(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 2 월 7 일 (07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/019085 A2

(51) 국제특허분류:
C08L 77/12 (2006.01) *C08J 5/24* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
C08G 69/44 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/006180

(22) 국제출원일: 2012 년 8 월 3 일 (03.08.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0077845 2011 년 8 월 4 일 (04.08.2011) KR
10-2012-0084187 2012 년 7 월 31 일 (31.07.2012) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **삼성정밀화학(주) (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.)** [KR/KR]; 680-090 울산시 남구 여천동 190 번지, Ulsan (KR).

(72) 발명자; 겸
(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김미정 (KIM, Mi Jeong)** [KR/KR]; 305-728 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102-902, Daejeon (KR). **김양섭 (KIM, Yang Seob)** [KR/KR]; 305-742 대전광역시 유성구 관평동 대우푸르지오 210-103, Daejeon (KR). **구본혁 (GU, Bon Hyeok)** [KR/KR]; 445-992 경기도 화성시 기안동 우림그린빌리지 101-305, Gyeonggi-do (KR). **김만종 (KIM, Mahn Jong)** [KR/KR]; 305-761 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 306-402, Daejeon (KR). **윤종화 (YUN, Jong Hwa)** [KR/KR]; 302-737 대전광역시 서구 둔산 1 동 햇님아파트 6-201, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **리앤목특허법인 (Y.P. LEE, MOCK & PARTNERS)**; 135-971 서울시 강남구 언주로 30 길 13, 12F (도곡동, 대림아크로텔), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: COMPOSITION FOR PREPARING THERMOSETTING RESIN AND CURED ARTICLE THEREOF, PREPREG INCLUDING CURED ARTICLE, AND METAL FOIL LAMINATED PLATE AND PRINTED WIRING BOARD EMPLOYING PREPREG

(54) 발명의 명칭 : 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물, 상기 경화물을 포함하는 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 채용한 금속박 적층판과 프린트 배선판

(57) Abstract: Disclosed are a composition for preparing a thermosetting resin and a cured article thereof, a prepreg including the cured article, and a metal foil laminated plate and a printed wiring board employing the prepreg. The composition for preparing a thermosetting resin comprises an aromatic polyester amide copolymer with excellent flame retardancy having an amine end group and/or a hydroxyl end group, an epoxy resin, and an optional bismaleimide.

(57) 요약서: 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물, 상기 경화물을 포함하는 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 채용한 금속박 적층판과 프린트 배선판이 개시된다. 개시된 열경화성 수지 제조용 조성물은 아민 말단기 및 히드록시 말단기 중 적어도 하나를 갖는 난연성이 우수한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 에폭시 수지 및 선택적으로 비스말레이미드를 포함한다.

WO 2013/019085 A2

명세서

발명의 명칭: 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물, 상기 경화물을 포함하는 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 채용한 금속박 적층판과 프린트 배선판

기술분야

[1] 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물, 상기 경화물을 포함하는 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 채용한 금속박 적층판과 프린트 배선판이 개시된다. 보다 상세하게는, 아민 말단기 및 히드록시 말단기 중 적어도 하나를 갖는 난연성이 우수한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 에폭시 수지 및 선택적으로 비스말레이미드를 포함하는 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물, 상기 경화물을 포함하는 프리프레그, 및 상기 프리프레그를 채용한 금속박 적층판과 프린트 배선판이 개시된다.

배경기술

[2] 최근 전자 기기의 소형화, 다기능화에 따라, 인쇄회로기판의 고밀도화, 소형화가 진행되고 있으며, 동박 적층판은 스탬핑 가공성, 드릴 가공성이 뛰어나며, 가격이 저렴하여 전자 기기의 인쇄회로기판용 기판으로 널리 이용되고 있다.

[3] 이러한 인쇄회로기판용 동박 적층판에 적용되는 프리프레그는 반도체의 성능 및 반도체 패키징 제조공정 조건에 적합하도록 우수한 내열성, 치수안정성, 내약품성 및 우수한 전기적 특성 등을 만족하여야 한다.

[4] 상기 프리프레그는 에폭시 또는 비스말레트리아진에서 유도된 수지를 유리직포에 함침시킨 후, 건조 및 반경화시켜 제조한다. 다음에, 상기 프리프레그에 동박을 적층하고 수지를 경화시켜 동박 적층판을 제조한다. 이와 같은 동박 적층판은 박막화되어 260℃의 리플로우 공정 등 고온 공정을 거치게 되는데, 이러한 고온 공정을 거치면서 박막 형태의 동박 적층판이 열변형으로 인해 수율이 저하되는 것과 같은 문제점이 발생한다. 또한, 에폭시 또는 비스말레이미드 트리아진 수지는 그 자체의 높은 흡습성으로 인해 저흡수성으로의 개선이 요구되고 있으며, 특히, 1GHz 이상의 고주파 영역에서의 유전 특성이 열악하여 고주파, 고속처리가 요구되는 반도체 패키징용의 인쇄회로기판에 적용되기 어려운 문제점이 있다. 따라서, 이러한 문제점을 야기하지 않는 저유전성의 프리프레그가 요구되고 있다.

[5] 또한, 최근 에폭시 또는 비스말레이미드 트리아진 수지의 대체 방안으로서 방향족 폴리에스테르를 프리프레그의 형성에 이용한 예도 있다. 이와 같은 프리프레그는 방향족 폴리에스테르를 유기 또는 무기 직포에 함침시켜 제조한다. 특히, 방향족 폴리에스테르 수지와 방향족 폴리에스테르 직포를 사용하여 방향족 폴리에스테르 프리프레그를 제조한 경우도 있다. 구체적으로,

방향족 폴리에스테르를 염소 등의 할로겐 원소를 함유하는 용제에 용해시켜 용액 조성물을 제조하고, 이 용액 조성물을 방향족 폴리에스테르 직포에 함침시킨 후 건조하여 방향족 폴리에스테르 프리프레그를 제조한다. 그러나, 이 방법은 할로겐 원소를 함유하는 용제를 완전히 제거하기가 어렵고 할로겐 원소가 동박을 부식시킬 수 있어서 비할로겐 용제의 사용으로의 개선이 요구되고 있다.

[6] 또한, 동박 적층판과 같은 각종 전기, 전자 제품은 우수한 난연성, 즉 통상, UL규격에 따른 UL-94 V-0 등급이 요구된다. 따라서, 동박 적층판에 사용되는 수지도 난연성이 요구되며, 이를 구현하기 위해 다양한 난연제가 상기 수지에 사용되고 있다. 난연제는 할로겐계 난연제와 비할로겐계 난연제로 분류된다. 과거에는 난연성이 우수한 할로겐계 난연제가 주로 사용되었으나, 할로겐계 난연제는 연소시 매우 유해한 가스(예를 들어, HBr 또는 HCl 등)가 방출되어 인체 및 환경에 나쁜 영향을 미치기 때문에 규제가 강화되고 있다.

[7] 상기와 같은 문제점을 개선하기 위하여, 독성이 적으면서도 난연성을 비롯한 제반 물성이 우수한 프리프레그용 수지에 대한 요구가 증가하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명의 일 구현예는 아민 말단기 및 히드록시 말단기 중 적어도 하나를 갖는 난연성이 우수한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 에폭시 수지 및 선택적으로 비스말레이미드를 포함하는 열경화성 수지 제조용 조성물을 제공한다.

[9] 본 발명의 다른 구현예는 상기 열경화성 수지 제조용 조성물의 경화물을 포함하는 열경화성 수지 필름을 제공한다.

[10] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 열경화성 수지 제조용 조성물의 경화물을 포함하는 프리프레그를 제공한다.

[11] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 프리프레그를 채용한 금속박 적층판 및 프린트 배선판을 제공한다.

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 일 측면은,

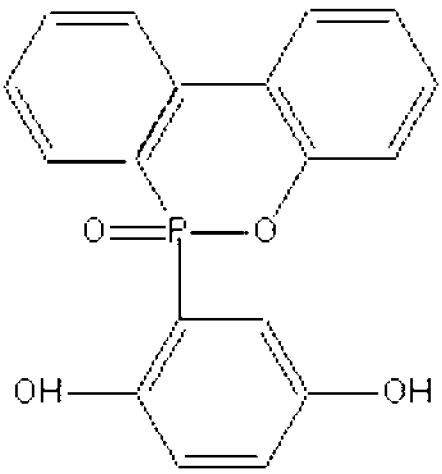
[13] 아민 말단기 및 히드록시 말단기 중 적어도 하나를 갖는 것으로, 방향족 히드록시 카르복실산에서 유래된 반복단위(A) 10~45몰%; 페놀성 히드록시기를 갖는 방향족 아민에서 유래된 반복단위(B) 및 방향족 디아민에서 유래된 반복단위(B') 중 적어도 하나의 반복단위 15~25몰%; 방향족 디올에서 유래된 반복단위(C) 5~25몰%; 및 방향족 디카르복실산에서 유래된 반복단위(D) 30~60몰%를 포함하는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 100중량부; 및

[14] 에폭시 수지 10~300중량부를 포함하고,

[15] 상기 방향족 디올에서 유도된 반복단위(C)는 하기 화학식 1로 표시되는

화합물에서 유도된 반복단위(DOPO-HQ)를 포함하는 열경화성 수지 제조용 조성물을 제공한다:

[16] <화학식 1>

[17] 

[18]

[19] 상기 방향족 디올에서 유도된 반복단위(C)는 4,4'-바이페놀과 하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물에서 유도된 반복단위(HQ)를 추가로 포함할 수 있다.

[20] 상기 반복단위(DOPO-HQ)의 함량과 상기 반복단위(HQ)의 함량은 하기 조건을 만족할 수 있다:

[21] $0.2 \leq n(DOPO\text{-}HQ)/[n(DOPO\text{-}HQ)+n(HQ)] \leq 0.7$

[22] 상기 반복단위(A)는 파라 히드록시 벤조산, 메타 히드록시 벤조산, 6-히드록시-2-나프토산, 3-히드록시-2-나프토산, 1-히드록시-2-나프토산 및 2-히드록시-1-나프토산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기 반복단위(B)는 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 5-아미노-1-나프톨, 8-아미노-2-나프톨 및 3-아미노-2-나프톨로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기 반복단위(B')는 1,4-페닐렌 디아민, 1,3-페닐렌 디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,3-디아미노나프탈렌 및 1,8-디아미노나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기 반복단위(D)는 이소프탈산 및 나프탈렌 디카르복실산 중 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것일 수 있다.

[23] 상기 반복단위(B), 반복단위(B'), 반복단위(C) 및 반복단위(D)의 함량은 하기 조건을 만족할 수 있다:

[24] $1.0 \leq [n(B)+n(B')+n(C)]/n(D) < 1.5$

[25] 여기서, n(B), n(B'), n(C) 및 n(D)는 각각 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 포함된 반복단위(B), 반복단위(B'), 반복단위(C) 및 반복단위(D)의 몰수이다.

[26] 상기 열경화성 수지 제조용 조성물은 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 100중량부에 대하여 비스말레이미드 5~30중량부를 추가로 포함할 수

있다.

[27] 본 발명의 다른 측면은,

[28] 상기 열경화성 수지 제조용 조성물의 경화물을 포함하는 열경화성 수지 필름을 제공한다.

[29] 본 발명의 또 다른 측면은,

[30] 기재; 및

[31] 상기 기재에 포함된 상기 열경화성 수지 제조용 조성물의 경화물을 포함하는 프리프레그를 제공한다.

[32] 상기 기재의 단위 면적당 포함된 상기 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물의 합계 함량은 0.1~1,000g/m^2 범위일 수 있다.

[33] 상기 기재는 방향족 폴리에스테르 섬유, 방향족 폴리에스테르 아미드 섬유, 유리 섬유, 카본 섬유 및 종이로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[34] 상기 프리프레그는 상기 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물의 합계 함량 100중량부에 대하여 유기 필러 및 무기 필러 중 적어도 하나의 필러 0.0001~300중량부를 추가로 포함할 수 있다.

[35] 상기 프레프레그에 포함된 상기 경화물을 완전 경화시킨 후 측정한, 상기 프리프레그의 일방향의 열팽창률은 20ppm/K 이하일 수 있다.

[36] 상기 프레프레그에 포함된 상기 경화물을 완전 경화시킨 후 측정한, 상기 프리프레그의 유전상수는 4.0 이하이고, 유전손실은 0.01 이하일 수 있다.

[37] 상기 경화물의 유리전이온도는 170~270℃일 수 있다.

[38] 본 발명의 또 다른 측면은,

[39] 상기 프리프레그; 및

[40] 상기 프리프레그의 적어도 일면에 배치된 적어도 한장의 금속 박막을 포함하는 금속박 적층판을 제공한다.

[41] 본 발명의 또 다른 측면은,

[42] 상기 금속박 적층판의 금속 박막을 에칭하여 얻어지는 프린트 배선판을 제공한다.

[43] 본 발명의 또 다른 측면은,

[44] 상기 열경화성 수지 필름의 적어도 일면에 금속 회로 패턴을 인쇄하여 형성된 프린트 배선판을 제공한다.

발명의 효과

[45] 본 발명의 일 구현예에 의하면, 아민 말단기 및 히드록시 말단기 중 적어도 하나를 갖는 난연성이 우수한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 에폭시 수지 및 선택적으로 비스말레이미드를 포함함으로써 비할로겐 용제에 용해될 수 있는 열경화성 수지 제조용 조성물이 제공될 수 있다.

[46] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 열경화성 수지 제조용 조성물의

경화물을 포함함으로써, 우수한 난연성, 저열팽창률, 저유전율 및 저유전손실 및 저흡습성을 갖는 열경화성 수지필름, 프리프레그가 제공될 수 있다. 또한, 상기 경화물은 높은 유리전이온도를 갖는다.

[47] 본 발명의 또 다른 구현예에 의하면, 상기 프리프레그를 채용한 금속박 적층판 및 프린트 배선판이 제공될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

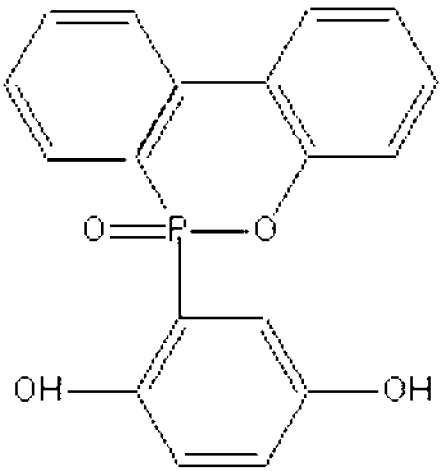
[48] 이하에서는 본 발명의 일 구현예에 따른 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물, 및 상기 경화물을 포함하는 프리프레그에 대하여 상세히 설명한다.

[49] 본 발명의 일 구현예에 따른 열경화성 수지 제조용 조성물은 아민 말단기 및 히드록시 말단기 중 적어도 하나를 갖는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 100중량부 및 에폭시 수지 10~300중량부를 포함한다.

[50] 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 및 상기 에폭시 수지의 함량 비율이 상기 범위이내이면, 상기 열경화성 수지 제조용 조성물의 경화물(즉, 가교 수지)이 저열팽창 특성 및 저유전 특성을 갖게 되고, 아울러 가교도가 높아 높은 가교밀도로 인해 저흡습성을 갖게 된다.

[51] 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 방향족 히드록시 카르복실산에서 유래된 반복단위(A) 10~45몰%; 페놀성 히드록시기를 갖는 방향족 아민에서 유래된 반복단위(B) 및 방향족 디아민에서 유래된 반복단위(B') 중 적어도 하나의 반복단위 15~25몰%; 방향족 디올에서 유래된 반복단위(C) 5~25몰%; 및 방향족 디카르복실산에서 유래된 반복단위(D) 30~60몰%를 포함하고, 상기 방향족 디올에서 유도된 반복단위(C)는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에서 유도된 반복단위(DOPO-HQ)를 포함한다(즉, 반복단위(C) = 반복단위(DOPO-HQ) + 기타 반복단위):

[52] <화학식 1>

[53] 

[54] 상기 반복단위(A)의 함량이 상기 범위이내이면 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 기계적 강도가 높고 열적 특성이 우수하며, 상기 반복단위(B) 및 반복단위(B')의 합계 함량이 상기 범위이내이면 상기 방향족 폴리에스테르

아미드 공중합체는 용제에 대한 높은 용해도 및 적정 수준의 용융온도를 갖게 되고, 상기 반복단위(C)의 함량이 상기 범위이내이면 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 용제에 대한 높은 용해도 및 적정 수준의 용융온도를 갖게 되며, 상기 반복단위(D)의 함량이 상기 범위이내이면, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 용제에 대한 높은 용해도, 저열팽창 특성 및 저유전 특성을 갖게 된다.

[55] 상기 방향족 디올에서 유도된 반복단위(C)는 4,4'-바이페놀과 하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물에서 유도된 반복단위(HQ)를 추가로 포함할 수 있다.

[56] 또한, 상기 전방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 포함된 상기 반복단위(DOPO-HQ)의 몰수(n(DOPO-HQ))와 상기 반복단위(HQ)의 몰수(n(HQ))는 하기 조건을 만족할 수 있다:

[57] $0.2 \leq n(DOPO\text{-}HQ)/[n(DOPO\text{-}HQ)+n(HQ)] \leq 0.7$

[58] 상기 반복단위(DOPO-HQ)의 몰수(n(DOPO-HQ))와 상기 반복단위(HQ)의 몰수(n(HQ))가 상기 조건을 만족함으로써, 상기 전방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 우수한 난연성 및 용제에 대한 우수한 용해성을 갖게 된다.

[59] 또한, 상기 반복단위(A)는 파라 히드록시 벤조산, 메타 히드록시 벤조산, 6-히드록시-2-나프토산, 3-히드록시-2-나프토산, 1-히드록시-2-나프토산 및 2-히드록시-1-나프토산으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기 반복단위(B)는 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 5-아미노-1-나프톨, 8-아미노-2-나프톨 및 3-아미노-2-나프톨로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기 반복단위(B')는 1,4-페닐렌 디아민, 1,3-페닐렌 디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,3-디아미노나프탈렌 및 1,8-디아미노나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기 반복단위(D)는 이소프탈산 및 나프탈렌 디카르복실산 중 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것일 수 있다.

[60] 또한, 상기 반복단위(B), 반복단위(B'), 반복단위(C) 및 반복단위(D)의 함량은 하기 조건을 만족할 수 있다:

[61] $1.0 \leq [n(B)+n(B')+n(C)]/n(D) < 1.5$.

[62] 여기서, n(B), n(B'), n(C) 및 n(D)는 각각 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 포함된 반복단위(B), 반복단위(B'), 반복단위(C) 및 반복단위(D)의 몰수이다.

[63] 상기 함량비{[n(B)+n(B')+n(C)]/n(D)}가 상기 범위이내이면, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 다수의 아민 말단기 및/또는 히드록시 말단기를 포함하고, 추후 에폭시 수지 및/또는 비스말레이미드 수지와 경화반응을 하여 가교 밀도가 높은 열경화성 수지를 형성하게 된다.

[64] 이러한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 (1) 방향족 히드록시 카르복실산 또는 그의 에스테르 형성용 유도체; (2) 페놀성 히드록시기를 갖는 방향족 아민 또는 그의 아미드 형성용 유도체, 및 방향족 디아민 또는 그의

아미드 형성용 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종; (3) 방향족 디올 또는 그의 에스테르 형성용 유도체; 및 (4) 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르 형성용 유도체를 중합함으로써 얻어질 수 있다.

[65] 상기 방향족 히드록시 카르복실산 또는 방향족 디카르복실산의 에스테르 형성용 유도체는 그것이 산염화물 또는 산무수물과 같은 반응성이 높은 유도체이거나, 또는 알코올류나 에틸렌글리콜 등과 에스테르 결합을 형성하는 것일 수 있다.

[66] 또한, 상기 방향족 아민 또는 방향족 디아민의 아미드 형성용 유도체는 그의 아민기가 카르복실산류와 아미드 결합을 형성하는 것일 수 있다.

[67] 또한, 상기 방향족 디올의 에스테르 형성용 유도체는 그의 히드록시기가 카르복실산류와 에스테르 결합을 형성하는 것일 수 있다.

[68] 상기와 같이 제조된 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 용제에 용해될 수 있으며, 예를 들어, 400℃ 이하에서 광학적 이방성을 나타내는 용융체를 형성할 수 있는 열굴성(thermotropic) 액정 폴리에스테르 아미드 공중합체일 수 있다. 예를 들어, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 용융온도가 250~400℃이며, 수평균분자량이 1,000~20,000일 수 있다.

[69] 상술한 바와 같은 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 하기 방법에 의해 제조될 수 있다. 즉, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는, 상기 반복단위(A)에 대응하는 방향족 히드록시 카르복실산, 상기 반복단위(B) 및/또는 반복단위(B')에 각각 대응하는 방향족 아민 및/또는 방향족 디아민, 및 상기 반복단위(C)에 대응하는 방향족 디올의 히드록시기나 아민기를 산무수물에 의해 아실화하여 아실화물을 얻고, 이렇게 얻어진 아실화물과 방향족 디카르복실산을 에스테르교환함으로써 용융 중합하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이때, 상기 산무수물의 사용량을 적절하게 조절함으로써, 아민 말단기 및/또는 히드록시 말단기를 갖되 카르복시 말단기를 갖지 않고, 소정의 중합도를 갖는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 산무수물의 사용량을 늘리면, 생성되는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에서 아민 말단기 및/또는 히드록시 말단기의 개수는 감소하고 카르복시 말단기의 개수 및 중합도가 증가하며, 상기 산무수물의 사용량을 줄이면 아민 말단기 및/또는 히드록시 말단기의 개수가 증가하고 카르복시 말단기의 개수 및 중합도는 감소하게 된다.

[70] 상기 아실화 반응에 있어서 산무수물의 첨가량은 히드록시기 및 아민기의 합계 당량의 0.9~1.2배 당량, 예를 들어, 0.95~1.05배 당량일 수 있다. 상기 산무수물의 첨가량이 상기 범위이내이면, 생성되는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체가 아민 말단기 및/또는 히드록시 말단기를 갖되 카르복시 말단기를 갖지 않게 되며, 생성되는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 착색이 줄어들고, 생성된 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에서 원료 모노머 등의 승화가 일어나지 않으며, 페놀 가스의 발생량도 적어지게 된다. 이와 같은

아실화 반응은 130~170℃에서 30분~8시간, 예를 들어, 140~160℃에서 2~4시간 동안 진행될 수 있다.

[71] 상기 아실화 반응에 사용되는 산무수물은 아세트산 무수물(acetic anhydride), 무수 프로피온산, 무수 이소부티르산, 무수 길초산, 무수 피발산, 무수 부티르산 등이 있으며, 이들에 특별히 한정되지 않는다. 또한 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[72] 상기 에스테르 교환 및 아미드 교환반응은 130~400℃에서 0.1~2℃/분의 승온속도, 예를 들어, 140~350℃에서 0.3~1℃/분의 승온속도로 실행될 수 있다.

[73] 이와 같이 아실화하여 얻은 산 에스테르와 방향족 디카르복실산을 에스테르 교환 반응 및 아미드 교환 반응시킬 때, 평형을 이동시켜 반응속도를 증가시키기 위해, 부생되는 산과 미반응 무수물을 증발 또는 증류에 의해 반응계 밖으로 배출시킬 수 있다.

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

[75] 상기 에스테르 교환 반응 및 아미드 교환 반응에 의한 중축합은 용융 중합에 의해 실행될 수 있으며, 생성되는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체가 추후 에폭시 수지와 가교 반응(즉, 경화)하여 중합도가 높고 기계적 강도가 우수한 경화물을 형성하게 되므로 고상 중합은 불필요하다.

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

[77] 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 일 구현예에 따른 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 아민 말단기 및/또는 히드록시 말단기를 갖되, 카르복시 말단기를 갖지 않아 후술하는 에폭시 수지 및 선택적으로 비스말레이미드와 고도의 가교 반응을 일으킬 수 있다.

[78] 또한, 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체는 3ppm/K 이하의 열팽창률을 가질 수 있다.

[79] 상기 에폭시 수지는 2관능 및 3관능 이상의 다관능 에폭시 수지로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 상기 2관능 에폭시 수지는, 예를 들어, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 수소 첨가 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지 또는 비페놀형 에폭시 수지일 수 있다.

또한, 상기 3관능 이상의 다관능 에폭시 수지는, 예를 들어, 노볼락형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 비크실레놀형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지, N-글리시딜형 에폭시 수지, 비스페놀 A의 노볼락형 에폭시 수지, 비페놀 노볼락형 에폭시 수지, 킬레이트형 에폭시 수지, 글리옥살형 에폭시 수지, 아미노기 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지, 디시클로펜타디엔페놀릭형 에폭시 수지, 테트라키스페놀에탄형 에폭시 수지, 디글리시딜프탈레이트 수지, 헤테로시클릭 에폭시 수지, 테트라글리시딜크실레노일에탄 수지, 실리콘 변성 에폭시 수지 또는 ε-카프로락톤 변성 에폭시 수지일 수 있다.

[80] 본 발명의 일 구현예에 따른 열경화성 수지 제조용 조성물은 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체, 상기 에폭시 수지, 및 선택적으로 비스말레이미드와 공지의 경화제 및/또는 공지의 경화 촉매를 소정 비율로 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[81] 한편, 일반적인 용매 캐스팅법을 사용하여 상기 열경화성 수지 제조용 조성물로부터 열경화성 수지 필름을 제조할 수 있다.

[82] 또한, 이러한 열경화성 수지 제조용 조성물은 용제에 용해될 수 있다. 따라서, 상기 열경화성 수지 제조용 조성물을 기재에 함침 또는 도포한 후 건조 및 열경화(주로 반경화)시킴으로써 프리프레그를 제조할 수 있다. 이 경우, 상기 열경화에 의해, 상기 프리프레그에 함유된 전술한 열경화성 수지 제조용 조성물의 구성성분들끼리 부분적으로 가교 반응하여 가교 수지를 형성하게 된다. 즉, 상기 열경화성 수지 제조용 조성물의 일 구성성분인 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 아민 말단기 및/또는 히드록시 말단기와, 타 구성성분인 에폭시 수지 및 선택적으로 비스말레이미드가 부분적으로 가교 반응하여 가교 수지(즉, 경화물)를 형성한다. 상기 경화물은 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 물성을 그대로 지니게 되어 저열팽창률, 저유전율 및 저유전손실을 갖는다.

[83] 본 명세서에서, 용어 '반경화'란 수지 제조용 조성물의 경화반응이 어느 정도 진행되어 열을 가할 경우, 생성된 수지가 열에 의해 용융되지는 않지만 소프트해지며, 특정 용제에 접촉할 경우, 생성된 수지가 용제에 용해되지는 않지만 팽윤되는 상태를 의미한다. 조성물이 반경화되어 얻어진 수지를, 일반적으로 B-stage 수지라고 한다. '완전 경화'란 조성물의 경화반응이 완전히 진행되어, 생성된 수지가 열에 의해 소프트해지지도 않고 용제에 의해 팽윤되지도 않는 상태를 의미한다. 조성물이 완전경화되어 얻어진 수지를, 일반적으로 C-stage 수지라고 한다.

[84] 또한, 상기 열경화성 수지 제조용 조성물은 프리프레그 이외의 다른 다양한 용도에 사용될 수 있다.

[85] 상기 프리프레그는, 예를 들어, 상기 열경화성 수지 제조용 조성물을 용제에 용해시킨 조성물 용액(이를 바니시(varnish)라고도 함)을 유기 또는 무기

직포(fabrics) 기재, 및/또는 유기 또는 무기 부직포(non-fabrics) 기재에 함침시키거나, 또는 상기 조성물 용액을 상기 직포 및/또는 부직포 기재에 도포한 후 이를 건조 및 반경화시킴으로써 제조될 수 있다. 이때 사용가능한 성형법으로는 용액 함침법 또는 바니시 함침법 등이 있다.

[86] 상기 열경화성 수지 제조용 조성물을 용해시키는 용제는 상기 열경화성 수지 제조용 조성물 100중량부에 대하여 100~100,000중량부의 함량 비율로 사용될 수 있으며, 상기 용제의 함량 비율이 상기 범위이내이면 상기 열경화성 수지 제조용 조성물이 충분히 용해되면서도, 생산성이 좋다.

[87] 상기 열경화성 수지 제조용 조성물을 용해하는 용제로는 비할로겐 용제가 사용될 수있다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 용제로 극성 비프로톤계 화합물, 할로겐화 페놀, o-디클로로벤젠, 클로로포름, 염화메틸렌, 테트라클로로에탄 등이 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[88] 이와 같이, 상기 열경화성 수지 제조용 조성물은 비할로겐 용제에도 잘 용해되어 할로겐 원소를 함유하는 용제를 사용하지 않아도 되므로, 상기 조성물의 경화물을 포함하는 금속박 적층판 또는 프린트 배선판의 제조시, 할로겐 원소를 함유하는 용제를 사용하는 경우에 발생하는 문제점인, 금속박막이 할로겐 원소로 인해 부식되는 현상을 미연에 방지할 수 있다.

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

[90] 상기 프리프레그 제조 공정에서 함침법을 사용하는 경우, 상기 조성물 용액을 상기 기재에 함침하는 시간은, 예를 들어, 0.001분~1시간일 수 있다. 상기 함침시간이 상기 범위이내이면, 상기 조성물 용액이 균일하게 함침되고, 생산성이 높다.

[91] 또한, 상기 조성물 용액을 상기 기재에 함침시키는 온도는 20~190℃일 수 있다.

[92] 또한, 상기 열경화성 수지 제조용 조성물이 기재의 단위 면적당 함침되는 양은 0.1~1,000g/m^2 범위일 수 있다. 상기 열경화성 수지 제조용 조성물의 함침 양이 상기 범위이내이면, 생산성이 높고 가공이 용이하다. 따라서, 반경화후 프리프레그에는 기재의 단위 면적을 기준으로 약 0.1~1,000g/m^2의 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물이 포함될 수 있다.

[93] 상기 조성물 용액에는, 유전율 및 열팽창률을 조절하기 위하여, 실리카, 수산화알루미늄 또는 탄산칼슘과 같은 무기필러; 및/또는 경화 에폭시 또는 가교 아크릴과 같은 유기필러가 첨가될 수 있다. 예를 들어, 고유전율의 무기 필러가 첨가될 수 있다. 이와 같은 무기 필러로는 티탄산바륨 또는 티탄산스트론튬과 같은 티탄산염, 또는 티탄산바륨의 티탄 또는 바륨의 일부를 다른 금속으로 대체한 것 등이 사용될 수 있다. 상기 조성물 용액 중 이러한 무기 필러 및/또는 유기 필러의 함량은 상기 열경화성 수지 제조용 조성물 100중량부에 대하여 0.0001~300중량부일 수 있다. 상기 무기 필러 및/또는 유기 필러의 함량이 상기

범위이내이면, 프리프레그의 유전율이 높아지고 열팽창률이 낮아질뿐만 아니라, 반경화후 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물이 갖는 바인더로서의 효과가 충분히 유지될 수 있다. 따라서, 반경화후 프리프레그에는 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물의 합계 함량 100중량부에 대하여 0.0001~300중량부의 무기 필러 및/또는 유기 필러가 포함될 수 있다.

[94] 본 발명의 일 구현예에 따른 프리프레그는 난연성이 우수하고, 저열팽창률, 저흡습성 및 저유전 특성을 갖는 열경화성 수지 제조용 조성물의 경화물과, 기계적 강도가 뛰어난 유기 또는 무기 직포 및/또는 유기 또는 무기 부직포를 포함하기 때문에, 치수 안정성이 뛰어나고 열변형이 적고 단단하여 비어홀 드릴가공 및 적층 가공에 유리하다.

[95] 상기 프리프레그를 제조하는 함침법에 있어서, 상기 조성물 용액을 상기 기재에 함침시키거나, 또는 상기 조성물 용액을 상기 기재에 도포한 후 상기 용제를 제거하는 방법은, 특별히 한정되지는 않지만 용제 증발에 의할 수 있다. 예를 들어, 가열, 감압 또는 통풍과 같은 증발 방법이 가능하다. 또한, 상기 조성물 용액이 함침된 프레프레그를 20~190℃에서 1분~2시간 동안 건조시켜 상기 용제를 제거할 수 있다.

[96] 이후, 상기 건조된 프리프레그를 120~320℃에서 1~8시간 동안 열처리하여 상기 프리프레그에 함유된 열경화성 수지 제조용 조성물을 반경화시킬 수 있다.

[97] 이와 같이 얻어진 본 발명의 일 구현예에 따른 프리프레그는 약 5~200㎛, 예를 들어, 약 30~150㎛의 두께를 가질 수 있다.

[98] 상기 프레프레그에 포함된 상기 경화물(즉, 반경화 수지=B-stage 수지)을 완전 경화시킨 후 측정할 때, 상기 프리프레그의 일방향의 열팽창률은 20ppm/K 이하일 수 있다. 상기 프리프레그의 열팽창률이 상기 범위이내이면 상기 프리프레그를 채용한 금속박 적층판에서 박리현상이 발생하지 않는다.

[99] 또한, 상기 프레프레그에 포함된 상기 경화물을 완전 경화시킨 후 측정할 때, 상기 프리프레그의 유전상수는 4.0 이하이고, 유전손실(dielectric loss)은 0.01 이하일 수 있다. 본 명세서에서, '유전손실'이란 유전체에 교류 전기장을 인가하였을 경우에 상기 유전체 속에서 열로 없어지는 에너지 손실을 의미한다. 상기 유전상수 및 유전손실이 각각 상기 범위이내이면, 고주파 영역에서 상기 경화물을 포함하는 프리프레그는 절연기재로 사용되기에 적합하다.

[100] 또한, 상기 경화물의 유리전이온도는 170~270℃일 수 있다. 상기 경화물의 유리전이온도가 상기 범위이내이면, 고내열 특성을 가지면서도 휨(warpage)이 발생하지 않는다.

[101] 전술한 프리프레그의 난연성, 열팽창률과 유전특성, 및 상기 경화물의 유리전이온도는 통상 하기 방법에 의해 측정될 수 있다. 즉, 상기 프리프레그(즉, 기재에 함침된 열경화성 수지 제조용 조성물을 반경화시킨 상태)의 양면에 금속박막을 각각 적층한 후 가열 및 가압하여 금속박 적층판을 제조한 다음, 상기 금속박 적층판으로부터 금속 박막을 모두 제거한 후, 프리프레그 부분을

분석하여 프리프레그의 난연성, 열팽창률과 유전특성, 및 상기 프리프레그에 포함된 경화물의 유리전이온도를 측정할 수 있다. 상기 가열 및 가압시 반경화 수지가 완전히 경화되게 된다.

[102] 한편, 상기 프리프레그를 소정 매수 적층하고, 이를 가열 및 가압함으로써 프리프레그 적층체를 제조할 수 있다. 상기 가열 및 가압시, 반경화 수지가 완전 경화되어 대부분 가교 수지로 전환된다.

[103] 또한, 상기 프리프레그 또는 프리프레그 적층체의 일면 또는 양면에 동박, 은박 또는 알루미늄박과 같은 금속 박막을 배치하고, 가열 및 가압함으로써 금속박 적층판을 제조할 수 있다. 상기 가열 및 가압시, 반경화 수지가 있는 경우 완전 경화되어 대부분 가교 수지로 전환된다.

[104] 상기 금속박 적층판에 있어서, 프리프레그 또는 프리프레그 적층체 및 금속 박막 두께는 각각 0.1~300㎛일 수 있다. 상기 프리프레그 또는 프리프레그 적층체의 두께가 상기 범위이내이면, 권취 방식의 가공시 크랙이 잘 발생하지 않고, 한정된 두께의 다층 적층에 유리하다. 상기 금속 박막의 두께가 상기 범위이내이면, 경박단소화에 적당하고 패턴 형성이 용이하다.

[105] 상기 금속박 적층판 제조시 적용되는 가열 및 가압 조건은, 예를 들어, 150~250℃ 및 10~30MPa일 수 있지만, 프리프레그의 특성이나 열경화성 수지 제조용 조성물의 반응성, 프레스기의 능력, 목적으로 하는 금속박 적층판의 두께 등을 고려하여 적당히 결정될 수 있으므로, 특별히 한정되지 않는다.

[106] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 금속박 적층판은 프리프레그 적층체와 금속 박막 사이의 접합 강도를 높이기 위하여 이들 사이에 개재된 접착제층을 더 포함할 수 있다. 상기 접착제층의 제조시 열가소성 수지 또는 열경화성 수지가 사용될 수 있다. 또한, 상기 접착제층의 두께는 0.1~100㎛일 수 있다. 상기 접착제층의 두께가 상기 범위이내이면, 두께가 적당하면서도 접착 강도가 높다.

[107] 또한, 상기 금속박 적층판의 금속 박막을 에칭하고, 회로를 형성함으로써 프린트 배선판을 제조할 수 있다. 또한, 상기 열경화성 수지 필름의 적어도 일면에 금속 회로 패턴을 인쇄함으로써 프린트 배선판을 제조할 수도 있다. 또한, 필요에 따라 상기 프린트 배선판에 스루홀 등을 형성할 수도 있다.

[108] 본 발명의 일 구현예에 따른 다층 프린트 배선판은, 예를 들면, 목적으로 하는 절연층의 두께에 맞추어, 내층 기재나 금속 박막 등의 구성재들 사이에 상기 프리프레그를 소정 매수 배치하고, 가열 및 가압하에 성형하여 제조할 수 있다. 이때의 가열 및 가압 조건은, 상기 금속박 적층판 제조시의 조건과 동일할 수 있다. 또한 상기 내층 기재로는, 전기 절연 재료로 사용되는 프리프레그 적층체, 금속박 적층판 또는 프린트 배선판 등이 사용될 수 있으며, 이들을 2 종류 이상이 병용될 수도 있다.

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

[110] 실시예

[111] (동박 적층판의 제조)

[112] 실시예 1~3 및 비교예 1~6

[113] 1 단계: 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 제조

[114] 교반 장치, 토크미터, 질소가스 도입관, 온도계 및 환류 냉각기를 구비한 반응기에 6-히드록시-2-나프토산(HNA), 파라 히드록시 벤조산(HBA), 4-아미노페놀(AP), 상기 화학식 1로 표시되는 화합물(DOPO-HQ), 레조르시놀(RCN), 하이드로퀴논(HQ), 이소프탈산(IPA) 및 아세트산 무수물(Ac_2O)을 하기 표 1에 열거된 비율로 투입하였다. 상기 반응기 내부를 질소 가스로 충분히 치환시킨 후, 질소 가스 기류 하에서 30분에 걸쳐 150℃까지 승온하고, 이 온도를 유지하면서 3시간 동안 환류시켰다.

[115] 그후, 유출되는 초산 및 미반응 아세트산 무수물을 증류 제거하면서, 180분 동안 320℃까지 승온하고, 토크가 상승되는 시점을 반응 종료로 간주하고 내용물을 배출시켰다. 얻어진 고형분을 실온까지 냉각시키고, 미분쇄기로 분쇄하여 별도의 고상중합 반응 없이 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 분말을 얻었다.

[116] 표 1

[Table 1]

구분	사용량(몰부*1)							사용량(몰부*2)
	HNA	HBA	AP	DOPO-HQ	RCN	HQ	IPA	Ac_2O
실시예 1	0	24	19	12.3	0	6.7	38	1.1
실시예 2	0	24	19	14.8	0	4.2	38	1.1
실시예 3	18	18	20	13	0	0	31	1.1
비교예 1	0	24	19	0	0	19	38	1.1
비교예 2	0	24	19	0	12.3	6.7	38	1.1
비교예 3	20	20	20	0	0	0	40	1.1
비교예 4	15	15	10	25	0	0	35	1.1
비교예 5	0	24	19	12.3	0	6.7	38	1.1
비교예 6	0	24	19	12.3	0	6.7	38	1.1

[117] *1: HNA의 몰부+HBA의 몰부+AP의 몰부+DOPO-HQ의 몰부+RCN의 몰부+HQ의 몰부+IPA의 몰부=100몰부.

[118] *2: [HNA의 몰+HBA의 몰+2*(AP의 몰)+2*(DOPO-HQ의 몰)+2*(HQ의 몰)]을 1몰부로 환산한 것에 대한 몰부.

[119] 2 단계: 열경화성 수지 제조용 조성물 용액의 제조

[120] 상기 1 단계에서 제조한 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 분말 및 에폭시 수지(Huntsman사, MY-721)를 디메틸아세트아미드(DMAc)에 하기 표 2에 열거된 비율로 첨가하고, 경화제(삼전화학, DICY) 3g 및 경화 촉매(Shikoku사, 2E4MZ) 4mg를 추가로 첨가한 후, 25℃에서 4시간 교반하여 열경화성 수지 제조용 조성물 용액을 얻었다.

[121] 표 2

[Table 2]

	함량(g)		
	방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 분말	에폭시 수지	디메틸아세트아미드
실시예 1	300	200	500
실시예 2	300	200	500
실시예 3	300	200	500
비교예 1	300	200	500
비교예 2	300	200	500
비교예 3	300	200	500
비교예 4	300	200	500
비교예 5	300	15	500
비교예 6	300	1000	500

[122]

[123] 3 단계: 프리프레그의 제조

[124] 상기 2 단계에서 제조한 조성물 용액에 유리 직포(IPC 1078)를 상온에서 함침시키고, 더블 롤러 사이로 통과시켜 여분의 조성물 용액을 제거하고 두께를 일정하게 하였다. 그 후, 내용물을 고온 열풍 건조기에 넣고 180℃에서 용제를 제거하여 프리프레그를 얻었다.

[125] 4단계: 동박 적층판의 제조

[126] 상기 3단계에서 제조한 프리프레그의 양면에 두께 18㎛의 전해동박을 각각 1장씩 위치시킨 후, 상기 적층체를 열판 프레스를 이용하여 200℃ 및 30MPa의 조건하에서 3시간 동안 가열 및 가압하여 금속박 적층판을 제조하였다.

[127] 평가예

[128] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~6에서 각각 제조한 동박 적층판으로부터 2장의 동박을 모두 제거한 후, 프리프레그 부분을 분석하여 그에 포함된 수지(즉, 경화수지)의 가교도와 유리전이온도, 및 상기 프리프레그의 난연성, 열팽창률 및 유전특성을 각각 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[129] 표 3

[Table 3]

평가 항목	수지의 가교도 (%)	수지의 유리전이 온도 (℃)	프리프레그의 난연성(UL-94)	프리프레그의 열팽창률(ppm/K)	프리프레그의 유전상수(@1GHz)	프리프레그의 유전손실(@1GHz)
실시예 1	98.7	220	V-0	13	3.6	0.007
실시예 2	97.6	215	V-0	14	3.7	0.008
실시예 3	99.4	220	V-0	15	3.8	0.008
비교예 1	99.6	250	V-1	14	3.7	0.01
비교예 2	98.9	190	V-2	17	3.8	0.015
비교예 3	99.5	240	V-2	14	3.7	0.008
비교예 4	97.1	190	V-0	18	3.9	0.012
비교예 5	98.7	220	-	-	-	-
비교예 6	98.7	220	-	-	-	-

[130]

[131] 상기 표 3에서, 가교도는 시차주사열분석기(DSC) (TA Instrument, DSC 2910)를 사용하여 상온에서 300℃까지 20℃/min로 승온시켜 얻은 발열피크를 분석하여 측정하였고, 유리전이온도는 시차주사열분석기(DSC) (TA Instrument, DSC 2910)를 사용하여 상온에서 300℃까지 20℃/min로 승온시키는 조건하에서 측정하였으며, 난연성은 UL94(Underwriters Laboratories, USA)를 사용하여 측정하였고, 열팽창률은 TMA (TMA Q400)를 사용하여 50~200℃의 온도범위에서 측정하였으며, 유전상수 및 유전손실은 임피던스 분석기(Agilent, E4991A)를 사용하여 상온에서 측정하였다.

[132] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1~3에서 제조한 동박 적층판은 동박을 제외한 부분(즉, 프리프레그 부분)이 우수한 난연성, 저열팽창률, 저유전상수 및 저유전손실을 가지며, 프리프레그에 포함된 수지가 높은 유리전이온도를 갖는다. 비교예 1에서 제조된 동박 적층판은 수지의 높은 유리전이 온도, 저열팽창률 및 저유전상수를 갖지만, 난연성이 낮고 유전손실이 높은 단점이 있다. 비교예 2에서 제조된 동박 적층판은 저유전상수를 갖지만, 수지의 낮은 유리전이온도, 고열팽창률 및 고유전손실을 가지며 난연성이 낮은 단점이 있다. 비교예 3에서 제조된 동박 적층판은 수지의 높은 유리전이 온도, 저열팽창률, 저유전상수 및 저유전손실을 갖지만, 난연성이 낮은 단점이 있다.

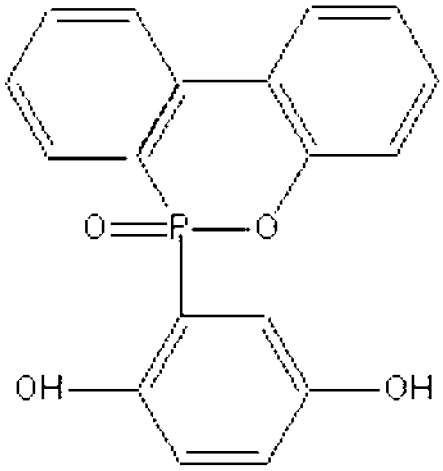
[133] 또한, 비교예 5~6에서는 에폭시 수지의 양이 많거나, 또는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체의 양이 많아서 동박적층판을 제조할 수 없었다. 특히 비교예 6에서는 에폭시 수지의 양이 과도하게 많아 B-Stage로의 진행이

불가능하였다.

[134] 본 발명은 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

청구범위

[청구항 1] 아민 말단기 및 히드록시 말단기 중 적어도 하나를 갖는 것으로,
방향족 히드록시 카르복실산에서 유래된 반복단위(A) 10~45몰%;
페놀성 히드록시기를 갖는 방향족 아민에서 유래된 반복단위(B)
및 방향족 디아민에서 유래된 반복단위(B') 중 적어도 하나의
반복단위 15~25몰%; 방향족 디올에서 유래된 반복단위(C)
5~25몰%; 및 방향족 디카르복실산에서 유래된 반복단위(D)
30~60몰%를 포함하는 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체
100중량부; 및
에폭시 수지 10~300중량부를 포함하고,
상기 방향족 디올에서 유도된 반복단위(C)는 하기 화학식 1로
표시되는 화합물에서 유도된 반복단위(DOPO-HQ)를 포함하는
열경화성 수지 제조용 조성물:
<화학식 1>



[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 방향족 디올에서 유도된 반복단위(C)는 4,4'-바이페놀과
하이드로퀴논 중 적어도 1종의 화합물에서 유도된
반복단위(HQ)를 추가로 포함하는 열경화성 수지 제조용 조성물.

[청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 반복단위(DOPO-HQ)의 함량과 상기 반복단위(HQ)의 함량은
하기 조건을 만족하는 열경화성 수지 제조용 조성물:
$0.2 \leq n(\text{DOPO-HQ})/[n(\text{DOPO-HQ})+n(\text{HQ})] \leq 0.7$

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 반복단위(A)는 파라 히드록시 벤조산, 메타 히드록시 벤조산,
6-히드록시-2-나프토산, 3-히드록시-2-나프토산,
1-히드록시-2-나프토산 및 2-히드록시-1-나프토산으로 이루어진
군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기

반복단위(B)는 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 5-아미노-1-나프톨, 8-아미노-2-나프톨 및 3-아미노-2-나프톨로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기 반복단위(B')는 1,4-페닐렌 디아민, 1,3-페닐렌 디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,3-디아미노나프탈렌 및 1,8-디아미노나프탈렌으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것이고, 상기 반복단위(D)는 이소프탈산 및 나프탈렌 디카르복실산 중 적어도 1종의 화합물에서 유래된 것인 열경화성 수지 제조용 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 반복단위(B), 반복단위(B'), 반복단위(C) 및 반복단위(D)의 함량은 하기 조건을 만족하는 열경화성 수지 제조용 조성물:
$1.0 \leq [n(B)+n(B')+n(C)]/n(D) < 1.5$.
여기서, n(B), n(B'), n(C) 및 n(D)는 각각 상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체에 포함된 반복단위(B), 반복단위(B'), 반복단위(C) 및 반복단위(D)의 몰수이다.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 방향족 폴리에스테르 아미드 공중합체 100중량부에 대하여 비스말레이미드 5~30중량부를 추가로 포함하는 열경화성 수지 제조용 조성물.

[청구항 7] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 열경화성 수지 제조용 조성물의 경화물을 포함하는 열경화성 수지 필름.

[청구항 8] 기재; 및
상기 기재에 포함된 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 열경화성 수지 제조용 조성물의 경화물을 포함하는 프리프레그.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 기재의 단위 면적당 포함된 상기 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물의 합계 함량은 0.1~1,000g/m^2 범위인 프리프레그.

[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 기재는 방향족 폴리에스테르 섬유, 방향족 폴리에스테르 아미드 섬유, 유리 섬유, 카본 섬유 및 종이로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 프리프레그.

[청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 열경화성 수지 제조용 조성물 및 그의 경화물의 합계 함량 100중량부에 대하여 유기 필러 및 무기 필러 중 적어도 하나의 필러 0.0001~300중량부를 추가로 포함하는 프리프레그.

[청구항 12] 제8항에 있어서,

상기 프레프레그에 포함된 상기 경화물을 완전 경화시킨 후 측정한 일방향의 열팽창률이 20ppm/K 이하인 프리프레그.

[청구항 13] 제8항에 있어서,
상기 프레프레그에 포함된 상기 경화물을 완전 경화시킨 후 측정한 유전상수가 4.0 이하이며, 유전손실이 0.01 이하인 프리프레그.

[청구항 14] 제8항에 있어서,
상기 경화물의 유리전이온도가 170~270℃인 프리프레그.

[청구항 15] 제8항에 따른 프리프레그; 및
상기 프레프레그의 적어도 일면에 배치된 적어도 한장의 금속 박막을 포함하는 금속박 적층판.

[청구항 16] 제15항에 따른 금속박 적층판의 금속 박막을 에칭하여 얻어지는 프린트 배선판.

[청구항 17] 제7항에 따른 열경화성 수지 필름의 적어도 일면에 금속 회로 패턴을 인쇄하여 형성된 프린트 배선판.