



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월03일
(11) 등록번호 10-2084283
(24) 등록일자 2020년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 3/02 (2006.01) H01B 3/22 (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01B 3/025 (2013.01)
H01B 3/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0180171
(22) 출원일자 2015년12월16일
심사청구일자 2018년02월05일
(65) 공개번호 10-2017-0071931
(43) 공개일자 2017년06월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060100980 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
박교성
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
강정안
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정순성

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 오주철

(54) 발명의 명칭 전기절연재용 조성물, 이를 이용하여 제조된 전기절연막 및 이를 포함하는 회로기판 및 전자 소자

(57) 요약

본 명세서는 전기절연재용 조성물, 이를 이용하여 제조된 전기절연막, 전기절연막을 포함하는 회로기판 및 전기절연막을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H05K 3/46 (2019.01)

H05K 3/4605 (2013.01)

(72) 발명자

박순용

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박시영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(56) 선행기술조사문헌

KR1020020002731 A

KR1020050040275 A

KR1020150040129 A

KR1020050053096 A*

KR1020120107665 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며,

상기 다공성 유기금속 입자는 유기리간드에 금속이온이 배위결합된 3차원 결정 네트워크로 형성된 다수의 기공을 가진 금속유기구조체(MOF, metal organic framework)이고,

상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 주기율표의 1족 및 2족으로 이루어진 금속 중 선택된 금속의 이온인 것인 전기절연재용 조성물.

청구항 2

유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며,

상기 다공성 유기금속 입자는 유기리간드에 금속이온이 배위결합된 3차원 결정 네트워크로 형성된 다수의 기공을 가진 금속유기구조체(MOF, metal organic framework)이고,

상대습도가 5%인 분위기에서, 상기 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지되는 것인 전기절연재용 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 다공성 유기금속 입자의 기공크기는 3nm 이하인 것인 전기절연재용 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상대습도가 5%인 분위기에서, 상기 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지되는 것인 전기절연재용 조성물.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 다공성 유기금속 입자의 유기 리간드는 헤테로고리기계 리간드, 카르복실산계 리간드, 설포네이트계 리간드 및 포스포네이트계 리간드 중 적어도 하나를 포함하는 것인 전기절연재용 조성물.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 전기절연재용 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 다공성 유기금속 입자의 함량은 10중량% 이상 90중량% 이하인 것인 전기절연재용 조성물.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 전기절연재용 조성물은 용매, 바인더, 분산제 및 Leveling agent 중 적어도 하나를 더 포함하는 것인 전기절연재용 조성물.

청구항 9

청구항 1 또는 2의 전기절연재용 조성물로 제조된 것인 전기절연막.

청구항 10

유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며,

상기 다공성 유기금속 입자는 유기리간드에 금속이온이 배위결합된 3차원 결정 네트워크로 형성된 다수의 기공을 가진 금속유기구조체(MOF, metal organic framework)이고,

상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 주기율표의 1족 및 2족으로 이루어진 금속 중 선택된 금속의 이온인

것인 전기절연막.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 전기절연막의 유전상수(k)는 3 이하인 것인 전기절연막.

청구항 12

청구항 10의 전기절연막을 포함하는 것인 회로기판.

청구항 13

청구항 10의 전기절연막을 포함하는 것인 전자 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 전기절연재용 조성물, 이를 이용하여 제조된 전기절연막, 전기절연막을 포함하는 회로기판 및 전기절연막을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다공성 유기금속 입자는 유기화합물에 금속이온이 배위결합된 3차원 결정 네트워크로 형성된 다수의 기공을 가진다.

[0003] 다공성 유기금속 입자의 기공의 차원, 기공의 부피, 기공의 모양, 표면적 및 골격 안정성 등의 성질에 대한 분석이 활발히 진행되고 있다.

[0004] 다공성 유기금속 입자를 이용하여 다양한 분야에 적용할 수 있는 가능성에 대한 관심도 높아지고 있다. 다양한 분야에 다공성 유기금속 입자가 적용되기 위해서는 각 분야의 특이점에 맞는 물성이 조절되기에 용이하고 랩스케일이 아닌 벌크스케일에서 적용될 수 있는 합성방법과 비용이 고려된 일정 이상의 수율이 요구된다.

[0005] 이러한 필요에 따라, 본 발명자는 전기절연막에 다공성 유기금속 입자를 적용하기 위한 연구를 진행했다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 제2003-332738호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 명세서는 전기절연재용 조성물, 이를 이용하여 제조된 전기절연막, 전기절연막을 포함하는 회로기판 및 전기절연막을 포함하는 전자 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 명세서는 유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며, 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 주기율표의 1족 및 2족으로 이루어진 금속 중 선택된 금속의 이온인 것인 전기절연재용 조성물을 제공한다.

[0009] 또한, 본 명세서는 유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며, 상대습도가 5%인 분위기에서, 상기 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지되는 것인 전기절연재용 조성물을 제공한다.

[0010] 또한, 본 명세서는 상기 전기절연재용 조성물로 제조된 것인 전기절연막을 제공한다.

[0011] 또한, 본 명세서는 유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며, 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 주기율표의 1족 및 2족으로 이루어진 금속 중 선택된 금속의 이온인 것인 전기절연막을 제공한다.

[0012] 또한, 본 명세서에는 상기 전기절연막을 포함하는 것인 회로기판을 제공한다.

[0013] 또한, 본 명세서에는 상기 전기절연막을 포함하는 것인 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 명세서에 따라 제조된 전기절연막은 절연성이 우수한 장점이 있다.

[0015] 본 명세서에 따라 제조된 전기절연막은 수분 또는 열에 대하여 안정적인 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서 본 명세서에 대하여 상세히 설명한다.

[0017] 본 명세서에는 유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며, 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 주기율표의 1족 및 2족으로 이루어진 금속 중 선택된 금속의 이온인 것인 전기절연재용 조성물을 제공한다. 이 경우 유전상수를 낮출 수 있는 장점이 있다.

[0018] 상기 다공성 유기금속 입자의 유전상수의 하한치는 특별히 한정하지 않으나, 낮으면 낮을수록 좋으며, 구체적으로 1 초과일 수 있으며, 구체적으로 1 초과 2 미만일 수 있다.

[0019] 상기 다공성 유기금속 입자의 유전상수는 1 이상 2 이하일 수 있다. 이 경우 우수한 절연성을 갖는 장점이 있다.

[0020] 본 명세서에는 유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며, 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 주기율표의 1족 및 2족으로 이루어진 금속 중 선택된 금속의 이온이며, 상대습도가 5%인 분위기에서 상기 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지되는 것인 전기절연재용 조성물을 제공한다.

[0021] 구체적으로, 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 25℃의 상대습도가 5%인 분위기에 1 시간 이내로 노출되어도 상기 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지될 수 있다.

[0022] 본 명세서에서, 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지된다는 것은 기공이 무너져 기공이 없어지지 않는다는 것이며, 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지된다는 것은 다공성 유기금속 입자의 최초 표면적을 기준으로 25℃의 상대습도가 5%인 분위기에 노출된 후 표면적의 변화가 10% 이내인 것을 의미할 수 있다.

[0023] 또한, 본 명세서에서, 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지된다는 것은 상대습도가 5%인 분위기에 노출된 후에도 PXRD(Powder X-Ray Diffraction)에서 구조의 특징 피크가 유지되는 것을 의미한다.

[0024] 본 명세서에는 유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며, 상대습도가 5%인 분위기에서, 상기 다공성 유기금속 입자의 기공의 형태가 유지되는 전기절연재용 조성물을 제공한다.

[0025] 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 주기율표의 1족 및 2족으로 이루어진 금속 중 선택된 금속의 이온을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 Li, Na, K, Rb, Sc, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra 중 선택된 적어도 하나의 금속이온을 포함할 수 있다. 더 구체적으로, 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 및 Ra^{2+} 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 반도체 및 전자제품의 발전으로 인해, 선풍의 미세화 및 고속화가 전자업계에서 큰 이슈 중 하나이다.

[0027] 특히 선풍 미세화는 가장 기술발전이 빠른 분야이며, 선풍 미세화로 인해 발생하는 가장 큰 문제점은 절연성능 저하로 인해 인접 회로간 크로스톡(crosstalk) 및 누설 전류의 증가로 인해 발열이 발생하는 것이다.

[0028] 이를 해결하기 위해 높은 수준의 절연성을 갖는 물질에 대한 요구가 점점 커지고 있다.

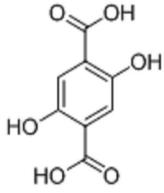
[0029] 저절연성을 갖는 플루오로(fluoro)계 고분자, 불소를 함유한 실리케이트 물질, 기공을 형성할 수 있는 기공유도물질(porogen)을 고분자에 첨가하여 기공을 갖는 고분자, 제올라이트(zeolite) 또는 메조포러스실리카(Mesoporous silica)를 이용하여 유전상수를 낮추려는 시도가 있었다. 이 경우, 유전상수는 일정 정도까지 낮출 수 있으나, 기공의 크기가 너무 커서 기계적 강도에 문제가 있으며, 합성을 위해 거쳐야 하는 단계가 많아 상용화에 적절하지 않은 문제점이 있다.

[0030] 최근 다공성 물질 중 하나인 금속유기 구조체(Metal-organic framework, MOF)를 저유전상수 재료로 응용될 가능

성이 검토되고 있으나, 현재까지는 실제 적용사례보다는 시뮬레이션을 통해 저유전상수가 가능하다는 결과만 보고되고 있을 뿐이다.

- [0031] 또한, 주기율표 중에서 1족 및 2족 금속이 아닌 다른 금속이온을 선택하여 다공성 유기금속 입자를 제조하여 절연물질로 사용하는 경우, 1족 및 2족 금속이 아닌 다른 금속이온으로 제조된 다공성 유기금속 입자는 수분 또는 열에 안정적이지 않아 입자 내에 형성된 기공이 형태를 유지하지 못하고 무너지는 단점이 있다.
- [0032] 한편, 본 명세서의 다공성 유기금속 입자는 2 이하의 유전상수를 가지므로 절연성이 우수하며, 수분 또는 열에 대하여 안정적인 장점이 있다.
- [0033] 상기 다공성 유기금속 입자는 금속이온과 유기 리간드가 배위결합된 다공성 입자일 수 있다.
- [0034] 상기 다공성 유기금속 입자는 유기리간드에 금속이온이 배위결합된 3차원 결정 네트워크로 형성된 다수의 기공을 가진 금속유기구조체(MOF, metal organic framework)일 수 있다.
- [0035] 상기 금속유기구조체는 금속이온과 유기리간드의 종류, 물비 등의 조건에 따라 다양한 3차원 결정구조를 가지며, 구조에 따라 금속이온과 유기리간드가 계속 공급된다면 무제한적으로 입자가 확장될 수 있다.
- [0036] 상기 유기리간드는 금속이온을 둘러싸면서 금속이온과 배위결합하고 있는 유기화합물을 의미한다. 상기 유기리간드는 금속이온과 배위결합하기 위한 비공유전자쌍을 적어도 하나를 가지고 있으며, 상기 유기리간드 중에서 비공유전자쌍을 가지고 금속이온과 직접적으로 배위결합하고 있는 원자를 리간드원자라고 하고 하나의 유기리간드 중에서 2개 이상의 리간드원자를 가진 것을 여러자리리간드 또는 킬레이트리간드라고 한다.
- [0037] 상기 유기리간드는 금속이온과 배위결합을 할 수 있다면 특별히 한정하지 않는다.
- [0038] 상기 유기리간드는 배위 결합을 형성할 수 있는 하나 이상의 작용기를 가질 수 있으며, 예를 들면 상기 작용기는 $-CO_2H$, $-CS_2H$, $-NO_2$, $-B(OH)_2$, $-SO_3H$, $-Si(OH)_3$, $-Ge(OH)_3$, $-Sn(OH)_3$, $-Sn(SH)_4$, $-Ge(SH)_4$, $-Sn(SH)_3$, $-PO_3H$, $-AsO_3H$, $-AsO_4H$, $-P(SH)_3$, $-As(SH)_3$, $-CH(RSH)_2$, $-C(RSH)_3$, $-CH(RNH_2)_2$, $-C(RNH_2)_3$, $-CH(ROH)_2$, $-C(ROH)_3$, $-CH(RCN)_2$, $-C(RCN)_3$ 및 N 및 O 중 적어도 하나를 갖는 헤테로고리기 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 이때, R은 탄소수 1 내지 5인 탄화수소기일 수 있다.
- [0039] 상기 유기리간드는 하나 이상의 배위 결합이 가능한 작용기를 포함하는 지방족 화합물 또는 방향족 화합물일 수 있다.
- [0040] 상기 지방족 화합물은 포화 또는 불포화 화합물일 수 있으며, 상기 지방족 화합물은 선형, 가지형 또는 고리형 화합물일 수 있다.
- [0041] 상기 방향족 화합물은 방향족 탄화수소 화합물 또는 헤테로 방향족 화합물일 수 있다.
- [0042] 예를 들면, 상기 유기리간드는 질소를 갖는 헤테로고리기계 리간드, 카르복실산계 리간드, 설포네이트계 리간드 및 포스포네이트계 리간드 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기리간드는 모노카르복실산계 리간드, 디카르복실산계 리간드, 트리카르복실산계 리간드, 테트라카르복실산계 리간드 및 이미다졸계 리간드 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 더 구체적으로, 상기 유기리간드는 벤젠트리카르복실레이트계 화합물, 벤젠디카르복실레이트계 화합물, (알콕시카보닐페닐)벤조에이트계 화합물 및 이미다졸계 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0043] 더 구체적으로, 상기 유기리간드는 트리알킬 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트, 디알킬 벤젠-1,4-디카르복실레이트, 4-(4-알콕시카보닐페닐)벤조에이트 및 알킬이미다졸 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 유기리간드는 하기 화학식 1 내지 3의 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

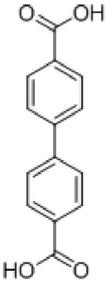
[0045] [화학식 1]



DHTA

[0046]

[0047] [화학식 2]



BPDA

[0048]

[0049] [화학식 3]



2-Melm

[0050]

[0051] 본 명세서에서, 탄소수 1 내지 6인 탄화수소기는 알킬기, 알케닐기, 알키닐기 또는 탄화수소 고리기일 수 있다.

[0052] 본 명세서에서, 알킬은 탄소수 1 내지 6인 선형 또는 가지형 알킬기일 수 있으며, 예를 들면 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기 또는 펜틸기일 수 있다.

[0053] 본 명세서에서, 알케닐기는 이중결합을 갖는 지방족 사슬모양의 알켄에서 1개의 수소를 제외한 나머지 원자단이며, 알키닐기는 삼중결합을 갖는 지방족 사슬모양의 알킨에서 1개의 수소를 제외한 나머지 원자단이다.

[0054] 본 명세서에서, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 6인 알콕시기일 수 있으며, 예를 들면, 상기 알콕시기는 메톡시기 또는 에톡시기일 수 있다.

[0055] 본 명세서에서, 탄화수소 고리기는 지방족 탄화수소 고리기 또는 방향족 탄화수소 고리기일 수 있다.

[0056] 상기 다공성 유기금속 입자의 기공크기는 3nm 이하일 수 있다. 이 경우 500m²/g 이상 높은 표면적을 갖는 장점이 있다.

[0057] 상기 입자의 기공크기는 질소/아르곤/이산화탄소를 이용한 기체흡착법에 의해 측정될 수 있다.

[0058] 상기 다공성 유기금속 입자의 표면적은 500m²/g 이상일 수 있다. 이 경우 유전상수가 낮아지는 장점이 있다.

[0059] 상기 입자의 기공도는 기체흡착법에 의해 측정될 수 있다.

[0060] 상기 전기절연재용 조성물의 총 중량을 기준으로, 상기 다공성 유기금속 입자의 함량은 10중량% 이상 90중량% 이하일 수 있다. 이 경우 박막형성에 유리한 장점이 있다.

[0061] 상기 전기절연재용 조성물은 용매, 바인더, 분산제 및 Leveling agent 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0062] 상기 용매, 바인더, 분산제 및 Leveling agent의 종류는 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용되는 것을 채용할 수 있다.

[0063] 본 명세서는 상기 전기절연재용 조성물로 제조된 것인 전기절연막을 제공한다.

- [0064] 본 명세서는 유전상수(k)가 2 이하인 다공성 유기금속 입자를 포함하며, 상기 다공성 유기금속 입자의 금속이온은 주기율표의 1족 및 2족으로 이루어진 금속 중 선택된 금속의 이온인 것인 전기절연막을 제공한다.
- [0065] 상기 전기절연막의 유전상수(k)는 3 이하일 수 있다.
- [0066] 상기 전기절연막은 용도에 따른 기판 또는 하부막의 일면 전체를 덮거나, 일부를 덮을 수 있으며, 필요에 따라 상기 전기절연막은 막형 또는 패턴형일 수 있다.
- [0067] 또한, 본 명세서는 상기 전기절연막을 포함하는 것인 회로기판을 제공한다.
- [0068] 상기 회로기판은 전기절연막이 필요한 회로기판이 적용되는 제품이라면 특별히 한정하지 않고 적용될 수 있으며, 상기 회로기판은 반도체용 회로기판, 변압기용 회로기판, 유기발광소자용 회로기판, 태양전지용 회로기판 또는 액정표시소자용 회로기판일 수 있다.
- [0069] 또한, 본 명세서는 상기 전기절연막을 포함하는 것인 전자 소자를 제공한다.
- [0070] 상기 전자 소자는 변압기, 발광 다이오드, 유기발광소자, 태양전지, 액정표시소자 또는 음극선관일 수 있다.
- [0071] 이하에서, 실시예를 통하여 본 명세서를 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이하의 실시예는 본 명세서를 예시하기 위한 것일 뿐, 본 명세서를 한정하기 위한 것은 아니다.
- [0072] [실시예]
- [0073] [실시예 1]
- [0074] 금속이온전구체로서 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1.407g, 2,5-Dihydroxyterephthalic acid 0.336g을 디메틸포름아미드(DMF) 135ml, H_2O 9ml, 에탄올 9ml에 용해하여 반응용액을 준비했다.
- [0075] 준비된 용액을 유리 용기에 넣은 후 뚜껑을 밀봉하여 125℃로 24시간동안 가열했다. 24시간 후 유리 용기 내부 벽면에 형성된 노란색 고체를 거름종이를 이용하여 수득한 후 메탄올 30ml로 각 3회 세척했다. 100℃ 진공오븐에서 건조한 후 0.5g의 고체(Mg-MOF)를 얻었다. 이때, 상기 고체의 유전상수는 1.22이었다.
- [0076] [비교예 1]
- [0077] 금속이온전구체로서 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.1188g, 2,5-Dihydroxyterephthalic acid 0.0241g을 DMF 3.3ml, H_2O 3.3ml, 에탄올 3.3ml에 용해하여 반응용액을 준비했다. 준비된 용액을 유리 용기에 넣은 후 뚜껑을 밀봉하여 100℃로 24시간동안 가열했다. 24시간 후 유리 용기 내부 벽면에 형성된 노란색 고체를 거름종이를 이용하여 수득한 후 메탄올 30ml로 각 3회 세척했다. 100℃ 진공오븐에서 건조한 후 0.03g의 고체(Co-MOF)를 얻었다. 이때, 상기 고체의 유전상수는 4.170이었다.
- [0078] [실험예 1]
- [0079] 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 획득한 고체 1g과 25% 폴리아미드산 NMP(N-methylpyrrolidone)용액 4g을 섞은 후 초음파 배스에서 30분 동안 교반한다. 교반된 용액을 Mayer Bar를 이용하여 이형필름 위에 코팅한 후 250℃에서 30분간 가열한다. 가열 후 이형필름에서 형성된 필름을 떼어내고, 떼어낸 필름의 10GHz/5GHz에서의 유전상수를 각각 측정하였다. 측정 방법은 원형전극을 필름 위아래에 각각 부착한 후 Agilent Technologt 사의 8571E Spectrometer를 이용하였다.

표 1

	필름의 유전상수	필름두께
실시예 1(Mg-MOF)	2.62	22 μ m
비교예 1(Co-MOF)	3.08	27 μ m