 85min, 90min, 95min, 100min, 105min, 110min, 115min 또는 120min 등이고; 상기 적층의 온도는 180°C ~ 220°C , 예를 들면 180°C , 185°C , 190°C , 195°C , 200°C , 205°C , 210°C , 215°C 또는 220°C 이며; 상기 적층의 압력은 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ ~ $60\text{kg}/\text{cm}^2$, 예를 들면 $20\text{kg}/\text{cm}^2$, $25\text{kg}/\text{cm}^2$, $30\text{kg}/\text{cm}^2$, $35\text{kg}/\text{cm}^2$, $40\text{kg}/\text{cm}^2$, $45\text{kg}/\text{cm}^2$, $50\text{kg}/\text{cm}^2$, $55\text{kg}/\text{cm}^2$, $58\text{kg}/\text{cm}^2$ 또는 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ 등이다.

[0092] 본 발명의 방법을 사용하여 제조해 낸 전자회로기판은 인성이 좋고, 높은 유리전이온도, 낮은 흡수율, 우수한 유전성능과 내습열성 등 이점을 유지하게 되므로, 고다층 인쇄회로기판 가공에 사용하기 아주 적합하다.

[0093] 이외, 고주파 고속 분야에서의 재료의 응용을 더욱 향상시키기 위하여, 본 발명의 동박적층판을 생산함에 있어서 사용되는 동박은 전해동박 또는 압연동박을 선택할 수 있고, 그 표면 거칠기는 5미크론보다 작으므로, 고주파 고속 인쇄배선판에 사용되는 적층판 재료의 신호 손실을 개선하고 향상시킬 수 있으며; 아울러, 동박프리프레그 일면의 접착력을 향상시키기 위해, 상기 동박은 실란커플링제를 사용하여 화학처리될 수도 있고, 사용한 실란커플링제는 에폭시 실란커플링제, 비닐 실란커플링제 및 아크릴레이트 실란커플링제 중의 1종 또는 여러 종의 혼합물이며, 그 목적은 동박과 기재의 결합력을 제공함으로써, 인쇄배선판을 사용하는 과정에서 배선, 본딩 패드가 떨어지는 위험을 방지하는 것이다.

발명의 효과

[0094] 종래의 기술과 비교하면, 본 발명은 아래와 같은 유리한 효과를 갖는다.

[0095] 폴리부타디엔 수지를 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체의 가교제로 사용하면, 수지 조성물이 경화된 후 가교 밀도가 크므로, 회로기판의 높은 유리전이온도를 제공할 수 있고; 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체가 경화된 후의 취성을 현저하게 개선하게 되며, 제조된 회로기판은 비교적 좋은 인성을 갖게 되어, PCB의 드릴링 가공성을 개선함으로써, 고다층 인쇄회로기판의 신뢰성 향상에 도움을 준다. 이외, 상기 폴리부타디엔 수지의 분자구조는 극성기를 함유하지 않으므로, 회로기판의 낮은 흡수율 및 우수한 유전성능을 확보할 수 있다. 종합하면, 상기 폴리부타디엔 수지와 가용성 다관능 비닐방향족 공중합체를 사용한 수지 조성물로 제조된 프리프레그 및 동박적층판은 인성이 좋고, 높은 유리전이온도, 낮은 흡수율, 우수한 유전특성과 내습열성 등 이점을 유지하게 되므로, 고주파 고속 인쇄배선판 분야에 사용하기 적합하고, 다층 인쇄배선판 가공에 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0096] 이하에서는, 실시를 위한 구체적인 형태를 통하여 본 발명의 기술방안을 추가로 설명하도록 한다. 본 분야의 당업자에게 있어서, 상기 실시예는 단지 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명에 대한 구체적인 한정으로 간주되지 않음은 자명한 것이다.

[0097] 제조예 1

[0098] 비닐벤젠 0.481몰(68.4mL), 에틸 비닐벤젠 0.0362몰(5.16mL), 1-클로로 비닐벤젠(40mmol)의 디클로로에탄 용액(농도: 0.634mmol/mL) 63mL, 테트라-n-부틸 암모늄 브로마이드(1.5mmol)의 디클로로에탄 용액(농도: 0.135mmol/mL) 11mL 및 디클로로에탄 500mL를 1000mL인 플라스크에 투입하고, 70℃ 조건하에서 1.5mmol의 SnCl₄의 디클로로에탄 용액(농도: 0.068mmol/mL) 1.5mL를 첨가하여, 1시간 동안 반응시킨다. 질소기체로 발포된 소량의 메탄올을 이용하여 중합반응을 정지시킨 후, 실온에서 반응 혼합액을 대량의 메탄올에 투입하여, 중합체를 석출하고, 얻은 중합체를 메탄올로 세척하며, 여과, 건조, 칭량을 거쳐 공중합체 VOD-A 총 54.6g(수율 49.8wt%)을 얻는다.

[0099] 얻은 중합체 VOD-A의 M_n는 4180이고, M_w는 2560이며, M_w/M_n는 1.6이다. 일본전자에서 제조한 JNM-LA600형 핵자기 공명 분광장치로 중합체 VOD-A가 디비닐 벤젠으로부터 유래된 구조단위 52mol%, 에틸 비닐벤젠으로부터 유래된 구조단위 48mol%를 함유하는 것을 측정해냈다. 이외, 공중합체 VOD-A에 인단구조가 존재함을 알 수 있다. 전체 단량체의 구조단위에 대한 인단구조의 존재량은 7.5mol%이다. 또한, 상기 식(a₁) 및 (a₂)에 나타난 구조단위의 총량에 비하면, 식(a₁)에 나타난 구조단위의 몰분율은 0.99이다.

[0100] 공중합체 VOD-A는 톨루엔, 크실렌, THF, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름에 용해될 수 있으며, 겔 생성은 발견되지 않았다.

[0101] 제조예 2

[0102] 비닐벤젠 0.481몰(68mL), 에틸 비닐벤젠 0.362몰(52mL), 1-클로로 비닐벤젠(30mmol)의 디클로로에탄 용액(농도: 0.634mmol/mL) 47mL, 테트라-n-부틸 암모늄 클로라이드(2.25mmol)의 디클로로에탄 용액(농도: 0.035mmol/mL) 65mL 및 디클로로에탄 500mL를 1000mL의 플라스크 내에 투입하고, 70℃ 조건하에서 1.5mmol의 SnCl₄의 디클로로에탄 용액(농도: 0.068mmol/mL) 22mL를 첨가하여, 1시간 동안 반응시킨다. 질소기체로 발포된 소량의 메탄올을 이용하여 중합반응을 정지시킨 후, 실온에서 반응 혼합액을 대량의 메탄올에 투입하여, 중합체를 석출하고, 얻

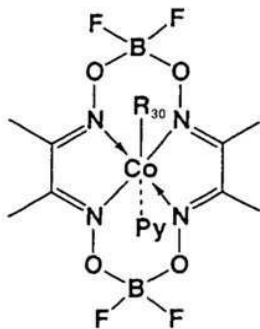
은 중합체를 메탄올로 세척하며, 여과, 건조, 칭량을 거쳐 공중합체 VOD-B 총 67.4g(수율 61.4wt%)을 얻는다.

[0103] 얻은 중합체 VOD-B의 M_w 는 7670이고, M_n 는 3680이며, M_w/M_n 는 2.1이다. 일본전자에서 제조한 JNM-LA600형 핵자기 공명 분광장치로 중합체 VOD-B가 디비닐 벤젠으로부터 유래된 구조단위 51mol%, 에틸 비닐벤젠으로부터 유래된 구조단위 49mol%를 함유하는 것을 측정해냈다. 이외, 공중합체 VOD-B에 인단구조가 존재함을 알 수 있다. 인단 구조가 전체 단량체의 구조단위에 대한 존재량은 7.5mol%이다. 또한, 상기 식(a₁)및 (a₂)에 나타난 구조단위의 총량에 비하면, 식(a₁)에 나타난 구조단위의 몰분율은 0.99이다.

[0104] 공중합체 VOD-B는 톨루엔, 크실렌, THF, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름에 용해될 수 있으며, 겔 생성은 발견되지 않았다.

[0105] 제조예 3

[0106] 비닐벤젠 0.0481몰(6.84mL), 에틸 비닐벤젠 0.0362몰(5.16mL), 하기 식(a₅)에



식(a₅)

[0107]

[0108] (식에서, R₃₀은 이소프로필기이고, Py는 피리딜기임)

[0109] 나타난 코발트계 사슬이동제 12.0mg 및 테트라하이드로푸란 150ml를 300ml인 플라스크에 투입하고, 50℃ 조건하에서 2,2' 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 더 첨가하여 72시간 동안 반응시킨다. 실온에서 반응 혼합액을 대량의 메탄올에 투입하여, 중합체를 석출하고, 얻은 중합체를 메탄올로 세척하며, 여과, 건조, 칭량을 거쳐 공중합체 VOD-C 총 3.15g(수율28.7wt%)을 얻는다.

[0110] 얻은 중합체 VOD-C는 겔을 함유하므로, THF 용매에만 용해되고, 그의 M_w 는 94600이고, M_n 는 12800이며, M_w/M_n 는 7.4이다. 일본전자에서 제조한 JNM-LA600형 핵자기공명 분광장치로 중합체 VOD-C가 디비닐 벤젠으로부터 유래된 구조단위 58mol%, 에틸 비닐벤젠으로부터 유래된 구조단위 42mol%를 함유하는 것을 측정해냈다. 이외, 공중합체 VOD-C에 인단구조가 함유되어 있지 않음을 알 수 있다. 또한, 상기 식(a₁)및 (a₂)에 나타난 구조단위의 총량에 비하면, 식(a₁)에 나타난 구조단위의 몰분율은 0.25이다.

[0111] 표 1은 실시예 및 비교예에서 사용한 원료를 나타낸다.

표 1

제조사	제품명칭 또는 모델번호	재료설명
홈메이드	공중합체 VOD-A	다관능 비닐 방향족 공중합체
홈메이드	공중합체 VOD-B	다관능 비닐 방향족 공중합체
홈메이드	공중합체 VOD-C	다관능 비닐 방향족 공중합체
Sartomer	Ricon 130	저 비닐기 함량인 폴리부타디엔 (분자량은 약2500, 1,2-비닐기 함량28%)
Sartomer	Ricon 142	중등 비닐기 함량인 폴리부타디엔 (분자량은 약3900, 1,2-비닐기 함량55%)
Sartomer	Ricon 154	고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 (분자량은 약1400, 1,2-비닐기 함량70%)

Sartomer	Ricon 153	고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 (분자량은 약5200, 1,2-비닐기 함량90%)
NIPPON SODA CO., LTD.	B-1000	고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 (분자량은 약1200, 1,2-비닐기 함량85%)
NIPPON SODA CO., LTD.	B-3000	고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 (분자량은 약3200, 1,2-비닐기 함량>90%)
NIPPON SODA CO., LTD.	GI-3000	히드록시 말단의 폴리부타디엔 (분자량은 약3100, 1,2-비닐기 불포함)
Albemarle Corporation	BT-93W	에틸렌비스테트라브로모프탈이미드
Mitsubishi Gas	OPE-2ST-1	비닐 변성 폴리페닐렌에테르
AsahiKasei	H1041	수소화된 스티렌부타디엔 블록 공중합체
신차오 화학공업	DCP	디큐밀 퍼옥사이드
Admatechs	S0-C2	D50: 0.5um의 구형 실리콘
Nittobo	2116NE	NE-glass유리섬유포

[0113] 실시예 1

[0114] 80.0중량부의 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A, 20.0중량부의 중등 비닐기 함량인 폴리부타디엔 Ricon 142(Sartomer 사), 3.0중량부의 라디칼 개시제 DCP, 25중량부의 브로민연제 BT-93W, 60중량부의 실리카파우더 S0-C2를 톨루엔 용매에 용해하고, 적합한 점도로 조절한다. NE-유리섬유포(Nittobo, 모델번호 2116NE)를 수지 접착액에 침윤시키고, 클램핑 축을 통해 적합한 단량으로 제어하며, 오븐에서 건조하여, 톨루엔 용매를 제거함으로써, 2116의 프리프레그를 얻는다. 6장의 2116 프리프레그와 12장의 2116 프리프레그를 각각 중첩시키고, 상하 양면에 10Z두께의 동박을 배치하며, 압축기에서 진공 라미네이션하여 120min동안 경화 압력이 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 이고 경화 온도가 200°C 인 조건하에서 경화시켜, 2 종의 두께 규격(6*2116-0.76mm인 판은 종합 성능을 시험하는데 사용하고, 12*2116-1.52mm인 두꺼운 판은 기계적 성능을 시험하는데 사용함)의 고속회로기판을 얻는다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.

[0115] 실시예 2

[0116] 실시예 1의 제조방법과 같으나, 폴리부타디엔 수지를 고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 Ricon 154로 대체한다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.

[0117] 실시예 3

[0118] 실시예 1의 제조방법과 같으나, 폴리부타디엔 수지를 고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 Ricon 153으로 대체한다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.

[0119] 실시예 4

[0120] 실시예 1의 제조방법과 같으나, 폴리부타디엔 수지를 고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 B-1000으로 대체한다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.

[0121] 실시예 5

[0122] 실시예 1의 제조방법과 같으나, 폴리부타디엔 수지를 고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 B-3000으로 대체한다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.

[0123] 실시예 6

[0124] 실시예 6의 제조방법과 같으나, 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A와 고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 B-3000의 배합비에 변화가 있으며, 원래의 중량비 80:20을 50:50으로 변경하였다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.

[0125] 실시예 7

[0126] 실시예 6의 제조방법과 같으나, 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A와 고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 B-3000의 배합비에 변화가 있으며, 원래의 중량비 80:20을 13:87으로 변경하였다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.

- [0127] 실시예 8
- [0128] 실시예 6의 제조방법과 같으나, 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A와 고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 B-3000의 배합비에 변화가 있으며, 원래의 중량비 80:20을 93:7으로 변경하였다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0129] 실시예 9
- [0130] 실시예 1의 제조방법과 같으나, 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A은, 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-B로 교체된다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 2에 나타난 바와 같다.
- [0131] 비교예 1
- [0132] 100중량부의 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A, 3.0중량부의 라디칼 개시제 DCP, 25중량부의 브롬난연제 BT-93W, 60중량부의 실리카파우더 S0-C2를 톨루엔 용매에 용해하고, 적합한 점도로 조절한다. NE-유리섬유포(Nittobo, 모델번호 2116NE)를 수지 접착액에 침윤시키고, 클램핑축을 통해 적합한 단일 무게(piece weight)로 제어하며, 오븐에서 건조하여, 톨루엔 용매를 제거함으로써, 2116의 프리프레그를 얻는다. 6장의 2116 프리프레그와 12의 2116 프리프레그를 각각 중첩시키고, 상하 양면에 10Z두께의 동박을 배치하며, 압축기에서 진공 라미네이션하여 120min동안 경화 압력이 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 이고 경화 온도가 200°C 인 조건하에서 경화시켜, 2종의 두께 규격(6*2116-0.76mm인 판은 중합성능을 시험하는데 사용하고, 12*2116-1.52mm인 두꺼운 판은 기계적 성능을 시험하는데 사용함)의 고속회로기판을 얻는다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 3에 나타난 바와 같다.
- [0133] 비교예 2
- [0134] 80.0중량부의 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-C, 20.0중량부의 고 비닐기 함량인 폴리부타디엔 Ricon 154(Sartomer 사), 3.0중량부의 라디칼 개시제 DCP, 25중량부의 브롬난연제 BT-93W, 60중량부의 실리카파우더 S0-C2를 테트라하이드로퓨란과 톨루엔의 혼합 용매에 용해하고, 적합한 점도로 조절한다. NE-유리섬유포(Nittobo, 모델번호 2116NE)를 수지 접착액에 침윤시키고, 클램핑축을 통해 적합한 단일 무게로 제어하며, 오븐에서 건조하여, 톨루엔 용매를 제거함으로써, 2116의 프리프레그를 얻는다. 6장의 2116 프리프레그와 12장의 2116 프리프레그를 각각 중첩시키고, 상하 양면에 10Z두께의 동박을 배치하며, 압축기에서 진공 라미네이션하여 120min동안 경화 압력이 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 이고 경화 온도가 200°C 인 조건하에서 경화시켜, 2종의 두께 규격(6*2116-0.76mm인 판은 중합성능을 시험하는데 사용하고, 12*2116-1.52mm인 두꺼운 판은 기계적 성능을 시험하는데 사용함)의 고속회로기판을 얻는다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 3에 나타난 바와 같다.
- [0135] 비교예 3
- [0136] 48중량부의 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A, 12중량부의 비닐 변성 폴리페닐렌에테르수지 OPE-2ST-1, 40중량부의 수소화된 스티렌부타디엔 블록공중합체 H1041, 3.0중량부의 라디칼 개시제 DCP, 25중량부의 브롬난연제 BT-93W, 60중량부의 실리카파우더 S0-C2를 톨루엔 용매에 용해하고, 적합한 점도로 조절한다. NE-유리섬유포(Nittobo, 모델번호 2116NE)를 수지 접착액에 침윤시키고, 클램핑축을 통해 적합한 단중으로 제어하며, 오븐에서 건조하여, 톨루엔 용매를 제거함으로써, 2116의 프리프레그를 얻는다. 6장의 2116 프리프레그와 12장의 2116 프리프레그를 각각 중첩시키고, 상하 양면에 10Z두께의 동박을 배치하며, 압축기에서 진공 라미네이션하여 120min동안 경화 압력이 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 이고 경화 온도가 200°C 인 조건하에서 경화시켜, 2종의 두께 규격(6*2116-0.76mm인 판은 중합성능을 시험하는데 사용하고, 12*2116-1.52mm인 두꺼운 판은 기계적 성능을 시험하는데 사용함)의 고속회로기판을 얻는다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 3에 나타난 바와 같다.
- [0137] 비교예 4
- [0138] 80중량부의 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A, 20중량부의 메틸-말단 아크릴로일의 케이지형 실세스퀴옥산A, 3.0중량부의 라디칼 개시제 DCP, 25중량부의 브롬난연제 BT-93W, 60중량부의 실리카파우더 S0-C2를 톨루엔 용매에 용해하고, 적합한 점도로 조절한다. NE-유리섬유포(Nittobo, 모델번호 2116NE)를 수지 접착액에 침윤시키고, 클램핑축을 통해 적합한 단일 무게로 제어하며, 오븐에서 건조하여, 톨루엔 용매를 제거함으로써, 2116의 프리프레그를 얻는다. 6장의 2116 프리프레그와 12장의 2116 프리프레그를 각각 중첩시키고, 상하 양면에 10Z두께의 동박을 설치하며, 압축기에서 진공 라미네이션하여 120min동안 경화 압력이 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 이고 경화 온도가 200°C 인 조건하에서 경화시켜, 2종의 두께 규격(6*2116-0.76mm인 판은 중합성능을 시험하는데 사용하고, 12*2116-1.52mm인 두꺼운 판은 기계적 성능을 시험하는데 사용함)의 고속회로기판을 얻는다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한

결과, 표 3에 나타난 바와 같다.

비교예 5

80.0중량부의 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A, 20.0중량부의 저 비닐기 함량인 폴리부타디엔 Ricon 130(Sartomer 사), 3.0중량부의 라디칼 개시제 DCP, 25중량부의 브롬난연제 BT-93W, 60중량부의 실리카파우더 S0-C2를 톨루엔 용매에 용해하고, 적합한 점도로 조절한다. NE-유리섬유포(Nittobo, 모델번호 2116NE)를 수지 접착액에 침윤시키고, 클램핑축을 통해 적합한 단일 무게로 제어하며, 오븐에서 건조하여, 톨루엔 용매를 제거함으로써, 2116의 프리프레그를 얻는다. 6장의 2116 프리프레그와 12장의 2116 프리프레그를 각각 중첩시키고, 상하 양면에 10Z두께의 동박을 배치하며, 압축기에서 진공 라미네이션하여 120min동안 경화 압력이 50kg/cm^2 이고 경화 온도가 200°C 인 조건에서, 2종의 두께 규격($6*2116-0.76\text{mm}$ 인 판은 종합성능을 시험하는데 사용하고, $12*2116-1.52\text{mm}$ 인 두꺼운 판은 기계적 성능을 시험하는데 사용함)의 고속회로기판을 얻는다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 3에 나타난 바와 같다.

비교예 6

80.0중량부의 다관능 비닐 방향족 공중합체 VOD-A, 20.0중량부의 히드록시 말단의 폴리부타디엔 수지GI-3000(NIPPON SODA CO., LTD.), 3.0중량부의 라디칼 개시제 DCP, 25중량부의 브롬난연제 BT-93W, 60중량부의 실리카파우더 S0-C2를 톨루엔 용매에 용해하고, 적합한 점도로 조절한다. NE-유리섬유포(Nittobo, 모델번호 2116NE)를 수지 접착액에 침윤시키고, 클램핑 축을 통해 적합한 단량으로 제어하며, 오븐에서 건조하여, 톨루엔 용매를 제거하여, 2116의 프리프레그를 얻는다. 6장의 2116 프리프레그와 12장의 2116 프리프레그를 각각 중첩시키고, 상하 양면에 10Z두께의 동박을 배치하며, 압축기에서 진공 라미네이션하여 120min동안 경화 압력이 50kg/cm^2 이고 경화 온도가 200°C 인 조건하에서 경화시켜, 2 종의 두께 규격($6*2116-0.76\text{mm}$ 인 판은 종합 성능을 시험하는데 사용하고, $12*2116-1.52\text{mm}$ 인 두꺼운 판은 기계적 성능을 시험하는데 사용함)의 고속회로기판을 얻는다. 제조된 동박기판의 물성을 시험한 결과, 표 3에 나타난 바와 같다.

표 2

원료와 성능	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
공중합체 VOD-A	80	80	80	80	80	50	13	93	
공중합체 VOD-B									80
공중합체 VOD-C									
Ricon 130									
Ricon 142	20								
Ricon 154		20							
Ricon 153			20						
B-1000				20					
B-3000					20	50	87	7	20
GI-3000									
OPE-2ST-1									
H1041									
케이지형 실세스퀴옥산A									
DCP	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
BT-93W	25	25	25	25	25	25	25	25	25
S0-C2	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Tg-DMA($^\circ\text{C}$)	260.6	283.3	290.2	286.1	292.0	272.2	212.2	292.6	291.2
Td-5%loss($^\circ\text{C}$)	416.2	415.3	416.3	413.2	416.3	417.3	416.5	414.2	413.5
PCT흡수율 (%)	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.14
유전상수 (10GHz)	3.41	3.40	3.41	3.40	3.41	3.40	3.41	3.40	3.40
유전손실인자 (10GHz)	0.0021	0.0020	0.0020	0.0020	0.0021	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
진자충격강도 (kJ/m^2)	65.368	64.589	64.201	65.365	64.201	65.365	66.135	62.451	64.547
드롭해머 충격인성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
PCT	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s	>300s

표 3

원료와 성능	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6
공중합체 VOD-A	100		48	80	80	80
공중합체 VOD-B						
공중합체 VOD-C		80				
Ricon 130					20	
Ricon 142						
Ricon 154		20				
Ricon 153						
B-1000						
B-3000						
GI-3000						20
OPE-2ST-1			12			
H1041			40			
케이지형 실세스퀴옥산A				20		
DCP	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
BT-93W	25	25	25	25	25	25
S0-C2	60	60	60	60	60	60
Tg-DMA(℃)	291.6	211.2	202.6	289.3	246.3	203.4
Td-5%loss(℃)	416.2	360.2	412.3	414.2	412.6	414.3
PCT흡수율(%)	0.14	0.15	0.25	0.15	0.16	0.23
유전상수(10GHz)	3.40	3.40	3.43	3.55	3.40	3.80
유전손실인자(10GHz)	0.0020	0.0020	0.0030	0.0050	0.0020	0.0052
진자충격강도(kJ/m ²)	45.687	58.234	55.501	54.632	65.547	50.321
드롭해머 충격인성	△	○	○	○	◎	○
PCT	>300s	10s; 분충	2s; 분충	>300s	>300s	3s; 분충

[0145] 상기 특성의 시험방법은 아래와 같다.

[0146] 1)유리전이온도(Tg): 동적 열기계 분석방법(Dynamic thermomechanical analysis, DMA)에 근거하여, IPC-TM-650 2.4.24.4의해 규정된 DMA 방법에 따라 적층판의 Tg를 측정한다.

[0147] 2)열분해온도(Td-5%loss): 열 중량 분석법(TGA)에 근거하여, IPC-TM-650 2.4.24.6에 의해 규정된 TGA 방법에 따라 적층판의 5% 열 중량이 감소될 때의 온도 Td를 측정한다.

[0148] 3)PCT 흡수율: 동박적층판 표면의 동박을 에칭한 후, 기재를 건조하여 최초 중량을 칭량하고, 기판을 다시 압력솥에 넣어, 120℃, 150KPa인 조건하에서, 두 시간 처리하고, 꺼내어 마른 천으로 물기를 닦아내며, 흡수 후의 샘플 중량을 칭량하되, PCT 흡수율은 (증자 후 중량-증자 전 중량)/증자 전 중량이다.

[0149] 4)유전상수 Dk와 유전손실인자Df: 스플릿 포스트 유전체 공진기(Split Post Dielectric Resonator, SPDR)방법에 따라 시험하되, 시험 주파수는 10GHz이다.

[0150] 5)진자충격강도: 단순보 비금속재료 진자식 충격시험기를 사용하여, 약 1.6mm의 적층판을 노치를 구비한 120mm*10mm의 여러 샘플(노치 깊이는 2mm임)로 제조하고, 진자를 통해 3.8m/s의 속도로 샘플에 충격을 가하여, 샘플이 파단된 후, 진자식 충격시험기의 흡수에너지를 관독하며, 나중에 진자충격강도(Pendulum Impact

strength)를 계산해낸다.

- [0151] 6)드롭해머 충격인성(Drop hammer impact toughness): 드롭해머 충격시험기를 사용하되, 충격시험기의 드롭해머 높이는 100cm이고, 드롭해머의 중량은 1Kg이며, 인성이 좋고 나쁨을 다음과 같이 평가한다: 크로스가 뚜렷할 수록, 제품의 인성이 우수함을 설명하고, 문자 부호 ◎로 표시하며; 크로스가 모호할 수록, 제품의 인성이 나쁘고, 취성이 큼을 설명하며, 문자 부호 △로 표시하고; 크로스의 뚜렷한 정도가 뚜렷함과 모호함 사이에 있을 경우, 제품의 인성이 일반적임을 설명하며, 문자 부호 ○로 표시한다.
- [0152] 7)PCT: 동박적층판 표면의 동박을 에칭한 후, 기판을 압력솥에 넣어, 120℃, 150KPa인 조건하에, 두 시간 처리한 다음, 288℃의 주석스토브에 침지시켜, 기체가 분출될 경우, 대응되는 시간을 기록하고; 기판이 주석스토브에서 5min을 초과하였으나 기포 또는 분출 현상이 발생되지 않을 경우, 평가가 종료시킨다.
- [0153] 물성에 대한 분석:
- [0154] 표 2 및 표 3의 물성 데이터로부터 아시다시피, 비교예 1에서는, 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A를 사용하여 자가 경화한 후, 기재의 유리전이온도가 높고, 유전성능이 좋으며, 흡수율이 낮지만, 그 인성은 아주 나쁘다. 비교예 3에서는, 수소화된 스티렌부타디엔 블록공중합체를 첨가한 후, 기재의 인성은 어느 정도 개선되었지만, 유리전이온도가 현저하게 낮아지고 분출 현상이 발생하게 되며, 내습열성이 좋지 못하다. 비교예 4에서는, 메틸-말단 아크릴로일의 케이지형 실세스퀴옥산A(methyl-terminated acryloyl cage silsesquioxane A)을 가교제로서 도입하였는데, 그 극성이 크므로, 유전성능이 좋지 못하다. 비교예 5에서 사용된 폴리부타디엔 중 1,2위치 첨가된 비닐기의 함량은 50% 미만이며, 기재의 내열성이 현저히 떨어지고 PCT 흡수율이 증가하며; 비교예 6에서는 1,2-비닐기를 함유하지 않은 폴리부타디엔 수지를 사용하였으며, 기재의 내열성이 현저히 떨어지고 PCT 흡수율이 증가하며, 유전성능이 떨어지고 인성도 어느 정도 낮아진다. 실시예 1~9에서는 폴리부타디엔 수지를 다관능 비닐방향족 공중합체 VOD-A/VOD-B로 사용하며, 경화한 후, 기재는 우수한 인성을 가지며, 높은 유리전이온도, 낮은 흡수율, 우수한 유전특성과 내습열성을 유지하게 된다.
- [0155] 상술한 바와 같이, 통상적인 적층판에 비하면, 본 발명의 회로기판은 우수한 인성을 가지며, 높은 유리전이온도, 낮은 흡수율, 우수한 유전특성과 내습열성을 유지하게 된다.
- [0156] 출원인은, 본 발명은 상기 실시예를 통해 본 발명의 열경화성 수지 조성물 및 이를 사용하여 제조된 프리프레그와 금속박적층판에 대해 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시예에 한정된 것이 아니며, 즉 반드시 상기 실시예로 본 발명을 실시해야 한다는 것을 의미하지 않음을 설명한다. 본 분야 당업자에게 있어서, 본 발명에 대한 개선, 본 발명 제품의 각 원료에 대한 등가적교체 및 보조성분의 첨가, 구체적인 방식에 대한 선택 등이 모두 본 발명의 보호범위와 공개범위 내에 포함되어 있음은 자명한 것이다.