



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월07일
 (11) 등록번호 10-1325985
 (24) 등록일자 2013년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09J 163/00 (2006.01) C09J 133/04 (2006.01)
 C09J 7/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0004033
 (22) 출원일자 2012년01월12일
 심사청구일자 2012년01월12일
 (65) 공개번호 10-2013-0083317
 (43) 공개일자 2013년07월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007326929 A*
 KR1020100095195 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
도레이첨단소재 주식회사
 경상북도 구미시 3공단2로 300 (임수동, 도레이첨단소재 주식회사)
 (72) 발명자
김연수
 경기도 성남시 분당구 판교동 판교원마을 11단지 1103동 1203호
문기정
 서울시 양천구 목6동 902번지 목동2단지아파트 220동 902호
서미란
 서울특별시 성북구 안암동2가 97-13번지 205호
 (74) 대리인
특허법인세원

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박종일

(54) 발명의 명칭 **비할로겐계 난연성 접착제 조성물 및 이를 이용한 커버레이 필름**

(57) 요약

본 발명은 비할로겐계 난연성 접착제 조성물 및 이를 이용한 커버레이 필름에 관한 것이다.

본 발명의 비할로겐계 난연성 접착제 조성물은 (a) 비스페놀 A계 에폭시 수지 20 내지 50 중량% 및 인 함유 에폭시 수지 50 내지 80 중량%가 혼용된 비할로겐계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여, (b) 아크릴계 열가소성 수지 30 내지 80 중량부, (c) 에폭시 수지경화용 경화제 1 내지 25 중량부, (d) 경화촉진제 0.1 내지 1 중량부 및 (e) 인계 반응형 유기난연제 2 내지 7 중량부로 이루어진 것으로서, 기본 수지인 에폭시 수지에 인 함유 에폭시 수지를 혼용하여 조성물의 인 함유량을 높이고, 반응형 인계 유기난연제를 사용함으로써, UL94 V-0 수준의 난연성을 구현할 수 있을 뿐 아니라, 우수한 접착성 및 내열성을 충족한다. 이에, 본 발명의 비할로겐계 난연성 접착제 조성물은 플렉서블 인쇄회로기판의 회로보호용도의 커버레이 필름으로 유용하게 활용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 비스페놀 A계 에폭시 수지 20 내지 50 중량% 및 인 함유 에폭시 수지 50 내지 80 중량%가 혼용된 비할로겐계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여,
- (b) 아크릴계 열가소성 수지 30 내지 80 중량부,
- (c) 에폭시 수지경화용 경화제 1 내지 25 중량부,
- (d) 경화촉진제 0.1 내지 1 중량부, 및
- (e) 인 함유량이 적어도 15중량% 이상인 반응형 인계 유기난연제 2 내지 7 중량부로 이루어진 비할로겐계 난연성 접착제 조성물.

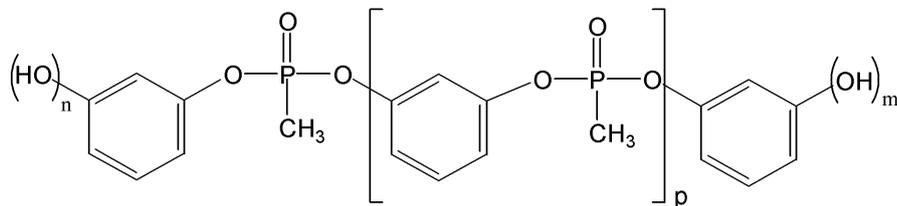
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 인 함유 에폭시 수지가 반응성 인 화합물을 이용하여 인 성분 2 내지 3.5중량%가 에폭시 수지에 함유되는 것을 특징으로 하는 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (e) 인계 유기난연제가 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물:

화학식 1



상기에서 m 및 n은 0 및 1의 정수이며, p는 0 내지 2이고, m 및 n은 동시에 0이 아니다.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (a) 조성 내지 (e) 조성을 함유한 조성물의 고형분 함량이 20 내지 40중량%인 것을 특징으로 하는 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물의 점도가 250 내지 1,550 cps인 것을 특징으로 하는 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물.

청구항 7

전기절연성 기재필름;

상기 기재필름의 적어도 일면에, 제1항의 비할로겐계 난연성 접착제 조성물로 형성된 접착제층; 및

상기 접착제층 상에, 이형지 또는 이형필름이 적층된 이형부재;로 이루어진 것으로 UL94 V-0 수준의 난연성이 구현된 커버레이 필름.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 접착제층의 두께가 10 내지 50 μ m인 것을 특징으로 하는 상기 난연성이 구현된 커버레이 필름.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 비할로젠계 난연성 접착제 조성물 및 이를 이용한 커버레이 필름에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 반응형 인계 유기난연제를 사용하고, 기본 수지인 에폭시 수지에 인 함유 에폭시 수지를 혼용하여 조성물의 인 함유량을 높이고, 접착제 조성물이 젤 화되지 않는 범위로 조성물의 각 조성 및 함량을 최적화하여 UL94 V-0 수준의 난연성을 구현할 수 있을 뿐 아니라, 우수한 접착성 및 내열성을 충족하는 비할로젠계 난연성 접착제 조성물 및 이를 이용한 커버레이 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 전자기기의 고밀도화 추세에 따라, 유연성이 부여된 플렉서블 인쇄회로기판의 사용범위가 확대되고 있다. 이러한 플렉서블 인쇄회로기판은 휴대전화, 디지털 카메라, 노트북 PC 등의 중소형 전자부품의 초경량화 및 소형화에 기여하며, 작은 곡률반경에도 회로가 끊어지지 않는 굴곡성으로 인하여, 휴대폰의 메인보드, 커넥터 등에도 주로 사용되면서 전자기기분야에 자리매김하고 있다.

[0003] 인쇄회로기판의 다층화를 위해서는 기판간의 층간접착을 위해 또는 금속층과 기재 등의 소재용 접착을 위해 접착제층을 반드시 필요로 하게 된다.

[0004] 현재 층간접착제 또는 소재용 접착제에는 우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 에폭시계 수지, 페놀계 수지, 아크릴계 수지가 주로 이용되고 있으나, 상기 수지에는 브롬 등의 할로젠계 난연제가 함유되어 환경 문제에 취약하다. 따라서, 층간접착제 또는 소재용 접착제는 내열성, 접착성, 난연성, 흐름성 등의 물성뿐만 아니라, 환경 문제가 해소된 할로겐 프리 요건이 충족되어야 한다.

[0005] 이러한 요건을 충족하기 위해서는 인계 난연제를 사용하는 방법이 적용되는데, 통상의 인계 난연제로 무기입자가 사용되는데, 이 경우 굴곡성이 떨어지고 열을 가하면 분해가 되는 등의 문제점이 노출되면서, 이를 이용한 커버레이 완제품은 플렉서블 인쇄회로기판(FPCB) 공정 중 솔더 공정시 커버레이 접착면이 변색되거나 기포가 발생하는 문제를 초래한다.

[0006] 특히, 장마철과 같은 고온 다습한 때에 상기 기술한 문제점은 더욱 빈번하게 발생되는데, 이를 뒷받침하는 실험으로서, 항온항습기에서 RH%를 80으로 설정하고 커버레이 원재료들의 흡습을 수분측정기에서 측정할 경우, 무기입자에서 흡습이 발생됨을 확인할 수 있다.

[0007] 또한, 내열 안정성 또한 TGA를 통해, 300 $^{\circ}$ C의 고온상에서의 열 안정성을 측정한 결과, 난연 무기입자의 열분해 또는 용융을 확인할 수 있다. 이러한 열분해가 일어나게 되면, 땀납 공정시 버블이 발생하기 쉽다.

[0008] 난연성을 부여하기 위하여 함유될 때, 입자형의 경우는 코팅시에 분산이 매우 중요하다. 만약, 분산이 잘 되지 않으면 입자가 이물로 작용할 수도 있고, 무기입자의 경우 그 계면의 접착이 유기 레진 사이에서의 접착보다 약해져 굴곡성에 영향을 미칠 수 있다.

[0009] 난연제는 크게 반응형과 첨가형으로 분류하는데, 반응형 난연제의 경우에는 경화된 레진 안에 고정되는 것을 의미하므로, 반응형 난연제가 포함된 제품이 프레스되거나, 장기보관으로 인한 레진으로부터의 분리 현상에 대한 문제는 해소된다. 그러나 상기 반응형 난연제의 경우에는 인 원자의 함유량이 적기 때문에 난연제를 많이 함유해야 하기에 접착성은 저하되는 경향이 있다.

[0010] 반면에, 첨가형 난연제는 반응형과 비교시, 인의 함유량이 높기 때문에 첨가해야 하는 난연제의 함량은 줄일 수 있는 반면 레진에서의 분리 현상이 발생할 수 있다. 또한, 첨가형 난연제는 독립적으로 레진에 분산되어 있기 때문에, 용점이 낮으면 보통 프레스가 130 $^{\circ}$ C 이상에서 수행되기 때문에 압착시 새어 나올 수 있어 UL94 V-0 수준의 난연성을 달성할 수 없을 뿐 아니라, 외관 불량문제도 발생한다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 종래의 문제점을 해소하고자 노력한 결과, 난연 무기입자 사용을 지양하고, 반응형 인계 유기난연제를 사용하고, 기본 수지인 에폭시 수지에 인계 에폭시 수지를 혼용하여 인 함유량을 높이고, 접착제

조성물이 젤 화되지 않는 범위로 조성물의 각 조성 및 함량을 최적화한 비할로겐계 난연성 접착제 조성물이 UL94 V-0 수준의 난연성을 구현할 수 있을 뿐 아니라, 우수한 접착성 및 내열성을 충족하는 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

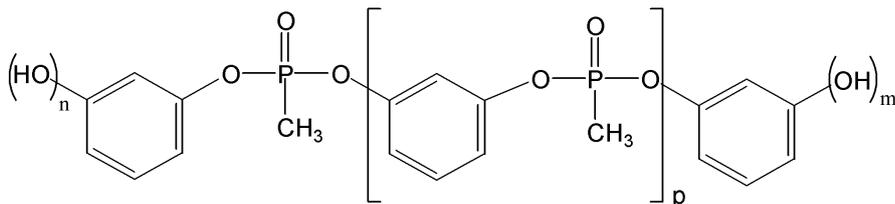
해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 UL94 V-0 수준의 난연성이 구현되는 조성물의 조성 및 함량이 최적화된 비할로겐계 난연성 접착제 조성물을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물을 이용하여 형성된 접착제층을 일구성으로 포함하는 커버레이 필름을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 비스페놀 A계 에폭시 수지 20 내지 50 중량% 및 인 함유 에폭시 수지 50 내지 80 중량%가 혼용된 비할로겐계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여,
- [0015] (b) 아크릴계 열가소성 수지 30 내지 80 중량부,
- [0016] (c) 에폭시 수지경화용 경화제 1 내지 25 중량부,
- [0017] (d) 경화촉진제 0.1 내지 1 중량부 및
- [0018] (e) 반응형 인계 유기난연제 2 내지 7 중량부로 이루어진 비할로겐계 난연성 접착제 조성물을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 비할로겐계 난연성 접착제 조성물은 기재수지인 에폭시 수지가 비스페놀 A계 에폭시 수지 20 내지 50 중량% 및 인 함유 에폭시 수지 50 내지 80 중량%가 혼용된 것을 특징으로 하며, 상기 인 함유 에폭시 수지가 반응성 인 화합물을 이용하여 인 성분 2 내지 3.5중량%가 에폭시 수지에 함유되는 것을 사용한다.
- [0020] 또한, 비할로겐계 난연성 접착제 조성물은 반응형 인계 유기난연제를 사용하는 것이고, 그 바람직한 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것이다.

[0021] 화학식 1



- [0022]
- [0023] (상기에서 m 및 n은 0 및 1의 정수이며, p는 0 내지 2이고, m 및 n은 동시에 0이 아니다.)
- [0024] 이때, 상기 반응형 인계 유기난연제에서 인 함유량은 적어도 15중량% 이상을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0025] 이상의 조성을 함유하는 비할로겐계 난연성 접착제 조성물은 상기 (a) 조성 내지 (e) 조성을 함유한 조성물의 고형분 함량이 20 내지 40중량%인 것이 바람직하다.
- [0026] 이때, 비할로겐계 난연성 접착제 조성물의 점도는 250 내지 1,550 cps인 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명은 전기절연성 기재필름; 상기 기재필름의 적어도 일면에, 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물로 형성된 접착제층; 및 상기 접착제층 상에, 이형지 또는 이형필름이 적층된 이형부재;로 이루어진 것으로 UL94 V-0 수준의 난연성이 구현된 커버레이 필름을 제공한다.
- [0028] 이때, 본 발명의 커버레이 필름에서 일구성인 접착제층의 두께는 10 내지 50 μ m이다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 비할로겐계 난연성 접착제 조성물은 반응형 인계 유기난연제를 사용하고, 기본 수지인 에폭시 수지에 인 함유 에폭시 수지를 혼용하여 조성물의 인 함유량을 높이고, 접착제 조성물이 젤 화되지 않는 범위로

조성물의 각 조성 및 함량을 최적화한다.

[0030] 또한, 본 발명의 비할로젠계 난연성 접착제 조성물로부터 UL94 V-0 수준의 난연성이 구현될 뿐 아니라, 커버레이 필름 분야에서 요구되는 접착력, 내열성, 굴곡성, 내블리드아웃성 및 흐름성 등의 물성을 충족함으로써, 본 발명은 비할로젠계 난연성 접착제 조성물로 형성된 접착제층을 일구성으로 포함하는 커버레이 필름을 제공할 수 있다.

[0031] 나아가, 상기 비할로젠계 난연성 접착제 조성물로부터 제조된 커버레이 필름은 그 요구되는 물성을 충족함에 따라, 플렉서블 인쇄회로기판의 회로보호용도에 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명은 (a) 비스페놀 A계 에폭시 수지 20 내지 50 중량% 및 인 함유 에폭시 수지 50 내지 80 중량%가 혼용된 비할로젠계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여,

[0033] (b) 아크릴계 열가소성 수지 30 내지 80 중량부,

[0034] (c) 에폭시 수지경화용 경화제 1 내지 25 중량부,

[0035] (d) 경화촉진제 0.1 내지 1 중량부, 및

[0036] (e) 반응형 인계 유기난연제 2 내지 7 중량부로 이루어진 비할로젠계 난연성 접착제 조성물을 제공한다.

[0037] 이하, 난연성 에폭시 접착제 조성물에 대하여 조성별로 상세히 설명한다.

[0038] (a) 비할로젠계 에폭시 수지

[0039] 본 발명의 접착제 조성물에서 비할로젠계 에폭시 수지는 1분자 당 2개 이상의 에폭시기를 가지는 다관능성 비할로젠계 에폭시 수지가 사용되며, 비할로젠 에폭시 수지에서 에폭시의 당량(g/eq)은 200 내지 1000이 바람직하다.

[0040] 바람직한 일례로는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 나프탈렌계 에폭시 수지, 크레졸형 에폭시 수지 및 다관능성 페놀글리시디에테르로 이루어진 군에서 선택 사용할 수 있다. 더욱 바람직하게는, 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 페놀 노볼락형 수지를 사용하는 것이다.

[0041] 이에 본 발명의 접착제 조성물은 UL94 V-0 수준의 난연성을 달성하기 위하여, 상기 비할로젠계 에폭시 수지에 인 함유 비할로젠계 에폭시 수지를 혼합하여 사용함으로써, 전체 접착제 조성물의 난연성을 향상시킨다.

[0042] 상기 인 함유 비할로젠계 에폭시 수지는 반응성 인 화합물을 이용하여 인 원자를 에폭시 수지로 결합하게 하여 제조하는 것으로서, 인 함유량이 2 내지 3.5중량%인 것을 사용한다. 그의 바람직한 일례로는 인 성분이 3중량% 함유된 도토가세이의 FX305 및 에피크론 다이니폰 잉크 가가꾸 고교의 EXA9710이 있고, 인 성분이 2.3중량% 함유된 신아 T&C사의 SEN275MC75 및 인 성분이 3.2중량% 함유된 SEN320PM60 제품에서 선택 사용할 수 있다.

[0043] 본 발명의 바람직한 비할로젠계 에폭시 수지는 비스페놀 A계 에폭시 수지 20 내지 50 중량% 및 인 함유 에폭시 수지 50 내지 80 중량%가 혼용된 것을 특징으로 한다.

[0044] 이때, 상기 인 함유 에폭시 수지 함량이 50 중량% 미만으로 함유되면, 비스페놀 A계 에폭시 수지 함량이 늘어나 접착력은 상승하나 UL94V-0 기준을 충족하는 난연성이 달성되지 못하고, 반면에, 인 함유 에폭시 수지 함량이 80 중량%를 초과하여 함유되면, 접착력이 감소되어 바람직하지 못하다.

[0045] (b) 아크릴계 열가소성 수지

[0046] 본 발명의 접착제 조성물 중, 열가소성 수지로서, 아크릴 수지를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 아크릴 수지의 분자쇄 말단에 카르복실기 또는 에폭기가 공중합된 것을 사용한다.

[0047] 가장 바람직한 일례로는 본 발명의 실시예에서는 카르복실기 함유 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(이하 NBR)를 사용하며, 이때, 카르복실기 4~8중량%가 아크릴로니트릴 30 내지 70질량%에 공중합되어 공중합 고무의 분자쇄 말단을 카르복실화한 것이다. 이때, 카르복실기 함유 아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 분자량은 10,000 내지 200,000이다.

[0048] 본 발명의 비할로젠계 난연성 접착제 조성물에서, 아크릴계 열가소성 수지는 비할로젠계 에폭시 수지 100 중량

부에 대하여, 30 내지 80 중량부 함유하는 것이 바람직하다. 이때, 아크릴계 열가소성 수지 함량이 30 중량부 미만이면, 접착력의 저하 및 내열성이 크게 저하되고, 80 중량부를 초과하면, 유리전이 온도가 상승하여, 접착제가 너무 브리틀(Brittle)하게 되어 필름 상태의 유지가 불가능하다.

[0049] (c) 경화제

[0050] 에폭시 수지의 경화제로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있으며, 그 일례로는 산 무수물계, 페놀수지 또는 아민계 경화제가 있다.

[0051] 그러나, 페놀수지로만 이루어진 경화제를 사용하면, 열압착 공정시 변색이 될 수 있고, 반응온도가 낮기 때문에 경시 안정성을 해칠 우려가 있다는 점에서 플로우성이 불량해진다. 이에, 열압착 공정시 패턴을 메우는 시간보다 경화시간이 더 빨라 패턴이 모두 메워지기 전에 경화되어 이를 충족하지 못하여 외관 불량을 초래한다.

[0052] 따라서 페놀수지는 다른 경화제와 병행하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0053] 또한, 산무수물의 경우 역시 단독으로 사용할 경우, 점도 및 접착력이 매우 높기 때문에 공정성에서 바람직하지 못하므로 다른 경화제와 혼용하는 것이 바람직하다.

[0054] 아민계 경화제의 경우에는 보통 지방족은 반응온도가 낮아 경시안정성을 해치게 되므로 방향족 아민을 사용하게 되며, 이의 경우에는 반응온도가 높기 때문에 경화 촉진제를 병행하여 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 경화 촉진제의 종류와 양은 반응성을 충분히 고려한 뒤 결정될 수 있을 것이다.

[0055] 본 발명의 비할로겐계 난연성 접착제 조성물에서 경화제의 바람직한 함량은 비할로겐계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여, 경화제는 1 내지 25 중량부를 함유하는 것이 바람직하다.

[0056] (d) 경화촉진제

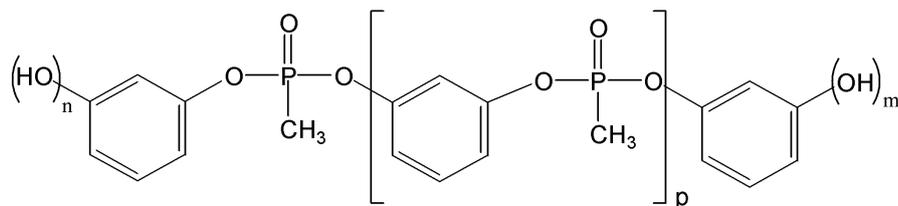
[0057] 상기 (c) 경화제 성분의 선택에 따라, 경화촉진제의 첨가여부, 종류 및 함량이 결정될 것이다.

[0058] 바람직한 경화촉진제로는 2-메틸 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸, 2-페닐-4-메틸 이미다졸 등의 이미다졸계의 화합물, 트리페닐포스핀, 테트라페닐포스핀, 테트라페닐보레이트 등의 포스핀계 화합물 또는 플루오르화붕소 이온, 플루오르화붕소 니켈 등의 플루오르화붕소 금속화합물 중에서 선택 사용할 수 있다. 상기 화합물은 에폭시 경화제의 반응 정도에 따라 단독으로, 또는 2종 이상이 조합될 수 있다. 본 발명의 비할로겐계 난연성 접착제 조성물에서, 경화촉진제의 바람직한 함량은 비할로겐계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 1.0 중량부를 함유하는 것이다. 상기 경화촉진제의 함량이 0.1 중량부 미만이면, 에폭시 수지와 경화제의 반응 효과가 미흡할 것이고, 0.1 중량부를 초과하면, 다른 조성과의 혼화성이 낮고 반응속도보다 경화속도가 빨라지는 문제가 있다.

[0059] (e) 반응형 인계 유기난연제

[0060] 본 발명의 난연제는 페닐렌 메틸 포스포네이트로서, 하기 화학식 1로 표시되는 반응형 인계 유기난연제를 사용하는 것이다.

[0061] 화학식 1



[0062] (상기에서 m 및 n은 0 및 1의 정수이며, p는 0 내지 2이고, m 및 n은 동시에 0이 아니다.)

[0064] 본 발명의 반응형 인계 유기난연제에서 인의 함량은 적어도 15중량% 이상이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 인 함량이 15 내지 18중량% 범위 내로 함유되는 것이다. 이러한 반응형 인계 유기난연제는 열에 분해되는 온도는 300℃ 이상이고, 다만, 용점이 50℃로서 낮지만 반응형이기에 크게 영향 받지 않을 것이다.

[0065] 본 발명의 비할로겐계 난연성 접착제 조성물에서, 유기 반응형 유기난연제는 함량이 높을수록 난연성 구현에 유리하나, 과량으로 함유되면 조성물의 겔화 반응이 일어나므로, 유기 반응형 유기난연제의 바람직한 함량은 겔화

반응이 일어나기 이전의 함량범위로 최적화되어야 한다.

- [0066] 이에, 본 발명의 유기 반응형 유기난연제는 비할로겐계 에폭시 수지 100 중량부에 대하여, 2 내지 7 중량부가 함유되는 것이 바람직하다. 이때, 유기 반응형 유기난연제 함량이 2 중량부 미만이면, 난연 등급 UL94 V-0를 달성할 수 없고, 반면에, 유기 반응형 유기난연제의 함량이 7 중량부를 초과하면, 첨가시 겔이 되어 코팅이 불가능하여 필름 형태로 제작될 수 없다.
- [0067] 상기에서 설명된 성분 (a) 내지 성분 (e)를 함유한 비할로겐계 난연성 접착제 조성물은 그 고형분의 함량이 20 내지 40중량%가 바람직하다. 이때, 용매로는 메틸 에틸 케톤이나, 디메틸포름아미드, 메틸 이소 부틸 케톤, 톨루엔 등을 사용할 수 있다.
- [0068] 고형분의 함량이 20중량% 미만이면, 용매 건조시 코팅면에 얼룩이 발생하고, 40중량%를 초과하면, 코팅두께의 조절 및 취급이 어렵다. 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물의 점도는 250 내지 1,550cps를 가진다.
- [0069] 본 발명은 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물을 이용한 커버레이 필름을 제공한다.
- [0070] 더욱 상세하게는 전기절연성 기재필름;
- [0071] 상기 기재필름의 적어도 일면에, 상기 비할로겐계 난연성 접착제 조성물로 형성된 접착제층; 및
- [0072] 상기 접착제층 상에, 이형지 또는 이형필름이 적층된 이형부재;로 이루어진 커버레이 필름을 제공한다.
- [0073] 본 발명의 커버레이 필름은 전기절연성 기재필름 상에 인라인 코팅-건조기를 이용하여 코팅한 후 50 내지 130℃에서 1 내지 10 분 동안 가열하여 유기용매를 휘발시키고 접착제 조성물을 건조하고 경화시켜 반경화 상태를 형성하여 접착제층을 형성한다. 이후, 상기 접착제층상에 이형지 또는 이형필름으로 라미네이션하여 이형부재층을 형성하여 제조한다.
- [0074] 이때, 본 발명의 커버레이 필름은 건조 후 접착제층의 두께가 10 내지 50 μ m이 바람직하며, 10 μ m 미만이면, 회로의 패턴을 덮는데 접착제 층이 충분하지 않고, 흐름성이 적어 커버레이 필름으로 이용하는데 어려움이 있고, 50 μ m를 초과하면, 박막요건을 충족하지 못할 뿐 아니라, 굴곡성이 저해되며, 패턴을 메우는데 그 이상의 두께는 필요이상의 레진이 있기 때문에 내블리드아웃성 측면에서 불리하다.
- [0075] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] <실시예 1>
- [0077] 에폭시 당량 320의 비할로겐계 인계 에폭시 수지(신아 T&C사 제품명 SEN320PM60)를 고형분 기준으로 60중량% 및 분자량 30만의 비할로겐계 비스페놀-A계 에폭시 수지(JSR사 PNR-1H)를 40중량%로 이루어진 에폭시 수지 100중량부에 대하여, 니트릴부타디엔러버(NBR) 50 중량부, 방향족 디아민계 경화제로서 4,4-디아미노디페닐술폰 4 중량부, 경화촉진제로서 2에틸-4메틸 이미다졸(시코쿠화학 제조) 0.4중량부, 인 17.5중량% 함유한 유기 인계 난연제 5중량부를 첨가하여 조액을 제조하였다. 상기 제조된 조액을 폴리이미드 필름 상에 코팅한 후 130℃에서 3분간 건조하여 코팅 후 두께가 25 μ m가 되는 커버레이 필름을 제조하였다.
- [0078] <실시예 2>
- [0079] 에폭시 당량 320의 비할로겐계 인계 에폭시 수지(신아 T&C사, 제품명 SEN320PM60)를 고형분 기준으로 80중량% 및 분자량 30만의 비할로겐계 BPA계 에폭시 수지(JSR사 PNR-1H)를 20중량%로 이루어진 에폭시 수지를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 커버레이 필름을 제조하였다.
- [0080] <비교예 1>
- [0081] 에폭시 당량 320의 비할로겐계 인계 에폭시 수지(신아 T&C사, 제품명 SEN320PM60)를 고형분 기준으로 10중량% 및 분자량 30만의 비할로겐계 BPA계 에폭시 수지(JSR사 PNR-1H)를 90중량%로 이루어진 에폭시 수지를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 커버레이 필름을 제조하였다.
- [0082] <비교예 2>
- [0083] 에폭시 당량 320의 비할로겐계 인계 에폭시 수지(신아 T&C사, 제품명 SEN320PM60)를 고형분 기준으로 10중량% 및 분자량 30만의 비할로겐계 BPA계 에폭시 수지(JSR사 PNR-1H)를 90중량%로 이루어진 에폭시 수지를 사용하고,

유기 인계난연제 20중량부로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 커버레이 필름을 제조하였다.

[0084] <비교예 3>

[0085] 에폭시 당량 320의 비할로겐계 인계 에폭시 수지를 함유하지 않고, 분자량 30만의 비할로겐계 BPA계 에폭시 수지(JSR사 PNR-1H)를 100중량%로 이루어진 에폭시 수지를 사용하고, 무기 인계난연제 25중량부로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 커버레이 필름을 제조하였다.

[0086] <비교예 4>

[0087] 에폭시 당량 320의 비할로겐계 인계 에폭시 수지(신아 T&C사, 제품명 SEN320PM60)를 고흡분 기준으로 60중량% 및 분자량 30만의 비할로겐계 BPA계 에폭시 수지(JSR사 PNR-1H)를 40중량%로 이루어진 에폭시 수지를 사용하고, 유기 인계 난연제 10 중량부를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 커버레이 필름을 제조하였다.

【표 1】

성분		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
(a)	비할로겐계인계에폭시	60	80	10	10	0	60
	비할로겐계에폭시수지	40	20	90	90	100	40
(b)	열가소성수지	50	50	50	50	50	50
(c)	경화제	4	4	4	4	4	4
(d)	경화 촉진제	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(e)	유기 인계난연제	5	3	5	20	0	10
(f)	무기 인계난연제	0	0	0	0	25	0

[0088]

[0089] <실험예 1> 박리강도 측정

[0090] 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 제조된 커버레이 필름을 160℃/40kgf/30 분 조건으로 핫 프레스(hot press)를 이용해 두께 35 μ m 전해 동박에 부착 이후 폭 1cm, 길이 10cm로 자른 후, 폴리이미드 필름을 고정시키고, 동박을 90℃ 각도의 방향으로 50mm/min의 속도로 당기며 그 때의 힘을 측정하여 그 최소값을 접착력으로 나타낸다(JIS C6481).

[0091] <실험예 2> 땀납 내열성 평가

[0092] 연성 동장 적층판을 가로 세로 25mm로 절단하여 시험편을 제조하고, 그 시험편을 일정 온도의 땀납조에 30 초간 띄웠다. 땀납욕의 온도를 변경하여, 그 시험편에 팽창, 박리 및 변색이 발생하지 않는 최고 온도를 측정하였다.(JIS C6481)

[0093] <실험예 3> 난연성 평가

[0094] 160℃/40kgf/40분 조건으로 핫 프레스(hot press)를 사용하여 폴리이미드 필름 (상품명: LN050, SKCKOLON 제조, 두께: 12.5 μ m)을 커버레이 필름의 접착제 조성물 층에 적층하여 샘플을 제조하였다. 이후, 난연성 기준 UL94V-0에 따라 상기 압축 샘플의 난연성을 측정하였다. 샘플이 UL94V-0 기준을 충족하는 난연성을 나타내는 경우, "양호"로 평가하고, 반면 샘플이 UL94V-0 기준을 충족하지 못할 경우, "불량"으로 평가하였다.

【표 2】

물성평가결과

측정 항목	단위	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
접착력	N/cm	11	9.8	13.8	-	7.5	-
내열성	℃	330 이상	330 이상	330 이상	-	280	-
난연성	-	양호	양호	불량	측정불가	양호	측정불가

[0095]

[0096]

상기 표 1의 결과로부터, 본 발명의 조성 (a)에서 인 함유 에폭시 수지의 함량이 증가할수록 접착력은 낮아진 결과를 확인하였다. 그러나, 비스페놀 A계 에폭시 수지 90중량% 및 인 함유 에폭시 수지 10중량%로 함유한 비교예 1의 커버레이 필름은 접착력은 가장 우수하나 UL94V-0 기준을 충족하지 못하여 난연성이 불량하므로 적용할 수 없다.

[0097]

또한, 반응형 유기 인계난연제의 함량이 과량 사용된 비교예 2 및 비교예 4의 경우는 접착제 조성물의 부분적인 겔화로 인해 도포 자체가 어려워 측정이 불가능하였다.

[0098]

또한 종래 무기 인계난연제를 사용한 경우 비교예 3의 결과 접착력, 내열성 및 난연성 모든 평가에서 낮아진 결과를 보였다.

산업상 이용가능성

[0099]

상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 반응형 인계 유기난연제를 사용하고, 기본 수지인 에폭시 수지에 인 함유 에폭시 수지를 혼용하여 전체 접착제 조성물의 인 함유량을 높임으로써, 종래 반응형 인계 유기난연제의 낮은 인 함유에 따른 문제점을 해소하여 UL94 V-0 수준의 난연성을 구현한 비할로젠계 난연성 접착제 조성물을 제공하였다.

[0100]

이에, 본 발명의 비할로젠계 난연성 접착제 조성물은 높은 난연성과 더불어, 커버레이 필름 분야에서 요구되는 접착력, 내열성, 굴곡성, 내블리드아웃성 및 흐름성 등의 물성을 충족함으로써, 비할로젠계 난연성 접착제 조성물로 형성된 접착제층을 구비한 커버레이 필름의 물성을 개선할 수 있다.

[0101]

나아가, 상기 비할로젠계 난연성 접착제 조성물로부터 제조된 커버레이 필름은 그 요구되는 물성을 충족함에 따라, 플렉서블 인쇄회로기판의 회로보호용도에 유용하다.

[0102]

이상에서 본 발명은 기재된 구체예에 대해서만 상세히 설명되었지만 본 발명의 기술사상 범위 내에서 다양한 변형 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속함은 당연한 것이다.