



# (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

**H05K 1/02** (2006.01) **C08J 5/24** (2006.01) **H05K 1/03** (2006.01)

(52) CPC특허분류

H05K 1/0281 (2013.01) C08J 5/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7010583

(22) 출원일자(국제) **2017년12월20일** 심사청구일자 **2020년04월10일** 

(85) 번역문제출일자 2020년04월10일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/117501

(87) 국제공개번호 **WO 2019/090918** 국제공개일자 **2019년05월16일** 

(30) 우선권주장

201711091388.0 2017년11월08일 중국(CN)

(11) 공개번호 10-2020-0053566

(43) 공개일자 2020년05월18일

(71) 출원인

셍기 테크놀로지 코. 엘티디.

중국, 광동 523808, 동관, 송샨 레이크 내셔널 하이-테크 인더스티리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인더스트리 로드 5호

(72) 발명자

리우, 동리앙

중국, 광동 523808, 동판, 송샨 레이크 내셔널 하이-테크 인더스티리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인더스트리 로드 5호

양, 중치앙

중국, 광동 523808, 동관, 송샨 레이크 내셔널 하이-테크 인더스티리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인더스트리 로드 5호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이기성

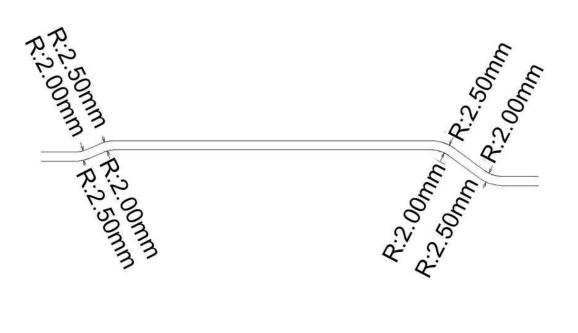
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 인쇄회로기판 및 이의 제조방법

#### (57) 요 약

본 발명은 인쇄회로기판 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 인쇄회로기판은 기판으로서 벤딩 성형이 가능한 동박적층판을 포함하되, 상기 동박적층판은 동박 및 상기 동박에 부착된, 열경화성 수지 조성물에 의해 침지된 기포를 포함하며, 상기 동박적층판의 굽힘 탄성률은 10GPa보다 크고, 60-200℃ 사이에서의 박리강도는 1.0N/mm보다 크며, 동박을 제거한 후, 400MPa보다 큰 최대 응력 값과 4%보다 큰 파괴 스트레인 값을 갖는다. 본 발명의 인쇄회로기판은 한 번 또는 여러 번 스탬핑 성형을 거쳐 굽힘구조를 갖는 인쇄회로기판을 형성한다.

### 대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류

**H05K 1/0366** (2013.01)

(72) 발명자

## 첸, 웬신

중국, 광동 523808, 동관, 송산 레이크 내셔널 하이-테크 인더스타리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인더스트리 로드 5호

## 수, 용징

중국, 광동 523808, 동관, 송산 레이크 내셔널 하이-테크 인더스타리얼 디벨롭먼트 존, 웨스턴 인더스트리 로드 5호

### 명세서

## 청구범위

#### 청구항 1

기판으로서 벤딩 성형이 가능한 동박적층판을 포함하되, 상기 동박적층판은 동박과 상기 동박에 부착되는 열경화성 수지 조성물에 의해 침지된 기포를 포함하며, 상기 동박적층판의 굽힘 탄성률은 10GPa보다 크고, 60~200℃ 사이에서의 박리강도는 1.0N/mm보다 크며, 동박을 제거한 후, 400MPa보다 큰 최대 응력 값과 4%보다 큰 파괴 스트레인 값을 갖는 것을 특징으로 하는 인쇄회로기판.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 열경화성 수지 조성물은, 열경화성 수지, 경화제, 강인화 재료 및 용매를 포함하되, 여기서 열경화성 수지 를 100중량부로 할 때, 경화제는 1~50중량부이며, 강인화 재료는 20~60중량부이고, 용매는 5~50중량부인 것을 특징으로 하는 인쇄회로기판.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 열경화성 수지는 에폭시수지, 바람직하게는 다관능 에폭시수지를 포함하고; 및/또는, 상기 경화제는 페놀수지, 아민계 화합물, 산무수물, 이미다졸계 화합물, 술포늄염, 디시안디아미드, 활성 에스테르 중의 적어도 1종을 포함하며; 및/또는, 상기 강인화 재료는 고무(바람직하게는 코어쉘 구조를 갖는 고무), 페녹시수지, 폴리비닐부티랄(PVB), 나일론, 나노입자(바람직하게는 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 CaCO<sub>3</sub> 나노입자), 올레핀계 블록 공중합체(바람직하게는 폴리메타아크릴산, 부타디엔과 스티렌의 블록 공중합체) 중의 적어도 1을 포함하고; 및/또는, 상기용매는 디메틸포름아미드(DMF), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르(MC), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PM), 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트(PMA), 시클로헥사논, 메틸에틸케톤(MEK), 톨루엔, 크실렌 중의 적어도 1종을 포함하는 인쇄회로기판.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 기포는 유리섬유포 또는 부직포를 포함하는 인쇄회로기판.

## 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 인쇄회로기판은 고밀도 상호접속(HDI) 인쇄회로기판인 것을 특징으로 하는 인쇄회로기판.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 따른 인쇄회로기판을 금형에 넣어, 스탬핑 성형을 수행하는 단계를 포함하며, 상기 금형 설계는 굽힘각도가  $10\sim90^\circ$  이고, 굽힘반경이  $1mm\sim25mm$ 인 굽힘구조를 형성하기 위한 것인 인쇄회로기판 굽힘 성형방법.

## 청구항 7

제 6 항에 있어서,

금형에 넣기 이전에, 상기 인쇄회로기판을 60~200℃의 온도까지 가열하고, 바람직하게는 동박적층판의 열경화성 수지 조성물의 유리전이온도±50℃의 온도까지 가열하는 것을 특징으로 하는 인쇄회로기판 굽힘 성형방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 스탬핑 성형의 조건은,

1)스탬핑 압력: 100~20000 N;

2)압착 결합 성형 유지시간: ≥2 sec;

3)금형온도: 상온(20~35℃), 또는 100℃ 이하로 가열하는 것을 포함하는 인쇄회로기판 굽힘 성형방법.

### 청구항 9

제 6 항에 있어서.

스탬핑 성형을 수행한 인쇄회로기판 중 동박적층판의 층수는 4~14층이고, 두께는 0.2~1 mm인 것을 특징으로 하는 인쇄회로기판 굽힘 성형방법.

#### 청구항 10

굽힘구조를 갖는 고밀도 상호접속(HDI) 인쇄회로기판에 있어서,

제 6 항 내지 제 9 항 중의 어느 한 항에 따른 방법을 사용하여, 한 번 또는 여러 번 스탬핑 성형을 거쳐 제조되되, 굽힘각도는 10~90°이고, 굽힘반경은 1~25mm이며, 바람직하게는, 상기 인쇄회로기판의 벤딩 성형이 필요한 영역에는 간단한 회로만 있으며, 비아홀이 존재하지 않는 것을 특징으로 하는 굽힘구조를 갖는 고밀도 상호접속(HDI) 인쇄회로기판.

#### 발명의 설명

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전자제품 기술분야에 관한 것으로서, 특히 인쇄회로기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

## 배경기술

- [0002] 전자제품이 경박단소화와 다기능 집적화 방향으로 발전하고 배터리의 수명이 부족함에 따라, 인쇄회로기판(PCB)과 전자부품의 삼차원 입체 장착에 대한 수요가 점차 많아지고 있으며, 현재는 삼차원 입체 장착을 구현하기위해, 대부분 경성 및 연성이 결합된 PCB기술을 사용하고 있다. 종래의 경성 및 연성이 결합된 PCB기관은 하나의 PCB인쇄회로기판에 하나 또는 복수의 경성 영역과 하나 또는 복수의 연성 영역을 포함하고, 경성 PCB기판과 연성 (FPCB)기판이 순차적으로 적층되어 조성되며, 도금 쓰루홀(plated through hole)로 전기적 연결을 형성한다. 경성 및 연성이 결합된 PCB는 경성 인쇄기판이 가져야 할지지 작용을 제공할 뿐만 아니라, 연성 기판의 굴곡성도 가지고 있어, 삼차원 조립의 요구를 만족할 수 있으므로, 최근 그 수요가 점점 증가하고 있다. 그러나, 경성 및 연성이 결합된 PCB는 가공 공정이 복잡하고 어려우며, 예를 들면, 경성 PCB는 국부를 중공화한 다음, 압착 결합을 통해 FPCB에 접착되며, 아울러 국부가 중공화된 경성 PCB와 연성 FPCB 사이에 반드시 유동하지 않는 접착 재료를 사용해야 하는데, 이러한 유형의 재료는 적층창이 매우 좁고, 압착 결합 난이도가 매우 높아, 기포와 백반 등 결함이 매우 쉽게 발생하게 되며; 이외, 연성 동박적층판(FCCL)의 폴리이미드(PI) 필름의 표면은 불활성이 크므로, 경성 기판 및 대다수 접착 재료와의 접착력이 높지 않으며, 고무와 아크릴계의 수지 시스템은 PI 필름에 잘 접착될 수 있지만, 내열성 및 치수 안정성 등 성능이 좋지 못하기에, 제품의 신뢰성에 대한 우려가 존재하게 되고, 성품율이 높지 않아, 비용이 매우 높아지게 된다.
- [0003] 많은 연성 및 경성이 결합된 PCB는 정적 벤딩 분야에 사용되되, 여기서 정적 벤딩은, 장착시 한 번만 벤딩하면 되거나, 한 번 벤딩하여 성형된 후 해당 벤딩 영역을 흔들지 않아도 되며, 즉 작업 시 정지 상태에 놓이며, 프린터 레이저 헤드와 달리 흔들리지 않는 것을 의미한다. 그러나, 이러한 정적 벤딩 분야에서, 일반적인 경성 PCB는 벤딩 성형 및 사용 요구를 만족시키지 못한다.
- [0004] 따라서, 정적 벤딩으로 PCB를 장착하는 등 많은 전자제품 분야에서는, 후속의 PCB 장착 사용에 편리하도록 재료가 한 번 스탬핑으로 성형되는 가공 능력을 가지며 충격 성형 과정에서 충격 응력을 잘 견뎌내어 균열되지 않고 분층되지 않으며, 다양한 입체 굴곡 또는 요철 형상으로 스탬핑되어 고정될 것을 요구하고 있다.

### 발명의 내용

## 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 정적 벤딩 장착 PCB 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 목적은 아래의 기술방안에 의해 달성될 수 있다.
- [0007] 본 발명의 일 측면에서는 인쇄회로기판을 제공하며, 해당 인쇄회로기판은 기판으로서 정적 벤딩이 가능한 동박 적충판을 포함하되, 상기 동박적충판은 동박과 상기 동박에 접착된 열경화성 수지 조성물에 의해 침지된 기포 (base cloth)를 포함하며, 상기 동박적충판의 굽힘 탄성률(elastic bending modulus)은 10GPa(바람직하게는 12GPa보다 큼)보다 크고, 60-200℃ 사이에서의 박리강도는 1.0N/mm보다 크며, 동박을 제거한 후, 400Mpa보다 큰 최대 응력 값과 4%보다 큰 파괴 스트레인 값(Fracture strain value)을 갖는다.
- [0008] 일부 실시형태에서, 상기 열경화성 수지 조성물은 열경화성 수지, 경화제, 강인화 재료 및 용매를 포함하되, 여기서 열경화성 수지를 100중량부로 할 때, 경화제는 1-50중량부이며, 강인화 재료는 20-60중량부이고, 용매는 5-50중량부이다.
- [0009] 일부 실시형태에서, 상기 열경화성 수지는 에폭시수지, 바람직하게는 다관능 에폭시수지를 포함하고; 및/또는, 상기 경화제는 페놀수지, 아민계 화합물, 산무수물, 이미다졸계 화합물, 술포늄염(sulfonium salt), 디시안디아 미드, 활성 에스테르 중의 적어도 1종을 포함하며; 및/또는, 상기 강인화 재료는 고무(바람직하게는 코어쉘 구조를 갖는 고무), 페녹시수지, 폴리비닐부티랄(PVB), 나일론, 나노입자(바람직하게는 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 CaCO<sub>3</sub> 나노입자), 올레핀계 블록 공중합체(olefinic block copolymer)(바람직하게는 폴리메타아크릴산, 부타디엔과 스타덴의 블록 공중합체) 중의 적어도 1종을 포함하고; 및/또는, 상기 용매는 디메틸포름아미드(DMF), 에틸렌글리콜모노메틸에테르(MC), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PM), 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트(PMA), 시클로 헥사논, 메틸에틸케톤(MEK), 톨루엔, 크실렌 중의 적어도 1종을 포함한다.
- [0010] 일부 실시형태에서, 상기 기포는 유리섬유포 또는 부직포를 포함한다.
- [0011] 일부 실시형태에서, 상기 인쇄회로기판은 고밀도 상호접속(HDI) 인쇄회로기판이다.
- [0012] 본 발명의 다른 측면에서는 인쇄회로기판 굽힘 성형방법을 제공하며, 상기 방법은, 상기 인쇄회로기판을 금형에 넣어, 스탬핑 성형을 수행하는 단계를 포함하며, 상기 금형 설계는 굽힘각도가 10~90°이고, 굽힘반경이 1mm~25mm인 굽힘구조를 형성하도록 한다
- [0013] 일부 실시형태에서, 금형에 넣기 이전에, 인쇄회로기판을 60-200℃의 온도까지 가열하고, 바람직하게는 동박적 충판의 열경화성 수지 조성물의 유리전이온도±50℃의 온도까지 가열한다.
- [0014] 일부 실시형태에서, 스탬핑 성형의 조건은,
- [0015] 1)스탬핑 압력: 100N-20000N;
- [0016] 2)압착 결합 성형 유지시간: ≥2 sec;
- [0017] 3)금형온도: 상온(20~35℃), 또는 100℃ 이하로 가열하는 것을 포함한다.
- [0018] 일부 실시형태에서, 스탬핑 성형을 수행한 인쇄회로기판 중 동박적층판의 층수는 4-14층이고, 두께는 0.2 mm 1 mm이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 측면에서는 굽힘구조를 갖는 고밀도 상호접속(HDI) 인쇄회로기판을 더 제공하며, 상기 굽힘 구조를 갖는 HDI 인쇄회로기판은 청구항 6 항 내지 청구항 9의 어느 한 항에 따른 방법을 사용하여, 한 번 또는 여러 번 스탬핑 성형을 거쳐 제조되되, 굽힘각도는 10~90°이고, 굽힘반경은 1mm~25mm이며, 바람직하게는, 상기인쇄회로기판의 벤딩 성형이 필요한 영역에는 간단한 회로만 있으며, 비아홀이 존재하지 않는다.

## 발명의 효과

- [0020] 본 발명은 아래의 이점 중의 적어도 하나를 가질 수 있다.
- [0021] 1. 본 발명의 동박적층판과 해당 동박적층판을 사용한 인쇄회로기판은 일정한 온도 범위 내에서 기계적 힘의 작용하에 소성변형될 수 있으며, 기계적 힘을 해제하고 상온으로 복원할 경우, 원래의 변형에 의해 발생된 형상은

변하지 않고, 고정 성형될 수 있으며, 즉 일정한 강성을 가져 응력 작용에 의해 발생하는 변형을 견뎌냄으로써 파괴되지 않으며, 변형 스트레인 량을 갖는다.

- [0022] 2. 인쇄회로기판의 생산공정흐름이 간단하고, 연성 및 경성이 결합된 인쇄회로기판의 제조 공정이 필요없으므로, 효율을 향상시키고, 비용을 절약한다.
- [0023] 3. 인쇄회로기판은 한 번 또는 여러 번 굽힘 성형되는 가공 능력을 가지며, 굽힘 성형 과정에서 충격 응력을 잘 견뎌내어 균열되지 않고 분층되지 않으며, 다양한 입체 굽힘 또는 요철 형상으로 스탬핑되어 고정될 수 있어, 후속의 정적 굽힘 장착 사용에 편리하며, 특히 HDI 인쇄회로기판에 적용하게 된다.

### 도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 5 가지 유형의 응력-스트레인 곡선을 나타낸다.

도 2는 인장강도 및 인장률 시험방법에 따라 획득한 본 발명의 동박적충판의 하나의 전형적인 응력(F)-스트레인(L) 곡선을 나타낸다.

도 3은 본 출원의 실시예 1에서 벤딩 성형된 PCB의 굽힘반경을 나타낸다.

도 4는 본 출원의 실시예 1에서 벤딩 성형된 PCB의 굽힘각도를 나타낸다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 강인화 재료를 함유한 열경화성 수지 조성물이 침지된 유리섬유포 등 기포를 이용하여 프리프레그를 제조하고, 이러한 프리프레그와 동박을 적충하여 복합하며, 완전히 경화시킨 후 강하고 유연한(또는 단단하고 유연함) 특징을 갖는 동박적충판을 획득할 수 있으며, 이러한 동박적충판을 사용하여 정적 벤딩 작창이 가능한 인쇄회로기판(PCB)을 제조할 수 있는 것을 의외로 발견하게 되었다.
- [0026] 단단하고 유연한 특징을 갖는 재료의 응력-스트레인 곡선은 도 1에 도시된 곡선 2와 같다. 도 1에서, 각 곡선이 대표하는 재료의 특징은 아래와 같다. 1.단단하고 취약함; 2.단단하고 유연함; 3.단단하고 강함; 4.부드럽고 유연함; 5. 부드럽고 약함.
- [0027] 상기 발견에 기반하여, 본 발명은 벤딩 성형이 가능한 동박적층판, 인쇄회로기판 및 이의 제조방법을 제공한다. 이하, 본 발명의 각 측면을 상세하게 기술하도록 한다.
- [0028] 동박적층판
- [0029] 본 발명의 일 측면에서는 벤딩 성형이 가능한 동박적충판을 제공하며, 상기 동박적충판은 동박과 상기 동박에 부착되는 상기 열경화성 수지 조성물에 의해 침지되는 기포를 포함한다.
- [0030] -열경화성 수지 조성물-
- [0031] 본 발명에서, 기포를 침지시키기 위한 열경화성 수지 조성물은, 열경화성 수지, 경화제, 강인화 재료 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0032] 일부 실시방안에서, 열경화성 수지는, 에폭시수지, 페놀수지, 폴리이미드수지, 요소-포름알데히드수지(ureaformaldehyde resins), 멜라민수지, 불포화 폴리에스테르, 폴리우레탄수지 등을 포함할 수 있으며, 여기서, 열 경화성 수지가 에폭시수지인 것이 바람직하다.
- [0033] 에폭시수지의 구체적인 예시는, 비스페놀 A형 에폭시수지, 비스페놀 F형 에폭시수지, 비스페놀 S형 에폭시수지, 아르알킬 에폭시수지, 페놀 노볼락형 에폭시수지(phenol novolac type epoxy resin), 알킬페놀 노볼락형 에폭시수지(alkylphenol novolac type epoxy resin), 비스페놀형 에폭시수지, 나프탈렌형 에폭시수지, 디시클로펜타디엔형 에폭시수지, 페놀화합물과 페놀성수산기를 갖는 방향족 알데히드가 축합되어 이루어진 에폭사이드, 트리글리시딜 이소시아누레이트, 지환식 에폭시수지 등을 포함할 수 있다. 상황에 따라, 이러한 에폭시수지를 단독으로 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0034] 바람직하게는, 에폭시수지는 하나의 분자에 두 개 이상의 에폭시기(바람직하게는 세 개 이상의 에폭시기)를 포함하는 다관능 에폭시수지이다. 이러한 에폭시수지는 시판되고 있는 에폭시수지, 예를 들면, JER1003(미쓰비시화학사에서 제조하고, 메틸기는 7 내지 8 개이며, 이관능이고, 분자량은 1300임), EXA-4816(디아이씨사에서 제조하고, 분자량은 824이며, 메틸기는 복수 개이고, 이관능임), YP50(신일본 제철 스미토모 금속 화학사에서 제

조하고, 분자량은 60000 내지 80000이며, 메틸기는 복수 개이고, 이관능임), DER593(다우케미칼에서 제조하고, 다관능 에폭시수지임), EPIKOTE 157(Resolution사에서 제조하고, 다관능 에폭시수지임) 등을 사용할 수 있다.

- [0035] 일부 실시방안에서, 열경화성 수지 조성물 중의 경화제는 열경화성 수지의 종류에 따라 결정될 수 있다. 에폭시 수지일 경우, 경화제는 페놀수지, 아민계 화합물, 산무수물, 이미다졸계 화합물, 술포늄염, 디시안디아미드, 활성 에스테르 중의 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 활성 에스테르 경화제는 지방족 고리형 탄화수소 구조를 통해 연결된 페놀계 화합물, 이관능성 카르복실산 방향족 화합물 또는 산할로겐화물 및 모노히드록시 화합물을 반응시켜 얻어진다. 상기 이관능성 카르복실산 방향족 화합물 또는 산할로겐화물의 사용량은 1mol이고, 지방족 고리형 탄화수소 구조를 통해 연결된 페놀계 화합물의 사용량은 0.05~0.75mol이며, 모노히드록시 화합물의 사용량은 0.25~0.95mol이다. 활성 에스테르 경화제는 하기 구조식을 갖는 활성 에스테르를 포함할 수 있다.

- [0038] 여기서 식 중의 X는 벤젠고리 또는 나프탈렌고리이고, j는 0 또는 1이며, k는 0 또는 1이고, n은 평균 반복단위가 0.25-1.25임을 나타낸다.
- [0039] 일부 실시방안에서, 경화제는 페놀수지, 아민계 화합물, 이미다졸계 화합물 및 디시안디아미드인 것이 바람직하다. 이러한 경화제를 단독으로 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 구체적으로 경화제는 페놀수지 (예를 들면 페놀 노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지 등), 디아미노 디페닐설폰(DDS), 디시안디아미드(DICY), 디메틸 이미다졸(2-MI) 등을 포함할 수 있다.
- [0040] 100중량부의 열경화성 수지에 대하여, 경화제의 사용량은 일반적으로 1-50중량부, 예를 들면 1-40, 또는 1-30중 량부일 수 있다. 에폭시수지일 경우, 에폭시수지의 에폭시 당량과 페놀수지의 히드록실기의 당량비가 1:1~0.95, 또는 에폭시수지와 아미노기의 당량비가 1:0.6~0.4이 되도록 경화제의 사용량을 제어할 수 있다.
- [0041] 일부 실시방안에서, 강인화 재료는 고무, 페녹시수지, 폴리비닐부티랄(PVB), 나일론, 나노입자, 올레핀계 블록 공중합체 중의 적어도 1종을 포함한다. 이러한 강인화 재료는 에폭시수지 등 열경화성 수지와의 상용성, 강인화 효과(상응하는 응력 스트레인 요구 값에 도달함(아래의 설명을 참조)) 등에 따라 선택된다. 여기서 고무는 코어 쉘 구조를 갖는 고무, 예를 들면 메틸 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌(MBS) 코어쉘형 공중합 수지, 고무-에폭 시형 코어쉘 수지 등인 것이 바람직하며, 대표적으로 시판되고 있는 것은 일본 카네카사의 M-521, MX-395 등을 포함한다. 나노입자는 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 등을 포함하고, 이의 입경은 일반적으로 10-500 nm이다. 올레핀계 블록 공중합체는 부동한 종류의 올레핀을 공중합하여 형성된 블록 공중합체이며, 예를 들면 폴리메타 아크릴산, 부타디엔과 스티렌의 블록 공중합체이다.
- [0042] 강인화 재료는 단독으로 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 나노입자와 강인화 재료 (예를 들면 코어쉘고무, 페녹시수지, PVB, 나일론, 올레핀계 블록 공중합체, 또는 이들의 혼합물)를 1:10 내지 2:1의 중량비로 조합하여 사용할 수 있다.
- [0043] 우수한 강인화 효과를 달성하기 위해, 100중량부의 열경화성 수지에 대하여, 강인화 재료의 총 사용량은 일반적으로 20-60중량부, 예를 들면, 20-50중량부, 또는 30-60중량부일 수 있다.
- [0044] 일부 실시방안에서, 용매는 디메틸포름아미드(DMF), 에틸렌글리콜 모노메틸에테르(MC), 프로필렌글리콜 모노메틸에테르(PM), 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트(PMA), 시클로헥사논, 메틸에틸케톤(MEK), 톨루엔, 크실렌중의 적어도 1종을 포함할 수 있다. 100중량부의 열경화성 수지에 대하여, 용매의 사용량은 일반적으로 5-50중량부, 예를 들면 10-50, 20-50중량부 등이며, 이로써 점도가 300-600 cPa·s인 접착액을 형성한다.
- [0045] 일부 실시방안에서, 본 발명의 효과가 손실되지 않는 범위 내에서, 열경화성 수지 조성물은 충전재 또는 조제, 예를 들면 난연제, 레벨링제, 착색제, 분산제, 커플링제, 발포제 등을 더 포함할 수 있다. 여기서 난연제는 유기 난연제, 예를 들면 테트라브로모 비스페놀A, DOPO, 포스페이트 중의 1종 또는 여러 종일 수 있다.
- [0046] -기포-

[0037]

[0047] 일부 실시방안에서, 기포는 유리섬유포 또는 부직포를 포함한다. 유리섬유포는 7628, 2116, 1080, 106, 1037,

1027, 1017 등 다양한 규격을 선택하여 사용할 수 있다.

- [0048] -동박-
- [0049] 일부 실시방안에서, 동박은 10Z, 1/20Z, 1/30Z 등 부동한 규격을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0050] -정적 벤딩이 가능한 동박적층판-
- [0051] 본 발명의 정적 벤딩이 가능한 동박적충판은 일정한 온도 범위 내에서 기계적 힘의 작용하에 소성변형될 수 있으며, 기계적 힘을 해제하고 상온으로 복원할 경우, 원래의 변형에 의해 발생된 형상은 변하지 않고, 고정 성형될 수 있다.
- [0052] 일부 실시방안에서, 동박적충판의 굽힘 탄성률은 10GPa보다 크고, 60-200℃ 사이에서의 박리강도는 1.0N/mm보다 크며, 동박을 제거한 후, 400Mpa보다 큰 최대 응력 값과 4%보다 큰 파괴 스트레인 값을 갖는다.
- [0053] 상기 응력 스트레인 값은 아래의 인장강도 및 인장률 시험방법으로 측정된다.
- [0054] 재료 인장강도 및 인장률 시험방법:
- [0055] A.시험장치/또는 재료
- [0056] -재료 시험기
- [0057] ISO3384 표준 인장압축 시험기로서, 해당 장치의 인장 지그는 안정한 속도로 작동할 수 있다. 하중측정 시스템의 오차는 ±1%를 초과하지 않는다.
- [0058] -금속박을 완전히 제거할 수 있는 에칭 시스템.
- [0059] -버어니어 캘리퍼스(0.02mm까지 정확함) 또는 마이크로미터(0.002mm까지 정확함)
- [0060] -샘플
- [0061] (1)치수와 형상
- [0062] 샘플의 치수는 250mm X 25mm이고, 샘플의 두께는 0.4mm를 추천하며, 샘플의 가장자리에는 크랙, 분충 등 결함이 없어야 한다. 그렇지 않을 경우, 연마지 또는 등가적 도구로 연마한다(가장자리는 둥근 모서리를 형성하지 않음).
- [0063] (2)수량과 샘플링
- [0064] 변동 계수(coefficient of variation)가 5%보다 작은 경우, 매번 열 개의 샘플 즉 종방향으로 다섯 개, 횡방향으로 다섯 개를 사용한다(전체 샘플 플레이트 또는 작은 플레이트에서 절취함). 변동 계수가 5%보다 큰 경우, 각 방향의 샘플 수량이 열 개보다 적어서는 안되며, 열 개의 유효한 샘플을 확보해야 한다.
- [0065] (3)에칭방법으로 에칭하여 모든 금속피복층을 제거한다.
- [0066] B.인장 시험 절차
- [0067] -샘플 치수의 측정
- [0068] 샘플의 폭 및 두께를 측정하여 기록하고, 폭은 0.02mm까지 정확하며, 두께는 0.002mm까지 정확하다.
- [0069] -측정
- [0070] (1)샘플을 그립하여, 샘플의 중심선과 상하 지그의 정렬 중심선이 일치하도록 한다.
- [0071] (2)상하 지그의 간격을 125mm±0.5mm로 조절한다.
- [0072] (3)로딩속도는 12.5mm/min이다.
- [0073] (4)인장탄성률의 계산을 설정할 때, 스트레인의 0.05% 내지 0.25% 사이의 부분을 취한다.
- [0074] (5)시험을 수행하여, 응력-스트레인 곡선을 제작한다.
- [0075] (6) 명백한 내부 결함이 존재하는 샘플은 폐기한다.
- [0076] (7)샘플은 지그 내에서 파손되거나 샘플의 파괴 측에서 클램핑 측까지의 거리가 10mm보다 작으면 폐기한다.

[0077] C.계산

[0078] -하기 식에 따라 각 샘플의 인장강도를 계산한다.

 $\tau_t = \frac{F}{b \cdot d}$ 

[0080] 식 중:

[0079]

[0081]

[0084]

[0086]

τ<sub>T</sub> : 인장강도, MPa

[0082] F: 파괴 하중 또는 최대 하중, N

[0083] b: 샘플의 폭, mm

d: 샘플의 두께, mm

[0085] -하기 식에 따라 각 샘플의 인장탄성률을 계산한다.

 $E_t = \frac{\sigma'' - \sigma'}{\varepsilon'' - \varepsilon'}$ 

[0087] 식 중:

[0088]  $E_t$ : 인장탄성률, MPa

[0089]  $\sigma$ ": 스트레인  $\varepsilon$ " =  $0.25\%\varepsilon$  일 때 측정하여 얻은 인장 응력 값, MPa

 $\sigma$  : 스트레인  $\varepsilon$  = 0.05% $\varepsilon$  일 때 측정하여 얻은 인장 응력 값, MPa

[0091] -평균 인장강도 및 인장탄성률을 계산하고, 단위로서 MPa를 사용한다.

[0092] 도 2는 상기 인장강도 및 인장률 시험방법에 따라 획득한 동박적층판의 하나의 전형적인 응력-스트레인 곡선을 나타낸다. 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 동박적층판(에칭하여 금속피복층을 제거한 후)은 400Mpa보다 큰 최대 응력 값과 4%보다 큰 파괴 스트레인 값을 갖는다.

[0093] -동박적층판을 제조하는 방법-

[0094] 일부 실시방안에서, 본 발명의 동박적층판은 아래의 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0095] -프리프레그의 제조-

[0096] 본 발명의 접착액 형태의 열경화성 수지 조성물을 사용하여 기포를 침지시키거나 도포한 후, 100-200℃에서 1-10분(예를 들면 3-10분) 동안 가열함으로써, 프리프레그(반경화의 B스테이지 상태)를 얻는다. 프리프레그의 수지함량은 40-70함량% 사이로 제어할 수 있으며, 프리프레그의 수지유동도는 10-30% 사이로 제어할 수 있다.

[0097] -동박적층판의 제조-

[0098] 잘라낸 프리프레그를 동박에 적충하고, 1-3℃/min의 승온속도로 열압하되, 최대 압력은 300-500PSI이며, 최고 온도인 180-200℃에서 30-120분(예를 들면 60-120분) 동안 유지함으로써, 동박적충판을 얻는다.

[0099] 일부 실시방안에서, 본 발명의 동박적충판을 스탬핑 금형에서 스탬핑 성형할 수 있다. 바람직하게는, 스탬핑 온 도는 동박적충판(열경화성 수지 조성물)의 Tg 값의 ±50℃에서 선택하며, ±30℃의 범위 내에서 선택하는 것이 바람직하다.

[0100] 인쇄회로기판(PCB)

[0101] 본 발명의 다른 측면에서는 굽힘 성형이 가능한 PCB를 제공하며, 상기 PCB는 기판으로서 상기 동박적층판을 포함한다.

- [0102] 일부 실시방안에서, 상기 PCB는 HDI-PCB(고밀도 상호접속 인쇄회로기판)이다.
- [0103] 일부 실시방안에서, 상기 PCB는 상기 동박적층판에서 종래의 PCB 제조 공정에 따라 제조된다.
- [0104] 일부 실시방안에서, 상기 PCB의 벤딩 성형이 필요한 영역에는 간단한 회로만 있으며, 비아홀이 존재하지 않는다.
- [0105] 인쇄회로기판 굽힘 성형방법
- [0106] 본 발명의 다른 측면에서는 인쇄회로기판 굽힘 성형방법을 제공하며, 상기 방법은, 전술한 인쇄회로기판을 금형에 넣어, 스탬핑 성형을 수행하여, 필요한 단턱을 생성함으로써, 삼차원 입체 장착에 적용되도록 하는 단계를 포함한다.
- [0107] 일부 실시방안에서, 금형은 부동한 벤딩반경(2-50mm)과 벤딩각도(10-90°)에 따라 미리 설계된다.
- [0108] 일부 실시방안에서, 금형에 넣기 이전에, 상기 인쇄회로기판을 60-200℃의 온도까지 가열한다.
- [0109] 일부 실시방안에서, 스탬핑 성형의 성형온도는 동박적층판의 열경화성 수지 조성물의 유리전이온도±50℃(바람 직하게는 ±30℃)이며, 정형시간은 2 sec보다 크거나 같다.
- [0110] 일부 실시방안에서, 스탬핑 성형의 조건은,
- [0111] 1)스탬핑 압력: 100N-20000N;
- [0112] 2)압착 결합 성형 유지시간: ≥2 sec;
- [0113] 3)금형온도: 상온(20~35℃), 또는 100℃ 이하로 가열하는 것을 포함한다.
- [0114] 일부 실시방안에서, 기타 금형클램핑 파라미터는 금형클램핑 속도가 0~2000mm/min이고 금형클램핑 압력 값의 상한이 100~20000N인 것을 포함할 수 있다.
- [0115] 일부 실시방안에서, 스탬핑 성형을 수행한 인쇄회로기판 중 동박적층판의 층수는 4-14층일 수 있고, 두께는 0.2 mm-1 mm일 수 있다.
- [0116] 일부 실시방안에서, 한 번 또는 여러 번 스탬핑 성형을 수행함으로써, 다양한 굽힘 성형을 구현할 수 있다.
- [0117] 굽힘구조를 갖는 고밀도 상호접속(HDI) 인쇄회로기판
- [0118] 본 발명의 또 다른 측면에서는 굽힘구조를 갖는 고밀도 상호접속(HDI) 인쇄회로기판을 제공하며, 해당 인쇄회로 기판은 상기 굽힘 성형방법으로 제조될 수 있다.
- [0119] 일부 실시방안에서, 상기 HDI 인쇄회로기판은 10~90°의 굽힘각도와 1mm~25mm의 굽힘반경을 갖는다.
- [0120] 일부 실시방안에서, 상기 HDI 인쇄회로기판의 벤딩 성형이 필요한 영역에는 간단한 회로만 있으며, 비아홀이 존재하지 않는다.
- [0121] 일부 실시방안에서, 상기 HDI 인쇄회로기판은 한 번 또는 여러 번 성형하여 제조될 수 있다.
- [0122] 이하 구체적인 실시예를 결합하여, 본 발명의 기술방안을 더 상세히 설명하도록 한다. 이러한 실시예는 예시적 인 것일 뿐 본 발명의 범위를 한정하지 않는다.
- [0123] 실시예 1:
- [0124] 1.접착액의 구성: 강인화 재료로서 5중량부의 고무(일본 카네카사의 M-521), 10중량부의 코어쉘고무(일본 카네 카사의 MX-395)와 20중량부의 나노 SiO<sub>2</sub>(에보니크사의 Nanopol A 710)를 선택하여 100중량부의 다관능 에폭시수 지(DOW 화학사의 DER593 수지)와 혼합하고, 페놀수지(DOW 화학사의 XZ92741 수지)를 첨가하여 에폭시 당량과 히드록실기의 당량비가 1:1이 되도록 하며, 적당량의 MEK 유기용매를 넣어 접착액을 구성하되, 접착액의 점도를 300-600cPaS 사이로 제어한다.
- [0125] 2.프리프레그의 제조: 먼저 상기 접착액을 유리섬유포(2116 유리섬유포)에 침지하여 글루잉하고, 다음 오븐에 넣어 100-200℃에서 3-10분 동안 가열하여 베이킹함으로써, 상기 수지 조성물이 반경화 B스테이지 상태에 도달하도록 한다.
- [0126] 3.동박적층판의 제조: 10Z 동박을 선택하고, 상기 프리프레그와 조합하여 적층기에 넣되, 승온속도는 1-3℃/min

이고, 플레이트를 누르는 최대 압력은 300-500PSI이며, 재료는 최고 온도인 180-200℃에서 60-120분 동안 유지한다.

- [0127] 4.PCB의 제조: 상기 동박적층판로 종래의 PCB 제조 공정에 따라 PCB를 제조하며, PCB판의 벤딩 성형이 필요한 국부 영역에는 간단한 회로만 있다.
- [0128] 5.PCB 벤딩 성형: (1)먼저 상기 PCB판을 60℃까지 가열하고; (2)PCB 가열 온도가 안정된 후, 스탬핑 금형에 넣어 10000N의 압력으로 5초 동안 압착 결합을 진행하며, 다음 금형을 열어 PCB판을 꺼낸다. 얻어진 PCB의 굽힘반 경과 굽힘각도는 도 3, 도 4에 도시된 바와 같다.
- [0129] 6.상기 PCB에 대하여 겉보기, 탄성률, 열충격(288℃/10S), 리플로우 납땜(Reflow Soldering)(최대 안정 280 ℃), 이온이동 저항성(CAF) 등 관련 특징을 시험하고, 명세서에서 기술한 인장강도 및 인장률 시험방법에 따라 응력 스트레인 값을 측정한다.
- [0130] 실시예 2:
- [0131] 아래의 접착액의 구성 이외에, 실시예 1과 같은 방식으로 동박적층판과 PCB를 제조한다.
- [0132] 접착액의 구성: 강인화 재료로서 20중량부의 페녹시(HEXION사의 53BH35)와 10중량부의 코어쉘고무CSR(일본 카네 카사의 MX-395)를 선택하여 100중량부의 다관능 에폭시수지(Resolution사의 EPIKOTE 157 수지)와 혼합하고, 2.5중량부의 디시안디아미드 및 적당량의 DMF 유기용매를 첨가하여 접착액을 구성하되, 접착액의 점도를 300-600cPaS 사이로 제어한다.
- [0133] PCB 벤딩 성형: (1)먼저 상기 PCB판을 120℃까지 가열하고; (2)PCB 가열 온도가 안정된 후, 스탬핑 금형에 넣어 100N의 압력으로 100초 동안 압착 결합을 진행하며, 다음 금형을 열어 PCB판을 꺼낸다. 얻어진 PCB의 굽힘반경 와 굽힘각도는 실시예 1과 같다.
- [0134] 실시예 1의 방법에 따라 겉보기, 탄성률, 응력 스트레인 값, 열충격, 리플로우 납땜, CAF 등 관련 특징을 시험한다.
- [0135] 실시예 3:
- [0136] 아래의 접착액의 구성 이외에, 실시예 1과 같은 방식으로 동박적층판과 PCB를 제조한다.
- [0137] 접착액의 구성: 강인화 재료로서 20중량부의 PVB(미국 솔루티아사의 B90), 8중량부의 나노 SiO<sub>2</sub>(에보니크사의 Nanopolo A710)와 5중량부의 블록 공중합체(아케마사의 Nanostrength ®M52N)를 선택하여 100중량부의 다관능 에폭시수지(DOW 화학사의 DER593 수지)와 혼합하고, 3중량부의 디시안디아미드 및 적당량의 DMF 또는 PM 유기용 매를 첨가하여 접착액을 구성하되, 접착액의 점도를 300-600cPaS 사이로 제어한다.
- [0138] PCB 벤딩 성형: (1)먼저 상기 PCB판을 200℃까지 가열하고; (2)PCB 가열 온도가 안정된 후, 스탬핑 금형에 넣어 20000N의 압력으로 2초 동안 압착 결합을 진행하며, 다음 금형을 열어 PCB판을 꺼낸다. 얻어진 PCB의 굽힘반경과 굽힘각도는 실시에 1과 같다.
- [0139] 실시예 1의 방법에 따라 겉보기, 탄성률, 응력 스트레인 값, 열충격, 리플로우 납땜, CAF 등 관련 특징을 시험하다.
- [0140] 실시예 4:
- [0141] 아래의 접착액의 구성 이외에, 실시예 1과 같은 방식으로 동박적층판과 PCB를 제조한다.
- [0142] 접착액의 구성: 20중량부의 나일론(미국듀폰사의 ST801A)과 8중량부의 나노 SiO<sub>2</sub>(에보니크사의 Nanopol A710)를 선택하여, 100중량부의 다관능 에폭시수지(DOW 화학사의 DER593 수지)와 혼합하고, 에폭시 당량과 히드록실기의 당량비가 1:1이 되도록 페놀수지(Resolution사의 EPIKURE YLH129B65)를 첨가하며, 적당량의 MEK 유기용매를 넣어 접착액을 구성하되, 접착액의 점도를 300-600cPaS 사이로 제어한다.
- [0143] PCB 벤딩 성형: (1)먼저 상기 PCB판을 100℃까지 가열하고; (2)PCB 가열 온도가 안정된 후, 스탬핑 금형에 넣어 10000N의 압력으로 10초 동안 압착 결합을 진행하며, 다음 금형을 열어 PCB판을 꺼낸다. 얻어진 PCB의 굽힘반경 과 굽힘각도는 실시에 1과 같다.
- [0144] 실시예 1의 방법에 따라 겉보기, 탄성률, 응력 스트레인 값, 열충격, 리플로우 납땜, CAF 등 관련 특징을 시험

한다.

- [0145] 실시예 5:
- [0146] 아래의 접착액의 구성 이외에, 실시예 1과 같은 방식으로 동박적층판과 PCB를 제조한다.
- [0147] 접착액의 구성: 강인화 재료로서 25중량부의 블록 공중합체(아케마사의 Nanostrength ®M52N)와 8중량부의 나노 SiO<sub>2</sub>(에보니크사의 Nanopol A710)를 선택하여 100중량부의 시아네이트수지(후이평사의 HF-10)와 혼합하고, 20중 량부의 페놀수지(RESOLUTION사의 EPIKURE YLH129B65) 및 적당량의 MEK 유기용매를 첨가하여 접착액을 구성하되, 접착액의 점도를 300-600cPaS 사이로 제어한다.
- [0148] PCB 벤딩 성형: (1)먼저 상기 PCB판을 200℃까지 가열하고; (2)PCB 가열 온도가 안정된 후, 스탬핑 금형에 넣어 10000N의 압력으로 20초 동안 압착 결합을 진행하며, 다음 금형을 열어 PCB판을 꺼낸다. 얻어진 PCB의 굽힘반경 과 굽힘각도는 실시에 1과 같다.
- [0149] 실시예 1의 방법에 따라 겉보기, 탄성률, 응력 스트레인 값, 열충격, 리플로우 납땜, CAF 등 관련 특징을 시험한다.
- [0150] 실시예 6:
- [0151] 아래의 접착액의 구성 이외에, 실시예 1과 같은 방식으로 동박적층판과 PCB를 제조한다.
- [0152] 접착액의 구성: 강인화 재료로서 20중량부의 페녹시수지(신일본 제철 화학사의 ERF-001), 10중량부의 PVB(미국 솔루티아사의 B90)와 5중량부의 나노SiO<sub>2</sub>(에보니크사의 Nanopolo A710)를 선택하여 50중량부의 PPO 수지(예를 들면 사빅사의 MX90) 및 100중량부의 에폭시수지(DOW 화학사의 DER593 수지)와 혼합하고, 20중량부의 페놀수지 (RESOLUTION사의 EPIKURE YLH129B65) 및 적당량의 MEK 유기용매를 첨가하여 접착액을 구성하되, 접착액의 점도를 300-600cPaS 사이로 제어한다.
- [0153] PCB 벤딩 성형: (1)먼저 상기 PCB판을 180℃까지 가열하고; (2)PCB 가열 온도가 안정된 후, 스탬핑 금형에 넣어 10000N의 압력으로 30초 동안 압착 결합을 진행하며, 다음 금형을 열어 PCB판을 꺼낸다. 얻어진 PCB의 굽힘반경 과 굽힘각도는 실시에 1과 같다.
- [0154] 실시예 1의 방법에 따라 겉보기, 탄성률, 응력 스트레인 값, 열충격, 리플로우 납땜, CAF 등 관련 특징을 시험한다.
- [0155] 비교예 1:
- [0156] 아래의 접착액의 구성 이외에, 실시예 1과 같은 방식으로 PCB를 제조하고 벤딩 성형을 수행하며, 상응하는 성능을 시험한다.
- [0157] 접착액의 구성: 100중량부의 다관능 에폭시수지(DOW 화학사의 DER593 수지)를 선택하고, 2-3중량부의 디시안디 아미드 및 적당량의 DMF 유기용매를 첨가하여 접착액을 구성하되, 접착액의 점도를 300-600cPaS 사이로 제어한 다.
- [0158] 비교예 2:
- [0159] 아래의 접착액의 구성 이외에, 실시예 1과 같은 방식으로 PCB를 제조하고 벤딩 성형을 수행하며, 상응하는 성능을 시험한다.
- [0160] 접착액의 구성: 10중량부의 니트릴고무(예를 들면 일본 카네카사의 M-521)와 100중량부의 다관능 에폭시수지 (DOW 화학사의 DER593 수지)를 혼합하고, 2-3중량부의 디시안디아미드 및 적당량의 DMF 유기용매를 첨가하여 접 착액을 구성하되, 접착액의 점도를 300-600cPaS 사이로 제어한다.

[0161] 시험 결과를 비교하면 아래의 표에 도시된 바와 같다:

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	비교예 1	비교예 2
탄성률	16	17	19	11	18	18	17	9
응력 값	450	500	800	410	600	580	500	380
스트레인 값	4.1	5.5	4.4	7.5	6.6	5.8	3.3	7.5
굽힘 성형	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	PASS	NG	NG
굽힘 후	크랙	크랙 없음						
겉보기	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	
열충격(횟수)	>10	>10	>10	>10	>10	>10	분층	>10
리플로우 납땜(횟수)	>10	>10	>10	>10	>10	>10	분층	블리스터링
CAF(시간)	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	>1000	<500	<500
단락 또는 단로	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음

[0162]

[0163]

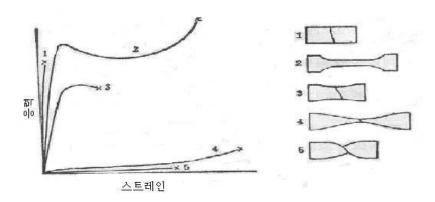
[0164]

상기 내용은 단지 본 발명의 일부 실시예일 뿐, 본 분야의 당업자는 본 발명의 기술 방안과 기술 구상에 따라 기타 상응되는 다양한 변경과 변형을 진행할 수 있으며, 이러한 변경과 변형은 모두 본 발명의 청구항의 범위내에 속해야 한다.

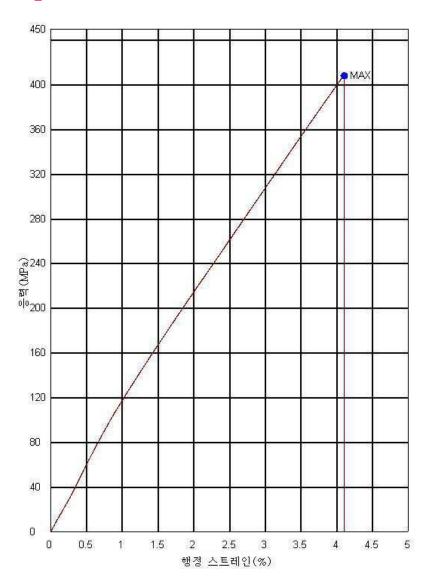
본 발명에서는 상기 실시예를 통해 본 발명의 상세한 방법을 설명하였지만, 본 발명은 상기 상세한 방법에 한정되지 않으며, 즉 본 발명이 반드시 상기 상세한 방법에 의존하여야만 실시할 수 있다는 것을 의미하지 않는다. 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자에게 있어서, 본 발명에 대한 어떠한 개선, 본 발명의 제품에 대한 각 원료의 등가적 교체 및 보조 성분의 첨가, 구체적인 방식 등은 모두 본 발명의 보호범위와 개시 범위 내에 속해야하는 것은 자명한 것이다.

## 도면

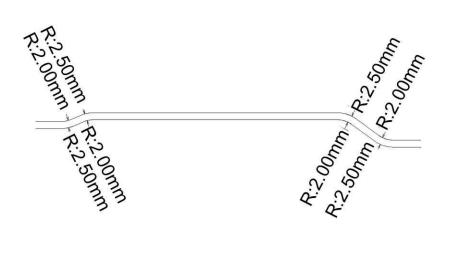
## 도면1



## 도면2



## 도면3



# 도면4

