

## 폴리페닐렌에테르계 고분자 기판 소재의 유전특성에 대한 가교제 및 난연제의 영향

김동국\* · 박성대\*\*\*,† · 유명재\*\* · 이우성\*\* · 강남기\*\* · 임진규\* · 경진범\*

\*한양대학교 응용화학과, \*\*전자부품연구원 전자소재패키징연구센터

(2008년 7월 28일 접수, 2008년 9월 19일 수정, 2008년 10월 16일 채택)

## Effects of Crosslinking Agent and Flame Retardant on the Dielectric Properties of Poly(phenylene ether)-based Polymer Substrate Material

Dong-Kook Kim\*, Seong-Dae Park\*\*\*,†, Myong-Jae Yoo\*\*,  
Woo-Sung Lee\*\*, Nam-Kee Kang\*\*, Jin-Kyu Lim\*, and Jin-Bum Kyoung\*

\*Department of Chemistry & Applied Chemistry,  
Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

\*\*Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 463-816, Korea

(Received July 28, 2008; Revised September 19, 2008; Accepted October 16, 2008)

**초록:** 폴리페닐렌에테르[PPE, poly(phenylene ether)]를 기저수지로 사용하고, 가교제로 *N,N'*-*m*-phenylene-dimaleimide (PDMI), 난연제로 decabromodiphenylethane을 첨가하여 고분자 기판을 제작하였으며, 가교제와 난연제가 기판소재의 유전특성 등 물리적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 개시제의 유무에 따른 PDMI의 열경화 특성을 DSC를 이용하여 분석하였으며, 이를 바탕으로 PPE-PDMI 테스트 조성을 설계하였다. 복합물 시트를 필름 코터로 성형한 후, 진공가압증하여 테스트 기판을 제작하고, PDMI와 난연제의 함량에 따른 유전율, 유전손실, peel 강도, 납 내열성 및 난연성을 평가하였다. 유전율과 유전손실은 PDMI와 난연제의 함량에 따라 대체로 증가하는 경향을 나타내었으나, 납 내열성과 난연성은 개선된 결과를 나타내었다. Peel 강도는 PDMI가 10 wt% 이상 첨가되면 1 kN/m 이상의 높은 값을 나타내었지만, 난연제의 첨가량에 따라서는 소폭 감소하는 경향을 보였다. Gel content 측정결과로부터, PPE-PDMI의 반응 메커니즘은 semi-IPN 구조의 형성보다는 PPE와 PDMI의 crosslinking에 의한 망상구조 형성에 더 가까운 것으로 판단되었다. 최종적으로 1 GHz에서 유전율이 2.52~2.65, 유전손실이 0.002 미만으로 작은 고주파 대역용 고분자 복합체 기판소재를 얻을 수 있었다.

**Abstract:** Polymer substrates were fabricated by using poly(phenylene ether) as a base resin, *N,N'*-*m*-phenylenedimaleimide (PDMI) as a crosslinking agent and decabromodiphenylethane as a flame retardant. The effects of crosslinking agent and flame retardant on physical properties such as dielectric property of the substrate were investigated. Thermal curing feature of PDMI with or without an initiator was analyzed by DSC, and then, PPE-PDMI test compositions were designed based on this result. Composite sheets were cast by film coater, laminated under vacuum and pressure, and then, the changes of dielectric constant, dielectric loss, peel strength, solder heat resistance and inflammability according to increasing amount of PDMI and flame retardant were evaluated. Dielectric constant and dielectric loss showed increasing trend with increasing amount of PDMI and flame retardant, but solder heat resistance and inflammability were improved. Peel strength was obtained higher than 1 kN/m when PDMI above 10 wt% was added, but slightly decreased as the amount of flame retardant increased. From the measured gel contents, the reaction mechanism of PPE-PDMI system was deduced to the formation of network structure by crosslinking PDMI with PPE rather than the formation of semi-IPN structure. In conclusion, the polymer composite substrate materials with dielectric constant of 2.52~2.65 and dielectric loss below 0.002 at 1 GHz were obtained and they will be proper for high frequency applications.

**Keywords:** poly(phenylene ether), dielectric loss, dielectric constant, crosslinking, gel content.

## 서론

최근 통신 정보량의 급증에 따라, 전기 통신기의 소형화, 경량화, 고

속화가 진행되고 있어 이에 대응할 수 있는 저유전율 절연 재료가 요구되고 있다. 또한, 사용 파장 대역이 감소하고 있고, 마이크로파·밀리미터파 전파대라고 하는 고주파 대역이 이용되고 있다. 이러한 고주파 대역에 대응한 통신기기의 소형화, 경량화를 위해서, 우수한 고주파 전송 특성과 저유전성 특성을 갖는 전기 절연 재료를 개발하는 것이

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sdpark@keti.re.kr

필요하다.<sup>1,2</sup>

일반적으로 인쇄회로기판 내에서의 기판 소재에 의한 전송손실( $\alpha_d$ )은 식 (1)로 표현된다.<sup>3</sup> 신호전송 과정에서 발생하는 이 에너지 손실은 열에너지로서 소자 회로 내부로 방출되므로 바람직하지 않다. 이 에너지 손실은 기판 소재의 유전손실  $\tan\delta$ 에 의한 것으로, 저주파 대역에서는 유전분극에 의해서 생긴 쌍극자의 전계 변화에 따라 진동하기 위해서 발생하는 것이며, 고주파 대역에 대해서는 이온 분극이나 전자 분극에 의해서 발생하는 것이다.

$$\text{전송손실}(\alpha_d) = K \times (f/c) \times \text{Er}^{1/2} \times \tan\delta \quad (1)$$

$K$  : constant

$f$  : frequency

$c$  : light speed

$\text{Er}$  : relative permittivity of substrate

$\tan\delta$  : dielectric loss of substrate

유전손실  $\tan\delta$ 는 고주파 대역에서는 주파수의 증가에 따라 증가하며, 또한 전자소자의 고밀도 실장화에 의해 단위면적 당의 발열량이 많아지므로, 절연 재료의 유전손실을 조금이라도 작게 하기 위해서는,  $\tan\delta$ 가 작은 재료를 이용할 필요가 있다. 유전손실이 작은 저유전성 고분자 재료를 이용하는 것으로서, 유전손실 및 전기 저항에 의한 발열을 억제하여, 그 결과, 신호의 오작동도 적게 된다. 최근 유전특성이 좋은 저유전성 열가소성 수지와 여기에 경화특성을 부여할 수 있는 열경화성 수지를 혼합하여 비교적 낮은 온도에서도 다층화 공정이 가능할 수 있도록 하는 고분자 기판소재에 대한 연구가 주목을 받고 있다.<sup>3-6</sup>

폴리페닐렌에테르(PPE)는 엔지니어링 플라스틱의 하나로서 내열성과 기계적 특성이 우수한 열가소성 수지이면서도, 저유전율 및 저유전손실을 가지고 있는 재료이다. 그러나, 가공성과 동박접합성 등이 부족하기 때문에, 다층화 공정을 기본으로 하는 전자기판소재로 활용되기에 어려움이 있었다.<sup>3</sup> Sase 등은 말단 -OCN기가 일부 변성된 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane을 경화성 소재로 이용하여 PPE와 semi-IPN 구조를 이루게 한 후 고주파 기판소재로의 적용을 평가한 바 있다.<sup>7-11</sup> 본 필자들 또한 앞선 연구에서 다이사이클로펜타다이에닐 시아네이트에스터 올리고머를 경화소재로 이용하여 PPE와 함께 열처리하는 경우 경화소재가 복합체의 유전특성 및 동박 접착강도 등에 미치는 영향을 분석한 바 있다.<sup>12</sup>

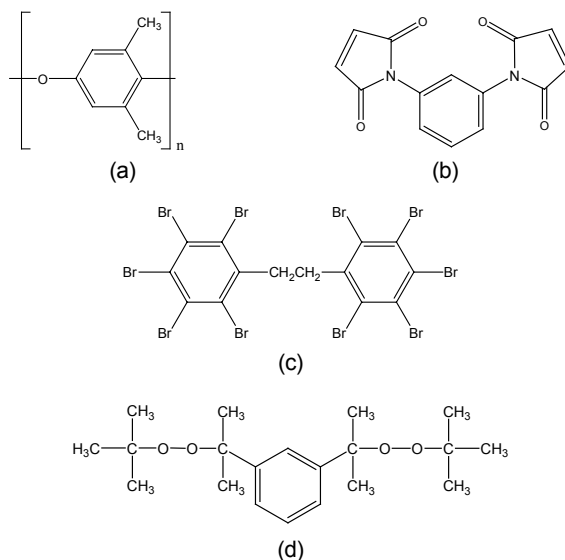
본 연구에서는 PPE를 기반으로 하는 고분자 기판소재를 제작하는데 있어서, 주요 첨가물인 가교제(crosslinking agent)와 난연제(flame retardant)가 기판소재의 유전특성 등에 미치는 영향을 고찰하였다. 가교제로는 반응성이 매우 높아 가교반응을 촉진하는  $N,N'$ - $m$ -phenylenedimaleimide를 이용하였는데, 현재 유기과산화물에 의한 엘라스토머의 특성개질에 첨가제로 많이 이용되고 있다.<sup>13</sup> 난연제는 전자기판소재로서 기본적으로 갖추어야 하는 난연성을 부여하는 첨가제로서, 기판소재의 유전특성 및 기계적 물성에 미치는 영향이 충분하게 검토되어야 한다. 브롬계 난연제인 데카브로모다이페닐에탄을 난연제로 사용하여 기판 소재의 물리적 특성 변화를 고찰하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 열가소성 PPE 수지로는 GE Plastics사의 Noryl IC780을 구입하여 사용하였다. IC780 수지는 폴리스티렌이 소량 블렌딩된 변성 PPE 수지이다. 가교제로는  $N,N'$ - $m$ -phenylenedimaleimide(Sartomer SR525, 이하 PDMI로 표기)를 구입하여 사용하였다. 난연제로는 데카브로모-방향족 화합물인 Saytex 8010(Albemarle Co.)을 구입하여 사용하였다. 난연조제로는 고순도화합사의 antimony trioxide( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 시약을 사용하였다. 개시제로 1,3-bis(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzene(상품명: Perbutyl P, Nippon Oil & Fats Co.)를 이용하였다. Figure 1에 PPE 수지와 가교제, 난연제, 및 개시제의 화학구조를 각각 나타내었다. 복합체 필름을 제작하기 위하여 용제로는 삼진순약의 톨루엔을 이용하였다.

**PDMI와 개시제의 반응.** 개시제(Perbutyl P)의 유무에 따른 PDMI의 경화반응 여부를 알아보기 위하여, DSC를 이용한 열분석을 실시하였다. 개시제 혼합시 PDMI/개시제 중량비를 20/1로 하여 평가하였다. 측정기기로는 Netzsch사의 STA 409PG TG-DSC 장치를 이용하였으며, 승온속도 5 °C/min로 공기 중에서 측정하였다.

**수지 복합체 필름 제작.** 먼저 IC780 수지를 톨루엔에 녹여 최종적으로 수지 농도 25 wt% 용액이 되도록 처리하였다. 이 용액과 PDMI, 개시제 및 난연제, 난연조제 등을 혼합하여 바니시를 제조하고 comma roll coater를 이용하여 PET carrier 필름 위에 도포, 건조하여 수지 복합체 필름을 제조하였다. 우선 난연제를 포함하지 않는 필름을 제작하였는데, 최종 필름 중에 IC780 수지와 PDMI의 함량비가 80/20, 85/15, 90/10, 95/5가 되도록 배합량을 조절하였다. 개시제의 함량은 PDMI 100 wt% 대비 5 wt%가 유지되도록 조절하여 첨가하였다. 한편, IC780 수지와 PDMI의 함량비를 90/10로 고정하고, 최종 기판소재에서 난연제(Saytex 8010)의 함량이 5, 10, 20 vol%가 되도록 난연제의 첨가량을 늘려가면서 필름을 제작하였다. 난연조제



**Figure 1.** Structures of (a) poly(phenylene ether); (b)  $N,N'$ - $m$ -phenylenedimaleimide; (c) decabromodiphenylethane; (d) 1,3-bis(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzene.

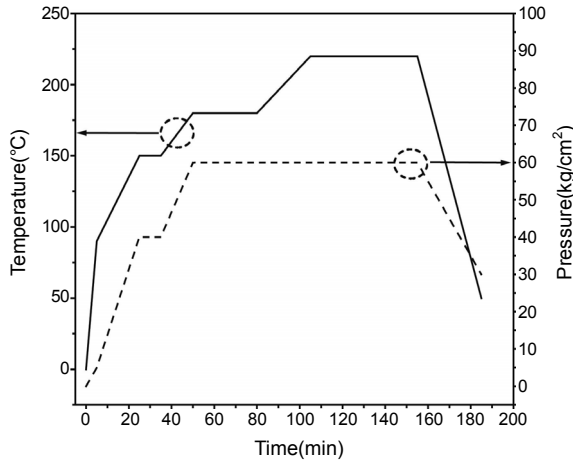


Figure 2. Lamination conditions in vacuum laminator.

(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 난연제/난연조제의 비가 5.16이 유지되도록 그 첨가량을 조절하였다.

**적층체의 제조 및 평가.** 제조된 복합체 필름을 100×100 mm 크기로 절단하고, 최종 유전층 두께가 0.5 mm 이상이 되도록 두 장의 18 μm 동박 사이에 여러 장의 필름이 겹치게 배열한 후, 진공 라미네이터에서 함께 가압 적층하였다. 가압적층 조건은 진공 중에서 220 °C, 60분, 60 kgf/cm<sup>2</sup>의 온도 및 압력조건으로 실시하였다. 상세한 가압적층 프로파일을 Figure 2에 나타내었다.

적층체 양면의 동박을 에칭하여 10×80 mm strip 패턴을 형성시킨 후 Peel 강도를 측정하였다. 동박의 에칭액으로 온도 40 °C의 제2염화철(FeCl<sub>3</sub>) 30% 수용액을 사용하였으며, 에칭은 콘베이어형 에칭기(Bungard DL500)를 사용하여 약 1분 30초간 스프레이하여 실시하였다. Peel 강도의 측정에는 Instron사의 5543 모델 인장시험기와 test jig를 이용하였다. 이후 동박을 완전히 에칭해 내고 유전특성 평가 및 gel content 측정을 위한 추출실험을 실시하였다. 유전율 및 유전손실은 AET사의 dielectrometer를 이용하여 1.0 GHz에서 측정하였다. 추출실험은 Soxhlet 추출기에서 용매로 xylene을 사용하여 48시간 실시하고, 건조 후 gel content를 계산하였다.

## 결과 및 토론

**PDMI의 경화반응.** Figure 3은 개시제의 유무에 따라 PDMI의 반응이 어떻게 달라지고 있는지 보여주고 있다. PDMI 단독으로 승온하는 경우에는 경화가 거의 일어나지 않고 있으며 200 °C 이상의 온도에서 불안정한 모습이 관찰된다. 그러나, 개시제인 perbutyl P를 첨가하여 승온하는 경우 175~180 °C 부근의 온도에서 뚜렷한 경화 피크가 관찰되고 있으며, 경화된 PDMI는 이후 300 °C 이상의 온도에서도 안정한 상태를 유지하고 있다. 이 결과는 유기 과산화물 개시제에 의해서 형성된 라디칼이 PDMI의 이중결합과 반응함으로써 PDMI의 경화가 진행되는 것으로 이해할 수 있다. 이것은 개시제에 의해서 폴리머 라디칼이 생성되는 시스템에서도 동일하게 적용될 수 있을 것이다.

**PDMI/PPE의 함량비에 따른 물리적 특성.** PDMI와 PPE 소재의 함량비에 따른 유전특성의 변화를 Figure 4에 나타내었다. PDMI의

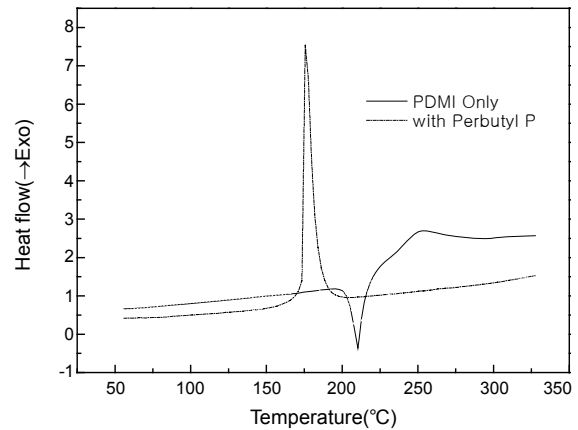


Figure 3. DSC thermograms of PDMI; with or without Perbutyl P.

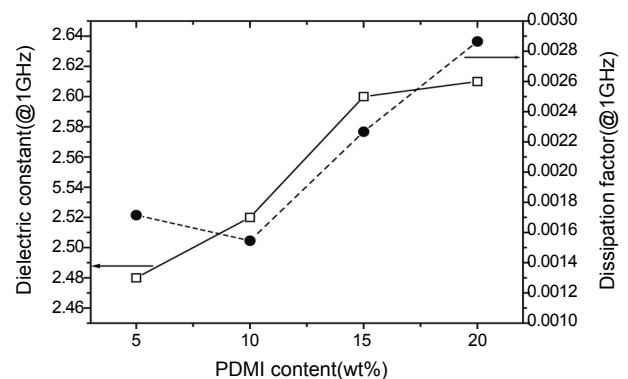


Figure 4. Dielectric properties of PDMI/PPE composites as a function of PDMI content.

함량이 증가함에 따라 1 GHz에서의 유전율은 2.48에서 2.61까지 점진적인 증가를 나타내었다. 유전손실의 경우는 10 wt% 첨가시 가장 작은 값을 나타내고 이후 증가하는 경향을 보였다.

대부분의 고분자는 두 원자간 결합에서 전자쌍이 한 쪽으로 치우치는 극성을 가진 공유결합을 형성한다. 극성 결합은 분자 내에 쌍극자 모멘트(dipole moment)를 유발하는데, 전기장이 가해지면 이 쌍극자 모멘트가 전기장 방향에 따라 배열하며 쌍극자 분극(dipolar polarization)이 발생한다. 유전율은 유전체에 전압이 인가되었을 때 분자 내에 유기되는 (+) 전하와 (-) 전하의 편재, 즉 쌍극자 분극의 대소를 나타낸다. 분자 내에 극성을 가진 기가 도입되면 분극이 커져 유전율이 커지게 된다. 예를 들어, 분자 내의 C=O 결합이나, C=C 결합은 분극률을 크게 하여 유전율을 상승시킨다. 유전손실도 유전율처럼 극성이 커지면 증가하는 경향이 있다.

유전체 고분자의 유전율은 식 (2)와 같이 변형된 Clausius-Mossotti 식으로 표현할 수 있다.<sup>3</sup>

$$\epsilon = \frac{1 + \frac{2\sum\phi_i}{\sum V_i}}{1 - \frac{2\sum\phi_i}{\sum V_i}} \quad (2)$$

여기서  $\epsilon$ 는 유전율을 나타내며,  $\phi_i$ 는 몰분극률(mole polarizability),

$V_f$ 는 몰체적(mole volume,  $\text{cm}^3/\text{mol}$ )이다. 따라서, 몰체적당 물분 극률이 커질수록 유전율은 증가하게 된다. 분자 내 존재하는 몰체적당 분극률의 정도를 알아보면,  $-\text{CH}_3$ 가 0.24,  $p$ -phenylene기가 0.38,  $-\text{O}-$ 가 0.52인 반면, PDMI를 구성하고 있는  $-\text{CO}-$ (carbonyl group)는 0.75, 특히 maleimide기는 0.82로 몰체적당 분극률이 커진다. 따라서, PDMI의 함량에 따라 PDMI/PPE 복합체의 유전율은 증가하게 된다. 유전손실도 극성기의 증가에 따라 대체로 증가하게 되는데, 5 wt% PDMI 첨가 조성이 10 wt% 첨가시보다 약간 큰 손실을 나타낸 것은 소량의 PDMI의 첨가에 따른 조성 불균일의 영향일 것으로 판단된다. 그러나, 모든 조성에서 0.003 이하의 유전손실을 보였는데, 이 결과는 이전의 시아네이트에스터/PPE 복합체 특성과 비교하여 더욱 작은 값이다.<sup>12</sup>

Table 1에는 PDMI/PPE 복합체의 peel 강도를 측정한 결과를 나타내었다. PDMI 첨가량 10 wt% 이상에서는 평균 load 값이 10 N 이상으로 양호한 peel 강도를 나타내었으나, 첨가량 5 wt%에서는 5 N 이하로 좋지 않았다. 이는 peel 강도를 향상시키는데 있어서 5 wt% 첨가는 부족한 양이며, 그 이상의 가교제가 필요함을 나타낸다. 그러나, 가교제가 첨가되지 않는 경우에는 peel 강도를 측정할 수 없을 정도로 접합력이 없기 때문에 가교제의 첨가에 의해 peel 강도가 증진되고 있음을 확인하였다. 가교제 첨가에 의한 접합력의 증진 또한 PDMI가 가지고 있는 극성기의 효과로 판단된다.

각 조성별 적층체의 납 내열성을 평가하기 위하여 기관의 일부를 절단하여 288 °C의 납조에 10초 동안 플로팅(floating)한 후 변형 및 파괴 여부를 확인한 결과를 Table 2에 나타내었다. PDMI 20 wt% 첨가 조성만이 양호한 내열성을 나타내었다. 한편, 적층시 기관 내부에 형성된 응력을 완화시키고 가교도를 더욱 높이기 위하여 210 °C 오븐에서 1시간 재열처리 후 내열성을 평가한 결과 PDMI 10 wt% 이상 첨가 조성은 모두 양호한 내열성을 나타내었다. PDMI 함량이 많을수록, 그리고 추가적인 재경화에 의하여 복합체 기관의 내열성이 강화될 수 있음을 확인할 수 있었다.

진공적중기에서 경화된 소재의 가교밀도를 측정하기 위하여 조성별로 약 1 g의 시료를 Soxhlet 추출기에서 xylene을 용매로 하여 48시간 추출 후 잔류물의 양으로부터 gel content를 측정한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Gel content는 PDMI 함량이 증가할수록 급격히 커져 15 wt% 이상 첨가하는 거의 100%에 가까운 값을 나

타내었다. 이 결과를 이전의 시아네이트에스터/PPE계의 결과와 비교하면,<sup>12</sup> 매우 다른 경향성을 나타내는 것으로, 시아네이트에스터/PPE계에서는 gel content가 시아네이트에스터 함량에 가까운 값을 나타낸 반면, 본 연구의 PDMI/PPE계에서는 10 wt% 정도의 PDMI 첨가시에도 90%에 가까운 gel content를 나타내는 등 동일한 첨가제 함량에서 상당히 큰 gel content를 보이고 있다.

이는 PDMI를 가교성분으로 사용시, semi-IPN 구조를 형성하는 시아네이트에스터와<sup>14,15</sup> 달리, PPE 주사슬과 다리결합을 이루며 3차원의 망상구조를 형성하기 때문인 것으로 설명할 수 있다. PPE가 용해되는 추출용매(xylene)에 대하여, 다리결합에 의해 3차원 구조가 형성된 PPE는 추출실험 중에도 녹지 않고 견디는 내용매 특성을 가지게 된 것으로 판단된다. 이와 유사한 예로서, Mitomo 등은 TAIC(triallyl isocyanurate), TMPTA(trimethylolpropane triacrylate) 등을 사용하여 poly(L-lactic acid) [PLLA]의 약한 열 안정성을 개선하는 연구결과를 발표하였으며, 특히 TAIC에 의한 gel fraction의 증가와 열 안정성의 향상을 PLLA와 TAIC의 crosslinking 구조로 설명하였다.<sup>16</sup>

**난연제 함량비에 따른 물리적 특성.** 내열성이 조금 미흡하지만, 유전손실이 가장 작고 동박의 peel 강도가 가장 높았던, PDMI/PPE 함량비 10/90인 조성을 기본으로 하여 또 하나의 주요 첨가제인 난연제 첨가 영향을 평가하였다. 난연제 함량 변화에 따른 유전특성의 변화를 평가하여, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 난연제는 PDMI/

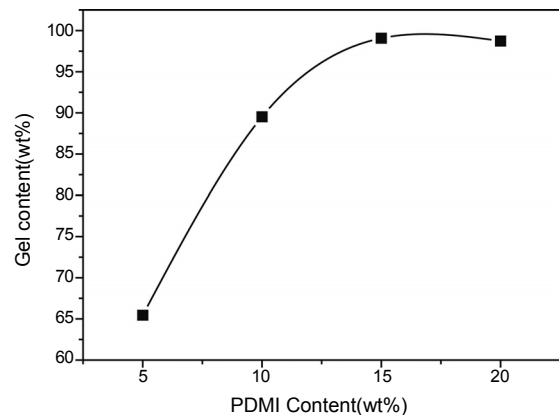


Figure 5. Gel contents of PDMI/PPE composites.

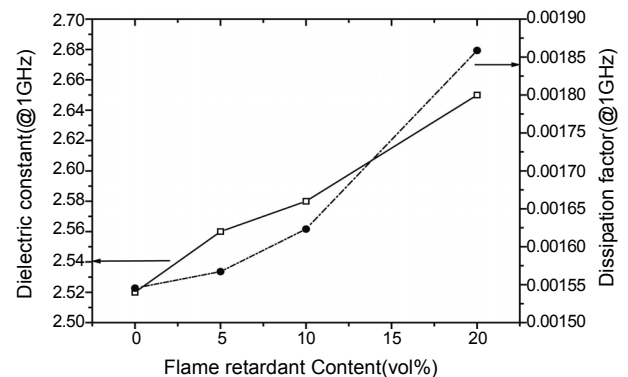


Figure 6. Dielectric properties of PDMI/PPE composites as a function of flame retardant content.

Table 1. Peel Strength Test Results of PDMI/PPE Composite

| PDMI content | Average load (N)<br>(extension: 30–60 mm) |
|--------------|-------------------------------------------|
| 5 wt%        | 4.90                                      |
| 10 wt%       | 13.69                                     |
| 15 wt%       | 12.80                                     |
| 20 wt%       | 11.80                                     |

Width of Cu strip = 10 mm.

Table 2. Solder Floating Test Results of PDMI/PPE Composite Substrate

| PDMI content                      | 5 wt% | 10 wt% | 15 wt% | 20 wt% |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| As-laminated substrate            | X     | X      | X      | O      |
| Re-cured (210 °C, 1 hr, dry oven) | X     | △      | O      | O      |

X, Distortion or failure; △, Slight change; O, No change.

PPE 기판소재의 유전율 및 유전손실을 증가시키는 것으로 나타났다. 앞서 PDMI의 첨가에 의해 유전율과 유전손실이 증가한 경우처럼 극성기(-Br)의 첨가에 의한 분극률의 증가 영향으로 이해할 수 있다.

다른 한편으로 유전율은 식 (3)과 같이 고분자소재의 굴절률( $n$ )과도 관계가 있는데, 저굴절률의 고분자는 분극률이 낮고 전기장에 의해 유기되는 단위 체적당 쌍극자 모멘트가 적다.<sup>3</sup>

$$\epsilon = n^2 \quad (3)$$

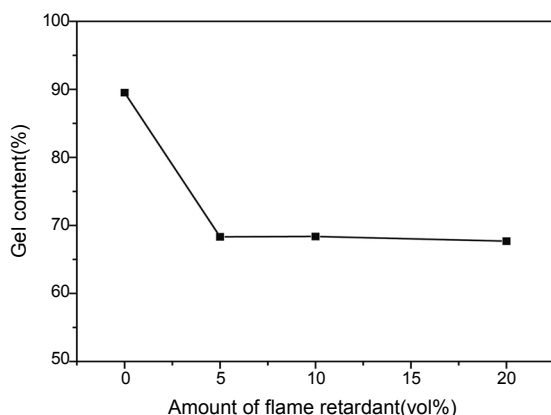
불소를 제외한 할로젠원소, 벤젠고리, 질소(N), 황(S) 등은 굴절률을 크게 하여 유전율을 높이는 영향이 있으며, 특히 질소 원자의 영향은 지대하다. 또한, 카보닐기 및 카르복실기 등도 유사한 영향을 가진다. 따라서, 카보닐기와 질소 원자를 모두 가지고 있는 가교성분 PDMI가 유전특성 변화에 미치는 영향이 브롬 화합물로 이루어진 난연제의 첨가 영향보다 크게 작용하였을 가능성이 높다. 특히 난연제는 필러의 형태로 PDMI/PPE 복합체에 첨가되었기 때문에 유전손실의 증가율이 PDMI 함량에 의한 증가율보다는 덜 하였을 것으로 판단된다. 이러한 유전손실의 상승에도 그 값은 0.002 이하로 고주파 대역 유전체 기판소재로 충분히 사용 가능한 값이다.

난연제 첨가에 따른 기판 소재의 peel 강도를 평가한 결과를 Table 3에 나타내었다. 난연제의 첨가에 의해 peel 강도에 있어서 소폭의 감소가 있는 것을 알 수 있다. 평균 load 값을 구한 결과, 난연제의 첨가량에 따라서 peel 강도가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 에폭시-BaTiO<sub>3</sub>[BT] 나노복합체에서 BT의 함량이 증가하면 peel 강도가 감소하거나, CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile) rubber를 에폭시-BT 나노복합체에 첨가하였을 때,

**Table 3. Peel Strength Results of PDMI/PPE Composites Including Flame Retardant**

| Content of flame retardant | Average load (N)<br>(extension: 30-60 mm) |
|----------------------------|-------------------------------------------|
| 0 vol%                     | 13.69                                     |
| 5 vol%                     | 12.54                                     |
| 10 vol%                    | 12.42                                     |
| 20 vol%                    | 10.76                                     |

Width of Cu strip=10 mm.



**Figure 7.** Gel contents of PDMI/PPE composites including flame retardant.

**Table 4. Solder Floating & Burning Test Results of PDMI/PPE Composite Substrate Including Flame Retardant(FR)**

| FR content                        | 0 vol% | 5 vol% | 10 vol% | 20 vol% |
|-----------------------------------|--------|--------|---------|---------|
| As-laminated substrate            | X      | X      | X       | X       |
| Re-cured (210 °C, 1 hr, dry oven) | △      | O      | O       | O       |
| Inflammability                    | XX     | OO     | OO      | OO      |

X, Distortion or failure; △, Slight change; O, No change; XX, Burned; OO, Immediately extinguished.

그 첨가량에 따라 peel 강도가 감소하는 경향과 유사한 결과이다.<sup>17</sup>

Figure 7은 난연제가 포함된 PDMI/PPE 복합체의 gel content를 측정된 결과이다. 난연제의 첨가에 의해 gel content가 67~68% 수준으로 감소하는 결과를 나타내었다. 원인 파악을 위해 난연제만을 추출기에 넣고 용출 여부를 확인한 결과, 환류온도에서 xylene에 용출되는 것을 확인하였다. 또한, PDMI/PPE 복합체에서 난연제는 단순 필러의 형태로 첨가되었기 때문에, 난연제가 가교반응에 참여하지 않고, 도리어 난연제에 의해 PDMI/PPE의 가교반응이 방해되어 gel content가 저하되는 결과를 나타낸 것으로 판단된다.

난연제의 첨가에 따른 납 내열성 및 난연특성의 변화를 평가한 결과를 Table 4에 나타내었다. 함량비 10/90의 PDMI/PPE 복합체는 난연제가 첨가되었음에도 lamination 직후에는 모두 납 내열성이 좋지 않았다. 그러나, 210 °C 재경화 후에 난연제 첨가조성들은 기본 조성과 달리 외관상 변화가 전혀 없는 양호한 납 내열성을 나타내었다. 한편, 난연제 첨가시료의 난연특성은 점화 후 1초 이내에 모두 불이 꺼지는 양호한 특성을 나타내었다. 난연제가 첨가되지 않은 기본 조성의 시료는 지속적으로 연소하여 붕괴되었다.

난연제의 첨가에 의해 gel content는 감소하였지만, 난연제의 필러로서의 효과에 의하여 납 내열성은 결국 증가되는 것으로 판단된다. 최종적으로 peel 강도와 납 내열성, 난연성이 모두 우수하면서도 유전손실이 0.002 미만으로 작은 고주파 대역 전자기판용 고분자 소재를 얻었다.

## 결론

폴리페닐렌에테르 수지를 고주파 기판소재로 사용할 때 가교제와 난연제가 유전특성과 기타 물리적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 가교제인 *N,N'*-*m*-phenylenedimaleimide (PDMI)는 개시제와 함께 존재할 때 175~180 °C 부근에서 경화되어 300 °C 이상의 온도까지 안정화되었다. PDMI의 첨가량이 증가함에 따라서 유전율과 유전손실은 증가하는 경향을 나타내었고, 10 wt% 이상의 첨가량에서 1 kN/m 이상의 양호한 peel 강도와 납 내열성을 나타내었다. PDMI 첨가시 gel content는 시아네이트 수지를 가교성분으로 첨가하였을 때와 비교하여 매우 높은 값을 나타내었는데, 이로부터 PDMI에 의해 PPE 주사슬 내에 다리결합이 형성되어 망상구조가 만들어지는 것으로 추정할 수 있다. 한편, 난연제 Saytex 8010의 첨가는 유전율 및 유전손실을 증가시키는 결과를 나타내었고, peel strength와 gel content를 감소시켰다. 이는 난연제가 필러의 형태로 첨가되면서, 가교제와 PPE의 가교반응을 일부 방해하기 때문으로 판단할 수 있다. 반면, 납 내열성과 난연성에 있어서는 난연제의 첨가에 의해 향상된 결과를 나타내었다. 개발된 기판소재는 향상된 납 내열성, 난연성, peel

강도를 가지면서도 1 GHz에서의 유전손실이 0.002보다도 작아서 고주파 대역에서 전자기판소재로서 활용하기에 충분할 것이다.

**감사의 글:** 본 연구는 지식경제부의 산업기술개발사업(소재원천기술개발사업)의 연구비 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. TDK, *Electronic Monthly*, **7** (1999).
2. F. Miyashiro and S. Wakabayashi, *Electronics Materials toward Ubiquitous Network Age*, CMCbooks, Tokyo, 2003.
3. *New Trends of Polymers for Electronic Components IV (Japanese)*, ST-TECHNO, Yokohama, 2005.
4. T. Ito, K. Ichinomiya, S. Asami, and T. Yamada, Japanese Patent 238761 (2003).
5. Y. Satsuu, S. Amo, A. Takahishi, N. Watabe, M. Unno, T. Fujieda, H. Akaboshi, and A. Nagai, Japanese Patent 041966 (2005).
6. K. Kaneko, T. Hirose, K. Goto, and A. Hasegawa, Japanese Patent 045318 (2006).
7. S. Sase, Y. Mizuno, D. Fujimoto, and M. Nomoto, *J. Network Polymer (Japanese)*, **22**, 150 (2001).
8. S. Sase, Y. Mizuno, D. Fujimoto, and M. Nomoto, *J. Network Polymer (Japanese)*, **22**, 192 (2001).
9. S. Sase, Y. Mizuno, D. Fujimoto, N. Takano, T. Iijima, H. Negishi, and T. Sugimura, *Proc. of IPC Printed Circuits Expo 2002*, S05-2-1 (2002).
10. D. Fujimoto, Y. Mizuno, N. Takano, S. Sase, H. Negishi, and T. Sugimura, *Proc. of IEEE Polytronic 2002 Conference*, p.114 (2002).
11. Y. Mizuno, D. Fujimoto, N. Takano, S. Sase, T. Iijima, H. Negishi, and T. Sugimura, *Proc. of the 38th IMAPS Nordic Conference*, p.35 (2001).
12. D. K. Kim, S. D. Park, W. S. Lee, M. J. Yoo, S. H. Park, J. K. Lim, and J. B. Kyoung, *Polymer (Korea)*, **31**, 474 (2007).
13. P. R. Dluznieski, *Rubber Chemistry and Technology*, **74**, 451 (2001).
14. Y. D. Kim and S. C. Kim, *Polymer (Korea)*, **19**, 75 (1995).
15. Y. S. Kim, H. S. Min, and S. C. Kim, *Macromol. Res.*, **10**, 60 (2002).
16. H. Mitomo, A. Kaneda, T. M. Quynh, N. Nagasawa, and F. Yoshii, *Polymer*, **46**, 4695 (2005).
17. J. Xu, S. Bhattacharya, K. Moon, J. Lu, B. Englert, and C. P. Wong, *Proc. of the 56th Electronic Components and Technology Conference*, p.1520 (2006).