(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.[7]
H01B 1/20

(11) 공개번호 특2001-0014552
(43) 공개일자 2001년02월26일

(21) 출원번호 10-2000-0011718
(22) 출원일자 2000년03월09일
(30) 우선권주장 1999-63610 1999년03월10일 일본(JP)
(71) 출원인 도요 보세키 가부시키가이샤 시바타 미노루
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 도지마하마 2쵸메 2반 8고
(72) 발명자 다치카히로시
일본국시가켄오쯔시가타타2-1-1도요보세키연구센터내
아오키다카오
일본국시가켄오쯔시가타타2-1-1도요보세키연구센터내
곤도다카시
일본국시가켄오쯔시가타타2-1-1도요보세키연구센터내
(74) 대리인 서종완

심사청구 : 없음

(54) 도전성 페이스트

요약

본 발명은 멤브레인회로에 있어서, 저온 · 단시간 건조에서도 내굴곡성이 양호한 회로재료를 제공하는 것이다.

본 발명은 은분말을 주성분으로 하는 도전분말(A), 수평균분자량이 3000 이상인 폴리에스테르수지(B)를 포함하는 결합제 및 용제(D)를 주성분으로 하는 도전성 페이스트에 있어서, 상기 폴리에스테르수지(B)의 총 산성분 중 방향족 디카르복실산이 70mol% 이상이고, 상기 폴리에스테르수지 중에 폴리알킬렌글리콜 및/또는 폴리카프로락톤의 반복단위가 1~40 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 도전성 페이스트에 관한 것이다.

대표도

도1

색인어

도전성 페이스트, 도전분말, 멤브레인 회로, 폴리에스테르수지

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예에서 사용된 은분말의 주사전자현미경 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 도전성 페이스트에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 도전성 페이스트를 필름 또는 기판 상에 도포 또는 인쇄, 경화하는 것에 의해 도전성을 부여하여, 회로를 형성하거나, 전자부품의 단자나 리드(reed)선의 접착을 하거나, 전자파장해(EMI)로부터 전자장치를 보호하는 것에 이용하는 도전성 페이스트에 관한 것으로서, 특히 높은 도전성과 내굴곡성, 미세 패턴(fine pattern) 인쇄성이 요구되는 회로용에 알맞은 도전 페이스트에 관한 것이다.

PET 필름 등에 도전성 페이스트를 인쇄한 멤브레인 회로는 비용도 저렴하고 무게도 가벼워서, 키보드나 스위치 등에 널리 사용되고 있다. 그러나, 해마다 그 요구되는 특성이 엄격해져서, 종래 이상의 고도의 내굴곡성이나 커넥터 사용시의 내삽발성(耐揷拔性), 내블록킹성, 보다 우수한 미세 패턴 인쇄성 등이 요구되고 있으며, 더 나아가 최근에는 비용절감을 목적으로 하는 생산성 향상이나 기재 PET 필름의 어닐링

(annealing) 생략을 위한 저온 ·단시간 경화가 강력하게 요망되고 있다.

공지의 도전성 페이스트로서는, 일본특허공개 소59-206459호 공보가 있다. 이것은 폴리부타디엔계수지와 이소시아네이트기를 옥심계 화합물이나 카프로락탐으로 블록화한 블록화 이소시아네이트 화합물을 결합제로 사용한 멤브레인 회로용의 은페이스트로서, 비교적 양호한 내굴곡성을 갖고 있으나, 경화성이 나쁘고, 경화조건의 하나로서 120℃에서 60분, 150℃에서 30분 이상이 걸린다는 문제점이 있다. 또한, 내굴곡성을 내기 위해 상당히 연질의 결합제를 사용하고 있어, 내커넥터-삽발성, 내커넥터-블록킹성도 불량이다.

또한, 일본특허공개 평1-159906호 공보에는 플레이크상(비늘상) 은분말, 공중합 폴리에스테르 수지 및 블록화 이소시아네이트 화합물을 결합제로 사용한 내굴곡성이 우수한 은페이스트가 개시되어 있으나, 양호한 내굴곡성을 얻기 위해서는 150℃에서, 30분정도의 고온경화가 필요하고, 이를 저온에서 경화하면 내굴곡성이 현저히 나빠지며, 밀착성, 경도도 불량하게 된다.

저온경화성을 개선한 것으로서는 이미다졸로 블록화한 블록화 이소시아네이트를 경화제로 사용한 것으로서 일본특허공개 소60-223871호 공보가 있다. 이것은 비교적 단시간에 경화할 수 있는 것이나 120~150℃의 고온가열이 필요하다. 또한, 포트 라이프(pot life)를 갖는 결점이 있어, 장기저장을 위해서는 냉장이 필요하여, 여름철의 수송시에 문제가 있다.

일본특허공개 평9-306240호 공보에는 특수한 형상의 은분말을 사용하는 것에 의해 내굴곡성이 개선된다는 것이 개시되어 있다. 이것은 염화비닐초산비닐 공중합체를 결합제로 사용한 경우에 있어서, 경화제가 없는 저온건조형에 있어서도 비교적 내굴곡성이 양호하여 굴곡부분의 R이 2㎜ 정도인 굴곡에는 견디지만, R이 0㎜인 360도 굴곡과 같은 엄격한 조건에서는 불량이다.

이와 같이 종래기술에서는, 양호한 내굴곡성을 부여하기 위해서는 경화제를 배합한 열경화형으로 할 필요가 있어, 저온 ·단시간 경화가 곤란하기도 하고, 비교적 경화성이 좋은 것은 저장안정성에 문제가 있다. 또한, 종래기술의 폴리에스테르수지나 염화비닐공중합체를 결합제로 사용한 경화제를 포함하지 않은 건조형의 것은 내굴곡성이 현저히 뒤떨어지기 때문에 용도가 한정된다는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이와 같은 문제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 놀랍게도 수평균분자량이 3000이상이고, 총 산성분 중 방향족 디카르복실산이 70mol% 이상이며, 폴리알킬렌글리콜 및/또는 폴리카프로락톤의 반복단위가 수지 중에 1~50 중량% 포함된 폴리에스테르수지를 결합제로 사용하는 것에 의해, 경화제 없이도 우수한 내굴곡성을 얻을 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다. 본 발명의 도전성 페이스트는 본질적으로 경화제를 포함하지 않기 때문에, 내굴곡성, 저온 ·단시간 경화 및 양호한 저장안정성을 모두 갖추어, 종래 기술의 문제점을 극복할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 도전분말(A), 수평균분자량이 3000 이상인 폴리에스테르수지(B)를 포함한 결합제 및 용제(D)를 주성분으로 하는 도전성 페이스트에 있어서, 상기 폴리에스테르수지(B)의 총 산성분 중 방향족 디카르복실산이 70mol% 이상이고, 상기 폴리에스테르수지 중에 폴리알킬렌글리콜 및/또는 폴리카프로락톤의 반복단위가 1~50 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 도전성 페이스트이다.

본 발명에 사용하는 도전분말(A)은, 은분말 단독 또는 은분말을 주성분으로 한 것이 바람직하다. 은분말의 형상으로서는, 공지의 플레이크상(비늘상), 구상, 수지(dendrite)상, 일본특허공개 평9-306240호 공보에 기재되어 있는 구상의 일차 입자가 3차원상으로 응집한 형상 등이 있지만, 이 중 플레이크상 은분말, 전술한 구상의 일차 입자가 3차원상으로 응집한 형상의 은분말이 특히 바람직하다. 도전분말로서는, 은분말 이외에 카본블랙, 흑연분말 등의 탄소계 충전제, 금분말, 백금분말, 팔라듐분말 등의 귀금속분말, 동분말, 니켈분말, 알루미늄분말, 황동분말 등의 비귀금속분말, 은 등의 귀금속으로 도금, 합금화한 비귀금속분말, 실리카, 활석, 운모, 황산바륨 등의 무기충전제 등을 은분말에 혼합하여 사용할 수 있지만, 도전성, 내습성 등의 환경특성 및 비용면에서, 카본블랙, 흑연분말을 총 도전분말 중에 20 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 10 중량% 이하로 배합하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용하는 도전분말(A)의 배합량은 (A)/결합제의 비가 60/40~95/5(중량비)인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80/20~90/10이다. (A)가 (A)/결합제의 비에 있어서 60/40 미만에서는 양호한 도전성, 내굴곡성을 얻을 수 없고, 95/5를 넘으면 내굴곡성, 밀착성, 인쇄성이 저하하기 때문에 바람직하지 못하다.

본 발명에 사용되는 결합제는, 총 산성분 중 방향족 디카르복실산이 70mol% 이상이고, 폴리알킬렌글리콜 및/또는 폴리카프로락톤의 반복단위가 폴리에스테르수지 중에 1~50 중량% 포함된 것을 특징으로 하는 수평균분자량이 3,000 이상인 폴리에스테르수지(B)를 포함한다. 이러한 폴리에스테르를 결합제로 사용하는 것에 의해, 놀랍게도 경화제를 배합하지 않더라도 우수한 내굴곡성을 얻을 수 있다.

폴리에스테르수지(B)의 수평균분자량은 바람직하게는 8,000 이상, 더욱 더 바람직하게는 15,000 이상이다. 수평균분자량이 3,000 미만이면 내굴곡성이 저하한다. 또한, 페이스트 점도가 저하되어서 바람직하지 않다.

폴리에스테르수지(B)는 총 산성분 중 방향족 디카르복실산이 70mol% 이상이며, 바람직하게는 80mol% 이상, 더욱 더 바람직하게는 90mol% 이상이다. 방향족 디카르복실산이 70mol% 미만에서는 도막의 강도가 저하하여, 내굴곡성, 경도, 내커넥터성 등이 저하한다.

폴리에스테르수지(B)는 폴리알킬렌글리콜 및/또는 폴리카프로락톤의 반복단위를 폴리에스테르수지 중에 1~50중량% 포함한다. 이들이 1 중량% 미만이면 경화제를 배합하지 않는 경우에 있어서 양호한 내굴곡성을 얻을 수 없고, 50 중량%를 넘으면 지나치게 연질로 되기 때문에 내굴곡성, 경도, 내커넥터성 등의 도막물성이 저하된다. 폴리알킬렌글리콜 및/또는 폴리카프로락톤의 반복단위의 함유량은 보다 바람직하게는 1~

40 중량%, 더욱 더 바람직하게는 2～30 중량%, 특히 바람직하게는 3～20 중량%이다.

폴리에스테르수지(B)의 유리 전이점 온도는 내굴곡성과 경도의 면에서 0～45 ℃가 특히 바람직하다.

폴리에스테르수지(B)는 공지의 방법에 따라 상압(常壓) 또는 감압하에서 축중합하여 얻은 것을 사용하는 것도 가능하다.

폴리알킬렌글리콜로서는, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리 테트라메틸렌글리콜 및 이들의 공중합물 등을 들 수 있다. 이들 폴리알킬렌글리콜은 각종 분자량의 것을 폴리에스테르수지로 공중합하여 사용할 수 있지만, 바람직한 분자량은 200～5000이다. 또한, 폴리카프로락톤은 ε-카프로락톤 등의 고리상 에스테르화합물을 그대로 공중합하거나, 폴리에스테르수지를 중합한 후에 180～230℃에서 ε-카프로락톤 등의 고리상 에스테르를 후부가(개환부가)하여 블록공중합체로서 사용한다. 이 중, 내굴곡성의 면에서, 폴리테트라메틸렌글리콜의 공중합 또는 ε-카프로락톤의 후부가에 의한 블록공중합체가 보다 바람직하다.

폴리에스테르수지(B)로 공중합하는 방향족 디카르복실산으로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등을 들 수 있다. 이 중, 물성면 및 용제 용해성에서 테레프탈산과 이소프탈산을 병용하는 것이 바람직하다. 그 이외의 디카르복실산으로서는, 호박산, 글루타르산, 아디프산, 세바스산, 도데칸디카르복실산, 아젤라산 등의 지방족 디카르복실산, 탄소수 12～28의 2염기산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,3-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 4-메틸헥사히드로무수프탈산, 3-메틸헥사히드로무수프탈산, 2-메틸헥사히드로무수프탈산, 디카르복시 수소첨가 비스페놀 A, 디카르복시 수소첨가 비스페놀 S, 이합체산, 수소첨가 이합체산, 수소첨가 나프탈렌디카르복실산, 트리시클로데칸디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산, 히드록시안식향산, 젖산 등의 히드록시카르복실산을 들 수 있다.

또한, 발명의 내용을 손상하지 않는 범위에서, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산 등의 다가 카르복실산, 푸마르산 등의 불포화 디카르복실산, 더 나아가, 5-술포이소프탈산나트륨염 등의 술폰산 금속염기 함유 디카르복실산을 병용하더라도 좋다. 또한, 폴리에스테르수지를 중합한 후, 무수트리멜리트산, 무수프탈산 등의 산무수물을 후부가하여 산가를 부여하더라도 좋다.

폴리에스테르수지(B)에 사용되는 그 밖의 글리콜로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 2-메틸-1,5-펜탄디올, 2,2-디에틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올 등의 알킬렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,2-시클로헥산디메탄올, TCD 글리콜 등의 지환족 글리콜, 이합체 디올, 비스페놀 A의 알킬렌옥시드 부가물, 비스페놀 F의 알킬렌옥시드 부가물 등을 들 수 있다. 이 중, 에틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 1,4-부탄디올, 비스페놀 A의 알킬렌 옥시드 부가물이 내굴곡성, 용해성의 면에서 특히 바람직하다.

또한, 발명의 내용을 손상하지 않는 범위에서, 트리메틸롤에탄, 트리메틸롤프로판, 글리세린, 펜타에리쓰리톨, 폴리글리세린 등의 다가 폴리올을 병용해도 좋다.

또한, 결합제로서는, 본 발명의 폴리에스테르수지(B)에, 그 이외의 공중합 폴리에스테르수지, 폴리에스테르우레탄수지, 폴리에테르우레탄수지, 폴리카보네이트우레탄수지, 염화비닐·초산비닐공중합체, 에폭시수지, 페놀수지, 아크릴수지, 폴리아크릴로니트릴계수지, 폴리부타디엔계수지, 수소첨가 폴리부타디엔계수지, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스·아세테이트·부틸레이트(CAB), 셀룰로오스·아세테이트·프로피오네이트(CAP) 등의 변성 셀룰로오스류 등을 특성을 떨어뜨리지 않는 범위에서 배합할 수 있다.

이 중 PET 필름을 기재로서 사용하는 경우에는 내굴곡성과 기재에 대한 밀착성의 면에서, 공중합폴리에스테르수지, 폴리에스테르우레탄수지, 염화비닐·초산비닐 공중합체가 특히 바람직하다.

또한, 저온·단시간 경화성을 손상하지 않는 범위에서, 폴리에스테르수지(B)와 반응할 수 있는 경화제(C)를 배합하더라도 좋다. 경화제(C)의 바람직한 배합량은, 폴리에스테르수지(B) 100 중량부에 대하여 1～10 중량부이다. 경화제(C)의 종류는 한정되지 않지만 접착성, 내굴곡성, 경화성 등에서 이소시아네이트 화합물이 특히 바람직하다. 더 나아가, 이들 이소시아네이트 화합물은 블록화하여 사용하는 것이 저장안정성의 면에서 바람직하다. 이소시아네이트 화합물 이외의 경화제로서는, 메틸화멜라민, 부틸화멜라민, 벤조구아나민, 요소수지 등의 아미노수지, 산무수물, 이미다졸류, 에폭시수지, 페놀수지 등의 공지의 화합물을 들 수 있다.

경화제(C)로서 사용되는 이소시아네이트 화합물로서는, 방향족, 지방족의 디이소시아네이트, 3가 이상의 폴리이소시아네이트가 있고, 저분자화합물, 고분자화합물 중 어느 것이라도 좋다. 예를 들면, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 수소화디페닐메탄디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네트, 수소화크실렌디이소시아네트, 이소포론디이소시아네이트 또는 이들 이소시아네이트 화합물의 3량체 및 이들 이소시아네이트 화합물의 과잉량과, 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸롤프로판, 글리세린, 소르비톨, 에틸렌디아민, 모노에탄올아민, 디에탄올 아민, 트리에탄올아민 등의 저분자 활성수소 화합물 또는 각종 폴리에스테르폴리올류, 폴리에테르폴리올류, 폴리아미드류의 고분자 활성수소 화합물 등과 반응시켜 얻어지는 말단이소시아네이트기 함유 화합물을 들 수 있다.

경화제(C)로서 사용되는 블록이소시아네이트화제로서는, 예를 들면 페놀, 티오페놀, 메틸티오페놀, 에틸티오페놀, 크레졸, 크실레놀, 레조르시놀, 니트로페놀, 클로로페놀 등의 페놀류, 아세톡심, 메틸에틸케토옥심, 시클로헥사논옥심 등의 옥심류, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알코올류, 에틸렌클로로히드린, 1,3-디클로로-2-프로판올 등의 할로겐 치환 알코올류, t-부탄올, t-펜탄올 등의 제3급 알코올류, ε-카프로락탐, δ-발레로락탐, γ-부티로락탐, β-프로피오락탐 등의 락탐류를 들 수 있고, 그 밖에도 방향족 아민류, 이미드류, 아세틸아세톤, 아세트산에스테르, 말론산에틸에스테르 등의 활성메틸렌화합물, 메르캅탄류, 이민류, 이미다졸류, 요소류, 디아릴화합물류, 중아황산나트륨 등도 들 수 있다. 이 중, 경화성에서 옥심류, 이미다졸류, 아민류가 특히 바람직하다.

이들 경화제에는, 그 종류에 따라 선택되는 공지의 촉매 또는 촉진제를 병용할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 용제(D)는 그 종류에 제한이 없고, 에스테르계, 케톤계, 에테르에스테르계, 염소계, 알코올계, 에테르계, 탄화수소계 등을 들 수 있다. 이 중, 스크린 인쇄를 하는 경우에는 에틸카르비톨아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트, 이소포론, 시클로헥사논, γ-부티로락톤 등의 고비등점 용제가 바람직하다.

이하, 실시예를 사용하여 본발명을 설명한다. 실시예 중, 단지 '부'라고 표시되어 있는 것은 중량부를 가리킨다. 또한, 각 측정항목은 이하의 방법에 의한다.

1. 환원점도, ηsp/c (dl/g)

샘플수지를 페놀/테트라클로로에탄(60/40 중량비)혼합용매에 0.400g/100㎖의 농도로 용해하여, 오스트발트 점도계를 사용하여 30℃에서 측정했다.

2. 분자량

GPC에 의해 폴리스티렌 환산의 수평균분자량을 측정했다.

3. 유리 전이점 온도(Tg)

시차주사열량계(DSC)를 사용하여, 20℃/분의 승온속도로 측정했다. 샘플은 시료 5㎎을 알루미늄 압력캡(pressure cap)형 용기에 넣어 크림프(crimp)했다.

4. 산가

시료 0.2g를 정량하여 20㎖ 클로로포름에 용해했다. 이어서, 0.01N 수산화칼륨(에탄올용액)으로 적정하여 구했다. 지시약으로는 페놀프탈레인용액을 사용했다.

5. 시편의 작성

도전성 페이스트를 두께 100㎛의 어닐링 처리 PET 필름에 건조 후의 막두께가 8～10㎛가 되도록 선폭 0.5㎜, 길이 75㎜의 패턴(내굴곡시험용)과 폭 25㎜, 길이 50㎜의 패턴(비저항측정용)을 스크린인쇄했다. 이것을, 컨베이어식의 원적외선 오븐을 사용하여, 기재필름의 표면온도 120℃, 3분의 조건으로 건조시킨 것을 시편으로 하였다.

6. 비저항

5에서 작성한 시편을 사용하여, 막두께와 4 탐침저항측정기를 사용하여 시트저항 막두께를 측정하여, 이들로부터 비저항을 산출했다.

7. 내굴곡성

5에서 작성한 시편을 가중 50g/$㎝^2$, R=0의 조건으로 동일개소에서 360도굴곡을 5회 반복하여 도체의 저항변화율로 평가했다.

내굴곡성(%)={(R-R_0)/R_0} ×100

단지, R_0=초기 회로 저항 R=굴곡시험 후의 저항치

8. 저장안정성

도전성 페이스트를 폴리에틸렌제 용기에 넣어, 밀봉한 것을 40℃에서 1개월 저장했다. 저장 후에 점도 및 여러 가지 물성을 측정했다.

양호: 현저한 점도변화가 없고, 초기의 여러 가지 물성을 유지하고 있다.

불량: 상당한 점도상승이 확인되고, 인쇄성 등 여러 가지 물성의 저하가 확인된다.

9. 경도

5에서 작성한 시편을 두께 2㎜의 SUS 304판 상에 놓고, JIS S-6006에 규정된 고급연필을 사용하여, JIS K-5400에 따라 측정하여, 상처의 유무로 판단했다.

합성예 : 폴리에스테르수지 a

구비류 정류탑을 구비한 4구 플라스크에 디메틸테레프탈산 97부, 디메틸이소프탈산 97부, 에틸렌글리콜 71부, 네오펜틸글리콜 89부, 폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650) 33부, 테트라부틸티타네이트 0.1부를 넣고, 180℃에서 3시간 에스테르 교환을 했다. 다음, 1㎜Hg 이하까지 서서히 감압하여, 240℃에서 1시간 중합했다. 얻어진 폴리에스테르수지 a의 조성은, 테레프탈산/이소프탈산//에틸렌글리콜/네오펜틸글리콜/폴리테트라메틸렌글리콜(분자량 650)=50/50//43/52/5 (몰비)였고, 폴리머 중의 폴리테트라메틸렌글리콜의 함유량은 13%였으며, 환원점도 0.35dl/g, 수평균분자량 7,000, 산가 1.5㎎KOH/g, 유리 전이점 온도=14℃였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

합성예 : 폴리에스테르수지 b, c

폴리에스테르수지 a의 합성예와 동일하게 합성했다. 결과를 표 1에 나타내었다.

합성예 : 폴리에스테르수지 d

구비류 정류탑을 구비한 4구 플라스크에 디메틸테레프탈산 97부, 디메틸이소프탈산 97부, 에틸렌글리콜 71부, 네오펜틸글리콜 89부, 테트라부틸티타네이트 0.1부를 넣고, 180℃에서 3시간 에스테르 교환을 했다. 다음, 1㎜Hg 이하까지 서서히 감압하여, 240℃에서 1시간 중합했다. 이어서, 질소대기 중에서 210℃로 냉각하여, ε-카프로락톤 34부를 넣고, 30분 부가반응시켰다. 얻어진 폴리에스테르수지 d의 조성은,테레프탈산/이소프탈산//에틸렌글리콜/네오펜틸글리콜//폴리ε-카프로락톤=50/50//45/55//30 (몰비)였고, 폴리머 중의 폴리ε-카프로락톤의 함유량은 14 중량%였으며, 환원점도 1.20d1/g, 수평균분자량 40,000, 산가 2.0mgKOH/g, 유리 전이점 온도=26℃였다. 결과를 표 1에 나타내었다.

비교합성예 : 비교 폴리에스테르수지 e, f

폴리테트라메틸렌글리콜을 포함하지 않는 것을 제외하고는 폴리에스테르수지 a의 합성예와 동일하게 하여, 비교 폴리에스테르수지 e, f를 합성했다. 결과를 표 2에 나타내었다.

비교합성예 : 비교 폴리에스테르수지 g

폴리에스테르수지 a의 합성예와 동일하게 하여, 비교 폴리에스테르수지 g를 합성했다. 결과를 표 2에 나타내었다.

비교합성예 : 비교 폴리에스테르수지 h

폴리에스테르수지 d의 합성예와 동일하게 하여, 비교 폴리에스테르수지 h를 합성했다. 결과를 표 2에 나타내었다.

은분말 A-1의 조정

시판 플레이크상 은분말을 그대로 사용했다. 광산란법에 의한 평균입자 직경은 4.5㎛, 비표면적 0.7㎡/g였다.

은분말 A-2의 조정

농도 37%의 초산은 수용액 275부와 농도 18%의 수산화나트륨 수용액 220부를 40~50℃에서 교반하에 반응시키고, 반응종료 후에 증류수 70부를 첨가했다. 이어서, 이것에 농도 23%의 포르말린 수용액 60부를 가하고, 30~40℃에서 반응시켰다. 반응종료 후의 pH는 8이었다.

얻어진 은분말을 여과하여, 수세, 탈수를 되풀이한 후, 메탄올로 치환한 뒤에 여과하여, 80℃에서 24시간 감압건조했다.

얻어진 은분말은 도 1에 도시된 바와 같이, 구상의 일차 입자가 3차원상으로 응집한 형상을 가지며, 일차입자의 평균 입자 직경은 주사 전자 현미경 사진으로 0.5㎛였고, 2차입자의 평균 입자 직경은 광산란법에 의해 측정한 바에 의하면 11㎛였으며, 비표면적은 1.62㎡/g였다. 또한, 이 2차입자는 3체-롤에 의한 분산 공정에서는 파괴되지 않고, 그 구조를 유지할 수 있는 것이다.

실시예 1

은분말 A-1 89부, 폴리에스테르수지 (a)의 부틸셀로솔브아세테이트 용해품 11고형부, 평탄화제(leveling agent) 0.5부를 배합하여, 충분히 예비혼합한 후, 냉각 3체-롤 혼련기에, 3회 통과시켜 분산시켰다. 얻어진 은페이스트를 상기 5. 시편의 작성에서 기술한 방법으로 인쇄, 건조하여 평가했다. 비저항은 5.5 ×10^{-5}Ω·㎝에서 양호했다. 내굴곡성은 경화제없이, 더구나 저온 단시간 경화임에도 불구하고, R=0, 360도 굴곡 5회 후의 저항변화율이 +223%였고, 단선은 확인되지 않았으며, 대단히 양호했다. 또한, 내커넥터-삽발성, 내커넥터성, 내블록킹성도 양호했다. 결과를 표 3에 나타내었다.

실시예 2~5

실시예 1과 동일하게 실시예 2~5의 도전성 페이스트를 작성하여 평가했다. 결과를 표 3에 나타내었다.

비교예 1~7

실시예 1과 동일하게 비교예 1~7의 도전성 페이스트를 작성하여 평가했다. 본조건에 있어서는 모두 내굴곡성이 불량이었고, 일부의 경우에는 저장안정성도 불량이였다. 결과를 표 4, 5에 나타내었다.

[표 1]

조성(mol%)		폴리에스테르			
		a	b	c	d
산 성분	테레프탈산	50	50	50	50
	이소프탈산	50	40	50	50
	아디프산		10		

글리콜 성분	에틸렌글리콜	43	45	45	45
	네오펜틸글리콜	52	51	27	55
	비스페놀A의 에틸렌옥시드 2.2몰 부가물			25	
	폴리테트라메틸렌글리콜 (분자량 650)	5	4	4	
기타	ε-카프로락톤				30
수지중에 함유된 폴리알킬렌글리콜 또는 폴리카프로락톤의 함유량(중량%)		13	11	9	14
수지특성	환원점도(dl/g)	0.35	1.00	0.62	1.20
	유리 전이점 온도(℃)	14	10	27	26
	산가(mgKOH/g)	1.5	0.9	1.1	2.0
	수평균분자량	7,000	32,000	18,000	40,000

[표 2]

조성(mol%)		비교 폴리에스테르			
		e	f	g	h
산 성분	테레프탈산	50	50	50	50
	이소프탈산	20	30	50	50
	세바스산	30	10		
글리콜 성분	에틸렌글리콜	51	55	45	45
	네오펜틸글리콜	49	45	27	55
	비스페놀A의 에틸렌옥시드 2.2몰 부가물			25	
	폴리테트라메틸렌글리콜 (분자량 650)			3	
기타	ε-카프로락톤				200
수지 중에 함유된 폴리알킬렌글리콜 또는 폴리카프로락톤의 함유량(중량%)		0	0	7	51
수지특성	환원점도(dl/g)	0.68	0.70	0.12	1.30
	유리 전이점 온도(℃)	7	45	32	-32
	산가(mgKOH/g)	1.5	2.0	1.5	2.0
	수평균분자량	22,000	23,000	2,000	30,000

[표 3]

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
배합	도전분말(A)		A-1	A-2	A-2	A-1/A-2	A-1/켓첸 블랙 1)
		중량부	89	87	87	16/73	88.5/0.5
	결합제	폴리에스테르	a	b	c	c	d
		고형부	11	13	13	11	11
		경화제					
		고형부	(없음)	(없음)	(없음)	(없음)	(없음)
	평탄화제(고형부)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	용제(D)		부틸셀로솔브아세테이트	부틸셀로솔브아세테이트	부틸셀로솔브아세테이트	에틸카르비톨아세테이트	부틸셀로솔브아세테이트
도막물성	비저항($\times 10^{-5}\ \Omega \cdot cm$)		5.5	5.3	5.0	3.8	3.5
	경도		2H	2H	2H	2H	2H
	밀착성		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	내굴곡성(%)		223	118	98	105	232
	저장안정성		양호	양호	양호	양호	양호

1) 도전성 카본블랙(라이온 아쿠조(주) 제조)

[표 4]

			비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
배합	도전분말(A)		A-1	A-1	A-2	A-1/A-2
		중량부	89	89	85	15/70
	결합제	수지	폴리에스테르 e	폴리에스테르 f	VAGH [3]	VYHH [4]
		고형부	9.95	11	11.3	15.0
		경화제	블록이소시아네이트(Ⅰ) [1]		블록이소시아네이트(Ⅱ) [2]	
		고형부	1.31	(없음)	3.7	(없음)
	평탄화제(고형부)		0.5	0.5	-	-
	분산제(고형부)		-	-	0.2	0.12
	용제(D)		에틸카르비톨아세테이트	에틸카르비톨아세테이트	γ-부티로락톤	γ-부티로락톤
도막물성	비저항($\times 10^{-5}$ Ω · cm)		8.0	5.9	20	13
	경도		B	2H	F	2H
	밀착성		불량(현저한 표층 박리 있음)	95/100	불량(현저한 표층 박리 있음)	80/100
	내굴곡성(%)		단선	단선	단선	단선
	저장안정성		양호	양호	양호	양호

1) 헥사메틸렌디이소시아네이트의 비우렛트(biuret) 3량체의 메틸에틸케토옥심 블록체

2) 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트 첨가물의 메틸에틸케토옥심 블록체

3) 비닐알코올을 공중합한 염화비닐 · 초산비닐 공중합체(유니온 카바이드(주) 제조)

4) 염화비닐 · 초산비닐 공중합체(유니온 카바이드(주) 제조)

[표 5]

				비교예 5	비교예 6	비교예 7
배합	도전분말(A)			A-1	A-2	A-1
			중량부	79.5	87	89
	결합제	폴리에스테르		GK-140 [1)]	폴리에스테르 g	폴리에스테르 h
			고형부	18.8	13	11
		경화제		블록이소시아네이트(Ⅲ) [2)]		
			고형부	1.7	(없음)	(없음)
	평탄화제(고형부)			-	0.5	0.5
	용제(D)			부틸셀로솔브아세테이트	부틸셀로솔브아세테이트	부틸셀로솔브아세테이트
도막물성	비저항($\times 10^{-5}$ Ω · cm)			35	5.2	6.0
	경도			F	F	2B 이하
	밀착성			100/100	80/100	불량(현저한 표층 박리 있음)
	내굴곡성(%)			1580	단선	단선
	저장안정성			불량	양호	양호

1) OH가가 185당량/10^6g의 폴리에스테르폴리올(동양방적(주) 제조)

2) 이소포론디이소시아네이트의 트리메틸롤프로판 3량체의 이미다졸 블록체

발명의 효과

본 발명의 도전성 페이스트는 본질적으로 경화제를 포함하지 않기 때문에, 저온 · 단시간 건조에 의해서도 대단히 양호한 내굴곡성 및 양호한 저장안정성을 모두 가져, 종래 기술의 문제점을 극복하는 것을 가능하게 한다. 이것에 의해, 생산비용의 절감이 가능하고, 또한, 치수안정성이 나쁜 기재필름의 사용이 가능해진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

도전분말(A), 수평균분자량이 3000 이상인 폴리에스테르수지(B)를 포함하는 결합제 및 용제(D)를 주성분으로 하는 도전성 페이스트에 있어서, 상기 폴리에스테르수지(B)의 총 산성분 중 방향족 디카르복실산이 70mol% 이상이고, 상기 폴리에스테르수지 중에 폴리알킬렌글리콜 및/또는 폴리카프로락톤의 반복단위가 1~50중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 도전성 페이스트.

도면

도면1

