

다관능 우레탄 아크릴레이트 단량체의 합성과 분석, 및 폴리페닐렌에테르 기판소재용 경화성분으로의 적용

김동국* · 박성대***† · 오진우** · 경진범*

*한양대학교 응용화학과, **전자부품연구원 전자소재 · 응용연구센터
(2011년 11월 28일 접수, 2012년 1월 10일 수정, 2012년 1월 15일 채택)

Synthesis and Analysis of Multi-functional Urethane Acrylate Monomer, and its Application as Curing Agent for Poly(phenylene ether)-based Substrate Material

Dong Kook Kim*, Seong-Dae Park***†, Jin-Woo Oh**, and Jin-Bum Kyoung*

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

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

(Received November 28, 2011; Revised January 10, 2012; Accepted January 15, 2012)

초록: 폴리페닐렌에테르[PPE, poly(phenylene ether)] 수지의 경화성분으로서 다관능 우레탄 아크릴레이트 단량체를 합성하고, 이후 PPE와 혼합하여 유전체 기판을 제작하고 그 특성을 평가하였다. 단량체 합성 후 FTIR, NMR 분석을 통하여 우레탄 결합이 형성되었는지 확인하였다. 복합물 시트를 필름 코터로 성형한 후, 진공가 압적층하여 테스트 기판을 제작하고, 단량체의 종류 및 함량에 따른 유전율, 유전손실, peel 강도를 평가하였다. 2종의 하이드록시 아크릴레이트 중 페닐기를 가진 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate를 이용하여 합성된 단량체를 경화성분으로 사용한 경우 유전손실이 더 작았으며, 단량체의 함량이 줄어들면서 유전율과 손실이 감소하는 경향을 나타내었다. Peel 강도는 단량체의 종류에 따라서 특별한 경향성을 보이지 않았다. 실험결과 동박 접합 강도가 약 10 N이고, 1 GHz에서 유전율이 약 2.54, 유전손실이 0.0027로 작은 고주파 대역용 고분자 기판소재를 얻었다.

Abstract: Multi-functional urethane acrylate monomers as the curing agent of poly(phenylene ether) (PPE) were synthesized and then the urethane bond formation was checked by FTIR spectrometry and NMR analysis. The synthesized monomers were mixed with PPE and fabricated to dielectric substrates. After forming PPE/monomer composite sheets by a film coater, several sheets were laminated to a test substrate in a vacuum laminator and then its properties depending on the type and the amount of monomers, such as dielectric constant, dielectric loss, and peel strength, were measured. Between the two different hydroxyl acrylates, when the monomer synthesized with 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate containing a phenyl group was used as a curing agent, a smaller dielectric loss was obtained and the dielectric constant and loss decreased with a decrease in the amount of the monomer. The peel strength values of the test substrates, however, did not show any specific difference between the cases of two synthesized monomers. As a result, it was obtained the polymer substrate for high frequency application having peel strength of about 10 N, low dielectric constant of 2.54, and low dielectric loss of 0.0027 at 1 GHz.

Keywords: urethane acrylate, poly(phenylene ether), curing agent, dielectric properties, peel strength.

서 론

이동통신 기기의 효율적인 고주파 동작에 대응하기 위하여 저유전손실 수지 조성물을 절연층으로 하는 고주파 전자부품의 필요성이 대두되고 있다. 고주파 동작시 전송신호의 손실은 도체에 의한 손실과 유전체에 의한 손실에 의해 주로 발

생하기 때문에, 유전손실이 낮은 기판소재를 사용하는 것이 중요하다.¹ 저유전손실을 가진 고분자 소재로서 불소수지, 시아네이트 에스테르계 수지, 폴리이미드, 액정폴리머, 변성 폴리올레핀, 알릴 변성 폴리페닐렌에테르, 폴리비닐벤질에테르 수지, 디비닐벤젠 또는 디비닐나프탈렌으로 변성된 폴리에테르이미드 등이 제안되어 있다.² 그러나 상기 재료들은 제조공정이 복잡하거나 가공이 어렵고 가격이 상대적으로 높아 사용상에 한계가 있었다. 최근 유전특성이 우수한 열가소성 수지와 경화특성을 부여해주는 열경화성 수지를 혼합하여 비교

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

적 저온에서 다중화 가능한 기판소재에 대한 연구가 이루어지고 있다.^{3,5}

폴리페닐렌에테르(PPE, poly(phenylene ether))는 내열성과 기계적 특성이 우수한 열가소성 수지이면서도, 저유전율 및 저유전손실을 가지고 있는 고기능성 재료이다.² 가공성과 동박접합성 등이 부족하여 다중화 공정을 기본으로 하는 전자 기판 소재로 활용되기에 어려움이 있었으나 최근 경화성분의 활용을 통하여 PPE를 변성시키는 방법이 일부 보고된 바 있다. Amou 등은 경화성분으로서 극성기를 함유하지 않는 다관능 스티렌 화합물을 합성하고 이를 PPE에 혼합하여 저유전율 저유전손실 절연층으로 활용한 바 있다.^{6,7} Sase 등은 말단 -OCN기를 알킬페놀을 이용하여 변성시킨 2,2-bis(4-cyanatophenyl)propane을 경화성 소재로 이용하여 PPE와 semi-IPN 구조를 이루게 한 후 고주파 기판소재로의 적용을 평가한 바 있다.⁸⁻¹¹ 본 필자들 또한 이전 연구에서 디사이클로펜타다이에닐 시아네이트 에스테르 또는 *N,N'*-*m*-phenylenedimaleimide를 경화성분으로 이용하여 PPE와 함께 열처리하는 경우 경화성분이 복합체의 유전특성 및 동박 접착강도 등에 미치는 영향을 평가한 바 있다.^{12,13}

아크릴레이트는 열경화나 광경화에 주로 사용되고 있고, 내후성, 내오염성, 내식성 등이 우수하여 현재는 공업용, 건축용으로의 용도뿐만 아니라 디스플레이, 전자부품 분야에도 많이 이용되고 있다. 이러한 아크릴레이트 소재 중에서 trimethylolpropane triacrylate(TMPTA)와 같은 다관능성 아크릴레이트 단량체류는 이중결합의 가교반응을 이용하여 열가소성 엘라스토머의 가교성분으로 이용이 가능하다.¹⁴

본 연구에서는 PPE 수지의 경화성분으로 사용하기 위하여 새로운 아크릴레이트 단량체를 합성하고, 기판 특성에 미치는 영향을 검토하였다. 기존 연구에서 사용한 상용 경화성분을 대체하기 위하여 우레탄 아크릴레이트를 기반으로 하는 고유경화성분 소재를 합성하고 분석하였다. 기존의 상용 경화성분이 짧은 사슬길 이로 인하여 PPE 수지의 유연화에 크게 기여하지 못한 점을 고려하여, 사슬길이가 긴 HMDI(hexamethylene diisocyanate)의 trimer를 기반으로 한 우레탄 아크릴레이트 단량체를 합성하였다. 합성된 단량체를 PPE 수지와 혼합하여 tape casting으로 필름화하고, 이후 가압적층하여 제작된 변성 PPE 기판소재의 유전특성 및 물리적 특성을 평가하고 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. Figure 1에 아크릴레이트 합성을 위한 기초 원료를 나타내었다. 3 관능기를 가진 트리아크릴레이트를 합성하기 위하여 큐솔루션(주)을 통하여 제공받은 HMDI(hexamethylene diisocyanate)의 trimer를 기초 원료로 사용하였다. 우레탄 결합반응을 이용하여 두 개의 이중결합 작용기를

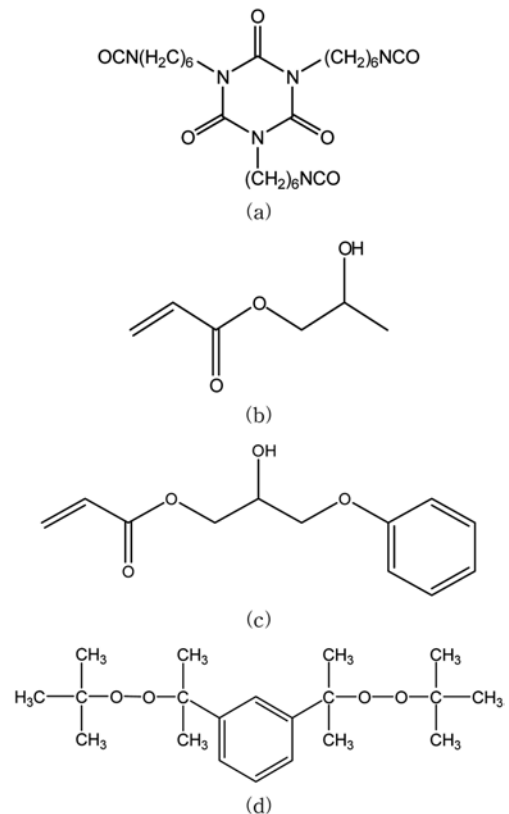


Figure 1. Chemical structures of (a) HMDI trimer; (b) 2-hydroxypropyl acrylate (2-HPA); (c) 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate (HPPA); (d) 1,3-di(2-*tert*-butylperoxyisopropyl)benzene (Perbutyl P).

가진 아크릴레이트 단량체를 합성하기 위하여, 큐솔루션(주)을 통하여 제공받은 2-hydroxypropyl acrylate(2-HPA), 2-hydroxy-3-phenoxypropyl acrylate(HPPA) 등 2종의 하이드록시 모노아크릴레이트를 이용하였다. Resorcinol을 중합금지제로, DBTDL(dibutyltin dilaurate)을 반응촉매로 이용하였다. 열가소성 PPE 수지로는 GE Plastics사의 Noryl IC780을 구입하여 사용하였다. IC780 수지는 폴리스티렌이 20% 블렌딩된 변성 PPE 수지이다. 쉬트성형을 위한 용제로는 톨루엔(삼전순약)을 이용하였고, 개시제로는 1,3-di(2-*tert*-butylperoxyisopropyl)benzene(Perbutyl P, 일본유지)을 이용하였다.

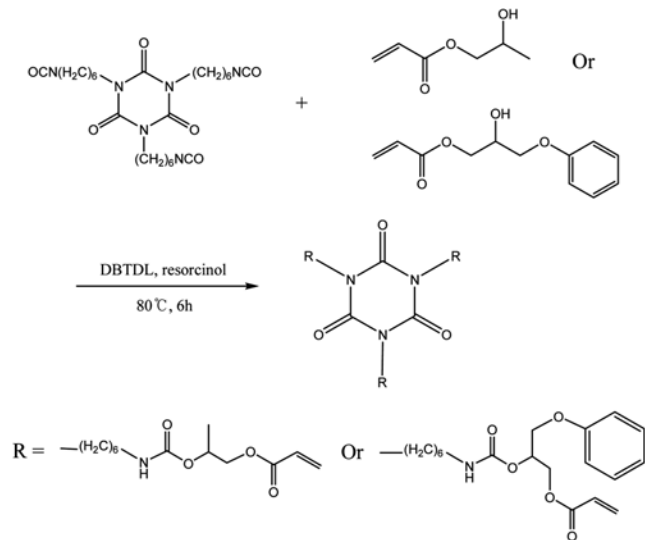
우레탄 아크릴레이트의 합성. 2종의 우레탄 아크릴레이트를 합성하기 위하여, Table 1과 같은 조성 배치로 원료배합을 준비하였다. 과량의 하이드록시 아크릴레이트를 사용하여 NCO기를 완전히 반응시킬 목적으로, KU310은 NCO와 OH의 당량비가 1:1.1, KU330은 1:1.03이 되도록 첨가량을 조절하였다.

우레탄 아크릴레이트의 합성은 Scheme 1과 같이 반응이 이루어지도록 설계되었다.

KU310 합성: 500 mL 3구 플라스크에 HMDI trimer 145.59 g(0.2885 mol)과 acrylate monomer인 2-HPA 109.08 g(0.8391 mol)을 칭량하여 투입하였다. 반응기 내부온도를 40 °C

Table 1. Compositions for Synthesis of Urethane Acrylates
(unit: g)

	KU310	KU330	
HMDI Trimer	145.59	HMDI Trimer	115.65
2-HPA	109.08	HPPA	139.14
Resorcinol	0.15	Resorcinol	0.15
DBTDL	0.06	DBTDL	0.06



Scheme 1. Synthetic scheme of two urethane acrylate monomers.

로 설정한 후 교반하면서 중합금지제인 resorcinol 0.15 g (0.00136 mol)을 투입하여 완전히 용해시킨다. 용해된 것을 확인 후 촉매인 DBTDL 0.06 g(9.5×10^{-5} mol)을 천천히 투입하였다. 이때 발열반응이 생기기 때문에 80 °C를 넘어가지 않도록 조절하였다. 투입이 끝난 후 온도를 서서히 승온하여 80 °C에서 6시간 동안 반응을 진행시켰다. 온도를 80 °C 이하로 유지시킨 것은, Kang 등에 따르면 반응 온도가 85 °C 이상의 고온인 경우에 주반응 외에 이소시아네이트기와 우레탄기가 반응하여 알로파네이트기를 생성하는 부반응이 발생하는 것으로 보고된 바 있기 때문이다.¹⁵ 6시간 경과 후 맨틀을 제거하고 교반하면서 서서히 냉각하여 합성반응을 완료하였다.

KU330 합성: 500 mL 3구 플라스크에 HMDI trimer 115.65 g(0.2292 mol)과 acrylate monomer인 HPPA 139.14 g (0.6261 mol)을 칭량하여 투입하였다. 반응기 내부온도를 40 °C로 설정한 후 교반하면서 중합금지제인 resorcinol 0.15 g (0.00136 mol)을 투입하여 완전히 용해시킨다. 용해된 것을 확인 후 촉매인 DBTDL 0.06 g(9.5×10^{-5} mol)을 천천히 투입하였다. 이때 발열반응이 생기기 때문에 80 °C를 넘어가지 않도록 조절하였다. 투입이 끝난 후 온도를 서서히 승온하여 80 °C에서 6시간 동안 반응을 진행시켰다. 6시간 경과 후 맨

틀을 제거하고 교반하면서 서서히 냉각하여 합성반응을 완료하였다.

분석: 합성된 우레탄 아크릴레이트 단량체를 FTIR 분광기 (Thermo Nicolet 380)를 이용하여 분석하였다. 소량의 시료를 진공건조기(OV-11, 제이오텍)에서 충분히 건조한 후 분석을 실시하였다. 합성된 구조를 알아보기 위하여 ¹H NMR (BRUKER 400 MHz)을 사용하여 추가 분석하였다. 합성된 소재의 열적 특성 및 경화특성을 알아보기 위해 DSC(Netsch DSC200 F3)를 이용하여 분석을 실시하였다.

PPE와 합성 경화성분의 복합체 기판제작. 합성된 경화성분과 PPE를 볼밀로 혼합하여 바니시화한 후 이를 필름화하고, 건조 후 동박과 함께 적층하여 복합체 기판을 제작하였다. 먼저 PPE 수지를 톨루엔에 녹여 최종적으로 수지 농도 20 wt% 용액이 되도록 처리하였다. 이 용액과 합성된 우레탄 아크릴레이트, 유기과산화물 개시제 등을 혼합하여 바니시를 제조하고, comma coater를 이용하여 PET carrier 필름 위에 도포, 건조하여 수지 복합체 필름을 제조하였다. Figure 2에 이러한 수지 복합체 필름의 제조 과정을 도시하였다. 최종 필름 중에 PPE 수지와 아크릴레이트의 함량비가 80/20, 85/15, 90/10이 되도록 배합량을 조절하였다. 개시제의 함량은 아크릴레이트/개시제 중량비가 15/1이 되도록 하였다.

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 Figure 3처럼 가압적층하였다. 가압적층 조건은 진공 중에서 220 °C, 60분, 60 kgf/cm²의 온도 및 압력조건으로 실시하였다.

적층체 양면의 동박을 에칭하여 10 × 80 mm strip 패턴을 형성시킨 후 90도 박리강도(peel strength)를 측정하였다. 동박의 에칭액으로 온도 40 °C의 제2염화철(FeCl₃) 30% 수용액

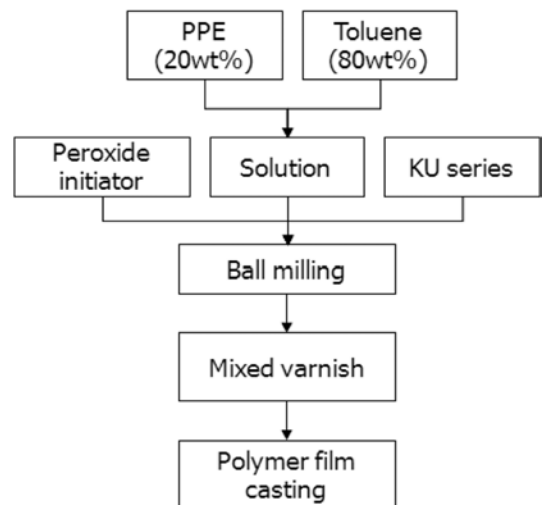


Figure 2. Procedures of polymer film formation.

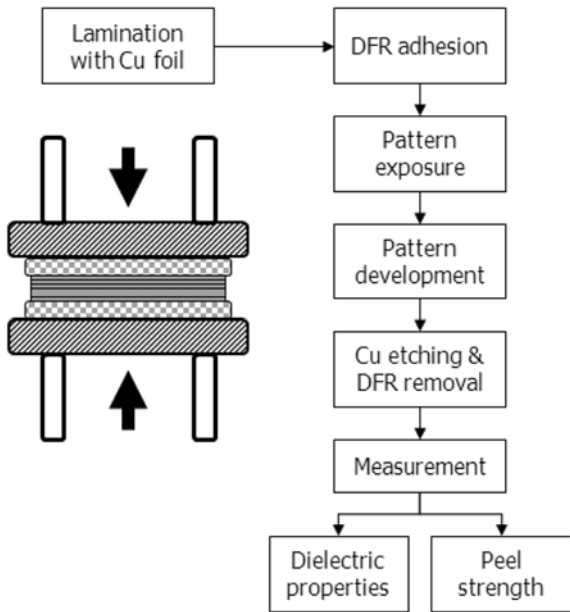


Figure 3. Substrate lamination & property evaluation procedures (*DFR: Dry Film Resist).

을 사용하였으며, 에칭은 콘베이어형 에칭기(Bungard DL500)를 사용하여 약 1분 30초간 액을 분사하여 실시하였다. 박리 강도의 측정에는 Instron사의 5543 모델 인장시험기와 test jig를 이용하였다. 이후 동박을 완전히 에칭해 내고 기판의 유전특성을 평가하였다. 유전을 및 유전손실은 AET사의 dielectrometer를 이용하여 1 GHz에서 측정하였다.

결과 및 토론

합성 아크릴레이트 단량체 분석결과. FTIR을 이용하여 KU 시리즈 단량체의 흡광도를 측정하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Kang 등은 폴리(카포플락톤 다이올)과 이소시아네이트의 합성반응의 진행으로 우레탄 결합이 생성되며, NCO 농도가 시간에 따라 감소하는 것을 적외선 흡광도 변화를 통하여 고찰한 바 있으며, 따라서 합성반응이 완료되면 NCO 밴드는 사라지게 된다.¹⁵ Figure 4에 나타난 합성된 두 단량체들의 흡광도 그래프를 보면 2260 cm⁻¹ 부근에서 isocyanate의 NCO 밴드가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었고, 3360, 1523 cm⁻¹ 부근에서 우레탄 결합의 N-H stretching과 bending 밴드가 나타난 것을 확인할 수 있다. KU330의 경우는 HPPA의 페닐기 구조에 의하여 aromatic ring 밴드가 관찰되었다.

1720 및 1682 cm⁻¹에서 두 개의 카보닐(C=O) 밴드가 나타났는데, 그 유래를 확인하기 위하여 단량체들의 흡광도 분석을 실시하여 합성된 소재들과 비교하여 Figure 5에 나타내었다. 그래프로부터 -NCO 기와 -OH 기가 사라지고 -NH 기가

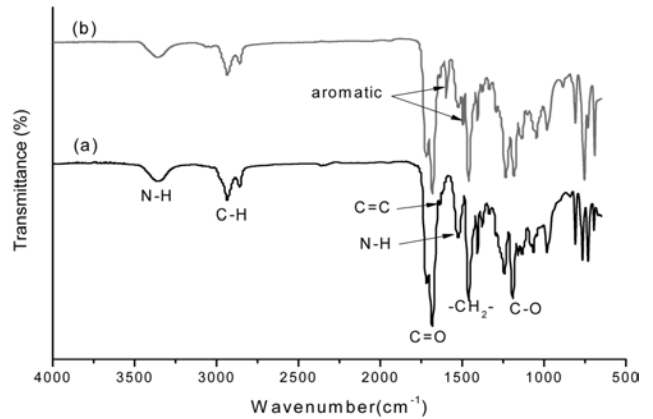


Figure 4. FTIR analysis results of two KU series monomers; (a) KU310; (b) KU330.

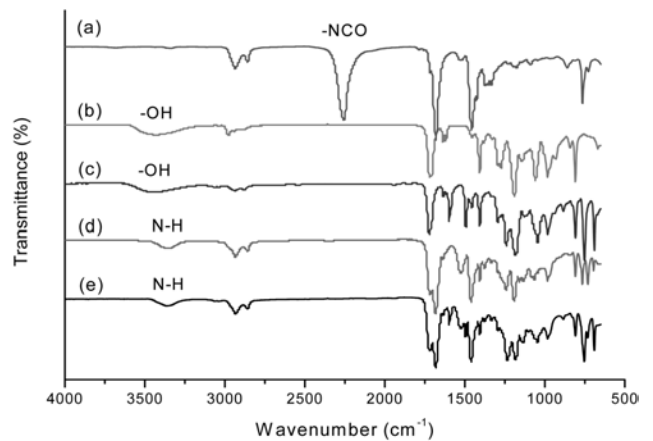


Figure 5. FTIR analysis of three monomers and two KU monomers; (a) HMDI trimer; (b) 2-HPA; (c) HPPA; (d) KU310; (e) KU330.

형성된 것을 확인할 수 있으며, 1682 cm⁻¹의 밴드는 HMDI trimer의 고리구조로부터 얻어진 카보닐기임을 확인할 수 있다. 한편 1720 cm⁻¹에서 나타난 카보닐 밴드는 하이드록시아크릴레이트의 카보닐 밴드 위치와 동일한 것으로 나타났다. 또한 Kim 등이 우레탄 결합 내의 카보닐 밴드가 1725 cm⁻¹에서 나타나는 것으로 보고한 바에 따르면,¹⁶ 1720 cm⁻¹에서 나타난 밴드에는 우레탄 결합내의 카보닐기도 중첩되어 나타난 것으로 판단된다. 따라서 이소시아네이트기가 완전히 소진되고 하이드록시기와의 반응을 통하여 우레탄 결합이 생성되었다고 할 수 있다.

¹H NMR을 이용하여 KU 시리즈 단량체의 proton을 분석하였다. 각 알파벳(x) 위치에 해당하는 proton을 H_x의 형태로 표현하였을 때, Figure 6의 (a)를 보면, H_a 피크는 3.7 ppm에서 나타났고, 두 개의 H_b 피크는 chemical shift가 약간 다르기 때문에 1.4와 1.5 ppm에서 두 개로 나타났으며, 두 개의

H_c 피크는 H_b 피크와는 달리 chemical shift 차이가 작아서 하나인 피크로 중첩되어 1.27 ppm에서 강하게 나타났다. H_d 피크는 3.1 ppm, 우레탄 결합의 H_e 피크는 5.0 ppm, H_f 피크는 4.8 ppm, H_g 피크는 1.17 ppm에서 나타났다. H_h 피크는 4.1 ppm, H_i 피크는 6.1 ppm, H_j 와 H_k 피크는 각각 5.8과 6.4 ppm에서 나타났다. Figure 6(b)를 보면, H_a 피크는 3.7 ppm에서, 두 개의 H_b 피크는 1.4와 1.5 ppm에서 두 갈래로 나타났다. 두 개의 H_c 피크는 하나의 피크로 중첩되어 1.2 ppm에서 강하게 나타났으며, H_d 피크는 3.1 ppm에서 나타났다. 우레탄 결합의 H_e 피크는 5.2 ppm에서, H_g 의 피크는 4.0 ppm에

서 나타났다. 페닐기의 H_h 와 H_j 피크는 6.8 ppm, H_i 피크는 7.2 ppm에서 강하게 나타났으며, H_c 피크는 4.8 ppm, H_f 피크는 4.3 ppm에서 나타났다. 말단 아크릴레이트의 H_k 피크는 6.1 ppm, H_m 과 H_l 피크는 각각 5.8과 6.3 ppm에서 나타났다.

실험설계 및 FTIR, 1H NMR 분석 결과로부터 우레탄 결합 반응을 통하여 합성된 단량체들이 Scheme 1에 기술한 트리아크릴레이트 구조를 가지고 있다고 할 수 있다. 합성된 아크릴레이트들은 비교적 긴 사슬길이를 가지고 있어, 경화성분으로서의 역할 뿐만 아니라, PPE 수지 필름의 유연화도 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

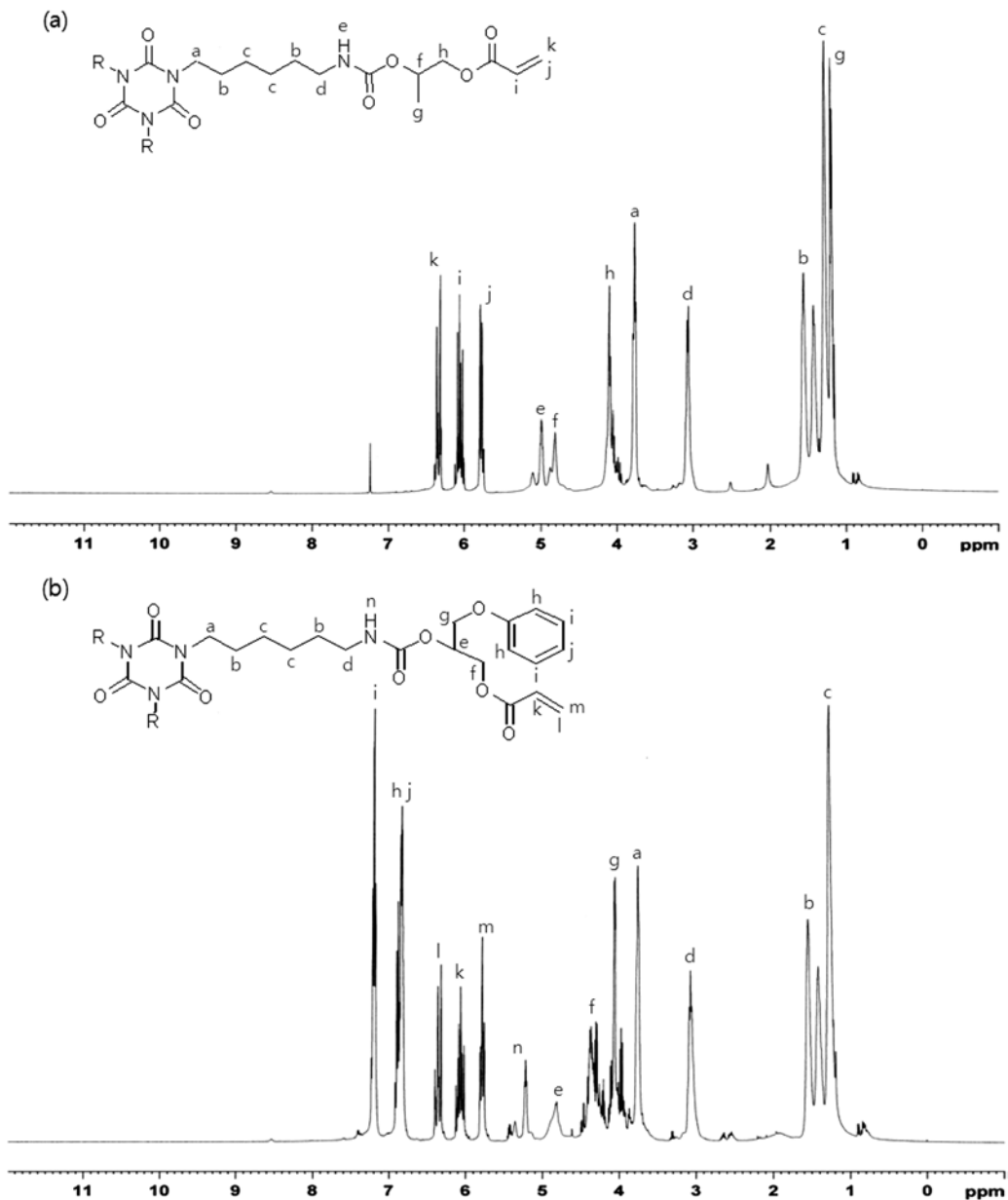


Figure 6. 1H NMR analysis of two KU series monomers; (a) KU310; (b) KU330.

합성 아크릴레이트 단량체의 경화성 분석결과. 경화성분으로의 적용을 위하여 2종의 아크릴레이트 단량체의 열경화 개시제 유무에 따른 경화성을 DSC를 이용하여 분석하고, Figure 7에 그 결과를 도시하였다. 개시제를 사용하지 않은 KU310 및 KU330의 자체 경화 피크온도는 각각 174, 181 °C였으며, peroxide 개시제를 사용한 경우는 더 낮은 온도인 114, 116 °C에서 경화가 진행되는 것을 알 수 있다. 개시제를 사용하는 것으로 합성된 아크릴레이트 단량체의 경화가 촉진되는 것을 알 수 있다. 개시제 사용시 180 °C 부근에서 작은 피크가 나타난 것은 미경화되어 남아있던 아크릴레이트 단량체가 자체 경화되기 때문인 것으로 판단된다. DSC 결과로부터 200 °C 이상의 경화온도 조건에서 조성물의 경화가 충분히 진행된다고 볼 수 있으며, 본 결과를 바탕으로 PPE와의 복합체 기판 제조를 진행하였다.

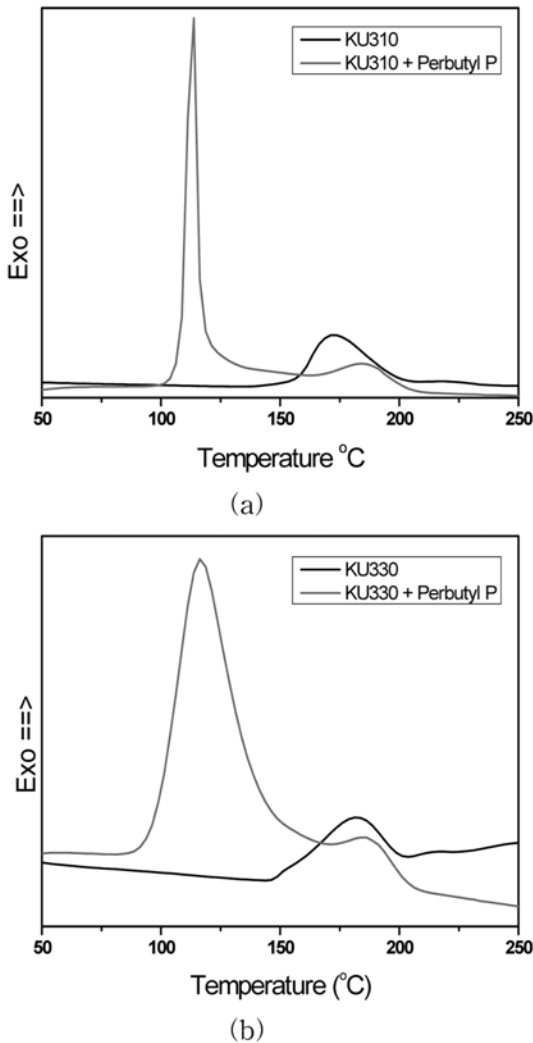


Figure 7. DSC analysis of two KU monomers with or without Perbutyl P; (a) KU310; (b) KU330.

PPE와 합성 경화성분으로 제조된 복합체 기판의 유전 특성 및 동박 박리 강도. Figure 8(a)에는 PPE와 합성 단량체로 제조된 기판의 PPE 함량에 따른 유전율을 도시하였다. 1GHz에서 2.6 이하의 낮은 유전율을 나타내었고, PPE 함량이 많아질수록 대체로 유전율이 낮아지는 경향을 보였다. HPPA를 이용한 KU330을 경화성분으로 사용하였을 경우 유전율이 소폭 작게 나타났다. Figure 8(b)에는 복합체 기판의 PPE 함량에 따른 유전손실을 도시하였다. PPE 함량이 증가하면서 유전손실이 작아지는 경향이 뚜렷하였다. 유전손실 값은 KU330을 경화성분으로 사용한 기판이 더 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. KU330을 사용한 기판의 유전손실이

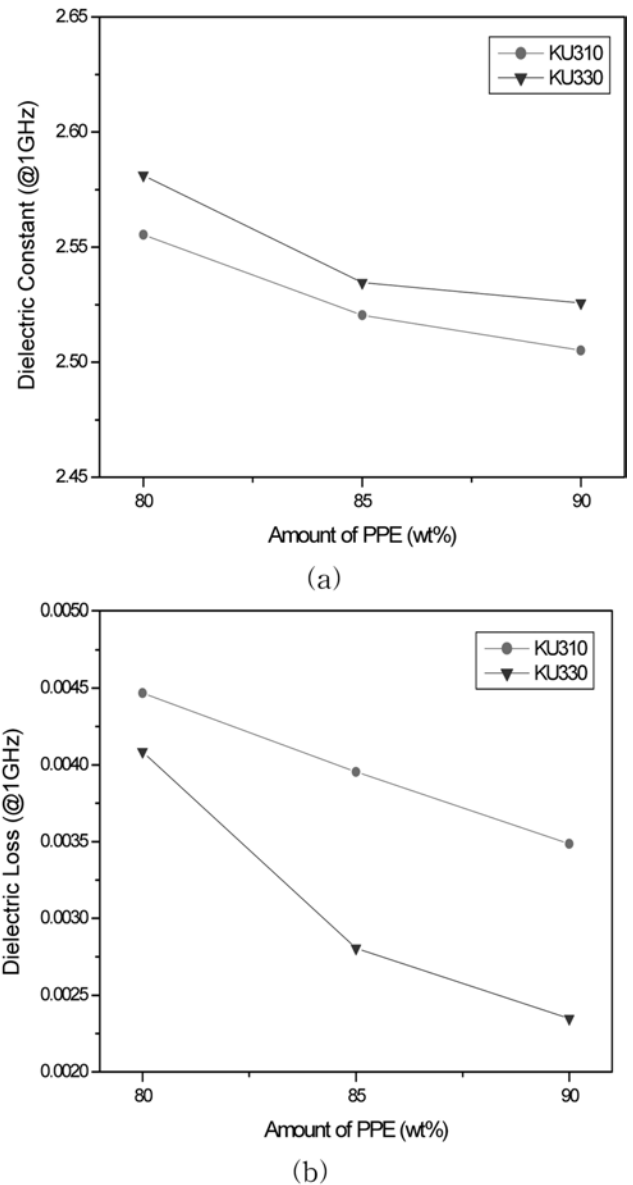


Figure 8. Dielectric constants (a); dielectric loss factors (b) of the substrates fabricated by two synthesized acrylates and PPE.

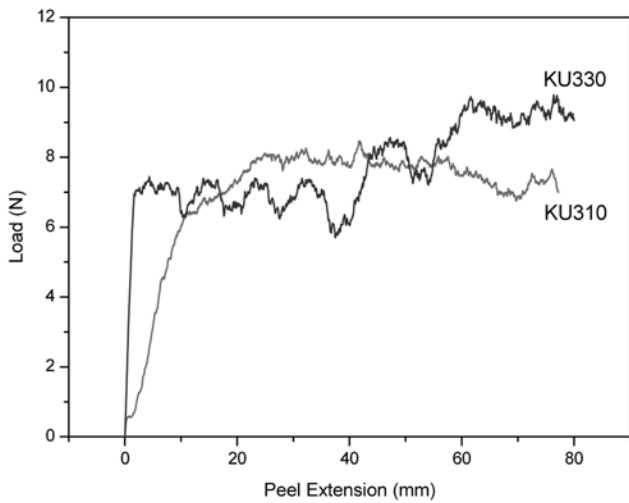


Figure 9. Peel strength results according to the types of synthesized acrylates (@PPE 85 wt%).

더 낮았던 것은 단량체가 페닐기를 함유하고 있어 분자구조가 상대적으로 강직했기 때문인 것으로 판단된다. 특히 KU330의 함량이 10 또는 15 wt%인 경우 유전손실이 0.003 이하로서, 고주파 대역에서 부품용 소재로서 일반적으로 활용되는 low temperature cofired ceramics(LTCC) 소재의 유전손실에 상응하는 수준의 값을 나타내는 것을 확인하였다.¹⁷

Figure 9에 나타난 그래프는 PPE 85 wt%의 조성에서 경화성분에 따른 동박(폭 1 cm, 두께 18 μm)의 접합 강도 평가결과로서, 경화성분의 종류별 동박 박리 강도를 도시한 것이다. 실험결과, KU330과 KU310을 각각 경화성분으로 사용하였을 때, 접합 강도에는 큰 차이가 있다고 보기 어려웠다.

결론

우레탄 결합반응을 이용하여 다관능 아크릴레이트를 합성하고, 이를 PPE 수지의 경화성분으로 이용하여 유연한 저유전손실 고주파 기판소재를 제작하였다. 각 조성별 실험결과를 다음과 같이 요약할 수 있다.

(1) 열가소성 PPE 소재와 열경화 성분으로서 새롭게 합성된 아크릴레이트 소재를 이용하여 GHz 대역에서의 유전손실이 0.003보다 작은 저손실 고분자 기판 소재를 제작하였다.

(2) HMDI trimer와 hydroxy acrylate를 이용하여 이중결합을 세 개 가진 triacrylate 경화 성분을 합성하였고, FTIR 및 ¹H NMR의 결과로부터 우레탄 결합이 형성되었음을 확인하였다.

(3) Benzene ring을 포함하고 있는 HPPA를 이용하여 제작된 triacrylate인 KU330을 경화성분으로 사용하였을 때 유전율은 더 크고, 유전손실은 더 작았다.

(4) PPE의 함량이 증가할수록, 즉 경화성분이 감소할수록

유전율과 유전손실이 감소하는 경향을 나타내었다.

KU330과 PPE를 사용하여 제작된 기판소재는 1 GHz에서의 유전손실이 0.003보다 작아서 고주파 대역용 플렉서블 전자기판 소재로서 활용하기에 충분할 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발사업(다가능 Flexible Appliance 기술개발)의 연구비 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. F. Miyashiro and S. Wakabayashi, *Electronics Materials toward Ubiquitous Network Age (Japanese)*, CMC Publishing Co., Tokyo, 2003.
2. *New Trends of Polymers for Electronic Components IV (Japanese)*, ST-TECHNO, Yokohama, 2005.
3. T. Ito, K. Ichinomiya, S. Asami, and T. Yamada, Japanese Patent 238761 (2003).
4. Y. Satsuu, S. Amou, A. Takahishi, N. Watabe, M. Unno, T. Fujieda, H. Akaboshi, and A. Nagai, Japanese Patent 041966 (2005).
5. K. Kaneko, T. Hirose, K. Goto, and A. Hasegawa, Japanese Patent 045318 (2006).
6. S. Amou, A. Nagai, T. Ishikawa, and A. Takahashi, US Patent 7,193,009 (2007).
7. M. Sugimasa, A. Nagai, S. Yamada, and S. Amou, US Patent 0020781 (2005); Japanese Patent 41914 (2005).
8. S. Sase, Y. Mizuno, D. Fujimoto, and M. Nomoto, *J. Network Polymer(Japanese)*, **22**, 150 (2001).
9. S. Sase, Y. Mizuno, D. Fujimoto, and M. Nomoto, *J. Network Polymer(Japanese)*, **22**, 192 (2001).
10. 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).
11. S. Sase, Y. Mizuno, T. Sugimura, and H. Negishi, US Patent 6,156,831 (2000).
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. D. K. Kim, S. D. Park, M. J. Yoo, W. S. Lee, N. K. Kang, J. K. Lim, and J. B. Kyoung, *Polymer(Korea)*, **33**, 39 (2009).
14. S. K. Henning and R. Costin, *Spring 167th Technical Meeting of the Rubber Division*, ACS, San Antonio, TX, May 16-18 (2005).
15. S. Kang, Y. Yang, N. Kwak, Y. Kang, and T. Hwang, *Polymer(Korea)*, **29**, 59 (2005).
16. J. K. Kim, H. K. Cho, S. T. Noh, and S. C. Kang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 815 (2002).
17. T. Yamamoto, *Technologies & Applications of Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) (Japanese)*, CMC Publishing Co., Tokyo, 2005.