



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월26일
 (11) 등록번호 10-1973137
 (24) 등록일자 2019년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 163/00 (2006.01) *C09J 11/04* (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01) *C09J 7/20* (2018.01)
C09J 9/02 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09J 163/00 (2013.01)
C09J 11/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7017997
 (22) 출원일자(국제) 2017년05월23일
 심사청구일자 2018년06월25일
 (85) 번역문제출일자 2018년06월25일
 (65) 공개번호 10-2018-0080333
 (43) 공개일자 2018년07월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/019210
 (87) 국제공개번호 WO 2017/204218
 국제공개일자 2017년11월30일

(30) 우선권주장
 JP-P-2016-102563 2016년05월23일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020100107043 A*
 US20030201427 A1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
타츠타 전선 주식회사
 일본 오사카후 히가시오사카시 이와타쵸 2쵸메 3
 반 1고

(72) 발명자
야마모토 요시히사
 일본 교토후 기즈가와시 구니미다이 6쵸메 5반 1
 고 다즈다 덴센 가부시카이사내

우메무라 시게카즈
 일본 교토후 기즈가와시 구니미다이 6쵸메 5반 1
 고 다즈다 덴센 가부시카이사내

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

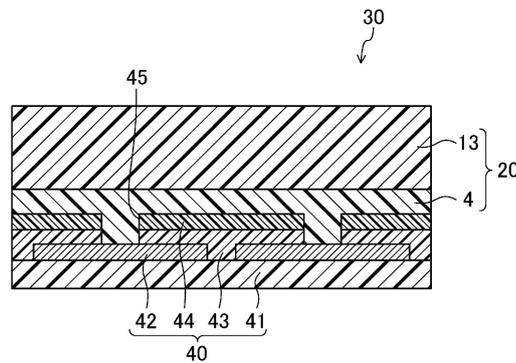
심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 **도전성 접착제 조성물**

(57) 요약

에폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지와, 에폭시 수지와, 도전성 필러와, 평균 입경이 4 μ m 이
 상 13 μ m 이하이며, 또한 JIS K 6253에 준거하여 측정된 A형 듀로미터 경도가 55 이상 90 이하인 우레탄 수지 입
 자를 함유하는 도전성 접착제 조성물을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C09J 175/04 (2013.01)

C09J 7/20 (2018.01)

C09J 9/02 (2013.01)

H05K 3/281 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

에폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지와, 에폭시 수지와, 도전성 필러를 함유하는 도전성 접착제 조성물에 있어서,

평균 입경이 4 μ m 이상 13 μ m 이하이며, 또한 JIS K 6253에 준거하여 측정된 A형(type A) 듀로미터 경도가 55 이상 90 이하인 우레탄 수지 입자를 더 함유하는, 도전성 접착제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도전성 접착제 조성물 전량에 대한 상기 우레탄 수지 입자의 배합량이, 3~30 질량%인, 도전성 접착제 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 열경화성 수지가, 카복실기 변성 폴리에스터 수지, 카복실기 변성 폴리아마이드 수지, 및 카복실기 변성 폴리우레탄폴리우레아 수지로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인, 도전성 접착제 조성물.

청구항 4

박리성 기재와, 이 박리성 기재 표면에 형성되며, 제1항 또는 제2항에 기재된 도전성 접착제 조성물로 이루어진 도전성 접착제층을 구비하는, 도전성 접착 필름.

청구항 5

절연성을 가지는 보호층과, 이 보호층 표면에 형성되며, 제1항 또는 제2항에 기재된 도전성 접착제 조성물로 이루어진 도전성 접착제층을 구비하는, 전자파 차폐 필름.

청구항 6

프린트 회로가 형성된 베이스 기판과, 제1항 또는 제2항에 기재된 도전성 접착제 조성물로 이루어진 도전성 접착제층과, 도전성 보강판을 구비하고,

상기 베이스 기판과 상기 도전성 보강판이, 상기 도전성 접착제층에 의해 전기적으로 접속되는, 프린트 배선판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 프린트 배선판에 사용되는 도전성 접착제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 프린트 배선판에 보강판이나 전자파 차폐 필름을 접착시키기 위해 접착성 수지 조성물 중에 도전성 필러 (conductive filler)를 첨가한 도전성 접착제가 사용된다. 보강판이나 전자파 차폐 필름을 프린트 배선판에 접착시킬 때에는, 프린트 배선판의 커버레이에 개구부를 형성하여 구리박 등으로 이루어진 회로를 노출시키고, 그 개구부에 도전성 접착제를 충전하여, 당해 회로와, 보강판이나 전자파 차폐 필름을 전기적으로 접속시킨다.

[0003] 이와 같은 도전성 접착제로는, 예를 들어, 열경화성 수지에, 도전성 필러와 소정의 비표면적을 가지는 실리카 입자를 배합한 접착제가 개시되었다. 그리고 이와 같은 실리카 입자를 배합함으로써 전자파 차폐 필름 전체의 유연성을 악화시키지 않고 절연층의 손상을 억제할 수 있다고 기재되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조). 또

한, 소정의 산가(酸價)를 가지는 폴리우레탄폴리우레아 수지와, 에폭시 수지를 함유하는 접착제 조성물로 이루어진 접착 시트가 개시되었다. 그리고, 이와 같은 접착 시트를 사용함으로써 내리플로우성(reflow-resistant property)이 향상된다고 기재되어 있다(예를 들어, 특허문헌 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2015-53412호 공보
(특허문헌 0002) 일본특허 제4806944호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 여기서 일반적으로 도전성 접착제는, 리플로우(reflow) 공정(예를 들어, 270℃에서 10초간)을 실시하면, 도전성 및 프린트 배선판과의 밀착성이 저하되기 때문에 내리플로우성(리플로우 공정에 견딜 수 있는 높은 내열성 및 리플로우 공정 후의 도전성과 프린트 배선판과의 높은 밀착성)이 요구된다. 또한, 최근 전자 기판이 소형화되는 경향이 있어, 커버레이에 형성되는 개구부의 구멍 직경도 작아지는 경향이 있다.
- [0006] 그러나, 상기 특허문헌 1에 기재된 접착제에서는, 실리카 입자를 첨가하면 열경화성 수지의 비율이 저하되기 때문에, 보강판이나 프린트 배선판과의 접착성이 저하된다는 문제가 있었다.
- [0007] 또한, 상기 특허문헌 2에 기재된 접착 시트에서는, 접착제 조성물을 커버레이의 개구부에 충전한 후 리플로우 공정을 실시하면 접속 저항값이 증대되기 때문에 내리플로우성이 불충분하다는 문제가 있었다.
- [0008] 따라서, 본 발명은 상기 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 리플로우 후에도 우수한 도전성 및 프린트 배선판과의 밀착성을 확보할 수 있는 도전성 접착제 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 도전성 접착제 조성물은, 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지와, 에폭시 수지와, 도전성 필러를 함유하고, 평균 입경이 4μm 이상 13μm 이하이며, 또한 JIS K 6253에 준거하여 측정된 A형(type A) 듀로미터 경도가 55 이상 90 이하인 우레탄 수지 입자를 더 함유하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명에 의하면, 리플로우 후에도 우수한 도전성 및 프린트 배선판과의 밀착성을 가지는 도전성 접착제 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은, 본 발명의 실시형태에 관한 도전성 접착 필름의 단면도이다.
 도 2는, 본 발명의 실시형태에 관한 차폐 프린트 배선판의 단면도이다.
 도 3은, 본 발명의 실시형태에 관한 차폐 프린트 배선판의 단면도이다.
 도 4는, 본 발명의 실시형태에 관한 차폐 프린트 배선판의 단면도이다.
 도 5는, 실시예에서 사용하는 플렉시블 기판의 단면도이다.
 도 6은, 실시예의 전기 저항값의 측정방법을 설명하기 위한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명의 도전성 접착제 조성물에 대해 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정

되는 것이 아니며, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절히 변경하여 적용할 수 있다.

- [0013] 본 발명의 도전성 접착제 조성물은, 열경화성 수지, 도전성 필러(H) 및 우레탄 수지 입자(I)를 포함하는 도전성 접착제 조성물이다.
- [0014] 열경화성 수지는 특별히 한정되지 않고, 폴리아마이드계 수지, 폴리이미드계 수지, 아크릴계 수지, 페놀계 수지, 에폭시계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리우레탄우레아계 수지, 멜라민계 수지 및 알키드계 수지 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나 2종 이상을 병용하여도 된다. 그 중에서도 우수한 내리플로우성을 얻는 관점에서, 열경화성 수지는 에폭시계와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지인 것이 바람직하다. 이와 같은 열경화성 수지로는, 에폭시계 변성 폴리에스터 수지, 에폭시계 변성 폴리아마이드 수지, 에폭시계 변성 아크릴 수지, 에폭시계 변성 폴리우레탄폴리우레아 수지, 카복실기 변성 폴리에스터 수지, 카복실기 변성 폴리아마이드 수지, 카복실기 변성 아크릴 수지, 카복실기 변성 폴리우레탄폴리우레아 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 카복실기 변성 폴리에스터 수지, 카복실기 변성 폴리아마이드 수지, 카복실기 변성 폴리우레탄폴리우레아 수지가 바람직하다.
- [0015] 열경화성 수지가 카복실기 변성 열경화성 수지일 경우에는, 그 산가가 2~100 mgKOH/g인 것이 바람직하고, 2~50 mgKOH/g이 보다 바람직하며, 3~30 mgKOH/g인 것이 더욱 바람직하다. 산가가 2mgKOH/g 이상이면 후술하는 에폭시 수지와 충분히 경화되기 때문에, 도전성 접착제 조성물의 내열성이 양호해진다. 또한, 산가가 100mgKOH/g 이하이면 후술하는 에폭시 수지와 충분히 경화되기 때문에, 도전성 접착제 조성물의 박리 강도(peel strength)가 양호해진다.
- [0016] (카복실기 변성 폴리에스터 수지)
- [0017] 카복실기 변성 폴리에스터 수지는, 예를 들어, 수산기 함유 폴리에스터 수지와, 분자 내에 3개 이상의 카복실기를 가지는 다염기산 또는 그 무수물을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0018] 또한, 수산기 함유 폴리에스터 수지는, 다이올(diol)과 이염기산 또는 이염기산 무수물 혹은 이염기산의 다이알킬에스터(dialkyl ester)를 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0019] 다이올로는, 예를 들어, 탄소원자수 2~12의 직쇄형 또는 분지형 지방족 화합물의 다이올, 구체적으로는, 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 프로필렌글리콜(propylene glycol), 네오펜틸글리콜(neopentyl glycol), 1,2-프로페인다이올(1,2-propanediol), 1,3-뷰테인다이올(1,3-butanediol), 1,4-뷰테인다이올, 1,5-펜테인다이올(1,5-pentanediol), 1,6-헥세인다이올(1,6-hexanediol), 2-n-뷰틸-2-에틸-1,3-프로페인다이올, 2,2,4-트라이메틸-1,3-펜테인다이올, 2-에틸-1,3-헥세인다이올, 2-다이에틸-1,3-프로페인다이올, 1,9-노네인다이올(1,9-nonanediol), 2-메틸-1,8-옥테인다이올, 1,4-사이클로헥세인다이메탄올(1,4-cyclohexane dimethanol), 또는 3-메틸-1,5-펜테인다이올, 혹은, 탄소원자수 6~15의 방향족 화합물의 다이올, 구체적으로는, 비스페놀A(bisphenol A) 또는 비스페놀F(bisphenol F)에 에틸렌옥사이드(ethylene oxide)나 프로필렌옥사이드(propylene oxide)를 부가한 것, 헥실렌글리콜(hexylene glycol), 수소 첨가 비스페놀A 등의 지방족 이가 알코올(aliphatic dihydric alcohol) 등을 들 수 있다.
- [0020] 상기 다이올과 반응시키는 이염기산 또는 이염기산 무수물로는, 예를 들어, 방향족 다이카복실산(dicarboxylic acid), 지방족고리식 다이카복실산, 지방족 다이카복실산, 또는 이들의 무수물을 들 수 있다.
- [0021] 방향족 다이카복실산 또는 그 무수물로는, 예를 들어, 테레프탈산(terephthalic acid), 아이소프탈산(isophthalic acid), 오쏘프탈산(orthophthalic acid), 2,6-나프탈렌다이카복실산(2,6-naphthalene dicarboxylic acid), 5-나트륨 셀포아이소프탈산, 또는 (무수)프탈산 등을 들 수 있다. 여기서, 본 명세서에서는 예를 들어 “(무수)프탈산”은 프탈산과 무수프탈산을 집합적으로 의미한다.
- [0022] 지방족고리식 다이카복실산 또는 그 무수물로는, 예를 들어, 테트라하이드로 (무수)프탈산, 헥사하이드로 (무수)프탈산, 1,4-사이클로헥세인다이카복실산 등을 들 수 있다. 지방족 다이카복실산 또는 그 무수물로는, 예를 들어, (무수)숙신산, 푸마르산(fumaric acid), (무수)말레산, 아디프산(adipic acid), 세바스산(sebacic acid), 아젤라산(azelaic acid), 하이믹산 등을 들 수 있다.
- [0023] 상기 다이올과 반응시키는 이염기산의 다이알킬에스터로는, 예를 들어, 상기 이염기산과 탄소원자수 1~18의 직쇄형 또는 분지형 알킬알코올과의 에스터화물을 들 수 있다. 탄소원자수 1~18의 직쇄형 또는 분지형 알킬알코올로는, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 아이소프로필알코올, n-뷰틸알코올, sec-뷰틸알코올, tert-뷰틸알코올, n-아밀알코올(n-amyl alcohol), 아세틸아이소프로필알코올, 네오헥실알코올, 아이소헥실알코올, n-

헥실알코올(n-hexyl alcohol), 헵틸알코올(heptyl alcohol), 옥틸알코올(octyl alcohol), 데실알코올(decyl alcohol), 도데실알코올(dodecyl alcohol), 또는 옥타데실알코올(octadecyl alcohol)을 들 수 있다.

- [0024] 이염기산의 다이알킬에스터로서 바람직한 화합물은, 다이메틸프탈산, 다이메틸아이소프탈산이다.
- [0025] 카복실기 함유 폴리에스터 수지는, 수산기를 가지는 폴리에스터 수지와, 분자 내에 3개 이상(바람직하게는 3개 또는 4개)의 카복실기를 가지는 다염기산 또는 그 무수물을 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0026] 분자 내에 3개 이상의 카복실기를 가지는 다염기산 또는 그 무수물로는, 예를 들어, (무수)트라이멜리트산, (무수)피로멜리트산, 또는 에틸렌글리콜비스트라이멜리테이트 이무수물 등을 들 수 있다.
- [0027] (카복실기 변성 폴리아마이드 수지)
- [0028] 카복실기 변성 폴리아마이드 수지는, 예를 들어, 다이카복실산, 트라이카복실산, 테트라카복실산 이무수물 등의 다가 카복실산 성분과 유기 다이아이소시아나이드 또는 다이아민(diamine)으로부터 축합반응에 의해 합성된다.
- [0029] 상기 다가 카복실산으로는, 숙신산, 글루타르산(glutaric acid), 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 데칸디오산(decanedioic acid), 도데칸디오산(dodecanedioic acid), 다이머산(dimer acid) 등의 지방족 다이카복실산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 프탈산, 나프탈렌다이카복실산, 다이페닐설폰다이카복실산, 옥시다이벤조산(oxydibenzoic acid) 등의 방향족 다이카복실산, 트라이멜리트산(trimellitic acid), 피로멜리트산(pyromellitic acid), 다이페닐설폰테트라카복실릭 다이안하이드라이드(diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride), 벤조페논테트라카복실릭 다이안하이드라이드 등의 방향족 카복실산 무수물 등을 들 수 있다. 또한, 이들은 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0030] 상기 유기 다이아이소시아나이드로는, 4,4'-다이페닐메테인다이아이소시아나이드(4,4'-diphenyl methane diisocyanate), 2,4-톨릴렌다이아이소시아나이드, 2,6-톨릴렌다이아이소시아나이드, 1,5-나프탈렌다이아이소시아나이드, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이페닐메테인다이아이소시아나이드, p-페닐렌다이아이소시아나이드, m-자일렌다이아이소시아나이드, m-테트라메틸자일렌다이아이소시아나이드 등의 방향족 다이아이소시아나이드, 헥사메틸렌다이아이소시아나이드, 2,2,4-트라이메틸헥사메틸렌다이아이소시아나이드(2,2,4-trimethylhexamethylene diisocyanate), 아이소포론다이아이소시아나이드(isophorone diisocyanate), 4,4'-다이사이클로헥실메테인다이아이소시아나이드, 트랜스사이클로헥세인-1,4-다이아이소시아나이드, 수소 첨가 m-자일렌다이아이소시아나이드, 라이신다이아이소시아나이드(lysine diisocyanate) 등의 지방족 아이소시아나이드 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0031] 그리고, 상기 유기 다이아이소시아나이드 대신에 다이아민도 사용할 수 있다. 다이아민으로는 페닐렌다이아민, 다이아미노다이페닐프로페인(diaminodiphenylpropane), 다이아미노다이페닐메테인(diaminodiphenylmethane), 벤지딘(benzidine), 4,4'-다이아미노다이페닐설폰, 4,4'-다이아미노다이페닐설파이드, 다이아미노다이페닐에테르(diaminodiphenyl ether) 등을 들 수 있다.
- [0032] (카복실기 변성 폴리우레탄폴리우레아 수지)
- [0033] 카복실기 변성 폴리우레탄폴리우레아 수지는, 우레탄 프리폴리머(D)와 폴리아미노 화합물(E)을 반응시켜 얻어지는 폴리우레탄폴리우레아 수지(F)인 것이 바람직하다. 여기서, 우레탄 프리폴리머(D)는, 폴리올 화합물(A), 다이아이소시아나이드 화합물(B) 및 카복실기를 가지는 다이올 화합물(C)을 반응시켜 얻어진다.
- [0034] <폴리올 화합물(A)>
- [0035] 본 발명의 폴리올 화합물은 특별히 한정되지 않고, 우레탄 합성에 사용되는 공지된 폴리올을 사용할 수 있다. 이와 같은 폴리올로는, 예를 들어, 폴리에스터 폴리올(polyester polyol), 폴리에테르 폴리올(polyether polyol), 폴리카보네이트 폴리올 및 그 밖의 폴리올 등을 들 수 있다.
- [0036] 폴리에스터 폴리올로는, 지방족계 다이카복실산(예를 들어, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 글루타르산, 아젤라산 등) 및/또는 방향족계 다이카복실산(예를 들어, 아이소프탈산, 테레프탈산 등)과, 저분자량 글리콜(예를 들어, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-뷰틸렌글리콜, 1,6-헥사메틸렌글리콜, 네오헵틸글리콜, 1,4-비스하이드록시메틸사이클로헥세인 등)을 축중합한 것이 예시된다.
- [0037] 이와 같은 폴리에스터 폴리올의 구체예로는, 폴리에틸렌아디페이트다이올(polyethylene adipate diol), 폴리뷰틸렌아디페이트다이올, 폴리헥사메틸렌아디페이트다이올, 폴리네오헵틸아디페이트다이올, 폴리에틸렌/뷰틸렌아디

페이트다이올, 폴리네오펜틸/헥실아디페이트다이올, 폴리-3-메틸펜테인아디페이트다이올, 폴리부틸렌아이소프탈레이트다이올, 폴리카프로락톤다이올(polycaprolactone diol), 폴리-3-메틸발레로락톤다이올 등을 들 수 있다.

[0038] 폴리에테르 폴리올의 구체예로는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 및 이들의 랜덤/블록 공중합체 등을 들 수 있다. 폴리카보네이트 폴리올의 구체예로는, 폴리테트라메틸렌카보네이트다이올, 폴리펜타메틸렌카보네이트다이올, 폴리네오펜틸카보네이트다이올, 폴리헥사메틸렌카보네이트다이올, 폴리(1,4-사이클로헥세인다이메틸렌카보네이트)다이올, 및 이들의 랜덤/블록 공중합체 등을 들 수 있다.

[0039] 그 밖의 폴리올의 구체예로는, 다이머다이올(dimer diol), 폴리뷰타다이엔 폴리올(polybutadiene polyol) 및 그 수소첨가물, 폴리아이소프렌 폴리올 및 그 수소첨가물, 아크릴 폴리올, 에폭시 폴리올, 폴리에테르에스터 폴리올, 실록산 변성 폴리올, α, ω -폴리메틸메타크릴레이트 다이올, α, ω -폴리부틸메타크릴레이트 다이올 등을 들 수 있다.

[0040] 폴리올 화합물(A)의 수평균 분자량(Mn, 말단 작용기 정량에 의함)은 특별히 한정되지 않으나, 500~3,000인 것이 바람직하다. 폴리올 화합물(A)의 수평균 분자량(Mn)이 500 미만이면, 우레탄 결합의 응집력이 발현되기 어려워져 기계적 특성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 수평균 분자량이 3,000을 초과하는 결정성 폴리올은 피막화되었을 때 백화 현상을 일으키는 경우가 있다. 또한, 폴리올 화합물(A)은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0041] 또한, 우레탄 프리폴리머(D)를 얻기 위한 반응 성분으로는, 필요에 따라 단쇄 다이올 성분 및/또는 다이아민 성분을 사용하는 것도 바람직하다. 이에 의해 폴리우레탄폴리우레아 수지(F)의 경도, 점도(粘度) 등의 제어가 용이하게 된다. 단쇄 다이올 성분의 구체예로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 1,6-헥사메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜 등의 지방족 글리콜 및 그 알킬렌옥사이드 저몰 부가물(말단 작용기 정량에 의한 수평균 분자량 500 미만); 1,4-비스하이드록시메틸사이클로헥세인, 2-메틸-1,1-사이클로헥세인다이메탄올 등의 지방족고리식 글리콜 및 그 알킬렌옥사이드 저몰 부가물(수평균 분자량 500 미만, 상동); 자일렌글리콜(xylylene glycol) 등의 방향족 글리콜 및 그 알킬렌옥사이드 저몰 부가물(수평균 분자량 500 미만, 상동); 비스페놀A, 싸이오비스페놀, 설펜비스페놀 등의 비스페놀 및 그 알킬렌옥사이드 저몰 부가물(수평균 분자량 500 미만, 상동); C1~C18의 알킬다이에탄올아민 등의 알킬다이알칸올아민 등을 들 수 있다.

[0042] 다이아민 화합물의 구체예로는, 단쇄로는, 메틸렌다이아민, 에틸렌다이아민, 트라이메틸렌다이아민, 헥사메틸렌다이아민, 옥타메틸렌다이아민 등의 지방족 다이아민 화합물; 페닐렌다이아민, 3,3'-다이클로로-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-메틸렌비스(페닐아민), 4,4'-다이아미노다이페닐에테르, 4,4'-다이아미노다이페닐설펜(4,4'-diaminodiphenly sulfone) 등의 방향족 다이아민 화합물; 사이클로헥센다이아민, 사이클로헥실다이아민, 4,4'-다이아미노다이사이클로헥실메테인, 1,4-다이아미노사이클로헥세인, 아이소포론다이아민 등의 지방족고리식 다이아민 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 하이드라진(hydrazine), 카보다이하이드라자이드(carbodihydrazide), 아디프산다이하이드라자이드(adipic acid dihydrazide), 세바스산다이하이드라자이드, 프탈산다이하이드라자이드 등의 하이드라진(hydrazine)류를, 다이아민 화합물로서 사용할 수 있다. 또 장쇄로는, 장쇄 알킬렌다이아민, 폴리옥시알킬렌다이아민, 말단 아민폴리아마이드, 실록산 변성 폴리아민류 등을 들 수 있다. 이들 다이아민 화합물은 단독 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0043] <다이아이소시아네이트 화합물(B)>

[0044] 본 발명의 다이아이소시아네이트 화합물(B)은 특별히 한정되지 않으나, 폴리우레탄의 제조에 사용되는 종래 공지된 다이아이소시아네이트 화합물을 사용할 수 있다. 다이아이소시아네이트 화합물(B)의 구체예로는, 톨루엔-2,4-다이아이소시아네이트, 4-메톡시-1,3-페닐렌다이아이소시아네이트, 4-아이소프로필-1,3-페닐렌다이아이소시아네이트, 4-클로로-1,3-페닐렌다이아이소시아네이트, 4-부톡시-1,3-페닐렌다이아이소시아네이트, 2,4-다이아이소시아네이트다이페닐에테르, 4,4'-메틸렌비스(페닐렌다이아이소시아네이트)(MDI), 듀릴렌다이아이소시아네이트(durylene diisocyanate), 톨리딘다이아이소시아네이트, 자일렌렌다이아이소시아네이트(XDI), 1,5-나프탈렌다이아이소시아네이트, 벤지딘다이아이소시아네이트, o-나이트로벤지딘다이아이소시아네이트, 4,4'-다이아이소시아네이트비벤질 등의 방향족 다이아이소시아네이트; 메틸렌다이아이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌다이아이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이아이소시아네이트, 1,10-데카메틸렌다이아이소시아네이트 등의 지방족 다이아이소시아네이트; 1,4-사이클로헥실렌다이아이소시아네이트, 메틸렌비스(4-사이클로헥실아이소시아네이트), 1,5-테트라하이드로나프탈렌다이아이소시아네이트, 아이소포론다이아이소시아네이트, 수소 첨가MDI, 수소 첨가XDI 등의 지방족고리식 다이아이소시아네이트; 이들 다이아이소시아네이트와, 저분자량의 폴리올 또는 폴리아민을, 말단이 아이소시아네이트가 되도록 반응시켜 얻어지

는 폴리우레탄 프리폴리머 등을 들 수 있다.

[0045]

<카복실기를 가지는 다이올 화합물(C)>

[0046]

본 발명의 카복실기를 가지는 다이올 화합물(C)은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 다이메틸올프로피온산, 다이메틸올부티르산 등의 다이메틸올알케이노산(dimethylol alkanolic acid); 다이메틸올알케이노산의 알킬렌옥사이드 저몰 부가물(말단 작용기 정량에 의한 수평균 분자량 500 미만); 다이메틸올알케이노산의 ε-카프로락톤 저몰 부가물(말단 작용기 정량에 의한 수평균 분자량 500 미만); 다이메틸올알케이노산의 산무수물과 글리세린 으로부터 유도되는 하프에스터류; 다이메틸올알케이노산의 수산기와, 불포화결합을 가지는 모노머와, 카복실기 및 불포화결합을 가지는 모노머를 프리라디칼 반응시켜 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 다이메틸올프로피온산, 및 다이메틸올부티르산 등의 다이메틸올알케이노산이 쉽게 입수할 수 있으며 쉽게 산가를 조정할 수 있는 등의 관점에서 바람직하다.

[0047]

<우레탄 프리폴리머(D)>

[0048]

본 발명의 우레탄 프리폴리머(D)는, 전술한 폴리올 화합물(A), 다이아이소시아네이트 화합물(B) 및 카복실기를 가지는 다이올 화합물(C)을 반응시켜 얻어진다.

[0049]

반응 시에는, 폴리올 화합물(A)과 카복실기를 가지는 다이올 화합물(C)의 하이드록실기에 대한 다이아이소시아네이트 화합물(B)의 당량비는, 1.1~2.5인 것이 바람직하다. 상기 범위 내로 함으로써, 내열성, 기계적 강도가 높은 도전성 접착제 조성물이 얻어지는 점에서 바람직하다. 반응 온도는 특별히 제한되지는 않으나 60~100℃에서 실시하는 형태를 들 수 있다.

[0050]

<반응 정지제>

[0051]

폴리올 화합물(A), 다이아이소시아네이트 화합물(B) 및 카복실기를 가지는 다이올 화합물(C)을 반응시켜 우레탄 프리폴리머(D)를 얻을 때, 우레탄 프리폴리머의 분자량 조정 목적으로, 필요에 따라 반응 정지제를 사용할 수 있다. 반응 정지제로는 모노알코올 화합물이나 모노아민 화합물, 알칸올아민 화합물 등을 사용할 수 있다. 모노알코올로는 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 아이소프로판올 등을 사용할 수 있다. 또한, 모노아민 화합물로는, 부틸아민, 다이부틸아민 등을 사용할 수 있다. 또한, 알칸올아민으로는, 모노에탄올아민, 다이에탄올아민 등을 사용할 수 있다.

[0052]

<폴리아미노 화합물(E)>

[0053]

본 발명의 폴리아미노 화합물(E)은 특별히 한정되지 않고, 폴리우레아 수지 제조에 사용되는 종래 공지된 폴리아미노 화합물을 사용할 수 있다. 폴리아미노 화합물(E)의 구체예로는, 에틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 피페라진(piperazine), 2,5-다이메틸피페라진, 아이소포론디아민, 4,4'-다이사이클로헥실메테인디아민, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이사이클로헥실메테인디아민, 1,2-사이클로헥세인디아민, 1,4-사이클로헥세인디아민, 1,2-프로페인디아민 등의 다이아민류; 아미노에틸에탄올아민, 아미노프로필에탄올아민, 아미노헥실에탄올아민, 아미노에틸프로판올아민, 아미노프로필프로판올아민, 아미노헥실프로판올아민 등의 아미노알킬알칸올아민류 등의 화합물을 들 수 있다.

[0054]

<폴리우레탄폴리우레아 수지(F)>

[0055]

본 발명의 폴리우레탄폴리우레아 수지(F)의 중량평균 분자량은 통상 50000~100000이다.

[0056]

<에폭시 수지>

[0057]

본 발명의 에폭시 수지는 특별히 한정되지 않고, 1분자에 2개 이상의 에폭시기를 가지는 공지된 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 이와 같은 에폭시 수지로는, 예를 들어, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지, 스파이로 고리형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 테르펜형 에폭시 수지, 트리스(글리시딜옥시페닐)메테인, 테트라키스(글리시딜옥시페닐)에테인 등의 글리시딜에테르형 에폭시 수지, 테트라글리시딜디아미노다이페닐메테인 등의 글리시딜아민형 에폭시 수지, 테트라브로모비스페놀A형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, α-나프톨노볼락형 에폭시 수지, 브롬화페놀노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지, 고무변성 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼합하여도 된다.

[0058]

에폭시 수지의 에폭시 당량은 800~100000인 것이 바람직하다. 이로써 보강판과의 밀착력이 보다 향상된다는 점에서 바람직하다.

- [0059] 2종 이상의 에폭시 수지를 병용할 경우에는 에폭시 당량이 800~10000인 에폭시 수지와, 에폭시 당량이 90~300인 에폭시 수지를 병용하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 에폭시 당량이 800~10000인 에폭시 수지와 에폭시 당량이 90~300인 에폭시 수지는 같은 종류이거나 화학 구조가 다른 것이어도 된다.
- [0060] 에폭시 당량이 800~10000인 에폭시 수지는 보강판과의 밀착력이 보다 향상된다는 점에서 바람직하다. 상기 에폭시 당량의 하한은 1000인 것이 보다 바람직하고, 1500인 것이 더욱 바람직하다. 상기 에폭시 당량의 상한은 5000인 것이 보다 바람직하고, 3000인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 에폭시 당량이 800~10000인 에폭시 수지로는 상온에서 고체인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상온에서 고체란, 25℃에서 무용매상태로 유동성을 갖지 않는 고체 상태인 것을 의미한다.
- [0061] 에폭시 당량이 800~10000인 에폭시 수지로서 사용할 수 있는 시판의 에폭시 수지로는, EPICLON 4050, 7050, HM-091, HM-101(상품명, DIC Corporation제), jER1003F, 1004, 1004AF, 1004FS, 1005F, 1006FS, 1007, 1007FS, 1009, 1009F, 1010, 1055, 1256, 4250, 4275, 4004P, 4005P, 4007P, 4010P(상품명, Mitsubishi Chemical Corporation.제) 등을 들 수 있다.
- [0062] 에폭시 당량이 90~300인 에폭시 수지는, 수지의 내열성 상승 효과를 얻을 수 있는 점에서 바람직하다. 상기 에폭시 당량의 하한은 150인 것이 보다 바람직하고, 170인 것이 더욱 바람직하다. 상기 에폭시 당량의 상한은 250인 것이 보다 바람직하고, 230인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 에폭시 당량이 90~300인 에폭시 수지로는 상온에서 고체인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 상기 에폭시 당량이 90~300인 에폭시 수지는 노불락형 에폭시 수지인 것이 더욱 바람직하다. 노불락형 에폭시 수지는 에폭시 수지 밀도가 높음에도 불구하고, 다른 에폭시 수지와 혼화성도 양호하며, 또한, 에폭시시간의 반응성 차이도 작으므로 도막 전체를 균일하게 고가교 밀도로 할 수 있다.
- [0064] 상기 노불락형 에폭시 수지로는 특별히 한정되지 않고, 크레졸노불락형 에폭시 수지, 페놀노불락형 에폭시 수지, α-나프톨노불락형 에폭시 수지, 브롬화페놀노불락형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0065] 전술한 바와 같은 에폭시 당량이 90~300인 에폭시 수지로서 사용할 수 있는 시판의 에폭시 수지로는, EPICLON N-660, N-665, N-670, N-673, N-680, N-695, N-655-EXP-S, N-662-EXP-S, N-665-EXP, N-665-EXP-S, N-672-EXP, N-670-EXP-S, N-685-EXP, N-673-80M, N-680-75M, N-690-75M, N-740, N-770, N-775, N-740-80M, N-770-70M, N-865, N-865-80M(상품명, DIC Corporation제), jER152, 154, 157S70(상품명, Mitsubishi Chemical Corporation.), YDPN-638, YDCN-700, YDCN-700-2, YDCN-700-3, YDCN-700-5, YDCN-700-7, YDCN-700-10, YDCN-704, YDCN-700-A(상품명, Nippon Steel Chemical Co., Ltd.제) 등을 들 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 에폭시 당량이 90~300인 에폭시 수지로서 노불락형 에폭시 수지를 사용할 경우는, 상기 에폭시 당량이 800~10000인 에폭시 수지는, 상온에서 고체인 노불락형 에폭시 수지 이외의 에폭시 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 접착층을 노불락형 에폭시 수지로서만 이루어진 것으로 하면 밀착성이 충분하지 않다는 점에서 문제가 있으므로, 에폭시 당량이 800~10000인 에폭시 수지로서 이와 같은 노불락형 에폭시 수지 이외의 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0067] 본 발명에서 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지와, 에폭시 수지와는 비율은, 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지 100질량부에 대해, 에폭시 수지가 50~500질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~300질량부이며, 본 접착 후의 밀착성에 착안하면 더욱 바람직하게는 50~200질량부이다. 비율을 상기 범위 내로 함으로써 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지와는 가교의 정도가 적합하게 조정되어, 도전성 접착제 조성물이나 전자파 차폐 필름의 가요성, 프린트 배선판과의 밀착성이 양호해지기 때문이다. 특히, 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지 100질량부에 대해, 에폭시 수지가 50질량부 이상임에 따라 내리플로우성, 본 접착 후의 밀착성, 수지판과의 밀착성이 향상되는 한편, 500질량부 이하임에 따라 금도금 등의 금속 재료에 대한 밀착성이 향상된다.
- [0068] <도전성 필러>
- [0069] 본 발명의 도전성 접착 필름은 도전성 필러(H)를 함유한다. 상기 도전성 필러(H)로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 금속필러, 금속피복수지필러, 카본필러 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 금속필러로는, 구리가루, 은가루, 니켈가루, 은코팅구리가루, 금코팅구리가루, 은코팅니켈가루, 금코팅니켈가루가 있고, 이들 금속 가루는, 전해법, 아토마이징법, 환원법에 의해 작성할 수 있다.
- [0070] 또한, 특히, 필러끼리의 접촉을 얻기 쉬워지도록 도전성 필러의 평균 입경이 3~50 μ m로 하는 것이 바람직하다.

또한, 도전성 필러의 형상으로는, 구상(球狀), 플레이크상, 수지상, 섬유상 등을 들 수 있다.

[0071] 상기 도전성 필러(H)는, 접속 저항, 비용의 관점에서, 은가루, 은코팅구리가루, 구리가루로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다.

[0072] 상기 도전성 필러(H)는, 도전성 접착제 조성물 전량에 대해 40~90질량%의 비율로 포함되는 것이 바람직하다.

[0073] 또한, 도전성 접착 필름에는, 내땀납 리플로우성을 열화시키지 않는 범위에서 실란커플링제, 산화방지제, 안료, 염료, 점착부여 수지, 가소제, 자외선 흡수제, 소포제, 레벨링 조정제, 충전제, 난연제 등을 첨가하여도 된다.

[0074] <우레탄 수지 입자>

[0075] 본 발명의 도전성 접착제 조성물에 함유되는 우레탄 수지 입자(I)는 4 μ m 이상 13 μ m 이하의 평균 입경을 가지는 것이 사용되고, 5 μ m 이상 7 μ m 이하인 것이 바람직하다.

[0076] 또한, 여기서 말하는 “평균 입경”이란, 50% 입경(D50)을 가리키며, 레이저 도플러법을 응용한 입도분포 측정장치(Nikkiso Co., Ltd.제, Nanotrac(등록상표) 입도분포 측정장치 UPA-EX150) 등으로 측정할 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명의 우레탄 수지 입자(I)는, JIS K 6253에 준거하여 A형 듀로미터에 의해 측정된 경도(A형 듀로미터 경도)가 55 이상 90 이하 범위의 것이 사용된다. 이는, 경도가 55 미만일 경우는 내리플로우성이 불충분해지는 경우가 있기 때문이고, 또한, 경도가 90보다 클 경우는 밀착강도가 불충분해지는 경우가 있기 때문이다.

[0078] 이상으로, 본 발명의 도전성 접착제 조성물에서는, 우레탄 수지 입자(I)의 평균 입경을 4 μ m 이상 13 μ m 이하로 설정하고, 또한 우레탄 수지 입자(I)의 경도를 55 이상 90 이하로 설정하므로 리플로우 후에도 우수한 도전성 및 프린트 배선판과의 밀착성이 우수한 도전성 접착제 조성물을 얻을 수 있게 된다.

[0079] 또한, 도전성 접착제 조성물의 전량에 대한 우레탄 수지 입자(I)의 배합량은 3~30 질량%인 것이 바람직하다. 이는, 배합량이 3질량% 미만 및 배합량이 10질량%보다 큰 경우는 접속 저항값이 불안정해지는 경우가 있기 때문이다.

[0080] <경화제>

[0081] 본 발명의 도전성 접착 필름은 필요에 따라 경화제를 함유하여도 된다. 상기 경화제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 아이소시아네이트 화합물, 블록아이소시아네이트(blocked isocyanate) 화합물, 카보다이이미드(carbodiimide) 화합물, 옥사졸린 화합물, 멜라민, 금속착체계 가교제 등의 종래 공지된 경화제를 사용할 수 있다.

[0082] 상기 아이소시아네이트 화합물로는, 예를 들어, 톨루엔-2,4-다이아이소시아네이트, 4-메톡시-1,3-페닐렌다이아이소시아네이트, 4-아이소프로필-1,3-페닐렌다이아이소시아네이트, 4-클로로-1,3-페닐렌다이아이소시아네이트, 4-뷰톡시-1,3-페닐렌다이아이소시아네이트, 2,4-다이아이소시아네이트다이페닐에테르, 4,4'-메틸렌비스(페닐렌다이아이소시아네이트)(MDI), 듀릴렌다이아이소시아네이트, 툴리딘다이아이소시아네이트, 자일릴렌다이아이소시아네이트(XDI), 1,5-나프탈렌다이아이소시아네이트, 벤지딘다이아이소시아네이트, o-나이트로벤지딘다이아이소시아네이트, 4,4'-다이아이소시아네이트비벤질 등의 방향족 다이아이소시아네이트; 메틸렌다이아이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌다이아이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이아이소시아네이트, 1,10-데카메틸렌다이아이소시아네이트 등의 지방족 다이아이소시아네이트; 1,4-사이클로헥실렌다이아이소시아네이트, 4,4-메틸렌비스(사이클로헥실다이아이소시아네이트), 1,5-테트라하이드로나프탈렌다이아이소시아네이트, 아이소포론다이아이소시아네이트, 수소 첨가MDI, 수소 첨가XDI 등의 지방족고리식 다이아이소시아네이트; 이들 다이아이소시아네이트와, 저분자량의 폴리올 또는 폴리아민을, 말단이 아이소시아네이트가 되도록 반응시켜 얻어지는 폴리우레탄 프리폴리머 등을 들 수 있고, 또한, 이들 아이소시아네이트 화합물의 아이소시아누레이트체, 뷰렛체, 어덕트체, 폴리메릭체 등 다관능 아이소시아네이트기를 가지는 것으로, 종래부터 사용되는 공지된 것을 사용할 수 있고, 특별히 한정되지 않는다.

[0083] 상기 블록 아이소시아네이트 화합물로는, 전술한 아이소시아네이트 화합물을 공지된 방법으로 블록한 화합물을 사용할 수 있다. 블록하는 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 페놀, 크레졸(cresol), 자일레놀(xylenol), 클로로페놀 및 에틸페놀 등의 페놀계; ϵ -카프로락탐, δ -발레로락탐, γ -부티로락탐 및 β -프로피오락탐 등의 락탐계; 아세트아세트산에틸 및 아세틸아세톤 등의 활성메틸렌계; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올, n-부탄올, 아이소부탄올, t-부탄올, 아밀알코올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노2-에틸헥실에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 글리콜산메틸, 글리콜산부틸, 디아세톤알코

올, 락트산 메틸(methyl lactate) 및 락트산 에틸, 푸르푸릴알코올 등의 알코올계; 포름알독심(formaloxime), 아세트알독심, 아세톡심(acetoxime), 메틸에틸케톡심, 다이아세틸모노옥심, 사이클로헥세인옥심 등의 옥심계; 뷰틸메르캡탄(butyl mercaptan), 헥실메르캡탄, t-뷰틸메르캡탄, 싸이오페놀, 메틸싸이오페놀, 에틸싸이오페놀 등의 메르캡탄계; 아세트산아마이드, 벤즈아마이드 등의 산아마이드계; 숙신산이미드 및 말레산이미드 등의 이미드계; 이미다졸, 2-에틸이미다졸 등의 이미다졸계; 다이메틸아민, 다이에틸아민, 다이뷰틸아민 등의 2급 아민계; 피라졸, 3-메틸피라졸, 3,5-다이메틸피라졸 등의 피라졸계 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 카보다이이미드 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 전술한 아이소시아아네이트 화합물의 탈탄산 축합 반응에 의해 얻어진 것 등을 들 수 있다.

[0085] 상기 옥사졸린 화합물로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 2,2'-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-트라이메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-헥사메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-옥타메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌-비스-(4,4-다이메틸-2-옥사졸린), 2,2'-(1,3-페닐렌)-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-(1,3-페닐렌)-비스-(4,4-다이메틸-2-옥사졸린), 2,2'-(1,4-페닐렌)-비스-(2-옥사졸린), 비스-(2-옥사졸리닐사이클로헥세인)설피이드, 비스-(2-옥사졸리닐노르보르난)설피이드 등의 다이옥사졸린 화합물; 2,2'-(1,2,4-페닐렌)-트리스-(2-옥사졸린) 등의 트라이옥사졸린 화합물; 스티렌-2-아이소프로페닐-2-옥사졸린 공중합체 등의 옥사졸린기 함유 폴리머 등을 들 수 있다.

[0086] 이들 경화제는 적정량이면 내열성 등의 향상에 유효하다. 단, 경화제의 사용량이 지나치게 많으면, 유연성이나 밀착성의 저하 등을 일으키는 경우가 있다. 따라서, 경화제의 사용량은, 예폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지의 수지성분 100질량부에 대해 0.1~200 질량부 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.2~100 질량부로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0087] 본 발명의 도전성 접착 필름은 상기 경화제의 경화를 촉진시키기 위해 이미다졸계의 경화촉진제를 병용하여도 된다. 상기 경화촉진제로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 2-페닐-4,5-다이하이드록시메틸이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 2,4-다이아미노-6-(2'-운데실이미다졸릴)에틸-S-트리아진, 1-사이아노에틸-2-페닐이미다졸, 2-페닐이미다졸, 5-사이아노-2-페닐이미다졸, 2,4-다이아미노-6-[2' 메틸이미다졸릴-(1')]에틸-S-트리아진아 이소시아아누르산 부가물, 2-페닐이미다졸아 이소시아아누르산 부가물, 2-메틸이미다졸아 이소시아아누르산 부가물, 1-사이아노에틸-2-페닐-4,5-다이(2-사이아노에톡시)메틸 이미다졸 등과 같이 이미다졸 고리에 알킬기, 에틸 사이아노기, 수산기, 아진 등이 부가된 화합물 등을 들 수 있다. 이들 경화촉진제는 적정량이면 내열성 등의 향상에 유효하다. 단, 경화촉진제의 사용량이 지나치게 많으면 유연성이나 밀착성의 저하 등을 일으키는 경우가 있다. 따라서, 경화촉진제의 사용량은, 예폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지의 수지성분 100질량부에 대해 0.01~1.0 질량부가 바람직하다.

[0088] <도전성 접착 필름>

[0089] 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 도전성 접착 필름(1)은, 박리성 기재(2)(이형필름)와, 박리성 기재(2) 표면 상에, 전술한 도전성 접착제 조성물을 코팅함으로써 형성된 도전성 접착제층(4)을 구비한다. 또한, 코팅 방법은 특별히 한정되지 않고, 다이코터, 립(lib)코터, 콤파코터 등으로 대표되는 공지된 코팅기기를 이용할 수 있다. 그리고, 박리성 기재(2)에 도전성 접착제 조성물을 코팅할 때의 조건은 적절히 설정하면 된다.

[0090] 박리성 기재(2)는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 베이스 필름 상에, 실리콘계 또는 비실리콘계의 이형제를 도전성 접착제층(4)이 형성되는 쪽 표면에 도포한 것을 사용할 수 있다. 여기서, 박리성 기재(2)의 두께는 특별히 한정되는 것이 아니고, 사용 편의성을 적절히 고려하여 결정된다.

[0091] 또한, 도전성 접착제층(4)의 두께는 15~100 μm인 것이 바람직하다. 15μm보다 얇으면 매립성이 불충분해져, 그라운드 회로와의 충분한 접속을 얻을 수 없는 경우가 있고, 100μm보다 두꺼우면 비용면에서 불리하여 박막화의 요구에 응할 수 없게 된다. 이와 같은 두께로 설정함으로써, 기재에 요철이 존재할 경우에 적절히 유동하기 때문에 오목부를 메우는 형상으로 변형되어 밀착성 좋게 접착할 수 있다.

[0092] <이방성 도전성 접착제층, 등방성 도전성 접착제층>

[0093] 본 발명의 도전성 접착제 조성물은 사용목적에 따라 이방성 도전성 접착제층이나 등방성 도전성 접착제층으로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 보강판과 접착하기 위한 도전성 접착 필름으로서 본 발명의 도전성 접착제 조성물을 사용할 경우에는 등방성 도전성 접착제층으로서 사용할 수 있다.

- [0094] 또한, 금속층을 가지는 전자파 차폐 필름의 경우는 등방성 도전성 접착제층 또는 이방성 도전성 접착제층으로서 사용할 수 있으나 이방성 도전성 접착제층으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0095] 또한, 이들은 도전성 필러(H)의 배합량에 따라 등방성 도전성 접착제층 또는 이방성 도전성 접착제층으로 할 수 있다. 이방성 도전성 접착제층으로 하기 위해서는 도전성 필러를 도전성 접착제 조성물의 전 고형분 중에서 5 질량% 이상 40질량% 미만으로 하는 것이 바람직하다. 등방성 도전성 접착제층으로 하기 위해서는 도전성 필러(H)를 도전성 접착제 조성물의 전 고형분 중에서 40질량% 이상 90질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0096] 또한, 본 발명의 도전성 접착제를 사용한 도전성 접착 필름은 프린트 배선판과의 밀착성이 우수한 것이며, 그 프린트 배선판에 대한 밀착성에는 폴리이미드필름과 같은 수지판에 대한 밀착성과, 금도금된 구리박이나 도전성 보강판과 같은 금속 재료에 대한 밀착성이 포함된다.
- [0097] <전자파 차폐 필름>
- [0098] 도 2에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 도전성 접착제 조성물을 사용한 전자파 차폐 필름(20)은, 도전성 접착제층(4)과, 도전성 접착제층(4)의 표면에 형성된 보호층(13)을 갖는다. 보호층(13)으로는 절연성을 가지는 것(즉, 절연성 수지조성물에 의해 형성된 것)이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 또한, 보호층(13)으로서, 전술한 도전성 접착제층(4)에 사용되는 수지성분(도전성 필러를 제외한 것)을 사용하여도 된다. 또한, 보호층(13)은 재질 또는 경도 혹은 탄성률 등 물성이 다른 2층 이상의 적층체라도 된다.
- [0099] 또한, 보호층(13)의 두께는 특별히 한정되지 않고, 필요에 따라 적절히 설정할 수 있으나, 1 μ m 이상(바람직하게는 4 μ m 이상), 20 μ m 이하(바람직하게는 10 μ m 이하, 보다 바람직하게는 5 μ m 이하)로 할 수 있다.
- [0100] 또한, 보호층(13)에는, 필요에 따라 경화촉진제, 접착성부여제, 산화방지제, 안료, 염료, 가스제, 자외선흡수제, 소포제, 레벨링제, 충전제, 난연제, 점도 조절제, 블로킹방지제 등이 포함되어도 된다.
- [0101] 또한, 이 전자파 차폐 필름(20)은, 예를 들어, 박리성 필름의 한쪽 면에 보호층용 수지조성물을 코팅하여 건조 시킴으로써 보호층(13)을 형성하고, 다음으로, 보호층(13) 상에, 전술한 도전성 접착제 조성물을 코팅하고 건조시켜 도전성 접착제층(4)을 형성하는 방법을 들 수 있다.
- [0102] 도전성 접착제층(4) 및 보호층(13)을 형성하는 방법으로는, 종래 공지된 코팅방법, 예를 들어, 그라비아코팅 방식, 키스코팅 방식, 다이코팅 방식, 립코팅 방식, 콤파코팅 방식, 블레이드코팅 방식, 롤코팅 방식, 나이프코팅 방식, 스프레이코팅 방식, 바코팅 방식, 스핀코팅 방식, 딥코팅 방식 등을 사용할 수 있다.
- [0103] 전자파 차폐 필름(20)은, 열프레스에 의해 프린트 배선판 상에 접착시킬 수 있다. 전자파 차폐 필름(20)의 도전성 접착제층(4)은 가열에 의해 부드러워지고, 가압에 의해 프린트 배선판 상에 형성된 그라운드부로 흘러들어간다. 이로써 그라운드 회로와 도전성 접착제가 전기적으로 접속되어 차폐 효과를 높일 수 있다.
- [0104] 또한, 이 전자파 차폐 필름(20)은, 예를 들어, 도 2에 나타내는 차폐 프린트 배선판(30)에 사용할 수 있다. 이 차폐 프린트 배선판(30)은, 프린트 배선판(40)과, 전자파 차폐 필름(20)을 구비한다.
- [0105] 프린트 배선판(40)은, 베이스 기판(41)과, 베이스 기판(41) 상에 형성된 프린트 회로(그라운드 회로)(42)와, 베이스 기판(41) 상에서 프린트 회로(42)에 인접 형성된 절연성 접착제층(43)과, 절연성 접착제층(43)을 피복하도록 형성된 절연성의 커버레이(44)를 가진다. 또한, 절연성 접착제층(43)과 커버레이(44)에 의해 프린트 배선판(40)의 절연층이 구성되고, 절연성 접착제층(43)과 커버레이(44)에는 프린트 회로(42)의 일부를 노출시키기 위한 개구부(45)가 형성된다.
- [0106] 베이스 기판(41), 절연성 접착제층(43) 및 커버레이(44)는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 수지필름 등으로 형성할 수 있다. 이 경우, 폴리프로필렌, 가교 폴리에틸렌, 폴리에스터, 폴리벤조이미다졸, 폴리이미드, 폴리이미드아마이드, 폴리에테르이미드, 또는 폴리페닐렌설파이드 등의 수지에 의해 형성할 수 있다. 프린트 회로(42)는, 예를 들어, 베이스 기판(41) 상에 형성된 구리배선패턴 등으로 형성할 수 있다.
- [0107] 다음으로, 차폐 프린트 배선판(30)의 제조 방법에 대해 설명한다. 프린트 배선판(40) 상에 전자파 차폐 필름(20)을 적재하고, 프레스기로 가열하면서 가압한다. 가열에 의해 부드러워진 접착제층(4)의 일부는 가압에 의해 개구부(45)로 흘러들어간다. 이로써 전자파 차폐 필름(20)이 접착제층(4)을 개재하여 프린트 배선판(40)에 접착된다.
- [0108] <금속층을 가지는 전자파 차폐 필름>

- [0109] 또한, 본 발명의 전자과 차폐 필름은 금속층을 가지는 것이어도 된다. 금속층을 가지는 것으로 함으로써, 보다 우수한 전자과 차폐 성능을 얻을 수 있다.
- [0110] 보다 구체적으로는, 예를 들어 도 3에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 도전성 접착제 조성물을 사용한 전자과 차폐 필름(21)은, 금속층(차폐층)(14)과, 금속층(14)의 제1 면쪽에 형성된 도전성 접착제층(4)과, 금속층(14)의 제1 면과는 반대쪽인 제2 면쪽에 형성된 보호층(13)을 구비한다.
- [0111] 금속층(14)을 형성하는 금속 재료로는, 니켈, 구리, 은, 주석, 금, 팔라듐, 알루미늄, 크롬, 티탄, 아연, 및 이들 재료 중 어느 것, 또는 2개 이상을 포함하는 합금 등을 들 수 있고, 요구되는 전자 차폐 효과 및 반복 굴곡·슬라이딩 내성에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- [0112] 또한, 금속층(14)의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 0.1 μm ~8 μm 로 설정할 수 있다. 또한, 금속층(14)의 형성 방법으로는, 전해도금법, 무전해도금법, 스퍼터링(sputtering)법, 전자빔 증착법, 진공 증착법, CVD 법, 유기금속법 등이 있다. 또한, 금속층(14)은 금속박이나 금속나노입자라도 된다.
- [0113] 또한, 이 전자과 차폐 필름(21)은 예를 들어 도 3에 나타내는 차폐 프린트 배선판(31)에 사용할 수 있다. 이 차폐 프린트 배선판(31)은, 전술한 프린트 배선판(40)과 전자과 차폐 필름(21)을 구비한다.
- [0114] 다음으로, 차폐 프린트 배선판(31)의 제조 방법에 대해 설명한다. 프린트 배선판(40) 상에 전자과 차폐 필름(21)을 적재하고, 프레스기로 가열하면서 가압한다. 가열에 의해 부드러워진 접착제층(4)의 일부는 가압에 의해 개구부(45)로 흘러들어간다. 이로써 전자과 차폐 필름(21)이 접착제층(4)을 개재하여 프린트 배선판(40)에 접착되고, 또한 금속층(14)과 프린트 배선판(40)의 프린트 회로(42)가 도전성 접착제를 개재하여 접속되어, 금속층(14)과 프린트 회로(42)가 접속된다.
- [0115] <보강판을 구비한 차폐 프린트 배선판>
- [0116] 또한, 본 발명의 도전성 접착제 조성물은, 보강판을 구비한 차폐 프린트 배선판에 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어 도 4에 나타내는 차폐 프린트 배선판(32)에 사용할 수 있다. 이 차폐 프린트 배선판(32)은, 프린트 배선판(47)과, 도전성 접착제층(4)과, 도전성 보강판(15)을 구비한다. 그리고, 프린트 배선판(47)과 도전성 보강판(15)이, 본 발명의 도전성 접착제층(4)에 의해 접착되고, 또한 전기적으로 접속된다.
- [0117] 또한, 프린트 배선판(47)에서는 프린트 회로(42)의 표면 일부에 도금층(예를 들어, 금도금층)(46)이 형성되고, 이 도금층(46)이 개구부(45)로부터 노출되는 구성이 된다.
- [0118] 또한, 전술한 도 2에 나타내는 차폐 프린트 배선판(30)과 마찬가지로, 도금층(46)을 형성하지 않고, 개구부(45)로 흘러들어간 접착제층(4)을 개재하여 프린트 회로(42)와 도전성 보강판(15)을 직접 접속하는 구성으로 하여도 된다.
- [0119] 도전성 보강판(15)은, 전자 부품이 실장된 프린트 배선판에서, 프린트 배선판의 굴곡에 기인하여 전자 부품을 실장한 부위에 변형이 일어나 전자 부품이 파손되는 것을 방지하기 위해 형성된다. 이 도전성 보강판(15)으로는, 도전성을 가지는 금속판 등을 사용할 수 있고, 예를 들어, 스테인리스판, 철판, 구리판, 또는 알루미늄판 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도 스테인리스판을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 스테인리스판을 사용함으로써 판 두께가 얇아도 전자 부품을 지지하는 데 충분한 강도를 갖는다.
- [0120] 또한, 도전성 보강판(15)의 두께는 특별히 한정되지 않으나 0.025~2mm가 바람직하고, 0.1~0.5mm가 보다 바람직하다. 도전성 보강판(15)의 두께가 이 범위 내에 있으면, 도전성 보강판(15)을 접착한 회로기판을 소형기기에 무리 없이 내장할 수 있고, 또한, 실장된 전자 부품을 지지하는 데 충분한 강도를 갖는다. 또한, 도전성 보강판(15)의 표면에는, Ni이나 Au 등의 금속층이 도금 등에 의해 형성되어도 된다. 또한, 도전성 보강판(15)의 표면은, 샌드블라스트나 에칭 등에 의해 요철형상이 부여되어도 된다.
- [0121] 여기서 말하는 전자 부품으로는, 커넥터나 IC 외에도, 저항기, 컨덴서 등의 칩 부품 등을 들 수 있다.
- [0122] 다음으로, 차폐 프린트 배선판(32)의 제조 방법에 대해 설명한다. 먼저 도전성 보강판(15) 상에 도전성 접착제층(4)이 될 도전성 접착 필름을 적재하고, 프레스기로 가열하면서 가압함으로써, 보강판을 구비한 도전성 접착 필름을 제작한다. 다음으로, 프린트 배선판(47) 상에 보강판을 구비한 도전성 접착 필름을 적재하고, 프레스기로 가열하면서 가압한다. 가열에 의해 부드러워진 접착제층(4)의 일부는 가압에 의해 개구부(45)로 흘러들어간다. 이로써 도전성 보강판(15)이 접착제층(4)을 개재하여 프린트 배선판(47)에 접착되고, 또한 도전성 보강판(15)과 프린트 배선판(47)의 프린트 회로(42)가 도전성 접착제를 개재하여 접속되어, 도전성 보강판(15)과 프린

트 회로(42)가 도통 상태가 된다. 따라서, 도전성 보강판(15)에 의한 전자파 차폐 성능을 얻을 수 있다.

[0123] 그리고, 본 발명의 도전성 접착제 조성물에 의해 형성된 도전성 접착 필름을 접착할 수 있는 피착체로는, 예를 들어, 반복 굴곡되는 플렉시블 배선판을 대표예로 들 수 있으나, 리지드(rigid) 프린트 배선판에도 적용할 수 있음은 물론이다. 또한, 편면 차폐 배선판에 한정되지 않고, 양면 차폐 배선판에도 적용할 수 있다.

[0124] **실시예**

[0125] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 설명한다. 여기서, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것이 아니며, 이들 실시예를 본 발명의 취지에 기초하여 변형, 변경하는 것이 가능하고, 이들을 발명의 범위로부터 제외하는 것이 아니다.

[0126] (실시예 1~6, 비교예 1~5)

[0127] <도전성 접착 필름의 제작>

[0128] 표 1에 나타내는 조성(질량%)을 가지는 실시예 1~6 및 비교예 1~5의 도전성 접착 필름을 하기 제조 방법에 의해 제조하였다.

[0129] 표 1에 나타내는 각 재료를 배합하여 페이스트상의 도전성 접착제 조성물을 제작하였다. 여기서, 에폭시기와 반응 가능한 작용기를 가지는 열경화성 수지로서 산가 2의 폴리우레탄폴리우레아 수지 35질량부와 산가 26의 폴리우레탄폴리우레아 수지 45질량부의 혼합물을 사용하고, 에폭시 수지로서 페녹시 타입의 에폭시 수지(Mitsubishi Chemical Corporation제, 상품명: jER4275) 20질량부, 페놀노볼락형 에폭시 수지(Mitsubishi Chemical Corporation제, 상품명: jER152) 20질량부, 고무변성 에폭시 수지(Adeka Corporation제, 상품명: ERP-4030) 5질량부를 사용하고, 블록아이소시아네이트 경화제로서 DURANATE 17B-60PX(Asahi Kasei Corporation제)를 사용하고, 이미다졸계 경화촉진제로서 2MA-OK(Shikoku Chemicals Corporation제)를 사용하였다. 또한, 우레탄 수지 입자로서 우레탄 비즈(Dainichiseika Color & Chemicals Mfg.Co.,Ltd.제, 상품명: DIAMIC BEAZ)를 사용하였다. 또한, 실리카 입자로서 Sylsilia 360(Fuji Silysia Chemical Ltd.제, 평균 입경: 5 μ m)을 사용하였다.

[0130] 다음으로, 제작한 도전성 접착제 조성물을, 이형처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(세퍼레이트 필름) 상에, 닥터블레이드(관 형상의 칼날)를 이용하여 핸드 코팅하고, 100 $^{\circ}$ C \times 3분 건조시킴으로써 도전성 접착 필름을 제작하였다. 또한, 닥터블레이드는 제작할 도전성 접착 필름의 두께에 따라, 1mil~5mil 제품(1mil=1/1000인치=25.4 μ m)을 적절히 선택하였다. 또한, 각 실시예 및 각 비교예에서는, 표 1에 기재한 소정의 두께가 되도록 각 도전성 접착 필름을 제작하였다. 또한, 도전성 접착 필름의 두께는 마이크로미터로 측정하였다.

[0131] (실시예 7)

[0132] 표 1에 나타내는 각 재료를 배합하여 페이스트상의 도전성 접착제 조성물을 제작하였다. 여기서, 열경화성 수지로서 산가 12mgKOH/g의 카복실기 변성 폴리에스터 수지(수평균 분자량: 15000, Tg: 15 $^{\circ}$ C) 83질량부를 사용하고, 에폭시 수지로서 크레졸노볼락형 에폭시 수지(에폭시 당량: 220g/eq, Tg: 90 $^{\circ}$ C) 7질량부를 사용하였다. 또한, 우레탄 수지 입자로서 평균 입경 7 μ m, 경도 74의 우레탄 비즈를 10질량부 사용하였다.

[0133] 다음으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 접착 필름을 제작하였다.

[0134] (실시예 8~13)

[0135] 카복실기 변성 폴리아마이드 수지의 산가와 배합량, 에폭시 수지의 배합량, 및 우레탄 수지 입자의 경도를 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여, 페이스트상의 도전성 접착제 조성물 및 도전성 접착 필름을 제작하였다.

[0136] (비교예 6)

[0137] 또한, 우레탄 수지 입자 대신에 평균 입경 4 μ m의 실리카 입자(Fuji Silysia Chemical Ltd.제, 상품명: Sylsilia 350)를 사용한 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여 페이스트상의 도전성 접착제 조성물 및 도전성 접착 필름을 제작하였다.

[0138] (비교예 7)

[0139] 카복실기 변성 폴리에스터 수지의 산가와 배합량, 및 에폭시 수지의 배합량을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경하고, 또한 우레탄 수지를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 하여, 페이스트상의 도전성 접착

제 조성물 및 도전성 접착 필름을 제작하였다.

- [0140] (실시예 14)
- [0141] 표 3에 나타내는 각 재료를 배합하여, 페이스트상의 도전성 접착제 조성물을 제작하였다. 또한, 열경화성 수지로서 산가 18mgKOH/g의 카복실기 변성 폴리아마이드 수지(수평균 분자량: 2000, Tg: 30℃) 71질량부 사용하고, 에폭시 수지로서 크레졸노볼락형 에폭시 수지(상온에서 액체, 당량: 180g/eq)/비스페놀A형 에폭시 수지(상온에서 액체, 당량: 250g/eq)=90/10%의 혼합 수지를 10질량부 사용하였다. 또한, 우레탄 수지 입자로서 평균 입경 7 μ m, 경도 58의 우레탄 비즈를 19질량부 사용하였다.
- [0142] 다음으로, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 도전성 접착 필름을 제작하였다.
- [0143] (실시예 15~16)
- [0144] 우레탄 수지 입자의 평균 입경과 경도를 표 3에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 14와 마찬가지로 하여, 페이스트상의 도전성 접착제 조성물 및 도전성 접착 필름을 제작하였다.
- [0145] (비교예 8)
- [0146] 카복실기 변성 폴리아마이드 수지의 배합량, 크레졸노볼락형 에폭시 수지/비스페놀A형 에폭시 수지의 혼합 수지의 배합량을 표 3에 나타내는 바와 같이 변경함과, 또한 우레탄 수지 입자를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 14와 마찬가지로 하여, 페이스트상의 도전성 접착제 조성물 및 도전성 접착 필름을 제작하였다.
- [0147] (비교예 9)
- [0148] 우레탄 수지 입자 대신에 평균 입경 4 μ m의 실리카 입자(Fuji Silysia Chemical Ltd.제, 상품명: Sylysia 350)를 사용한 것 이외에는 실시예 14와 마찬가지로 하여, 페이스트상의 도전성 접착제 조성물 및 도전성 접착 필름을 제작하였다.

[0149]

[표 1]

	폴리우레탄 물리우레아 수치		에폭시 수치		클로라이소시아이아네 이트 경화제		이미다졸계 경화촉진제		우려한 수치 입자		셀리카 입자		도전성 입자		도전성 전산물질	
	비율량 [질량%]	49	비율량 [질량%]	40	비율량 [질량%]	1	비율량 [질량%]	0.01	배합량 [질량%]	평균입경 [μm]	경도 [-]	배합량 [질량%]	—	배합량 [질량%]	평균입경 [μm]	두께 [μm]
실시예1	49	49	40	1	0.01	10	5	74	—	150	15	60	—	150	15	60
실시예2	49	49	40	1	0.01	10	7	74	—	150	15	60	—	150	15	60
실시예3	49	49	40	1	0.01	10	7	58	—	150	15	60	—	150	15	60
실시예4	49	49	40	1	0.01	10	7	70	—	150	15	60	—	150	15	60
실시예5	49	49	40	1	0.01	10	7	85	—	150	15	60	—	150	15	60
실시예6	49	49	40	1	0.01	20	7	58	—	150	15	60	—	150	15	60
비교예1	49	49	40	1	0.01	10	3	74	—	150	15	60	—	150	15	60
비교예2	49	49	40	1	0.01	10	15	74	—	150	15	60	—	150	15	60
비교예3	49	49	40	1	0.01	10	7	95	—	150	15	60	—	150	15	60
비교예4	49	49	40	1	0.01	—	—	—	—	150	15	60	—	150	15	60
비교예5	49	49	40	1	0.01	—	—	—	—	150	15	60	—	150	15	60

[0150]

[0151]

[표 2]

	폴리에스터 수지		에폭시 수지	블록아이스시아이아네 이트 경화제	이미디졸계 경화촉진제	우레탄 수지 입자		실리카 입자	도전성 입자		도전성 점착 필름 두께[μm]
	배합량 [질량%]	산가 [mg KOH/g]				배합량 [질량%]	평균입경 [μm]		배합량 [질량%]	평균입경 [μm]	
실시예7	83	12	7	-	-	10	7	74	150	15	80
실시예8	78	5	12	-	-	10	7	74	150	15	80
실시예9	78	5	12	-	-	10	7	58	150	15	80
실시예10	78	5	12	-	-	10	7	85	150	15	80
실시예11	78	12	12	-	-	10	7	74	150	15	80
실시예12	78	12	12	-	-	10	7	70	150	15	80
실시예13	78	12	12	-	-	10	7	85	150	15	80
비교예6	83	12	7	-	-	-	-	10	150	15	80
비교예7	87	5	13	-	-	-	-	-	150	15	80

[0152]

[0153] [표 3]

	폴리이미드 수지		에폭시 수지	분류이머수시아아네이드 경화제	이미다졸계 경화촉진제	우레탄 수지 입자		실리카 입자	도전성 필름	
	배합량 [질량%]	크기 [㎛]				배합량 [질량%]	평균입경 [㎛]		배합량 [질량%]	평균입경 [㎛]
실시예14	71	18	10	-	-	19	7	-	150	15
실시예15	71	18	10	-	-	19	7	-	150	15
실시예16	71	18	10	-	-	19	5	-	150	15
비교예8	87	18	13	-	-	-	-	-	150	15
비교예9	71	18	10	-	-	-	-	19	150	15

[0154]

[0155] <박리 강도 측정>

[0156] 다음으로, 구리클래드 적층판의 구리박 표면에 형성된 금도금과 도전성 접착제와의 밀착성을, 90° 박리 시험에 의해 측정하였다. 보다 구체적으로는, 실시예 1~16, 비교예 1~9에서 제작한 도전성 접착 필름과 SUS판재 금속 보강판(두께: 200㎛)을, 프레스기를 이용하여 온도: 170℃, 시간: 3분, 압력: 2Mpa의 조건으로 가열 가압하고, 150℃에서 1시간 더 가열한 후, 세퍼레이트 필름을 박리하여 금속 보강판을 구비한 도전성 접착 필름을 제작하였다.

[0157] 이어서, 폴리이미드로 이루어진 베이스 기판과, 베이스 기판 표면 상에 형성된 구리박과, 구리박 표면에 형성된 금도금층을 구비한 구리박 적층 필름의 금도금층과, 금속 보강판을 구비한 도전성 접착 필름을, 상기 열압착과 동일 조건으로 접착한 후, 프레스기로 온도: 170℃, 시간: 30분, 압력: 3Mpa의 조건으로 추가 접착하여, 금속 보강판을 구비한 구리박 적층 필름을 제작하였다. 이어서, 구리박 적층 필름을, 상온에서 인장시험기(Shimadzu Corporation제, 상품명 AGS-X50S)로 인장속도 50mm/분, 박리각도 90° 로 박리하여, 파단 시의 박리 강도의 최대 값을 측정하였다. 여기서, 박리 강도가 9.5N/cm 이상일 경우를 밀착성이 우수한 것으로 평가하였다. 이상의 결과를 표 4, 표 5에 나타낸다.

[0158] <금속 보강판을 구비한 회로기판의 제작>

[0159] 다음으로, 실시예 1~16, 비교예 1~9에서 제작한 도전성 접착 필름(세퍼레이트 필름을 구비)과 금속 보강판(SUS판의 표면을 Ni 도금한 것, 두께: 200 μ m)을, 프레스기를 이용하여 온도: 120 $^{\circ}$ C, 시간: 5초, 압력: 0.5Mpa의 조건으로 가열 가압하고, 금속 보강판을 구비한 도전성 접착 필름을 제작하였다. 다음으로, 도전성 접착 필름 상의 세퍼레이트 필름을 박리하여 플렉시블 기판에 상기 열압착과 동일 조건으로 금속 보강판을 구비한 도전성 접착 필름을 접착한 후, 프레스기로 온도: 170 $^{\circ}$ C, 시간: 30분, 압력: 3Mpa의 조건으로 추가 접착하여, 금속 보강판을 구비한 회로기판을 제작하였다. 또한, 플렉시블 기판으로는, 도 5에 나타내는 바와 같이, 폴리이미드 필름(29) 상에, 표면 일부에 금도금층(22)이 형성된 구리박 패턴(23)을 형성하고, 그 위에 폴리이미드 필름으로 이루어진 커버레이(24)가 형성된 것을 사용하였다. 그리고, 이 플렉시블 기판에, 금속 보강판(26)이 구비된 도전성 접착 필름(25)을 접착하여 금속 보강판을 구비한 회로기판을 제작하였다. 여기서, 커버레이(24)에 직경 0.8mm의 그라운드 접속부를 형성한 개구부(27)를 형성하였다.

[0160] <접속 저항값 측정>

[0161] 다음으로, 실시예 1~16, 비교예 1~9에서 제작한 금속 보강판을 구비한 회로기판에 있어서, 도 6에 나타내는 바와 같이, 금도금층(22)이 형성된 2개의 구리박 패턴(23)간의 전기 저항값을 저항계(28)로 측정하여 구리박 패턴(23)과 금속 보강판(26)의 접속성을 평가하였다. 여기서, 접속 저항이 0.1 Ω 미만일 경우를 도전성이 우수한 것으로 평가하였다. 이상의 결과를 표 4, 표 5에 나타낸다.

[0162] <내리플로우성 평가>

[0163] 다음으로, 제작한 금속 보강판을 구비한 구리박 적층 필름(또는 금속 보강판을 구비한 회로기판)의 내리플로우성을 평가하였다. 리플로우 조건으로는, 무연뿔납을 상정하여, 금속 보강판을 구비한 구리박 적층 필름(또는 금속 보강판을 구비한 회로기판)의 폴리이미드 필름이 265 $^{\circ}$ C에 5초간 처리되는 온도 프로파일을 설정하였다.

[0164] 그리고, 실시예 1~16, 비교예 1~9에서 제작한 각 금속 보강판을 구비한 구리박 적층 필름을 열풍 리플로우에 3회 통과시킨 후, 전술한 방법으로 리플로우 후의 파단 시 박리 강도의 최대값을 측정하였다. 여기서, 박리 강도가 9.5N/cm 이상일 경우를 리플로우 후의 밀착성이 우수한 것으로 평가하였다. 이상의 결과를 표 4, 표 5에 나타낸다.

[0165] 또한, 실시예 1~16, 비교예 1~9에서 제작한 각 금속 보강판을 구비한 회로기판을 열풍 리플로우에 1회, 3회, 및 5회 통과시킨 후, 전술한 방법으로 리플로우 후의 접속 저항값을 측정하였다. 여기서, 접속 저항 0.1 Ω 미만일 경우를, 리플로우 후에 도전성이 우수한 것으로 평가하였다. 이상의 결과를 표 4, 표 5에 나타낸다.

[0166]

[표 4]

	박리 강도 [N/cm]		접속 저항값 [Ω]				
	초기값	리플로우 후(3회)	초기값	리플로우 후(1회)	리플로우 후(3회)	리플로우 후(5회)	
실시예1	10.9	16.3	0.08	0.06	0.04	0.04	
실시예2	10.2	15.9	0.06	0.07	0.05	0.03	
실시예3	11.2	19.9	0.08	0.09	0.06	0.06	
실시예4	11.2	18.4	0.07	0.08	0.05	0.05	
실시예5	9.7	13.9	0.05	0.05	0.03	0.03	
실시예6	10.3	14.8	0.04	0.03	0.03	0.03	
비교예1	11.2	18.5	0.12	0.18	0.10	0.08	
비교예2	9.4	15.7	0.05	0.04	0.04	0.03	
비교예3	8.9	15.4	0.06	0.05	0.04	0.03	
비교예4	7.8	11.1	0.03	0.05	0.05	0.06	
비교예5	10.9	15.2	0.21	0.28	0.18	0.16	

[0167]

[0168] [표 5]

	박리 강도 [N/cm]		접속 저항값[Ω]			
	초기값	리플로우 후(3회)	초기값	리플로우 후(1회)	리플로우 후(3회)	리플로우 후(5회)
실시예7	13.0	14.0	0.07	0.06	0.05	0.04
실시예8	13.9	16.0	0.05	0.05	0.04	0.04
실시예9	15.1	15.5	0.09	0.06	0.06	0.05
실시예10	11.4	14.0	0.09	0.08	0.07	0.07
실시예11	13.0	13.9	0.09	0.07	0.05	0.05
실시예12	15.2	15.1	0.08	0.08	0.06	0.05
실시예13	11.2	11.9	0.09	0.09	0.08	0.07
실시예14	17.3	15.8	0.05	0.05	0.05	0.04
실시예15	18.1	19.0	0.05	0.07	0.05	0.04
실시예16	15.6	15.2	0.07	0.07	0.06	0.05
비교예6	11.0	9.0	0.12	0.11	0.10	0.08
비교예7	15.6	16.2	0.60	0.60	0.55	0.55
비교예8	18.9	19.1	0.23	0.34	0.35	0.41
비교예9	16.3	8.7	0.06	0.07	0.06	0.05

[0169]

[0170] 표 4~5에 나타내는 바와 같이, 평균 입경이 4 μ m 이상 13 μ m 이하이며, 경도가 55 이상 90 이하인 우레탄 비즈를 사용한 실시예 1~16은, 리플로우 전후에서 우수한 도전성을 가지고, 또한 구리박 적층 필름과의 밀착성이 우수하다고 할 수 있다.

[0171] 한편, 우레탄 비즈의 평균 입경이 작을(즉, 3 μ m인) 비교예 1에서는 우레탄 비즈를 사용하지 않은 비교예 5, 7~8과 마찬가지로 리플로우 전후에서 접속 저항이 충분히 저하되지 않았다고 할 수 있다.

[0172] 또한, 우레탄 비즈의 평균 입경이 큰(즉, 15 μ m인) 비교예 2 및 우레탄 비즈의 경도가 큰(즉, 95인) 비교예 3에서는 구리박 적층 필름과의 밀착성(리플로우 전)이 불충분하다고 할 수 있다.

[0173] 또한, 우레탄 비즈 대신에 실리카 입자(평균 입경: 5 μ m)를 사용한 비교예 4에서는, 구리박 적층 필름과의 밀착성(리플로우 전)이 불충분하다고 할 수 있다.

[0174] 또한, 우레탄 비즈 대신에 실리카 입자(평균 입경: 4 μ m)를 사용한 비교예 6에서는, 구리박 적층 필름과의 밀착성(리플로우 후)이 불충분하다고 할 수 있다.

[0175] 또한, 우레탄 비즈 대신에 실리카 입자(평균 입경: 4 μ m)를 사용한 비교예 9에서는, 구리박 적층 필름과의 밀착성(리플로우 후)이 불충분하다고 할 수 있다.

[0176] [산업상 이용가능성]

[0177] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명은 프린트 배선판에 사용되는 도전성 접착제 조성물에 적합하다.

부호의 설명

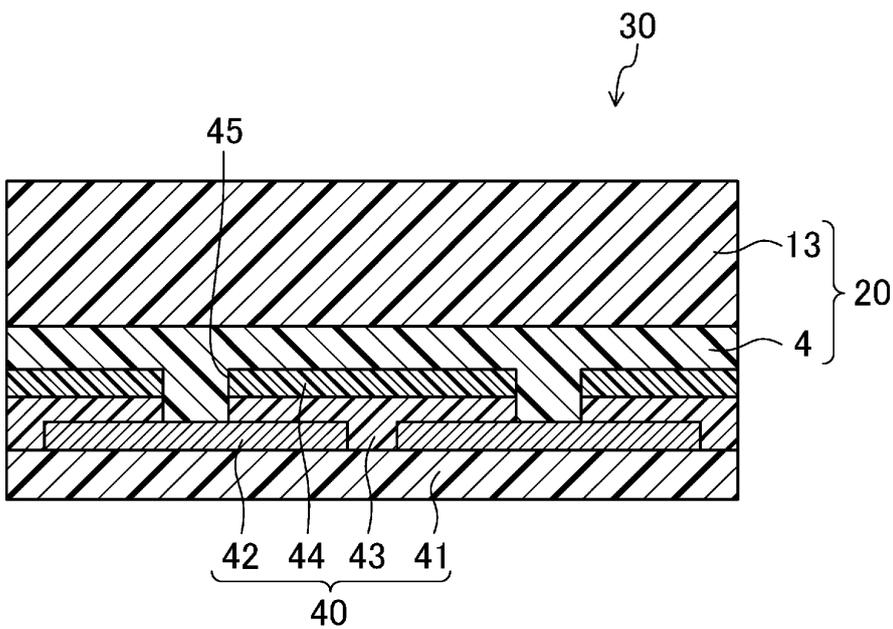
- [0178]
- | | |
|------------------------|--------------|
| 1: 도전성 접착 필름 | 2: 박리성 기재 |
| 4: 도전성 접착제층 | 13: 보호층 |
| 14: 금속층 | 15: 도전성 보강판 |
| 20, 21: 전자파 차폐 필름 | |
| 30, 31, 32: 차폐 프린트 배선판 | |
| 40, 47: 프린트 배선판 | 41: 베이스 기판 |
| 42: 프린트 회로 | 43: 절연성 접착제층 |
| 44: 커버레이 | 45: 개구부 |

도면

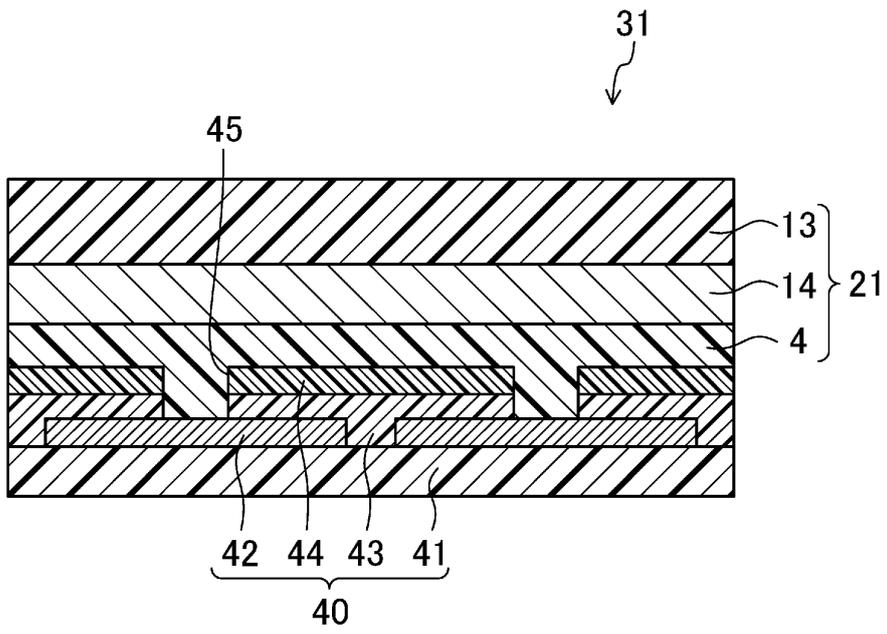
도면1



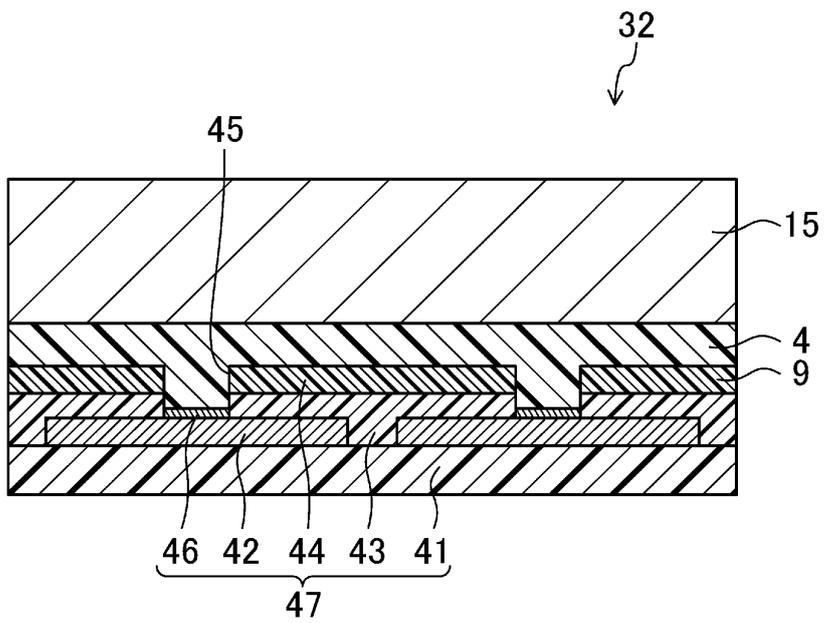
도면2



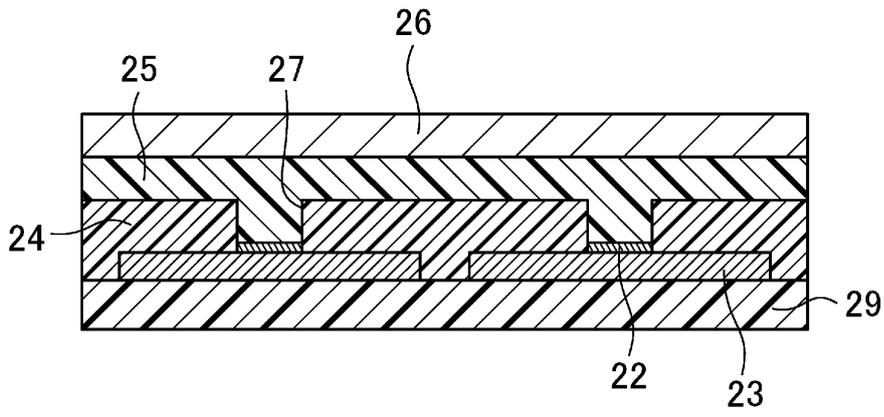
도면3



도면4



도면5



도면6

