

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0096694

(43) 공개일자 2025년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09J 179/08 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/51 (2006.01) C08K 5/5399 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09J 179/08 (2013.01)

C08K 5/0066 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2025-7009520

(22) 출원일자(국제) 2023년09월22일

심사청구일자 2025년05월29일

(85) 번역문제출일자 2025년03월24일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/034529

(87) 국제공개번호 WO 2024/116571

국제공개일자 2024년06월06일

(30) 우선권주장

JP-P-2022-189567 2022년11월28일 일본(JP)

(71) 출원인

도요보 엠씨 가부시카이가이사

일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13
반 1코 오사카 우메다 트윈 타워즈 사우스

스미토모덴키교교가부시카이가이사

일본 오사카후 오사카시 주오쿠 기타하마 4쵸메
5반33코

스미토모 덴코 프린트 썬키트 가부시카이가이사

일본국 시가켄 코우가시 미나쿠치쵸 히노키가오카
30반치

(72) 발명자

야네 다케히사

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2쵸메 1-1 도
요보 엠씨 가부시카이가이사 나이

가와쿠스 데츠오

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2쵸메 1-1 도
요보 엠씨 가부시카이가이사 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 접착제 조성물

(57) 요약

플렉시블 프린트 배선판의 용도에 적합한, 접착성이나 절연 신뢰성, 땀납 내열성을 동시에 충분히 만족시키는 접착제 조성물을 제공한다. 이미드기 함유 수지 (A) 및 에폭시 수지 (B)를 함유하는 접착제 조성물로서, 상기 이미드기 함유 수지 (A)가, 에스테르기 또는 에테르기를 갖는 산이무수물 화합물 (C), 및 다이머산 (D)를 구성 단위로서 갖는 것을 특징으로 하는 접착제 조성물. 본 발명의 접착제 조성물은, 인계 난연제 (E)를 더 함유할 수 있다. 본 발명의 접착제 조성물은, 특히 동장 적층판, 커버레이 필름, 접착제 시트 등의 플렉시블 프린트 배선판 용도에 적합하게 사용할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/51 (2013.01)
C08K 5/5399 (2013.01)
C08L 63/00 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
C09J 11/08 (2013.01)
H05K 3/281 (2013.01)

(72) 발명자

요네자와 다카유키

일본 5410041 오사카후 오사카시 줌오쿠 기타하마
4초메 5반 33고 스미토모덴키고교가부시킴이샤
나이

가키모토 마사야

일본 5280068 시가켄 고카시 미나쿠치쵸 히노키가
오카 30 스미토모 덴코 프린트 썬키트 가부시킴이
샤 나이

야마모토 마코토

일본 5280068 시가켄 고카시 미나쿠치쵸 히노키가
오카 30 스미토모 덴코 프린트 썬키트 가부시킴이
샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

이미드기 함유 수지 (A) 및 에폭시 수지 (B)를 함유하는 접착제 조성물로서, 상기 이미드기 함유 수지 (A)가, 에스테르기 또는 에테르기를 갖는 산이무수물 화합물 (C), 및 다이머산 (D)를 구성 단위로서 갖는 것을 특징으로 하는 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산이무수물 화합물 (C)가, 알킬렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트인 것을 특징으로 하는, 접착제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산이무수물 화합물 (C)가, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산이무수물 또는 옥시디프탈산이무수물인 것을 특징으로 하는, 접착제 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이미드기 함유 수지 (A)를 구성하는 전체 폴리카르복실산 성분량을 100 몰%로 하였을 때, 상기 산이무수물 화합물 (C) 및 상기 다이머산 (D)의 공중합량이 각각 1~80 몰%의 범위인 것을 특징으로 하는, 접착제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 인계 난연제 (E)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 접착제 조성물.

청구항 6

절연성 플라스틱 필름의 적어도 편면에, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물을 통해 동박이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 동장 적층판.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로 이루어진 접착제층과 절연성 플라스틱 필름이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 커버레이 필름.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로 이루어진 접착제층과, 박리 가능한 보호 필름이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 접착제 시트.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 접착제 조성물로 이루어진 층을 갖는 것을 특징으로 하는 플렉시블 프린트 배선판.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 폴리이미드계 수지 및 경화제를 조합한 접착제 조성물에 관한 것이며, 더욱 자세하게는, 접착성, 절연 신뢰성, 땀납 내열성이 우수하고, 동장 적층판, 커버레이 필름, 접착제 시트 등의 플렉시블 프린트 배선판 용도에 적합한 접착제 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 플렉시블 프린트 배선판은, 유연성이나 공간 절약이 요구되는 전자 기기, 예컨대 스마트폰, 태블릿, 디지털 카메라 등에 널리 사용되고 있는 회로 기판이다. 기기의 소형화나, 고기능화에 의한 탑재 부품수의 증가에 따라, 플렉시블 프린트 배선판에는, 종래보다 더욱 좁은 피치로 배선을 형성하는 것이 요구되고 있다.
- [0003] 플렉시블 프린트 배선판에서 사용되는 재료로서, 폴리이미드계 수지를 들 수 있다. 폴리이미드계 수지는, 주로 방향족계의 모노머로부터 합성되어, 높은 내열성, 절연 신뢰성, 기계 강도를 나타내기 때문에, 동장 적층판이나 커버레이 필름의 베이스 필름으로서 사용되고 있다.
- [0004] 한편, 베이스 필름과 배선이 되는 동박을 접합한 동장 적층판이나, 회로를 보호하기 위한 커버레이 필름, 기판 끼리의 접합을 행하는 접착제 시트에서는, 접착제가 필요하고, 그 생산 공정으로부터 열경화의 접착제를 이용하게 되지만, 방향족계의 모노머를 포함하는 폴리이미드계 수지는, 유리 전이 온도가 높기 때문에 통상의 열프레스로 접합을 행하는 것이 곤란하여, 접착제로서 사용하는 것은 곤란하였다.
- [0005] 그래서, 폴리이미드계 수지의 내열성이나 절연 신뢰성, 기계 강도라고 하는 특징을 유지하면서 접착제로서 사용하는 방법으로서, 지방족 등의 장쇄의 모노머나 올리고머를 공중합함으로써, 접합 시의 유동성이나 유연성을 부여한 뒤에, 경화제와 조합하는 방법이 검토되고 있다.
- [0006] 특허문헌 1에서는, 반응성 작용기인 아민을 갖는 실록산을 분자쇄 말단에 도입한 폴리이미드계 수지인 변성 폴리아미드이미드를 접착제의 주제로서 사용하는 것이 제안되어 있다.
- [0007] 또한, 특허문헌 2에 있어서는, 반응성 작용기인 카르복실산을 갖는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무를 분자쇄 말단에 도입한 폴리이미드계 수지인 변성 폴리아미드이미드를 접착제의 주제로서 사용하는 것이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2005-179513호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 제3931387호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 특허문헌 1에 기재된 실록산 구조를 도입한 폴리이미드계 수지는, 접착제로서의 사용을 가능하게 하는 레벨의 유연성 부여를 위해 매우 고가의 실록산 결합을 갖는 출발 원료를 이용할 필요가 있어, 경제성이 뒤떨어져 있었다. 또한, 실록산 구조의 도입량이 증가함에 따라, 수지의 접착성이 저하될 염려가 있었다. 또한, 특허문헌 2에 기재된 변성 폴리아미드이미드로 충분한 접착성을 발현시키기 위해서는, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무의 도입량을 많게 할 필요가 있고, 그 결과로서 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 중의 니트릴에 의한 흡습의 영향으로 절연 신뢰성이 저하되기 때문에, 좁은 피치의 배선에 사용하는 것은 곤란하였다. 따라서, 플렉시블 프린트 배선판의 용도에서는, 접착제로서 사용 가능한 폴리이미드계 수지가 요구되고 있지만, 종래의 기술에서는, 접착성이나 절연 신뢰성을 동시에 충분히 만족시키는 수지는 얻어지지 않았다.
- [0010] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해소하기 위해 이루어진 것으로, 그 목적은, 플렉시블 프린트 배선판의 용도에 적합한, 접착성이나 절연 신뢰성, 땀내 내열성을 동시에 충분히 만족시키는 접착제 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무와 같은 흡습성이 높은 원료를 사용하지 않아도, 폴리이미드계 수지를 구성하는 장쇄의 모노머로서 다이머산을 도입하고, 또한 에스테르기 또는 에테르기를 갖는 산이무수물 화합물을 도입하면, 접합 시의 유동성이나 유연성이 부여되고, 그 결과, 이러한 폴리이미드계 수지와 에폭시 수지를 조합한 접착제 조성물이 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발

견하여, 본 발명의 완성에 이르렀다.

- [0012] 즉 본 발명은 이하의 [1]~[9]의 구성을 포함하는 것이다.
- [0013] [1] 이미드기 함유 수지 (A) 및 에폭시 수지 (B)를 함유하는 접착제 조성물로서, 상기 이미드기 함유 수지 (A)가 에스테르기 또는 에테르기를 갖는 산이무수물 화합물 (C), 및 다이머산 (D)를 구성 단위로서 갖는 것을 특징으로 하는 접착제 조성물.
- [0014] [2] 상기 산이무수물 화합물 (C)가, 알킬렌글리콜비스안하이드로트리멜리테이트인 것을 특징으로 하는, [1]에 기재된 접착제 조성물.
- [0015] [3] 상기 산이무수물 화합물 (C)가, 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산이무수물 또는 옥시디프탈산이무수물인 것을 특징으로 하는, [1]에 기재된 접착제 조성물.
- [0016] [4] 상기 이미드기 함유 수지 (A)를 구성하는 전체 폴리카르복실산 성분량을 100 몰%로 하였을 때, 상기 산이무수물 화합물 (C) 및 상기 다이머산 (D)의 공중합량이 각각 1~80 몰%의 범위인 것을 특징으로 하는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0017] [5] 인계 난연제 (E)를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물.
- [0018] [6] 절연성 플라스틱 필름의 적어도 편면에, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물을 통해 동박이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 동장 적층판.
- [0019] [7] [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물을 포함하는 접착제층과 절연성 플라스틱 필름이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 커버레이 필름.
- [0020] [8] [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물을 포함하는 접착제층과, 박리 가능한 보호 필름이 적층되어 이루어지는 것을 특징으로 하는 접착제 시트.
- [0021] [9] [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 접착제 조성물로 이루어지는 층을 갖는 것을 특징으로 하는 플렉시블 프린트 배선판.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 접착제 조성물은, 우수한 접착성, 높은 절연 신뢰성 및 땀납 내열성을 동시에 발현시킬 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 접착제 조성물은, 플렉시블 프린트 배선판용의 접착제로서 적합하게 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 접착제 조성물은, 경화 후의 높은 절연 신뢰성과 경화 전의 높은 유동성을 갖고 있기 때문에, 회로 간의 배선 간격이 좁은 파인 피치용 플렉시블 프린트 배선판이나 강한 자력을 발생하는 코일용 플렉시블 프린트 배선판의 커버레이 필름 및 적층용 접착제 필름으로서 적합하게 사용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니다.
- [0024] 본 발명의 접착제 조성물은, 이미드기 함유 수지 (A) 및 에폭시 수지 (B), 필요에 따라 난연제를 함유하는 것이며, 이미드기 함유 수지 (A)가, 에스테르기 또는 에테르기를 갖는 산이무수물 화합물 (C)(이하, 산이무수물 화합물 (C) 또는 단순히 (C) 성분이라고도 함), 및 다이머산 (D)를 구성 단위로서 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0025] <이미드기 함유 수지 (A)>
- [0026] 이미드기 함유 수지 (A)는, 이미드기를 반복 단위로서 갖는 수지이며, 소위 폴리이미드 수지를 가리키지만, 이미드기 이외에, 예컨대 아미드기, 우레탄기, 에스테르기, 에테르기 등의 그 외의 결합도 반복 단위로서 갖고 있어도 좋다.
- [0027] <산이무수물 화합물 (C)>
- [0028] 에스테르기 또는 에테르기를 갖는 산이무수물 화합물 (C)는, 얻어지는 이미드기 함유 수지 (A)를 접착제 조성물로서 사용할 때에, 그 에스테르기 또는 에테르기의 극성에 의해, 접착제와 피착체 표면의 상호 작용을 높여, 보다 강한 접착 강도를 발현시킬 수 있는 효과를 갖는다. 또한, 그 결과로서, 땀납 내열 평가에 있어서도 벗겨짐이나 부풀음을 발생시키기 어려워지는 효과를 갖는다.
- [0029] 에스테르기를 갖는 산이무수물 화합물 (C)로서는, 예컨대, 에틸렌글리콜비스안하이드로트리멜리테이트, 프로필렌

글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 1,4-부탄디올비스안히드로트리멜리테이트, 헥사메틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 폴리에틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트, 폴리프로필렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트 등의 알킬렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트를 들 수 있다. 또한, 에테르기를 갖는 산이무수물 화합물 (C)로서는, 예컨대 4,4'-(4,4'-이소프로필렌디페녹시)디프탈산이무수물, 옥시디프탈산이무수물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 화합물 중 어느 하나를 수소 첨가한 것을 이용할 수도 있다. 이들은, 단독으로 사용할 수도 있고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다. (C) 성분의 공중합량은, 이미드기 함유 수지 (A)를 구성하는 전체 폴리카르복실산 성분량을 100 몰%로 하였을 때, 바람직하게는 1~80 몰%이고, 보다 바람직하게는 10~60 몰%이고, 더욱 바람직하게는 15~50 몰%이다. (C) 성분의 공중합량이 상기 하한 미만에서는, 접착성이 뒤떨어질 우려가 있고, 상기 상한보다 많으면, 원료 가격이 높아져 공업적으로 불리해질 우려가 있다.

[0030] <다이머산 (D)>

[0031] 다이머산 (D)는, 탄소수가 18인 불포화 지방산의 이량화에 의해 생성되는 탄소수 36의 디카르복실산이다. 다이머산 (D)로서는, 불포화 결합을 수소 첨가한 것을 이용할 수도 있다.

[0032] 방향족을 주체로 하는 폴리이미드계 수지에서는, 접착제 접합 공정에 있어서 유동성 및 유연성이 부족하여, 결과적으로 충분한 접착 강도를 얻는 것이 어려웠다. 본 발명에 이용되는 이미드기 함유 수지 (A)는, 구성 단위로서 다이머산 (D)가 공중합됨으로써, 그 지방족쇄에 의해 유동성 및 유연성이 부여되어, 열압착 시에 피착체 표면 요철을 메울 수 있어, 결과적으로 접착성을 향상시킬 수 있다. 다이머산 (D)의 공중합량은, 이미드기 함유 수지 (A)를 구성하는 전체 폴리카르복실산 성분량을 100 몰%로 하였을 때, 바람직하게는 1~80 몰%이고, 보다 바람직하게는 10~70 몰%이고, 더욱 바람직하게는 30~60 몰%이다. 다이머산 (D)의 공중합량이 상기 하한 미만에서는, 접착성이 뒤떨어질 우려가 있고, 상기 상한보다 많으면, 이미드기 함유 수지가 양호한 내열성을 얻을 수 없을 우려가 있다.

[0033] 이미드기 함유 수지 (A)는, 상기 (C) 성분 및 다이머산 (D) 이외의 폴리카르복실산 성분을 갖고 있어도 좋다. 그와 같은 폴리카르복실산 성분으로서, 얻어지는 이미드기 함유 수지 (A) 및 접착제 조성물의 내열성을 향상시키는 관점에서, 방향환을 갖는 폴리카르복실산 성분을 이용하는 것이 바람직하다. 방향환을 갖는 폴리카르복실산 성분으로서, 예컨대, 트리멜리트산이무수물, 피로멜리트산이무수물, 벤조페논테트라카르복실산이무수물, 비페닐테트라카르복실산이무수물, 나프탈렌테트라카르복실산이무수물, 디페닐술폰테트라카르복실산이무수물, 페릴렌테트라카르복실산이무수물, (헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산이무수물, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 상관없다. 방향환을 갖는 폴리카르복실산 성분의 공중합량은, 내열성이나 유연성, 접착 강도와는 밸런스로부터, 이미드기 함유 수지 (A)를 구성하는 전체 폴리카르복실산 성분량을 100 몰%로 하였을 때, 20~90 몰%인 것이 바람직하고, 30~80 몰%인 것이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 40~70 몰%이다. 또한 여기서, 산이무수물 화합물 (C)가 방향환을 갖는 경우는, 이 계산에 포함시킨다.

[0034] 또한, 폴리카르복실산 성분으로서, 이미 설명한 방향환을 갖는 폴리카르복실산 성분 외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로, 지방족 혹은 지환족의 폴리카르복실산 또는 폴리카르복실산의 일부수물 또는 이무수물을 이용할 수 있다. 예컨대, 상기 방향환을 갖는 폴리카르복실산 성분 중 어느 하나를 수소 첨가한 것, meso-부탄-1,2,3,4-테트라카르복실산이무수물, 펜탄-1,2,4,5-테트라카르복실산이무수물, 시클로부탄테트라카르복실산이무수물, 시클로펜탄테트라카르복실산이무수물, 시클로헥사-1-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산이무수물, 시클로헥산디카르복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 헵타산, 옥타산, 아젤라산, 세바스산, 운테카산, 도데칸산, 2-메틸숙신산 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0035] 이미드기 함유 수지 (A)는, 폴리카르복실산 성분과 아민 성분 또는 이소시아네이트 성분을 주원료로 하여 중합함으로써 얻을 수 있다. 여기서, 아민 성분으로서, 이작용 이상의 아미노기를 갖는 화합물, 이소시아네이트 성분으로서, 이작용 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물을 이용할 수 있다.

[0036] 이미드기 함유 수지 (A)를 구성하는 이소시아네이트 성분으로서, 접착제 조성물의 내열성을 향상시키는 관점에서 방향환을 갖는 것이 바람직하고, 예컨대, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 및 그 구조 이성체와, 디메틸디페닐메탄디이소시아네이트, 디에틸디페닐메탄디이소시아네이트, 디메톡시디페닐메탄디이소시아네이트, 디페닐에테르디이소시아네이트, 벤조페논디이소시아네이트, 디페닐술폰디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트, 4,4'-[2,2-비스(4-페녹시페닐)프로판]디이소시아네이트, 디메틸비페닐디이소시아네이트, 디에틸비페닐디이소시아네이트, 디메톡시비페닐디이소시아네이트, 디에톡시비페

닐디이소시아네이트 및 이들의 구조 이성체 등을 들 수 있다. 또한, 아민 성분으로서, 상기 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트기를 아미노기로 치환한 것을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0037] 또한, 이소시아네이트 성분 또는 아민 성분으로서, 이미 설명한 방향환을 갖는 이소시아네이트 성분 또는 아민 성분 외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로, 지방족 혹은 지환족의 이소시아네이트 성분 또는 아민 성분을 이용할 수 있다. 예컨대, 상기 방향환을 갖는 이소시아네이트 성분 또는 아민 성분 중 어느 하나를 수소 첨가한 것, 이소포론다이소시아네이트, 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 1,3-시클로헥산다이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 에틸렌다이소시아네이트, 프로필렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등을 들 수 있고, 아민 성분으로서, 이들 이소시아네이트 성분의 이소시아네이트기를 아미노기로 치환한 것을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다. 이들 성분의 공중합량은, 얻어지는 이미드기 함유 수지 (A)를 이용한 접착제 조성물의 내열성이나 난연성의 관점에서, 전체 이소시아네이트 성분 및 아민 성분량을 100 몰%로 하였을 때, 50 몰% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 몰% 이하이다.

[0038] 이미드기 함유 수지 (A)에는, 경화제와의 반응점을 늘려, 얻어지는 접착제 조성물의 내열성을 향상시키기 위해, 작용기를 3개 이상 갖는 화합물을 공중합하는 것이 가능하다. 예컨대 트리메신산 등의 다작용 카르복실산, 5-히드록시이소프탈산 등의 수산기를 갖는 디카르복실산, 5-아미노이소프탈산 등의 아미노기를 갖는 디카르복실산, 글리세린, 폴리글리세린 등의 수산기를 3개 이상 갖는 것, 트리스(2-아미노에틸)아민 등의 아미노기를 3개 이상 갖는 것을 들 수 있다. 그 공중합량은, 전체 폴리카르복실산 성분량, 또는 전체 이소시아네이트 성분량 및 전체 아민 성분량의 합계량을 100 몰%로 하였을 때, 20 몰% 이하인 것이 바람직하다. 20 몰%를 초과하면 수지 중합 시에 겔화하거나, 불용물을 생성하거나 할 우려가 있다.

[0039] 이미드기 함유 수지 (A)에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않을 정도로, 얻어지는 수지의 유연성을 부여하는 성분으로서, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리실록산 등을 공중합할 수 있다. 그 경우, 이미드기 함유 수지 (A) 중의 이들 성분의 공중합량이 많으면, 내열성이나 절연 신뢰성이나 경제성이 손상될 우려가 있기 때문에, 이들 성분의 공중합량은, 전체 폴리카르복실산 성분량, 또는 전체 이소시아네이트 성분량 및 전체 아민 성분량의 합계량을 100 몰%로 하였을 때, 10 몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명의 접착제 조성물에 있어서의 이미드기 함유 수지 (A)의 함유량은, 접착제 조성물의 불휘발분 전체를 100 질량%로 한 경우, 1~80 질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~70 질량%이다. 이미드기 함유 수지의 함유량이 지나치게 적으면, 접착제 조성물 중의 고분자량 성분이 적어지기 때문에 취약해져, 취급이 곤란해질 우려가 있다. 한편, 이미드기 함유 수지의 함유량이 지나치게 많으면, 열경화성 성분인 에폭시 수지의 비율이 적어져, 경화가 불충분해지기 때문에 내열성이 저하될 우려가 있다.

[0041] <이미드기 함유 수지 (A)의 제조 방법>

[0042] 이미드기 함유 수지 (A)는, 폴리카르복실산 성분과 이소시아네이트 성분을 반응시켜 제조하는 방법(이소시아네이트법), 또는, 폴리카르복실산 성분과 아민 성분을 반응시켜 아믹산을 형성시킨 후, 폐환시키는 방법(직접법), 또는, 카르복실산무수물 및 카르복실산클로라이드를 갖는 화합물과 아민 성분을 반응시키는 방법(산클로라이드법) 등의 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 공업적으로는, 부생성물인 이산화탄소가 기체로서 계 밖으로 제거되는 점에서 이소시아네이트법이 유리하다.

[0043] 이하, 이미드기 함유 수지의 제조법에 대해서는, 대표적으로 이소시아네이트법에 대해서 설명하지만, 각각 대응하는 아민 성분이나 카르복실산클로라이드를 갖는 화합물을 이용함으로써 상기 직접법, 산클로라이드법으로도 동일하게 이미드기 함유 수지를 제조할 수 있다.

[0044] 이미드기 함유 수지 (A)의 중합 반응은, 폴리카르복실산 성분 및 이소시아네이트 성분을 용제 중에서 60℃~200℃로 가열하면서 교반함으로써 행할 수 있다. 이때, 폴리카르복실산 성분/이소시아네이트 성분의 몰 비율은, 90/100~100/90의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 일반적으로는, 이미드기 함유 수지 중의 폴리카르복실산 성분 및 이소시아네이트 성분의 함유량(공중합량)은, 중합 시의 각각의 성분의 비율과 동일하다. 또한, 반응을 촉진시키기 위해, 불화나트륨, 불화칼륨, 나트륨메톡사이드 등의 알칼리 금속류, 트리에틸렌디아민, 트리에틸아민, 1,8-디아자비스클로[5,4,0]-7-운데센, 1,5-디아자비스클로[4,3,0]-5-노넨 등의 아민류나 디부틸주석디아우레이트 등의 촉매를 이용할 수 있다. 이들 촉매는, 지나치게 적으면 목적으로 하는 촉매 효과가 충분히 얻어지지 않고, 지나치게 많으면 부반응이 일어날 가능성이 있기 때문에, 폴리카르복실산 성분 또는 이소시아네이트 성분

중 많은 쪽을 100 몰%로 하여, 0.01~5 몰%를 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~3 몰%이다.

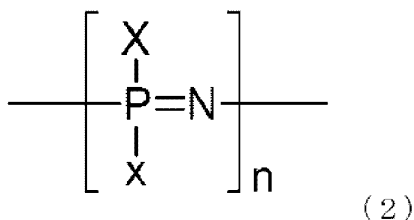
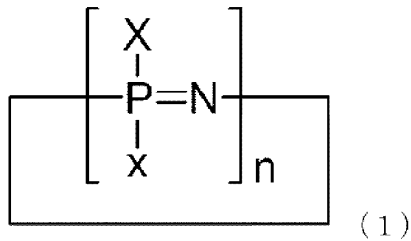
- [0045] 이미드기 함유 수지 (A)의 중합 반응에 이용할 수 있는 용제로서는, 예컨대 N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-부틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, 디메틸이미다졸리돈, 디메틸술폰, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 시클로헥사논, 시클로펜타논 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 얻어지는 이미드기 함유 수지의 용해성과 중합 반응의 효율이 좋은 점에서, N-메틸-2-피롤리돈 또는 디메틸아세트아미드가 바람직하다. 또한, 중합 반응 후에는 중합 반응에 이용한 용제 또는 다른 저비점 용제로 희석하여 불휘발분 농도나 용액 점도를 조정할 수 있다. 이들은, 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.
- [0046] 희석용의 저비점 용제로서는, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 용제, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 지방족계 용제, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올 등의 알코올계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논 등의 케톤계 용제, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용제, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸 등의 에스테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0047] <에폭시 수지 (B)>
- [0048] 본 발명의 접착제 조성물은, 에폭시 수지 (B)를 함유한다. 이미드기 함유 수지 (A)와, 에폭시 수지 (B)를 조합하여 사용함으로써, 내열성이 우수한 이미드기 함유 수지 (A)가 충분히 기재에 밀착된 상태를, 에폭시 수지 (B)와의 반응에 의해 강고하게 할 수 있어, 우수한 땀납 내열성이 부여되어, 플렉시블 프린트 배선판 용도의 접착제로서 적합해진다.
- [0049] 에폭시 수지 (B)로서는, 실리콘, 우레탄, 폴리이미드, 폴리아미드 등으로 변성되어 있어도 좋고, 또한 분자 골격 내에 황 원자, 질소 원자 등을 포함하고 있어도 좋다. 에폭시 수지 (B)로서는, 예컨대, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지, 헥사히드로프탈산글리시딜에스테르나 상기 비스페놀형 에폭시 수지의 수소 첨가물, 상기 노볼락형 에폭시 수지의 수소 첨가물 등의 지환족 에폭시 수지, 다이머산글리시딜에스테르, 에폭시화폴리부타디엔, 에폭시화테트라하이드로퓨란 등의 선상 지방족 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용하여도 좋고, 복수를 조합하여 사용하여도 상관없다. 얻어지는 경화물의 내열성의 관점에서, 에폭시 수지 (B)의 에폭시 당량은 100~300 g/eq인 것이 바람직하고, 150~200 g/eq인 것이 보다 바람직하다. 또한, 에폭시 수지 (B)의 종류는 방향환을 갖는 것이 바람직하고, 비스페놀형 에폭시 수지 및 노볼락형 에폭시 수지가 더욱 바람직하다.
- [0050] 에폭시 수지 (B)의 시판품으로서, 예컨대, 미쓰비시 케미컬(주) 제조의 상품명 JER828, 1001 등의 비스페놀 A형 에폭시 수지, 닛테츠 케미컬 & 마테리얼(주) 제조의 상품명 ST-2004, 2007 등의 수점 비스페놀 A형 에폭시 수지, DIC(주) 제조의 EXA-9726, 닛테츠 케미컬 & 마테리얼(주) 제조의 상품명 YDF-170, 2004 등의 비스페놀 F형 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬(주) 제조의 상품명 JER152, 154, 다우 케미컬사 제조의 상품명 DEN-438 등의 페놀노볼락형 에폭시 수지, DIC(주) 제조의 상품명 HP7200, HP7200H 등의 디시클로펜타디엔형 에폭시 수지, 닛테츠 케미컬 & 마테리얼(주) 제조의 상품명 YDCN-700 시리즈, 닛폰 가야쿠(주) 제조의 상품명 EOCN-125S, 103S, 104S 등의 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 닛테츠 케미컬 & 마테리얼(주) 제조의 상품명 YD-171 등의 가요성 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬(주) 제조의 상품명 Epon1031S, BASF 재팬(주) 제조의 상품명 아랄다이트 0163, 나가세 캠텍스(주) 제조의 상품명 테나콜 EX-611, EX-614, EX-622, EX-512, EX-521, EX-421, EX-411, EX-321 등의 다작용 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬(주) 제조의 상품명 에피코트 604, 닛테츠 케미컬 & 마테리얼(주) 제조의 상품명 YH-434, BASF 재팬(주) 제조의 상품명 아랄다이트 PT810 등의 복소환 함유 에폭시 수지, 다이셀 가가쿠 고교(주) 제조의 상품명 셀록사이드 2021, EHPE3150, UCC사 제조의 ERL4234 등의 지환식 에폭시 수지, DIC(주) 제조의 상품명 에피클론 EXA-1514 등의 비스페놀 S형 에폭시 수지, 닛산 가가쿠 고교(주) 제조의 TEPIC 등의 트리글리시딜이소시아누레이트, 미쓰비시 케미컬(주) 제조의 상품명 YX-4000 등의 비크실레놀형 에폭시 수지, 미쓰비시 케미컬(주) 제조의 상품명 YL-6056 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 미쓰비시 가스 가가쿠(주) 제조의 상품명 TETRAD-X, TETRAD-C, 닛폰 가야쿠(주) 제조의 상품명 GAN, 스미토모 가가쿠(주) 제조의 상품명 ELM-120 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지를 들 수 있다.
- [0051] 본 발명의 접착제 조성물에 있어서의 에폭시 수지 (B)의 함유량은, 접착제 조성물의 불휘발분 전체를 100 질량%로 한 경우, 1~50 질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~40 질량%이다. 에폭시 수지의 함유량이 지나치게 적으면, 충분한 열경화성을 얻을 수 없고, 결과적으로 접착제 조성물의 내열성이 뒤떨어지는 경우가 있다. 에폭시 수지의 함유량이 지나치게 많으면, 접착제 조성물의 유연성이 손상되어 접착 강도가 저하되거나, 에폭시 수지에 포함되는 불순물에 유래하여 절연 신뢰성이 저하될 우려가 있다.

[0052] <난연제>

[0053] 본 발명의 접착제 조성물에는, 난연성을 부여할 목적으로, 난연제를 첨가할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 난연제로서는 제한은 없지만, 환경 지향으로부터 비할로젠계인 것이 바람직하다. 비할로젠계 난연제로서는, 질소계나 금속 수산화물 등의 난연제도 있지만, 난연성의 효과가 우수한 점에서 인계 난연제 (E)가 바람직하다. 인계 난연제 (E)로서는, 구조 중에 인 원자를 포함하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 내가수 분해성, 내열성, 저블리드 아웃성이라고 하는 점에서, 포스핀산 유도체, 포스파젠계 난연제가 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상 조합하여 이용하여도 상관없다. 본 발명의 접착제 조성물 중에 있어서의 난연제의 함유량은, 접착제 조성물의 불휘발분 중 1~50 질량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10~40 질량%이다. 난연제의 함유량이 적으면 충분한 난연성을 얻을 수 없는 경우가 있고, 또한 난연제의 함유량이 많으면 접착제 조성물의 내열성, 접착성, 절연 신뢰성이 저하될 우려가 있다.

[0054] 포스핀산 유도체로서는, 페난트렌형의 포스핀산 유도체가 바람직하고, 예컨대, 9,10-디히드로-9-옥사-10포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명: HCA), 10-벤질-10-히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명: BCA), 10-(2,5-디히드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명 HCA-HQ), Olin 제조 XZ-92741 등을 들 수 있다.

[0055] 포스파젠계 난연제는 하기 일반식 (1) 또는 (2)로 나타낸다(식 중, X는 동일하거나 또는 상이하고, 수소, 수산기, 아미노기, 알킬기, 아릴기, 페녹시기, 알릴기, 시아노페녹시기, 히드록시페녹시기 등이고, n은 3~25의 정수이다).



[0056]

[0057] 이들 포스파젠계 난연제의 시판품으로서, 예컨대, 환상 페녹시포스파젠(오즈카 가가쿠(주) 제조, 상품명: SPB-100, SPE-100), 환상 시아노페녹시포스파젠((주)후시미 세이야쿠쇼 제조, 상품명: FP-300), 환상 히드록시페녹시포스파젠(오즈카 가가쿠(주) 제조, 상품명: SPH-100) 등을 들 수 있다.

[0058] 인계 난연제 (E)로서는, (i) 에폭시기와 반응하는 작용기를 갖지 않는 인계 난연제와, (ii) 에폭시기와 반응하는 작용기를 갖는 인계 난연제, 특히 에폭시기와 반응하는 작용기를 2개 이상 갖는 인계 난연제를 병용하는 것이 바람직하다. (i)과 (ii)의 인계 난연제의 비율은, 질량비로 바람직하게는 1:9~9:1, 보다 바람직하게는 2:8~8:2이다. (i)의 인계 난연제가 지나치게 많으면 절연 신뢰성이 저하될 우려가 있고, (ii)의 인계 난연제가 지나치게 많으면 접착성이 저하되는 경우가 있다.

[0059] (i) 에폭시기와 반응하는 작용기를 갖지 않는 인계 난연제는, 열경화 시에 가교 구조에 받아들여지지 않기 때문에, 열경화 후의 접착제에 유연성을 부여하는 역할을 갖는다. 예컨대, 전술한 환상 페녹시포스파젠(오즈카 가가쿠(주) 제조, 상품명: SPB-100, SPE-100), 환상 시아노페녹시포스파젠((주)후시미 세이야쿠쇼 제조, 상품명: FP-300), 10-벤질-10-히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명: BCA)나, 인산에스테르계(다이하치 가가쿠 제조, 상품명: PX-200) 등이 이에 해당한다. (ii) 에폭시기와 반응하는 작용기를 갖는 인계 난연제는, 열경화 시에 가교 구조에 받아들여짐으로써 블리드 아웃이 억제되며 내열성을 저하시키지 않는 역할을 갖는다. 예컨대, 전술한 환상 히드록시페녹시포스파젠(오즈카 가가쿠(주) 제조, 상품명: SPH-100), 10-(2,5-디히드록시페닐)-10H-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드(산코(주) 제조, 상품명 HCA-HQ), Olin 제조

XZ-92741 등이 이에 해당한다. 여기서, 에폭시와 반응하는 작용기가 1개인 것에 대해서는, 가교 구조의 말단이 되어, 네트워크를 절단하여 버리기 때문에, (ii)의 내열성을 저하시키지 않는 효과가 불충분해질 가능성이 있다.

[0060] 상기 인계 난연제 외에, 난연성, 땀납 내열성, 저블리드 아웃성을 손상시키지 않는 범위에서 필요에 따라, 다른 인계 난연제를 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 이용하여도 상관없다.

[0061] <그 외의 성분>

[0062] 본 발명의 접착제 조성물에는, 에폭시 수지 (B)를 경화시키기 위한 추가적인 경화제나 에폭시 수지 (B)와 이미드기 함유 수지의 반응을 촉진시키기 위한 경화 촉매를 특성을 손상시키지 않는 범위에서 더할 수 있다. 이러한 경화제로서는, 에폭시 수지 (B)와 반응하는 화합물이면 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 아민계 경화제, 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 카르복실산을 갖는 화합물, 산무수물을 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들 경화제는, 에폭시 수지 (B)와 이미드기 함유 수지의 작용기 당량의 조정을 위해 이용된다. 경화 촉매로서는, 에폭시 수지 (B)와 이미드기 함유 수지 및 상기 경화제와의 반응을 촉진시키는 것이면 특별히 제한되지 않지만, 예컨대, 시코쿠 가세이 고교(주) 제조, 2MZ, 2E4MZ, C11Z, C17Z, 2PZ, 1B2MZ, 2MZ-CN, 2E4MZ-CN, C11Z-CN, 2PZ-CN, 2PHZ-CN, 2MZ-CNS, 2E4MZ-CNS, 2PZ-CNS, 2MZ-AZINE, 2E4MZ-AZINE, C11Z-AZINE, 2MA-OK, 2P4MHZ, 2PHZ, 2P4BHZ 등의 이미다졸 유도체, 아세토구아나민, 벤조구아나민 등의 구아나민류, 디아미노디페닐메탄, m-페닐렌디아민, m-크실렌디아민, 디아미노디페닐술폰, 디시안디아미드, 요소, 요소 유도체, 멜라민, 다염기 히드라지드 등의 폴리아민류, 이들의 유기산염 및/또는 에폭시 어덕트, 삼불화붕소의 아민 착체, 에틸디아미노-S-트리아진, 2,4-디아미노-S-트리아진, 2,4-디아미노-6-크실릴-S-트리아진 등의 트리아진 유도체류, 트리메틸아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸옥틸아민, N-벤질디메틸아민, 피리딘, N-메틸모르폴린, 헥사(N-메틸)멜라민, 2,4,6-트리스(디메틸아미노페놀), 테트라메틸구아니딘, DBU(1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센), DBN(1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨) 등의 3급 아민류, 이들의 유기산염 및/또는 테트라페닐보로에이트, 폴리비닐페놀, 폴리비닐페놀브롬화물, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리스-2-시아노에틸포스핀 등의 유기 포스핀류, 트리-n-부틸(2,5-디히드록시페닐)포스포늄브로마이드, 헥사데실트리부틸포스포늄클로라이드, 테트라페닐포스포늄테트라페닐보로에이트 등의 4급 포스포늄염류, 벤질트리메틸암모늄클로라이드, 페닐트리부틸암모늄클로라이드 등의 4급 암모늄염류, 상기 폴리카르복실산무수물, 디페닐요오도늄테트라플루오로보로에이트, 트리페닐술포늄헥사플루오로안티모네이트, 2,4,6-트리페닐티오피릴륨헥사플루오로포스페이트, 이르가큐어 261(치바·스페셜티·케미컬즈(주) 제조), 유포머-SP-170((주)ADEKA 제조) 등의 광양이온 중합 촉매, 스티렌-무수말레산 수지, 페닐이소시아네이트와 디메틸아민의 등 물 반응물이나, 톨릴렌디아소시아네이트, 이소포론디아소시아네이트 등의 유기 폴리이소시아네이트와 디메틸아민의 등 물 반응물 등을 들 수 있다. 이들 경화제 및 경화 촉매는, 단독으로 이용할 수도 있고, 또는 2종류 이상 조합하여 이용하여도 상관없다.

[0063] 본 발명의 접착제 조성물에는, 접착성 향상의 목적으로, 실란 커플링제를 첨가할 수 있다. 그 구체예로서는, 아미노실란, 메르캅토실란, 비닐실란, 에폭시실란, 메타크릴실란, 이소시아네이트실란, 케티민실란 또는 이들의 혼합물 또는 반응물, 또는, 이들과 폴리이소시아네이트의 반응에 의해 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 실란 커플링제로서는, 예컨대, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필에틸디에톡시실란, 비스트리메톡시실릴프로필아민, 비스트리에톡시실릴프로필아민, 비스메톡시디메톡시실릴프로필아민, 비스에톡시디에톡시실릴프로필아민, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필에틸디에톡시실란 등의 아미노실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리에톡시실란, γ -메르캅토프로필메틸디메톡시실란, γ -메르캅토프로필에틸디에톡시실란 등의 메르캅토실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 트리스-(2-메톡시에톡시)비닐실란 등의 비닐실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필디메틸에톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란 등의 에폭시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 메타크릴실란, 이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이소시아네이트프로필트리메톡시실란 등의 이소시아네이트실란, 케티민화프로필트리메톡시실란, 케티민화프로필트리에톡시실란 등의 케티민실란을 들 수 있다. 이들을 1종 단독, 또는 2종류 이상 병용하여 이용하여도 상관없다. 이들 실란 커플링제 중, 에폭시실란은, 반응성의 에폭시기를 가지므로, 이미드기 함유 수지와 반응할 수 있기 때문에, 내열성, 내습열성 향상의 점에서 바람직하다. 실란 커플링제의 배합량은, 수지계 조성물의 불휘발분 전체를 100 질량%

로 한 경우, 바람직하게는 0~3 질량%이고, 보다 바람직하게는 0~2 질량%이다. 배합량이 상기 범위를 초과하면 내열성이 저하되는 경향이 있다.

[0064] 본 발명의 접착제 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 땀납 내열성을 향상시킬 목적으로, 유기 필러나 무기 필러를 첨가할 수 있다. 유기 필러로서는, 내열성 수지인 폴리아미드, 폴리아미드이미드 등의 분말을 들 수 있다. 또한, 무기 필러로서는, 예컨대, 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 티타니아(TiO_2), 산화탄탈(Ta_2O_5), 지르코니아(ZrO_2), 질화규소(Si_3N_4), 티탄산바륨($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$), 탄산바륨(BaCO_3), 티탄산납($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$), 티탄산지르콘산납(PZT), 티탄산지르콘산탄납(PLZT), 산화갈륨(Ga_2O_3), 스피넬($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), 멀라이트($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 코디어라이트($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), 탈크($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 티탄산알루미늄($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), 이트리아 함유 지르코니아($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$), 규산바륨($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$), 질화붕소(BN), 탄산칼슘(CaCO_3), 황산칼슘(CaSO_4), 산화아연(ZnO), 티탄산마그네슘(MgO-TiO_2), 황산바륨(BaSO_4), 유기 벤토나이트, 클레이, 마이카, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 포스핀산 금속염 등을 들 수 있다. 이 중에서도 분산의 용이함이나 내열성 향상 효과로부터 실리카가 바람직하다. 이들은 단독이어도 2종 이상을 조합하여 이용하여도 상관없다. 또한, 이들 유기 필러 및 무기 필러의 첨가량은, 접착제 조성물의 불휘발 성분에 대하여, 1~30 질량%가 바람직하고, 3~15 질량%가 더욱 바람직하다. 유기 필러나 무기 필러의 첨가량이 지나치게 많으면 접착제 도막이 취화될 우려가 있고, 첨가량이 지나치게 적으면 충분한 내열성 향상의 효과를 얻을 수 없을 우려가 있다.

[0065] <플렉시블 프린트 배선판>

[0066] 본 발명의 접착제 조성물은, 플렉시블 프린트 배선판의 용도에 적합하다. 플렉시블 프린트 배선판을 구성하는 부재로서, 본 발명의 접착제 조성물은, 동장 적층판, 커버레이 필름, 접착제 시트에 이용될 수 있다.

[0067] 본 발명의 동장 적층판은, 본 발명의 접착제 조성물에 의해 절연성 플라스틱 필름의 적어도 편면에 동박을 접합한 구성을 갖는다. 동박은, 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 프린트 배선판에 종래 이용되고 있는 압연 동박, 전해 동박을 사용할 수 있다.

[0068] 본 발명의 커버레이 필름은, 본 발명의 접착제 조성물을 포함하는 접착제층과 절연성 플라스틱 필름이 적층된 구성을 갖고, 특히 절연성 플라스틱 필름/접착제층 또는 절연성 플라스틱 필름/접착제층/보호 필름의 구성을 갖는다. 절연성 플라스틱 필름이란, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 액정 폴리머(LCP), 불소 수지, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 아라미드, 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트 등의 플라스틱을 포함하는 두께 1~200 μm 의 필름이고, 이들로부터 선택되는 복수의 필름을 적층하여도 좋다. 보호 필름은, 접착제의 특성을 손상시키는 일 없이 박리 가능하면 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리메틸펜텐, 폴리염화비닐, 폴리불화비닐리덴, 폴리페닐렌술폰 등의 플라스틱 필름, 및 이들을 실리콘 혹은 불화물 혹은 그 외의 이형제를 코팅 처리한 필름, 이들을 라미네이트한 종이, 박리성이 있는 수지를 함침 혹은 코팅한 종이 등을 들 수 있다.

[0069] 본 발명의 접착제 시트는, 본 발명의 접착제 조성물을 포함하는 접착제층과, 박리 가능한 보호 필름이 적층된 구성을 갖고, 특히 보호 필름/접착제층 또는 보호 필름/접착제/보호 필름의 구성을 갖는다. 접착제층 중에 절연성 플라스틱 필름층을 마련하는 경우도 있다. 접착제 시트는 다층 프린트 기판에 사용될 수도 있다.

[0070] 상기의 어떤 용도에 있어서도, 본 발명의 접착제 조성물의 용액을 기재가 되는 절연성 플라스틱 필름 또는 동박 상에 도포, 용제 건조를 행하고, 피착체와 열압착, 열경화 처리를 행하여 사용한다. 또한, 열압착 시의 접착제의 유동성을 조정할 목적으로, 용제 건조 후에 가열 처리를 행하여, 이미지기 함유 수지와 경화제를 일부 반응시키는 경우도 있다. 또한, 열압착 전의 상태를 B 스테이지라고 부른다.

[0071] 상기의 어떤 용도에 있어서도, 열경화 후에 내열성, 접착성, 유연성, 절연성이 요구되어, 난연성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 또한, 커버레이 필름 및 접착제 시트에 있어서는, B 스테이지 상태에서 권취, 보존, 절단, 편칭 등의 가공을 행하는 것이 일반적이며, B 스테이지 상태에서의 유연성도 필요하다. 한편, 동장 적층판에 있어서는, B 스테이지 상태 형성 후에 바로 열압착 및 열경화를 행하는 것이 일반적이며, 커버레이 필름 및 접착제 시트만큼은 B 스테이지 상태에서의 유연성이 요구되지 않는다. 본 발명의 접착제를 이용한 커버레이 필름 및 접착제 시트는, B 스테이지 상태에서의 높은 유동성과 열경화 후의 높은 절연성을 갖고 있고, 이것을 사용한 플렉시블 프린트 배선판은, 회로 폭 및 회로 간격이 수 μm ~20 μm 정도인 파인 피치 패턴에 대응할 수 있고, 또한, 회로 폭에 대한 회로 높이의 비(에스펙트비)가 크고 회로 간격이 좁은 코일용 플렉시블 프린트 배선판에도 대응할 수 있다.

- [0072] 실시예
- [0073] 이하, 본 발명의 효과를 실시예에 의해 실증하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니다. 또한, 실시예 중의 특성의 평가는, 이하의 방법으로 행하였다.
- [0074] (접착성의 평가 방법)
- [0075] 접착제 조성물의 용액을 폴리이미드 필름(가네카 제조 아피칼 12.5NPI)에 건조 후의 두께가 20 μm 가 되도록 도포하고, 140℃에서 3분간 열풍 건조기로 건조시켜, B 스테이지 상태의 샘플을 얻었다. 이 B 스테이지 샘플의 접착제 도포면과 동박(JX 닛코 닛세키 제조 BHY 두께 18 μm)의 광택면을 중합하여, 프레스기에 세트하고, 실온으로부터 승온하여, 180℃ 도달 후 60분×30 kg/cm²로 열압착시켰다. 열압착 후의 샘플에 대해서, 인장 시험기(시마즈 제조 오토그래프 AG-X plus)를 이용하여 25℃의 분위기 하에서 폴리이미드 필름을 180°의 방향으로 50 mm/min의 속도로 떼어 내어, 접착 강도를 측정하고, 이하의 평가 기준에 따라 접착성을 평가하였다.
- [0076] (평가 기준)
- [0077] ◎: 접착 강도가 0.7 N/mm 이상
- [0078] ○: 접착 강도가 0.5 N/mm 이상 0.7 N/mm 미만
- [0079] ×: 접착 강도가 0.5 N/mm 미만
- [0080] (난연성의 평가 방법)
- [0081] 접착성의 평가 방법과 동일하게 B 스테이지 샘플을 제작하고, 접착제 도포면과 폴리이미드 필름(가네카 제조 아피칼 12.5NPI)을 180℃×60분으로 열압착시켰다. 열압착 후의 샘플에 대해서, UL-94VTM 규격에 준거하여, 이하의 평가 기준에 따라 난연성을 평가하였다.
- [0082] (평가 기준)
- [0083] ○: VTM-0을 만족시킨다
- [0084] ×: VTM-0을 만족시키지 못한다
- [0085] (절연 신뢰성-1의 평가 방법)
- [0086] 접착성의 평가 방법과 동일하게 B 스테이지 샘플을 제작하고, 동박으로 회로 폭인 L과 회로 간격인 S가 L/S=50 $\mu\text{m}/50 \mu\text{m}$ 인 빗형 회로 패턴으로 형성한 폴리이미드제의 프린트 기판 상에 180℃×60분으로 열압착시켰다. 그 후, 온도 85℃, 습도 85%의 환경 하, 50 V의 전압을 1000시간 인가하고, 이하의 평가 기준에 따라 절연 신뢰성을 평가하였다.
- [0087] (평가 기준)
- [0088] ○: 1000시간 후의 저항값이 $5 \times 10^8 \Omega$ 이상이고, 덴드라이트의 발생 없음
- [0089] ×: 1000시간 후의 저항값이 $5 \times 10^8 \Omega$ 미만, 또는 덴드라이트가 발생하였다
- [0090] (절연 신뢰성-2의 평가 방법)
- [0091] 절연 신뢰성-2는, 빗형 회로 패턴의 L/S를 절연 신뢰성-1보다 좁게 하여 조건을 엄격하게 한 평가 방법이다.
- [0092] 절연 신뢰성-1의 평가와 동일하게 B 스테이지 샘플을 제작하고, 세미에디티브법으로 회로 형성한 L/S=10 $\mu\text{m}/10 \mu\text{m}$ 의 빗형 회로 패턴 상에 180℃×60분으로 열압착시켰다. 그 후, 온도 85℃, 습도 85%의 환경 하, 50 V의 전압을 500시간 인가하고, 이하의 평가 기준에 따라 절연 신뢰성을 평가하였다.
- [0093] (평가 기준)
- [0094] ◎: 500시간 후의 저항값이 $1 \times 10^8 \Omega$ 이상이고, 덴드라이트의 발생 없음
- [0095] ○: 500시간 후의 저항값이 $1 \times 10^8 \Omega$ 이상이지만, 약간 덴드라이트가 발생
- [0096] ×: 500시간 이내 절연 파괴되었다

- [0097] (땀납 내열성의 평가 방법)
- [0098] 접착성의 평가 방법과 동일하게 열압착 후의 샘플을 제작하여, 한 변이 20 mm인 정사각형으로 절단하고, 280℃ 또는 300℃의 땀납욕에 폴리이미드 필름면을 위로 하여 1분간 플로트시키고, 이하의 평가 기준에 따라 땀납 내열성을 평가하였다.
- [0099] (평가 기준)
- [0100] ◎: 280℃ 및 300℃ 중 어느 온도에 있어서도 부풀음이나 벗겨짐의 발생 없음
- [0101] ○: 280℃에서는 부풀음이나 벗겨짐의 발생 없음, 300℃에서는 부풀음 또는 벗겨짐이 발생하였다
- [0102] ×: 280℃에서 부풀음 또는 벗겨짐이 발생하였다
- [0103] (이미드기 함유 수지 (A1)의 제조예)
- [0104] 교반기, 냉각관, 질소 도입관 및 온도계를 구비한 4구의 세퍼러블 플라스크에, 무수트리멜리트산 30 몰부, BPADA 20 몰부, 다이머산 50 몰부, 디페닐메탄다이소시아네이트 100 몰부 및 탈탄산 후의 수지분의 농도가 40 질량%가 되도록 중합 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 더하고, 질소 하에서 100℃까지 승온하여 2시간 반응시키고, 또한 150℃로 승온하여 5시간 반응시켰다. 그 후, 수지분의 농도가 30 질량%가 되도록 희석 용제로서 시클로헥사논을 더하여 희석하여, 이미드기 함유 수지 (A1)의 용액을 얻었다.
- [0105] (이미드기 함유 수지 (A2)~(A12)의 제조예)
- [0106] 표 1에 나타내는 수지 조성이 되도록 원료 및 용제의 종류 및 양을 변경한 것 이외에는 이미드기 함유 수지 1과 동일한 방법으로, 이미드기 함유 수지 (A2)~(A12)의 용액을 제작하였다.
- [0107] 표 1에서 이용한 원료의 상세는 이하와 같다.
- [0108] 다이머산: 크로다 제조 PRIPOL1013
- [0109] 수소 첨가 다이머산: 크로다 제조 PRIPOL1009
- [0110] BPADA: 후지 필름 와코 준야쿠 고교 가부시기가이샤 제조 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)디프탈산무수물
- [0111] ODPa: 도쿄 가세이 고교 제조 옥시디프탈산이무수물
- [0112] TMEG: 신니혼 리카 가부시기가이샤 제조 에틸렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트
- [0113] TMPG: Trylead 케미컬 제조 프로필렌글리콜비스안히드로트리멜리테이트
- [0114] TMA: 후지 필름 와코 준야쿠 고교 가부시기가이샤 제조 무수트리멜리트산
- [0115] NBR: HUNTSMAN 제조 CTBN1300×13NA, 양 말단에 카르복시기를 갖는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무
- [0116] MDI: 후지 필름 와코 준야쿠 고교 가부시기가이샤 제조 디페닐메탄다이소시아네이트
- [0117] TDI: 도쿄 가세이 고교 제조 톨릴렌다이소시아네이트
- [0118] ToDI: 닛폰 소다 제조 o-톨리딘다이소시아네이트
- [0119] NMP: 후지 필름 와코 준야쿠 고교 가부시기가이샤 제조 N-메틸-2-피롤리돈
- [0120] DMAc: 후지 필름 와코 준야쿠 고교 가부시기가이샤 제조 N,N-디메틸아세트아미드

표 1

		이미드기 함유 수지											
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
수지 조성 (물%)	다이머산	50	40		70	20	40	50	40	50		70	
	수소 첨가 다이머산			50									
	BPA DA	20		20	20	60	20			20	20		20
	ODPA							20					
	TMEG		20				20						
	TMPC								20				
	TMA	30	40	30	10	20	20	30	40	30	80	30	72
	NBR												8
중합 용제	MDI	100	100	80		100	100	100	100	100	100	100	100
	TDI			20	20								
	TODI				80								
	NMP	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
희석 용제	DMAc									○			
	시클로헥산	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○	○
	톨루엔									○			

[0121]

[0122]

<실시예 1>

[0123]

이미드기 함유 수지 (A1)의 용액을 고형분으로 하여 55 질량부, jER828(에폭시 수지 (B))을 고형분으로 하여 25 질량부, BCA(인계 난연제 (E))를 고형분으로 하여 10 질량부 및 ZX-92741(인계 난연제 (E))을 고형분으로 하여 6 질량부 혼합하여, 접착제 조성물을 제작하였다. 또한, jER828, BCA 및 ZX-92741에 대해서는 사전에 고형분 30 질량%의 디메틸아세트아미드 용액을 조제하여 사용하였다. 얻어진 접착제 조성물에 대해서, 접착성, 난연성, 절연 신뢰성 및 땀납 내열성의 각 평가를 실시하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0124]

<실시예 2~13, 비교예 1~3>

[0125]

표 2에 나타내는 접착제 조성물 배합이 되도록 이미드기 함유 수지 (A), 에폭시 수지 (B) 및 인계 난연제 (E)의 종류 및 양을 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 접착제 조성물을 제작하였다. 또한, 에폭시 수지 (B) 및 인계 난연제 (E)에 대해서는, 사전에 고형분 30 질량%의 디메틸아세트아미드 용액을 조제하여 사용하였다. 얻어진 접착제 조성물에 대해서, 접착성, 난연성, 절연 신뢰성 및 땀납 내열성의 각 평가를 실시하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0126]

표 2에서 이용한 에폭시 수지 (B) 및 인계 난연제 (E)의 상세는, 이하와 같다.

[0127]

jER828: 미쓰비시 케미컬 제조 에폭시 수지(비스페놀형 에폭시 수지 에폭시 당량 189 g/eq)

- [0128] jER152: 미쓰비시 케미컬 제조 에폭시 수지(페놀노블락형 에폭시 수지 에폭시 당량 177 g/eq)
- [0129] jER1001: 미쓰비시 케미컬 제조 에폭시 수지(비스페놀형 에폭시 수지 에폭시 당량 475 g/eq)
- [0130] BCA: 10-벤질-9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드
- [0131] HCA: 9,10-디히드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드
- [0132] ZX-92741: Olin 제조, 페놀성 수산기를 2개 갖는 인페놀 화합물

표 2

점착제 조성물의 배합 (고형분 질량%)		실시에												비교예			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3
이미드기 함유 수지 (A)	A 1	55									65	55	55				
	A 2		55														
	A 3			55													
	A 4				55												
	A 5					55											
	A 6						55										
	A 7							55									
	A 8								55								
	A 9									55							
	A 10														55		
	A 11															55	
	A 12																55
에폭시 수지 (B)	JE828	25	25	25	25	25	25	25	25	15		25	15	25	25	25	
	JE152										25						
	JE1001												10				
인계 난연제	BCA	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	HCA												6				
(E)	XZ-92741	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	점착성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎
평가 결과	난연성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	절연 신뢰성-1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×
	절연 신뢰성-2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
	땀납 내열성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×

[0133]

[0134] 표 2로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 요건을 만족시키는 실시예 1~13의 접착제 조성물은, 우수한 점착성, 높은 절연 신뢰성 및 땀납 내열성을 동시에 발현시킬 수 있었다. 이에 대하여, 비교예 1에서는 이미드기 함유 수지가 구성 단위로서 다이머산을 갖지 않기 때문에, 접착제로서의 유연성이 부족하여 점착성을 만족시킬 수 없었다. 비교예 2에서는, 이미드기 함유 수지가 구성 단위로서 에스테르기 또는 에테르기를 갖는 산이무수물 화합물을 갖지 않기 때문에, 땀납 내열성이 뒤떨어졌다. 비교예 3에서는, 이미드기 함유 수지가 구성 단위로서 다이머산을 갖지 않고, 대신하여 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(NBR)를 원료로 사용하였기 때문에, NBR 중의 니트릴에 의한 흡습의 영향으로 절연 신뢰성이 뒤떨어졌다.

[0135] 산업상 이용가능성

[0136] 본 발명의 접착제 조성물은, 접착성, 절연 신뢰성, 땀납 내열성이 우수하기 때문에, 커버레이 필름, 접착제 시트, 동장 적층판 등에 적합하다. 따라서, 본 발명은 당업계에 있어서 매우 유용하다.