

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01B 1/16 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월10일 10-0558827 2006년03월02일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-7013232	(65) 공개번호	10-2004-0030573
(22) 출원일자	2003년10월09일	(43) 공개일자	2004년04월09일
번역문 제출일자	2003년10월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2002/010496	(87) 국제공개번호	WO 2002/82465
국제출원일자	2002년04월04일	국제공개일자	2002년10월17일

(30) 우선권주장	0108887.1	2001년04월09일	영국(GB)
(73) 특허권자	이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 테라웨아주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아켓트 스트리트 1007		
(72) 발명자	미어스, 사라, 제인 영국브리스톨비에스154에이더블윅스우드랜스다운뷰19		
(74) 대리인	장수길 김영		

심사관 : 강상윤

(54) 전자 회로에서의 전도체 조성물의 용도

요약

본 발명은 기관 상의 전기전도성 패턴의 제조에서 상기 전기전도성 패턴의 저항율을 증가시키기 위한, 액상 비히클에 분산된 성분 (a) 전기전도성 재료; (b) 1종 이상의 무기 결합제; 및 (c) 아연의 미분 입자를 포함하는 조성물의 용도에 관한 것이다.

색인어

액상 비히클, 전기전도성 재료, 무기 결합제, 아연, 기관, 전기전도성 패턴, 저항율

명세서

기술분야

본 발명은 아연을 함유하는 전도체 조성물에 관한 것이다. 이 조성물은 가열된 창문, 예를 들면 자동차 글레이징, 특히 자동차 백라이트 내의 안개제거 소자의 제조에서 특별한 용도를 갖는다.

배경기술

후막 전도체의 하이브리드 마이크로전자 회로의 부품으로서의 용도는 전자업계에 공지되어 있다. 그러한 부품의 제조를 위한 조성물은 일반적으로 페이스트형 고체-액체 분산액 형태를 가지며, 고체상은 귀금속 또는 귀금속 합금 또는 그의 혼합물 및 무기 결합제의 미분 입자를 포함한다. 분산액을 위한 액상 비히클은 전형적으로 유기 액체 매질이지만, 수성 액체 매질일 수도 있다. 추가의 재료는 소량(일반적으로, 조성물의 약 3 중량% 미만)으로 첨가되어 조성물의 특성을 변형시키며 그것은 염색제, 레올로지 변형제, 정착제 및 소결 변형제를 포함한다.

후막 전도체 조성물의 제조에 사용되는 금속은 전형적으로 은, 금, 백금 및 팔라듐으로부터 선택된다. 금속은 단독으로 또는 소성시에 합금을 형성하는 혼합물로서 사용될 수 있다. 통상의 금속 혼합물은 백금/금, 팔라듐/은, 백금/은, 백금/팔라듐/금 및 백금/팔라듐/은을 포함한다. 발열체의 제조에 사용되는 가장 통상적인 시스템은 은 및 은/팔라듐이다. 무기 결합제는 전형적으로 유리 또는 유리 형성 재료, 예를 들면 규산 납이며, 조성물 내에서 또한 조성물과 그 조성물이 코팅되는 기판 사이에서 결합제로서 기능한다. 환경적인 면을 고려하여, 납 함유 결합제는 통상적으로 잘 사용되지 않으며, 현재에는 붕규산 아연 또는 비스무스와 같은 무연(lead-free) 결합제가 종종 이용되고 있다. 유기 매질의 역할은 입상 성분을 분산시키고 그 조성물의 기판 상으로의 전달을 촉진시키는 것이다.

조성물의 점조도 및 레올로지는 스크린 프린팅, 브러싱, 침지, 압출, 분무 등을 포함할 수 있는 특별한 도포 방법에 대해 조정된다. 전형적으로, 스크린 프린팅이 조성물을 도포하는데 이용된다. 페이스트는 일반적으로 알루미늄, 유리, 세라믹, 에나멜, 에나멜-코팅 유리 또는 금속 기판과 같은 불활성 지지체에 도포되어 패터층을 형성한다. 통상적으로 후막 전도체 층이 건조되고 그후에 일반적으로 약 600 내지 900 °C의 온도에서 소성됨으로써 액상 비히클이 휘발 또는 연소되고 무기 결합제 및 금속 성분이 소결 또는 용융된다. 직접적인 습식-소성, 즉 후막층이 소성 전에 건조되지 않는 소성도 패터층을 발생시키는데 사용되었다.

물론, 전원, 저항기 및 축전기 네트워크, 저항기, 트림 전위차계, 칩 저항기 및 칩 캐리어와 같은 전자 회로의 다른 부품에 전도성 패터를 연결할 필요가 있다. 일반적으로, 이것은 전도층에 바로 인접해서 또는 그 위에 납땜된, 전형적으로 구리를 포함하는 금속 클립을 사용하여 이루어진다. 클립이 전도층 위에 납땜되는 경우, 부착은 전도성 패터 자체 위에 직접 또는 패터 위에 오버프린트된 납땜가능한 조성물("오버-프린트") 위에 이루어진다. 오버-프린트는 일반적으로 "칩 면(chip area)"으로 불리우는 영역인, 금속 클립이 납땜에 의해 부착되는 전도성 패터 영역에만 도포된다. 전기전도층 상으로의 납땜 능력은 오버-프린트에 대한 요건을 제거하므로 발열체의 제조에서 중요한 파라미터이다. 그러나, 페이스트를 기판 상에 결합하는데 중요한 성분인 무기 결합제는 납땜 젖음성(solder wetting)을 저해할 수 있으며 그 결과 납땜된 금속 클립이 전도층에 불량하게 부착된다. 높은 기판 부착력 및 높은 납땜성(또는 전도성 패터에 대한 금속 클립의 부착력)의 요건은 종종 동시에 충족되기가 어렵다. 미국 특허 제5,518,663호는 조성물에 장식 층의 결정성 재료를 혼입함으로써 이 문제점에 대한 한가지 해결책을 제공한다.

패터화 전기전도층의 중요한 이용 분야는 자동차 산업, 특히 창문에 영구 부착된 전기전도성 격자에 의해 서리제거 및(또는) 안개제거될 수 있고 전압원에 의해 전력 공급될 때 열을 발생시킬 수 있는 창문의 제조이다. 창문을 신속하게 서리제거하기 위하여, 회로는 낮은 전압원, 전형적으로 12 볼트로부터 다량의 전력을 공급할 수 있어야 한다. 그러한 전원을 위한, 전도성 패터의 저항율 요건은 일반적으로 약 2 내지 약 5 $\mu\Omega\text{cm}$ (소성 후 10 μm 에서 5 $\text{m}\Omega/\square$)이다. 이 요건은 귀금속, 특히 이 용도를 위해 가장 통용되는 재료인 은을 함유하는 전도체에 의해 쉽게 충족된다.

특정 용도에서는, 더 높은 저항율을 갖는 전도성 조성물이 필요하다. 특히, 자동차 산업이 가까운 미래에 42 및 48 볼트 전원의 사용을 채택할 것으로 예상되므로 자동차에서의 창문 발열체의 저항 요건은 머지않아 변화될 필요가 있을 것으로 예측된다. 결과적으로, 창문 발열체를 제조하는데 사용되는 전도성 조성물은 전형적으로 약 10 $\mu\Omega\text{cm}$ 보다 큰, 바람직하게는 약 12 $\mu\Omega\text{cm}$ 보다 큰, 특히 바람직하게는 약 20 내지 약 70 $\mu\Omega\text{cm}$ 의 더 높은 저항율 값을 나타낼 필요가 있을 것이다.

다른 많은 재료들이 전도성 조성물의 비저항을 조정하기 위해 첨가될 수 있다. 예를 들면, 로듐 및 망간 수지산염과 같은 금속 수지산염이 미국 특허 제5,162,062호 및 5,378,408호에 개시된 바와 같이 저항율을 증가시키는데 사용되었다. 또한, 귀금속, 특히 백금 및 팔라듐과 같은 백금족 금속의 함량 증가가 비저항을 증가시키는데 사용되었다. 은/팔라듐 및 은/백금 조성물은 약 2 $\mu\Omega\text{cm}$ (은 및 결합제 만을 포함하는 조성물의 저항율)에서 대략 100 $\mu\Omega\text{cm}$ (70:30 Pd:Ag 블렌드의 경우)까지의 저항율 값을 얻을 수가 있다. 그러나, 백금 및(또는) 팔라듐을 포함하는 시스템은 상당히 비용이 많이 들어서 자동차 산업에 사용되는 창문-발열체와 같은, 큰 표면적의 적용 범위를 필요로 하는 용도에서의 그의 사용이 제한되었다. 또한, 고농도의 팔라듐을 함유하는 조성물과 같은 특정 금속 블렌드의 경우 적절한 땀납 부착력을 얻기 위해서는 일반적으로 다량의 은(및 전형적으로 소량의 충전제)을 함유하는 조성물의 오버-프린트가 필요하다. 전형적으로 2 내지 5 $\mu\Omega\text{cm}$ 의 저항율 값에서 작업되고 주로 은으로 이루어진 통상적인 전도성 조성물은 무기 결합제의 농도를 조정하여 적절한 수준의 땀납 부착을 얻을 수 있으므로 오버-프린트를 필요로 하지 않는다.

높은 저항율을 얻기 위한 다른 저비용의 방법은 다량의 충전제를 은-함유 전도성 조성물에 블렌딩하여 전도 경로를 차단하는 것을 포함한다. 충전제는 전형적으로 무기 재료이며 통용되는 것은 유리 (결합제에 대해 사용된 것과 동일하거나 상이할 수 있음) 및 알루미늄 (또는 다른 금속 산화물)이다. 그러나, 그러한 방법으로는 땀납 허용 및 땀납 부착력이 손실되기 쉽다. 예를 들면, 적절한 땀납 부착력은 조성물의 약 10 중량% 알루미늄의 수준 이하로만 유지될 수 있지만 이 수준은 일반적으로 저항율을 분명하게 상승시키기에는 너무 낮다. 유리-타입 충전제의 경우, 땀납 부착력의 손실은 낮은 수준에서도 일어나며, 역시 이러한 수준은 저항율을 분명하게 상승시키기에는 너무 낮다. 또한, 이러한 문제점은 일반적으로 소성 중에 층 사이의, 특별하게는 전도성 코팅에서 오버-프린트로의 유리 이동 때문에 은 오버-프린트의 사용에 의해서는 해소될 수가 없다.

전도체 조성물의 또다른 유리한 특성은 온도, 습도, 산 및 염과 같은 가변적인 환경 조건 노출에 대한 화학적 내구성 및 탄력성이다. 다량의 유리 충전제, 특히 무연 유리 충전제를 포함하는 조성물은 종종 그러한 요인에 대해 비교적 불안정하다.

코팅 조성물의 저항이 패턴화 전도층의 제조에 이용되는 소성 온도와 실질적으로 무관하여야 하는 것이 추가의 고려 사항이다. 예를 들면, 전도성 조성물을 유리 기판에 도포하는 경우에, 소결 및 용융 하에 조성물의 거동은 약 620 °C와 680 °C의 온도 사이에서 실질적으로 일정하게 유지되어야 한다. 그럼에도 불구하고, 순수한 은 조성물의 거동에 해당하는, 이 두 온도 사이에서의 약 10% 이하의 저항 변화는 일반적으로 허용된다. 저항율을 상당히 증가시키기 위한 다량의 충전제 사용으로 인해 일반적으로 이러한 요건을 충족시키지 못하는 조성물이 형성된다.

저항율과, 조성물에 첨가되는 저항율 변형제의 양 사이의 관계가 소정 저항율의 목표 범위 내에서 비교적 예측가능하고(하거나) 실질적으로 선형이어야 하는 것이 또다른 추가의 고려 사항이다. 다량의 충전제를 포함하는 조성물의 저항율은 일반적으로 임계 농도에 도달할 때까지 거의 선형으로 증가된다. 이러한 임계 농도에서, 저항율 변형제의 농도가 몇 분의 1 중량% 만큼만 증가된 경우에, 저항율은 매우 신속하게, 종종 한 자리수가 증가될 정도로 상승할 수 있다. 결과적으로, 그러한 조성물에 대해 특정 저항율 값을 목표로 하기가 어렵다.

본 발명의 목적은 상기 단점을 갖지 않는 고저항율의 전기전도성 조성물을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 양호한 납땀성을 나타내면서 증가된 저항율을 갖는 경제적인 전기전도성 코팅 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 요약

본 발명에 따라서, 기판 상의 전기전도성 패턴의 저항율을 증가시키기 위한, 액상 비히클, 바람직하게는 유기 매질에 분산된 (a) 전기전도성 재료; (b) 1종 이상의 무기 결합제; 및 (c) 아연의 미분 입자를 포함하는 조성물의 용도가 제공된다.

본 발명의 또다른 면에 따라서, 액상 비히클에 분산된 (a) 전기전도성 재료 및 (b) 1종 이상의 무기 결합제의 미분 입자를 더 포함하는 조성물로 제조된 전기전도성 패턴의 저항율을 증가시키기 위한, 상기 조성물에서 아연의 미분 입자의 용도가 제공된다.

본 발명의 또다른 면에 따라서, 액상 비히클에 분산된 (a) 전기전도성 재료 및 (b) 1종 이상의 무기 결합제의 미분 입자를 포함하는 조성물에 (c) 아연의 미분 입자를 혼입시키는 것을 포함하는, 상기 조성물로 제조된 전기전도성 패턴의 저항율을 증가시키는 방법이 제공된다.

본 발명의 또다른 면에 따라서, 액상 비히클, 바람직하게는 유기 매질에 분산된 성분 (a) 전기전도성 입자; (b) 1종 이상의 무기 결합제; 및 (c) 아연의 미분 입자를 포함하는 조성물을 기판에 도포하고, 코팅된 기판을 소성하여 미분 입자를 기판에 소결시키는 것을 포함하는 전기전도성 패턴의 제조 방법이 제공된다. 바람직한 방법은 스크린 프린팅 방법이다.

본 발명의 또다른 면에 따라서, 하나 이상의 표면 상에 (a) 전기전도성 재료; (b) 1종 이상의 무기 결합제; 및 (c) 아연을 포함하는 전기전도성 패턴을 갖는 기판, 전형적으로 유리 (강화 및 합판 유리 포함), 에나멜, 에나멜-코팅 유리, 세라믹, 알루미늄 또는 금속 기판과 같은 경질 기판이 제공된다.

발명의 상세한 설명

본원에 기재된 조성물은 예를 들면 스크린-프린팅 방법에 의해 기판 상에 후막 전도성 패턴을 형성하는 페이스트 조성물로서 사용하기에 적합하다. 이 조성물은 특히 자동차 산업에 사용하기 위한, 창문에 부착된 전기전도성 격자에 의해 서리 제거 및(또는) 안개제거될 수 있는 창문의 제조에서 부품으로서의 특별한 용도를 갖는다.

상기 조성물은 바람직하게는 약 $10\ \mu\Omega\text{cm}$ 보다 큰, 바람직하게는 약 $12\ \mu\Omega\text{cm}$ 보다 큰, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 $70\ \mu\Omega\text{cm}$ 의, 더더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 $50\ \mu\Omega\text{cm}$ 의 저항을 값을 나타낸다. 따라서, 본원에 사용된 용어 "저항을 증가시키는"이란 저항을 약 $10\ \mu\Omega\text{cm}$ 보다 큰, 바람직하게는 약 $12\ \mu\Omega\text{cm}$ 보다 큰, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 $70\ \mu\Omega\text{cm}$ 의, 더더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 $50\ \mu\Omega\text{cm}$ 의 저항을 값으로 증가시키는 것을 의미한다. 한 실시태양에서, 저항은 약 30 내지 약 $40\ \mu\Omega\text{cm}$ 의 범위이다.

본원에 사용된 용어 "미분(finely divided)"이란 400-메쉬 스크린 (미국 표준 체 기준)을 통과하기에 충분히 미세한 입자를 의미하는 것이다. 50% 이상의, 바람직하게는 90% 이상의, 더욱 바람직하게는 실질적으로 모든 입자가 0.01 내지 $20\ \mu\text{m}$ 의 크기 범위인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 실질적으로 모든 입자의 최대 치수는 약 $10\ \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 약 $5\ \mu\text{m}$ 이하이다.

바람직하게는, 성분들은, 성분 (a), (b) 및 (c)의 총량이 조성물의 약 50 내지 약 95 중량%가 되도록 하는 양으로 존재하며, 액상 비휘발은 조성물의 약 5 내지 약 50 중량%의 양으로 존재한다. 바람직한 실시태양에서, 성분 (a), (b) 및 (c)의 총량은 조성물의 약 60 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 70 내지 약 85 중량%의 범위이다.

화합물 (a), (b) 및 (c)는 일반적으로 본 발명의 조성물을 제조하는데 사용되는 실질적으로 모든 고체상 재료를 포함한다.

바람직하게는, 성분 (a)는 조성물에 존재하는 총 고체의 약 30 내지 약 99.4 중량%, 바람직하게는 약 50 내지 약 98 중량%, 더욱 바람직하게는 약 60 내지 약 90 중량%, 더더욱 바람직하게는 약 60 내지 약 75 중량%의 양으로 존재한다.

바람직하게는, 성분 (b)는 조성물에 존재하는 총 고체의 약 0.5 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 25 중량%, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 15 중량%의 양으로 존재한다.

바람직하게는, 성분 (c)는 조성물에 존재하는 총 고체의 약 1 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 20 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 20 중량%의 양으로 존재한다.

성분 (a)의 전기전도성 입자는 본 발명의 조성물의 생산에 적합한 임의의 형태일 수 있다. 예를 들면, 전기전도성 금속 입자는 금속 분말 또는 금속 플레이크 또는 그의 블렌드의 형태일 수 있다. 본 발명의 한 실시태양에서, 금속 입자는 분말 및 플레이크의 블렌드이다. 금속 분말 또는 플레이크의 입자 크기는 기술적인 효능 면에서 그 자체가 결정적인 것은 아니다. 그러나, 입자 크기는 큰 입자가 작은 입자 보다 더 낮은 속도로 소결되는 금속의 소결 특징에 영향을 미친다. 다른 크기 및 (또는) 비율의 분말 및(또는) 플레이크의 블렌드를 사용하여 당 업계에 공지된 바와 같이 소성 중에 전도체 배합물의 소결 특징을 조건에 맞게 할 수 있다. 그러나, 금속 입자는 일반적으로 스크린-프린팅인 그의 도포 방법에 적절한 크기를 가져야 한다. 금속 입자는 크기가 일반적으로 약 $20\ \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 약 $10\ \mu\text{m}$ 미만이어야 한다. 최소 입자 크기는 일반적으로 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 이다.

전도체 조성물의 전기전도성 성분 (a)에 바람직한 금속은 은이다. 약 $1.0\ \mu\text{m}$ 보다 큰 은 입자는 조성물에 더 많은 착색을 부여한다. 조성물은 $1.0\ \mu\text{m}$ 보다 큰 50 중량% 이상의 은 입자를 함유하는 것이 바람직하다. 은은 전형적으로 99% 이상 순수한 고순도일 것이다. 그러나, 전도층 또는 패턴의 전기적 요건에 따라서 덜 순수한 재료가 사용될 수 있다. 본 발명의 실시태양에서, 성분 (a)는 은 및 니켈 및(또는) 적합한 유도체의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 이러한 실시태양에 사용하기에 적합한 바람직한 니켈 유도체는 붕화 니켈 (Ni_3B)이다. 전형적으로, Ag:Ni 비는 약 1:1 내지 약 25:1, 바람직하게는 약 1.5:1 이상, 더욱 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 3:1일 것이다. 당 업계의 숙련인은 본원에서의 전기전도성 성분 (a) 및 그의 상대적인 양에 대한 기준은, 성분 (c)의 입자 자체가 전기전도성일 수는 있지만, 성분 (c) 및 그의 상대적인 양에 대한 기준을 포함하지는 않음을 이해할 것이다. 마찬가지로, 성분 (c)의 입자 및 그의 상대적인 양에 대한 기준은, 성분 (c)의 입자 자체가 전기전도성일 수는 있지만, 성분 (a)의 전기전도성 입자 및 그의 상대적인 양에 대한 기준을 포함하지 않는다.

본 발명에 사용되는 조성물에서의 성분 (c)는 다음 형태 중 하나 이상의 아연을 포함한다:

- (i) 금속성 아연 입자;
- (ii) 아연 함유 합금의 입자;
- (iii) 열의 작용 하에 실질적으로 금속으로 변환되는 아연 유도체.

바람직하게는, 성분 (c)의 입자는 금속성 아연 입자 및(또는) 아연 함유 합금의 입자이다. 더욱 바람직하게는, 성분 (c)의 입자는 금속성 아연 입자이다.

입자의 크기는 일반적으로 약 20 μm 이하, 바람직하게는 10 μm 미만이어야 한다. 최소 입자 크기는 일반적으로 약 0.1 μm 이다. 입자는 구형 또는 또는 회전타원체, 또는 플레이크 또는 분말 형태의 불규칙 형태, 또는 임의의 적합한 다른 형태일 수 있다.

첨가제로서 성분 (c)의 사용은 (i) 고저항율; 및 (ii) 높은 땀납 부착력; 바람직하게는 (iii) 저항율을 증가시키는데 다량의 충전제가 사용되는 조성물에 비해 첨가제의 농도 증가에 따른 저항율의 더욱 균일한 상승; 및 바람직하게는 (iv) 소성 온도에 따른 낮은 저항 변화를 나타내는 조성물을 제공한다. 또한, 아연은 비교적 저렴한 재료이며 저항율을 증가시키는 경제적인 방법이다.

본 발명에 사용하기에 적합한 무기 결합제는 소결 시에 기관, 예를 들면 유리 (강화 및 합판 유리 포함), 에나멜, 에나멜-코팅 유리, 세라믹, 알루미늄 또는 금속 기관에 금속을 결합시키는 작용을 하는 재료이다. 프릿(frit)으로도 알려진 무기 결합제는 미분 입자를 포함하며 본원에 설명된 조성물의 핵심 성분이다. 소성 중의 프릿의 연화점 및 점도, 및 금속 분말/플레이크 및 기관에 대한 그의 젖음 특성은 중요한 인자이다. 프릿의 입자 크기는 한정적인 것이 아니며 본 발명에 유용한 프릿은 전형적으로 약 0.5 내지 약 4.5 μm , 바람직하게는 약 1 내지 약 3 μm 의 평균 입자 크기를 가질 것이다.

무기 결합제는 조성물이 소성의 온도 (전형적으로 300 내지 700 $^{\circ}\text{C}$, 특히 580 내지 680 $^{\circ}\text{C}$)에서 소성되어 기관, 특히 유리 기관에 대해 적당한 소결, 젖음 및 부착을 나타낼 수 있도록 하기 위해 약 350 내지 620 $^{\circ}\text{C}$ 의 연화점을 갖는 프릿인 것이 바람직하다. 고용점 프릿 및 저융점 프릿의 혼합물을 사용하여 전도성 입자의 소결 특성을 조절할 수 있다는 것은 공지되어 있다. 특히, 고온 프릿은 저융점 프릿에 용해되고 그들은 함께 저융점 프릿 만을 함유하는 페이스트에 비해 전도성 입자의 소결 속도를 늦추는 것으로 생각된다. 이러한 소결 특징의 조절은 조성물이 장식용 에나멜(decorative enamel) 상에 프린트되고 소성될 때 특히 유리하다. (장식용 에나멜은 일반적으로 유기 매질에 분산된 1종 이상의 안료 산화물 및 유백제 및 유리 프릿으로 이루어진 페이스트이다.) 고용점 프릿은 500 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 연화점을 갖는 것으로 간주되며 저융점 프릿은 500 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 연화점을 갖는 것으로 간주된다. 고용점 프릿과 저융점 프릿의 용융 온도의 차이는 100 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 바람직하게는 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상이어야 한다. 다른 용융 온도를 갖는 3종 이상의 프릿의 혼합물이 사용될 수도 있다. 고용점 프릿과 저융점 프릿의 혼합물이 본 발명에 사용될 때, 그것은 일반적으로 4:1 내지 1:4의 중량 비로 사용된다.

본원에 사용되는 용어 "연화점(softening point)"은 ASTM C338-57의 섬유 신장 방법에 의해 얻어지는 연화 온도를 의미한다.

적합한 결합제는 붕산 납, 규산 납, 붕규산 납, 붕산 카드뮴, 붕규산 카드뮴 납, 붕규산 아연, 붕규산 카드뮴 나트륨, 규산 비스무스, 붕규산 비스무스, 규산 납 비스무스 및 붕규산 납 비스무스를 포함한다. 전형적으로, 고함량의 산화 비스무스, 바람직하게는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량% 이상의 산화 비스무스를 갖는 임의의 유리가 바람직하다. 개별 상으로서의 산화 납이 필요시에 첨가될 수도 있다. 그러나, 환경적인 면을 고려하여, 무연 결합제가 바람직하다. 유리 조성물의 예 (조성물 A 내지 I)는 하기 표 1에 나타나어져 있으며, 산화물 성분은 중량%로 표시된다.

[표 1]
유리 조성물

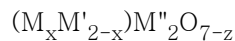
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Bi_2O_3	75.1	82.7			78.1	94.8	73.3	73.7	69.82
PbO	10.9	1.83	43.6	0.7					
B_2O_3	1.2	1.34	4.8	26.7					8.38
SiO_2	9.3	10.3	37.5	21.7	8.6	5.2	4.7	4.8	7.11
CaO	2.4	2.68	9.7	4.0					0.53
BaO				0.9					
ZnO				27.6	3.9			5.0	12.03
CuO					7.6		5.5		
CoO					1.8				

Al ₂ O ₃	1.1	1.22	4.3	5.7					2.13
Na ₂ O				8.7					
ZrO ₂				4.0					
GeO ₂							16.5	16.6	

유리 결합제는 통상의 유리 제조 기술에 의해, 소정의 성분들 (또는 그의 전구체, 예를 들면 B₂O₃의 경우 H₃BO₃)을 소정의 비율로 혼합하고 그 혼합물을 가열하여 용융물을 형성함으로써 제조된다. 당 업계에 공지된 바와 같이, 용융물이 완전히 액체가 되지만 가스 방출은 중지되도록 하는 시간 동안 피크 온도까지 가열이 수행되었다. 피크 온도는 일반적으로 1100-1500 °C, 일반적으로 1200-1400 °C이다. 용융물은 그후에 용융물을 냉각시킴으로써, 전형적으로 냉각 벨트 상에 붓거나 흐르는 냉각수 내로 부음으로써 급냉된다. 그후에, 입자 크기 감소는 필요에 따라 분쇄함으로써 이루어질 수 있다.

다른 전이 금속 산화물은 당 업계의 숙련인에게 공지된 바와 같이 무기 결합제의 일부로서 이용될 수도 있다. 아연, 코발트, 구리, 니켈, 망간 및 철의 산화물 또는 산화물 전구체는 통상적으로, 특히 알루미늄 기판과 같은 유리 기판 이외의 기판과 함께 사용된다. 이들 첨가제는 땀납 부착력을 개선시키는 것으로 알려져 있다.

무기 결합제는 또한 페이스트 기준으로 약 4 중량부 이하의 하기 화학식의 파이로클로 (pyrochlore) 관련 산화물을 함유할 수 있다:



상기 식에서,

M은 Pb, Bi, Cd, Cu, Ir, Ag, Y 중 하나 이상 및 원자 번호가 57-71인 희토류 금속 및 그의 혼합물로부터 선택되고,

M'은 Pb, Bi 및 그의 혼합물로부터 선택되고,

M''은 Ru, Ir, Rh 및 그의 혼합물로부터 선택되고,

X=0-0.5이고,

Z=0-1이다.

파이로클로 재료는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제3,583,931호에 기재되어 있다. 파이로클로 재료는 이 발명의 조성물에 대해 정착제로서 작용한다. 루테튬산 비스무스 구리 (Cu_{0.5}Bi_{1.5}Ru₂O_{6.75})가 바람직하다.

통상적으로, 전도성 조성물은 납 프릿을 기재로 한다. 현재의 독성 및 환경 규정을 충족시키기 위한 유리 조성물로부터 납의 제거는 젖음성, 열 팽창, 화장 및 성능 요건을 동시에 충족시키면서 소정의 연화 및 유동 특성을 얻는데 사용될 수 있는 결합제의 유형을 제한할 수 있다. 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제5,378,406호는 본원에 설명된 조성물에 모두 사용될 수 있는 구성성분 Bi₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, CaO, ZnO 및 B₂O₃ 기재의 일련의 저독성 무연 유리를 기재한다.

바람직한 실시태양에서, 프릿은 본원의 표 1에서 조성물 I이다.

상기한 조성물의 성분 (a) 내지 (c)는 일반적으로 액상 비히클 내에 분산되어 소정의 회로 패턴으로 프린트될 수 있는 반-유체 페이스트를 형성한다. 액상 비히클은 유기 매질이거나 수성일 수 있다. 바람직하게는, 액상 비히클은 유기 매질이다. 임의의 적합하게 불활성인 액체는 유기 매질로서 사용될 수 있다. 액상 비히클은 고체 및 기관의 적절한 젖음성, 페이스트 내의 입자의 비교적 안정한 분산, 양호한 프린팅 성능, 혹독한 취급을 견디기에 충분한 건조 필름 강도, 및 양호한 소성 특성을 제공해야 한다. 증점제, 안정화제 및(또는) 기타 통상의 첨가제 존재 또는 부재하의 각종 유기 액체는 본 발명의 조성물의 제조에 사용하기에 적합하다. 사용될 수 있는 유기 액체의 예는 알코올 (글리콜 포함); 그러한 알코올의 에스테르, 예를 들면 아세테이트, 프로피오네이트 및 디부틸 프탈레이트와 같은 프탈레이트; 송유와 같은 테르펜, 테르핀올 등; 저급 알

코울의 폴리메타크릴레이트와 같은 수지의 용액; 또는 송유 및 디에틸렌 글리콜의 모노부틸 에테르와 같은 용매 중의 에틸 셀룰로오스의 용액이다. 비히클은 또한 기관에 도포한 후에 신속한 경화를 촉진시키기 위해 휘발성 액체를 함유할 수도 있다.

바람직한 유기 매질은 임의로 예를 들어 디부틸 프탈레이트와 또는 디에틸렌 글리콜의 모노부틸 에테르 (부틸 카르비톨 (Carbitol)(상표명)로서 판매)와 배합된, 테르핀올 중의 에틸 셀룰로오스 (전형적으로, 9 대 1의 비)로 이루어진 증점제의 배합물을 기재로 한다. 추가의 바람직한 유기 매질은 에틸 셀룰로오스 수지 및 알파-, 베타- 및 감마-테르핀올의 용매 혼합물 (전형적으로, 8-15% 베타 및 감마-테르핀올을 함유하는 85-92% 알파-테르핀올)을 기재로 한다.

분산액 중의 액상 비히클 대 고체의 비는 상당히 변화될 수 있으며, 소정의 최종 배합물 점도에 의해 결정되며, 다시 시스템의 프린팅 요건에 의해 결정된다. 일반적으로, 양호한 적용 범위를 얻기 위해, 분산액은 상기한 바와 같이 약 50 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 60 내지 약 90 중량%의 고체, 및 약 5 내지 약 50 중량%, 바람직하게는 약 10 내지 약 40 중량%의 액상 비히클을 함유할 것이다.

조성물은 당 업계에 공지된 추가의 첨가제, 예를 들면 착색제 및 염색제, 레올로지 변형제, 정착제, 소결 억제제, 미가공 상태 변형제, 계면활성제 등을 더 포함할 수 있다.

조성물의 제조에서, 입상 무기 고체는 당 업계에 공지된 종래의 기술에 따라서, 통상의 액상 비히클과 혼합되고 3롤 밀 또는 분말-혼합기와 같은 적합한 장치에 의해 분산되어 현탁액을 형성한다. 결과 조성물은 일반적으로 예를 들어, 10 rpm 및 25 °C에서 #5 스핀들을 사용하여 브룩필드 HBT 점도계 상에 측정된 바와 같이, 4 초⁻¹의 전단 속도에서 약 10-500 Pa.s, 바람직하게는 약 10-200 Pa.s, 더욱 바람직하게는 약 15-100 Pa.s 범위의 점도를 갖는다. 본원에 기재된 조성물을 제조하기 위한 일반적인 절차는 아래에 설명하였다.

페이스트의 성분들은 용기에서 함께 칭량한다. 그후에, 성분은 기계적 혼합기에 의해 격렬하게 혼합되어 균일한 블렌드를 형성하고; 블렌드는 3롤 밀과 같은 분산 장치에 통과되어 입자의 양호한 분산액을 얻어, 예를 들어 스크린-프린팅에 의해 기관 상에 도포하는데 적합한 점도 및 레올로지를 갖는 페이스트형 조성물을 생산한다. 헤그만 (Hegman) 게이지를 사용하여 페이스트 중의 입자의 분산 상태를 확인한다. 이 장치는 한 말단 상에 25 μm (1 mil) 깊이인 강철 블록 내의 채널 및 다른 말단 상에 제로(zero) 깊이까지 이르는 램프로 이루어진다. 블레이드는 채널의 깊이를 따라서 페이스트를 끌어내리는데 사용된다. 응집체 직경이 채널 깊이 보다 큰 채널에서는 스크래치가 발생된다. 적합한 분산액은 전형적으로 10-18 μm 의 4번째 스크래치 지점을 제공할 것이다. 채널의 절반이 잘 분산된 페이스트로 커버되지 않은 지점은 전형적으로 3 내지 8 μm 이다. >20 μm 의 4번째 스크래치 측정치 및 >10 μm 의 "절반-채널" 측정치는 불충분하게 분산된 현탁액을 나타낸다.

그후에 조성물은 당 업계에 공지된 통상의 기술을 사용하여, 전형적으로 스크린 프린팅 방법에 의해 약 20-60 μm , 바람직하게는 약 35-50 μm 의 젖은 두께로 기관에 도포된다. 조성물은 통상적인 방법으로 자동 프린터 또는 수동 프린터를 사용하여 기관 상에 프린트될 수 있다. 바람직하게는, 자동 스크린 프린팅 기술은 인치 스크린 당 200- 내지 325-메쉬를 사용하여 이용된다. 프린트된 패턴은 소성 전에 200 °C 아래, 바람직하게는 약 150 °C에서 약 30초 내지 약 15분의 기간 동안 선택적으로 건조된다. 무기 결합제 및 미분 금속 입자 둘다를 소결시키기 위한 소성은 바람직하게는 약 200-500 °C에서, 이어서 약 30초 내지 약 15분 동안 지속되는, 약 500-1000 °C, 바람직하게는 약 600-850 °C의 최대 온도 기간에서 비히클의 연소를 가능하게 하는 온도 프로파일을 가진 환기 벨트 콘베이어 로에서 행해진다. 이에 이어서 냉각 주기, 임의로 제어된 냉각 주기가 실시되어, 과다-소결, 중간 온도에서의 불필요한 화학 반응 또는 지나치게 신속한 냉각으로부터 발생할 수 있는 기관 균열을 방지한다. 알루미늄 기관은 지나치게 신속한 냉각이 원인이 되는 균열에 대해 특히 민감하다. 전체 소성 절차는 바람직하게는 약 2 내지 60분에 걸쳐 진행될 것이며, 소성 온도에 이르기까지 약 1-25분, 소성 온도에서 약 10초 내지 약 10분 및 냉각시에 약 5초 내지 약 25분이 걸린다. 강화 유리 기관의 제조를 위해, 소성 온도에 이르기까지 약 1 내지 4분에 이어 신속한 냉각이 실시되는, 전체 소성 절차가 전형적으로 약 2 내지 5분에 걸쳐 진행되는 제어된 냉각 주기가 일반적으로 이용된다.

소성 후에 후막의 전형적인 두께는 약 3 μm 내지 약 40 μm , 바람직하게는 약 8 μm 내지 약 20 μm 이다.

본원에 기재된 조성물은 주로 자동차 글레이징, 특히 백라이트 내의 서리제거 또는 안개제거 소자와 같은 창문 내의 발열체의 제조에 사용하기 위한 것이다. 그 조성물은 또한 프린트된 에어리얼 또는 안테나와 같은 창문에 다른 전도 기능을 포함시키는데 사용될 수도 있다. 그러나, 코팅 조성물은 일반적으로 프린트 회로 및 발열체를 포함한 다양한 다른 분야에 이용될 수 있다. 예를 들면, 조성물은 온수 난방기구에서 기초판으로 사용될 수 있다. 전자 및 전기 산업 분야에서는 저비용의 발열체, 특히 스크린-프린트가능한 발열체를 일반적으로 필요로 하고 있다.

다음 절차를 이용하여 본원에 기재된 조성물을 평가하였다.

시험 절차

부착력

구리 클립 (Quality Product Gen. Eng. (Wickwar), UK로부터 얻음)을 350 내지 380 °C의 납땜 철 온도에서 70/27/3 Pb/Sn/Ag 납땜 합금을 이용하여 유리 기관 상의 소성된 전도성 패턴 (치수 10.2 cm x 5.1 cm x 3 mm)에 납땜하였다. 소량의 약 활성 로진 플럭스, 예를 들면 알파 615-25 (등록상표) (Alpha Metals Limited, Croydon, U.K.)를 사용하여 납땜 젖음을 향상시키고 부품 조립 중에 납땜 및 클립을 그 자리에 유지할 수 있으며, 그 경우에 플럭스는 새로운 플럭스 박막을 함유하는 얇은 접시를 사용하여 납땜에 도포된다. 부착력은 샤틸론 (Chattillon)(등록상표) 인장 시험기 모델 USTM 상에서 분 당 0.75 ± 0.1 인치 (분 당 1.91 ± 0.25 cm)의 인장 속도로 측정되었으며 인장 강도는 부착 파괴시에 기록되었다. 8개 샘플에 대한 부착 파괴의 평균 값이 측정되었다. 부착력은 바람직하게는 10 kg을 넘고, 더욱 바람직하게는 15 kg을 넘고, 더더욱 바람직하게는 20 kg을 넘어야 한다. 근본적인 부착력 파괴 방식은 다음과 같다:

- (a) 클립을 전도성 패턴으로부터 분리한다 (즉, 불량한 납땜 부착).
- (b) 전도성 패턴을 기관으로부터 분리한다 (즉, 불량한 기관 부착).
- (c) 유리 풀아웃/파쇄 (즉, 클립과 전도층 사이 및 전도층과 기관 사이의 결합 강도가 기관의 강도 보다 크다).
- (d) 납땜 내에서의 파괴.

저항 및 저항율

유리 기관 상의 소성된 전도성 패턴 (치수 10.2 cm x 5.1 cm x 3 mm)의 저항은 1 내지 900 Ω에 사용하기 위해 보정된 젠래드 (GenRad) 모델 1657 RLC 브릿지 또는 등가물을 사용하여 측정하였다. 전도층의 두께는 검색 분석기와 같은 두께 측정 장치를 사용하여 측정된다 (예를 들면, 스프링 부하된 철판을 사용하여 기관 표면을 2차원적으로 분석하는 접촉 측정 장치인 TALYSURF; 임의의 높이 변화는 철판을 편향시킬 것이며 이 변화는 차트 기록기와 같은 기록기 상에 등록되고; 기저선과 평균 높이의 차이는 프린트 두께를 제공한다). 패턴의 저항은 전도성 트랙이 납땜 패드를 만나는 지점에 프로브 팁을 놓아서 측정하였다. 층의 벌크 저항율 (두께-표준화됨)은 패턴에 대한 측정된 저항을 패턴 내의 사각형의 수로 나눔으로써 결정되며, 여기서 사각형의 수는 트랙의 폭으로 나누어진 전도성 트랙의 길이이다. 저항율 값은 표준화된 두께, 본원에서는 10 μm에서 mΩ/□로서 얻어지며, 본원에서는 μΩcm의 단위로 제시된다.

입자 크기

조성물 내의 입자 크기는 ASTM D1210-79에 따라서 헤그만 타입 그라인드 게이지를 사용하여 측정된다.

화학적 내구성

탈이온수 중의 1% 빙초산의 용액을 이 시험에 사용하였다. 그 위에 소성된 전도성 패턴을 갖는 유리 기관 (50 x 100 mm)을 절반이 시험 용액으로 충전된 플라스틱 용기에 넣었다. 그후에, 용기를 밀폐하고 상온에서 정치하였다. 시험 기관을 96, 168 및 336시간 후에 제거하고, 건조시키고, 리프트 시험으로 분석하였다. 리프트 시험은 0.75 inch (19.1 mm) 폭의 마스킹 테이프 (Niceday (상표명))를 기관 상에 붙이고 약 1초 안에 재빠르게 제거하는 것으로 이루어진다. 리프트 시험의 결과는 테이프로 제거된 필름 면적의 대략의 백분율로서 제시된다.

본 발명은 이제 다음 실시예를 참고로 설명될 것이다. 실시예가 본 발명을 제한하지 않으며 세부 사항이 본 발명의 영역에서 벗어나지 않고 변형될 수 있음을 이해할 것이다.

실시예

실시예 1-4

전도성 패턴은 상기한 방법을 이용하여 제조되었다. 사용된 아연 입자는 서브-100 메쉬 회전타원체 입자였다. 은 입자는 50%의 구형 은 입자 (표면적 $0.80\text{--}1.40\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) 및 50%의 플레이크 은 입자 (표면적 $0.60\text{--}0.90\text{ m}^2\text{g}^{-1}$)의 혼합물이었다. 사용된 유리는 본원의 표 1에서 조성물 I였다. 액상 비히클은 디에틸렌 글리콜의 모노부틸 에테르 (부틸 카르비톨 (Carbitol)(상표명)로서 판매)와 배합된 테르핀올 중의 에틸 셀룰로오스 (9 대 1의 비)였다. 기관은 플로트 유리 (비-강화) 기관이었다. 소성된 필름 두께는 8 내지 $20\text{ }\mu\text{m}$ 였다. 모든 부분은 달리 명시하지 않으면 피크 소성 온도가 $660\text{ }^\circ\text{C}$ 인 벨트 퍼니스를 통해 소성되었으며, 샘플은 피크 온도에서 약 72초를 소비한다. 퍼니스에서의 총 도착지 통과 시간은 약 21분이었다.

패턴의 저항을 및 땀납 부착력은 상기 절차에 따라서 조성물의 함수로서 측정되었으며 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]
조성물의 함수로서의 부착 강도 (W) 및 저항율 (ρ)

실시예	은 (고체 %)	유리 (고체 %)	성분 (c) (고체 %)	ρ ($\mu\Omega\text{cm}$)	W (Kg)
1	84.11	4.21	11.68	7.45	19.77
2	75.32	3.82	20.86	38.35	16.08
3	74.17	17.18	8.65	14.46	19.30
4	51.02	17.73	31.25	97.10	12.50

상기 데이터는 아연 함유 조성물이 땀납 부착력을 유지하면서 증가된 저항율을 나타내는 전도성 패턴의 제조를 가능하게 함을 입증한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기관 상의 전기전도성 패턴의 제조에서 상기 전기전도성 패턴의 땀납 부착력을 유지하면서 저항율을 증가시키는데 사용하기 위한, 액상 비히클에 분산된 성분 (a) 전기전도성 재료; (b) 1종 이상의 무기 결합제; 및 (c) 아연의 미분 입자를 포함하는 전도체 조성물.

청구항 2.

액상 비히클에 분산된 성분 (a) 전기전도성 재료; (b) 1종 이상의 무기 결합제; 및 (c) 아연의 미분 입자를 포함하는 조성물을 전기전도성 패턴의 제조에 이용하는 것을 포함하는, 전기전도성 패턴의 땀납 부착력을 유지하면서 저항율을 증가시키는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 액상 비히클이 유기 매질인 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 성분 (c)가 금속성 아연 입자를 포함하는 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 성분 (c)가 아연 함유 합금의 입자를 포함하는 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 전기전도성 입자가 은 입자인 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 입자의 50% 이상이 0.01 내지 20 μm 의 범위인 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 성분 (a), (b) 및 (c)의 총량이 조성물의 50 내지 95 중량%인 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 성분 (a)가 조성물에 존재하는 총 고체의 50 내지 98 중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 성분 (b)가 조성물에 존재하는 총 고체의 2 내지 15 중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 성분 (c)가 조성물에 존재하는 총 고체의 2 내지 15 중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 12.

제1항 및 3항 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 전기전도성 패턴의 상기 제조가 액상 비히클에 분산된 성분 (a) 전기전도성 재료; (b) 1종 이상의 무기 결합제; 및 (c) 아연의 미분 입자를 포함하는 조성물을 기판에 도포하고, 코팅된 기판을 소성하여 미분 입자를 기판에 소결시키는 것을 포함하는 조성물.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 제조가 스크린-프린팅 방법을 포함하는 조성물.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

액상 비히클에 분산된 (a) 전기전도성 재료 및 (b) 1종 이상의 무기 결합제의 미분 입자를 포함하는 조성물에 (c) 아연의 미분 입자를 혼입하는 것을 포함하는, 상기 조성물로 제조된 전기전도성 패턴의 저항율을 증가시키는 방법.

청구항 16.

제2항에 있어서, 상기 액상 비히클이 유기 매질인 방법.

청구항 17.

제2항에 있어서, 성분 (c)가 금속성 아연 입자를 포함하는 방법.

청구항 18.

제2항에 있어서, 성분 (c)가 아연 함유 합금의 입자를 포함하는 방법.

청구항 19.

제2항에 있어서, 상기 전기전도성 입자가 은 입자인 방법.

청구항 20.

제2항에 있어서, 입자의 50% 이상이 0.01 내지 20 μm 의 범위인 방법.

청구항 21.

제2항에 있어서, 성분 (a), (b) 및 (c)의 총량이 조성물의 50 내지 95 중량%인 방법.

청구항 22.

제2항에 있어서, 성분 (a)가 조성물에 존재하는 총 고체의 50 내지 98 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 23.

제2항에 있어서, 성분 (b)가 조성물에 존재하는 총 고체의 2 내지 15 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 24.

제2항에 있어서, 성분 (c)가 조성물에 존재하는 총 고체의 2 내지 15 중량%의 양으로 존재하는 방법.

청구항 25.

제2항 및 16항 내지 24항 중 어느 한 항에 있어서, 전기전도성 패턴의 상기 제조가 액상 비히클에 분산된 성분 (a) 전기전도성 재료; (b) 1종 이상의 무기 결합제; 및 (c) 아연의 미분 입자를 포함하는 조성물을 기판에 도포하고, 코팅된 기판을 소성하여 미분 입자를 기판에 소결시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 26.

제25항에 있어서, 상기 제조가 스크린-프린팅 방법을 포함하는 방법.

청구항 27.

제7항에 있어서, 입자의 90% 이상이 0.01 내지 20 μm 의 범위인 조성물.

청구항 28.

제20항에 있어서, 입자의 90% 이상이 0.01 내지 20 μm 의 범위인 방법.