(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 7 월 4 일 (04.07.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/100502 A1

(51) 국제특허분류:
C09J 163/00 (2006.01) *C09J 7/00* (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/011310

(22) 국제출원일: 2012 년 12 월 21 일 (21.12.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0144908 2011 년 12 월 28 일 (28.12.2011) KR

(71) 출원인: **주식회사 포스코 (POSCO)** [KR/KR]; 790-300 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR). **포스코강판 주식회사 (POSCO COATEDCOLOR STEEL CO., LTD)** [KR/KR]; 790-705 경상북도 포항시 남구 철강로 173 (장흥동), Gyeongsangbuk-do (KR). **국도화학 주식회사 (KUK DO CHEMICAL CO., LTD.)** [KR/KR]; 153-802 서울시 금천구 가산디지털 2 로 61 (가산동), Seoul (KR).

(72) 발명자: **박찬섭 (PARK, Chan Sup)**; 791-754 경상북도 포항시 북구 용흥 1 동 용흥우방타운 118-501, Gyeongsangbuk-do (KR). **조래홍 (CHO, Rae-Hong)**; 790-758 경상북도 포항시 남구 대잠동 이동현대홈타운아파트 109 동 2004 호, Gyeongsangbuk-do (KR). **김동현 (KIM, Dong Hyon)**; 153-023 서울시 금천구 가산동 345-35, Seoul (KR). **박경호 (PARK, Kyung Ho)**; 153-023 서울시 금천구 가산동 345-35, Seoul (KR). **한상권 (HAN, Sang-Kwon)**; 790-350 경상북도 포항시 남구 인덕동 소망아파트 7-306, Gyeongsangbuk-do (KR). **박종수 (PARK, Chong Soo)**; 153-023 서울시 금천구 가산동 345-35, Seoul (KR). **이배근 (LEE, Bae Geun)**; 790-705 경상북도 포항시 남구 장흥동 470, Gyeongsangbuk-do (KR). **김중봉 (KIM, Jung Bong)**; 790-705 경상북도 포항시 남구 장흥동 470, Gyeongsangbuk-do (KR). **한재만 (HAN, Jae Man)**; 153-023 서울시 금천구 가산동 345-35, Seoul (KR). **신태규 (SHIN, Tae Kyoo)**; 153-023 서울시 금천구 가산동 345-35, Seoul (KR). **배대철 (BAE, Dae Chul)**; 150-042 서울시 영등포구 당산동 2 가 한전현대아파트 103 동 1704 호, Seoul (KR).

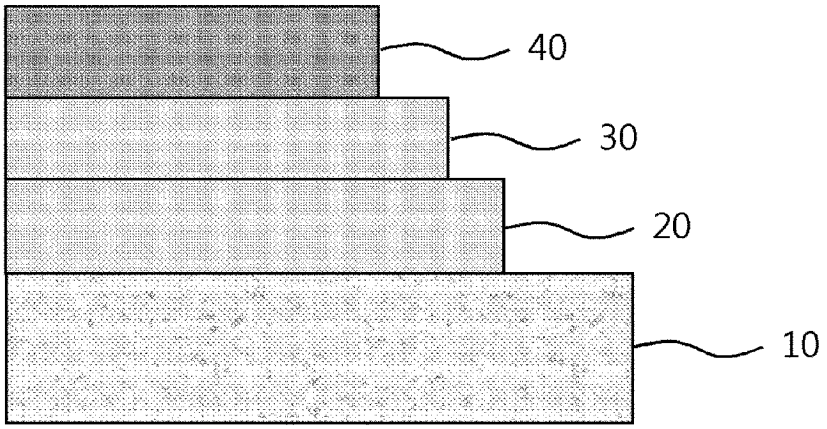
(74) 대리인: **특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM)**; 135-080 서울시 강남구 역삼동 648-1 BYC 빌딩 5 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: INSULATING ADHESIVE COMPOSITION FOR METAL-BASED COPPER CLAD LAMINATE (MCCL), COATED METAL PLATE USING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) **발명의 명칭** : ＭＣＣＬ용 절연 접착제 조성물, 이를 이용한 도장 금속판 및 그 제조방법



(57) **Abstract**: The present invention relates to an insulating adhesive composition for a metal printed circuit board, an adhesive-coated metal plate using same, and a method for manufacturing the coated metal plate. The adhesive composition according to the present invention forms an adhesive layer which is excellent in terms of adhesion to a copper foil, electrical insulating properties, and heat resistance. The composition contains a certain epoxy resin, a hardening agent, and alumina. Also, according to the present invention, in coating the metal plate with the solvent-type adhesive, a roll coating method is used to perform continuous coating on the metal plate, and therefore productivity is improved when compared to a generally used method in which a sheet-type adhesive film is used.

(57) **요약서**: 본 발명은 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물, 이를

[다음 쪽 계속]

WO 2013/100502 A1

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

이용한 접착제 도장 금속판 및 이 도장 금속판의 제조방법에 관한 것으로, 동박과의 접착력이 우수하고 전기절연성과 내열성이 우수한 접착층을 형성하는 접착제 조성물로서, 특정 에폭시 수지, 경화제, 알루미나를 포함하는 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명에서는 용액 형태의 접착제를 금속판에 도장함에 있어서, 롤 코팅 방식을 이용하여 금속판에 연속으로 도장함으로써, 통상적으로 시트 형태의 접착 필름을 사용하는 방식에 대비하여 생산성이 향상되는 효과가 있다.

명세서

발명의 명칭: MCCL용 절연 접착제 조성물, 이를 이용한 도장 금속판 및 그 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 MCCL(Metal Copper Clad Laminate)용 절연 접착제 조성물, 이를 이용한 접착제 도장 금속판 및 도장 금속판의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 인쇄회로기판(Printed Circuit Board)은 기판의 종류에 따라 수지계 및 금속계 등으로 구분할 수 있는데, 최근에는 인쇄회로기판에 높은 방열성(열전도도)이 요구됨에 따라, 기존 수지계 인쇄회로기판에서 메탈 인쇄회로기판으로의 전환이 급증하고 있다. 메탈 인쇄회로기판은 조명용 및 산업용으로 사용되고 있는데, 예를 들어 LED 기판(전구, 형광등, 가로등, 광고등 대체), LED TV, 컨버터, 인버터, 전원공급장치(SMPS), 정류기(rectifier) 등에 사용되고 있다.

[4] 일반적으로 메탈 인쇄회로기판은 알루미늄, 마그네슘, 용융 알루미늄 도금강판, 용융 알루미늄-아연 합금 도금강판, 용융 아연 도금강판, 전기 아연 도금강판 등의 금속판; 절연 접착층; 및 동박(Copper Foil)층으로 구성된다. 절연 접착층에 요구되는 기능은 금속판과 동박층과의 접착력, 전기 절연성 기능, 그리고 메탈 인쇄회로기판 제조 공정상에 발생하는 열과 습도에서 초기의 접착력과 전기 절연성을 유지하는 것이다.

[5] 한편, 종래의 절연 접착층 형성 공정에는 크게 두 가지 방법이 있다. 첫째는 절연 접착층을 시트 형태의 건조 필름으로 제조하여 사용하는 방법이며, 둘째는 접착제를 동박에 도포하여 형성시키는 방법이다. 첫째 방법은 시트 필름 형태로 적층하여 사용하기 때문에 작업의 용이성과 생산성이 낮아지는 단점이 있으며, 둘째 방법은 가장 상용화된 일반적인 제조 방법이다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은 금속 소재와 동박과의 접착력 및 전기 절연성이 우수한 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물을 제공하는 것이다.

[8] 본 발명의 다른 목적은 상기 접착제 조성물을 이용한 접착제 도장 금속판을 제공하는 것이다.

[9] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 절연 접착제 용액을 고온과 고속의 연속 롤-코팅 도장 라인에서 금속 소재에 도장함으로써 생산성을 향상시킬 수 있는 접착제 도장 금속판의 제조방법을 제공하는 것이다.

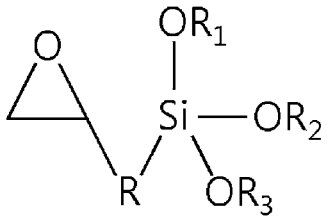
[10]

과제 해결 수단

[11] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, 하기 화학식 1로 표시되는 규소 화합물과 에폭시 수지를 반응시킨 변성 에폭시 수지를 포함하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물을 제공한다.

[12] [화학식 1]

[13]



[14] 상기 식에서 R은 지방족 또는 방향족 알킬렌기이고, R_1, R_2, R_3은 각각 독립적으로 지방족 또는 방향족 알킬기이다.

[15] 본 발명에서 상기 변성 에폭시 수지는 규소(Si) 0.3 내지 3 중량%를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 변성 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량은 170 내지 1,000 g/eq인 것이 바람직하다.

[16] 본 발명에 따른 접착제 조성물은 고당량 에폭시 수지, 무기 충진제, 경화제 및 유기 용제를 포함할 수 있다.

[17] 본 발명에서 고당량 에폭시 수지는 당량 1,500 내지 7,000 g/eq의 고형 에폭시 수지, 및 분자량 20,000 내지 70,000 g/mol의 페녹시 수지 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[18] 본 발명에서 무기 충진제를 제외한 총 조성물의 무게평균분자량은 2,000 내지 60,000 g/mol인 것이 바람직하다.

[19] 본 발명에서 무기 충진제는 알루미늄 산화물인 것이 바람직하고, 무기 충진제의 입자크기는 0.1 내지 3.0 ㎛인 것이 바람직하며, 무기 충진제는 접착제 조성물 중 총 고형분 중량 대비 40 내지 70 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

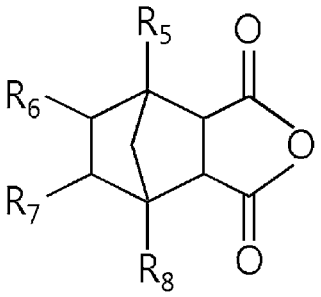
[20] 본 발명에서 경화제는 페놀 노볼락 수지, 산무수물, 방향족 아민, 우레아 수지, 멜라민 수지, 페놀 레졸 유도체 중에서 선택되는 단독 또는 2종 이상을 혼용할 수 있다.

[21] 본 발명에서 페놀 노볼락 수지의 연화점은 80 내지 130℃인 것이 바람직하다.

[22] 본 발명에서 산무수물은 하기 화학식 2로 표시되는 산무수물인 것이 바람직하다.

[23] [화학식 2]

[24]

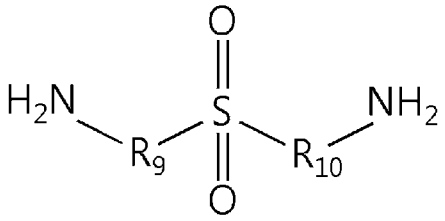


[25] 상기 식에서 R_5, R_6, R_7, R_8은 각각 독립적으로 H, 지방족 또는 방향족 알킬기이다.

[26] 본 발명에서 방향족 아민은 하기 화학식 3으로 표시되는 방향족 아민인 것이 바람직하다.

[27] [화학식 3]

[28]



[29] 상기 식에서 R_9, R_{10}은 각각 독립적으로 방향족 알킬렌기이다.

[30] 본 발명에서 유기 용제는 끓는점 70 내지 149℃의 용제 1종 이상 및 끓는점 150 내지 230℃의 용제 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[31] 또한, 본 발명은 금속판; 및 상기 금속판 상부에 형성되고, 상기 화학식 1로 표시되는 규소 화합물과 에폭시 수지를 반응시킨 변성 에폭시 수지를 함유하는 절연 접착제 조성물을 이용하여 형성된 절연 접착층을 포함하는 접착제 도장 금속판을 제공한다.

[32] 본 발명에서 금속판은 알루미늄, 마그네슘, 용융 알루미늄 도금강판, 용융 알루미늄-아연 합금 도금강판, 용융 아연 도금강판, 및 전기 아연 도금강판 중에서 선택될 수 있다.

[33] 본 발명에서 절연 접착층의 최종 도막두께는 40 내지 120 ㎛인 것이 바람직하다.

[34] 또한, 본 발명은 (a) 연속 롤-코팅 도장 라인에서 금속판을 연속적으로 공급하는 단계; 및 (b) 상기 금속판 상부에 상기 화학식 1로 표시되는 규소 화합물과 에폭시 수지를 반응시킨 변성 에폭시 수지를 포함하는 절연 접착제 조성물을 코팅한 후 건조하여 절연 접착층을 형성하는 단계를 포함하는 접착제 도장 금속판의 제조방법을 제공한다.

[35] 본 발명에 따른 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 제조방법 중, 상기 (b) 단계에서는 절연 접착제 조성물을 코팅한 후 건조하는 공정을 2회 이상 반복 실시할 수 있다.

[36] 본 발명에 따른 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 제조방법은 상기 (a) 단계 이후에 브러쉬로 금속판 표면을 조정하는 단계, 상기 (b) 단계 이후에 보호필름을 도포하는 단계, 및/또는 상기 (b) 단계 이전에 절연 접착제 조성물 내에 마그네틱 필터를 설치하여 산화철 성분을 제거하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[37]

발명의 효과

[38] 본 발명에 따르면, 접착력과 내열성 및 내습성이 우수한 에폭시 수지를 이용한 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 수지 조성물을 제공한다. 또한, 고속의 연속 롤-코팅 도장 라인에서 용이하게 제조할 수 있는 조성으로 생산성 향상에 큰 효과가 있다. 또한, 알루미늄, 알루미늄 도금 강판, 아연 도금 강판, 알루미늄아연합금 도금 강판, 전기아연 도금 강판 등 소재에 상관없이 적용이 가능하여 다양한 사용처를 확보할 수 있는 장점이 있다.

[39]

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 구조를 나타내는 단면도이다.

[41]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[42] 이하에서는 본 발명에 의한 고온과 고속의 연속 롤-코팅 도장 공정용 절연 접착제 조성물 및 이를 이용한 도장 금속판에 대하여 상세히 설명한다.

[43] 절연 접착제의 조성은 주수지, 경화제, 경화촉진제, 무기충진제, 용제, 분산제, 커플링제, 레벨링제 및/또는 소포제 등으로 구성될 수 있으며, 일액형으로 제공될 수 있다.

[44] 접착제 조성물의 주수지는 에폭시 수지로 구성되며, 사용 가능한 에폭시 수지는 특별히 한정되지 않으나, 적어도 두 개 이상의 방향족 골격을 갖고, 또한 적어도 두 개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지가 바람직하다. 상기 에폭시 수지의 구체적인 예로는 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 테트라메틸바이페닐형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지, 티오바이페닐 에폭시 수지, 바이페닐설폰형 에폭시 수지, 비스페놀 A형 페녹시 수지, 비스페놀 F형 페녹시 수지, 플로렌형 페녹시 수지 등 상용하는 에폭시 수지 중 1종 또는 여러 종을 선택한 에폭시 수지 혼합물이 사용 가능하며, 그 종류에 한정되지 않는다. 상기 기술한 에폭시 수지 중 어느 한 종 또는 여러 종을 선택하여 본 조성물에 사용 가능하나, 목적하는

접착제의 물리적, 전기적 특성에 따라 에폭시 수지의 선택이 가능하다.

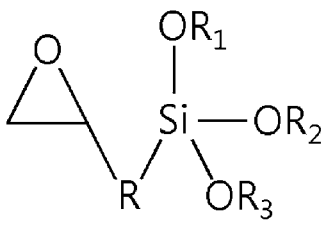
[45] 상기 기술한 에폭시 수지 중 금속 소재와 동박과의 높은 접착 특성과, 연속 롤-코팅 도장 공정에서의 용이한 공정성을 확보하기 위하여, 에폭시기가 두 개인 2가 에폭시 수지를 적어도 1종 포함하는 것이 바람직하다. 상용화되어 시판되는 상기 2가 에폭시 수지의 예로서는 YD-128(비스페놀 A형 기본 액상 에폭시 수지), YD-134(비스페놀 A형 반고형 에폭시 수지), YD-136(비스페놀 A형 반고형 에폭시 수지), YD-011(비스페놀 A형 기본 고형 에폭시 수지), YD-012(비스페놀 A형 고형 에폭시 수지), YD-014(비스페놀 A형 기본 고형 에폭시 수지), YDF-170(비스페놀 F형 기본 액상 에폭시 수지), YDF-2001(비스페놀 F형 고형 에폭시 수지)(이상 국도화학㈜ 제조) 등을 들 수 있다.

[46] 또한, MCCL 접착면에 요구되는 높은 열적 특성의 구현을 위하여 페놀 노볼락 에폭시 수지, 크레졸 노볼락 에폭시 수지, 비스페놀 A형 노볼락 에폭시 수지, 다가 페놀형 에폭시 수지, 테트라 페놀형 에폭시 수지, 페놀-디사이클로펜타디엔 에폭시 수지 등 두 개 이상의 다관능 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 상용화되어 시판되는 상기 다관능 에폭시 수지의 예로는 YDPN-631(페놀 노볼락형 에폭시 수지), YDPN-638(페놀 노볼락형 에폭시 수지), YDCN-500-1P(크레졸 노볼락형 에폭시 수지), YDCN-500-4P(크레졸 노볼락형 에폭시 수지), YDCN-500-5P(크레졸 노볼락형 에폭시 수지), YDCN-500-8P(크레졸 노볼락형 에폭시 수지), YDCN-500-10P(크레졸 노볼락형 에폭시 수지), YDCN-500-80P(크레졸 노볼락형 에폭시 수지), YDCN-500-90P(크레졸 노볼락형 에폭시 수지), KBPN-110(비스페놀 A(BPA)-노볼락형 에폭시 수지), KBPN-115(BPA-노볼락형 에폭시 수지), KBPN-120(BPA-노볼락형 에폭시 수지), KDMN-1065, KDCP-130(디사이클로펜타디엔(DCPD)형 에폭시 수지)(이상 국도화학㈜ 제조) 등을 들 수 있다.

[47] 또한, MCCL 접착제의 방열성(열전도도)을 향상을 위하여 필연적으로 함유되는 무기 충진제에 의한 동박 접착력의 저하를 극복하기 위하여, 하기 식으로 표현되는 규소(Si) 화합물과 에폭시 수지의 반응으로부터 얻어진 변성 에폭시 수지 1종 이상을 포함할 수 있다.

[48] [화학식 1]

[49]



[50] 상기 식에서 R은 지방족 또는 방향족 알킬렌기이고, R_1, R_2, R_3은 각각 독립적으로 지방족 또는 방향족 알킬기이다. 예를 들어, R은 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 아릴렌기, 아릴알킬렌기 및 알킬아릴렌기 중에서 선택될 수 있고, R_1, R_2, R_3은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 및 알킬아릴기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[51] 상기 규소 화합물의 알콕시 그룹과 에폭시 수지 내의 지방족 하이드록시 그룹을 반응시킴으로써, 규소원소가 변성된 변성 에폭시 수지를 얻을 수 있다. 에폭시 수지와 계면의 접착력을 증대시키는 역할을 하는 하이드록시 그룹에 상기 규소화합물을 치환시킴으로써, 알콕시 그룹의 밀도를 증가시켜 계면접착력을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는 상기 변성 에폭시 수지는 수지 전체 중량에 대해 규소함량이 0.3 내지 3.0 중량%가 되도록 규소화합물을 포함할 수 있다. 규소함량이 0.3 중량% 미만에서는 목적하는 정도의 접착력 증대가 힘들다. 반대로, 규소함량이 3.0 중량%를 초과할 경우에는 에폭시와 규소화합물을 완전 반응시키기 힘들고, 잔존하는 규소화합물로 인하여 열특성 등 기타 특성이 저하되는 문제를 보일 수 있다. 또한, 상기 변성 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량은 접착력 등의 물성을 고려하여 170 내지 1,000 g/eq인 것이 바람직하다. 한편, 규소 이외의 금속은 반응성이 없거나 반응성이 낮다. 상기 변성 에폭시 수지의 예로는 국도화학에서 생산 판매 중인 KSR-176, KSR-177, KSR-276, KSR-900 등을 예로 들 수 있다. 상기 변성 에폭시 수지와 다른 에폭시 수지의 혼합비율은 중량비율로 0.5:9 내지 9:0.5일 수 있다. 변성 에폭시 수지가 너무 적을 경우 도막이 브리틀(brittle)해지고 코팅성이 불량해질 수 있고, 너무 많을 경우 경화가 미흡하고 코팅성이 불량해질 수 있다.

[52] 또한, 상기 에폭시 수지 조성물은 에폭시 수지 경화물의 높은 가교밀도에 의해 발생하는 깨짐 현상을 개선하기 위하여, 치환기가 있는 탄성 고무 또는 탄성체가 변성된 에폭시 수지 등 분자량이 크고 탄성을 가진 재료를 1종 이상 포함할 수 있다. 바람직한 탄성체로는 카르복실기가 치환된 니트로 부타디엔 고무, 양 말단에 카르복실기가 치환된 부타디엔 액상 고무, 양 말단에 아민기가 치환된 부타디엔 액상 고무, 아크릴 코아셀 등이 있다. 치환기를 포함하는 액상 고무의 예로서는 N631, N34, 1072S, DN601, Nipol 1071(이상 Nippon Zeon사) 등을 들 수 있고, 아크릴 코아셀 함유 에폭시 수지로는 KR-628(아크릴 고무 변성 에폭시 수지), KR-629(아크릴 고무 변성 에폭시 수지), KR-693(아크릴 고무 변성 에폭시 수지)(이상 국도화학㈜ 제조, 판매) 등을 들 수 있다.

[53] 한편, 경화물 내 결정화도의 조절은 절연층의 열전도 특성(방열특성)에 매우 중요한 요소가 된다. 어떤 매질에서 열이 전달될 경우 그 경로가 짧을수록 빠른 속도로 열이 전달된다. 금속 물질의 열전달이 빠른 것은 금속격자 구조가 결정구조로 이루어진 것이 크게 영향을 주므로, 이와 마찬가지로 고분자 물질의 결정화도를 높일수록 열전도도가 높아질 것을 쉽게 예상할 수 있다. 따라서, 상기 에폭시 수지 조성물은 경화물 내 결정화도를 높이기 위해 결정성 에폭시

수지를 포함할 수 있다. 결정성 에폭시 수지의 종류로는 바이페닐 에폭시 수지, 테트라메틸 바이페닐 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 순도가 매우 높은 비스페놀 A형 에폭시 수지, 순도가 매우 높은 비스페놀 F형 에폭시 수지 등이 있다. 시판되는 결정성 에폭시 수지로는 YSLV-50TE, YSLV-80DE, YSLV-80XY, YSLV-90CR, YSLV-120TE, YDC-1312(이상 신일본제철화학㈜ 제조 판매), KDS-8128(초고순도 저점도 저염소분 비스페놀 A형 에폭시 수지), KDS-8170(초고순도 저점도 저염소분 비스페놀 F형 에폭시 수지), KDS-8128P, KDS-8170P(이상 국도화학㈜ 제조 판매) 등이 있다.

[54] 또한, 상기 에폭시 수지 조성물의 경화물 내 결정화도를 조절하는 또 다른 방법으로는, 고분자 사슬 배향을 일정하게 유지하여 사슬 내 결정성 영역을 높이는 방법이 있다. 고분자 사슬은 일정 조건에서 사슬간 배향에 의하여 일부 영역에서는 결정성을 일부 영역에서는 비결정성을 띄는 성질이 있다. 따라서, 당량이 1,500 g/eq 이상의 고당량의 에폭시 수지 및/또는 무게평균 분자량이 20,000 g/mol 이상의 고분자량의 에폭시 수지의 일종인 페녹시 수지는 사슬 길이가 다른 에폭시에 비하여 상대적으로 길어 사슬과 사슬간의 배향에 의하여 결정화 효과를 기대할 수 있다. 이러한 고당량 에폭시 수지 및/또는 페녹시 수지를 일부 적용하여 상기 수지의 긴 사슬의 배향에 의하여 접착제 조성물의 결정화도를 높일 수 있다. 당량이 1,500 g/eq 미만의 에폭시 수지와 무게평균 분자량이 20,000 g/mol 미만의 페녹시 수지는 분자 사슬의 길이가 충분히 길지 못하여 사슬과 사슬간의 배향에 의한 충분한 결정화 효과를 기대하기 힘들다. 고당량 에폭시 수지의 당량 상한치는 예를 들어 7,000 g/eq일 수 있고, 페녹시 수지의 분자량 상한치는 예를 들어 70,000 g/mol일 수 있다. 사용 가능한 고당량 에폭시 수지는 당량이 1,500 g/eq 이상이면 특별히 한정되지 않으며, 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 비스페놀 A/F형, 비스페놀 S형 등 2관능의 단일 사슬을 가지는 에폭시 수지가 바람직하다. 상용하여 시판되는 에폭시 수지의 예로는 YD-017(비스페놀 A형 기본 고형수지), YD-019(비스페놀 A형 기본 고형수지), YD-020(고순도 비스페놀 A형 고형수지), ZX-217(이상 국도화학 ㈜ 제조판매) 등을 들 수 있다. 사용 가능한 페녹시 수지 또한 그 종류가 한정되지 않으나, 비스페놀 A형 페녹시 수지, 비스페놀 F형 페녹시 수지, 비스페놀 A/F형 페녹시 수지, 플로렌계 페녹시 수지 등이 바람직하다. 시판되는 페녹시 수지로는 YP-50(순수 비스페놀 A형 페녹시 수지), YP-70(비스페놀 A/비스페놀 F형 페녹시 수지), FX-293(이상 신일본제철화학㈜ 제조 판매) 등이 있다.

[55] 또 다른 중요한 요소로서, 본 발명의 도장공정 특성상 에폭시 수지의 분자량 조절이 있다. 바람직한 에폭시 수지 조성물은 무게 평균 분자량이 2,000 g/mol 내지 60,000 g/mol의 범위에 있는 수지 조성물이다. 에폭시 수지 조성물의 분자량이 2,000 g/mol 미만일 경우, 연속-롤 코팅 도장 공정 중 높은 건조열로 인해서 코팅되는 금속판 표면의 계면 에너지가 접착제의 표면장력보다 작아짐에 따라 접착제가 금속판 표면에서 응집되는 현상이 발생하여 코팅성이

현저히 저하될 수 있고, 도장 후 동박과의 진공 프레스 공정 시 높은 압력으로 인해 수지가 프레스 표면으로 흘러나와 장치를 오염시킬 우려가 있다. 반면에, 60,000 g/mol을 초과하는 분자량의 에폭시 수지를 사용 경우에는, 높은 분자량으로 인한 접착제 조성액 자체의 점도가 매우 높아져 젖음성이 저해되고 표면외관이 불량해지는 문제가 발생하며, 또한 후처리 공정 시 용제에 용해성이 떨어져 생산성 문제가 발생할 수 있다.

[56] 한편, 접착층 내에 방열특성을 부여하기 위하여 무기 충진제를 포함할 수 있다. 무기 충진제로는 금속산화물, 산화규소, 금속수화물 등을 사용할 수 있다. 무기 충진제의 종류는 한정되지 않으나, 바람직한 무기 충진제로는 열전도가 뛰어나고 상업적으로 경쟁력있는 산화알루미늄(이하 알루미나)을 사용할 수 있다. 상업적으로 시판되는 알루미나는 그 제조방법 및 입자 모양과 입자 크기에 따라 종류가 다양하며, 본 발명의 접착제 조성물을 이루기 위한 알루미나는 어떤 종류에 한정되지 아니한다. 특히, 바람직한 알루미나는 평균 입자크기가 3.0 ㎛ 이하이다. 평균 입자가 크기가 3.0 ㎛를 초과할 경우 연속 롤-코팅 공정에서 도장 후 고온의 건조 조건에 의하여 표면의 끓음 현상이 발생할 수 있으며, 끓음의 빈도 및 크기는 평균 입자 크기에 비례하여 발생된다. 또한, 알루미나에 대한 밀링 작업 후의 분산도는 30 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 알루미나의 함량은 접착제 조성물 중 총 고형분 중량 대비 40 내지 70 중량%를 포함하는 수준으로 한정하는 것이 바람직하다. 알루미나의 함량이 40 중량% 미만일 경우 열전도성이 급격하게 떨어질 수 있으며, 70 중량%를 초과할 경우 열전도성은 우수하나 용액의 점도가 높아져 롤 코팅시 수지의 뭉침 등의 현상으로 균일한 피막을 얻을 수 없게 될 수 있다.

[57] 접착제 조성물 중 경화제는 고온에서 에폭시기 또는 하이드록시기와 반응하는 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 바람직한 경화제는 상온에서 에폭시 수지와의 반응이 매우 느리거나 반응을 하지 않고, 일정온도 이상에서 에폭시 수지와 반응을 개시하는 수지 또는 화합물이다.

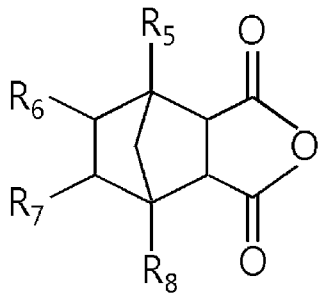
[58] 일반적으로, 노볼락 계통의 수지를 에폭시 수지의 경화제로 사용할 경우, 상온에서는 에폭시 수지와 현저히 낮은 반응성을 가져 혼합 후 매우 긴 시간 동안 안정하며, 일정온도를 가하였을 때, 예를 들어 100℃ 이상을 가하였을 때 반응속도가 빨라지고, 촉매 등으로 반응 속도 조절이 가능하며, 경화 후 납내열성 등의 열특성이 크게 향상되는 장점이 있다. 상기 노볼락수지의 예로는 페놀노볼락 수지, 크레졸 노볼락 수지, 비스페놀 에이형 노볼락 수지, 페놀-디사이클로 펜타디엔 수지, 크레졸-디사이클로 펜타디엔 수지 등을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는 연화점이 80℃ 내지 130℃ 범위인 페놀노볼락 수지를 사용할 수 있다. 페놀노볼락 수지의 연화점이 80℃ 미만일 경우 가교밀도가 현저히 낮아 목적하는 납내열성을 확보할 수 없다. 반면에, 130℃를 초과하는 페놀노볼락 수지를 사용할 경우 높은 가교밀도를 얻을 수 있으나, 목적하는 납내열성보다 현저히 초과하는 물성을 얻을 수 없을뿐더러, 접착력이

현저히 떨어지는 단점이 있다.

[59] 또한, 산무수물 계통의 화합물도 에폭시수지와 상온에서는 현저히 느린 반응성을 보이고, 일정온도 이상에서 반응속도가 빨라지므로 유용한 경화제이다. 특히, 산무수물 계통의 경화제는 전기적 특성이 뛰어난 장점이 있어 변압기 몰드용 경화제 등으로 널리 사용되고 있다. 보다 바람직한 산무수물은 하기 식으로 표현되는 나딕기를 포함하는 산무수물이다. 산무수물 구조 내에 나딕기를 포함하면, 경화 후 경화사슬 내에 전자이동을 억제하여 전기적 특성이 향상되고, 수분과의 수소결합을 완화하여 흡습 등이 보다 안정화된다.

[60] [화학식 2]

[61]

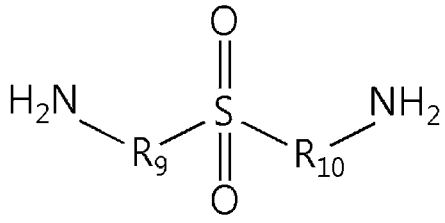


[62] 상기 식에서 R_5, R_6, R_7, R_8은 각각 독립적으로 H, 지방족 또는 방향족 알킬기이다. 예를 들어, R_5, R_6, R_7, R_8은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 및 알킬아릴기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[63] 또한, 방향족 아민 계통의 화합물도 에폭시수지와 상온에서는 현저히 느린 반응성을 보이고, 일정온도 이상에서 반응속도가 증가하는 특징이 있으므로 유용하다. 특히, 방향족 아민은 에폭시와 경화반응 후 경화물의 접착성, 내열성 등이 뛰어난 특징이 있다. 바람직한 방향족 아민은 하기 식으로 표현되는 구조 내 술폰기를 포함하는 것이다. 술폰기를 포함하는 방향족 아민은 그렇지 않은 아민에 비해 경화물의 열적 특성이 뛰어나고, 이성질체에 의한 액화현상이 없으며, 인체독성도 덜하므로 사용하기가 유용하다.

[64] [화학식 3]

[65]



[66] 상기 식에서 R_9, R_{10}은 각각 독립적으로 방향족 알킬렌기이다. 예를 들어, R_9, R_{10}

은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 아릴렌기, 아릴알킬렌기 및 알킬아릴렌기 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[67] 또한, 상기 접착제 조성물은 일정온도 이상에서 에폭시 수지 또는 페녹시 수지 분자 사슬 내에 포함되는 하이드록시기와 현저히 빠른 속도로 반응하는 경화제를 포함할 수 있다. 바람직한 경화제로는 우레아 수지, 멜라민 수지, 페놀 레졸 유도체 등이 대표적인 예이다.

[68] 또한, 상기 접착제 조성물은 연속 롤-코팅 도장 라인의 속도와 건조 오븐의 조건에 따라 경화촉진제를 포함할 수 있다. 바람직한 경화 촉진제는 메틸 이미다졸, 페닐 이미다졸, 2-에틸-4-메틸 이미다졸 등의 이미다졸 화합물; 트리페닐 포스핀, 에틸트리페닐 포스핀 요오드아드, 에틸트리페닐 포스핀 브로마이드 등의 유기-인 착화물 등과 같은 염기성 촉매; 삼불화붕소 착화물, 인산 화합물 등의 산성 촉매를 포함할 수 있다.

[69] 접착제 조성물의 분산제는 무기충진제에 흡착되어 정전기적 반발력이나 입체장애 효과를 부여하여 안료와 안료 사이의 간격을 일정하게 유지시킴으로써, 분산 제조된 조성물의 재응집을 막고 조성물의 유동성을 향상시키는 역할을 한다. 분산제 선정에 있어서 조성물의 유동성을 해치지 않는 분산제를 적절하게 선정하여야 한다. 이러한 분산제의 예로는 BYK사 제품 중 DISPERBYK-110 시리즈, DISPERBYK-160 시리즈, DISPERBYK-170, 171이 있으며, EFKA사 제품 중 EFKA-4009, 4015, 4020, 4300, 4330, 4400, 4401, 4500, 4550 등이 있다. 바람직하기로는 안료 친화 그룹을 가진 고분자량의 블록 공중합체 분산제를 적당량 사용하는 것이 좋다.

[70] 또한, 본 발명에 따른 절연 접착제 조성물은 커플링제, 레벨링제, 소포제 등의 첨가제를 포함할 수 있다. 커플링제로는 Z-6040(다우코닝사 제조)과 같은 실란 커플링제 등을 사용할 수 있고, 레벨링제로는 Polyflow No. 90D-50(한성공업 판매) 등을 사용할 수 있으며, 소포제로는 아크릴계 등을 사용할 수 있다.

[71] 접착제 조성물의 용제는 끓는점 70 내지 149℃의 용제 1종 이상 및 끓는점 150 내지 230℃의 용제 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 에폭시 수지의 용해력이 우수한 메틸에틸케톤(MEK, 끓는점 약 80℃) 등과 같은 케톤계 용제를 사용하는 것이 바람직하나, 케톤계 용제의 끓는점이 낮기 때문에, DBE(Dibasic Esters, 끓는점 196 내지 225℃), 프로필렌글리콜메틸에테르(PGME), 방향족 탄화수소계 용제를 적절히 혼합하여야 롤-코팅 공정 중 건조과정에서 도막의 끓음 현상을 효과적으로 방지할 수 있다. 저비점 용제와 고비점 용제의 혼합비율은 중량비율로서 1:9 내지 9:1인 것이 바람직하다.

[72] 본 발명의 일 실시형태에 따른 절연 접착제 조성물의 성분과 함량을 예시하면 표 1과 같으며, 물론 이에 한정되지 않고 필요에 따라 적절하게 변경할 수 있다.

[73] 표 1

[Table 1]

구분	성분	함량(중량%)
주수지	에폭시 수지(1종 이상)	10 ~ 50
경화제	페놀노볼락 수지 등	1 ~ 30
경화촉진제	이미다졸	0.01 ~ 2
분산제	아크릴계	0.01 ~ 2
커플링제	실란계	0.01 ~ 2
레벨링제	아크릴계	0.01 ~ 2
무기충진제	알루미나	10 ~ 50
용제	메틸에틸케톤(MEK)	5 ~ 50
	디비이(DBE)	5 ~ 50
	피지엠이(PGME)	5 ~ 50
	방향족 하이드로카본계	0 ~ 10

[74] 표 1에 따르면, 주수지로는 1종 이상의 에폭시 수지를 사용할 수 있는데, 구체적으로 주제수지로서 화학식 1의 화합물을 이용한 실란 변성 에폭시 수지 및 보조수지로서 고당량/고분자량 에폭시 수지를 필수적으로 사용하고, 선택적으로 2관능 에폭시 수지, 다관능 에폭시 수지, 결정성 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다. 실란 변성 에폭시 수지 및 고당량/고분자량 에폭시 수지의 중량비율은 1:9 내지 9:1일 수 있다. 전체 주수지의 함량은 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%일 수 있다.

[75] 경화제로는 페놀 노볼락 수지, 화학식 2 등의 산무수물, 화학식 3 등의 방향족 아민 중에서 적어도 1종을 필수적으로 사용하고, 선택적으로 우레아 수지, 멜라민 수지, 페놀 레졸 유도체 등을 사용할 수 있다. 경화제의 함량은 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%일 수 있다.

[76] 경화촉진제로는 이미다졸 등을 사용할 수 있고, 경화촉진제의 함량은 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%일 수 있다.

[77] 분산제로는 아크릴계 등을 사용할 수 있고, 분산제의 함량은 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%일 수 있다.

[78] 커플링제로는 실란계 등을 사용할 수 있고, 커플링제의 함량은 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%일 수

있다.

[79] 레벨링제로는 아크릴계 등을 사용할 수 있고, 레벨링제의 함량은 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%일 수 있다.

[80] 무기충진제로는 알루미나 등을 사용할 수 있고, 무기충진제의 함량은 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 10 내지 50 중량%, 바람직하게는 25 내지 45 중량%일 수 있다.

[81] 용제로는 저비점 용매(비점 70~149℃) 및 고비점 용매(비점 150~230℃)를 2종 이상 사용할 수 있는데, 구체적으로 MEK, DBE, PGME, 방향족 탄화수소계 용제 등을 사용할 수 있다. 용제의 함량은 MEK, DBE, PGME의 경우 각각 독립적으로 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량%일 수 있다. 방향족 탄화수소계 용제의 경우, 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 0 내지 10 중량%일 수 있다. 전체 용제의 함량은 접착제 조성물 전체 중량에 대하여 10 내지 80 중량%, 바람직하게는 25 내지 65 중량%일 수 있다.

[82]

[83] 이하, 본 발명에 따른 절연 접착제 조성물 및 롤-코팅 도장라인을 이용한 접착제 도장 금속판의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[84] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 구조를 나타내는 단면도로서, 아래로부터 금속판(10), 제1절연 접착층(20), 제2절연 접착층(30), 동박층(40)으로 구성될 수 있다.

[85] 연속 롤-코팅 도장 라인에서 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 도장 금속판을 제조하기 위해, 먼저 알루미늄, 마그네슘, 용융 알루미늄 도금강판, 용융 알루미늄-아연 합금 도금강판, 용융 아연 도금강판, 전기 아연 도금강판 등의 코일 금속판을 20 내지 100 mpm(m/min)의 생산속도로 연속적으로 공급한다. 금속판의 두께는 0.3 mm 이상일 수 있다.

[86] 연속 공급되는 금속판 표면에 알칼리용액을 분사하여 방청유, 먼지와 같은 이물질을 세정할 수 있고, 또한 절연 접착제가 도포될 면을 브러쉬로 문질러 줄 수 있다. 브러쉬를 사용하는 이유는 금속판의 표면적을 높여서 절연 접착제와의 결합력을 높이고, 알루미늄 강판의 경우 절단면에 부착된 알루미늄 칩을 제거하기 위함이다.

[87] 절연 접착제를 롤-코팅 하기 전에 접착제 용액 내에 마그네틱 필터를 설치하여 산화철 성분을 제거할 수 있다. 마그네틱 필터를 사용하는 이유는 충진제 중에 불순물로 포함되는 산화철이 절연 접착제의 내전압 특성을 열화시켜 최종품질에 악영향을 미치기 때문이다.

[88] 세정된 금속판 표면에 상기 절연 접착제 용액을 적어도 1회, 바람직하게는 2회 이상 반복 도장을 한다. 1회 도장에 두께가 50 ㎛를 초과할 경우 건조과정에서 도막의 끓음 현상이 발생할 수 있는데, 반복 도장을 실시함으로써 이러한 끓음 현상을 방지할 수 있다. 1회 도장시 절연 접착제 용액의 건조 도막 두께는 10

내지 50 ㎛가 되도록 롤-코팅한다. 롤-코팅 공정 후 드라이 오븐에서 금속판의 온도가 170 내지 250℃가 되도록 가열하여 건조시킨다. 건조시간은 수십초 내지 1분 이하이다. 반복 도장으로 절연 접착제의 최종 두께는 40 내지 120 ㎛가 되도록 한다. 도막두께가 40 ㎛ 미만일 경우 내전압성이 크게 떨어지며, 120 ㎛를 초과할 경우 열전도성이 크게 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다. 건조된 절연 접착제 도막 위에는 보호필름을 연속으로 도포할 수 있는데, 보호필름은 이후의 공정에서 표면이 손상되는 것을 방지하고, 절연 접착제 표면을 습기로부터 보호하기 위해 사용된다.

[89] 메탈 인쇄회로기판의 제조방법은 접착제 도장 금속판을 일정 크기로 재단하는 단계, 접착제 도장 금속판과 동박을 순서대로 5 내지 20세트 정도 적층하는 단계, 10 torr 이하의 진공프레스에서 150 내지 250℃의 온도 및 10 내지 50 kgf/㎠의 압력으로 0.5 내지 2.5시간 동안 프레스하는 단계, 0.1 내지 1시간 동안 콜드 프레스하는 단계를 포함할 수 있다.

[90] 본 발명에 따른 접착제 수지 조성물을 연속 롤-코팅 도장라인에 적용한 결과, 본 발명에서 목적으로 하는 물성, 즉 메탈 인쇄회로기판에서 요구되는 접착력, 내전압성, 내열성, 내습성 등의 물성을 얻을 수 있었다. 또한, 연속 롤-코팅 방식으로 생산함으로써 종래의 생산방식에 비하여 생산성을 향상시킬 수 있었다.

[91]

[92] 이하, 본 발명에 따른 접착제 조성물을 연속 롤-코팅 도장라인에 적용하여 접착제 도장 금속판을 제조하고, 그 접착제 도장 금속판에 진공 프레스공정을 통하여 동박을 접착하여 메탈 인쇄회로기판을 완성하는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 완성된 메탈 인쇄회로기판의 품질을 평가한 시험예를 제시하여 본 발명의 효과를 명백하게 한다. 그러나, 본 발명의 권리범위는 이하의 실시예로 한정되지 않는다.

[93] [실시예 1]

[94] 1. 주제부의 제조

[95] KSR-177(2관능성 실란 변성 에폭시 수지, 국도화학㈜ 제조 및 판매, 에폭시 당량 201 g/eq, 점도 13,100 cps @25℃) 20 g, YD-128(2관능성 비스페놀 A형 에폭시 수지, 국도화학㈜ 제조 및 판매, 당량 186 g/eq, 점도 12,800 cps @25℃) 10 g, YDPN-638(페놀 노볼락 에폭시 수지, 국도화학㈜ 제조 및 판매) 10 g, 및 YP-50(비스페놀 A형 페녹시 수지, 신일본 제철화학 ㈜ 제조 및 판매, 중량 평균 분자량 65,000g/mol) 60 g을 메틸에틸케톤 60 g과 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 60 g에 완전히 용해시켜 주제부를 제조하였다. 이때 주제부의 평균 분자량은 39,000 g/eq이었다.

[96] 2. 마스터 배치의 제조

[97] 제조된 주제부 전량, AL-160SG-3(열활성 초미립 알루미나, 쇼와덴코㈜ 제조 및 판매, 평균입경 0.55 ㎛) 150 g, DisperBKY-110(BYK사 제조, 분산제) 2 g,

Z-6040(다우코닝사 제조, 실란 커플링제) 2 g, Polyflow No. 90D-50(한성공업 판매, 레벨링제) 2 g, 및 희석용제로 DBE 30 g을 바스켓 밀에서 볼밀 작업을 하되, 입도 분석계를 통해 알루미나 입자의 입도 평균을 30 ㎛ 이하로 조절하여 마스터 배치를 제조하였다.

[98] 3. 경화제의 제조

[99] KPN-116(페놀노볼락 수지, 강남화성㈜ 제조 및 판매, 연화점 110℃) 5 g, MNA(Methyl Nadic Anhydride, 히타치화성㈜ 제조, 화학식 2에 해당) 6 g, 및 2-페닐 이미다졸(2PI, 히타치화학) 0.2 g을 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 4 g에 완전히 용해시켜 경화제를 제조하였다.

[100] 4. 접착제의 제조

[101] 제조된 마스터 배치 전량과 경화제 전량을 균일하게 혼합하여 연속 롤 코팅용에 적합한 절연 접착제 조성물을 제조하였다.

[102] 5. 접착제 도장 금속판의 제조

[103] 다음과 같은 연속 롤-코팅 도장라인 조건에 따라 접착제 도장 금속판을 제조하였다.

[104] - 금속판 소재: 알루미늄 5052, 두께 1.0 mm, 폭 1,000 mm

[105] - 라인 진행 속도: 25 mpm

[106] - 최고 금속 온도(PMT): 216℃

[107] - 절연 접착제 건조 도막 두께: 총 80 ㎛(40 ㎛씩 2회 도장)

[108] 기타 작업 조건은 연속 롤-코팅 생산공정의 통상적인 조건을 따랐다.

[109] 6. MCCL의 제조

[110] 고온 고압 하 동박과의 합지 공정을 통해 MCCL를 제조하였다. 구체적으로, 1 온스 규격 전해 동박 및 제조된 절연 접착제가 도포된 알루미늄판을 진공 프레스에서 205℃의 온도로 1.5시간 동안 프레스를 실시한 후, 30분간 콜드 프레스를 실시함으로써, 메탈 PCB(Printed Circuit Board)용 MCCL(Metal Copper Clad Laminate)를 제조하였다.

[111]

[112] [실시예 2]

[113] KSR-276(2관능성 실란 변성 고형 에폭시 수지, 국도화학㈜ 제조 및 판매, 에폭시 당량 430 g/eq, 연화점 63℃) 10 g, YD-011(2관능성 비스페놀 A형 에폭시 수지, 국도화학㈜ 제조 및 판매, 에폭시 당량 450 g/eq, 연화점 65℃) 10 g, YDPN-638 20 g, 및 YP-50 60 g을 메틸에틸케톤 60 g 및 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 60 g에 완전히 용해시켜 주제부를 제조하였다. 이때 주제부의 평균 분자량은 41,000 g/eq이었다. 나머지 방법은 실시예 1과 동일한 조건으로 MCCL을 제조하여 평가하였다.

[114]

[115] [실시예 3]

[116] KSR-177 10 g, YSLV-50TE(티오 비스페놀형 결정성 에폭시 수지,

신일본제철화학㈜ 제조 및 판매, 에폭시 당량 175 g/eq, 녹는점 46℃) 40 g, 및 YP-70(비스페놀 A/F형 페녹시 수지, 신일본 제철화학 ㈜ 제조 및 판매, 중량 평균 분자량 55,000 g/mol) 60 g을 메틸에틸케톤 60 g 및 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 60 g에 완전히 용해시켜 주제부를 제조하였다. 이때 주제부의 평균 분자량은 31,500 g/eq이었다. 나머지 방법은 실시예 1과 동일한 조건으로 MCCL을 제조하여 평가하였다.

[117]

[118] [실시예 4]

[119] KSR-177 10 g, YSLV-50TE 30 g, YSLV-80XY(메틸기 치환 비스페놀 F형 결정성 에폭시 수지, 신일본제철화학㈜ 제조 및 판매, 에폭시 당량 190 g/eq, 녹는점 79℃) 10 g, 및 YP-70 60 g을 메틸에틸 케톤 60 g 및 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 60 g에 완전히 용해시켜 주제부를 제조하였다. 이때 주제부의 평균 분자량은 31,500 g/eq이었다. 나머지 방법은 실시예 1과 동일한 조건으로 MCCL을 제조하여 평가하였다.

[120]

[121] [실시예 5]

[122] 1. 주제부의 제조

[123] KSR-177 30 g, YD-128 20 g, YDPN-638 10 g, YP-50 10 g, 및 Nipol 1071(카르복실기가 치환된 부타디엔 고무, 니폰제온사 제조판매) 30 g을 메틸에틸케톤 80 g 및 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 40 g에 완전히 용해시켜 주제부를 제조하였다. 이때 고무 함량을 제외한 주제부의 평균 분자량은 11,500 g/eq이었다.

[124] 2. 마스터 배치의 제조

[125] 제조된 주제부 전량, AL-160SG-3 180 g, DisperBKY-110 2 g, Z-6040 2 g, Polyflow No. 90D-50 2 g, 및 희석용제로 DBE 30 g을 바스켓 밀에서 볼밀 작업을 하되, 입도 분석계로 측정시 입도 평균을 30 ㎛ 이하로 조절하여 마스터 배치를 제조하였다.

[126] 3. 경화제의 제조

[127] DDS(4,4-Diaminodiphenylsulfone, 방향족 2가 아민 단량체, 화학식 3에 해당) 12 g을 메틸에틸케톤에 완전히 용해시켜 경화제를 제조하였다.

[128] 이하 공정은 실시예 1과 동일하다.

[129]

[130] [비교예 1]

[131] YD-128 80 g 및 YD-014(비스페놀 A형 고형 에폭시, 국도화학㈜ 제조 및 판매, 에폭시 당량 950 g/eq) 40 g을 메틸에틸케톤 120 g에 완전히 용해시켜 주제부를 제조하였다. 이때 주제부의 평균 분자량은 1,890 g/eq이었다. 이하의 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[132]

[133] [비교예 2]

[134] 주제부와 마스터배치의 제조는 실시예 1과 동일하게 실시하되, 경화제 성분으로 DICY(Cyanoguanidine) 10 g을 PGME에 완전히 용해시켜 경화제를 제조하였다. 이하 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[135]

[136] [시험예]

[137] 실시예 및 비교예의 MCCL 품질 시험결과는 다음과 같다.

[138] 표 2

[Table 2]

시험 항목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
1. 내전압성	7.0 kV	6.9 kV	6.5 kV	7.0 kV	6.9 kV	1.2 kV	6.8 kV
2. 비등수내 전압성	5.5 kV	5.7 kV	6.0 kV	5.8 kV	5.1 kV	0.2 kV	3.2 kV
3. 동박접착 력	1.85kgf/cm	1.73kgf/cm	1.83kgf/cm	1.67kgf/cm	1.90kgf/cm	0.90kgf/cm	1.89kgf/cm
4. 비등수동 박 접착력	1.82kgf/cm	1.72kgf/cm	1.80kgf/cm	1.66kgf/cm	1.67kgf/cm	0.52kgf/cm	1.75kgf/cm
5. 내솔더성	80분 이상	80분 이상	80분 이상	72분	55분	1분 미만	2분
6. 코팅성	양호	양호	양호	양호	양호	불량	양호
7. 절연층열 전도도	1.9827W/mK	1.9626W/mK	2.3532W/mK	2.4351W/mK	1.8135W/mK	1.6102W/mK	1.9257 W/mK

[139] 상기 내전압성 시험방법의 경우, 내전압성 측정장비를 이용하여 동박층과 알루미늄층간의 절연 접착층이 견디는 최대 AC 전압을 측정하였다.

[140] 상기 비등수 내전압성 시험방법의 경우, 준비된 시편을 비등수에 2시간 동안 침수하고 30분 동안 건조한 후, 내전압성 측정장비를 이용하여 동박층과 알루미늄층간의 절연 접착층이 견디는 최대 AC 전압을 측정하였다.

[141] 상기 동박 접착력 시험방법의 경우, 90도 Peel-off 시험장비를 이용하여 1 ㎝ 폭의 동박을 90도로 강제 박리시킬 때의 힘을 측정하였다.

[142] 상기 비등수 동박 접착력 시험방법의 경우, 준비된 시편을 비등수에 2시간 동안 침수하고 30분 동안 건조한 후, 90도 Peel-off 시험장비를 이용하여 1 ㎝ 폭의 동박을 90도로 강제 박리시킬 때의 힘을 측정하였다.

[143] 상기 내솔더성 시험방법의 경우, 준비된 시편을 288℃의 무연 솔더 용융액에 띄운 후 동박에 기포가 발생하는 시점까지의 시간을 측정하였다.

[144] 상기 코팅성의 경우, 금속판 위에 접착제를 도장하고 건조한 후 표면상태를 관찰한 결과로서, 표면이 균일하면 양호, 접착제가 응집되거나 균일하지 못하면 불량이라고 표기하였다.

[145] 상기 절연층 열전도도의 경우, 접착제층만 필름 형태로 경화시켜 시편을 제작한 후, Laser flash법을 이용하여 두께 방향으로 열전도도를 측정한 결과이다.

[146] 표 2의 결과로부터 확인할 수 있듯이, 실시예들의 경우 모든 물성이 우수하였다. 비교예 1의 경우 실란 변성 에폭시 수지 및 고당량 에폭시 수지를 사용하지 않음에 따라, 모든 물성이 실시예보다 현저하게 저하되었다. 비교예 2의 경우 지방족 아민계 경화제를 사용함에 따라, 비등수 내전압성이 저하되었고, 특히 내솔더성이 현저하게 저하되었다.

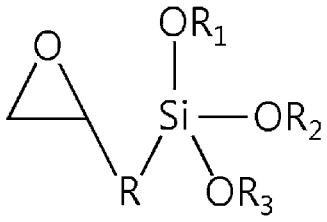
[147]

[148] 본 발명의 권리범위는 위에서 설명된 실시예에 한정되지 않고 청구범위에 기재된 바에 의해 정의되며, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 청구범위에 기재된 권리범위 내에서 다양한 변형과 개작을 할 수 있다는 것은 자명하다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 규소 화합물과 에폭시 수지를 반응시킨 변성 에폭시 수지를 포함하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물:

[화학식 1]



상기 식에서 R은 지방족 또는 방향족 알킬렌기이고, R_1, R_2, R_3은 각각 독립적으로 지방족 또는 방향족 알킬기이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 변성 에폭시 수지는 규소(Si) 0.3 내지 3 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 변성 에폭시 수지의 평균 에폭시 당량은 170 내지 1,000 g/eq인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 절연 접착제 조성물은 고당량 에폭시 수지, 무기 충진제, 경화제 및 유기 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 고당량 에폭시 수지는 당량 1,500 내지 7,000 g/eq의 고형 에폭시 수지, 및 분자량 20,000 내지 70,000 g/mol의 페녹시 수지 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 무기 충진제를 제외한 총 조성물의 무게평균분자량은 2,000 내지 60,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 7] 제4항에 있어서,
상기 무기 충진제는 알루미늄 산화물인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

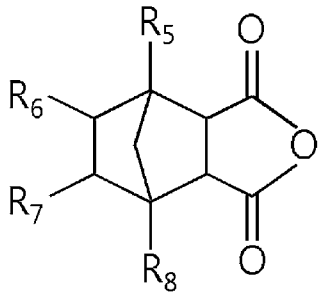
[청구항 8] 제4항에 있어서,
상기 무기 충진제의 입자크기는 0.1 내지 3.0 ㎛인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 9] 제4항에 있어서,
상기 무기 충진제는 접착제 조성물 중 총 고형분 중량 대비 40 내지 70 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 10] 제4항에 있어서,
상기 경화제는 페놀 노볼락 수지, 산무수물, 방향족 아민, 우레아 수지, 멜라민 수지, 페놀 레졸 유도체 중에서 선택되는 단독 또는 2종 이상을 혼용하는 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

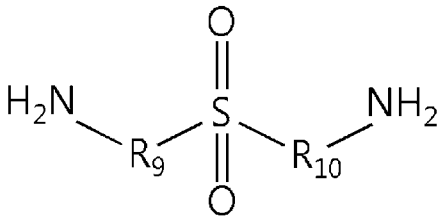
[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 페놀 노볼락 수지의 연화점은 80 내지 130℃인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 산무수물은 하기 화학식 2로 표시되는 산무수물인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물:
[화학식 2]



상기 식에서 R_5, R_6, R_7, R_8은 각각 독립적으로 H, 지방족 또는 방향족 알킬기이다.

[청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 방향족 아민은 하기 화학식 3으로 표시되는 방향족 아민인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물:
[화학식 3]



상기 식에서 R_9, R_{10}은 각각 독립적으로 방향족 알킬렌기이다.

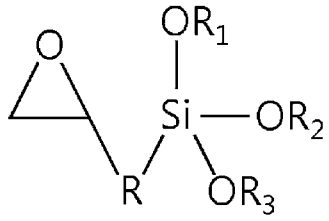
[청구항 14] 제4항에 있어서,

상기 유기 용제는 끓는점 70 내지 149℃의 용제 1종 이상 및 끓는점 150 내지 230℃의 용제 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 절연 접착제 조성물.

[청구항 15] 금속판; 및

상기 금속판 상부에 형성되고, 하기 화학식 1로 표시되는 규소 화합물과 에폭시 수지를 반응시킨 변성 에폭시 수지를 함유하는 절연 접착제 조성물을 이용하여 형성된 절연 접착층을 포함하는 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판:

[화학식 1]



상기 식에서 R은 지방족 또는 방향족 알킬렌기이고, R_1, R_2, R_3은 각각 독립적으로 지방족 또는 방향족 알킬기이다.

[청구항 16] 제15항에 있어서,

상기 금속판은 알루미늄, 마그네슘, 용융 알루미늄 도금강판, 용융 알루미늄-아연 합금 도금강판, 용융 아연 도금강판, 및 전기 아연 도금강판 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판.

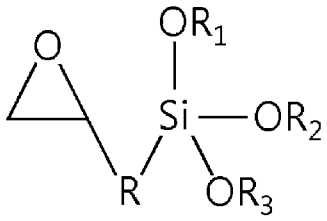
[청구항 17] 제15항에 있어서,

상기 절연 접착층의 최종 도막두께는 40 내지 120 ㎛인 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판.

[청구항 18] (a) 연속 롤-코팅 도장 라인에서 금속판을 연속적으로 공급하는 단계; 및

(b) 상기 금속판 상부에 하기 화학식 1로 표시되는 규소 화합물과 에폭시 수지를 반응시킨 변성 에폭시 수지를 함유하는 절연 접착제 조성물을 코팅한 후 건조하여 절연 접착층을 형성하는 단계를 포함하는 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서 R은 지방족 또는 방향족 알킬렌기이고, R_1, R_2, R_3은 각각 독립적으로 지방족 또는 방향족 알킬기이다.

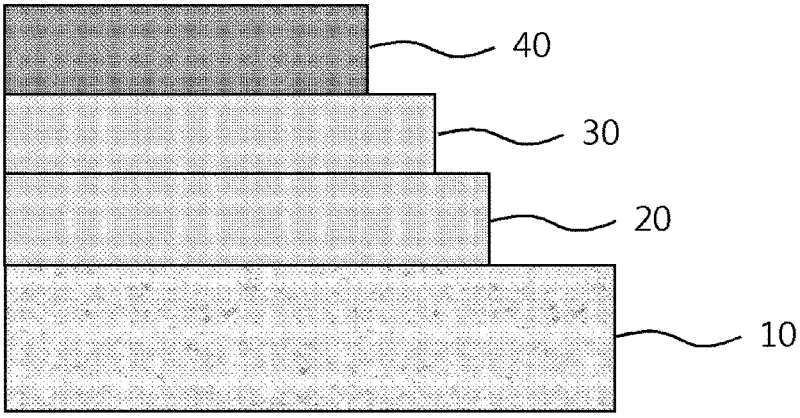
[청구항 19] 제18항에 있어서,
상기 (b) 단계에서 절연 접착제 조성물을 코팅한 후 건조하는 공정을 2회 이상 반복 실시하는 것을 특징으로 하는 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 제조방법.

[청구항 20] 제18항에 있어서,
상기 (a) 단계 이후에 브러쉬로 금속판 표면을 조정하는 단계를 추가로 포함하는 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 제조방법.

[청구항 21] 제18항에 있어서,
상기 (b) 단계 이후에 보호필름을 도포하는 단계를 추가로 포함하는 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 제조방법.

[청구항 22] 제18항에 있어서,
상기 (b) 단계 이전에 절연 접착제 조성물 내에 마그네틱 필터를 설치하여 산화철 성분을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 메탈 인쇄회로기판용 접착제 도장 금속판의 제조방법.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2012/011310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 163/00(2006.01)i, C09J 11/04(2006.01)i, C09J 7/00(2006.01)i, C23C 26/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J 163/00; C08K 3/00; C08K 3/36; C08L 63/00; B32B 15/04; H01B 1/24; H01B 1/04; B32B 7/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: epoxy silane, decontaminant, inorganic filler, solvent, insulating adhesive, painting metal plate, printed circuit board

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-0584847 B1 (AMERON INTERNATIONAL CORPORATION) 30 November 2006 Abstract, claims 1,3	1,15 1-14,16-22
X A	KR 10-1076977 B1 (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 26 October 2011 Abstract, claim 1, paragraphs [51],[81],[123]	1,3,7,8,10 2,4-6,9,11-22
A	KR 10-2011-0040704 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 20 April 2011 Abstract, claims 1,8-10, paragraphs [41],[55],[73],[77],[78],[98],[154]	1-22
A	KR 10-1998-0059108 A (KOREA CHEMICAL CO.,LTD) 07 October 1998 Abstract, claims 1,7	1-22
A	KR 10-2011-0111236 A (LOTTE ALUMINIUM CO., LTD.) 10 October 2011 Abstract, the claims, paragraphs [43],[77]	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 MARCH 2013 (22.03.2013)	**22 MARCH 2013 (22.03.2013)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2012/011310

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0584847 B1	30.11.2006	AU 1997-46876 B2	25.11.1999
		CA 2253824 C	07.02.2006
		CN 1222114 A0	07.07.1999
		EP 0915753 A1	30.10.2002
		EP 0915753 B1	29.01.2003
		JP 2001-510492 A	31.07.2001
		WO 97-42027 A1	13.11.1997
KR 10-1076977 B1	26.10.2011	CN 1957013 A	02.05.2007
		CN 1957013 B	20.07.2011
		CN 1957013 C0	02.05.2007
		US 2005-0267237 A1	01.12.2005
		US 7431990 B2	07.10.2008
		WO 2005-116104 A1	08.12.2005
KR 10-2011-0040704 A	20.04.2011	CN 102040803 A	04.05.2011
		JP 2011-202140 A	13.10.2011
		US 2011-0083890 A1	14.04.2011
KR 10-1998-0059108 A	07.10.1998	NONE	
KR 10-2011-0111236 A	10.10.2011	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2012/011310

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09J 163/00(2006.01)i, C09J 11/04(2006.01)i, C09J 7/00(2006.01)i, C23C 26/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C09J 163/00; C08K 3/00; C08K 3/36; C08L 63/00; B32B 15/04; H01B 1/24; H01B 1/04; B32B 7/12

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 에폭시 실란, 경화제, 무기충전제, 용제, 절연 접착제, 도장 금속판, 인쇄회로기판

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-0584847 B1 (아메론 인터내셔날 코포레이션) 2006.11.30 요약, 청구항 1,3	1,15 1-14,16-22
X A	KR 10-1076977 B1 (스미토모 베이클라이트 가부시키가이샤) 2011.10.26 요약, 청구항 1, 식별번호 [51],[81],[123]	1,3,7,8,10 2,4-6,9,11-22
A	KR 10-2011-0040704 A (스미토모 베이클리트 컴퍼니 리미티드) 2011.04.20 요약, 청구항 1,8-10, 식별번호 [41],[55],[73],[77],[78],[98],[154]	1-22
A	KR 10-1998-0059108 A (고려화학 주식회사) 1998.10.07 요약, 청구항 1,7	1-22
A	KR 10-2011-0111236 A (롯데알미늄 주식회사) 2011.10.10 요약, 청구항, 식별번호 [43],[77]	1-22

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2013년 03월 22일 (22.03.2013)	**2013년 03월 22일 (22.03.2013)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관
박종일
전화번호 82-42-481-5573

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2012/011310

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0584847 B1	2006.11.30	AU 1997-46876 B2	1999.11.25
		CA 2253824 C	2006.02.07
		CN 1222114 A0	1999.07.07
		EP 0915753 A1	2002.10.30
		EP 0915753 B1	2003.01.29
		JP 2001-510492 A	2001.07.31
		WO 97-42027 A1	1997.11.13
KR 10-1076977 B1	2011.10.26	CN 1957013 A	2007.05.02
		CN 1957013 B	2011.07.20
		CN 1957013 C0	2007.05.02
		US 2005-0267237 A1	2005.12.01
		US 7431990 B2	2008.10.07
		WO 2005-116104 A1	2005.12.08
KR 10-2011-0040704 A	2011.04.20	CN 102040803 A	2011.05.04
		JP 2011-202140 A	2011.10.13
		US 2011-0083890 A1	2011.04.14
KR 10-1998-0059108 A	1998.10.07	없음	
KR 10-2011-0111236 A	2011.10.10	없음	