(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0093574
(43) 공개일자 2024년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 18/66 (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *C08G 18/80* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) *C08L 75/06* (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01) *H05K 1/09* (2006.01)
H05K 3/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 18/6651 (2013.01)
C08G 18/3228 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7015965
(22) 출원일자(국제) 2022년09월01일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/032962
(87) 국제공개번호 WO 2023/067909
국제공개일자 2023년04월27일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-173047 2021년10월22일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13반 1고
(72) 발명자
다키모토 나오미
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
이리에 미치히코
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
곤도 다카시
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

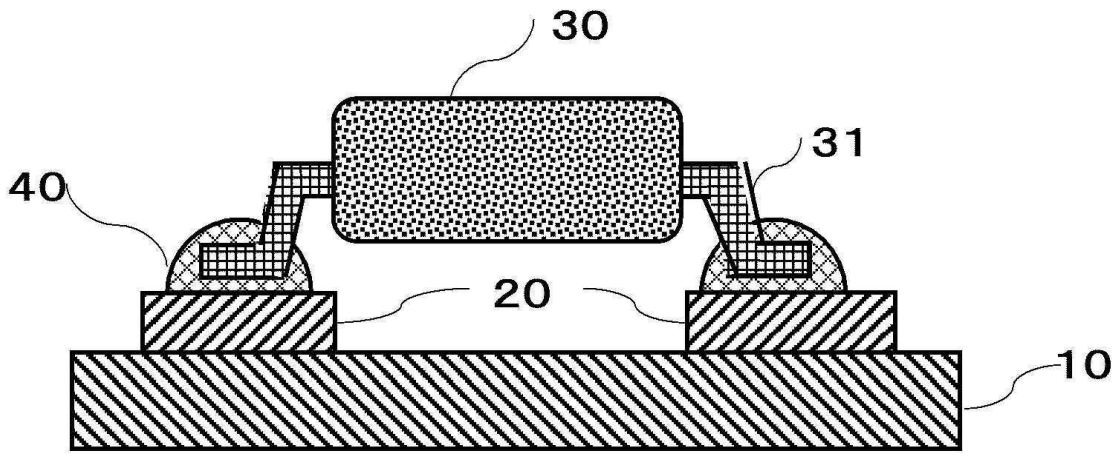
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **도전성 조성물**

(57) 요 약

도전성과 접착성이 우수한 유연한 경화물을 저온에서 형성 가능한 도전성 조성물 및 그것을 이용한 전자 기기를 제공한다. 폴리올과, 폴리아민과, 블록 이소시아네이트와, 도전성 입자를 포함하고, 상기 폴리올이 폴리에스테르 폴리올이며, 상기 폴리올 및 상기 폴리아민의 혼합비(폴리올/폴리아민)가, 활성 수소 당량비로 7/3~2/8인 것을 특징으로 하는 도전성 조성물.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 18/4238 (2013.01)
C08G 18/80 (2013.01)
C08K 3/08 (2013.01)
C08L 75/06 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)
H05K 1/09 (2019.01)
H05K 3/32 (2013.01)
C08K 2003/0806 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리올과, 폴리아민과, 블록 이소시아네이트와, 도전성 입자를 포함하고, 상기 폴리올이, 폴리에스테르폴리올이며, 상기 폴리올 및 상기 폴리아민의 혼합비(폴리올/폴리아민)가, 활성 수소 당량비로 7/3~2/8인 것을 특징으로 하는 도전성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리에스테르폴리올이 지방족 폴리에스테르폴리올인 것을 특징으로 하는 도전성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리에스테르폴리올의 수산기가가 50 KOHmg/g 이상, 300 KOHmg/g 이하인 것을 특징으로 하는 도전성 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도전성 입자가 은인 것을 특징으로 하는 도전성 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도전성 조성물 중의 용매의 함유량이 10 질량% 미만인 것을 특징으로 하는 도전성 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 도전성 조성물의 경화물.

청구항 7

배선을 갖는 기판과, 전자 부품을 갖고, 제6항에 기재된 도전성 조성물의 경화물이 상기 전자 부품과 상기 배선의 사이에 개재되어 있는 전자 기기.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 기판이 신축 및/또는 굴곡 가능한 기판인 것을 특징으로 하는 전자 기기.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 유연성을 갖는 도전성 조성물 및 전자 기기에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자 기기의 용도 확대에 따라, 플렉시블 하이브리드 일렉트로닉스(이하, FHE라고 함)의 개발이 이루어지고 있다. FHE에서는, 플렉시블한 기재에 형성된 배선 상에 칩이나 콘덴서 등의 반도체 부품을 실장한다. 반도체 부품은 리지드로 변형할 수 없기 때문에, 반도체 부품과 배선의 접속부에는, 기재의 변형시에도 부품의 접속을 유지할 수 있고 변형에 추종 가능한, 유연하고 저탄성인 도전성 접착제가 요구된다.

[0003] FHE에서는 플렉시블한 기재로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리프로필렌(PP), 폴리우레탄(PU) 등, 기존의 전자 기기에 사용되는 기재와 비교하여 내열성이 떨어지는 기재가 이용되는 경우가 있다. 따라서, 부품을 접합하는 도전성 접착제에도 기재의 내열성에 따른 저온에서의 접착이 요구된다.

[0004] 이에 대하여, 특허문헌 1에서는, 실온에서의 증점이 억제된 도전성이나 접착 강도가 우수한 도전성 접착제를 제

공하는 것을 목적으로 하여, 액형 에폭시 수지와 액형 페녹시 수지에 은분 및/또는 은코트 금속분을 조합하고, 잠재성 글루타르산 발생 화합물을 정량 첨가하는 기술이 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 2에서는, 식: $-R^1-O-$(식 중, R^1은 탄소수 1~10의 탄화수소기이다)로 표시되는 반복 단위를 갖는 주쇄 및 가수분해성 실릴기인 말단기를 갖는 폴리에테르 중합체와 은 입자를 조합함으로써, 양호한 유연성과 높은 도전성을 갖는 도전성 접착제의 기술이 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 3에서는, 폴리올과, 블록 이소시아네이트와, 애스펙트비 2 이상의 도전성 필러를 조합함으로써, 경화 전의 태크성이 우수하고, 경화 후의 신축시의 저항 변화가 작게 유지되는 도전성 조성물에 관한 기술이 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 4에서는, 표면에 금속 산화물 및 윤활제가 존재하는 도전성 금속과, 이소시아네이트 성분이 가열 경화시에 반응함으로써, 상기 금속 산화물 및 윤활제가 적어도 부분적으로 도전성 금속 표면으로부터 제거됨으로써, 도전성 조성물의 도전율을 높이는 기술이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 제5200662호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2018-48286호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 공개 제2020-150236호 공보

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 제4467439호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이와 같이, 현재, 기재의 변형에 추종 가능한 유연한 도전성 접착제가 요구되고 있다. 그러나, 특허문헌 1과 같은 통상의 전자 기기에 사용되는 도전성 접착제는, 접착력이나 도전성이 우수하지만, 유연성이 부족하다고 하는 문제가 있다. 한편 특허문헌 2에 기재된 도전성 접착제는, 유연성이나 비저항은 우수하지만, 경화 온도가 높다고 하는 문제가 있다. 또한, 특허문헌 3이나 특허문헌 4에 기재된 블록 이소시아네이트를 경화제로 한 도전성 접착제는, 저온 경화가 가능하며 도전성이 우수하지만, 그 유연성이나 접착성에 대해서는 충분히 검토되어 있지 않다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은, 유연하며, 낮은 경화 온도에서 높은 도전성과 접착력을 갖는 경화물을 얻기 위한 도전성 조성물을 개발하기 위해 예의 연구를 진행한 결과, 바인더인 폴리에스테르폴리올, 폴리아민, 블록 이소시아네이트와, 도전성 입자를 조합함으로써, 도전성 및 접착성이 우수한 유연한 경화물이 얻어지는 것을 발견하여, 이하의 발명에 도달했다.

[0011] 즉, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.

[0012] [1] 폴리올과, 폴리아민과, 블록 이소시아네이트와, 도전성 입자를 포함하고, 상기 폴리올이, 폴리에스테르폴리올이며, 상기 폴리올 및 상기 폴리아민의 혼합비(폴리올/폴리아민)가 활성 수소 당량비로 7/3~2/8인 것을 특징으로 하는, 도전성 조성물.

[0013] [2] 상기 폴리에스테르폴리올이 지방족 폴리에스테르폴리올인 것을 특징으로 하는, [1]에 기재된 도전성 조성물.

[0014] [3] 상기 폴리에스테르폴리올의 수산기가가, 50 KOHmg/g 이상, 300 KOHmg/g 이하인 것을 특징으로 하는, [1] 또는 [2]에 기재된 도전성 조성물.

[0015] [4] 상기 도전성 입자가 은인 것을 특징으로 하는, [1] 내지 [3] 중 어느 한 항에 기재된 도전성 조성물.

[0016] [5] 상기 도전성 조성물 중의 용매의 함유량이 10 질량% 미만인 것을 특징으로 하는, [1] 내지 [4] 중 어느 한 항에 기재된 도전성 조성물.

[0017] [6] [1] 내지 [5] 중 어느 한 항에 기재된 도전성 조성물의 경화물.

[0018] [7] 배선을 갖는 기판과, 전자 부품을 갖고, [6]에 기재된 도전성 조성물의 경화물이 상기 전자 부품과 상기 배선의 사이에 개재되어 있는 전자 기기.

[0019] [8] 상기 기판이, 신축 및/또는 굴곡 가능한 기판인 것을 특징으로 하는, [7]에 기재된 전자 기기.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 블록 이소시아네이트와 도전성 입자에 더해, 폴리아민과 폴리에스테르폴리올을 소정 비율로 포함하는 것을 특징으로 하고 있다. 폴리아민을 포함함으로써 도전성 입자와 바인더 계면의 밀착성이 향상되기 때문에, 얻어지는 경화물의 유연성을 유지한 채로 접착력을 향상시킬 수 있다. 또한, 폴리에스테르폴리올을 포함함으로써 경화 반응성이 향상되기 때문에, 저온으로 경화했을 때의 도전성과 접착력을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 도전성 조성물을 이용한 전자 기기의 단면을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] [도전성 조성물]

[0023] 본 실시형태에 따른 도전성 조성물은, 적어도 폴리올과, 폴리아민과, 블록 이소시아네이트와, 도전성 입자로 구성된다.

[0024] 본 발명에서의 폴리올은 비정성 폴리올이 바람직하다. 폴리올 100 질량% 중, 비정성의 폴리올을 60 질량% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 80 질량% 이상 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 100 질량%여도 좋다.

[0025] 본 발명에서의 폴리올은 폴리에스테르폴리올이다. 폴리에스테르폴리올을 이용함으로써, 저온에서의 경화 반응성이 양호해지고, 도전성 조성물의 경화물의 도전성이나 접착력이 양호해진다.

[0026] 상기 폴리에스테르폴리올로는, 방향족 폴리에스테르폴리올, 방향족/지방족 공중합 폴리에스테르폴리올, 지방족 폴리에스테르폴리올, 지환족 폴리에스테르폴리올 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 유연성의 관점에서, 지방족 폴리에스테르폴리올이 바람직하다. 지방족 폴리에스테르폴리올은 디카르복실산 성분과 폴리올 성분의 축합에 의해 얻어질 수 있다. 상기 디카르복실산 성분 중 지방족 디카르복실산 성분은, 전체 디카르복실산 성분을 100 몰%로 했을 때, 60 몰% 이상인 것이 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100 몰%여도 좋다. 상기 디올 성분 중 지방족 디올 성분은, 전체 디올 성분을 100 몰%로 했을 때, 60 몰% 이상인 것이 바람직하고, 80 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100 몰%여도 좋다. 지방족 폴리에스테르폴리올의 시판품의 구체예로는, 예컨대, ODX-2420, ODX-2692(DIC 가부시키가이샤 제조), 쿠라레폴리올 P-510, P-1010, P-2010, P-2050(가부시키가이샤 쿠라레 제조), 닛포란 4009, 164, 141(도소 가부시키가이샤 제조) 등을 들 수 있다.

[0027] 또한, 도전성 조성물은, 폴리에스테르폴리올 이외의 폴리올을 함유해도 좋다. 폴리에스테르폴리올 이외의 폴리올로는, 폴리에테르폴리올, 폴리카보네이트폴리올, 폴리우레탄폴리올, 폴리부타디엔폴리올, 폴리이소프렌폴리올, 폴리카프로락톤폴리올, 피마자유계 폴리올 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 폴리올 중의 폴리에스테르폴리올의 비율은, 60 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상, 특히 바람직하게는 95 질량% 이상, 가장 바람직하게는 98 질량% 이상이며, 또한 100 질량%여도 좋다.

[0028] 폴리올의 활성 수소 당량은, 경화물의 유연성의 관점에서 180 g/eq 이상인 것이 바람직하고, 220 g/eq 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 경화물의 접착성이나 도전성의 관점에서, 1200 g/eq 이하가 바람직하고, 600 g/eq 이하가 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 경화물의 유연성, 접착성 및 도전성의 밸런스가 보다 양호해진다. 폴리올의 활성 수소 당량의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 따른다.

[0029] 폴리올의 수산기가는 특별히 한정되지 않지만, 도전성이나 접착성을 보다 양호하게 하는 관점에서, 50~300 KOHmg/g가 바람직하고, 100~250 KOHmg/g인 것이 더욱 바람직하다. 폴리올의 수산기가의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 따른다.

[0030] 폴리올의 중량 평균 분자량은 특별히 한정되지 않지만, 도전성이나 접착성을 보다 양호하게 하는 관점에서, 400～2000 g/mol이 바람직하고, 450～1500 g/mol인 것이 더욱 바람직하다.

[0031] 폴리올 성분과는 별도로, 성능을 손상시키지 않는 범위에서, 수산기를 1개 갖는 화합물을 더 포함해도 좋다. 수산기를 1개 갖는 화합물로는 예컨대, 1-펜탄올, 옥탄올, 시클로헥산에탄올 등의 지방족 포화 알코올; 10-운데센-1-올 등의 지방족 불포화 알코올; 2-페닐에틸알코올, 벤질알코올 등의 방향족 알코올; 또한, 이들의 유도체, 변성체 등을 들 수 있다. 수산기를 1개 갖는 화합물의 함유량은, 폴리올 100 질량부에 대하여, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 질량부 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량부 이하이고, 0 질량부여도 좋다.

[0032] 본 발명에서 이용되는 폴리아민으로는, 예컨대, 쇄형 지방족 폴리아민, 환형 지방족 폴리아민, 및 방향환 지방족 폴리아민 등의 지방족 폴리아민, 지환족 폴리아민, 방향족 폴리아민, 또한, 이들의 유도체, 변성체를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 상기 유도체로는, 폴리아민의 알킬 유도체 등을 들 수 있고, 상기 변성체로는, 폴리아민의 에폭시 부가물, 만니히 반응물, 마이클 반응물, 티오요소 반응물, 중합 지방산 및/또는 카르복실산 반응물인 폴리아미드아민 등을 들 수 있다.

[0033] 상기 지방족 폴리아민은, 적어도 하나의 아미노기가, 탄소수 1 이상의 쇄형 지방족 탄화수소에 결합한 화합물(단, 방향족 고리에 아미노기가 직접 결합한 구조를 갖는 화합물을 제외함)이고, 상기 쇄형 지방족 탄화수소에는 지방족 고리나 방향족 고리가 결합하고 있어도 좋다. 쇄형 지방족 탄화수소에 아미노기와 지방족 고리가 결합한 화합물을, 특히 환형 지방족 폴리아민이라고 칭하고, 쇄형 지방족 탄화수소에 아미노기와 방향족 고리가 결합한 화합물을, 특히 방향환 지방족 폴리아민이라고 칭한다. 지방족 폴리아민으로는, 구체적으로, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 노르보르난디아민, m-크실렌디아민, 이소포론디아민 등을 들 수 있다.

[0034] 상기 지환족 폴리아민은, 모든 아미노기가, 지방족 고리에 직접 결합한 화합물이며, 구체적으로는 시클로헥산디아민 등을 들 수 있다.

[0035] 상기 방향족 폴리아민은, 적어도 하나의 아미노기가, 방향환에 직접 결합한 화합물이며, 구체적으로는, 디에틸톨루엔디아민, 디메틸티오톨루엔디아민, 4,4'-메틸렌비스[N-(1-메틸프로필)아닐린], 아미노벤질아민 등을 들 수 있다.

[0036] 그 중에서도 유연성을 향상시키기 쉬운 점에서, 지방족 폴리아민 또는 그 변성체가 바람직하다. 지방족 폴리아민 또는 그 변성체의 시판품의 구체예로는, 예컨대, 후지큐어 FXJ-8027-H, FXJ-859-C, FXD-821-F, 토마이드 280-C, TXE-524(가부시키가이샤 T&K TOKA 제조), 제파민 D-400(도모에 고교 가부시키가이샤 제조), jer 큐어 FL11, SA1(미쓰비시 케미컬 가부시키가이샤 제조) 등을 들 수 있다.

[0037] 또한, 지방족 폴리아민 또는 그 변성체와, 지방족 폴리아민 또는 그 변성체 이외의 폴리아민을 조합하는 것도 바람직하다. 폴리아민 중, 지방족 폴리아민 또는 그 변성체의 비율은, 60 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상, 특히 바람직하게는 95 질량% 이상, 가장 바람직하게는 98 질량% 이상이고, 또한 100 질량%여도 좋다.

[0038] 폴리아민의 활성 수소 당량은, 유연성, 접착성 및 도전성의 양립의 관점에서 80 g/eq 이상인 것이 바람직하고, 85 g/eq 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 입수 용이성 및 접착성 향상의 관점에서, 200 g/eq 이하가 바람직하고, 190 g/eq 이하가 보다 바람직하다. 폴리아민의 활성 수소 당량은, 80～200 g/eq인 것이 바람직하고, 85～190 g/eq인 것이 보다 바람직하다. 폴리아민의 활성 수소 당량의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 따른다.

[0039] 폴리아민의 아민가는 특별히 한정되지 않지만, 150～350 KOHmg/g인 것이 바람직하고, 160～330 KOHmg/g인 것이 더욱 바람직하다. 아민가가 이 범위이면, 도전성 조성물의 점도 상승이 억제되어, 핸들링을 하기 쉬워진다.

[0040] 폴리아민의 점도는 특별히 한정되지 않지만, 핸들링을 보다 쉽게 하는 관점에서, 2000 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 800 mPa·s 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0041] 본 발명에서의 폴리올 및 폴리아민의 혼합비(폴리올/폴리아민)는, 활성 수소 당량비로 2/8～7/3인 것이 필요하다. 3/7～6/4인 것이 바람직하다. 폴리아민의 비율을 증가시킴으로써, 얻어지는 경화물의 접착성이나 도전성을 양호하게 할 수 있고, 폴리올의 비율을 증가시킴으로써, 얻어지는 경화물의 유연성을 양호하게 할 수 있기 때문에, 폴리올 및 폴리아민의 혼합비를 상기 범위로 함으로써, 경화물의 유연성, 접착성 및 도전성의 밸런스가 보다 양호해진다.

[0042] 본 발명에서의 폴리올 및 폴리아민의 총 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 도전성 조성물 전량에 대하여, 1 질량% 이상, 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 2 질량% 이상, 30 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3 질량% 이상, 15 질량% 이하인 것이 가장 바람직하다. 폴리올 및 폴리아민의 양을 이 범위로 함으로써, 유연성과 도전성의 밸런스가 보다 양호해진다.

[0043] 본 발명에서 이용되는 블록 이소시아네이트 화합물을 구성하는 이소시아네이트로는, 분자 내에 복수의 이소시아네이트기를 갖는 화합물(폴리이소시아네이트)인 것이 바람직하다. 상기 폴리이소시아네이트로는, 헥사메틸렌디이소시아네이트(이하, HDI), 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 등의 지방족계 폴리이소시아네이트; 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 톨릴렌디이소시아네이트(TDI) 등의 방향족계 폴리이소시아네이트; 이들 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체, 어덕트체, 뷰렛체 등의 변성체 등을 들 수 있고, 유연성을 보다 양호하게 하는 관점에서는 지방족계 폴리이소시아네이트 또는 지방족계 폴리이소시아네이트의 변성체가 바람직하다.

[0044] 상기 각 이소시아네이트는, 단량체여도 좋지만, 각 이소시아네이트의 다량체 또는 상기 다량체의 이소시아누레이트체, 어덕트체, 뷰렛체 등의 변성체인 것이 바람직하다.

[0045] 가장 바람직한 이소시아네이트는, HDI의 다량체 등의 지방족계 폴리이소시아네이트의 다량체, 또는 그 변성체이다.

[0046] 상기 블록 이소시아네이트 화합물을 구성하는 블록제로는, 페놀계, 옥심계, 알코올계, 락탐계, 활성 메틸렌계 및 피라졸계의 블록제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 반응 온도를 낮게 할 수 있는 점에서, 활성 메틸렌계 블록제, 피라졸계 블록제가 바람직하다. 블록제는 1종을 단독으로 포함하고 있어도 좋고, 2종류 이상을 포함하고 있어도 좋다. 경화성 및 보존 안정성의 관점에서, 활성 메틸렌계 및 피라졸계 블록제를 모두 포함하는 것이 바람직하다.

[0047] 상기 활성 메틸렌계 블록제로는 예컨대, 말론산디메틸, 말론산디에틸, 말론산디부틸, 말론산 2-에틸헥실, 말론산메틸부틸, 말론산디에틸헥실, 말론산디페닐 등의 말론산디알킬 등을 들 수 있다.

[0048] 상기 피라졸계 블록제로는 예컨대, 피라졸, 3,5-디메틸피라졸, 3-메틸피라졸, 4-니트로-3,5-디메틸피라졸 등을 들 수 있다.

[0049] 상기 블록 이소시아네이트 화합물의 시판품으로는, 듀라네이트 SBN-70D, SBB-70P, TPA-B80E(아사히 가세이 가부시키가이샤 제조), Desmodur BL3272MPA, BL3475BA/SN, BL3575MPA/SN(Covestro 제조), Trixene BI7960, BI7982, BI7991, BI7992(Baxenden 제조) 등을 들 수 있다.

[0050] 본 발명에서의 폴리올 및 폴리아민이 갖는 모든 활성 수소기와 블록 이소시아네이트의 이소시아네이트기의 배합비(NCO기/활성 수소기)는 특별히 한정되지 않지만, 0.7 이상, 2.0 미만인 것이 바람직하고, 0.8 이상, 1.5 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이 범위이면, 경화물의 유연성을 유지한 채로 보다 양호한 접착성을 발현할 수 있다.

[0051] 본 발명에서의 도전성 조성물은, 성능을 손상시키지 않는 범위에서 촉매를 더 포함할 수 있다. 촉매는 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 유기 주석 화합물, 유기 비스무트 금속 화합물, 3급 아민 화합물 등을 들 수 있다. 촉매의 함유량은, 도전성 조성물 전량에 대하여, 1.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 질량% 이하이다.

[0052] 본 발명에서 이용되는 도전성 입자는, 특별히 한정되지 않지만, 은, 구리, 금, 백금, 팔라듐, 알루미늄, 니켈, 인듐, 비스무트, 아연, 납, 주석, 카본 블랙 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 이들 중에서도 도전성의 관점에서, 은 입자를 이용하는 것이 바람직하다.

[0053] 도전성 입자의 평균 입경 D50은 특별히 한정되지 않지만, 평균 입경 D50이 0.4 μm 이상, 15 μm 이하인 것이 바람직하다. D50이 0.4 μm 이상이면, 경화물의 유연성이 향상되고, 경화물의 탄성률이 지나치게 높아지지 않아, 변형시에 크랙이 발생하기 어려워진다. 그 때문에, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.6 μm 이상이다. 또한, D50이 15 μm 이하이면, 접착력 및 도전성이 향상된다. 그 때문에, 보다 바람직하게는 12 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 μm 이하이다.

[0054] 본 발명의 도전성 조성물에는, 단일한 평균 입경 D50을 갖는 도전성 입자 1종을 단독으로 포함하고 있어도 좋고, 평균 입경 D50이 상이한 2종류 이상의 도전성 입자를 포함하고 있어도 좋다. 유연성을 유지한 채로 접착력을 향상시키는 관점에서, 소입경과 대입경의 2종류 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 소입경의 도전성 입자의 평균 입경 D50은 특별히 한정되지 않지만, 0.4 μm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.6 μm 이상이다. 또한, 2 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5 μ

m 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.2 μm 이하이다. 한편, 대입경의 도전성 입자의 평균 입경 D50은 특별히 한정되지 않지만, 5 μm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 μm 이상이며, 더욱 바람직하게는 7 μm 이상이다. 또한, 15 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 μm 이하이다. 소입경과 대입경의 도전성 입자의 배합비(소입경/대입경의 질량비)는 특별히 한정되지 않지만, 95/5~50/50인 것이 바람직하고, 90/10~70/30인 것이 더욱 바람직하다. 소입경과 대입경의 도전성 입자의 배합비를 이 범위로 함으로써, 도전성과 접착성을 유지한 채로, 더욱 유연한 경화물을 얻을 수 있다.

[0055] 한편, 본 발명에서의 평균 입경 D50은, 레이저 회절법에 의해 측정한 입경의 누적 체적 기준이 50%에서의 입경을 나타낸다.

[0056] 도전성 입자의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 인편상(후레이크상이라고도 함), 부정형 응집상, 구상, 괴상 등을 들 수 있다. 도전성 입자의 형상은 1종을 단독으로 포함해도 좋고, 2종류 이상을 포함해도 좋다. 그 중에서도 가열시의 점도 감소 방지의 관점에서, 적어도 인편상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명에서의 도전성 입자의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 도전성 조성물 전량에 대하여, 50 질량% 이상, 95 질량% 이하인 것이 바람직하고, 60 질량% 이상, 90 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 도전성 입자의 양을 이 범위로 함으로써, 유연성과 도전성의 밸런스가 보다 양호해진다.

[0058] 본 발명에서의 도전성 조성물은, 용매를 포함하지 않아도 좋고, 용매를 포함하고 있어도 좋다. 도전성 조성물 중의 용매의 함유량은, 10 질량% 미만인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 질량% 이하이며, 바람직하게는 4% 이하이며, 또한 0 질량%여도 좋고, 1 질량% 이상이어도 좋다. 용매의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 경화물을 형성할 때의 기포 발생을 억제할 수 있고, 또한 얻어지는 경화물의 후막화가 가능해진다. 또한, 후막화함으로써, 접착성이나 유연성을 충분히 발휘할 수 있다.

[0059] 용매의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 솔벤트나프타, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등을 들 수 있다.

[0060] 본 발명에서의 도전성 조성물에는, 또한, 열가소성 수지, 무기 필러, 도전 조제, 안료, 염료, 분산제, 소포제, 레벨링제, 틱소성 부여제, 반응성 희석제, 난연제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 가수 분해 방지제, 점착성 부여제, 가소제 등의 부여제를 배합할 수 있다. 부여제의 배합량은, 도전성 조성물 전량에 대하여, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 질량% 이하이다.

[0061] 본 발명에서의 도전성 조성물은, 바인더 성분인 폴리올 및 폴리아민과 블록 이소시아네이트 화합물, 도전성 입자, 및 임의로 이용되는 성분을 디졸버, 삼본롤 밀, 자공전형 혼합기, 아트라이터(attritor), 볼 밀, 샌드 밀 등의 분산기에 의해 혼합 분산함으로써 얻을 수 있다.

[0062] 본 발명에서의 도전성 조성물은, 유연성, 접착성 및 도전성의 양립이 가능하기 때문에, 도전성 접착제(바람직하게는, 플렉시블 하이브리드 일렉트로닉스에 이용되는 도전성 접착제)로서 적합하게 이용된다. 본 발명에서의 도전성 조성물을 기재에 도포 또는 인쇄하여 경화시킴으로써, 땜납 대체로서, 전자 부품의 실장에 이용할 수 있다. 기재 상에 도포하는 공정은, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 스크린 인쇄법, 스탬핑법, 디스펜스법, 스퀴지 인쇄 등을 들 수 있다. 또한, 도전성 조성물을 경화시킴으로써, 반도체 소자 칩 부품의 접합이나 실장, 회로 접속, 수정 진동자나 압전 소자의 접착이나 패키지의 실링 등에 이용할 수 있다.

[0063] 경화시의 가열 온도는, 활성 수소기와 블록 이소시아네이트기의 반응 온도나, 이용하는 기재의 내열성에 따라 적절하게 결정된다. 가열 온도는, 예컨대, 80~150℃여도 좋고, 100℃~130℃여도 좋다. 가열 시간은 특별히 한정되지 않지만, 30분~60분 정도가 바람직하다.

[0064] 본 발명에서의 도전성 조성물을 이용하여 형성한 경화물은, 유연성의 관점에서, 점탄성 측정 장치를 이용하여 측정한 25℃에서의 저장 탄성률이, 50 ㎫ 이상, 600 ㎫ 이하인 것이 바람직하고, 150 ㎫ 이상, 500 ㎫ 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0065] 상기 경화물은, 도전성의 관점에서, 비저항이, 2.0×10^{-4} Ω·㎝ 미만이 바람직하고, 1.5×10^{-4} Ω·㎝ 미만이 더욱 바람직하다.

[0066] 상기 경화물은, 접착성의 관점에서, 피착체에 무산소 동판을 이용했을 때의 전단 접착력이, 2.0 ㎫ 이상인 것이 바람직하고, 2.2 ㎫ 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0067] 본 실시형태에 따른 전자 기기는, 배선을 갖는 기판과, 전자 부품을 갖고, 상기 도전성 조성물의 경화물이 전자 부품과 배선 사이에 개재되어 있다. 이것에 의해, 기판에 형성된 배선과 전자 부품이 물리적 및 전기적으로 접속할 수 있다. 도 1은 상기 전자 기기의 일례를 나타내는 모식 단면도이고, 상기 전자 기기는, 기판(10)과, 기판(10)의 표면에 형성된 배선(20)과, 전자 부품(30)을 구비하고, 상기 배선(20)과 전자 부품(30)(보다 정확하게는 전자 부품(30)에 형성된 전극(31)) 사이에 도전성 조성물의 경화물(40)이 개재된다. 이 경화물(40)에 의해 전자 부품(30)과 배선(20)이 전기적으로 접속되어 있다.

[0068] 본 실시형태에 따른 전자 기기에서의 기판은, 신축 및/또는 굴곡 가능한 기판이어도 좋다. 상기 도전성 조성물의 경화물은 유연성을 갖기 때문에, 기판의 신축이나 절곡에 추종할 수 있어, 전자 부품과 배선의 접속부에서의 박리나 크랙의 발생이 억제된다. 따라서, 본 실시형태에 따른 전자 기기는, 플렉시블하더라도 높은 접속 신뢰성을 갖는다.

[0069] 본 발명에 이용되는 신축 및/또는 굴곡 가능한 기판은 특별히 한정되지 않지만, 섬유 구조체, 수지 필름, 고무 등을 들 수 있다. 섬유 구조체로는 예컨대, 편물, 직물, 부직포, 종이 등을 들 수 있다. 수지 필름으로는, 예컨대, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리메타크릴산메틸, 실리콘 등을 들 수 있다. 고무로는, 우레탄 고무, 아크릴 고무, 실리콘 고무, 부타디엔 고무, 니트릴 고무, 수소화니트릴 고무 등의 니트릴기 함유 고무, 이소프렌 고무, 황화 고무, 스티렌부타디엔 고무, 부틸 고무, 에틸렌프로필렌 고무 등을 들 수 있다.

[0070] **실시예**

[0071] 이하, 실시예를 들어, 본 발명을 보다 상세하고 또한 구체적으로 설명한다. 한편 실시예 중의 조작, 평가 결과 등은 이하의 방법으로 측정했다.

[0072] <탄성률>

[0073] 도전성 조성물을 테플론(등록상표) 필름 상에, 200 ㎛ 갭의 애플리케이터를 이용하여 도포했다. 열풍 건조기로 130℃ 60분 가열 경화시킨 후, 실온까지 냉각시켰다. 그 후, 도막을 4 ㎜×300 ㎜로 컷트하고, 테플론 필름으로부터 박리하여 탄성률의 평가용 시험편을 얻었다. 점탄성 측정 장치(아이티 게이소쿠 세이교사 제조 DVA-200)에 시험편을 셋팅하고, 변형: 0.1%, 주파수: 10 Hz, 승온 속도: 4℃/min, 측정 온도 범위: -10℃부터 100℃까지의 조건으로 장치를 움직여, 25℃의 저장 탄성률을 구했다.

[0074] <비저항>

[0075] 도전성 조성물을 PET 필름 상에, 50 ㎛ 갭의 애플리케이터를 이용하여 도포했다. 열풍 건조기로 130℃ 60분 가열 경화시킨 후, 실온까지 냉각시켰다. 그 후, 도막을 10 ㎜×35 ㎜로 컷트하여 비저항의 평가용 시험편을 얻었다. 시험편의 막 두께를 시크니스 게이지(TECLOCK사 제조 SMD-565L)로 측정하고, 시험편의 시트 저항을 Loresta-GP(미쓰비시 가가쿠 애널리테크사 제조 MCP-T610)를 이용하여 측정했다. 각각 시험편 4장에 대해 측정하고, 그 평균값을 이용하여 비저항을 산출하고, 도전율을 구했다.

[0076] <폴리올의 수산기가>

[0077] 폴리올의 수산기가는 이하와 같이 측정했다. 우선, 무수아세트산 12.5 g을 피리딘 50 mL로 메스업하여 아세틸화 시약을 조제했다. 100 mL 가지 플라스크에, 샘플(폴리올)을 2.5~5.0 g 정칭하고(이 질량을 e(g)로 함), 아세틸화 시약 5 mL과 톨루엔 10 mL를 홀 피펫으로 첨가한 후, 냉각관을 부착하여, 100℃에서 1시간 교반 가열했다. 그 후, 증류수 2.5 mL를 홀 피펫으로 첨가하고, 10분간 더 가열 교반했다. 2~3분간 냉각 후, 에탄올을 12.5 mL 첨가하고, 지시약으로서 페놀프탈레인을 2~3 방울 넣은 후에, 0.5 mol/L 에탄올성 수산화칼륨으로 적정했다(이 적정량을 a(mL)로 함). 한편, 공시험으로서, 아세틸화 시약 5 mL, 톨루엔 10 mL 및 증류수 2.5 mL를 100 mL 가지 플라스크에 넣고, 10분간 가열 교반한 후, 동일하게 적정을 행했다(이 적정량을 b(mL)로 함). 이들 결과를 바탕으로, 하기 식 (i)에 의해 수산기가를 계산했다. 한편, 식 (i) 중, f는 적정액(0.5 mol/L 에탄올성 수산화칼륨)의 요인이다.

[0078] 폴리올의 수산기가(mg-KOH/g)={(b-a)×28.05×f}/e (i)

[0079] <활성 수소 당량비>

[0080] 폴리올 활성 수소 당량은, 얻어진 폴리올의 수산기가를 바탕으로, 하기 식 (ii)에 의해 구했다.

[0081] 폴리올의 활성 수소 당량(g/eq)=56.11/(수산기가×10^{-3}) (ii)

[0082] 폴리아민의 활성 수소 당량은, 골격 구조로부터, 하기 식 (iii)에 의해 계산했다.

[0083] 폴리아민의 활성 수소 당량(g/eq)=폴리아민의 분자량/활성 수소를 갖는 질소 원자의 수 (iii)

[0084] <용매량>

[0085] 도전성 조성물 중의 용매량은, 하기 식에 의해 구했다.

[0086] 용매량(질량%)=용매 질량(g)/도전성 조성물의 질량(g)×100

[0087] <접착성>

[0088] 도전성 조성물의 접착성을 평가하기 위해, 피착체에 2장의 무산소 동판(치수: 25 ㎜×100 ㎜×1 ㎜, 재질: C1020P, 경도: 1/2H)을 이용했다. 피착체의 표면을 아세톤으로 세정한 후, 도전성 조성물을 한쪽의 동판에 25 ㎜×12.5 ㎜의 면적이 되도록 도포하고, 다른 한쪽의 동판을 접합했다. 열풍 건조기로 130℃ 60분 가열 경화시킨 후, 실온까지 냉각시켰다. 접착력은 정밀 만능 시험기(시마즈 세이사쿠쇼 제조 AG-20kNXDplus)를 이용하여, 전단 방향으로 인장 속도 10 ㎜/min으로, 23℃ RH50% 환경 하에서 측정했다.

[0089] 실시예 1~5, 비교예 1~5

[0090] <도전성 조성물의 제조예>

[0091] 각종 성분을 표 1의 배합비에 따라 첨가하고, 예비 혼합 후, 삼본롤 밀로 분산함으로써 페이스트화하여, 도전성 조성물을 얻었다. 얻어진 도전성 조성물의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
조성 (질량%)	폴리올 1	4.4			2.3	4.5			7.2	6.7	1.1
	폴리올 2		7.1								
	폴리올 3			7.7							
	폴리올 4						7.8				
	폴리올 5							7.8			
	폴리아민 1	1.5	1.2	1.5			1.3	1.3		0.3	3.3
	폴리아민 2				4.1	2.3					
	이소시아네이트	12.7	10.3	9.4	14.0	13.6	11.3	11.3	13.2	13.5	16.0
	도전성 입자 1	73.3	73.3	73.3	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8
	도전성 입자 2	8.1	8.1	8.1							
	도전성 입자 3				39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8	39.8
폴리올/폴리아민 활성 수소 당량비		5/5	5/5	3/7	3/7	6/4	5/5	5/5	10/0	9/1	1/9
NCO기/활성 수소기		0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	0.8	0.8	1.0	1.0	0.8
옹매량 (질량%)		3.8	3.1	2.8	4.2	4.1	3.4	3.4	4.0	4.1	4.8
평가	탄성률 (MPa)	380	330	120	280	210	150	130	50	80	2800
	접착력 (MPa)	2.7	2.4	2.2	2.8	2.5	1.7	1.7	1.0	1.1	1.5
	도전률 (Ω·cm)	6.8×10^{-5}	8.7×10^{-5}	1.3×10^{-4}	9.1×10^{-5}	9.9×10^{-5}	4.1×10^{-4}	4.5×10^{-4}	6.7×10^{-4}	6.0×10^{-4}	1.4×10^{-4}

[0092]

[0093] 한편 표 1에서의 각 성분은 이하와 같다.

[0094] 폴리올 1: 가부시키가이샤 쿠라레 지방족 폴리에스테르폴리올 P-510(활성 수소 당량: 250 g/eq, 수산기가: 224 KOHmg/g, 중량 평균 분자량: 500 g/mol)

[0095] 폴리올 2: 가부시키가이샤 쿠라레 지방족 폴리에스테르폴리올 P-1010(활성 수소 당량: 500 g/eq, 수산기가: 112 KOHmg/g, 중량 평균 분자량: 1000 g/mol)

[0096] 폴리올 3: 가부시키가이샤 쿠라레 지방족 폴리에스테르폴리올 P-2010(활성 수소 당량: 1000 g/eq, 수산기가: 56 KOHmg/g, 중량 평균 분자량: 2000 g/mol)

[0097] 폴리올 4: 가부시키가이샤 폴리카보네이트폴리올 T5651(활성 수소 당량: 500 g/eq, 수산기가: 112 KOHmg/g, 중량 평균 분자량: 1000 g/mol)

[0098] 폴리올 5: AGC 가부시키가이샤 지방족 폴리에테르폴리올 1020(활성 수소 당량: 500 g/eq, 수산기가: 112

KOHmg/g, 중량 평균 분자량: 1000 g/mol)

[0099] 폴리아민 1: 가부시키가이샤 T&K TOKA 변성 지방족 아민 FXD-821-F(활성 수소 당량: 85 g/eq, 아민가: 300 KOHmg/g, 점도: 65 mPa·s)

[0100] 폴리아민 2: 가부시키가이샤 T&K TOKA 변성 지방족 아민 FXJ-859-C(활성 수소 당량: 190 g/eq, 아민가: 170 KOHmg/g, 점도: 450 mPa·s)

[0101] 이소시아네이트: Baxenden사 블록 이소시아네이트 BI7992(NCO: 당량 456 g/eq)

[0102] 도전성 입자 1: 메탈로 테크놀로지즈 재팬 가부시키가이샤 후레이크 은 P791-24(D50: 0.7 μm)

[0103] 도전성 입자 2: 메탈로 테크놀로지즈 재팬 가부시키가이샤 괴상 은 P853-11(D50: 8.0 μm)

[0104] 도전성 입자 3: 메탈로 테크놀로지즈 재팬 가부시키가이샤 괴상 은 P318-41(D50: 9.0 μm)

[0105] 실시예 1~5는 블록 이소시아네이트와 도전성 입자에 더해, 폴리아민과 폴리에스테르폴리올을 소정 비율로 포함하고 있기 때문에, 유연하고 높은 도전성과 접착성을 갖는 경화물을 얻을 수 있었다. 실시예 1 내지 3에서는, 폴리에스테르폴리올의 활성 수소 등량을 감소시킴으로써, 보다 도전성과 접착력이 우수한 경화물이 되었다. 실시예 4 및 5에서는, 폴리아민이나 도전성 입자의 종류를 변경하더라도, 도전성과 접착성을 유지한 채로 유연한 경화물을 얻을 수 있었다.

[0106] 비교예 1 및 2에서는 폴리에스테르폴리올을 포함하지 않기 때문에, 경화성이 충분하지 않고, 도전성과 접착성이 저하되었다. 비교예 3 및 4에서는, 폴리아민을 포함하지 않거나, 폴리아민이 소정 비율보다 적기 때문에, 유연하지만 도전성과 접착성이 저하되었다. 비교예 5는 폴리아민이 소정 비율보다 많이 포함되기 때문에, 유연성과 접착성이 저하되었다.

산업상 이용가능성

[0107] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 도전성 조성물은, 도전성과 접착성이 우수한 유연한 경화물을 저온에서 형성 가능하고, 특히 플렉시블 기재 상에 형성된 배선과 전자 부품의 접합 재료로서 매우 적합하다.

부호의 설명

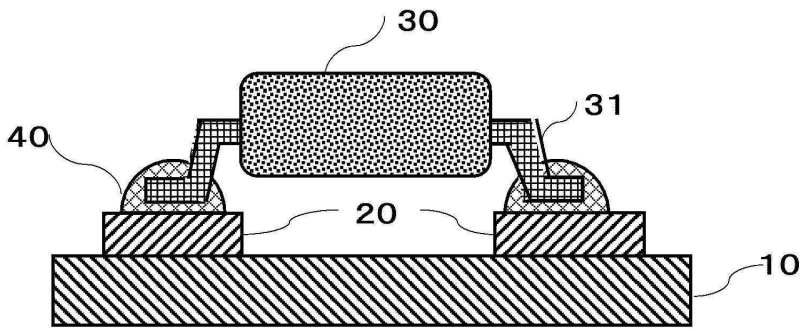
[0108] 10. 기재

20. 배선

30. 전자 부품

31. 전극

40. 도전성 조성물의 경화물

도면

도면1