



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월23일
 (11) 등록번호 10-1266543
 (24) 등록일자 2013년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08K 5/09 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
 C08L 101/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0123968
 (22) 출원일자 2009년12월14일
 심사청구일자 2010년12월30일
 (65) 공개번호 10-2011-0067392
 (43) 공개일자 2011년06월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100809834 B1*
 JP2001297631 A*
 US7718090 B2
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제일모직주식회사
 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
 (72) 발명자
황자영
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
이태현
 경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인아주양현

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 강신건

(54) 발명의 명칭 **상용성이 향상된 이방도전성 필름용 조성물 및 이로부터 형성된 필름**

(57) 요약

열가소성 고분자 바인더 수지, 에폭시 화합물, 경화제, 스테아릭산계 화합물 및 도전성 입자를 포함하는 이방도전성 필름용 조성물로서,

상기 조성물 중 스테아릭산계 화합물은 전체 조성물의 0.5~20 중량% 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 이방도전성 필름용 조성물이 개시되어 있다.

이방도전성 필름에 스테아릭산계 화합물을 도입함에 따라 조성 원료간의 상안정성 저하로 인하여 발생하는 코팅성 불균일 등의 공정 안정성 문제, 전기적 특성 및 외관 불균일 등의 물성 안정화 문제 등을 해결할 수 있다.

(72) 발명자

강정구

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

박진성

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

어동선

경기도 의왕시 고산로 56 (고천동, 제일모직)

특허청구의 범위

청구항 1

열가소성 고분자 바인더 수지, 에폭시 화합물, 에폭시 경화제, 스테아릭산계 화합물 및 도전성 입자를 포함하는 이방도전성 필름용 조성물로서,

상기 조성물은 상기 열가소성 고분자 바인더 수지 30~60 중량%, 상기 에폭시 화합물 20~55 중량%, 상기 에폭시 경화제 1~10 중량%, 상기 스테아릭산계 화합물 3~15 중량%, 상기 도전성 입자 1~10 중량%로 이루어지고,

상기 열가소성 고분자 바인더 수지는 아크릴로니트릴계, 스티렌-아크릴로니트릴계, 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계, 부타디엔계, 아크릴계, 우레탄계, 에폭시계, 페녹시계, 폴리아미드계, 올레핀계, 실리콘계, 폴리비닐부티랄계, 폴리비닐포르말계, 폴리에스테르계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 수지이고,

상기 에폭시 화합물은 비스페놀형, 노볼락형, 글리시딜형, 지방족 및 지환족 중 선택된 1종 이상의 에폭시 모노머, 올리고머 또는 폴리머인 이방도전성 필름용 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 스테아릭산계 화합물은 스테아릭산의 유리산, 염 또는 에스테르인 이방도전성 필름용 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열가소성 고분자 바인더 수지는 평균분자량이 1,000 내지 1,000,000인, 이방도전성 필름용 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 에폭시 경화제는 열경화제로서 산무수물, 아민계, 이미다졸계 및 히드라지드계로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 이방도전성 필름용 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 도전성 입자는 Au, Ag, Ni, Cu 또는 뿔납을 포함하는 금속 입자; 탄소; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리스티렌 또는 폴리비닐알코올을 포함하는 수지 및 상기 수지를 입자로 하여 Au, Ag 또는 Ni를 포함하는 금속으로 코팅한 입자; 및 그 위에 절연입자를 추가하여 코팅한 절연화 처리된 도전성 입자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 이방도전성 필름용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

중합방지제, 산화방지제, 열안정제 및 경화촉진제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함

하는 이방 도전성 필름용 조성물.

청구항 9

제1항에 따른 조성물로부터 형성된 이방도전성 필름.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 스테아릭산계 화합물을 포함하는 이방도전성 필름용 조성물 및 이로부터 형성되는 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 이방 도전성 필름이란 일반적으로 니켈(Ni)이나 금(Au) 등의 금속 입자, 또는 그와 같은 금속들로 코팅된 고분자 입자 등의 도전성 입자를 분산시킨 필름상의 접촉체를 말하는 것으로, 이를 접속시키고자 하는 회로 사이에 위치시킨 후 일정 조건의 가열, 가압 공정을 거치면, 회로 단자들 사이는 도전성 입자에 의해 전기적으로 접속되고, 인접 회로와의 사이인 피치(pitch)에는 절연성 접촉 수지가 충전되어 도전성 입자가 서로 독립하여 존재하게 됨으로써, 높은 절연성을 부여하게 되는 것이다. 이러한 이방 도전성 필름은 일반적으로 LCD 패널과 테이프 캐리어 패키지(Tape Carrier Package; 이하 TCP라 부른다) 또는 인쇄회로기판과 TCP 등의 전기적 접속에 널리 이용되고 있다.

[0003] 최근 대형화 및 박형화 추세에 있는 디스플레이 산업의 경향에 따라 전극 및 회로들 간의 피치 또한 점차 미세화되고 있으며, 이러한 미세 회로 단자들을 접속하기 위한 배선 기구 중의 하나로서 이방 도전성 필름이 매우 중요한 역할을 수행하고 있다. 그 결과, 이방 도전성 필름은 COG 실장이나 COF 실장 등의 접속 재료로서도 많은 주목을 받고 있다.

[0004] 이방도전성 필름은 경화방법에 따라 에폭시 경화형 및 아크릴 경화형으로 구분되어지며, 각각 필름형성의 매트릭스 역할을 하는 바인더 수지부 및 반응성을 부여하는 경화부로 구분된다. 이들 원료들을 균일하게 혼합하여 필름형성을 하게 되는데, 이때 각 원료간의 상용성이 저하되면 코팅성 등 공정안정성 저하, 상기 코팅성 저하에 따른 전기적 특성 및 외관 안정성 저하 등의 물성 저하가 발생한다.

[0005] 이를 해결하기 위하여 상안정성 저하 원인물질을 배제하거나 기타 유사물성 원료로 대체하여 사용하는 방법이 있다. 또한, 조액물의 점도를 높여 입자와 조액물의 상분리 발생 시간을 지연시키는 방법도 사용되어 왔다. 그러나 이들 방법은 원료 선택의 폭이 좁아질 수 있고, 근본적인 상안정성 개선이 아닌 상분리 현상 시간을 지연시키는 수준으로 상안정성 개선폭이 크지 않다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 이방도전성 필름 형성에 매트릭스 역할을 하는 바인더 수지부 및 반응성을 부여하는 경화부 원료의 혼합시 발생하는 상용성 저하 및 유변물성의 불일치를 해결할 수 있는 방안을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여,

- [0008] 본 발명의 일 측면에 따르면, 열가소성 고분자 바인더 수지, 에폭시 화합물, 경화제, 스테아릭산계 화합물 및 도전성 입자를 포함하는 이방도전성 필름용 조성물로서,
- [0009] 상기 조성물 중 스테아릭산계 화합물은 전체 조성물의 0.5~20 중량% 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 이방도전성 필름용 조성물을 제시할 수 있다.
- [0010] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 조성물로부터 형성된 필름을 제시할 수 있다.

효 과

- [0011] 본 발명에 의한 이방도전성 필름용 조성물은 스테아릭산계 화합물을 포함함으로써, 원료간 상안정성을 부여할 수 있고, 이에 따라 코팅안정성 등의 공정안정성을 도모하며, 외관 및 저항, 신뢰성 등의 물성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0013] 본 발명의 이방도전성 필름용 조성물은 열가소성 고분자 바인더 수지, 에폭시 화합물, 경화제, 스테아릭산계 화합물 및 도전성 입자를 포함하는 이방도전성 필름용 조성물로서,
- [0014] 상기 조성물 중 상기 스테아릭산계 화합물은 전체 조성물의 0.5~20 중량% 범위로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 이하에서 본 발명의 이방도전성 필름용 조성물을 구성하는 성분에 대해서 상세히 서술한다.
- [0016] (A) 열가소성 고분자 바인더 수지
- [0017] 열가소성 고분자 수지는 이방 도전성 필름에서 필름을 형성시키는데 필요한 매트릭스 역할을 하는 바인더부를 이루며, 그 종류는 특별히 제한은 없고 일반적인 열가소성 수지를 사용할 수 있다.
- [0018] 예를 들어, 아크릴로니트릴계, 스티렌-아크릴로니트릴계 메틸메타크릴레이트-부타디엔-스티렌계, 부타디엔계, 아크릴계, 우레탄계, 에폭시계, 페녹시계, 폴리아미드계, 올레핀계, 실리콘계 수지 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 폴리에스테르, 페놀수지, 에폭시수지, 페녹시 수지, 아크릴계 중합성 수지 등을 단독으로 혹은 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0019] 또한, 평균분자량이 1,000 내지 1,000,000 범위의 것을 사용하는 것이 바람직한데, 분자량이 1,000 미만인 수지를 사용하는 경우에는 필름 성형에 불리한 택(Tack) 특성이 과도하여 필름 성형이 제대로 되지 않고, 분자량이 1,000,000 초과인 수지를 사용하는 경우에는 경화 반응에 참여하는 (메타)아크릴레이트 올리고머 및 모노머 등과의 상용성이 악화되어 조성 혼합액 제조시 상분리가 일어날 수 있다. 이러한 열가소성 수지는 높은 가압 접착성을 발휘하므로 이방 도전성 필름의 가열가압 회로 접속 공정에 의해 우수한 접착력 및 밀착성을 발현하여 회로 단자의 양호한 접속을 얻을 수 있다.
- [0020] 상기 열가소성 수지는 본 발명의 이방 도전성 필름용 조성물의 30 내지 60중량%로 포함될 수 있다. 그 함량이 30중량% 미만일 경우에는 도전입자 분산 공정에서 충분한 분산력을 확보할 수 없으며, 60중량%를 초과할 경우에는 흐름성이 저해되어 안정적인 접속 상태를 유지할 수 없다.
- [0021] (B) 에폭시 화합물
- [0022] 에폭시 화합물은 경화부의 성분으로써 경화 반응이 일어나 접속층 간의 접착력 및 접속 신뢰성을 보장해주는 역할을 한다.
- [0023] 이러한 에폭시 화합물로는 종래 알려진 에폭시계 중 비스페놀형, 노볼락형, 글리시딜형, 지방족, 지환족 등의 분자구조 내에서 선택될 수 있는 1종 이상의 결합 구조를 포함하는 물질이면 어느 것이든 제한 없이 사용 가능하다.

- [0024] 바람직하게는 상온에서 고상인 에폭시 수지와 상온에서 액상인 에폭시 수지를 병용할 수 있으며, 여기에 추가로 가요성 에폭시 수지를 병용할 수 있다. 상기 고상의 에폭시 수지로서는 페놀 노볼락(phenol novolac)형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락(cresol novolac)형 에폭시 수지, 디사이클로 펜타디엔(dicyclo pentadiene)을 주골격으로 하는 에폭시 수지, 비스페놀(bisphenol) A형 혹은 F형의 고분자 또는 변성한 에폭시 수지 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니며, 상온에서 액상의 에폭시 수지로서는 비스페놀 A형 혹은 F형 또는 혼합형 에폭시 수지 등을 들 수 있으나, 이 또한 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 가요성 에폭시 수지의 비제한적인 예로는 다이머산(dimer acid) 변성 에폭시 수지, 프로필렌 글리콜(propylene glycol)을 주골격으로 한 에폭시 수지, 우레탄(urethane) 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 에폭시 화합물은 전체 조성물의 20 내지 55 중량%의 범위로 사용하는 것이 바람직하다. 그 함량이 20 중량% 미만일 경우에는 경화부가 상대적으로 부족하여 외관 및 접속특성이 저해되며, 55 중량%를 초과할 경우에는 필름특성 부족 및 신뢰성 저하 특성이 저해될 수 있다.
- [0027] (C) 경화제
- [0028] 본 발명의 에폭시 경화형 이방 전도성 필름용 조성물은 경화부의 다른 성분으로 경화제를 포함한다.
- [0029] 상기 경화제는 종래 기술 분야에서 알려진 에폭시 경화용 타입의 열경화제이면 어느 것이든 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 산무수물계, 아민계, 이미다졸계, 히드라지드계, 양이온계 등 다양한 경화제 중 목적에 맞도록 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 같은 에폭시용 열경화제는 전체 조성물의 1~10 중량%의 범위로 포함하는 것이 바람직하다. 그 함량이 1중량% 미만일 경우에는 경화 반응이 충분히 수행되지 않아 외관 특성 및 신뢰성 특성이 저해될 수 있으며, 10중량%를 초과할 경우에는 잔류 경화제에 의한 안정성 저하 및 신뢰성 저하 현상이 발생할 수 있다.
- [0030] (D) 스테아릭산계 화합물
- [0031] 스테아릭산계 화합물은 본 발명의 이방도전성 필름 형성에 매트릭스 역할을 하는 바인더 수지부 및 반응성을 부여하는 경화부 원료의 혼합시 발생하는 상용성 저하 및 유변물성의 불일치를 해결하기 위해 첨가된다.
- [0032] 상기 스테아릭산계 화합물은 유리산, 염 또는 에스테르를 포함할 수 있다. 구체적으로, 이에 한정되는 것은 아니나, 스테아릭산(stearic acid), 스테아레이트(stearate), 징크스테아레이트(zinc stearate), 칼슘스테아레이트(Ca Stearate), 마그네슘스테아레이트(Mg Stearate), 나트륨스테아레이트(Na stearate), 알루미늄스테아레이트(Al Stearate), 및 바륨스테아레이트(Barium stearate)로 이루어진 군으로부터 하나 또는 그 이상이 선택될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 스테아릭산계 화합물은 전체 조성물의 0.5~20 중량%, 바람직하게는 3~15 중량% 범위로 포함될 수 있다. 그 함량이 0.5 중량% 미만일 경우에는 상안정성 및 저항 안정성의 개선효과가 미미하며, 20 중량% 초과할 경우에는 신뢰성 접속 특성 및 접착 물성이 저하될 수 있다.
- [0034] (E) 도전성 입자
- [0035] 상기 도전성 입자로는 Au, Ag, Ni, Cu, 땀납 등을 포함하는 금속 입자 ; 탄소; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리 에스테르, 폴리스티렌, 폴리비닐알코올 등을 포함하는 수지 및 그 변성 수지를 입자로 하여 Au, Ag, Ni 등을 포함하는 금속으로 코팅한 입자; 그 위에 절연입자를 추가하여 코팅한 절연화 처리된 도전성 입자 등을 1종 이상 사용할 수 있으며, 특히 본 발명에서는 3~6 μm 의 니켈 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 이는 본 발명에 사용되는 코어-셸 구조의 유기 미립자의 크기가 0.1~1 μm 이기 때문에 도전성 입자의 크기가 3 μm 이하일 경우에는 유기 미립자에 의한 접속 방해할 수 있는 가능성이 있고, 6 μm 를 초과할 경우에는 오히려 도전입자에 의한 단자간의 접속면적이 작아질 수 있어 신뢰성 이후 문제가 발생할 수 있다.
- [0036] 상기 도전성 입자는 본 발명의 이방 도전성 필름용 조성물의 1~10 중량% 포함될 수 있다. 그 함량이 1 중량% 미만일 경우에는 접속 과정에서 단자간 Mis-Align이 발생할 경우 접속 면적 감소로 인한 접속 불량을 일으키기 쉽고, 10 중량%를 초과할 경우에는 절연 불량을 일으키기 쉽다.
- [0037] (F) 기타 첨가제
- [0038] 본 발명의 이방 도전성 필름용 조성물은 기본 물성을 저해하지 않으면서 부가적인 물성을 추가시키기 위해 중합 방지제, 산화방지제, 열안정제, 커플링제 등의 기타 첨가제를 당업계에 공지되어 있는 함량 범위로 더 포함할

수 있다.

[0039] 이하, 이하에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들 실시예는 단지 설명을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0040] 실시예 1

[0041] 필름 형성을 위한 매트릭스 역할의 바인더 수지부로서는 페녹시 수지 (YP-50, 동경화성) 45 중량%, 경화 반응이 수반되는 경화부로서는 플루오렌계 에폭시 수지(BPEFG, 오사카가스) 24 중량%, 30 부피%로 톨루엔/메틸 에틸 케톤 공비 혼합 용매에 용해된 비스페놀 A계 에폭시 수지(JER-834, JER) 20 중량%, 스테아릭 산 (aldrich) 1 중량%, 열경화형 에폭시 경화제로서 마이크로 캡슐형 잠재성 경화제(HX3741, 아사히화성) 5 중량%; 및 이방 전도성 필름에 도전 성능을 부여해 주기 위한 필러로서 5 μ m의 크기인 도전성 입자(23GNR5.0-MX, NCI사)를 절연화 처리한 후 5 중량%를 첨가하여 본 발명의 이방전도성 필름용 조성물을 제조하였다.

[0042] 실시예 2

[0043] 각 원료의 조성을 표 1에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 본 발명의 이방전도성 필름용 조성물을 제조하였다.

[0044] 실시예 3

[0045] 각 원료의 조성을 표 1에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 본 발명의 이방전도성 필름용 조성물을 제조하였다.

[0046] 비교예 1

[0047] 각 원료의 조성을 표 1에 나타낸 것과 같이 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 본 발명의 이방전도성 필름용 조성물을 제조하였다.

[0048] [표 1] (표 1의 조성은 고형분 함량을 기준으로 한 것임)

원료	상품명	Maker	비교1	실시1	실시2	실시3
페녹시 수지	YP-50	동경화성	45%	45%	45%	45%
에폭시 수지	BPEFG	오사카가스	25%	24%	20%	15%
	JER-834	Japan Epoxy Resin	20%	20%	20%	15%
스테아릭산계 화합물	스테아릭산	Aldrich		1%	5%	15%
경화제	HX3741	아사히 화성	5%	5%	5%	5%
도전성 입자	23GNR5.0-MX	NCI	5%	5%	5%	5%
	합계		100%	100%	100%	100%

[0049]

[0050] 실험예

[0051] 상안정성 및 코팅성 평가

[0052] 상기의 실시예 및 비교예로부터 제조된 조액물을 125ml 조액용기에 20g 씩 투입한 후 초기대비 액안정성을 육안 평가한다. 도전불 침강 및 액상분리 등의 현상이 있을시 시간 및 현상을 기록하고, 조액방치 6시간 후 코팅을 실시하여 표면 색단차 및 줄무늬 여부를 확인하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0053] [표 2]

	상분리현상	코팅성
비교 1	상분리	색단차
실시 1	미세 상분리	색단차
실시 2	안정	양호
실시 3	안정	양호

[0054]

[0055] 초기 및 신뢰성 접촉저항 평가

[0056] 상기의 실시예 및 비교예로부터 제조된 이방 전도성 필름의 초기 및 신뢰성 접촉저항을 평가하기 위해서 각각의 필름을 상온에서 1시간 방치시킨 후 ITO 유리(인듐틴옥사이드 유리)와 COF, TCP(Tape Carrier Package)를 이용하여 160℃, 1 초의 가압착 조건과 180℃, 5 초, 3 MPa의 본압착 조건으로 접촉하였다. 각각의 시편은 7개씩 준비하였고, 이와 같이 제조된 시편을 이용하여 4 단자(probe) 측정 방법으로 접촉저항(ASTM F43-64T)을 측정하였다. 또한 온도 85℃, 상대습도 85 %에서 500 시간 조건으로 고온/고습 신뢰성 평가(ASTM D117)를 하였으며, -40℃ 내지 80℃의 온도 조건을 500 회 반복하는 열충격 신뢰성 평가(ASTM D1183)를 실시하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[0057] [표 3]

비교항목 [Ω, Ohm]	초기	고온고습 신뢰성 평가 후 측정	열충격 신뢰성 평가 후 측정
비교 1	2.42	5.81	5.42
실시 1	1.84	2.98	3.02
실시 2	1.06	1.80	1.89
실시 3	1.31	2.79	2.99

[0058]

[0059] 상기 표에서 나타난 바와 같이, 스테아릭산계 화합물을 포함하지 않는 비교예의 경우 상분리 현상이 관찰되었으며, 코팅 후 표면 색단차가 발생된 반면, 스테아릭산계 화합물을 바람직한 함량 범위로 포함하는 실시예의 경우, 상분리가 미세하거나 없었으며 코팅성도 양호하였다. 또한, 접촉저항 평가결과에서도 실시예는 모두 초기 접촉 저항과 고온고습/ 열충격 신뢰성 평가 후의 접촉 저항에서 모두 낮은 저항값을 가지나, 비교예는 초기 접촉저항에 비해 신뢰성 평가 후의 접촉저항이 크게 증가하였음을 알 수 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 이방전도성 필름용 조성물은 원료가 상안정성 저하 문제를 해소하여 공정안정성을 높이고, 도전불의 불균일한 분포로 인한 외관 특성이나 접촉저항 등의 전기적 특성 저하를 억제할 수 있는 발명으로 평가될 수 있다.

[0060] 본 발명은 실시예를 참고로 하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다.