

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08L 63/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월26일 10-0584435 2006년05월22일
---------------------------------------	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0041915 2002년07월18일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2003-0009192 2003년01월29일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00253678 2001년07월19일 일본(JP)

(73) 특허권자 산에이카가쿠 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 기타쿠 호리후네 1초메 31반 16고

(72) 발명자 사토기요시  
일본도쿄도기타쿠호리후네1초메31반16고산에이카가쿠가부시키키가이샤  
내

기타무라가즈노리  
일본도쿄도기타쿠호리후네1초메31반16고산에이카가쿠가부시키키가이샤  
내

(74) 대리인 김명신  
이기성  
윤여강

심사관 : 강형석

(54) 열경화성 수지조성물

요약

본 발명은 프린트 배선판의 언더코트용으로 사용가능하고, 경화막내에 기포를 남기지 않고, 표면 연마를 용이하게 하며, 평활화 프린트 배선판을 제조할 수 있는 열경화성 수지 조성물에 관한 것으로서, (I) 에폭시 수지와 불포화 지방산의 부가물, (II) (메트)아크릴레이트, (III) 라디칼 중합 개시제, (IV) 결정성 에폭시 수지 및 (V) 잠재성 경화제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 도체 회로사이의 오목부를 평활화한 프린트 배선판의 단면도이며,

- 도 2는 본 발명에 따른 비아(via) 오목부를 평활화한 다층 프린트 배선판의 단면도이며,
- 도 3은 열경화성 수지 조성물이 도포된 후 프린트 배선판의 단면도이며,
- 도 4는 표면이 연마된 후 프린트 배선판의 단면도이며,
- 도 5는 다층 프린트 배선판용 동박(copper-clad) 기판의 단면도이며,
- 도 6은 표면이 연마된 후 다층 프린트 배선판용 동박 기판의 단면도이며,
- 도 7은 탑코트를 직접 기판상에 적층한 경우의 프린트 배선판의 단면도이며,
- 도 8은 탑코트없는 프린트 배선판의 단면도이다.

\*도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

- 1 언더코트
- 2, 10 탑코트
- 3, 11, 14, 16, 19 도체 회로
- 4, 12 절연 기판
- 5 기포
- 6 중공
- 7 도체 회로간 오목부
- 8 비아
- 9 언더코트(1차 경화막)
- 13 절연층
- 15 충전 수지
- 17 동박
- 18 언더코트(2차 경화막)

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 평활판(smooth board)을 제조하는 방법에 사용하기에 적당한 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 표면에 요철부를 갖지 않는 프린트 배선판의 언더코트에 적당한 열경화성 수지 조성물에 관한 것이다.

프린트 배선판은 절연 기판의 한쪽면 또는 두 면 모두위에 도체 회로가 형성되어 있는 판이다. 탑코트로서 땀납내성(solder-resist) 보호층으로 추가 피복될 수 있다.

그러나, 탑코트를 피복한 종래의 프린트 배선판은 도 7에 도시된 바와 같이 중공(6)이 탑코트(2)의 표면에 형성된다는 결점을 가지고 있다. 그 결과, 전자부품이 탑재될때 확실한 접속이 얻어지지 않고, 땀납의 미세입자들이 중공(6)으로 들어가서 단락을 야기하는 문제들이 존재한다.

본 발명자들은 상기 문제들을 연구해서, 도 8에 도시된 바와 같이 탑코트(2)의 표면위 중공(6)이 도체 회로(3)의 존재에 의해 형성된 절연 기관(4)의 표면위 오목부(7)에 의해 야기된다는 것을 알아냈다. 따라서, 표면에 요철부가 없는 평활한 탑코트를 얻기 위해서는, 도체 회로들 사이 오목부(7)로 열경화성 수지가 채워지고, 경화되어 언더코트(1)를 형성하고, 이후 언더코트(1)는 연마되어 탑코트(2)가 도 1에 도시된 바와 같이 적층된 평활면을 형성한다.

다양한 종류의 열경화성 수지 조성물이 프린트 배선판용 표면 피복 재료로서 제시되어왔다. 예를 들어, 비심사 일본특허공개공보(Kokai) 제63-81187호 및 비심사 일본특허공개공보(Kokai) 제63-154780호에는 에폭시메타크릴레이트 수지, 공중합가능한 가교제, 가령 아크릴산 에스테르 등, 라디칼 중합 개시제, 액상 에폭시 수지 및 경화제로 이루어진 열경화성 수지 조성물이 기술되어 있다.

그러나, 상기 공보에 기술된 수지 조성물이 상기 언더코트로서 프린트 배선판에 도포되는 경우에는, 도포된 수지내에 기포가 종종 남아있다. 결과적으로, 경화막(언더코트)내에 기포들이 남아있어, 내열성, 내습성 등과 같은 프린트 배선판의 특성이 저하된다. 그러므로, 상기 공보에 기술된 수지 조성물은 언더코트로서 적당하지 않다.

비심사 일본특허공개공보(Kokai) 제8-162573호에는 노볼락형 에폭시 수지, 경화제, 결정성 에폭시 수지 및 경화 촉진제, 가령 이미다졸 등으로 이루어진 열경화성 수지 조성물이 기술되어 있다.

그러나, 상기 공보에 기술된 수지 조성물이 언더코트로서 프린트 배선판에 도포되고 경화되는 경우에는, 매우 경질의 언더코트가 형성된다. 그러므로, 표면을 연마하기가 매우 어려워져서 미세한 연마가 실시될 수 없다. 결과적으로, 매우 평활한 표면이 거의 얻어질 수 없다. 그러므로, 상기 공보에 기술된 수지 조성물도 또한 언더코트로서 적당하지 않다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 경화막내에 기포를 남기지 않고, 표면이 쉽게 연마될 수 있는 경화막을 형성하는 열경화성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명에 따라, (I)에폭시 수지와 불포화 지방산과의 부가물, (II)(메트)아크릴레이트, (III)라디칼 중합 개시제, (IV)결정성 에폭시 수지 및 (V)잠재성 경화제로 이루어진 열경화성 수지 조성물이 제공된다.

따라서, 상기 열경화성 수지 조성물을 기관 표면위 오목부에 도포하고, 저온에서 1차 경화를 실시하고, 표면을 연마한 후 고온에서 2차 경화를 실시함으로써 평활판이 제조될 수 있다.

바람직한 용도에 있어서, 본 발명은 프린트 배선판 표면내 오목부에 상기 열경화성 수지 조성물을 도포하고, 저온에서 1차 경화를 실시하고, 표면을 연마한 후, 고온에서 2차 경화를 실시하는 것으로 이루어진 평활화 프린트 배선판을 제조하는 방법을 제공한다. 상기에 의해 평활화 프린트 배선판이 얻어진다. 다른 방법으로는 다층 프린트 배선판 표면위 비아(via)에 상기 열경화성 수지 조성물을 도포하고, 저온에서 1차 경화를 실시하고, 표면을 연마하여 도체 회로를 형성하고, 절연층 및/또는 보호층으로 피복하고, 이후 고온에서 2차 경화를 실시하는 것으로 이루어진 평활화 다층 프린트 배선판을 제조하는 방법이 있다. 상기에 의해 평활화 다층 프린트 배선판이 얻어진다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물은 에폭시 수지와 불포화 지방산과의 부가물을 성분(I)로서 함유한다.

성분(I)을 제조하기 위한 원료로서 에폭시 수지(이하, "원료용 에폭시 수지"라고 함)의 에폭시기는 예를 들어 130~400, 특히 바람직하게는 150~250이다. 에폭시기가 130 미만이면, 수득된 에폭시 수지의 점도가 종종 매우 낮아져서 도포 특성이 떨어진다. 반대로, 에폭시기가 400을 초과하면, 경화막의 가교밀도가 종종 감소되어 내열성이 떨어진다.

또한, 원료용 에폭시 수지의 에폭시기의 수는 바람직하게는 2개 이상, 통상적으로는 3개 이상이다. 에폭시기의 수가 1개이면, 에폭시기는 이후에 기술되는 1차 경화 반응에 종종 사용되어 2차 경화 반응에 참여할 수 없다. 결과적으로, 충분한 가교 밀도를 갖는 경화막이 수득될 수가 없어서 경화막의 내열성이 불충분하게 된다.

원료용 에폭시 수지의 예로는 예를 들어, 다관능성 페놀로부터의 에폭시 수지, 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지, 글리시딜에스테르계 에폭시 수지, 지환족형 에폭시 수지 등이 있다.

다관능성 페놀로부터의 에폭시 수지의 예로는 오르토크레졸 노볼락형, 비스페놀(DPP) 노볼락형, 삼관능형(트리스히드록시페닐메탄 등), 알킬-치환된 삼관능형, 사관능형(테트라페닐올에탄 등), 디시클로펜타디엔페놀형 및 다른 에폭시 수지가 있다. 구체적으로는 표 1~표 4에서 구조식 1~25에 의해 설명되는 것이 있다.

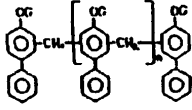
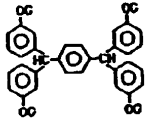
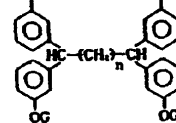
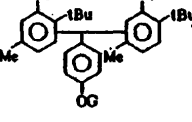
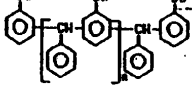
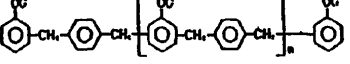
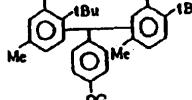
[표 1]

명칭(화학명)	구조식
오르토크레졸 노볼락-형 (1)	
비스페놀 (DPP) 노볼락-형 (2)	
삼관능형 (트리스히드록시페닐 메탄-형) (3)	
알킬-치환된 삼관능- 형 (4)	
삼관능-형 (5)	
사관능-형 테트라페닐올에탄 (6)	

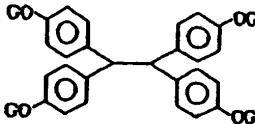
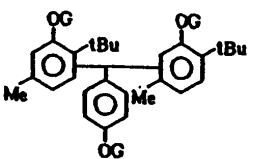
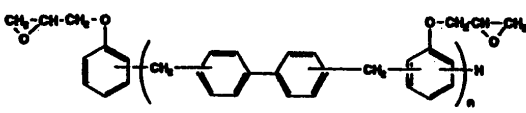
[표 2]

명칭(화학명)	구조식
디시클로펜타디엔페놀-올 (7)	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	

[표 3]

명칭(화학명)	구조식
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	

[표 4]

명칭(화학명)	구조식
23	
24	
25	

상기 구조식 1, 2, 3, 7, 15, 20 및 21에서, n은 각각 0 ~ 30의 정수이다. 구조식 16에서, n은 0 ~ 20의 정수이다. 구조식 18에서, n은 0 ~ 2의 정수이다. 구조식 25에서, n은 1 ~ 30의 정수이다. 구조식 2에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 H 또는 CH<sub>3</sub>이다. 구조식 4에서, R<sub>1</sub>은 t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>이며, R<sub>2</sub>는 CH<sub>3</sub>이다. 표 2 내지 표 4에서, G는 글리시딜기이다.

바람직한 예로는 구조식 1, 2, 3 및 7로 나타낸 것이 있다.

나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지의 예로는 나프탈렌아랄킬계 에폭시 수지 등이 있다. 구체적인 예로는 표 5에서 구조식 26 ~ 32에 의해 나타낸 것이 있다.

[표 5]

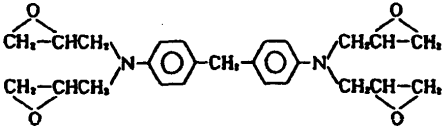
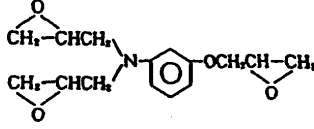
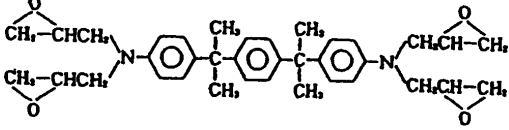
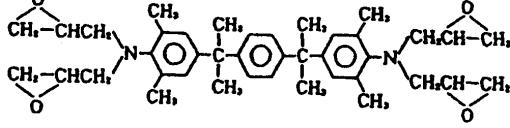
명칭(화학명)	구조식
26	
27	
28	
29	
30	
31	
32	

구조식 27, 30 및 31에서, n은 각각 1 ~ 30의 정수이다. 구조식 29에서, n은 2 ~ 30의 정수이다. 표 5에서, G는 글리시딜기이다.

바람직한 예로는 구조식 27 및 31에 의해 나타낸 것이 있다.

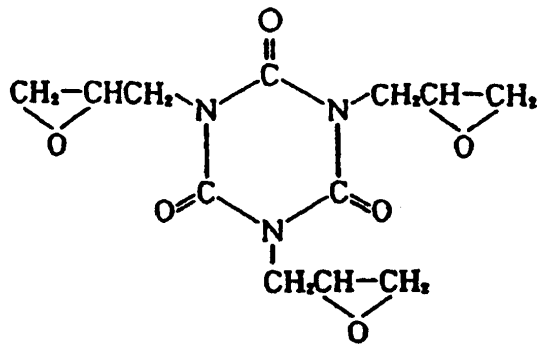
글리시딜아민계 에폭시 수지의 예로는 폴리(예를 들어, 트리 또는 테트라) 글리시딜아민계 에폭시 수지가 있다. 구체적인 예로는 표 6에서 구조식 33 ~ 36에 의해 나타낸 것이 있다.

[표 6]

명칭(화학명)	구조식
33	
34	
35	
36	

트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지의 구체적인 예로는 화학식 1에 의해 상술된 것이 있다.

화학식 1



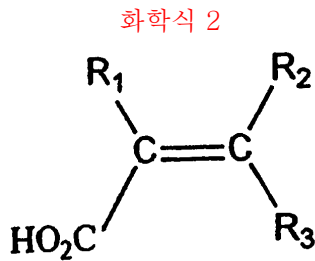
글리시딜에스테르계 에폭시 수지의 예로는 다이머산계 에폭시 수지, 가령 다이머산 디글리시딜에스테르 등, 프탈산계 에폭시 수지, 가령 헥사히드로프탈산 디글리시딜에스테르 등, 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등이 있다.

지환족형 에폭시 수지의 예로는 시클로헥센옥시드계 에폭시 수지가 있다. 구체적인 예로는 표 7에서 구조식 37 내지 41에 의해 나타낸 것이 있다. 구조식 41에서, M은 2 ~ 50의 정수이다. 구조식 41에 의해 나타낸 에폭시 수지가 바람직하다.

[표 7]

명칭(화학명)	구조식
37	
38	
39	
40	
41	

성분(I)을 제조하기 위한 다른 원료로서의 불포화 지방산의 예로는 하기 화학식 2로 나타낸 것이 있다.



(상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub> 내지 R<sub>3</sub>은 각각 H 또는 CH<sub>3</sub>이다)

불포화 지방산의 구체적인 예로는 아크릴산, 메타크릴산 및 크로톤산 등이 있다.

성분(I)은 중래의 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 필요하다면, 가열하에 교반하면서 원료용 에폭시 수지의 1종 이상을 불포화 지방산의 1종 이상[예를 들어, 아크릴산 및/또는 메타크릴산(이하 "(메트)아크릴산"이라고 언급함)]과 혼합함으로써 제조될 수 있다.

불포화 지방산은 원료용 에폭시 수지내 에폭시기의 20~80%, 특히 40~60%에 첨가하는 것이 바람직하다. 불포화 지방산의 부가량이 20% 미만인 부가물(이하에, "20% 미만의 불포화 지방산 부가물"이라고 함)은 열경화성 수지 조성물의 점착성을 야기한다. 결과적으로, 기관에 도포될 때, 여분양의 수지가 충분히 제거될 수 없다. 이와 반대로, "80% 이상의 불포화 지방산 부가물")은 1차 경화막을 경화시킨다. 결과적으로, 그 이후의 연마를 실시하기가 어려워진다.

성분(I)의 예로는 노볼락형 에폭시 수지와 (메트)아크릴레이트와의 부가물(특히, 크레졸노볼락형 에폭시 수지와 아크릴산의 부가물)이 있다. 1종 이상의 상기 부가물은 열경화성 수지 조성물내에 함유될 수 있다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물은 성분(II)로서 (메트)아크릴레이트(즉, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트)를 함유한다.

성분(II)를 위한 상기 아크릴레이트의 예로는 아크릴산과 히드록실 화합물과의 에스테르화물 등이 있다. 성분(II)를 위한 상기 메타크릴레이트의 예로는 메타크릴산과 히드록실 화합물과의 에스테르화물 등이 있다.

상기 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 예로는 상기 화학식 2에 의해 나타낸 불포화 지방산이 있다. 아크릴산 및 메타크릴산의 구체적인 예로는 아크릴산, 메타크릴산 및 크로톤산 등이 있다.

상기 히드록실 화합물의 예로는 알콜, (헤미)아세탈 또는 (헤미)케탈, 히드록시에스테르 등이 있다.

알콜의 예로는 저급 알콜, 고리계 알콜, 다가 알콜, 방향족 알콜 등이 있다.

저급 알콜의 예로는 C1~C10을 갖는 알콜이 있다. 저급 알콜의 구체적인 예로는 부탄올, 헥산올, 2-에틸헥실알콜 등이 있다.

고리계 알콜의 예로는 단일고리계 또는 다중고리계(이고리계, 삼고리계 등) 알킬 또는 알케닐 알콜이 있다. 고리계 알콜의 구체적인 예로는 디시클로펜타닐 알콜, 디시클로펜테닐 알콜, 이소보닐알콜, 푸르푸릴 알콜 등이 있다.

다가 알콜의 예로는 다가 알콜 및 그의 유도체, 예를 들어 다가 알콜의 부분 에테르, 다가 알콜과 에틸렌 옥시드 부가물(EO 부가물), 다가 알콜의 부분 에스테르 등이 있다.

다가 알콜의 예로는 C2~C8을 갖는 알칸디올 또는 시클로알칸디올, 글리콜, 비스페놀 A, 에리트리톨 등이 있다.

다가 알콜의 구체적인 예로는 1,3-프로판디올, 에틸렌 글리콜, 디시클로펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 디에틸렌 글리콜, 폴리 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 비스페놀-A, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 디트리메틸올프로판 등이 있다.

다가 알콜의 부분 에테르의 예로는 상기 다가 알콜의 부분 아릴 에테르(부분 페닐 또는 크레실 에테르 등), 부분 알킬 (C1~C4를 갖는 "알킬") 또는 알케닐(C1~C4를 갖는 "알케닐") 에테르(부분 부틸 에테르, 부분 알릴 에테르 등) 등이 있다.

다가 알콜과 에틸렌 옥시드의 부가물(EO 부가물)의 예로는 상기 다가 알콜의 모노 EO 부가물, POE(EO 중합도 2~6) 에테르 변성물 등이 있다. 상기 경우, 다가 알콜내 히드록실기의 일부 또는 전체에 EO가 부가될 수 있다.

다가 알콜의 부분 에스테르의 예로는 상기 다가 알콜과 탄소고리 카르복시산의 에스테르(벤조산 에스테르 등), 히드록시산 에스테르(히드록시피발산 등) 등이 있다.

방향족 알콜의 예로는 벤질 알콜 등이 있다.

상기 히드록실 화합물을 위한 (헤미)아세탈 또는 (헤미)케탈의 예로는 상기 알콜(예를 들어, 고리계 알콜, 다가 알콜 등)과 포름알데히드 또는 히드록시알데히드와의 축합물이 있다. 구체적인 예로는 포름알데히드·디시클로펜테닐·헤미아세탈, 트리시클로데칸디메탄올, 네오펜틸글리콜-변성 트리메틸올프로판 등이 있다.

히드록실 화합물로서 히드록시산 에스테르의 예로는 카프로락톤과 푸르푸릴 알콜의 개환부가물, 히드록시피발산 네오펜틸글리콜 등이 있다.

성분(II)는 30~180, 특히 120~150의 Tg(°C)를 갖는 단독경화물이 바람직하다. Tg가 80 미만일때, 1차 경화막은 약간의 점착성이 있다. 이와 반대로, Tg가 180 이상일때, 1차 경화막은 종종 극도로 단단해진다.

성분(II)가 카르복실기, 히드록실기 등과 같은 친수성 기를 함유하지 않으면, 열경화성 수지 조성물의 흡습성을 낮출 수 있다. 결과적으로, 경화막의 내습성이 높아질 수 있다.

성분(II)의 구체적인 예로는 표 8~11의 구조식 42~72에 의해 상술된다.

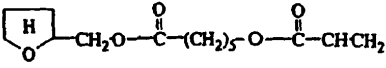
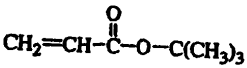
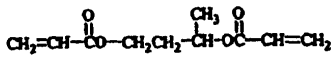
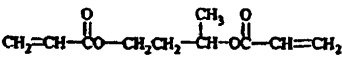
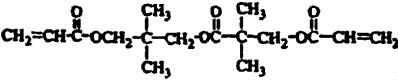
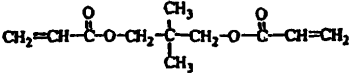

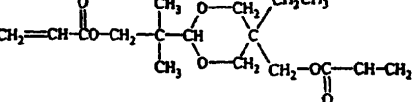
[표 8]

명칭(화학명)	구조식
42	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
43	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$
44	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$
45	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$
46	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
47	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
48	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{16}$
49	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{OCH}_2-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

[표 9]

명칭(화학명)	구조식
50	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_{16}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
51	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$
52	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$
53	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
54	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$
55	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$
56	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$
57	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

[표 10]

명칭(화학명)	구조식
58	 $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3$
59	 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
60	 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
61	 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
62	 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{OC}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
63	 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
64	 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{[cage]}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$
65	 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{[cyclic acetal]}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$

[표 11]

명칭(화학명)	구조식
66	
67	
68	
69	
70	
71	
72	

성분(II)는 상기 화합물중 1종 이상을 함유한다. 성분(II)로는 구조식 47, 48, 49, 50, 64, 65, 67, 68 및 69에 의해 나타난 화합물이 바람직하다. 성분(II)는 상기 화합물중 1종 이상을 함유한다. 구조식 46에서, n은 1 또는 2이다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물은 1차 경화 반응에 참여하는 라디칼 중합 개시제를 성분(III)으로서 함유한다. 성분(III)은 하기의 결정성 에폭시 수지(IV)의 용융점 이상 및 2차 경화 반응 개시 온도 이하의 라디칼 중합 개시 온도를 갖는 화합물이 바람직하다. 라디칼 중합 개시 온도가 극히 낮으면, 기판에 도포된 수지내 기포가 충분히 제거되기 전에 1차 경화 반응이 종종 일어난다. 이와 반대로, 라디칼 중합 개시 온도가 극히 높으면, 1차 경화 반응 전에 2차 경화 반응이 일어나기 때문에 이후에 기술될 기판 표면의 연마가 실시되기 어렵다. 성분(III)은 60~150℃, 특히 90~120℃의 라디칼 중합 온도를 갖는 화합물이 바람직하다.

그리고, 성분(III)으로는 에폭시기가 아닌 (특히 상기 불포화 지방산으로부터 유도된) 불포화 결합이 1차 경화 반응에 참여하는 화합물이 바람직하다.

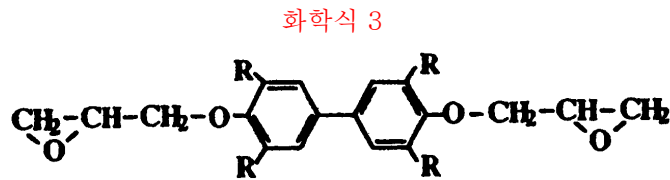
성분(III)의 예로는 유기 퍼옥시드, 가령 케톤퍼옥시드, 히드로퍼옥시드, 퍼옥시케탈, 디아실퍼옥시드, 디알킬퍼옥시드, 퍼옥시카르보네이트 및 퍼옥시에스테르 등이 있다. 성분(III)의 구체적인 예로는 t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 디쿠밀퍼옥시드 등이 있다. 성분(III)은 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물은 결정성 에폭시 수지를 성분(IV)로서 함유한다. 성분(IV)는 상온 이상 및 1차 경화 반응 개시 온도 이하의 용융점을 갖는 화합물, 가령 80~110℃, 특히 90~105℃의 용융점을 갖는 화합물이 바람직하다. 용융점이 상온 이하 또는 1차 경화 반응 개시 온도 이상인 경우, 열경화성 수지 조성물의 점도는 가열하에 급속히(또는 전혀) 감소하지 않는다. 그 결과, 기판에 도포된 수지내 기포가 충분히 제거될 수 없다.

그리고, 성분(IV)의 점도(mPa.s)는 용융점과 1차 경화 반응 개시 온도 사이에서 바람직하게는 50 이하, 특히 0.1~20이다. (용융된) 성분(IV)의 점도가 극히 높으면, 기판에 도포된 수지내 기포가 충분히 제거될 수 없다.

그리고, 성분(IV)는 열경화성 수지 조성물 중에 난용성인 화합물이 바람직하다. 성분(IV)가 열경화성 수지 조성물내에 쉽게 용해되면, 열경화성 수지 조성물의 점도가 가열시에 급격하게 감소하지 않는다. 결과적으로, 기판에 도포된 수지의 충분한 탈기가 실시될 수 없으며, 기판에 도포된 수지내 기포가 충분히 제거될 수 없다.

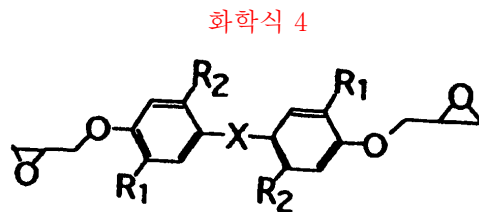
성분(IV)의 예로는 결정성 에폭시 수지, 가령 비페닐형, 히드로퀴논형, 비페닐노볼락형 및 플루오렌형 등이 있다. 성분(IV)는 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다. 비페닐형 결정성 에폭시 수지의 구체적인 예로는 하기 화학식 3으로 나타낸 것이 있다:



(상기 화학식 3에서, R은 H 또는 CH<sub>3</sub>이다)

성분(IV)는 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다.

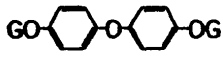
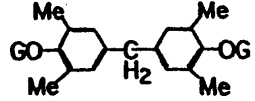
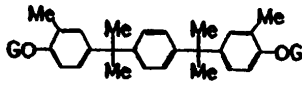
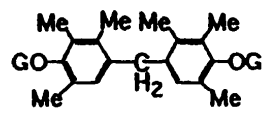
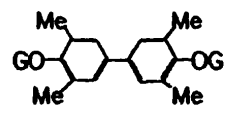
디페닐형 결정성 에폭시 수지의 구체적인 예로는 하기 화학식 4에 의해 나타낸 것이 있다:



(상기 화학식 4에서, X는 O 또는 S이며, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 같거나 또는 서로 다르며, H, CH<sub>3</sub> 또는 t-부틸이다)

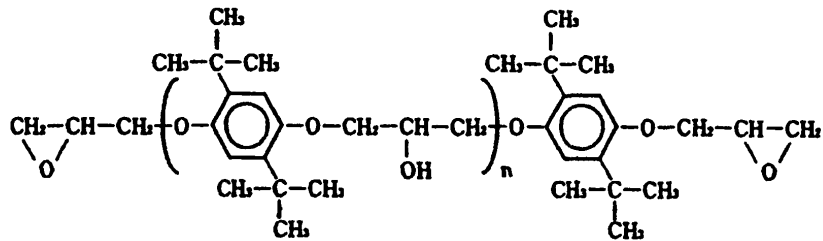
성분(IV)는 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다. 디페닐형 결정성 에폭시 수지의 구체적인 예로는 표 12에서 구조식 73~77에 의해 나타낸 것들이 있다. 성분(IV)는 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다.

[표 12]

명칭(화학명)	구조식
73	
74	
75	
76	
77	

히드로퀴논형 결정성 에폭시 수지의 구체적인 예로는 화학식 5에 의해 나타낸 것이 있다:

화학식 5

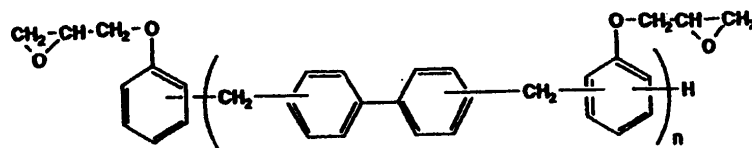


(상기 화학식 5에서, n은 0~2의 정수이다)

성분(IV)는 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다.

비페닐노볼락형 결정성 에폭시 수지의 구체적인 예로는 하기 화학식 6에 의해 나타낸 것이 있다:

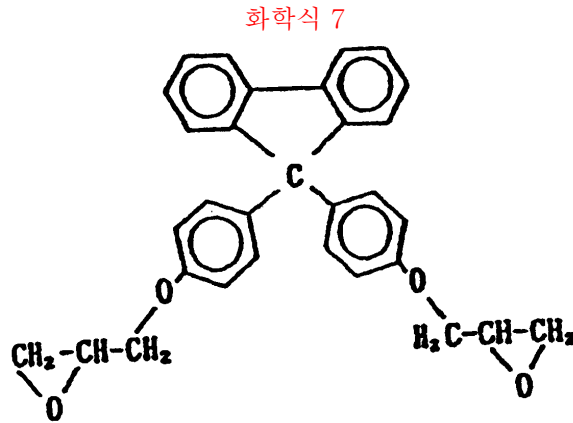
화학식 6



(상기 화학식 6에서, n은 1 또는 2의 정수이다)

성분(IV)는 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다.

플루오렌형 결정성 에폭시 수지의 구체적인 예로는 하기 화학식 7에 의해 나타낸 것이 있다:



본 발명의 열경화성 수지 조성물은 잠재성 경화제를 성분(V)로서 함유한다. 성분(V)는 가열하에 2차 경화 반응을 일으킨다. 성분(V)는 1차 경화 반응 개시 온도보다 높은 2차 경화 반응 개시 온도를 갖는 화합물이 바람직하다. 2차 경화 반응 개시 온도가 극히 낮으면, 1차 경화 반응 전에 2차 경화 반응이 종종 일어나서 기판 표면 연마가 실시되기가 어렵게 된다. 이와 반대로, 2차 경화 반응 개시 온도가 극히 높으면, 프린트 배선판 자체가 종종 열손상을 입게 된다. 성분(V)는 150~220℃, 특히 170~200℃의 2차 경화 개시 온도를 갖는 화합물인 것이 바람직하다.

성분(V)의 예로는 디시안디아미드(DICY), 이미다졸, BF<sub>3</sub>-아민 착체, 아민-부가물형 경화제, 아민산 무수물(폴리아미드) 부가물형 경화제, 히드라지드형 경화제, 아민형 경화제의 카르복실레이트, 오늄염 등이 있다. 성분(V)는 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다.

성분(V)로서 아민 부가물형 경화제의 예로는 이미다졸형 경화제(2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸 등) 또는 아민형 경화제(디에틸아민)과 에폭시 화합물, 요소 또는 이소시아네이트 화합물과의 부가물이 있다.

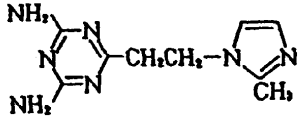
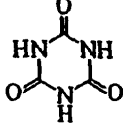
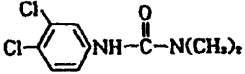
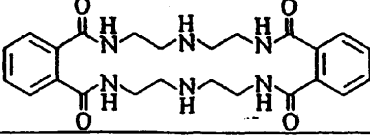
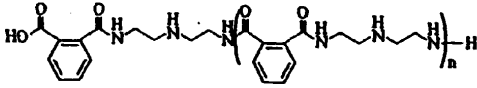
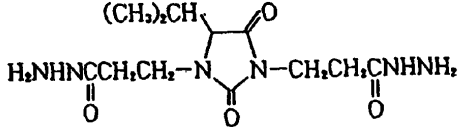
성분(V)로서 히드라지드형 경화제의 구체적인 예로는 아디프산 히드라지드(ADH), 세바스산 히드라지드(SDH) 등이 있다.

성분(V)로서 아민형 경화제의 카르복실레이트의 예로는 나일론염, ATU(3,9-비스(3-아미노프로필)-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸), 아디페이트 등이 있다.

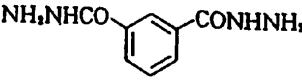
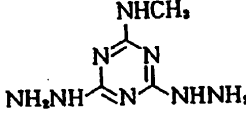
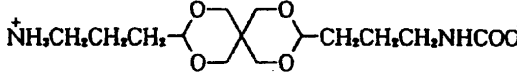
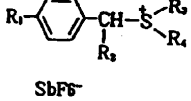
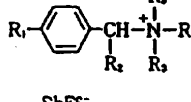
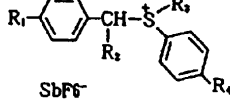
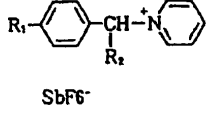
성분(V)로서 오늄염의 예로는 설포늄염, 암모늄염, 포스포늄염 등이 있다.

성분(V)의 구체적인 예로는 표 13~15에 나타낸 구조식 78~95에 의해 나타낸 것들이 있다.

[표 13]

명칭(화학명)	구조식
78	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CN}$
79	
80	
81	
82	
83	
84	
85	$\text{H}_2\text{NHN}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{(CH}_2\text{)}_n-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NHNH}_2$

[표 14]

명칭(화학명)	구조식
86	$\text{H}_2\text{NHN}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CNHNH}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{NH}_2$
87	
88	
89	
90	
91	
92	
93	

[표 15]

명칭(화학명)	구조식
94	
95	

성분(V)는 상기 화합물들 중 1종 이상을 함유한다. 구조식 78, 79 및 80에 의해 나타낸 화합물들이 바람직하다. 구조식 83에서, n은 0~3의 정수이다.

다양한 종류의 첨가제들은 본 발명의 열경화성 수지 조성물에 첨가될 수 있다. 첨가제의 예로는 충전제, 유기·무기 착색제, 난연제, 소포제 등이 있다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 상기 첨가제들 중 1종 이상을 함유한다.

충진제의 예로는 황산바륨, 실리카, 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 알루미늄, 산화티탄, 산화지르코늄, 규산지르코늄, 탄산칼슘, 탈크, 마이카, 글래스 비드, 클레이 등이 있다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 상기 충전제 중 1종 이상을 함유한다.

유기·무기 착색제의 예로는 산화티탄, 카본블랙, 프탈로시아닌 블루 등이 있다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 상기 착색제들 중 1종 이상을 함유한다.

성분(II)는 본 발명의 열경화성 수지 조성물내에 매트릭스 성분으로서 뿐만 아니라 용매로서 첨가될 수 있다. 상기 경우, 용매는 불필요하다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물이 용매를 함유하지 않으면, 더욱 우수한 뎀납-내성을 갖는 경화막이 형성될 수 있다.

본 발명에 따라, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 100 중량부의 성분(I), 50~300 중량부(보다 바람직하게는 150~250 중량부)의 성분(II), 5~20 중량부(보다 바람직하게는 8~15 중량부)의 성분(III), 50~200 중량부(보다 바람직하게는 60~120 중량부)의 성분(IV) 및 5~30 중량부(보다 바람직하게는 10~20 중량부)의 성분(V)를 포함하는 것이 바람직하다.

성분(II)가 50 중량부 미만이면, 기판에 대한 도포성이 악화된다. 이와 반대로, 성분(II)가 300 중량부를 초과하면, 언더코트의 내열성이 저하된다.

성분(III)이 5 중량부 미만이면, 충분히 1차 경화되지 않을 수 있다. 결과적으로, 수득된 경화막이 종종 점착성이 되어 충분히 연마될 수 없다. 이와 반대로, 성분(III)이 20 중량부를 초과하면, 1차 경화 반응이 촉진될 수 없다.

성분(IV)가 50 중량부 미만이면, 1차 경화 반응 이전에 열경화성 수지 조성물의 점도가 충분히 감소하지 않아 기판에 도포된 수지내에 기포가 남아있다. 이와 반대로, 성분(IV)이 200 중량부를 초과하면, 1차 경화막의 표면이 점착성이 되어 이후의 연마 공정이 충분히 실시될 수 없다.

성분(V)가 5 중량부 미만이면, 2차 경화 반응이 충분히 실시될 수 없어서 형성된 경화막의 내열성, 내습성 등과 같은 특성들이 충분하지 않다. 이와 반대로, 성분(V)이 30 중량부를 초과하면, 2차 경화 반응이 촉진될 수 없다.

본 발명의 열경화성 수지 조성물은 필요하다면 성분(I)~(V)를 첨가제와 혼합하고, 물질들을 균일하게 분산시킨후, 진공하에서 탈기시킴으로써 제조될 수 있다. 각 성분들의 첨가 순서는 특별히 한정되지 않는다. 각 성분들은 순서대로 첨가되거나 또는 모든 성분들이 동시에 첨가될 수 있다.

기판에 대한 도포성을 고려하면, 상기 방법에서 제조된 본 발명의 열경화성 수지 조성물의 수지 점도(Pa.s, 실온)는 10~50, 특히 15~30이다.

평활판의 제조 방법은 하기에 기술된다. 제조 방법은 기판 표면위 오목부에 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 가하는 단계, 저온에서 1차 경화를 실시하는 단계, 표면을 연마하는 단계 및 고온에서 2차 경화를 실시하는 단계로 이루어져 있다.

상기 방법은 기판위 모든 오목부의 평활화, 즉 다양한 종류의 오목부, 예를 들어 프린트 배선판위의 회로들사이의 오목부, 비아의 오목부 및 부품이 묻힌 오목부 등의 평활화에 적용할 수 있다.

"기판"이라는 용어는 본 발명의 열경화성 수지 조성물이 도포되는 판상 물품을 의미한다. 기판으로는 단층 기판 및 다층 기판 등이 있다. 그리고, 기판에는 각종 부품들(전자 부품 등)이 착재되어 있거나 또는 착재되지 않는 기판 등이 있다. 기판의 구체적인 예로는 프린트 배선판, 인쇄 회로판, 절연 기판 등과 같은 전자 부품용 기판이 있다.

"평활판(smooth board)"이라는 용어는 상기 기판표면의 적어도 일부가 상기 평활화에 의해 처리되는 판상 물품을 의미한다.

본 발명을 사용하여 평활판을 제조하는 방법은 회로들사이의 오목부를 평활화한 프린트 배선판의 제조법을 참고하여 설명한다. 즉, 평활화 프린트 배선판은 열경화성 수지 조성물을 프린트 배선판의 표면위 오목부에 도포하고, 저온에서 1차 경화를 실시하고, 표면을 연마한 후, 고온에서 2차 경화를 실시함으로써 제조된다.

상술하면, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 먼저 프린트 배선판위 도체 회로들사이에 형성된 오목부에 도포된다. 도포 방법으로는 예를 들어, 스크린 인쇄법, 풀피복법 등이 있다.

다음으로, 1차 경화는 저온에서 실시된다. "저온"이라는 용어는 2차 경화 온도보다 낮은 온도를 의미한다. 구체적으로, 1차 경화 온도는 예를 들어 100~150℃이다. 1차 경화 온도가 극히 낮으면, 성분(IV)가 충분히 용해될 수 없어서 수득된 경화막내에 기포가 남게 된다. 이와 반대로, 1차 경화 온도가 극히 높으면, 2차 경화 반응이 일어나서 경화막이 매우 단단해진다. 결과적으로, 표면 연마가 충분히 수행될 수 없다.

1차 경화 시간은 예를 들어, 30~120분이다. 1차 경화 시간이 극히 짧으면, 성분(IV)이 충분히 용해될 수 없어 1차 경화가 수행되어 경화막내에 기포가 남게 된다. 이와 반대로, 1차 경화 시간이 극히 길면, 작업효율이 떨어진다.

1차 경화후, 상기에서와 같이 형성된 1차 경화막을 포함한 표면은 연마되어 표면이 평활해진다. 연마법의 예로는 기계 연마법(벨트 샌더, 버프 연마, 샌드블라스트, 스크립 연마 등), 화학 연마법(과황산염, 과산화수소와 황산의 혼합물, 무기산, 유기산 등을 사용) 등이 있다. 본 발명에서는, 연마된 표면은 통상적으로 단차(irregularity) 5 $\mu$  및 그 이하의 평활성을 가진다.

그후, 2차 경화는 고온에서 실시된다. "고온"이라는 용어는 상기 1차 경화 온도보다 높은 온도를 의미한다. 2차 경화 온도는 예를 들어 150~200℃이다. 2차 경화 온도가 극히 낮으면, 예폭시기가 관련된 반응이 충분히 진행되지 않아 경화막의 내열성 및 내습성이 허용할 수 없을 정도로 저하된다. 이와 반대로, 2차 경화 온도가 극히 높으면, 기판 자체가 열손상을 입는다.

2차 경화 시간은 예를 들어, 30~180분이다. 2차 경화 시간이 극히 짧으면, 경화막의 내열성 및 내습성이 충분하지 않다. 이와 반대로, 2차 경화 시간이 극히 길면, 작업효율이 떨어진다.

각종 층, 가령 절연층, 보호층 등이 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 연마표면위에 절연층 및/또는 보호층을 적층할 수 있다. 상기 경우, 2차 경화는 각종 층들이 적층된 후에 실시될 수 있다. 예를 들어, 절연층 및/또는 보호층 재료는 상기 연마 표면위에 적층되고, 상기 재료들은 가열 및/또는 광 조사에 의해 경화되어 상기 절연층 및/또는 보호층을 형성한다. 그후, 2차 경화가 실시될 수 있다.

또는, 각종 층, 가령 절연층, 보호층 등의 형성 및 2차 경화가 동시에 실시될 수 있다. 예를 들어, 상기 연마 표면이 절연층 및/또는 보호층 재료에 의해 피복된 후에, 필요시에 광 조사를 실시하면서 2차 경화를 일으키는 온도로 가열하여 경화를 실시할 수 있다.

절연층 재료의 예로는 수지-피복된 동박(RCC), 층간절연제(에폭시 수지 조성물 등), 프리프레그(prepreg) 등이 있다. 보호층 재료의 예로는 감광성 솔더 마스크(solder mask) 등이 있다.

본 발명을 사용하여 평활판을 제조하는 다른 방법은 비아의 오목부가 평활화된 프린트 배선판의 제조 방법을 참고하여 설명된다. 즉, 평활 다층 배선판은 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 다층 프린트 배선판용 기판 표면에 형성된 비아에 가하고, 저온에서 1차 경화를 실시하고, 표면을 연마하고, 도체 회로를 형성하고, 절연층 및/또는 보호층으로 피복하고, 고온에서 2차 경화를 실시함으로써 제조될 수 있다.

상술하자면, 본 발명의 열경화성 수지 조성물은 상기와 같은 방법으로 도체박(동박, 니켈박 등)에 의해 피복된 기판 표면에 형성된 비아에 먼저 도포된다. 상기 도포 과정에 의해, 비아의 오목부는 본 발명의 열경화성 수지 조성물로 채워진다.

다음으로, 1차 경화가 상기와 같은 방법으로 저온에서 실시된 후에, 1차 경화막을 포함하는 표면이 연마된다. 본 발명에서, 연마된 표면은 통상 3 $\mu$  이하의 단차를 갖는 평활성을 가진다.

이후에, 도체 패턴이 기판 표면에 형성된다. 즉, 연마된 표면상에서 에칭 레지스트 가공이 실시되고, 에칭이 실시된 후 에칭 레지스트를 제거하여 도체 패턴을 형성한다.

에칭 레지스트 가공의 예로는 드라이 필름을 피복한 후 패턴 마스크를 통해 노광·경화하여 레지스트를 형성하는 드라이 라미네이트 필름(라미네이트)법; 및 도체박의 원치않는 부분을 미리 유기 레지스트로 피복한 후 도체 패턴부를 전착하여 금속 레지스트로 피복하고, 그 후 유기 레지스트만 박리하는 전착법 등이 있다.

에칭에서, 에칭제의 예로는 염화제2철 에칭액, 염화제2동 에칭액, 알칼리 에칭제, 과산화수소/황산 등이 있다. 상기 에칭제는 사용된 에칭 레지스트 가공의 종류에 따라 적당하게 선택될 수 있다. 에칭 레지스트의 박리는 예를 들어, 수산화나트륨 수용액 등과 같은 레지스트 박리액을 분무 노즐로부터 패널표면에 분무하여 레지스트를 세척하는 과정에 의해 실시될 수 있다.

상기에서와 같이 각종 층들이 형성된 후에, 2차 경화가 실시되고, 비아의 오목부가 평활화된 프린트 배선판이 제조될 수 있다.

에칭 레지스트가 박리된 후에, 회로들사이의 오목부와 관련되어 프린트 배선판을 제조하는 상기 방법이 반복될 수 있다. 상기 경우에, 회로들사이의 오목부와 비아의 오목부 모두 평활화된 프린트 배선판이 제조될 수 있다.

상기에서와 같이 제조된 평활판은 우수한 땀납-내성, 내습성 등과 같은 양호한 성질들을 가진다. 예를 들어, 보호층으로 피복된 평활 배선판은 (통상 260 $^{\circ}$ C에서) 용융 땀납내에 60초간 침지되어도 크래킹, 블리스터링 또는 박리 등을 겪지 않는다.

본 발명의 과정은 하기에 기술된다. 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 1차 경화 온도로 가열하는 과정에서, 성분(IV)이 첫 번째로 용융한다. 이때, 수지 점도는 두드러지게 감소한다. 그 결과, 수지내 모든 기포들이 실질적으로 제거된다. 이후에, 1차 경화가 일어날 때, 수지내에 실질적으로 기포가 남아있지 않는다. 그러므로, 경화막은 우수한 내열성, 내습성 등과 같은 우수한 특성을 가진다.

본 발명을 사용한 바람직한 방법에서, 수지내 중합성기를 전체 경화시키지 않고, 1차 경화 및 2차 경화를 포함하는 2단계-경화 시스템이 사용된다. 그러므로, 1차 경화막은 완전히 경화된 막의 가교밀도보다 낮은 가교밀도를 가지며, 과하게 경화되지 않는다. 따라서, 경화막(1차 경화막)의 표면은 쉽고 미세하게 연마되어 매우 평활한 표면을 얻을 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예들을 참조하여 구체적으로 설명될 것이다.

[열경화성 수지 조성물의 제조]

실시에 1~10 및 비교 실시예 1~2

성분(I)와 성분(II)의 혼합물, 성분(III), 성분(IV), 성분(V) 및 다른 성분들을 순서대로 첨가하여 교반 혼합하여 혼합물을 얻었다. 그후, 상기 혼합물을 3체 롤 밀(triple roll mill)에 의해 균일하게 분산시켰다. 수득된 균일 분산물을 진공하에 탈기시켜 열경화성 수지 조성물을 형성하였다(각 실시예 1~10 및 비교 실시예 1~2). 각 배합 성분 및 배합량(kg)을 표 16 및 표 17에 나타낸다.

[표 16]

성분(kg)	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6
A	100	-	-	100	100	100
B	-	-	-	-	-	-
C	-	100	-	-	-	-
D	-	-	100	-	-	-
E	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-
G	-	-	-	-	-	-
H	40	60	-	-	-	-
I	-	-	100	40	40	40
J	-	60	-	-	-	-
K	100	-	100	80	80	80
L	10	-	-	-	-	-
M	-	100	50	50	50	50
N	-	-	-	-	-	-
O	10	10	10	10	10	-
P	-	-	-	-	-	10
Q	100	60	-	-	-	100
R	-	-	100	120	-	-
S	-	-	-	-	100	-
T	16	12	15	16	15	16
U	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-
W	-	-	-	-	-	-
X	-	-	150	-	-	-
Y	120	-	-	-	-	-
Z	-	100	-	100	100	100
ZZ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

성분(I)

- A: 페놀노볼락형 에폭시 수지의 75% 아크릴산과의 부가물
- B: 크레졸노볼락형 에폭시 수지의 50% 아크릴산과의 부가물
- C: 트리스페닐메탄형 에폭시 수지의 33% 아크릴산과의 부가물
- D: 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지의 60% 메타크릴산과의 부가물
- E: 디시클로펜타디엔 페놀형 에폭시 수지의 40% 메타크릴산과의 부가물
- F: 페놀노볼락형 에폭시 수지의 50% 크로톤산과의 부가물

G: 크레졸노볼락형 에폭시 수지의 100% 아크릴산과의 부가물

성분(II)

H: 이소프로필 아크릴레이트

I: 디시클로펜타닐 메타크릴레이트

J: 히드록시피발산 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트

K: 트리시클로데칸 디메탄올 아크릴레이트

L: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

M: 디펜타에리트리톨 헥사크릴레이트

N: 이소보르닐 크로토네이트

성분(III)

O: t-부틸 퍼옥시벤조에이트

P: t-부틸 퍼옥시이소프로필 카르보네이트

성분(IV)

Q: 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지

R: 히드로퀴논 디글리시딜 에테르

S: 디-(p-글리시딜페닐)에테르

성분(V)

T: 디시안디아미드

U: 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸일-(1'))-에틸-s-트리아진

V: 페놀노볼락형 에폭시 수지

W: 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지

X: 실리카

Y: 황산바륨

Z: 수산화알루미늄

ZZ: 폴리디메틸실록산

**[표 17]**

성분(kg)	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교 실시예 1	비교 실시예 2
A	-	-	-	-	100	-
B	-	100	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-
D	-	-	-	-	-	-
E	-	-	100	-	-	-
F	-	-	-	100	-	-
G	100	-	-	-	-	-
H	60	50	50	-	40	60
I	-	-	50	-	-	-
J	60	-	-	-	-	60
K	-	-	100	100	100	-
L	-	50	-	-	10	-
M	100	100	-	80	-	100
N	-	-	-	50	-	-
O	10	10	10	10	10	10
P	-	-	-	-	-	-
Q	100	80	-	120	-	100
R	-	-	-	-	-	-
S	-	-	100	-	-	-
T	16	-	15	20	16	-
U	-	10	-	-	-	20
V	-	-	-	-	-	100
W	-	-	-	-	100	-
X	150	150	150	-	-	150
Y	-	-	-	150	120	-
Z	-	-	-	-	-	-
ZZ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

성분(I)

- A: 페놀노블락형 에폭시 수지의 75% 아크릴산과의 부가물
- B: 크레졸노블락형 에폭시 수지의 50% 아크릴산과의 부가물
- C: 트리스페닐메탄형 에폭시 수지의 33% 아크릴산과의 부가물
- D: 비스페놀 A 노블락형 에폭시 수지의 60% 메타크릴산과의 부가물
- E: 디시클로펜타디엔 페놀형 에폭시 수지의 40% 메타크릴산과의 부가물
- F: 페놀노블락형 에폭시 수지의 50% 크로톤산과의 부가물
- G: 크레졸노블락형 에폭시 수지의 100% 아크릴산과의 부가물

성분(II)

- H: 이소프로필 아크릴레이트
- I: 디시클로펜타닐 메타크릴레이트
- J: 히드록시피발산 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트

K: 트리시클로데칸 디메탄올 아크릴레이트

L: 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트

M: 디펜타에리트리톨 헥사크릴레이트

N: 이소보르닐 크로토네이트

성분(III)

O: t-부틸 퍼옥시벤조에이트

P: t-부틸 퍼옥시이소프로필 카르보네이트

성분(IV)

Q: 테트라메틸비페닐형 에폭시 수지

R: 히드로퀴논 디글리시딜 에테르

S: 디-(p-글리시딜페닐)에테르

성분(V)

T: 디시안디아미드

U: 2,4-디아미노-6-(2'-메틸이미다졸일-(1'))-에틸-s-트리아진

V: 페놀노볼락형 에폭시 수지

W: 액상 비스페놀 A형 에폭시 수지

X: 실리카

Y: 황산바륨

Z: 수산화알루미늄

ZZ: 폴리디메틸실록산

[회로들사이 오목부를 평활화한 프린트 배선판의 제조]

실시예 11~17

1.6mm 두께의 프린트 배선판(구리 회로 두께 40 $\mu$ , L/S=75 $\mu$ )을 기판으로서 사용하였다. 즉, 250메쉬(mesh)의 폴리에스테르 스크린을 사용하여 마스크 인쇄하여 열경화성 수지 조성물(각 실시예 1~7)을 기판에 도포했다.

도 3에 도시된 바와 같이, 도포된 수지내 기포(5)를 30배 현미경으로 조사했다. 결과는 표 18 및 표 19에 개시되어 있다.

다음으로, 상기 제조된 기판을 가열 오븐내에서 150 $^{\circ}$ C 이하로 가열하고, 상기 온도에서 1시간동안 1차 경화를 실시하였다.

1차 경화막내 기포를 30배 현미경을 사용하여 조사하였다. 1차 경화막의 표면 경도는 연필 경도 시험(JISK-5400)으로 측정하였다. 수득된 결과는 표 18 및 표 19에 개시되어 있다.

그후, 1차 경화막을 포함하는 측의 표면을 먼저 #400 벨트 샌더로 1회 연마하고, #600 버프로 4회 연마하였다. 연마되지 않은 부분은 없었으며, 양호한 연마가 수행되었다. 도체 회로들간 요철부는 표면 거칠기 측정 장비에 의해 조사하였다. 수득된 결과는 표 18 및 표 19에 개시되어 있다. 도 4에서, 연마후 프린트 배선판의 단면도가 도시되어 있다.

마지막으로, RCC를 연마된 표면위에 적층시키고, 진공 프레스에 의해 180℃까지 가열하고, 그후 2차 경화를 상기 온도에서 90분간 실시하여 회로들간 오목부를 평활화한 평활 프린트 배선판(각 실시예 11~17)을 제조하였다. 도 1에서, 그의 단면도를 도시하고 있다.

상기에서 수득된 프린트 배선판의 땀납 내성은 하기에서와 같이 시험하였다. 즉, 프린트 배선판을 260℃에서 60초간 용융 땀납중에 침지시켰다. 그후, 크랙, 블리스터 및 박리를 조사하였다. 그 결과는 표 18 및 표 19에 개시되어 있다.

수득된 프린트 배선판의 내습성은 하기에서와 같이 시험하였다. 즉, 프린트 배선판을 먼저 온도 85℃ 및 RH(상대습도) 85%의 환경에 168시간동안 방치하였다. 그후, 프린트 배선판을 온도 25℃ 및 RH(상대습도) 60%의 환경에 24시간동안 보존하였다. 그후에, 프린트 배선판을 260℃의 온도에서 용융땀납에 60초간 침지시켰다. 그후, 크랙, 블리스터 및 박리를 조사하였다. 수득된 결과는 표 18 및 표 19에 개시되어 있다.

### 비교 실시예 3

실시예 1~7에서 사용한 것 대신에, 비교 실시예 1에서 사용된 열경화성 수지 조성물을 사용한 것외에는, 실시예 11~17과 유사하게, 열경화성 수지 조성물을 기판에 도포하고, 1차 경화를 실시하였다.

그후, 실시예 11~17에서 실시된 것과 유사한 표면 연마를 시도하였지만, 표면의 점착성때문에 연마를 실시하지 못하고, 이후의 공정도 실시하지 못했다. 실시예 11~17과 유사하게, 기판에 도포된 열경화성 수지 조성물의 수지내 기포와 1차 경화막내 기포를 시험하였다. 그 결과는 표 19에 개시되어 있다.

### [비아의 오목부를 평활화한 다층 프린트 배선판의 제조]

#### 실시예 18~20

비아를 갖는 다층 프린트 배선판용 동박 기판을 사용하였다. 다층 프린트 배선판용 동박 기판은 비아(8), 절연 기판(12), 절연층(13), 도체 회로((11),(14),(16) 및 (19)), 충전 수지(15), 및 동박(17) 등을 포함하며, 전체 두께는 0.8mm이다. 동박(17)의 두께는 20μ이었다. 동박(17)의 L/S는 50μ이었다. 비아(8)의 직경은 75μ이었다.

실시예 1~7에서 사용한 열경화성 수지 조성물 대신에 실시예 8~10에서 사용된 열경화성 수지 조성물을 사용하고, 150℃ 대신에 실시예 18에서 110℃의 1차 경화 온도를 사용한 것 이외에는, 실시예 11~17과 유사하게, 기판에 대해 열경화성 수지 조성물을 도포하고, 1차 경화를 실시하였다.

그후에, 1차 경화막을 포함한 측면을 먼저 #400 버프로 1회 연마하고, #600 버프로 4회 연마하였다. 연마되지 않은 부분은 없었으며, 양호한 연마가 수행되었다. 도 6에는, 연마된 기판의 단면도가 도시되어 있다. 도 6에서, (9)는 언더코트(1차 경화막)였다.

비아(8)주위의 요철부는 표면 거칠기 측정 장치에 의해 시험하였다. 수득된 결과는 표 19에 도시되어 있다.

그후에, 하기에 기술된 바와 같이 연마된 표면위에 도체 패턴을 형성하였다: 먼저, 드라이 필름(라미네이트) 방법에 의해 드라이 필름을 사용하여 에칭 레지스트를 형성하였다. 즉, 상기 연마된 표면위에 드라이 필름을 적층시키고, 네가티브-형 필름(패턴 마스크)을 그위에 중첩부가하고, 초고압 수은 램프에 의해 노광 및 경화를 실시하였다.

그후, 드라이 필름의 캐리어 필름을 박리하여 레지스트를 노출시켰다. 노출된 레지스트 표면상 분무 노즐로부터 현상액을 분무하여, 현상 및 세척하였다. 탄산나트륨(1%)의 수용액을 현상액으로서 사용하였다.

다음으로, 에칭을 실시하였다. 즉, 기술된 바와 같이 에칭 레지스트에 의해 피복된 표면상에 분무노즐로부터 염화제2철(36 중량%)의 수용액을 분무하여 불필요한 동박을 용해 제거하였다.

상기 에칭을 완료한 후, 수산화나트륨 3% 수용액을 분무 노즐로부터 상기에 기술된 바와 같이 에칭된 표면상에 분무하여 팽창시키면서 에칭 레지스트를 세척하였다.

상기에서와 같이 도체 패턴을 형성시킨후, 도체 패턴을 솔더 마스크로 피복하고, 2차 경화를 실시하였다. 즉, 먼저 도체 패턴이 형성된 쪽의 표면에서 UV 및 열-경화성 아크릴레이트/에폭시 혼합 수지를 150메쉬 테톤 스크린을 통해 스퀴즈(스퀴즈 정도:75)에서 스크린 인쇄하였다.

다음으로, 75~80℃에서 온풍 건조 오븐내에서 예비-굽기를 완료한 후, 노광(300mj/cm<sup>2</sup>) 및 경화를 실시하였다. 1% 탄산나트륨 용액(30℃, 2.5kg/cm<sup>2</sup>)을 사용하여 현상했다. 그후, 170℃에서 30분간 가열을 실시하여 경화를 수행했다.

비아의 오목부를 평활화한 다층 프린트 배선판(실시에 18~20)을 상기에서와 같이 제조하였다. 도 2에 그의 단면도가 도시되어 있다. 도 2에서, (10)은 탑코트(솔더 마스크)이며, (18)은 언더코트(2차 경화막)이다.

실시에 11~17에서와 같이, 기관에 도포된 열경화성 수지 조성물의 수지내 기포, 예비 경화막내 기포, 1차 경화막의 표면경도, 땀납-내성 및 내습성을 조사했다. 그 결과는 표 19에 개시되어 있다.

비교 실시예 4

실시에 18~20에서 사용한 것과 같은 다층 프린트 배선판용 동박기관을 기관으로서 사용하였다. 실시예 8~10에서 사용된 것 대신에 비교 실시예 2에서 사용된 열경화성 수지 조성물을 사용한 것 외에는 실시예 18~20에서와 같이 기관에 열경화성 수지 조성물을 도포하는 것과 1차 경화를 실시하였다.

그후에, 실시예 18~20에서 실시한 것과 유사한 표면 연마를 시도하였지만, 표면의 점착성때문에 연마할 수 없었으며, 이후의 공정도 또한 실시할 수 없었다. 실시예 18~20에서와 같이, 기관에 도포된 열경화성 수지 조성물의 수지내 기포 및 1차 경화막내 기포 및 1차 경화막의 경도를 조사하였다. 그 결과는 표 19에 개시되어 있다.

[표 18]

	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14	실시에 15	실시에 16
*1	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6
*2	기포 50~100 μ	기포 50~100 μ	기포 50~100 μ	기포 50~100 μ	기포 50~100 μ	기포 50~100 μ
*3	없음	없음	없음	없음	없음	없음
*4	H	3H	H	H	H	H
*5	3 μ 이내	3 μ 이내	3 μ 이내	3 μ 이내	3 μ 이내	3 μ 이내
*6	없음	없음	없음	없음	없음	없음
*7	없음	없음	없음	없음	없음	없음
*8	없음	없음	없음	없음	없음	없음
*9	없음	없음	없음	없음	없음	없음

\*1: 사용된 열경화성 수지 조성물

\*2: 기관에 도포된 수지내 기포

\*3: 1차 경화막내 기포

\*4: 1차 경화막의 표면 경도

\*5: 연마후 요철부

\*6: 땀납내성: 크랙

\*7: 땀납내성: 블리스터, 박리

\*8: 내습성: 크랙

\*9: 내습성: 블리스터, 박리

[표 19]

	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	비교 실시예 3	비교 실시예 4
*1	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	비교 실시예 1	비교 실시예 2
*2	기포 50~100 μ	기포 50 μ	기포 50 μ	기포 50 μ	기포 50~100 μ	기포 50 μ
*3	없음	없음	없음	없음	기포 50 μ	없음
*4	2H	H	H	H	접착성	접착성
*5	3 μ 이내	3 μ 이내	3 μ 이내	3 μ 이내	-	-
*6	없음	없음	없음	없음	-	-
*7	없음	없음	없음	없음	-	-
*8	없음	없음	없음	없음	-	-
*9	거의 없음	없음	없음	없음	-	-

\*1: 사용된 열경화성 수지 조성물

\*2: 기관에 도포된 수지내 기포

\*3: 1차 경화막내 기포

\*4: 1차 경화막의 표면 경도

\*5: 연마후 요철부

\*6: 땀납내성: 크랙

\*7: 땀납내성: 블리스터, 박리

\*8: 내습성: 크랙

\*9: 내습성: 블리스터, 박리

표 18 및 표 19에서 입증된 바와 같이, 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 사용하여 제조된 프린트 배선판(실시예 11~17) 및 다층 프린트 배선판(실시예 18~20)은 고온에서 용융 땀납에 침지되었을때도 크랙, 블리스터, 박리 등과 같은 단점이 전혀 (또는 거의) 없었으며, 땀납-내성 및 내습성도 우수하다.

성분(IV)을 함유하지 않는 열경화성 수지 조성물(비교 실시예 1)이 사용되는 경우에는, 경화막내에 기포가 남아있다. 또한, 1차 경화막은 접착성이 있어서 표면 연마를 실시할 수 없었으며, 그 이후의 공정도 수행하지 못했다(비교 실시예 3).

성분(I) 대신에 불포화 지방산이 전혀 부가되지 않은 에폭시 수지(비교 실시예 2)가 사용되는 경우에는, 1차 경화막이 접착성이 있어서 표면 연마를 실시할 수 없었으며, 그 이후의 공정도 수행하지 못했다(비교 실시예 4).

### 발명의 효과

본 발명의 열경화성 수지 조성물을 사용함으로써, 경화막 연마를 쉽게 실시할 수 있으며, 고도의 평활판[평활화 (다층) 프린트 배선판]이 제조될 수 있다.

또한, 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 사용함으로써, 경화막내에 기포를 남기지 않을 수 있다.

그러므로, 본 발명의 열경화성 수지 조성물을 사용하여 제조된 평활판[평활화 (다층) 프린트 배선판 등]은 땀납내성, 내습성 등이 우수하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

(I) 100 중량부의 에폭시 수지와 불포화 지방산의 부가물(불포화 지방산을 에폭시 수지 중의 에폭시기 20~80 %에 첨가함), (II) 50~300 중량부의 (메트)아크릴레이트, (III) 5~20 중량부의 라디칼 중합 개시제, (IV) 50~200 중량부의 결정성 에폭시 수지 및 (V) 5~30 중량부의 잠재성 경화제를 포함하며,

성분(V)의 잠재성 경화제는 1차 경화 반응 개시 온도에서 1차 경화 반응을 할 수 있고 150~200 °C의 온도에서 2차 경화 반응을 할 수 있으며, 성분(IV)의 용융점은 80~110 °C이고(이는 1차 경화 반응 개시 온도보다 낮음), 성분(IV)의 용융점 이상에서 성분(IV)의 점도는 50 (mPa.s) 이하인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

성분(I)은 에폭시가(epoxy value)가 130 내지 400인 에폭시 수지인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 3.

제 2 항에 있어서,

에폭시 수지는 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지, 글리시딜아민-에폭시 수지, 트리아진 골격을 갖는 에폭시 수지, 글리시딜에스테르-에폭시 수지 및 지환족-에폭시 수지로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

성분(Ⅱ)는 (메트)아크릴산과 히드록실 화합물의 에스테르화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

성분(Ⅲ)은 1차 경화 반응용 개시제를 포함하며, 결정성 에폭시 수지(Ⅳ)의 용융점보다 높고 2차 경화 반응의 개시 온도보다 낮은 라디칼 중합 개시 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 6.

제 5 항에 있어서,

성분(Ⅲ)의 라디칼 중합 온도는 60℃ 내지 150℃인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

성분(Ⅲ)은 에폭시기에 우선하여 1차 경화 반응에 참여하는 불포화 지방산으로부터 유도된 불포화 결합을 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

성분(Ⅳ)는 상온 내지 1차 경화 반응 개시 온도 범위의 용융점을 갖는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

성분(Ⅳ)의 용융점은 90℃ 내지 105℃인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

성분(Ⅳ)의 용융점 이상일 때 성분(Ⅳ)의 점도는 0.1~20 mPa인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

#### 청구항 11.

삭제

**청구항 12.**

제 1 항에 있어서,

성분(V)는 2차 경화 반응용 잠재성 경화제를 포함하며, 1차 경화 반응 개시 온도보다 높은 2차 경화 반응 개시 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

**청구항 13.**

제 12 항에 있어서,

성분(V)의 2차 경화 반응 개시 온도는 170℃ 내지 200℃인 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

**청구항 14.**

제 1 항에 있어서,

충진제, 유기 또는 무기 착색제, 난연제 및 소포제로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 첨가제를 함유하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

**청구항 15.**

삭제

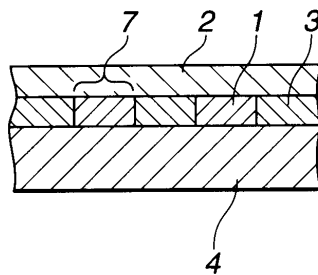
**청구항 16.**

제 1 항에 있어서,

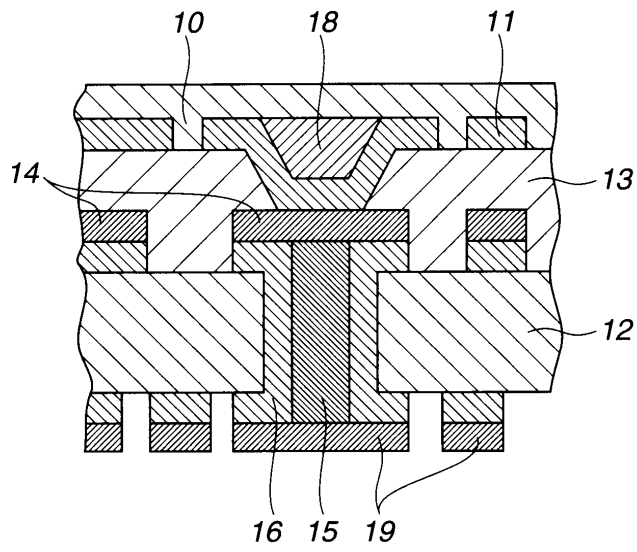
100 중량부의 성분(I), 150~250 중량부의 성분(II), 8~15 중량부의 성분(III), 60~120 중량부의 성분(IV) 및 10~20 중량부의 성분(V)를 포함하는 것을 특징으로 하는 열경화성 수지 조성물.

**도면**

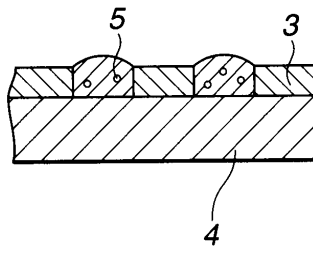
도면1



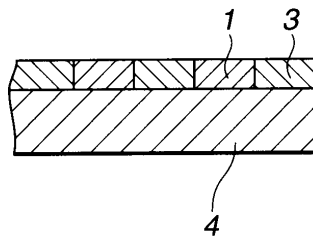
도면2



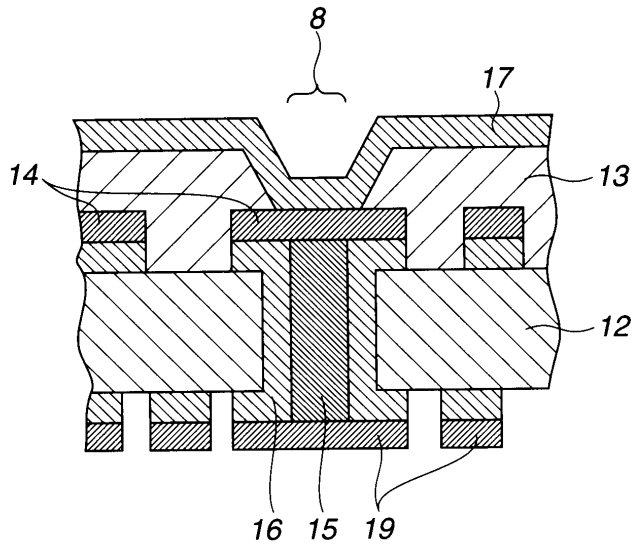
도면3



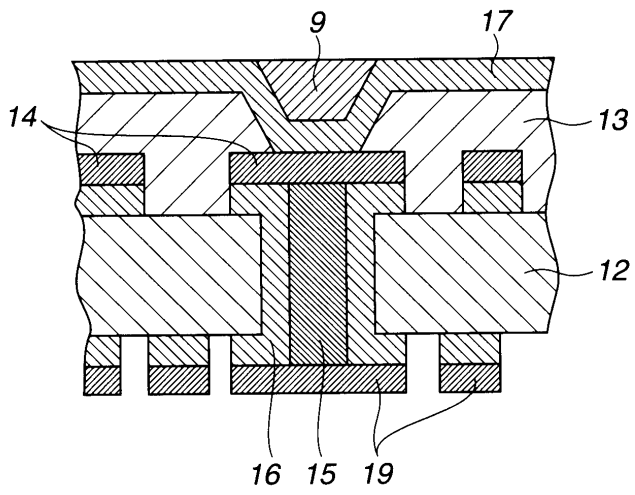
도면4



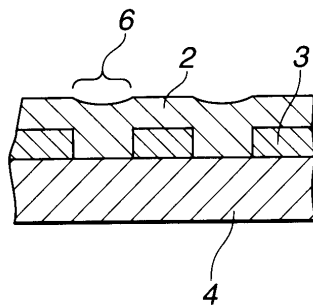
도면5



도면6



도면7



도면8

