

접착제 조성물, 열가소성 수지, 감압 접착제 중합체, 무기 콜로이드, 오산화안티몬

명세서

기술분야

본 발명은 기재로서 열가소성 수지, 에폭시 수지 및 경화제를 함유하는 수지 성분을 포함하는 접착제 조성물, 및 접착제 조성물의 원료 물질로서의 접착제 조성물 전구체에 관한 것이다.

배경기술

FPC(가요성 인쇄 회로판) 보호 필름용의 접착제 필름으로서, 각종 열가소성 수지 및 열경화성 에폭시 수지로 이루어진 접착제 조성물이 공지되어 있다(참조. 예를 들면, 일본 특허공개 제9-132710호, 제9-125037호, 제6-256746호, 제5-339556호, 제5-5085호, 제3-6280호, 제2-145676호, 제62-274690호, 제60-130666호, 제1-135844호 및 제61-43550호).

상기 문헌에 개시된 접착제 필름 중에서, 열가소성 수지로서 페녹시 수지 및(또는) 아크릴계 접착제 중합체, 에폭시 수지, 및 경화제를 포함하는 조성물로부터 형성된 접착제 필름이 내열성, 금속에 대한 접착력 등과 같은 특성이 비교적 우수하여, 지금까지 특히 유용한 것으로 고려된다. 또한, 열가소성 수지로서 폴리에스테르 폴리올 수지 및 각종 탄성체를 사용하는 것이 상기 문헌에 개시되어 있다. 경화제로서, 디시안디아미드가 우수한 경화 효능 때문에 빈번히 사용된다.

아크릴계 접착제 중합체는 그 분자내에 카르복실기, 히드록실기 또는 에폭시기를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 일본 특허공개 제6-256746호 및 제5-339556호는 연속 에폭시 수지상 및 페녹시 수지 및 아크릴계 중합체의 분산된 상에 의하여 개선된 "복구 특성"을 갖는 것으로 보고된 조성물을 개시하고 있다. "복구 특성"은 접착부로서의 회로부 또는 회로가 결함이 있을 때, 접착제 필름을 접착부로부터 용이하게 제거할 수 있음을 의미한다. 접착제 필름을 제거한 후에, 비결합 회로부 또는 회로를 부착하여 회로를 재구축할 수 있다. 따라서, 이들 문헌은 크기 안정성, 충격 내성, 열 접합시의 유동성(스퀴즈 아웃(squeeze out)을 초래하기에 충분히 큰 유동성을 방지), 및 접착력을 효과적으로 개선하기 위한 어떠한 수단도 개시하지 않고 있다.

브롬화 에폭시 수지 및 오산화안티몬의 배합물을 첨가함으로써 수지 조성물의 비인화성을 개선할 수 있음이 공지되어 있다(참조. 예를 들면, 미국특허 제5,639,808호, 제4,105,622호, 제5,290,835호, 제5,221,704호, 제5,098,781호, 제5,681,879호, 제5,034,439호, 제5,180,767호, 제5,308,565호, 제5,719,225호 및 제5,536,970호). 문헌에 따라, 비인화성 조성물은 일반적으로 오산화안티몬 분말을 다른 수지 성분과 혼합하여 형성된다. 오산화안티몬 분말은 비교적 값이 싸며, 그 평균 입경은 일반적으로 0.5 μm 이상이다.

열가소성 수지, 에폭시 수지 및 디시안디아미드를 포함하는 접착제 조성물은 열 경화 공정동안 생성된 응력이 큰 크기 변화를 초래한다는 결점을 갖는다. FPC 보호 필름 용도의 경우 크기 변화를 감소시키는 것(즉, 크기 안정성을 개선하는 것)이 필요하며, 이러한 요건을 만족시키는 것은 매우 어렵다.

접착제 조성물이 오산화안티몬 분말을 함유한다면, 오산화안티몬, 기타 수지 성분 및 용매의 액체 혼합물에서 오산화안티몬은 그 비중 때문에 침전되기 쉽다. 균일한 혼합물을 얻기 힘들다. 비균일한 혼합물은 크기 안정성 및 접착력을 감소시켜, FPC 보호 필름용의 접착제로서의 조성물의 용도에 급격한 열화를 초래한다.

통상적인 접착제 필름은

- (i) 접합 후 접착제의 스퀴즈 아웃(예를 들면, 접합될 부위로 유동하여 그 부위를 피복함)을 방지하기 위하여, 열 접합시의 접착제 유동성을 감소시키고,
- (ii) 접착제 필름의 충격 내성을 향상시켜(경화가 완료되기 전에), 지정된 형상 및 크기의 필름이 접착될 부분에 따라 천공될 때 파괴(예를 들면, 균열, 등)를 방지하는 것을 의도하지 않는다. 통상적인 접착제 필름은 이들 문제를 해결하기 위한 어떠한 수단도 개시하지 않고 있다.

<발명의 요약>

본 발명은 열가소성 수지, 에폭시 수지 및 경화제를 포함하며, FPC 보호 필름용의 접착제로서의 개선된 용도를 갖는, 특히 크기 안정성, 충격 내성, 열 접합시의 유동 내성 (유동에 대한 저항성), 및 접착력과 같은 특성과 관련하여 개선된 접착제 조성물을 제공한다.

본 발명은 또한 그러한 접착제 조성물을 제공하기 위하여 이롭게 사용될 수 있는 접착제 조성물 전구체를 제공한다.

한 관점에서, 본 발명은 열가소성 수지, 에폭시 수지 및 경화제를 함유하는 수지 성분을 포함하며,

상기 열가소성 수지는 감압 접착제 중합체를 함유하고,

상기 수지 성분은 거기에 분산된 무기 콜로이드를 함유하는 접착제 조성물을 제공한다.

본 발명의 접착제 조성물에서, 바람직하게는

에폭시 수지는 브롬화 에폭시 수지를 함유하며,

상기 무기 콜로이드는 오산화안티몬의 콜로이드이고,

상기 브롬화 에폭시 수지 및 상기 오산화안티몬의 콜로이드의 총량은 상기 접착제 조성물의 총량을 기준으로 13 내지 60 중량%의 범위이다.

또 다른 관점에서, 본 발명은 건조 후에 이러한 접착제 조성물을 생성하는 접착제 조성물 전구체를 제공한다. 이것은

(i) 상기 언급된 수지 성분, 및

(ii) 분산 매질 및 상기 분산 매질에 분산된 상기 언급된 무기 콜로이드를 함유하는 무기 입자 졸을 포함한다.

상기 접착제를 제조하는 바람직한 방법은

(a) 에폭시 수지, 경화제 및 선택적으로 감압 접착제 중합체 이외에 첨가된 열가소성 수지를 제1 용매 중에 용해하여 수득된 제1 수지 용액을, 감압 접착제 중합체를 제2 용매 중에 용해하여 수득된 제2 수지 용액과 혼합하여 매트릭스 수지 용액을 형성하고,

(b) 상기 매트릭스 수지 용액에 무기 콜로이드 졸을 첨가하고, 혼합하여 형성된 균일한 분산액의 접착제 조성물 전구체를 얻는 것을 포함한다. 제1 및 제2 용매는 하기에서 상세하게 설명될 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 접착제 조성물은 기재로서 열가소성 수지, 에폭시 수지 및 경화제를 함유하는 수지 성분을 포함하며, 열가소성 수지로서의 감압 접착제 중합체 및 수지 성분에 분산된 무기 콜로이드를 함유하는 조성물이다. 본 발명의 접착제 조성물은 하기 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있다:

(a) 크기 안정성, 특히 열 접합 후에 수행되는 열 처리 (경화를 완료하기 위한 목적의) 후의 크기 안정성;

(b) 충격 내성 (특히 경화 완료 전);

(c) 열 접합시의 유동 내성 (예를 들면, 접합될 부위로의 접착제 스퀴즈 아웃의 방지); 및

(d) 접착력.

크기 안정성은 크기 변화가 0.1 % 이하일 정도로 향상될 수 있다. 충격 내성은 중합체 필름-접착제 필름 적층체 (중합체 필름에 접착제 조성물을 도포하여 형성됨)에서 10 mm 직경을 갖는 구멍이 천공될 때 구멍 주위에 균열이 발생하지 않을

정도로 향상될 수 있다. 열 접합시의 유동 내성은 접착제 필름에 구멍 ($1\text{ mm}^2 \times 1\text{ mm}^2$)이 천공되고, $30\ \mu\text{m}$ 두께의 롤 구리 호일이 접착제 필름 상에 위치하여 구멍을 덮고 그 후 38 kg/cm^2 의 압력하에서 1 분 동안 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 로 열 접합될 때, 구멍 주위에서 접착제 조성물의 스퀴즈 아웃이 0.6 mm 길이 이하일 정도로 향상될 수 있다. 접착력은 접착제 조성물이 구리 호일과 같은 금속 호일과 폴리이미드와 같은 중합체 필름 사이의 접합을 위하여 사용될 때 접착 강도가 효과적으로 향상될 수 있을 정도 (예를 들면, 박리 강도가 500 kg/cm 이상으로 증가될 수 있음)로 향상될 수 있다.

본 발명의 한 바람직한 관점은 에폭시 수지가 브롬화 에폭시 수지를 함유하고, 무기 콜로이드가 오산화안티몬의 콜로이드이고, 브롬화 에폭시 수지 및 오산화안티몬의 콜로이드의 총량이 상기 수지 성분의 총량을 기준으로 13 내지 60 중량%의 범위인 접착제 조성물을 제공한다. 본원에서 사용된 용어 "브롬화 에폭시 수지"는 브롬 원자가 분자에 도입된 에폭시 수지를 의미한다. 예를 들면, 브롬화 에폭시 수지는 비스페놀형 에폭시 수지의 분자에 페닐 고리의 하나 이상의 수소원자가 브롬 원자로 치환된 구조를 갖는다. "브롬화 에폭시 수지" 이외의 에폭시 수지는 본 출원 명세서에서 특히 "비-브롬화 에폭시 수지"로 언급되며, 브롬화 에폭시 수지와 구별된다.

또 다른 관점에서, 본 발명은 에폭시 수지 및 경화제를 기재로 하는 접착제 조성물에서 무기 콜로이드 및 감압 접착제 중합체의 복합 사용에 관한 것이다. 특히, 무기 콜로이드는 크기 안정성 및 열 접합시의 유동 내성을 향상시킬 수 있다. 바람직하게는 무기 입자는 하기에서 정의되는 콜로이드 형태이다. 감압 접착제 중합체는 무기 콜로이드와 협력하여 크기 안정성 및 유동 내성을 향상시키며, 상승적으로 무기 콜로이드와 배합되어 충격 내성을 향상시킨다. 더욱이, 무기 콜로이드 및 감압 접착제 중합체는 에폭시 수지 및 경화제를 기재로 한 접착제 조성물의 우수한 접착력을 향상시킬 수 있다.

본 발명의 이러한 바람직한 관점에 따른 접착제 조성물은 언더라이터스 레이버레이토리즈, 인크. 설명서 UL-94의 수준 V0을 통과하기에 충분한 비인화성이다. 이러한 접착제 조성물에서, 브롬화 에폭시 수지 및 오산화안티몬의 콜로이드의 총량이 접착제 조성물의 총량을 기준으로 13 중량% 미만일 때, 수준 V0를 통과하지 못한다. 한편, 60 중량%를 초과하면, 박리 강도가 저하된다.

용어 "수지 성분"은 에폭시 수지, 경화제, 감압 접착제 중합체, 및 선택적인 부가 성분의 혼합물을 의미한다. 추가의 선택적인 성분에는 (i) 페녹시 수지, 폴리에스테르 폴리올 등과 같은 열가소성 수지, (ii) 경화 촉진제, 및 (iii) 점착성 부여제, 가소제 등과 같은 첨가제가 포함되나, 여기에 제한되지 않는다.

감압 접착제 중합체(Pressure Sensitive Adhesive(PSA) Polymer)

감압 접착제 중합체는 접착제 조성물에서 약 1 nm 내지 $1\ \mu\text{m}$ 크기 (예를 들면, 구형의 경우 직경)를 갖는 미세 상분리된 구조를 형성한다. 접착제 조성물에서의 본 미세 구조 및 다른 중합체 (예를 들면, 에폭시 수지, 페녹시 수지 등)의 분자는 서로 얽혀 있어 열 접합시의 유동 내성 및 충격 내성을 동시에 향상시키는 것을 가능하게 한다. 미세구조가 타원형 또는 무정형과 같이 구형 이외의 형상을 갖는다면, 그러한 미세구조의 크기는 그의 가장 긴 크기, 예를 들면 타원형 입자의 긴 축이 측정되어야 한다.

감압 접착제 중합체의 함량은 본 발명의 효과가 불리하게 영향받지 않는 한 제한되지 않지만, 일반적으로 접착제 조성물의 총량을 기준으로 0.1 내지 25 중량%이다. 함량이 너무 작으면, 크기 안정성, 충격 내성, 유동 내성 및 접착력이 향상되지 않을 수 있다. 한편, 함량이 너무 크면, 접착제 조성물의 다른 특징 (예를 들면, 비인화성)이 감소되기 쉽다. 이러한 관점으로부터, 감압 접착제 중합체의 바람직한 함량은 접착제 조성물의 총량을 기준으로 1 내지 10 중량%의 범위이다.

용어 "감압 접착제 중합체"는 정상적인 온도 (약 $25\text{ }^\circ\text{C}$)에서 감압 접착력을 나타내는 중합체를 의미한다. 아크릴계 중합체가 접착력을 효과적으로 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 아크릴계 중합체로서, 중합체 분자 중의 방향족 아크릴레이트가 에폭시 수지와 우수한 상용성을 가지며, 얽힘의 상호작용을 쉽게 발휘할 수 있기 때문에, 알킬 아크릴레이트-방향족 아크릴레이트 공중합체가 바람직하다. 접착제 조성물이 페녹시 수지를 함유하면, 알킬 아크릴레이트-방향족 아크릴레이트 공중합체가 페녹시 수지와 우수한 상호작용을 가져, 열 접합시의 유동 내성뿐만 아니라 충격 내성을 향상시키는 것이 가능하다.

아크릴계 중합체로서 알킬 아크릴레이트-방향족 아크릴레이트 공중합체를 사용하는 경우, 공중합체에서 알킬 아크릴레이트 (A) 대 방향족 아크릴레이트 (P)의 중량비, 즉 (A:P)는 공중합체가 감압 접착력을 나타내는 한 특별히 제한되지는 않지만, 바람직하게는 30:70 내지 99:1, 특히 바람직하게는 40:50 내지 90:10이다. 공중합체에서의 방향족 아크릴레이트의 양

이 너무 작으면, 열 접합시의 유동 내성 및 충격 내성이 감소되기 쉽다. 한편, 방향족 아크릴레이트의 양이 너무 크면, 크기 안정성이 감소되기 쉽다. 알킬 아크릴레이트의 구체적인 예에는 부틸 아크릴레이트, 이소옥틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트 등이 포함된다. 방향족 아크릴레이트의 구체적인 예에는 페녹시알킬 아크릴레이트 등이 포함된다.

또한, 아크릴계 중합체는 알킬 아크릴레이트 또는 방향족 아크릴레이트 대신에, 또는 그와 함께 다른 단량체 단위를 함유할 수 있다. 이들 단량체 단위는 예를 들면, 알킬 메타크릴레이트, (메트)아크릴계 카르복실산 (예를 들면, 아크릴산, 등), (메트)아크릴계 폴리카르복실산 무수물, 및 알콕시 (메트)아크릴레이트 (예를 들면, 아세토아세톡시 아크릴레이트, 등)이다. 그러나, 접착제 조성물이 도포되는 접착부가 금속일 경우, 아크릴계 중합체는 접착부의 부식을 방지하기 위하여 실질적인 양의 카르복실산을 함유하지 않는 것이 바람직하다.

무기 콜로이드

무기 콜로이드는 일반적으로 콜로이드 입자 형태로 분산액에 함유되기 때문에, 콜로이드 입자는 비중에 의해 침전되지 않으며, 안정적으로 분산될 수 있다. 따라서, 그러한 분산액을 건조하여 형성된 본 발명의 접착제 조성물은 상이한 성분이 균일하게 혼합된 상태를 달성할 수 있어, 박리 강도 및 크기 안정성이 향상될 수 있다.

또한, 접착제 조성물 중의 무기 콜로이드의 함량은 본 발명의 효과가 불리하게 영향받지 않는 한, 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 1 내지 50 중량%의 범위이다. 함량이 1 중량% 미만이면, 크기 안정성은 감소되기 쉽다. 한편, 함량이 50 중량%를 초과하면, 박리 강도가 감소하기 쉽다. 무기 콜로이드의 바람직한 함량은 접착제 조성물의 총량을 기준으로 2 내지 45 중량%의 범위이다.

용어 "무기 콜로이드"는 일반적으로 1 내지 100 nm 범위의 평균 입경을 갖는 미세 입자를 의미한다. 예를 들면, 무기 입자 졸을 수지 성분과 혼합하고, 수지 성분 중에 졸을 분산함으로써 수득되는 것이 바람직하다. 무기 입자 졸은 일반적으로 (i) 분산 매질 및 (ii) 분산 매질에 분산된 무기 콜로이드의 혼합물이다. 무기 입자 졸로서, 오산화안티몬 졸, 실리카 졸 등이 사용될 수 있다.

수지 성분

수지 성분은 일반적으로 하기 세 성분을 포함한다.

- 1) 감압 접착제 중합체를 함유하는 열가소성 수지,
- 2) 에폭시 수지, 및
- 3) 경화제.

본 발명의 한 바람직한 관점에서, 수지 성분은

- (a) 페녹시 수지,
- (b) 비-브롬화 에폭시 수지,
- (c) 브롬화 에폭시 수지,
- (d) 감압 접착제 중합체, 및
- (e) 경화제를 포함한다.

이미 설명된 감압 접착제 중합체 (d) 이외의 성분들은 하기에서 상세하게 설명될 것이다.

페녹시 수지 (a)는 개선된 접착 강도에 도움을 주는 열가소성 수지의 성분 중 하나이다. 페녹시 수지와 관련하여, 페녹시 수지를 구성하는 중합체 분자의 히드록실기 사이의 분자간 견인, 및 수지 자체의 가요성이 박리 강도의 향상에 도움이 된다. 페녹시 수지의 종류 및 양은 경화된 조성물의 유리 전이 온도가 70 °C 이상이 되도록 선택되는 것이 바람직하다. 결과적으로, 경화된 조성물의 동적 접합 내성이 향상되어 사용시 접착제 층의 파괴 및 박리를 효과적으로 방지할 수 있다.

비-브롬화 에폭시 수지 (b)는 디시안디아미드와 같은 경화제와 반응하여 경화된 조성물의 유리 전이 온도를 증가시킨다. 높은 유리 전이 온도는 내열 특성을 향상시키는 데 이롭다. 비-브롬화 에폭시 수지의 종류 및 양은 바람직하게는 경화된 조성물의 유리 전이 온도가 70 °C 이하가 되지 않도록 선택된다. 비-브롬화 에폭시 수지로서 예를 들면, 비스페놀 A 에폭시 수지, 비스페놀 F 에폭시 수지, 크레실계 노블락 에폭시 수지, 페놀계 노블락 에폭시 수지 등이 사용될 수 있다. 브롬화 에폭시 수지를 사용하는 경우, 비-브롬화 에폭시 수지는 필수적인 성분은 아니다. 그러나, 두 유형의 에폭시 수지는 바람직하게는 접착제 강도 및 비인화성 모두를 향상시키기 위하여 포함된다.

브롬화 에폭시 수지 (c)는 조성물의 비인화성을 향상시킨다. 브롬화 에폭시 수지는 또한 특정 용매 (예를 들면, 메틸 에틸 케톤 및 메탄올을 함유하는 혼합 용매)에서의 폐녹시 수지의 용해도를 향상시킨다. 메틸 에틸 케톤 및 메탄올을 함유하는 혼합 용매는 비교적 큰 증발율을 갖는다. 따라서, 건조한 후에 접착제 조성물 (예를 들면, 접착제 필름 등)에서 잔류 용매의 양을 감소시키고 각 성분의 균일한 혼합물을 제공하기 위하여 브롬화 에폭시 수지와 폐녹시 수지의 배합물이 바람직하다. 브롬화 에폭시 수지 (비-브롬화 에폭시 수지와 유사하게)는 경화제와 반응한다. 브롬화 에폭시 수지의 종류 및 양은 조성물의 인화성, 폐녹시 수지의 용해도 및 경화 후의 조성물의 유리 전이 온도 (70 °C 초과) 사이의 양호한 균형이 얻어질 수 있도록 선택되는 것이 바람직하다.

경화제 (e)는 적어도 에폭시 수지와 반응하여 그를 경화하거나 또는 가교시킬 수 있는 화합물이다. 바람직하게는, 경화제는 디시안디아미드 또는 그의 유도체이다. 디시안디아미드 및 그의 유도체는 경화능이 우수하고, 접착제 성분 및 그의 전구체의 보관 안정성을 효과적으로 향상시킨다. 경화제의 종류 및 양도 또한 다른 수지 성분과 유사하게 선택되는 것이 바람직하다.

성분 (a) 내지 (e) 이외에, 수지 성분은 각종 선택적인 성분을 함유할 수 있다. 이들 선택적인 성분의 양도 또한 상기 다른 수지 성분과 유사하게 선택되는 것이 바람직하다.

접착제 조성물에 함유된 감압 접착제 중합체 이외의 수지 성분의 함량은 본 발명의 효과가 불리하게 영향을 받지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 폐녹시 수지가 열가소성 수지인 경우를 설명할 때, (a) 폐녹시 수지, (b) 비-브롬화 에폭시 수지, (c) 브롬화 에폭시 수지 및 (d) 경화제의 함량은 각각 모든 수지 성분의 총량을 기준으로 각각 40 내지 91 중량% (a), 4 내지 40 중량% (b), 4 내지 50 중량% (c), 및 0.1 내지 7 중량% (d)이다. 더욱 바람직하게는, 조성물은 (a) 50 내지 90 중량%, (b) 5 내지 35 중량%, (c) 5 내지 40 중량%, 및 (d) 0.5 내지 5 중량%를 포함한다. 이러한 구성으로, 성분들은 이들 수지 성분 및 용매 (예를 들면, 메틸 에틸 케톤, 메탄올, 에틸 알콜 등)를 사용하여 형성되는 접착제 조성물 (건조한 후)에 균일하게 혼합된다.

접착제 조성물 전구체

접착제 조성물 전구체는 본 발명의 접착제 조성물을 제공하는 접착제 조성물의 원료 물질이다. 이 전구체는 일반적으로, 수지 성분, 오산화안티몬의 콜로이드와 같은 무기 콜로이드 입자, 및 용매로 이루어진다.

무기 콜로이드는 일반적으로 다른 성분과 졸 형태로 혼합되고, 수지 성분 및 용매의 비히클에 균일하게 분산된다. 졸로서, 콜로이드 입자를 유기 용매를 함유하는 분산 매질에 분산함으로써 제조된 것이 일반적으로 사용된다. 졸의 용매는 수지 성분에 대한 용해도를 고려하여 선택되는 것이 바람직하다. 이들 중에서, 메틸 에틸 케톤이 전구체 중의 졸 (입자)의 분산 안정성이 열화되지 않기 때문에 특히 바람직하다. 접착제 조성물 전구체에서의 무기 콜로이드의 농도는 일반적으로 1 내지 50 중량%의 범위이다.

접착제 조성물 전구체는 다양한 방법으로 제조될 수 있으며, 그 제조 방법은 무기 콜로이드로서 오산화안티몬의 콜로이드를 사용하는 경우를 참고로 하여 하기에 상세하게 설명된다.

수지 성분 중, 에폭시 수지, 경화제 및 폐녹시 수지와 같이 선택적으로 첨가되는 "감압 접착제 중합체" 이외의 열가소성 수지를 제1 용매에 용해하여 제1 수지 용액을 제조한다. 감압 접착제 중합체를 제2 용매에 용해하여 제2 수지 용액을 제조한다. 제1 및 제2 수지 용액을 혼합하여 매트릭스 수지 용액을 제조한다. 혼합은 예를 들면, 고속 혼합기, 연동형 혼합기, 동중혼합기, 샌드 밀 등을 사용하여 수행될 수 있다. 매트릭스 수지 용액의 고체 함량은 일반적으로 5 내지 70 중량%의 범위이다.

더욱이, 매트릭스 수지 용액을 제조하기 위하여 설명된 것과 같은 적절한 혼합 수단을 사용하여 오산화안티몬 졸을 매트릭스 수지 용액에 첨가하여 균일한 분산액을 제조한다. 그렇게 수득된 균일한 분산액이 접착제 조성물 전구체이다. 이러한 제조 방법에 따라, 수지 성분에 균일하고 안정하게 분산된 오산화안티몬 입자를 함유하는 전구체가 쉽게 제조될 수 있다.

매트릭스 수지 용액은 바람직하게는 미세 상분리를 나타낸다. 제1 및 제2 수지 용액에 함유된 성분의 종류 및 양에 따라, 제1 및 제2 용매는 상이한 것이 바람직하다. 전구체를 건조하여 형성되는 접착제 조성물에서의 미세 상분리는 접착제 조성물의 크기 안정성, 충격 내성, 열 접합시의 유동 내성 등을 더 향상시킬 수 있다.

접착제 조성물에서 미세 상분리된 구조는 한 상 (분산된 상)이 연속 해 (연속 상) 상에 균일하게 분산된 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 크기 (직경)을 갖는 섬을 형성하는 구조이다. 분산된 상은 바람직하게는 감압 접착제 중합체를 함유한다. 이러한 경우, 에폭시 수지 및 경화제는 일반적으로 연속상에 존재한다. 감압 접착제 중합체 이외의 열가소성 수지 (예를 들면, 페녹시 수지)를 사용하는 경우, 열가소성 수지는 바람직하게는 연속상에 위치한다. 이러한 경우, 에폭시 수지 및 경화제는 연속상 또는 분산된 상에 존재할 수 있다.

제1 수지 용액을 위한 용매는 경화제 및 감압 접착제 중합체 이외의 열가소성 수지 (예를 들면, 페녹시 수지)에 대한 양용매여야 한다. 제2 수지 용액을 위한 용매는 감압 접착제 중합체에 대해서는 양용매이나, 에폭시 수지, 경화제 및 페녹시 수지에 대해서는 난용매여야 한다. 예를 들면, 감압 접착제 중합체가 아크릴계 중합체인 경우, 제1 용매는 메틸 에틸 케톤 (MEK) 및 메탄올의 혼합물이고, 제2 용매는 (i) 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트 등과 같은 에스테르 용매 단독, 또는 (ii) 에스테르 용매 및 제1 용매의 준용매 (예를 들면, 톨루엔, 이소프로판올, 아세톤, MEK 또는 이들의 배합물)의 혼합물이다. 제2 용매는 에스테르 용매 및 준용매의 혼합물로, 에스테르 용매 (E) 대 준용매 (S)의 중량비, 즉 (E:S)는 100:0 내지 55:45의 범위이다.

제1 용매에서의 메탄올 대 MEK의 중량비는 일반적으로 0.005 내지 0.4이다. 이 비가 0.005:1 미만이면, 디시안디아미드의 용해도는 저하된다. 한편, 이 비가 0.4:1을 초과하면, 열가소성 수지의 용해도가 저하된다. 이 두 경우 모두, 성분을 균일하게 혼합하기 어렵게 한다.

제1 용매는 메틸 에틸 케톤 및 메탄올 이외의 용매를 함유할 수 있다. 예를 들면, 에탄올, 이소프로필 알콜, n-프로필 알콜, n-부틸 알콜, s-부틸 알콜, t-부틸 알콜, 등과 같은 알콜, 또는 아세토니트릴, 등과 같은 질소 함유 용매를 함유할 수 있다. 이들 중, 에탄올이 디시안디아미드에 대하여 우수한 용해도, 메틸 에틸 케톤 보다 낮은 증발율을 가지며, 혼합 용매의 증발율을 급격히 감소시키지 않는다. 따라서, 도포물의 건조 속도를 저하시키지 않고 균일한 도포물이 수득될 수 있다.

본 발명의 접착제 조성물 전구체는 무기 콜로이드가 매트릭스 수지 용액에 안정하게 분산되어 있기 때문에 우수한 보관 안정성을 갖는 분산액이다. 전구체 조성물은 두 수지 용액이 안정한 미세 상분리를 일으키는 분산액이다. 따라서, 본 발명의 접착제 조성물의 접착제 필름은 이러한 안정한 분산액을 구입하고, 분산액을 보관한 후, 목적의 시기에 이를 도포 및 건조함으로써 용이하게 형성될 수 있다.

접착제 조성물 전구체는 본 발명의 효과가 불리하게 영향을 받지 않는 한 각종의 첨가제를 함유할 수 있다. 적합한 첨가제에는 예를 들면, 계면활성제, 점도 조정제 등이다.

접착제 필름

본 발명의 접착제 조성물은 예를 들면 접착제 필름의 형태로 사용될 수 있다. 필름의 두께는 일반적으로 5 내지 $1,000\ \mu\text{m}$ 의 범위이다.

접착제 필름은 접착제 조성물 전구체를 기판 상에 도포하고, 전구체를 건조하는 다양한 방법에 의하여 제조할 수 있다. 도포 수단으로서, 일반적인 접착제 필름을 제조하는 경우와 동일한 수단이 사용될 수 있다. 적합한 도포 수단의 예에는 나이프 도포기, 바 도포기, 다이 도포기, 압출기 등이 포함된다. 건조 조건은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 일반적으로 잔류 용매가 남지 않고 조성물의 경화 반응이 건조 시간을 과도하게 앞서지 않도록 건조는 60 내지 $100\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수초 내지 1 시간 동안 수행된다.

상기 기관으로서, 폴리아미드 필름, 폴리에스테르 필름 등과 같은 플라스틱 필름 및 구리 호일, 알루미늄 호일 등과 같은 금속 호일이 사용될 수 있으나, 본 발명이 이들에 제한되지 않는다. 이러한 경우, 일반적으로 접착제 필름의 층 및 기관을 포함하는 접착제 시트 또는 접착제 필름으로서 사용된다. 기관으로서, 이형 필름을 사용하는 경우, 사용 전에 이형 필름을 제거하고, 접착제 필름 단독으로 사용할 수 있다.

접착제 필름은 접착부에 적층되고, 이들 사이의 접착은 2 내지 50 kg/cm²의 압력하에서 0.1 내지 2 분 동안 100 내지 180 °C로의 가열을 포함하는 열 접합 작업에 의하여 달성된다. 열 접합 작업의 완료 후에, 150 내지 180 °C에서 1 내지 5 시간의 후속 가열 작업이 또한 수행될 수 있다. 열 접합 작업 시에, 필름 말단으로부터 접착제 조성물 성분의 스퀴즈 아웃이 좀처럼 일어나지 않도록 접착제 필름의 두께가 조정되는 것이 바람직하다. 접착제 필름의 두께는 일반적으로 10 내지 2,000 μm이다.

접착제 조성물의 제형은 경화된 접착제 필름의 60 °C에서의 인장 저장 계수가 1010 dyn/cm² (101 Pa) 이상이 되도록 선택되는 것이 바람직하다. 결과적으로, FPC 보호 필름용 접착제로서 적합한 60 °C에서의 높은 동적 접합 내성을 갖는 접착제 필름을 수득하는 것이 가능하다.

FPC 보호 필름용 접착제는 경화의 완료 후에 접착제 필름의 수축율이 0.1 % 이하가 되도록 선택되는 것이 바람직하다. 이러한 수축율은 경화 전의 크기에 대한 경화 후의 크기 감소의 백분율이다.

실시예

본 발명은 하기 실시예를 참고로 하여 더욱 자세하게 설명된다. 본 발명은 하기 실시예에 제한되지 않는 것은 자명하다. 하기 실시예에서, "부"는 다르게 설명되지 않는 한 중량비이다.

<실시예 1>

(1) 접착제 조성물 전구체 (분산액)의 제조 및 접착제 필름의 형성

먼저, 60 부의 페녹시 수지 (상품명: YP50S, 수 평균 분자량: 1,180, 중량 평균 분자량: 58,600, 도오또 가세이사 제조), 15 부의 비스페놀 A 에폭시 수지 (상품명: YD128, 에폭시 당량=370, 도오또 가세이사 제조), 15 부의 브롬화 에폭시 수지 (상품명: YDB400, 에폭시 당량=약 400, 도오또 가세이사 제조), 및 1.5 부의 디시안디아미드 (Dicy) (상품명: Amicure GG1200, 아민 당량=21, 도오또 가세이사 제조)를 80 부의 메틸 에틸 케톤 및 35 부의 메탄올을 함유하는 혼합 용매에 용해하였다. 균일한 제1 수지 용액이 수득되었다.

그 후, 아크릴계 감압 접착제 중합체 용액, SKDyne (등록상표) (모델 번호 SK1309, 소오켄 가가꾸사 제조)를 제2 수지 용액으로 제조하였다. 이를 감압 접착제 중합체의 고체 함량이 제1 수지 용액 전체를 기준으로 9.6 부가 되도록 상기 설명된 제1 수지 용액 전체에 첨가하여, 제2 수지 용액의 성분이 미세 상분리를 일으키고, 제1 수지 용액에 안정하게 분산된 매트릭스 수지 용액을 수득하였다. 제2 수지 용액으로서의 아크릴계 감압 접착제 중합체는 아크릴산 단위 함유 공중합체이며, 에틸 아세테이트 및 톨루엔의 혼합 용매 (65:35)에 용해된 용액으로서 구입할 수 있다.

상기 설명된 것처럼 제조된 매트릭스 수지 용액에, 20 부의 오산화안티몬 졸 (상품명: Sun Colloid AME-130, 입경: 5 내지 50 nm, 고체 함량: 30 중량%, 분산 매질: 메틸 에틸 케톤, 닛산 케미칼사 제조)를 첨가하였다. 본 실시예의 접착제 조성물 전구체는 균일한 분산액으로 수득되었다. 생성된 접착제 조성물 전구체의 조성물은 참고로 하기 표 1에서 설명된다. 본 접착제 조성물 전구체에 함유된 용매에서 메탄올 (MeOH) 대 메틸 에틸 케톤 (MEK)의 비율, 즉 MeOH/MEK는 0.37 이었다.

본 실시예의 접착제 조성물 전구체를 분산 안정성에 관하여 평가하였다. 그 결과는 형성된 미세 상분리가 안정하게 유지되며, 분산 안정성이 양호함을 보여준다. 분산 상태는 30 일 후에 조차 손으로 여러 회의 진탕에 의해 원래의 상태로 회복할 만큼 충분히 만족스러웠다.

이어서, 생성된 분산액을 이형 처리가 수행된 PET 필름, 또는 폴리이미드 필름 (상품명: Kapton V, 두께: 25 μm)의 플라스틱 필름 중 임의의 하나인 기판 필름 상에 균일하게 도포하고, 90 °C에서 30 분간 건조하였다. 이에 따라, 기판 필름과 거기에 도포된 본 발명의 접착제 조성물을 포함하며 30 μm의 두께를 갖는 접착제 필름을 포함하는 기판을 갖는 접착제 필름을 수득하였다.

(2) 접착제 필름의 특성 평가

생성된 접착제 필름의 특성을 하기 설명되는 절차에 따라 하기 항목 (A) 내지 (G)에 관하여 평가하였다.

A. 동적 점탄성

상기 설명한 것처럼 PET 필름을 갖는 접착제 필름을 제조한 후에, PET 필름을 박리하여, 접착제 조성물 (접착제 필름 단독)을 수득하였다. 접착제 필름을 두 이형 종이 사이에 개재시키고, 생성된 적층체를 20 kg/cm²의 압력하에서 1 분 동안 120 °C에서 열 접합시켰다. 이어서, 적층체를 170 °C에서 2 시간 동안 열처리하여 접착제 필름을 경화하였다. 경화된 접착제 필름을 두 이형 종이로부터 제거하고, 시험편으로 취하였다. 온도가 100 °C에서 170 °C로 분당 40 °C의 속도로 증가할 때의 본 시험편의 최소 전단계수 $G_{min} \times 10^{-4}$ (dyn/cm²) (Pa) 를 측정하였다. 최소 전단계수를 측정하기 위하여 사용된 기구는 류메트릭사 제조의 동적 점탄성 측정 기구, 모델 번호:RSAII 였고, 측정 주파수는 6.28 rad/초였다.

B. 열 접합시의 접착제 유동 내성

상기 항목 (A)에서 설명된 것과 동일한 방식으로 제조된 단독의 접착제 필름에 일반적으로 환상의 관통 구멍 (1 mm² × 1 mm²)을 천공하고, 두께 30 μm의 롤 구리 호일을 접착제 필름 상에 두어 구멍을 덮고, 38 kg/cm² 하에서 1 분 동안 120 °C로 열 접합하였다. 이때, 구멍 주위로부터 구멍으로의 접착제 조성물의 스퀴즈 아웃 양 (길이)을 광학 현미경을 사용하여 측정하였다. 이를 열 접합시의 유동 내성 (단위: mm)로서 취하였다. 이 값이 작을수록, 스퀴즈 아웃의 양은 작고, 유동 내성은 더 양호하다.

C. 크기 안정성

상기 설명한 것처럼 폴리이미드 필름을 갖는 접착제 필름을 제조한 후에, 접착제 필름의 폴리이미드 표면 상에 직사각형의 굵힌 표식 (약 70 mm × 약 35 mm)을 형성하고, 긴 축의 길이를 측정하였다. 그 후, 상기 설명한 것처럼 동일한 필름 Kapton V (상품명: 상기 언급됨)을 접착제 필름의 접착제 표면에 적층하였다. 생성된 적층체를 10 kg/cm²의 압력하에서 1 분 동안 120 °C로 열 접합하였다. 이어서, 적층체를 170 °C로 2 시간 동안 열처리하여 시험편을 얻었다. 시험편을 실온에서 추가 1 시간 동안 방치한 후에, 시험편 상의 굵힌 표식의 긴 축 길이를 다시 측정하고, 변화된 길이 대 열 접합 전의 길이의 비율 (%)를 크기 변화 (%)로 취하였다. 크기 변화가 - 값을 나타낸다면, 그것은 시험편이 수축되었음을 의미한다.

D. 유리 전이 온도 (Tg)

접착제 필름 단독을 150 °C에서 3 시간 동안 후-경화하고, 시험편으로 취하였다. 상기 항목 (A)에서 설명된 것과 동일한 방식으로, 인장 계수 (E'+E'')를 측정하고, tanδ(E'/E'')가 최대가 되는 온도를 유리 전이 온도 Tg (°C)로 취하였다. 측정 주파수는 6.28 rad/초였다.

E. 접합 내열성

접착제 필름 단독을 30 μm 두께의 롤 구리 호일에 두고, 20 kg/cm²의 압력하에서 1 분 동안 120 °C에서 열 접합하고, 150 °C에서 3 시간 동안 후-경화하여 시험편을 수득하였다. 이 시험편을 260 °C에서 용융 접합물 상에 방치하였다. 발포가 발생하지 않는 경우를 "통과" (즉, 접합 내열성 시험을 통과함)으로 판단하고, 반면에 발포가 발생한 경우를 "실패" (즉, 접합 내열성 시험에 실패함)로 판단 하였다.

F. 접착 강도

두께 30 μm의 볼 구리 호일을 상기 설명된 것과 동일한 방식으로 제조된 폴리이미드 필름을 갖는 접착제 필름의 접착제 표면에 적층하고, 이들을 20 kg/cm²의 압력하에서 1 분동안 120 °C에서 열 접합하였다. 이어서, 생성된 적층체를 170 °C에서 2 시간 열처리하여 시험편을 수득하였다. 이 시험편의 구리 호일을 180 °의 박리 강도 및 50 mm/분의 박리속도로 박리하고, 생성된 값의 통합 평균값을 접착 강도 (박리 접착 강도, g/cm)로 취하였다.

G. 다이 천공 특성

상기 설명된 것과 동일한 방식으로 제조된 폴리이미드 필름을 갖는 접착제 필름 중에 천공 절단기를 사용하여 천공하여 10 mm의 직경을 갖는 관통 구멍을 형성한 후에, 광학 현미경 (배율:×50)을 사용하여 관통 구멍의 주변부를 관찰하였다. 균열이 관찰된 경우를, "NG" (즉, 실패)로 판정하고, 반면에 균열이 관찰되지 않은 경우를 "OK" (즉, 통과)로 판정하였다.

상기 항목 (A) 내지 (G)에서 설명된 특성의 평가 결과를 하기 표 1에 요약하였다.

더욱이, 생성된 접착제 필름의 특성을 하기 항목과 관련하여 또한 평가하였다.

H. 비인화성

접착제 필름 단독을 설명서 UL94에 따른 방법으로 비인화성과 관련하여 평가하였다. 그 결과로서, 본 실시예의 접착제 필름은 수준 V0를 만족시켰고, 비인화성이 양호한 것으로 나타났다.

I. 미세 상분리된 구조

본 실시예의 접착제 조성물 전구체 및 접착제 필름을 각각 광학 현미경 (배율:×500)으로 관찰하였다. 그 결과, 이들 모두는 마이크로미터이하 정도의 크기를 갖는 미세의 "분리된 상"이 "연속상"에 균일하게 분산되어 있는 미세 상분리된 구조를 가지는 것으로 밝혀졌다. 이러한 미세 상분리된 구조는 크기 안정성, 충격 내성 (다이 천공 특성) 및 열 접합시의 유동성의 개선에 효과적으로 기여하는 것으로 생각된다.

<참조예 1 및 참조예 2>

본 실시예는 실시예 1과 비교하기 위하여 수행된 참조예이다.

제2 수지 용액의 에틸 아세테이트/톨루엔 혼합 용매를 메틸 에틸 케톤 단독 (참조예 1) 및 톨루엔 단독 (참조예 2)로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1에서 설명된 것과 동일한 방법으로 본 실시예의 접착제 조성물 전구체를 제조하였다. 본 실시예의 접착제 조성물 전구체로 제조 직후에 사용할 때 실시예 1과 동일한 성능을 갖는 접착 필름을 생성하였다. 그러나, 보관 안정성은 양호하지 않았으며, 실시예 1에서와 동일한 미세 상분리된 구조가 단지 수 시간 동안만 유지될 수 있었다.

<실시예 2>

감압 접착제 중합체의 종류 및 함량을 하기 표 1에 나타난 것으로 대체한 것을 제외하고는 실시예 1에서 설명된 것과 동일한 방식으로, 본 실시예의 접착제 조성물 전구체 및 접착제 필름을 제조하였다. 본 실시예에 사용된 감압 접착제 중합체는 용액 중합 방법에 따라 에틸 아세테이트 용액 중에서 반응시켜 수득된 것 (시험 제조 번호 EX01)으로, 2-메틸부틸 아크릴레이트 및 아크릴산 (중량비 90:10)의 공중합체였다. 본 실시예에서, 30 중량%의 농도를 갖는 에틸 아세테이트 용액을 제 2 수지 용액으로 사용하였다.

본 실시예의 접착제 조성물 전구체는 실시예 1과 유사한 우수한 분산 안정성을 가졌다. 본 실시예의 접착제 조성물 전구체 및 접착제 필름은 실시예 1의 것과 동일한 미세 상분리된 구조를 가졌다. 더욱이, 이 경우의 접착제 필름은 실시예 1에서 설명된 것과 동일한 방식으로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<실시예 3 내지 14>

각 수지 성분의 종류 및 함량을 하기 표 1에 나타난 것처럼 대체한 것을 제외하고는 실시예 1에서 설명된 것과 동일한 방식으로, 각 실시예의 접착제 조성물 전구체 및 접착제 필름 (접착제 조성물)을 제조하였다.

각 실시예의 접착제 조성물 전구체는 실시예 1과 유사한 양호한 분산 안정성을 가졌다. 각 실시예의 접착제 조성물 전구체 및 접착제 필름은 실시예 1의 것과 동일한 미세 상분리된 구조를 가졌다. 또한, 실시예 1에서 설명된 것과 동일한 방식으로 각 실시예의 접착제 필름을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 각 실시예에서 새롭게 사용된 수지 성분의 상세한 설명은 하기에 열거하였다.

폴리에스테르 폴리올 함유 페녹시 수지

PKHM30: 폴리에스테르 폴리올 함유 페녹시 수지 (상품명: PKHM-30, 약 30 중량%의 폴리에스테르 폴리올 함유, 유니온 카바이드사 제조).

감압 접착제 중합체 (제2 수지 용액)

실시예 3 및 4: 용액 중합반응에 의하여 제조된 제품 (시험 제조번호 EX02), 페녹시에틸 아크릴레이트 및 아크릴산 (중량비 9:1)의 공중합체.

실시예 5 및 6: 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 것.

실시예 7: 용액 중합반응에 의하여 제조된 제품 (시험 제조번호 EX03), 에틸 아크릴레이트 및 아크릴산 (중량비 9:1)의 공중합체.

실시예 8: 분자내에 히드록실기를 갖는 공중합체, 소오켄 가가꾸사에 의하여 제조된 SK1435, 에틸 아세테이트 및 톨루엔 (59:41)의 혼합 용매를 함유하는 용액으로 입수 가능.

실시예 9: 실시예 1에서 사용된 것과 동일한 것.

실시예 10: 용액 중합반응에 의하여 제조된 제품 (시험 제조번호 EX04), 부틸 아크릴레이트 및 4-메타크릴로일옥시에틸 트리멜리트산 무수물 (중량비 90:10)의 공중합체.

실시예 11: 용액 중합반응에 의하여 제조된 제품 (시험 제조번호 EX05), 부틸 아크릴레이트 및 아세토아세톡시에틸 메타크릴레이트 (중량비 80:20)의 공중합체.

실시예 12: 용액 중합반응에 의하여 제조된 제품 (시험 제조번호 EX06), 2-에틸헥실 아크릴레이트 및 페녹시에틸 아크릴레이트 (중량비 80:20)의 공중합체.

실시예 13: 용액 중합반응에 의하여 제조된 제품 (시험 제조번호 EX07), 부틸 아크릴레이트 및 페녹시에틸 아크릴레이트 (중량비 50:50)의 공중합체.

실시예 14: 용액 중합반응에 의하여 제조된 제품 (시험 제조번호 EX08), 아크릴레이트 마크로머 및 페녹시에틸 아크릴레이트 (중량비 50:50)의 공중합체.

<비교예 1 및 2>

하기 표 1에 나타낸 것처럼 각 수지 성분의 종류 및 함량을 대체한 것을 제외하고는 실시예 1에서 설명된 것과 동일한 방식으로, 각 실시예의 접착제 조성물 전구체 및 접착제 필름 (접착제 조성물)을 제조하였다.

각 실시예의 접착제 필름을 실시예 1에서 설명된 것과 동일한 방식으로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 감압 접착제 중합체를 이들 비교예에 사용하지 않았기 때문에, 다이 천공 특성은 실시예 1 내지 14에서 보다 특히 열등하였다.

[표 1a]

	YP50S (부)	PKHM30 (부)	YD128 (부)	YDB400 (부)	Dicy (부)	PSA 중합체 (부)	$G_{min} \times 10^{-4}$ [dyn/cm ²](Pa)
실시예 1	60	-	15	15	1.5	9.6	3.1 (0.31)
실시예 2	60	-	15	15	1.5	10	2.9 (0.29)
실시예 3	60	-	15	15	1.5	10.5	2.2 (0.22)
실시예 4	60	-	15	15	1.5	15	2.7 (0.27)
실시예 5	60	-	15	15	1.5	6.4	3.0 (0.30)
실시예 6	60	-	15	15	1.5	12.8	5.1 (0.51)
실시예 7	60	-	15	15	1.5	9	3.0 (0.30)
실시예 8	60	-	15	15	1.5	9	3.5 (0.35)
실시예 9	55	15	15	15	1.5	3	3.6 (0.35)
실시예 10	55	15	15	15	1.5	3	4.6 (0.46)
실시예 11	55	15	15	15	1.5	3	3.2 (0.32)
실시예 12	55	15	15	15	1.5	3	2.9 (0.29)
실시예 13	55	15	15	15	1.5	3	3.0 (0.30)
실시예 14	55	15	15	15	1.5	3	3.0 (0.30)
비교예 1	70	-	20	10	3	-	1.1 (0.11)
비교예 2	55	15	15	15	1.5	-	1.4 (0.14)

[표 1b]

	접착제의 유동 내성 [mm]	크기 변화 [%]	Tg (°C)	접합부 내열성 [g/cm]	접착 강도 [g/cm]	다이 천공 특성
실시예 1	0.1	-0.04	89	통과	650	OK
실시예 2	0.1	-0.06	89	통과	750	OK
실시예 3	0.1	-0.07	89	통과	1230	OK
실시예 4	0.1	-0.08	89	통과	520	OK
실시예 5	0.1	-0.1	89	통과	670	OK
실시예 6	0.1	-0.1	89	통과	500	OK
실시예 7	0.1	-0.02	89	통과	500	OK
실시예 8	0.6	-0.05	89	통과	1150	OK
실시예 9	0.1	-0.04	89	통과	500	OK
실시예 10	0.3	-0.04	89	통과	600	OK
실시예 11	0.4	-0.04	89	통과	780	OK
실시예 12	0.1	-0.04	89	통과	1030	OK
실시예 13	0.2	-0.04	89	통과	980	OK
실시예 14	0.1	-0.04	89	통과	930	OK
비교예 1	0.1	-0.15	105	통과	570	NG
비교예 2	0.3	-0.05	74	통과	1000	NG

상기 설명한 것처럼, 본 발명에 따라 열 접합 후에 수행된 열처리 후의 크기 안정성, 경화 완료 전의 충격 내성, 열 접합시의 유동 내성 (예를 들면, 접합될 부분 상으로의 스퀴즈 아웃의 초래를 방지), 접착력 및 비인화성이 본 접착제 조성물에서 효과적으로 향상될 수 있다. 따라서, 본 접착제 조성물은 FPC 보호 필름용의 접착제로서 이롭게 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

열가소성 수지, 에폭시 수지 및 경화제를 함유하는 수지 성분을 포함하며, 상기 열가소성 수지는 접착제 조성물의 총량을 기준으로 감압 접착제 중합체 0.1 중량% 이상 및 페녹시 수지를 함유하고, 상기 수지 성분은 접착제 조성물의 총량을 기준으로 그에 분산된 1 중량% 이상의 무기 콜로이드를 함유하는 것을 특징으로 하는 접착제 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 에폭시 수지가 브롬화 에폭시 수지를 함유하며, 상기 무기 콜로이드는 오산화안티몬의 콜로이드이고, 상기 브롬화 에폭시 수지 및 상기 오산화안티몬의 콜로이드의 총량이 상기 접착제 조성물의 총량을 기준으로 13 내지 60 중량%의 범위인 접착제 조성물.

청구항 3.

제1 용매 중에 에폭시 수지 및 경화제를 포함하는 연속상,

제1 용매와는 상이하하며, 상기 에폭시 수지 및 경화제에 대한 난용매 (poor solvent)인 제2 용매 중에 아크릴계 감압 접착제를 포함하는 분산된 상, 및

제1 또는 제2 용매 중에 분산된 무기 콜로이드를 포함하는 무기 입자 졸

을 포함하는 접착제 조성물 전구체.

청구항 4.

제1 용매 중에 열가소성 수지를 포함하는 연속상,

제1 용매와는 상이하하며, 에폭시 수지 및 경화제에 대한 난용매인 제2 용매 중에 아크릴계 감압 접착제를 포함하는 분산된 상,

제1 또는 제2 용매 중의 에폭시 수지 및 경화제, 및

제1 또는 제2 용매 중에 분산된 무기 콜로이드를 포함하는 무기 입자 졸

을 포함하는 접착제 조성물 전구체.