

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-81766  
(P2005-81766A)

(43) 公開日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**B32B 27/18****B65D 85/86****H01B 5/14**

F 1

B32B 27/18

H01B 5/14

B65D 85/38

B65D 85/38

B65D 85/38

テーマコード(参考)

3 E O 9 6

4 F 1 0 0

5 G 3 0 7

J

L

審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-318349(P2003-318349)

(22) 出願日

平成15年9月10日(2003.9.10)

(出願人による申告) 平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100107836

弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】導電性包装材料、その製造方法および電子部品用容器

## (57) 【要約】

【課題】 帯電防止性、透明性、基材と導電性層との密着性に優れる導電性包装材料、このような導電性包装材料を簡便な方法で得ることができる製造方法、およびこの導電性包装材料からなる電子部品用容器を提供する。

【解決手段】 基材と導電性層とを有し、導電性層が導電性ポリマー(a)、溶媒(b)およびカーボンナノチューブ(c)を含有するカーボンナノチューブ含有組成物を基材に塗工して形成された層である導電性包装材料；および、基材上にカーボンナノチューブ含有組成物を塗工、乾燥して導電性層を形成する導電性包装材料の製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材と、導電性層とを有し、導電性層が、導電性ポリマー( a )およびカーボンナノチューブ( c )を含有する層であることを特徴とする導電性包装材料。

## 【請求項 2】

導電性層が、導電性ポリマー( a )、溶媒( b )、およびカーボンナノチューブ( c )を含有するカーボンナノチューブ含有組成物を基材に塗工して形成された層であることを特徴とする請求項 1 記載の導電性包装材料。

## 【請求項 3】

カーボンナノチューブ含有組成物が、高分子化合物( d )をさらに含有することを特徴とする請求項 2 記載の導電性包装材料。

## 【請求項 4】

カーボンナノチューブ含有組成物が、塩基性化合物( e )をさらに含有することを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載の導電性包装材料。

## 【請求項 5】

カーボンナノチューブ含有組成物が、界面活性剤( f )をさらに含有することを特徴とする請求項 2 ないし 4 のいずれか一項に記載の導電性包装材料。

## 【請求項 6】

さらに、コロイダルシリカ( h )を含有することを特徴とする請求項 2 ないし 5 のいずれか一項に記載の導電性包装材料。

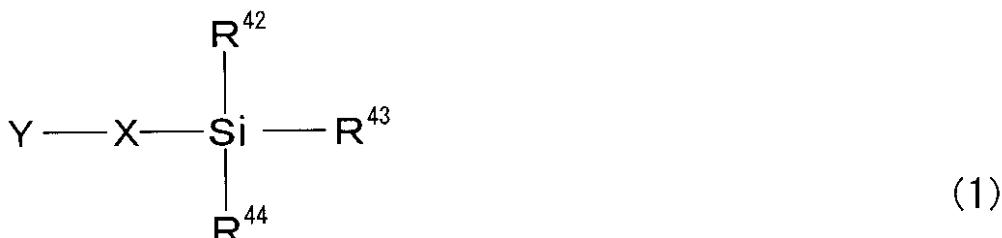
## 【請求項 7】

導電性ポリマー( a )が、水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項 2 ないし 6 のいずれか一項に記載の導電性包装材料。

## 【請求項 8】

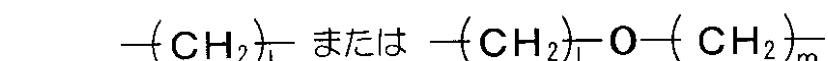
カーボンナノチューブ含有組成物が、下記式( 1 )で示されるシランカップリング剤( g )をさらに含有することを特徴とする請求項 7 記載の導電性包装材料。

## 【化 1】



(式( 1 )中、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>44</sup>は各自独立に、水素、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基であり、Xは、

## 【化 2】



を示し、1及びmは0～6までの数であり、Yは、水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基及びエポキシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。)

## 【請求項 9】

水溶性導電性ポリマーが、スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有するものであることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 記載の導電性包装材料。

## 【請求項 10】

10

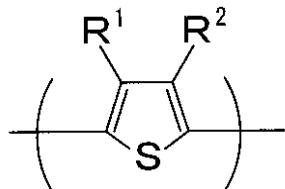
30

40

50

スルホン酸基及び/またはカルボキシリ基を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(2)～(10)から選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含有する水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項9記載の導電性包装材料。

## 【化3】

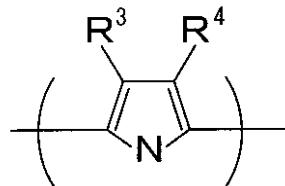


(2)

10

(式(2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCOR<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

## 【化4】

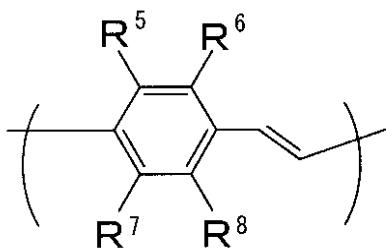


(3)

20

(式(3)中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCOR<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

## 【化5】



(4)

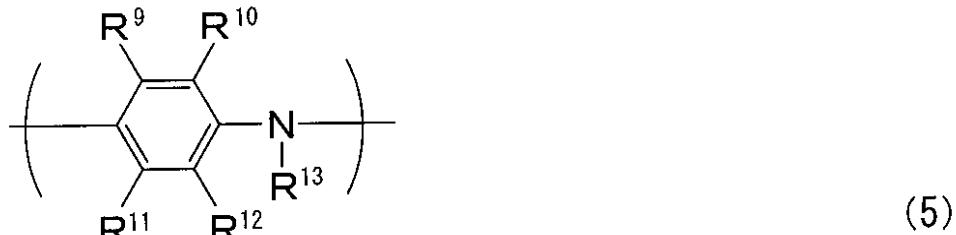
40

(式(4)中、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCOR<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>の

50

うち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COO$   
H及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

【化6】



10

(式(5)中、 $R^9 \sim R^{13}$ は各々独立に、H、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 $R^{35}$ は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^9 \sim R^{13}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COO$ H及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

【化7】



20

(式(6)中、 $R^{14}$ は、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{42}SO_3^-$ 、 $-R^{42}SO_3H$ 、 $-CO$   
OH及び $-R^{42}COOH$ からなる群より選ばれ、ここで、 $R^{42}$ は炭素数1～24のアルキ  
レン、アリーレンまたはアラルキレン基である。)

【化8】



40

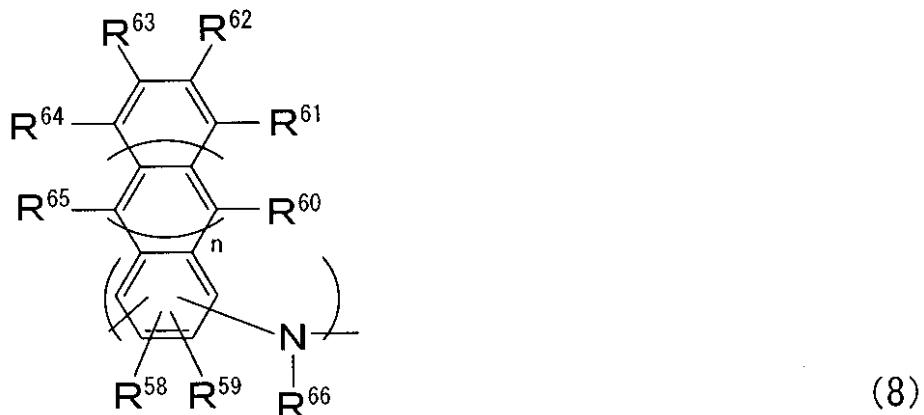
(式(7)中、 $R^{52} \sim R^{57}$ は各々独立に、H、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-OCH_3$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-N(R^{35})_2$ 、 $-NHCOR^{35}$ 、 $-OH$ 、 $-O^-$ 、 $-SR^{35}$ 、 $-OR^{35}$ 、 $-OCOR^{35}$ 、 $-NO_2$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{35}COOH$ 、 $-COOR^{35}$ 、 $-COR^{35}$ 、 $-CHO$ 及び $-CN$ からなる群より選ばれ、ここで、 $R^{35}$ は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ $R^{52} \sim R^{57}$ のうち少なくとも一つが $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-R^{35}SO_3^-$ 、 $-R^{35}SO_3H$ 、 $-COO$ H及び $-R^{35}COOH$ からなる群より選ばれた基である。)

50

O H 及び - R<sup>35</sup> COOH からなる群より選ばれた基であり、H t は、N R<sup>82</sup>、S、O、Se 及びTe よりなる群から選ばれたヘテロ原子基であり、R<sup>82</sup>は水素及び炭素数1～24の直鎖または分岐のアルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表し、R<sup>52</sup>～R<sup>57</sup>の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも1つ以上の3～7員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、このように形成される環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよく、n はヘテロ環と置換基R<sup>53</sup>～R<sup>56</sup>を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0 または1～3の整数である。)

【化9】

10

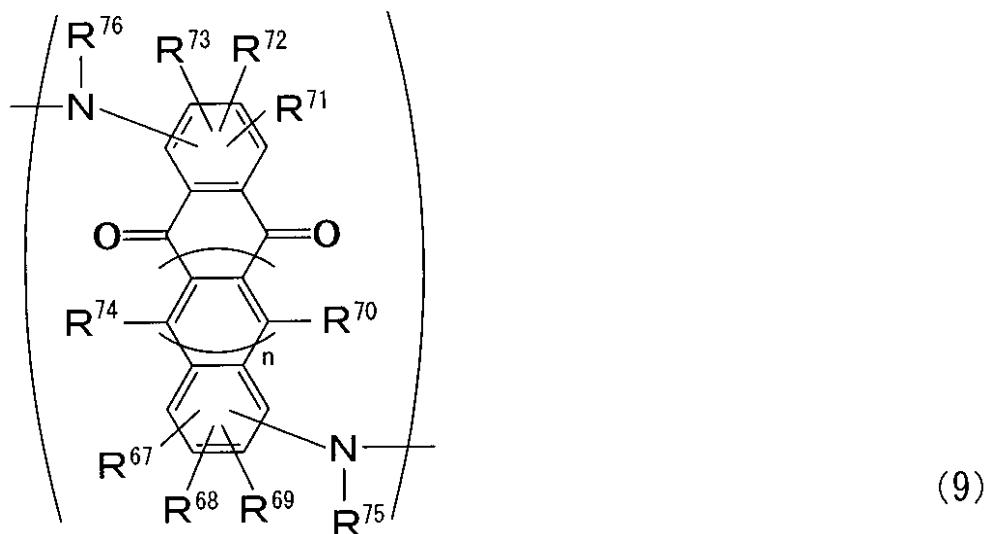


20

(式(8)中、R<sup>58</sup>～R<sup>66</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCOR<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO 及び-CN からなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>58</sup>～R<sup>66</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH 及び-R<sup>35</sup>COOH からなる群より選ばれた基であり、n は置換基R<sup>58</sup>及びR<sup>59</sup>を有するベンゼン環と置換基R<sup>61</sup>～R<sup>64</sup>を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0 または1～3の整数である。)

【化10】

30



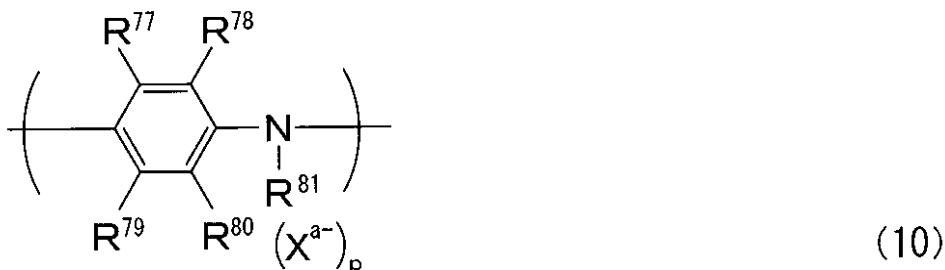
40

50

(式(9)中、R<sup>67</sup>～R<sup>76</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>35</sub>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>67</sup>～R<sup>76</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基であり、nは置換基R<sup>67</sup>～R<sup>69</sup>を有するベンゼン環とベンゾキノン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1～3の整数である。)

10

## 【化11】



20

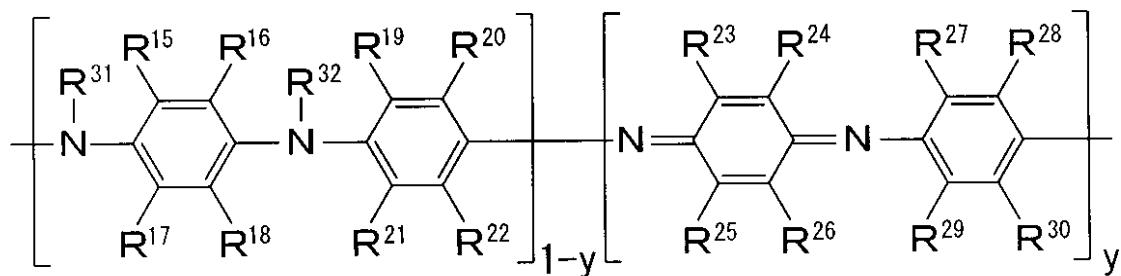
(式(10)中、R<sup>77</sup>～R<sup>81</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>35</sub>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>77</sup>～R<sup>81</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基であり、X<sup>a-</sup>は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアニ酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、pはドープ率であり、その値は0.001～1である。)

30

## 【請求項11】

スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(11)で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含むことを特徴とする請求項9記載の導電性包装材料。

## 【化12】



10

(11)

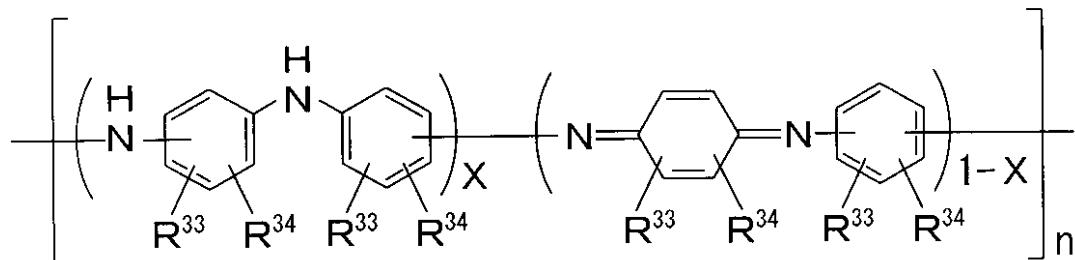
(式(11)中、yは $0 < y < 1$ の任意の数を示し、 $R^{15} \sim R^{32}$ は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>3</sub><sup>5</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-S<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、R<sup>15</sup>~R<sup>32</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

20

## 【請求項12】

スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(12)で表されるものであることを特徴とする請求項9記載の導電性包装材料。

## 【化13】



30

(12)

(式(12)中、R<sup>33</sup>は、スルホン酸基、カルボキシル基、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基であり、R<sup>34</sup>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、Xは $0 < X < 1$ の任意の数を示し、nは重合度を示し3以上である。)

40

## 【請求項13】

スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーが、下記式(13)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び/または置換アンモニウム塩を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項9記載の導電性包装材料。

50

## 【化14】



(式(13)中、R<sup>36</sup>～R<sup>41</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCOR<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、R<sup>36</sup>～R<sup>41</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。) 10

## 【請求項14】

スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーが、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び/または置換アンモニウム塩を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーであることを特徴とする請求項9記載の導電性包装材料。 20

## 【請求項15】

スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーが、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフェートであることを特徴とする請求項9記載の導電性包装材料。

## 【請求項16】

温度25、相対湿度15%における表面抵抗値が10<sup>1</sup>～10<sup>12</sup>であることを特徴とする請求項1ないし15のいずれか一項に記載の導電性包装材料。

## 【請求項17】

温度40の純水中に1時間浸漬した後の表面抵抗値SR1と浸漬前の表面抵抗値SR0との比(SR1/SR0)が5以下であることを特徴とする請求項8ないし16のいずれか一項に記載の導電性包装材料。 30

## 【請求項18】

導電性包装材料を150%伸張した後の表面抵抗値SR2と伸張前の表面抵抗値SR0との比(SR2/SR0)が10以下であることを特徴とする請求項1ないし17のいずれか一項に記載の導電性包装材料。

## 【請求項19】

可視光線透過率が80%以上であることを特徴とする請求項1ないし18のいずれか一項に記載の導電性包装材料。 40

## 【請求項20】

請求項1ないし19のいずれか一項に記載の導電性包装材料を加工してなることを特徴とする電子部品用容器。

## 【請求項21】

トレイ、電子部品用キャリアテープ、電子部品用キャリアテープ用カバーテープまたは電子部品用包装袋であることを特徴とする請求項20記載の電子部品用容器。

## 【請求項22】

温度40の純水中に1時間浸漬した後の表面抵抗値SR1と浸漬前の表面抵抗値SR0との比(SR1/SR0)が5以下であることを特徴とする請求項20または請求項21記載の電子部品用容器。 50

**【請求項 2 3】**

凹凸加工後の凹部の表面抵抗値 S R 3 と凹凸加工前の表面抵抗値 S R 0との比 ( S R 3 / S R 0 ) が 10 以下であることを特徴とする請求項 2 0 ないし 2 2 のいずれか一項に記載の電子部品容器。

**【請求項 2 4】**

基材と導電性層とを有する導電性包装材料の製造方法において、

基材上に、導電性ポリマー ( a ) 、溶媒 ( b ) 、およびカーボンナノチューブ ( c ) を含有するカーボンナノチューブ含有組成物を塗工、乾燥して、導電性層を形成することを特徴とする導電性包装材料の製造方法。

**【請求項 2 5】**

塗工前のカーボンナノチューブ含有組成物に超音波を照射することを特徴とする請求項 2 4 記載の導電性包装材料の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、導電性包装材料、その製造方法および導電性包装材料からなる電子部品用容器に関する。

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

従来から、 I C や L S I を用いた電子部品の包装容器として、ポリエステルなどの樹脂を成型した真空成型トレー、エンボスキャリアーテープなどが知られている。この真空成型トレー やエンボスキャリアーテープの原板となる樹脂シート等の樹脂成型品は、一般に固有表面抵抗値が高いため、帯電による電子部品の機能破壊やゴミの付着による電子部品の機能低下などの問題を起こす。

**【0 0 0 3】**

この為、その改善策として、包装容器の表面に界面活性剤などの帯電防止剤を塗布したもの（特開昭 6 2 - 2 6 0 3 1 3 号公報、特許文献 1 ）が提案されている。しかしながら、この包装容器は、帯電防止剤の塗布直後は帯電防止効果を示すが、水により帯電防止剤が流出したり、表面の摩擦により帯電防止剤が除去されたりし、長期の使用は難しい。また、これらの帯電防止剤は、湿度に依存して導電性が変化し、特に低湿度の条件では十分な静電気防止性能を発揮することが出来ない。

**【0 0 0 4】**

また、導電塗料を塗布した包装容器（特開平 5 - 4 2 9 6 9 号公報（特許文献 2 ）、特開平 7 - 2 1 6 1 9 9 号公報（特許文献 3 ）、特開平 7 - 2 1 4 7 3 9 号公報（特許文献 4 ）等）も提案されている。しかしながら、この包装容器は、導電性塗料と基板との接着性の面で対象となる基板が限定され、更に塗布が不均一になりやすいため、表面の摩擦に弱く、導電性層がはがれてしまい、電子部品を破壊する恐れがある。

**【0 0 0 5】**

カーボンブラック等の導電剤を成形樹脂に練り込んだ包装容器（特開平 8 - 1 8 3 8 6 8 号公報、特許文献 5 ）も提案されている。しかしながら、十分な導電性能を有するためには 10 質量 % 以上のカーボンブラックが必要となり、透明性がなく強度などの物性が低下し、更に、成形性が悪くなる。逆に添加量が少なくなると導電性が不十分になり静電気防止性能が発現できないという問題がある。

**【0 0 0 6】**

これらの諸々の問題を解決するために、本発明者等は、スルホン酸基及び / またはカルボキシル基を有する酸性基置換の可溶性アニリン系導電性ポリマーとバインダーポリマーとを含有する組成物からなる導電性層を、基材に形成してなる電子部品搬送体用キャリアーテープを提案した（特開平 1 0 - 1 6 8 3 1 2 号公報、特許文献 6 ）。この組成物は、水溶性であるので簡便な方法で塗膜を形成可能であり、導電性及び透明性に優れている。しかしながら、該発明で用いられている導電性ポリマーは水溶性であるため、耐水性が不十

分という課題がある。

【0007】

耐水性に関する問題を解決するために、本発明者らは、スルホン酸基及び／またはカルボン酸基を有する水溶性導電性ポリマーと該ポリマーのスルホン酸基及び／またはカルボン酸基と反応することができる官能基を少なくとも2個以上有する化合物（架橋性化合物）とを含む組成物（国際公開第97/07167号、特許文献7）を提案した。しかしながら、フィルムや樹脂基材へ塗工する場合は、基材への影響を考慮すると組成物の架橋温度は常温から100℃以下までが好ましいが、この組成物においては、架橋性化合物の架橋開始温度は110℃～200℃という温度が必要なため、塗布可能な基材の種類が制限され、適用範囲が限定されてしまうとう問題点がある。

10

【0008】

更に本発明者らは、耐水性に関する問題を解決するために、スルホン酸基及び／またはカルボン酸基を有する水溶性導電性ポリマーと溶媒とシランカップリング剤からなる耐水性導電性組成物を用いた耐水性包装材料及びそれを成型した電子部品用容器（特開2003-25508号公報、特許文献8）を提案した。また、熱可塑性高分子、導電性高分子、界面活性剤と架橋剤とからなる高制電性積層体およびそれを用いた成形品が提案されている（特開2000-79662号公報、特許文献9）。これらの発明は、低温で作製可能な耐水性を備えたの包装材料を提供するものであるが、更なる導電性の向上が必要であり、着色による無色透明性が損なわれるという課題もある。

20

【0009】

ところで、導電性に優れた材料としては、カーボンナノチューブが知られている。カーボンナノチューブは、1991年に飯島等によってはじめて発見されて以来（S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)）（非特許文献1）、その物性評価、機能解明が行われており、その応用に関する研究開発も盛んに実施されている。しかしながら、カーボンナノチューブは、絡まった状態で製造されるため、取り扱いが非常に煩雑になるという問題がある。樹脂や溶液に混合した場合は、カーボンナノチューブはさらに凝集し、カーボンナノチューブ本来の特性が発揮できないという問題もある。

20

【0010】

この為、カーボンナノチューブを物理的に処理したり、化学的に修飾したりして、溶媒や樹脂に均一に分散又は溶解する試みがなされている。

30

例えば、単層カーボンナノチューブを強酸中で超音波処理することにより単層カーボンナノチューブを短く切断して分散する方法が提案されている（R. E. Smalley等, Science, 280, 1253 (1998)）（非特許文献2）。しかしながら、強酸中で処理を実施するため、操作が煩雑となり、工業的には適した方法ではなく、その分散化の効果も十分とはいえない。

【0011】

そこで、上記提案のように切断された単層カーボンナノチューブは、その両末端が開いており、カルボン酸基等の含酸素官能基で終端されていることに着目し、カルボン酸基を酸塩化物にした後、アミン化合物と反応させ長鎖アルキル基を導入し、溶媒に可溶化することが提案されている（J. Chen等, Science, 282, 95 (1998)）（非特許文献3）。しかしながら、本方法では単層カーボンナノチューブに共有結合によって長鎖アルキル基を導入しているため、カーボンナノチューブのグラフェンシート構造の損傷やカーボンナノチューブ自体の特性に影響を与えるなどの問題点が残されている。

40

【0012】

他の試みとしては、ピレン分子が強い相互作用によってカーボンナノチューブ表面上に吸着することを利用して、ピレン分子にアンモニウムイオンを含有する置換基を導入し、これを単層カーボンナノチューブとともに水中で超音波処理し、単層カーボンナノチューブに非共有結合的に吸着させることにより水溶性の単層カーボンナノチューブを製造する方法が報告されている（Nakajima等, Chem. Lett., 638 (2002)）（非特許文献4）。この方法によれば、非共有結合型の化学修飾のためグラフェンシ

50

ートの損傷などは抑制されるが、非導電性のピレン化合物が存在するため、カーボンナノチューブの導電性能を低下させるという課題がある。

【特許文献 1】特開昭 62 - 260313 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 42969 号公報

【特許文献 3】特開平 7 - 216199 号公報

【特許文献 4】特開平 7 - 214739 号公報

【特許文献 5】特開平 8 - 183868 号公報

【特許文献 6】特開平 10 - 168312 号公報

【特許文献 7】国際公開第 97 / 07167 号パンフレット

【特許文献 8】特開 2003 - 25508 号公報

【特許文献 9】特開 2000 - 79662 号公報

【非特許文献 1】S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)

【非特許文献 2】R. E. Smalley 等, Science, 280, 1253 (1998)

【非特許文献 3】J. Chen 等, Science, 282, 95 (1998)

【非特許文献 4】Nakajima 等, Chem. Lett., 638 (2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

よって、本発明の目的は、帯電防止性、透明性、基材と導電性層との密着性に優れる導電性包装材料、このような導電性包装材料を簡便な方法で得ることができる製造方法、およびこの導電性包装材料からなる電子部品用容器を提供することにある。

【0014】

また、本発明の他の目的は、さらに耐水性に優れる導電性包装材料、このような導電性包装材料を簡便な方法で得ができる製造方法、およびこの導電性包装材料からなる電子部品用容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、これらの課題を解決するため鋭意研究をした結果、導電性ポリマー、溶媒およびカーボンナノチューブを含む組成物を塗工して形成された導電性層を有する導電性包装材料、およびこれを加工した電子部品用容器がこの目的に適することを見出して、本発明に到達した。

【0016】

すなわち、本発明の導電性包装材料は、基材と、導電性層とを有し、導電性層が、導電性ポリマー(a)およびカーボンナノチューブ(c)を含有する層であることを特徴とするものである。

ここで、導電性層は、導電性ポリマー(a)、溶媒(b)、およびカーボンナノチューブ(c)、さらに必要に応じて高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シランカップリング剤(g)、コロイダルシリカ(h)を含有するカーボンナノチューブ含有組成物を基材に塗工して形成された層であることが望ましい。

また、導電性ポリマー(a)は、水溶性導電性ポリマーであることが望ましく、さらには、スルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーであることが望ましい。

【0017】

また、本発明の電子部品用容器は、本発明の導電性包装材料を加工してなることを特徴とするものである。

また、本発明の導電性包装材料の製造方法は、基材上に、導電性ポリマー(a)、溶媒(b)、およびカーボンナノチューブ(c)を含有するカーボンナノチューブ含有組成物を塗工、乾燥して、導電性層を形成することを特徴とする。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【0018】

本発明の導電性包装材料は、帯電防止性に優れ、低湿度下でも導電性が低下せず、しかも透明性、基材と導電性層との密着性に優れる。

また、本発明の電子部品用容器は、帯電防止性に優れ、低湿度下でも導電性が低下せず、しかも透明性、基材と導電性層との密着性に優れる。

また、本発明の導電性包装材料の製造方法によれば、このような導電性包装材料を簡便な方法で得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

以下、本発明について詳細に説明する。 10

## &lt;導電性包装材料&gt;

本発明の導電性包装材料は、基材と、これに接する導電性層とを有するものである。

## 【0020】

## &lt;導電性層&gt;

本発明における導電性層は、導電性ポリマー（a）およびカーボンナノチューブ（c）を含有する層である。

ここで、本発明における導電性層は、基材上に、導電性ポリマー（a）、溶媒（b）、およびカーボンナノチューブ（c）を含有するカーボンナノチューブ含有組成物を塗工して形成された層であることが、導電性の点で好ましい。

## 【0021】

## (導電性ポリマー(a))

導電性ポリマー（a）は、フェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン、カルバゾリレン等を繰り返し単位として含む 共役系高分子である。

中でも、溶媒（b）への溶解性の点で、いわゆる水溶性導電性ポリマーが本発明では好ましく用いられる。ここで、水溶性導電性ポリマーとは、共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、酸性基、あるいは酸性基で置換されたアルキル基またはエーテル結合を含むアルキル基を有している導電性ポリマーである。水溶性導電性ポリマーは、非常に低濃度でも良好な導電性を発現するため、他の成分である高分子化合物（d）（バインダーポリマー）の特性を低下させることなく導電性能を十分に発現することができる。

## 【0022】

また、本発明においては、水溶性導電性ポリマーの中でも、溶媒（b）への溶解性、導電性、成膜性の点で、スルホン酸及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーが好適に用いられる。

スルホン酸及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーとしては、例えば、特開昭61-197633号公報、特開昭63-39916号公報、特開平01-301714号公報、特開平05-504153号公報、特開平05-503953号公報、特開平04-32848号公報、特開平04-328181号公報、特開平06-145386号公報、特開平06-56987号公報、特開平05-226238号公報、特開平05-178989号公報、特開平06-293828号公報、特開平07-118524号公報、特開平06-32845号公報、特開平06-87949号公報、特開平06-256516号公報、特開平07-41756号公報、特開平07-48436号公報、特開平04-268331号公報、特開平09-59376号公報、特開2000-172384号公報、特開平06-49183号公報、特開平10-60108号公報に示された水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。 40

## 【0023】

スルホン酸及び／またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーとしては、具体的には、無置換及び置換されたフェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン及びカルバゾリレンから

10

20

30

40

50

なる群より選ばれた少なくとも1種以上を繰り返し単位として含む 共役系高分子の骨格または該高分子中の窒素原子上に、スルホン酸基及び/またはカルボキシル基、あるいはスルホン酸基及び/またはカルボキシル基で置換されたアルキル基またはエーテル結合を含むアルキル基を有している水溶性導電性ポリマーが挙げられる。この中でも特にチエニレン、ピロリレン、イミノフェニレン、フェニレンビニレン、カルバゾリレン、イソチアナフテンを含む骨格を有する水溶性導電性ポリマーが好ましく用いられる。

## 【0024】

好みのスルホン酸基及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーは、下記式(2)～(10)から選ばれた少なくとも一種以上の繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含有する水溶性導電性ポリマーである。

10

## 【0025】

## 【化1】



## 【0026】

20

(式(2)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>35</sub>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCO<sub>35</sub>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

## 【0027】

## 【化2】

30



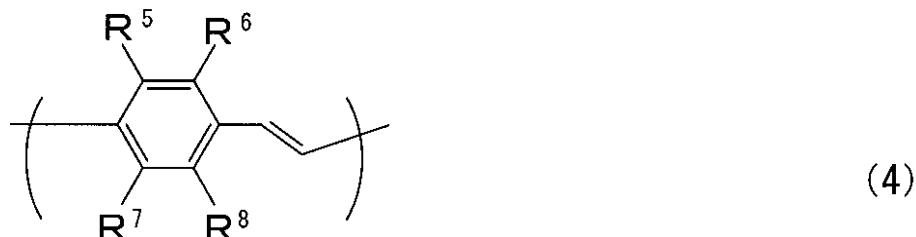
## 【0028】

(式(3)中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>35</sub>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCO<sub>35</sub>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

40

## 【0029】

【化3】

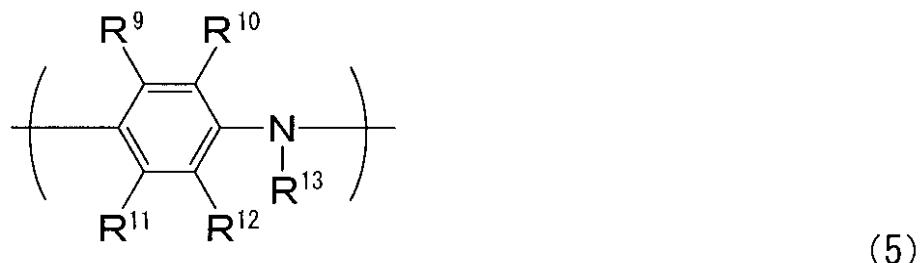


【0030】

(式(4)中、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCOR<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COO H及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

【0031】

【化4】



【0032】

(式(5)中、R<sup>9</sup>～R<sup>13</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCOR<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>9</sup>～R<sup>13</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COO H及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

【0033】

【化5】



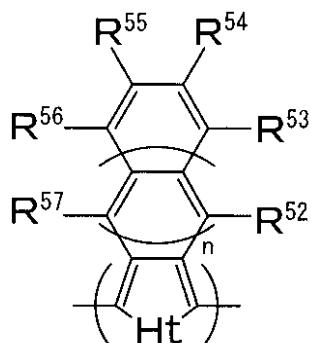
【0034】

(式(6)中、R<sup>14</sup>は、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>42</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>42</sup>SO<sub>3</sub>H、-CO 50

O H 及び - R<sup>42</sup>COOH からなる群より選ばれ、ここで、R<sup>42</sup>は炭素数 1 ~ 2 4 のアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基である。)

【0035】

【化6】



(7)

10

【0036】

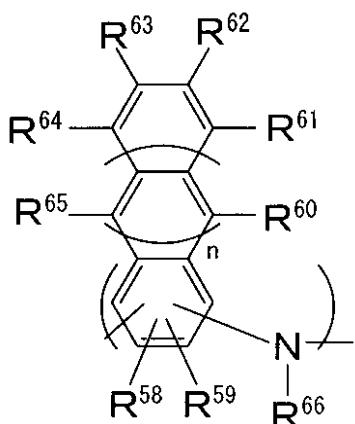
(式(7)中、R<sup>52</sup> ~ R<sup>57</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCOR<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO 及び-CN からなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数 1 ~ 2 4 のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつ R<sup>52</sup> ~ R<sup>57</sup> のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH 及び-R<sup>35</sup>COOH からなる群より選ばれた基であり、Ht は、NR<sup>82</sup>、S、O、Se 及びTe よりなる群から選ばれたヘテロ原子基であり、R<sup>82</sup>は水素及び炭素数 1 ~ 2 4 の直鎖または分岐のアルキル基、もしくは置換、非置換のアリール基を表し、R<sup>52</sup> ~ R<sup>57</sup> の炭化水素鎖は互いに任意の位置で結合して、かかる基により置換を受けている炭素原子と共に少なくとも 1 つ以上の 3 ~ 7 員環の飽和または不飽和炭化水素の環状構造を形成する二価鎖を形成してもよく、このように形成される環状結合鎖にはカルボニル、エーテル、エステル、アミド、スルフィド、スルフィニル、スルホニル、イミノの結合を任意の位置に含んでもよく、n はヘテロ環と置換基 R<sup>53</sup> ~ R<sup>56</sup>を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0 または 1 ~ 3 の整数である。)

20

30

【0037】

【化7】



(8)

40

【0038】

50

(式(8)中、 $R^{58} \sim R^{66}$ は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>35</sub>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCO<sub>35</sub>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>58</sup>~R<sup>66</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基であり、nは置換基R<sup>58</sup>及びR<sup>59</sup>を有するベンゼン環と置換基R<sup>61</sup>~R<sup>64</sup>を有するベンゼン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1~3の整数である。)

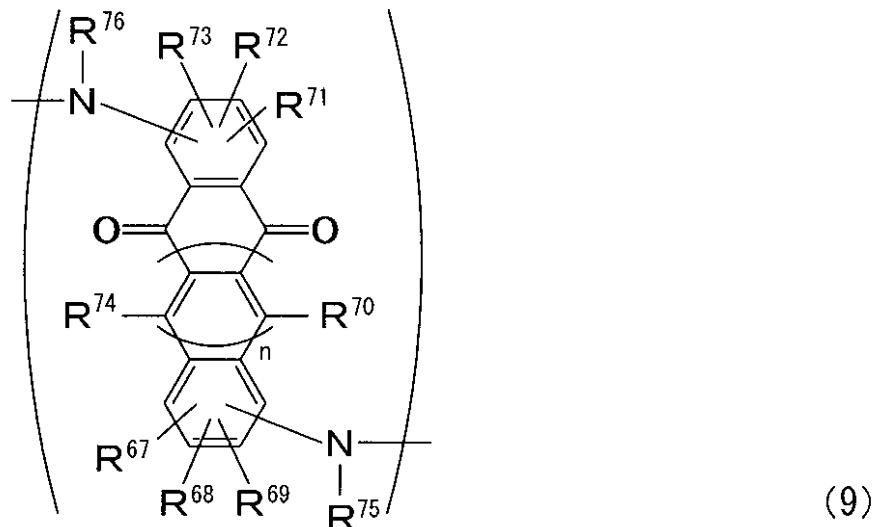
10

20

40

【0039】

【化8】



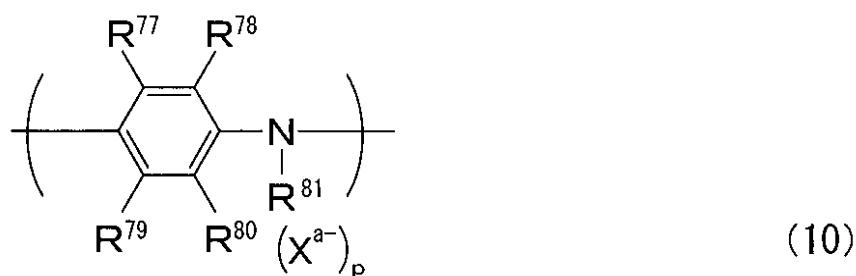
【0040】

(式(9)中、R<sup>67</sup>~R<sup>76</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>35</sub>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCO<sub>35</sub>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1~24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>67</sup>~R<sup>76</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基であり、nは置換基R<sup>67</sup>~R<sup>69</sup>を有するベンゼン環とベンゾキノン環に挟まれた縮合環の数を表し、0または1~3の整数である。)

30

【0041】

【化9】



【0042】

50

(式(10)中、 $R^{77} \sim R^{81}$ は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>35</sub>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、かつR<sup>77</sup>～R<sup>81</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基であり、X<sup>a-</sup>は、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸イオン、ほうフッ化イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、及びトリフルオロメタンスルホン酸イオンよりなる1～3価の陰イオン群より選ばれた少なくとも一種の陰イオンであり、aはXのイオン価数を表し、1～3の整数であり、pはドープ率であり、その値は0.001～1である。)

10

20

30

40

50

## 【0043】

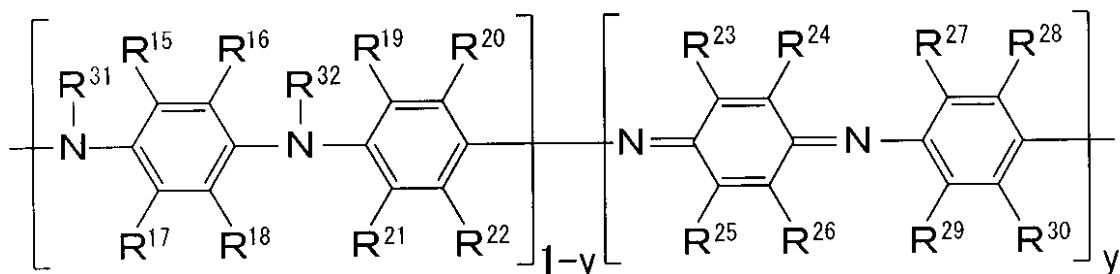
また、好みのスルホン酸及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーとして、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフェートも用いられる。この水溶性導電性ポリマーは、導電性ポリマーの骨格にはスルホン酸基は導入されていないが、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸が付与している構造を有している。このポリマーは、3,4-エチレンジオキシチオフェン(バイエル社製 Baytron M)をトルエンスルホン酸鉄(バイエル社製 Baytron C)などの酸化剤で重合することにより製造することが可能である。また、このポリマーは、バイエル社製 Baytron Pとして入手可能である。

## 【0044】

以上のスルホン酸及び/またはカルボキシル基を有する水溶性導電性ポリマーのうち、下記式(11)で表される繰り返し単位を、ポリマー全体の繰り返し単位の総数中に20～100%含む水溶性導電性ポリマーが更に好みに用いられる。

## 【0045】

## 【化10】



(11)

## 【0046】

(式(11)中、yは0<y<1の任意の数を示し、R<sup>15</sup>～R<sup>32</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>35</sub>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、R<sup>15</sup>～R<sup>32</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

## 【0047】

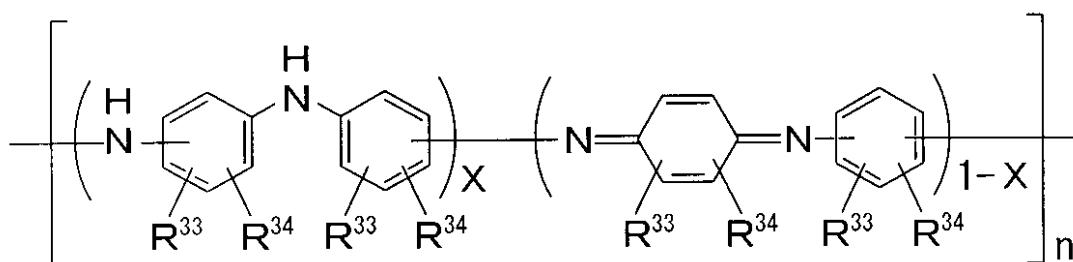
ここで、ポリマーの繰り返し単位の総数に対するスルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する繰り返し単位の含有量が50%以上の水溶性導電性ポリマーは、水、含水有機溶媒等の溶媒への溶解性が非常に良好なため、好ましく用いられる。スルホン酸基及び／またはカルボキシル基を有する繰り返し単位の含有量は、より好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。

## 【0048】

また、芳香環に付加する置換基は、導電性及び溶解性の面からアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等が好ましく、特にアルコキシ基を有する水溶性導電性ポリマーが最も好ましい。これらの組み合わせの中で最も好ましい水溶性導電性ポリマーを下記式(12) 10  
に示す。

## 【0049】

## 【化11】



(12)

20

20

30

40

## 【0050】

(式(12)中、R<sup>33</sup>は、スルホン酸基、カルボキシル基、及びこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれた1つの基であり、R<sup>34</sup>は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ドデシル基、テトラコシル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘクソオキシ基、オクトキシ基、ドデコキシ基、テトラコソキシ基、フルオロ基、クロロ基及びブロモ基からなる群より選ばれた1つの基を示し、Xは0< X < 1の任意の数を示し、nは重合度を示し3以上である。)

ここで、R<sup>33</sup>は、少なくともその一部が、遊離酸型のスルホン酸基及び／またはカルボキシル基であることが導電性向上の点から好ましい。

## 【0051】

本発明における水溶性導電性ポリマーとしては、化学重合または電解重合などの各種合成法によって得られるポリマーを用いることができる。例えば、本発明者らが提案した特開平7-196791号公報、特開平7-324132号公報に記載の合成方法が適用される。すなわち、下記式(13)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び／または置換アンモニウム塩を、塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーである。

## 【0052】

## 【化12】



## 【0053】

10

(式(13)中、R<sup>36</sup>～R<sup>41</sup>は各々独立に、H、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-OCH<sub>3</sub>、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-F、-Cl、-Br、-I、-N(R<sup>35</sup>)<sub>2</sub>、-NHCO<sub>2</sub>R<sup>35</sup>、-OH、-O<sup>-</sup>、-SR<sup>35</sup>、-OR<sup>35</sup>、-OCOR<sup>35</sup>、-NO<sub>2</sub>、-COOH、-R<sup>35</sup>COOH、-COOR<sup>35</sup>、-COR<sup>35</sup>、-CHO及び-CNからなる群より選ばれ、ここで、R<sup>35</sup>は炭素数1～24のアルキル、アリールまたはアラルキル基あるいはアルキレン、アリーレンまたはアラルキレン基であり、R<sup>36</sup>～R<sup>41</sup>のうち少なくとも一つが-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-R<sup>35</sup>SO<sub>3</sub>H、-COOH及び-R<sup>35</sup>COOHからなる群より選ばれた基である。)

## 【0054】

20

特に好ましい水溶性導電性ポリマーとしては、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び/または置換アンモニウム塩を塩基性化合物を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた水溶性導電性ポリマーが用いられる。

## 【0055】

30

本発明における水溶性導電性ポリマーに含有される酸性基は、導電性向上の観点から少なくともその一部が遊離酸型であることが望ましい。また、本発明における水溶性導電性ポリマーとしては、その質量平均分子量が、GPCのポリエチレングリコール換算で、2000以上、300万以下のものが導電性、成膜性及び膜強度に優れており好ましく用いられ、質量平均分子量3000以上、100万以下のものがより好ましく、5000以上、50万以下のものが最も好ましい。

## 【0056】

40

導電性ポリマー(a)はこのままで使用できるが、公知の方法によって酸によるドーピング処理方法を実施して、外部ドーパントを付与したものを用いることができる。例えば、酸性溶液中に、導電性ポリマー(a)を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。ドーピング処理に用いる酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸；p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸；ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてよい。

## 【0057】

## (溶媒(b))

溶媒(b)は、導電性ポリマー(a)およびカーボンナノチューブ(c)、さらに、必要に応じて用いられる高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)、界面活性剤(f)、シリカカップリング剤(g)及びコロイダルシリカ(h)を溶解または分散するものであれば特に限定されない。溶媒(b)としては、水；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピル

50

エーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン等のピロリドン類；ジメチルスルオキシド、-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、-メトキシイソ酪酸メチル、-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル類等；アニリン、N-メチルアニリン等のアニリン類が好ましく用いられる。

## 【0058】

導電性ポリマー(a)として水溶性導電性ポリマーを用いる場合には、水溶性導電性ポリマーの溶解性、カーボンナノチューブ(c)の溶解性、分散性の点で、溶剤(b)としては、水または含水有機溶剤が好ましく用いられる。 10

## 【0059】

## (カーボンナノチューブ(c))

カーボンナノチューブ(c)は、特に限定されるものではなく、カーボンナノチューブ(c)としては、単層カーボンナノチューブ、何層かが同心円状に重なった多層カーボンナノチューブ、これらがコイル状になったものを用いることができる。

## 【0060】

カーボンナノチューブ(c)について更に詳しく説明すると、厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子構造になったものであり、nmオーダーの外径が極めて微小な物質が例示される。また、カーボンナノチューブの片側が閉じた形をしたカーボンナノホーンやその頭部に穴があいたカップ型のナノカーボン物質なども用いることができる。 20

## 【0061】

カーボンナノチューブ(c)の製造方法は、特に限定されるものではない。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法、気相成長法、一酸化炭素を高温高圧化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPco法等が挙げられる。

以上の製造方法によって得られるカーボンナノチューブ(c)としては、好ましくは単層カーボンナノチューブであり、更に洗浄法、遠心分離法、ろ過法、酸化法、クロマトグラフ法等の種々の精製法によって、より高純度化されたカーボンナノチューブの方が、各種機能を十分に発現することから、好ましく用いられる。 30

## 【0062】

また、カーボンナノチューブ(c)としては、ボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置等を用いて粉碎しているものや、化学的、物理的処理によって短く切断されているものも用いることができる。

## 【0063】

## (高分子化合物(d))

本発明におけるカーボンナノチューブ含有組成物に、高分子化合物(d)を含ませることにより、基材に対する導電性層の密着性、導電性層の強度は更に向上升する。

高分子化合物(d)としては、溶媒(b)に溶解または分散(エマルション形成)可能であれば特に限定されるものではなく、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアルコール類；ポリアクリルアマイド、ポリ(N-t-ブチルアクリルアマイド)、ポリアクリルアマイドメチルプロパンスルホン酸などのポリアクリルアマイド類；ポリビニルピロリドン類、ポリスチレンスルホン酸及びそのソーダ塩類、セルロース、アルキド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エボキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ユリア樹脂、ポリイミド樹脂、マレイン酸樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、スチレン樹脂、アクリル/スチレン共重合樹脂、酢酸ビニル/アクリル共重合樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン/マレイン酸共重合樹脂、フッ素樹脂及びこれらの共重合体などが用いられる。また 40

、これらの高分子化合物( d )は2種以上を任意の割合で混合したものであってもよい。

【0064】

これら高分子化合物( d )の中でも、水溶性高分子化合物または水系でエマルジョンを形成する高分子化合物が、溶媒への溶解性、組成物の安定性、導電性の点で、好ましく用いられ、特に好ましくはアニオン基を有する高分子化合物が用いられる。また、その中でも、水系アクリル樹脂、水系ポリエステル樹脂、水系ウレタン樹脂および水系塩素化ポリオレフィン樹脂のうちの1種または2種以上を混合して使用することが好ましい。

【0065】

(塩基性化合物( e ))

塩基性化合物( e )は、カーボンナノチューブ含有組成物中に添加することにより、導電性ポリマー( a )の溶解性を向上させ、カーボンナノチューブ( c )の溶媒( b )への可溶化あるいは分散化を促進する効果がある。特に、塩基性化合物( e )は、水溶性導電性ポリマーを脱ドープし、溶媒( b )への溶解性をより向上させる効果がある。また、スルホン酸基、カルボキシル基等の酸性基と塩を形成することにより水への溶解性が特段に向上するとともに、カーボンナノチューブ( c )の溶媒( b )への可溶化あるいは分散化が促進される。

【0066】

塩基性化合物( e )としては、特に限定されるものではないが、例えば、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類やアンモニウム塩類、無機塩基などが好ましく用いられる。

塩基性化合物( e )として用いられるアミン類の構造式を下記式( 14 )に示す。

【0067】

【化13】



【0068】

(式( 14 )中、R<sup>45</sup> ~ R<sup>46</sup>は各々互いに独立に、水素、炭素数1~4(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>)のアルキル基、CH<sub>2</sub>OH、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CONH<sub>2</sub>またはNH<sub>2</sub>を表す。)

【0069】

塩基性化合物( e )として用いられるアンモニウム塩類の構造式を下記式( 15 )に示す。

【0070】

【化14】



【0071】

(式( 15 )中、R<sup>48</sup> ~ R<sup>51</sup>は各々互いに独立に、水素、炭素数1~4(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>)のアルキル基、CH<sub>2</sub>OH、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、CONH<sub>2</sub>またはNH<sub>2</sub>を表し、X<sup>-</sup>はOH

10

20

30

40

50

-、 $1/2 \cdot SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $1/2 CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $1/2 \cdot (COO)_2^{2-}$ 、または $R'COO^-$ を表し、 $R'$ は炭素数1~3( $C_1$ ~ $C_3$ )のアルキル基である。)

#### 【0072】

環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モリホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

環式不飽和アミン類としては、ピリジン、-ピコリン、-ピコリン、-ピコリン、キノリン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物塩が好ましく用いられる。 10

#### 【0073】

塩基性化合物(e)は2種以上を混合して用いても良い。例えば、アミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより更に導電性を向上させることができる。具体的には、 $NH_3 / (NH_4)_2CO_3$ 、 $NH_3 / (NH_4)HCO_3$ 、 $NH_3 / CH_3COONH_4$ 、 $NH_3 / (NH_4)_2SO_4$ 、 $N(CH_3)_3 / CH_3COONH_4$ 、 $N(CH_3)_3 / (NH_4)_2SO_4$ などが挙げられる。またこれらの混合比は任意の割合で用いることができるが、アミン類/アンモニウム塩類 = 1/10~10/0が好ましい。

#### 【0074】

##### (界面活性剤(f))

本発明におけるカーボンナノチューブ含有組成物に、界面活性剤(f)を加えると更にカーボンナノチューブ(c)の可溶化あるいは分散化が促進するとともに、平坦性、塗布性及び導電性などが向上する。 20

#### 【0075】

界面活性剤(f)の具体例としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、-オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、-スルホン化脂肪酸、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物およびこれらの塩などのアニオン系界面活性剤；第一~第三脂肪アミン、四級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウムアルキルピリジニウム、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム、N,N-ジアルキルモルホリニウム、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウムおよびこれらの塩などのカチオン系界面活性剤；N,N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N,N,N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N,N-ジアルキル-N,N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N,N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などの両性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミンオキサイドなどの非イオン系界面活性剤；およびフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、 30

30

40

40

50

パーカルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。ここで、アルキル基は炭素数1～24が好ましく、炭素数3～18がより好ましい。なお、界面活性剤は二種以上用いても何らさしつかえない。

## 【0076】

(シランカップリング剤(g))

本発明におけるカーボンナノチューブ含有組成物に、更にシランカップリング剤(g)を含ませることができる。シランカップリング剤(g)は水溶性導電性ポリマーの酸性基と反応して、そしてシランカップリング剤(g)同士で加水分解して架橋構造を形成していると考えられている。シランカップリング剤(g)を含むカーボンナノチューブ含有組成物から得られる導電性層の耐水性は著しく向上する。シランカップリング剤(g)としては、下記式(1)で示されるシランカップリング剤(g)が用いられる。

## 【0077】

【化15】

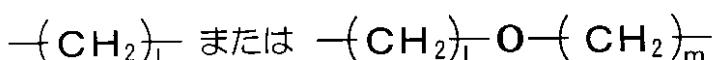


## 【0078】

(式(1)中、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>、R<sup>44</sup>は各々独立に、水素、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基、アミノ基、アセチル基、フェニル基、ハロゲン基よりなる群から選ばれた基であり、Xは、

## 【0079】

【化16】



30

## 【0080】

を示し、l及びmは0～6までの数であり、Yは、水酸基、チオール基、アミノ基、エポキシ基及びエポキシシクロヘキシル基よりなる群から選ばれた基である。)

## 【0081】

具体的に、エポキシ基を持つものとしては、-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

アミノ基を持つものとしては、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノエチルトリメトキシシラン、-アミノプロポキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

チオール基を持つものとしては、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトエチルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

水酸基を持つものとしては、-ヒドロキシエトキシエチルトリエトキシシラン、-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

エポキシシクロヘキシル基を持つものとしては、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

## 【0082】

(コロイダルシリカ(h))

本発明におけるカーボンナノチューブ含有組成物に、更にコロイダルシリカ(h)を併

10

20

30

40

50

用することができる。コロイダルシリカ( h )を併用したカーボンナノチューブ含有組成物から得られる導電性層は、表面硬度や耐候性が著しく向上する。

#### 【 0 0 8 3 】

本発明におけるコロイダルシリカ( h )は、特に限定されないが、水、有機溶剤または水と有機溶剤との混合溶媒に分散されているものが好ましく用いられる。有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類等が好ましく用いられる。10

#### 【 0 0 8 4 】

また、コロイダルシリカ( h )としては、粒子径が 1 nm ~ 300 nm のものが用いられ、好ましくは 1 nm ~ 150 nm 、更に好ましくは 1 nm ~ 50 nm の範囲のものが用いられる。ここで粒子径が大きすぎると硬度が不足し、またコロイダルシリカ自体の溶液安定性も低下してしまう。

#### 【 0 0 8 5 】

##### ( カーボンナノチューブ含有組成物 )

前記導電性ポリマー( a )と溶媒( b )の使用割合は、溶媒( b ) 100 質量部に対して導電性ポリマー( a )が 0.001 ~ 50 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 30 質量部である。導電性ポリマー( a )が 0.001 質量部未満では、導電性が劣ったり、カーボンナノチューブ( c )の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。一方、50 質量部を超えると導電性はピークに達して大きく増加しないし、高粘度化して、カーボンナノチューブ( c )の可溶化あるいは分散化の効率が低くなったりする。20

#### 【 0 0 8 6 】

前記カーボンナノチューブ( c )と溶媒( b )の使用割合は、溶媒( b ) 100 質量部に対してカーボンナノチューブ( c )が 0.0001 ~ 20 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.001 ~ 10 質量部である。カーボンナノチューブ( c )が 0.001 質量部未満では、導電性等のカーボンナノチューブ( c )による性能が低下する。一方、20 質量部を超えると、カーボンナノチューブ( c )の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。30

#### 【 0 0 8 7 】

前記高分子化合物( d )と溶媒( b )の使用割合は、溶媒( b ) 100 質量部に対して高分子化合物( d )が 0.1 ~ 400 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 300 質量部である。高分子化合物( d )が 0.1 質量部以上であれば成膜性、成形性、強度がより向上し、一方、400 質量部以下の時、水溶性導電性ポリマー( a )やカーボンナノチューブ( c )の溶解性の低下が少なく、高い導電性が維持される。40

#### 【 0 0 8 8 】

前記塩基性化合物( e )と溶媒( b )の使用割合は、溶媒( b ) 100 質量部に対して塩基性化合物( e )が 0.1 ~ 10 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 5 質量部である。塩基性化合物( e )がこの範囲にあるとき、水溶性導電性ポリマーの溶解性が良くなり、カーボンナノチューブ( c )の溶媒( b )への可溶化あるいは分散化が促進され、導電性が向上する。

#### 【 0 0 8 9 】

前記界面活性剤( f )と溶媒( b )の使用割合は、溶媒( b ) 100 質量部に対して界面活性剤( f )が 0.0001 ~ 10 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.01 ~ 5 質量部である。界面活性剤( f )が 10 質量部を超えると、塗布性は向上するが50

、導電性が劣るなどの現象が生じるとともに、カーボンナノチューブ( c )の可溶化あるいは分散化の効率が低下する。

#### 【 0 0 9 0 】

前記シランカップリング剤( g )と溶媒( b )の使用割合は、溶媒( b ) 100 質量部に対してシランカップリング剤( g )が 0 . 0 0 1 ~ 2 0 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 5 質量部である。シランカップリング剤( g ) 0 . 0 0 1 質量部未満では、耐水性及び / または耐溶剤性の向上幅が比較的小さく、一方、 2 0 質量部を超えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

#### 【 0 0 9 1 】

前記コロイダルシリカ( h )と溶媒( b )の使用割合は、溶媒( b ) 100 質量部に対してコロイダルシリカ( h )が 0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 0 質量部である。コロイダルシリカ( h )が 0 . 0 0 1 質量部以上であれば、耐水性、耐侯性及び硬度の向上幅が大きくなる。一方、 1 0 0 質量部を超えると溶解性、平坦性、透明性、及び導電性が悪化することがある。

#### 【 0 0 9 2 】

更に本発明におけるカーボンナノチューブ含有組成物には、必要に応じて、可塑剤、分散剤、塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、保存安定剤、接着助剤、増粘剤などの公知の各種物質を添加して用いることができる。

#### 【 0 0 9 3 】

また、本発明におけるカーボンナノチューブ含有組成物には、その導電性を更に向上させるために導電性物質を含有させることができる。導電性物質としては、炭素纖維、導電性カーボンブラック、黒鉛等の炭素系物質、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、銀、ニッケル、銅等の金属が挙げられる

#### 【 0 0 9 4 】

カーボンナノチューブ含有組成物の調製には、超音波、ホモジナイザー、スパイラルミキサー、プラネタリーミキサー、ディスパーサー、ハイブリットミキサーなどの攪拌又は混練装置が用いられる。特に、導電性ポリマー( a )、溶媒( b )、カーボンナノチューブ( c )、および他の成分を混合し、これに超音波を照射することができる。この際、超音波照射とホモジナイザーを併用( 超音波ホモジナイザー )して処理をすることが好ましい。

#### 【 0 0 9 5 】

超音波照射処理の条件は、特に限定されるものではないが、カーボンナノチューブ( c )を溶媒( b )中に均一に分散あるいは溶解させるだけの十分な超音波の強度と処理時間がなければよい。例えば、超音波発振機における定格出力は、超音波発振機の単位底面積当たり 0 . 1 ~ 2 . 0 ワット /  $\text{cm}^2$  が好ましく、より好ましくは 0 . 3 ~ 1 . 5 ワット /  $\text{cm}^2$  の範囲であり、発振周波数は、 1 0 ~ 2 0 0 K H z が好ましく、より好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 K H z の範囲である。また、超音波照射処理の時間は、 1 分 ~ 4 8 時間が好ましく、より好ましくは 5 分から 4 8 時間である。この後、更にボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミルなどのボール型混練装置を用いて分散あるいは溶解を徹底化することが望ましい。

#### 【 0 0 9 6 】

導電性層の膜厚は、 0 . 0 1 ~ 1 0 0  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましく、更に好ましくは 0 . 1 ~ 5 0  $\mu\text{m}$  の範囲である。

本発明における導電性層は、このままでも優れた導電性を有するものであるが、基材の表面に、カーボンナノチューブ含有組成物を塗工して導電性層を形成した後に、酸によりドーピング処理を行い、次いで常温で放置あるいは加熱処理することにより、さらに導電性を向上させることができる。

酸によるドーピング処理方法は、特に限定されるものではなく公知の方法を用いることができる。例えば、酸性溶液中に導電体を浸漬させるなどの処理をすることによりドーピング処理を行うことができる。酸性溶液は、具体的には、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸

10

20

30

40

50

や、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸、安息香酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの有機酸や、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパン)スルホン酸、ポリビニル硫酸及びこれらの骨格を有する誘導体などの高分子酸を含む水溶液、あるいは、水-有機溶媒の混合溶液である。なお、これらの無機酸、有機酸、高分子酸はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

## 【0097】

## &lt;基材&gt;

本発明の導電性包装材料における基材としては、高分子化合物、プラスチック、木材、紙材、セラミックス、繊維、不織布、炭素繊維、炭素繊維紙、及びこれらのフィルム、発泡体、多孔質膜、エラストマー、そしてガラス板などが用いられる。例えば、高分子化合物、プラスチック及びフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリウレタン、そのフィルム、発泡体及びエラストマーなどがある。これらのフィルムは、少なくともその一つの面上に導電性層を形成させるため、該導電性層の密着性を向上させる目的で、フィルム表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理することが好ましい。

10

20

30

40

## 【0098】

## &lt;導電性包装材料の製造方法&gt;

本発明の導電性包装材料は、基材上に、導電性ポリマー(a)、溶媒(b)、およびカーボンナノチューブ(c)を含有するカーボンナノチューブ含有組成物を塗工、乾燥して、導電性層を形成することにより製造される。

## 【0099】

本発明における導電性層は、一般的な塗工に用いられる方法によって基材の表面に形成される。例えば、グラビアコーラー、ロールコーラー、カーテンフローコーラー、スピンドルコーラー、バーコーラー、リバースコーラー、キスコーラー、ファンテンコーラー、ロッドコーラー、エアドクターコーラー、ナイフコーラー、ブレードコーラー、キャストコーラー、スクリーンコーラー等の塗布方法、エアスプレー、エアレススプレー等のスプレーコーティング等の噴霧方法、ディップ等の浸漬方法等が用いられる。

## 【0100】

基材の表面にカーボンナノチューブ含有組成物を塗工した後は、常温で放置することができるが、導電性層を加熱処理することもできる。加熱処理によりカーボンナノチューブ(c)、高分子化合物(d)、塩基性化合物(e)と、導電性ポリマー(a)との架橋反応が更に促進して、耐水性をより短時間で付与でき、また残留する溶媒(b)の量をより低下することができ、導電性がさらに向上するため好ましい。加熱処理温度は、20以上、250以下が好ましく、特に40～200の加熱が好ましい。250より高いと導電性ポリマー(a)自体が分解してしまい導電性が著しく低下することがある。

## 【0101】

## &lt;電子部品容器&gt;

本発明の電子部品容器は、本発明の導電性包装材料を加工してなるものである。本発明の電子部品容器の形態は、特に限定されるものではない。具体例としてはトレイ、電子部品用キャリアテープ、電子部品用キャリアテープ用カバーテープ、電子部品用包装袋などが挙げられる。

## 【0102】

電子部品用包装袋の形態としては、ピロー包装袋、三方シール袋、四方シール袋等、目的に応じて任意の形態を選択することができる。また、電子部品容器を作るための方法としては、特に制限はないが、例えば射出成形法、ブロー成形法、ドレープ成形法、真空成

50

形法が用いられ、折曲げ加工を利用することもできる。

【0103】

本発明の電子部品容器には、その導電性を更に向上させるために導電性物質を含有させることができる。導電性物質としては、導電性カーボンブラック、黒鉛等の炭素系物質、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、銀、ニッケル、銅等の金属が挙げられる

本発明の導電性包装材料及び電子部品容器は、保護層、熱線遮断層、ガスバリヤー層、接着層、反射防止層、耐候性層など種々の機能を有する層を更に有することもできる。

【0104】

本発明の導電性包装材料および電子部品容器における導電性層は、静電気による破壊防止、およびゴミ付着による性能低下防止の観点から、低湿度条件（温度25°、相対湿度15%）での表面抵抗値が $10^1 \sim 10^{12}$ であることが好ましく、更に $10^3 \sim 10^{10}$ の性能を有することが好ましい。

【0105】

本発明の導電性包装材料および電子部品容器は、使用後に水洗を実施して繰り返し使用する場合がある。そのため、水洗による導電性などの性能低下がないよう耐水性の付与が必要である。水洗の観点から、耐水性の目安としては、無処理時の表面抵抗値（SR0）に対する40°の純水中に1時間浸漬した後の表面抵抗値（SR1）の比（SR1/SR0）が5以下であることが好ましく、特にこの比が3以下であることがより好ましい。なお、このような耐水性を有する導電性包装材料及び電子部品容器を製造するために用いるカーボンナノチューブ含有組成物としては、高分子化合物（d）及び／またはシランカッティング剤（g）が含有されているものがこのましく用いられる。

【0106】

本発明の導電性包装材料及び電子部品容器は、2軸延伸など伸張成形される場合があり、伸張後の導電性の変化率が小さい材料が必要である。特に、本発明における導電性ポリマー（a）は高分子化合物であるため成形追随性が優れており、成形加工後の導電性低下が非常に少ないという特性を有する。導電性の観点より、無処理時の表面抵抗値（SR0）に対する150%伸張した後の表面抵抗値（SR2）の比（SR2/SR0）が10以下であることが好ましく、特に5以下であることがより好ましい。

【0107】

本発明の導電性包装材料及び電子部品容器は、包装する電子部品などの目視及び装置による認識を可能とするためには可視光線透過率が80%以上であることが好ましく、更に85%以上であることが好ましい。

【0108】

本発明の導電性包装材料及び電子部品用容器には、エンボス加工などの凹凸加工を施すことができる。この場合、カーボンナノチューブ含有組成物の塗工は、凹凸加工前又は凹凸加工後のいずれでも行うことができる。本発明における導電性ポリマー（a）は高分子化合物であるため成形追随性が優れており、このような凹凸加工後の導電性低下が非常に少ないという特性を有することは前述の通りである。

電子部品容器の無処理時の表面抵抗値（SR0）に対するエンボス加工等の凹凸加工後の凹部分の表面抵抗値（SR3）の比（SR3/SR0）が10以下であることが好ましく、更に5以下であることがより好ましい。

【0109】

以上説明した本発明の導電性包装材料にあっては、非常に低濃度であっても良好な導電性を発現することができる導電性ポリマー（a）およびカーボンナノチューブ（c）を含む導電性層を有しているので、導電性を十分に発現することができ、帯電防止性に優れている。また、カーボンナノチューブ（c）の量が少なくても導電性を十分に発現できるので、カーボンナノチューブ（c）の量を多くする必要がなく、透明性に優れる。また、導電性ポリマー（a）がバインダーとして働くので、基材と導電性層との密着性に優れる。

【0110】

また、導電性ポリマー（a）、溶媒（b）、およびカーボンナノチューブ（c）を含む

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブ含有組成物を塗工して形成された導電性層を有していれば、カーボンナノチューブ( c )自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブ( c )が導電性層に均一に分散し、導電性層の導電性がより高くなり、帯電防止性がさらに向上する。

また、本発明の導電性包装材料における導電性層が、水溶性導電性ポリマーとシランカップリング剤( g )を含有していれば、架橋構造を形成するので、成膜性、耐水性、硬度、耐侯性に優れている。

#### 【 0 1 1 1 】

また、本発明の導電性包装材料の製造方法にあっては、基材上に、導電性ポリマー( a )、溶媒( b )、およびカーボンナノチューブ( c )を含有するカーボンナノチューブ含有組成物を塗工、乾燥して、導電性層を形成しているので、カーボンナノチューブ( c )自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブ( c )を導電性層に均一に分散させることができる。また、本発明の導電性包装材料を簡便な方法で得ることができる。10

#### 【 0 1 1 2 】

すなわち、本発明におけるカーボンナノチューブ含有組成物にあっては、カーボンナノチューブ( c )を導電性ポリマー( a )とともに溶剤( b )に加えているので、カーボンナノチューブ( c )自体の特性を損なうことなく、カーボンナノチューブ( c )が溶媒( b )に分散化あるいは可溶化することが可能であり、長期保存においても分離、凝集しない。この理由ははっきりわかっていないが、導電性ポリマー( a )とカーボンナノチューブ( c )とが電子による - 相互作用によって互いに吸着することにより、カーボンナノチューブ( c )が導電性ポリマー( a )とともに分散化あるいは可溶化してゐるものと推測される。20

そして、このようにカーボンナノチューブ( c )が溶媒( b )に分散化あるいは可溶化したカーボンナノチューブ含有組成物を基材上に塗工して導電性層を形成することにより、カーボンナノチューブ( c )が均一に分散した導電性層を得ることが可能となる。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 1 1 3 】

実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【 0 1 1 4 】

##### <導電性ポリマーの製造>

##### ( 製造例 1 、導電性ポリマー( A - 1 ) )

ポリ( 2 - スルホ - 5 - メトキシ - 1 , 4 - イミノフェニレン ) の合成 :  
2 - アミノアニソール - 4 - スルホン酸 1 0 0 m m o l を 2 5 度 4 m o l / L のトリエチルアミン水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキソ二硫酸アンモニウム 1 0 0 m m o l の水溶液を滴下した。滴下終了後、2 5 度 1 2 時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、ポリマー粉末 1 5 g を得た。この導電性ポリマー( A - 1 ) の体積抵抗値は 9 . 0 • c m であった。30

#### 【 0 1 1 5 】

##### ( 製造例 2 、導電性ポリマー( A - 2 ) )

ポリ( 2 - スルホ - 1 , 4 - イミノフェニレン ) の合成 :  
m - アミノベンゼンスルホン酸 1 0 0 m m o l を 2 5 度 4 モル / リットルのトリメチルアミン水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキソ二硫酸アンモニウム 1 0 0 m m o l の水溶液を滴下した。滴下終了後 2 5 度 1 2 時間更に攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、ポリマー粉末 1 0 g を得た。この導電性ポリマー( A - 2 ) の体積抵抗値は 1 2 . 0 • c m であった。40

#### 【 0 1 1 6 】

##### ( 製造例 3 、導電性ポリマー( A - 3 ) )

スルホン化ポリアニリンの合成 :  
ポリ( 2 - スルホ - 1 , 4 - イミノフェニレン ) を既知の方法「 J . A m . C h e m . S o c . , ( 1 9 9 1 ) , 1 1 3 , 2 6 6 5 - 2 6 6 6 」に従って合成した。得られたポ50

リマーのスルホン酸含有量は、芳香環に対して 52% であった。また、この導電性ポリマー（A-3）の体積抵抗値は 50 cm であった。

### 【0117】

（製造例4、導電性ポリマー（A-4））

脱ドープ状態のポリアニリンの合成：

アニリン 100 mmol を 25 度 1 mol/L 硫酸水溶液に攪拌溶解し、これにペルオキソニ硫酸アンモニウム 100 mmol の水溶液を滴下した。滴下終了後、25 度 1 時間更に攪拌した後に反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末 8 g を得た。得られたドープ状態の重合体を錠剤成型器で加圧成型させて直径 10 mm、厚さ 1 mm の形状に切り出して四端子法にて導電率を測定したところ、1.0 S/cm 以下であった。この重合体を 25 度 1 時間で 1 mol/L アンモニア水中で分散攪拌した後に濾別洗浄後乾燥し、脱ドープ状態の重合体粉末 5 g を得た。

### 【0118】

<カーボンナノチューブ含有組成物の調製>

（カーボンナノチューブ含有組成物1）

上記製造例1の導電性ポリマー（A-1）5質量部、カーボンナノチューブ（ILJI 社製、CVD 法により製造された多層カーボンナノチューブ）0.4 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 1 を調製した。

### 【0119】

（カーボンナノチューブ含有組成物2）

上記製造例1の導電性ポリマー（A-1）5質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」（三菱レイヨン社製、樹脂分 40 質量%）20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 2 を調製した。

### 【0120】

（カーボンナノチューブ含有組成物3）

上記製造例2の導電性ポリマー（A-2）3質量部、カーボンナノチューブ 0.1 質量部、アンモニア 1 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 3 を調製した。

### 【0121】

（カーボンナノチューブ含有組成物4）

上記製造例1の導電性ポリマー（A-1）1質量部、カーボンナノチューブ 0.2 質量部、トリエチルアミン 1 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-1845」（三菱レイヨン社製）20 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 4 を調製した。

### 【0122】

（カーボンナノチューブ含有組成物5）

上記製造例3の導電性ポリマー（A-3）1質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 質量部を、水 / メタノール混合溶媒（質量比 9 / 1）100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 5 を調製した。

### 【0123】

（カーボンナノチューブ含有組成物6）

上記製造例1の導電性ポリマー（A-1）3質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部を水 100 質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物 6 を調製した。

### 【0124】

（カーボンナノチューブ含有組成物7）

上記製造例1の導電性ポリマー（A-1）1質量部、カーボンナノチューブ 0.4 質量部、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部、コロイダルシリカ（粒子径：10 nm）5 質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナール MX-

10

20

30

40

50

「1845」(三菱レイヨン社製)10質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物7を調製した。

## 【0125】

(カーボンナノチューブ含有組成物8)

カーボンナノチューブ0.1質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」(三菱レイヨン社製)20質量部を水100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物8を調製した。

## 【0126】

(カーボンナノチューブ含有組成物9)

上記製造例4の導電性ポリマー(A-4)0.5質量部、カーボンナノチューブ0.4質量部、ポリエステル樹脂「バイロン-200」(東洋紡績社製)5質量部をN-メチルピロリドン100質量部に室温にて混合してカーボンナノチューブ含有組成物9を調製した。 10

## 【0127】

<導電性組成物の調製>

(導電性組成物1)

上記製造例1の導電性ポリマー(A-1)3質量部を水100質量部に室温にて混合して導電性組成物1を調製した。

## 【0128】

(導電性組成物2)

上記製造例1の導電性ポリマー(A-1)1質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」(三菱レイヨン社製)10質量部を水100質量部に室温にて混合して導電性組成物2を調製した。 20

## 【0129】

(導電性組成物3)

上記製造例1の導電性ポリマー(A-1)3質量部、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.5質量部を水100質量部に室温にて混合して導電性組成物3を調製した。

## 【0130】

(導電性組成物4)

上記製造例1の導電性ポリマー(A-1)1質量部、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.5質量部、コロイダルシリカ(粒子径:10nm)5質量部、水系エマルジョンであるアクリル樹脂「ダイヤナールMX-1845」(三菱レイヨン社製)10質量部を水100質量部に室温にて混合して導電性組成物4を調製した。 30

## 【0131】

<評価方法>

(可視光線透過率)

島津製作所社製UV-3100を用いて、導電性包装材料の可視光線透過率を測定した。

(表面抵抗値)

25%、15%RHの条件下で、導電性包装材料の導電性層の表面抵抗値を測定した。表面抵抗値が $10^8$ 以上の場合には二探針法(ダイアインスツルメンツ社製ハイレスターUP、電極間距離:20mm)を用い、表面抵抗値が $10^7$ 以下の場合は四探針法(ダイアインスツルメンツ社製ロレスターGP、各電極間距離:5mm)を用いた。 40

## 【0132】

(塗面外観)

導電性包装材料を40%、温水中に浸漬後、目視により導電性層の状態を観察した。

: 浸漬前と変化なし(光沢、透明性あり)。

×: 成分が溶出。

## 【0133】

50

(耐ブロッキング性)

40、80%RHの雰囲気下で、導電性包装材料の導電性層と、もう1つの導電性包装材料の基材(導電性層非形成面)とを重ね、100g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ24時間放置した後、2枚の導電性包装材料を剥離時した時の状態を評価した。

: 剥離時に抵抗なし。

× : 剥離時に大きな抵抗あり。

【0134】

(伸張後の表面抵抗値)

2軸延伸装置を用い、窒素雰囲気下、温度、100~150、予熱時間15秒、引張速度5m/minの条件で導電性包装材料(100mm×100mm×500μm)を1軸方向に150%伸張した。伸張した後の導電性包装材料の導電性層の表面抵抗値(SR2)を25、15%RHの条件下で求め、伸張前の導電性包装材料の導電性層の表面抵抗値(SR0)との比(SR2/SR0)を求めた。

【0135】

<導電性包装材料>

[実施例1]

カーボンナノチューブ含有組成物1を基板(未延伸PET(ポリエチレンテレフタレート)シート、100mm×100mm×500μm)に、バーコーター法(バーコートNo.5使用)により塗布し、80で5分間乾燥させ、導電性層を形成し、導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)、可視光線透過率を測定し、塗面外観、耐ブロッキング性を評価した。また、この導電性包装材料を、2軸延伸装置を用い、1軸方向に150%伸張した。伸張した後の導電性層の表面抵抗値(SR2)を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0136】

[実施例2、4~6]

カーボンナノチューブ含有組成物1を、表1に示すカーボンナノチューブ含有組成物に変更した以外は、実施例1と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)、可視光線透過率を測定し、塗面外観、耐ブロッキング性を評価した。また、伸張した後の導電性層の表面抵抗値(SR2)を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0137】

[実施例3、7]

カーボンナノチューブ含有組成物1を、表1に示すカーボンナノチューブ含有組成物に変更し、基材を未延伸PC(ポリカーボネート)シート(100mm×100mm×500μm)に変更した以外は、実施例1と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)、可視光線透過率を測定し、塗面外観、耐ブロッキング性を評価した。また、伸張した後の導電性層の表面抵抗値(SR2)を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0138】

[実施例8]

カーボンナノチューブ含有組成物9を基板(未延伸PET(ポリエチレンテレフタレート)シート、100mm×100mm×500μm)に、バーコーター法(バーコートNo.5使用)により塗布し、80で5分間乾燥した後、1mol/Lの硫酸水溶液中に5分間浸漬した後、80で5分間乾燥し、導電性層を形成し、導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)、可視光線透過率を測定し、塗面外観、耐ブロッキング性を評価した。また、この導電性包装材料を、2軸延伸装置を用い、1軸方向に150%伸張した。伸張した後の導電性層の表面抵抗値(SR2)を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0139】

[比較例1~3]

10

20

30

40

50

カーボンナノチューブ含有組成物1を、表1に示す導電性組成物に変更した以外は、実施例1と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)、可視光線透過率を測定し、塗面外観、耐ブロッキング性を評価した。また、伸張した後の導電性層の表面抵抗値(SR2)を測定した。これらの結果を表1に示す。

## 【0140】

## [比較例4]

カーボンナノチューブ含有組成物1を導電性組成物4に変更し、基材を未延伸PEN(ポリエチレンナフタレート)シート( $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 50\mu\text{m}$ )に変更した以外は、実施例1と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)、可視光線透過率を測定し、塗面外観、耐ブロッキング性を評価した。また、伸張した後の導電性層の表面抵抗値(SR2)を測定した。これらの結果を表1に示す。

10

## 【0141】

## [比較例5]

カーボンナノチューブ含有組成物1をカーボンナノチューブ含有組成物8に変更し、基材を未延伸PEN(ポリエチレンナフタレート)シート( $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 500\mu\text{m}$ )に変更した以外は、実施例1と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)、可視光線透過率を測定し、塗面外観、耐ブロッキング性を評価した。また、伸張した後の導電性層の表面抵抗値(SR2)を測定した。これらの結果を表1に示す。

20

## 【0142】

## [表1]

	カーボンナノチューブ 組成物	基材	表面抵抗値: SR0 (Ω)	表面抵抗値: SR2 (Ω)	塗面 外観	SR2 /SR0	可視光線 透過率 (%)	耐ブロッ キング性	
実 施 例	1	PET	$1.9 \times 10^2$	$2.5 \times 10^2$	○	1.3	72	○	
	2	PET	$6.2 \times 10^3$	$7.9 \times 10^3$	○	1.3	74	○	
	3	PC	$1.5 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	○	1.5	80	○	
	4	PET	$8.6 \times 10^4$	$1.5 \times 10^5$	○	1.7	87	○	
	5	PET	$5.3 \times 10^2$	$7.8 \times 10^2$	○	1.5	86	○	
	6	PET	$7.9 \times 10^2$	$9.5 \times 10^2$	○	1.2	78	○	
	7	PC	$2.5 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	○	1.3	85	○	
	8	PET	$4.3 \times 10^4$	$8.9 \times 10^4$	○	2.1	84	○	
比 較 例	1	導電性組成物1	PET	$2.9 \times 10^7$	$>1 \times 10^{12}$	○	$>10^5$	75	○
	2	導電性組成物2	PET	$1.9 \times 10^8$	$4.9 \times 10^8$	○	2.5	85	○
	3	導電性組成物3	PET	$3.2 \times 10^7$	$>1 \times 10^{12}$	○	$>10^5$	73	○
	4	導電性組成物4	PEN	$3.5 \times 10^8$	$8.3 \times 10^8$	○	2.4	86	○
	5		PEN	$>1 \times 10^{12}$	$>1 \times 10^{12}$	×	—	—	—

30

## 【0143】

## [実施例9]

実施例6と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)を測定した。その後、この導電性包装材料を40の純水中に1時間、浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。

40

## 【0144】

## [実施例10]

実施例7と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)を測定した。その後、この導電性包装材料を40の純水中に1時間、浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。

50

## 【0145】

## [比較例6]

比較例1と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)を測定した。その後、この導電性包装材料を40の純水中に1時間、浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。

## 【0146】

## [比較例7]

比較例2と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)を測定した。その後、この導電性包装材料を40の純水中に1時間、浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。

10

## 【0147】

## [比較例8]

比較例3と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)を測定した。その後、この導電性包装材料を40の純水中に1時間、浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。

## 【0148】

## [比較例9]

比較例4と同様にして導電性包装材料を得た。この導電性包装材料について、表面抵抗値(SR0)を測定した。その後、この導電性包装材料を40の純水中に1時間、浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。

20

## 【0149】

## 【表2】

	カーボンナノチューブ組成物	基材	表面抵抗値: SR0 (Ω)	表面抵抗値: SR1 (Ω)	耐水性 SR1/SR0
実施例9	6	PET	$7.9 \times 10^2$	$7.9 \times 10^2$	1.0
実施例10	7	PC	$2.5 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$	1.0
比較例6	導電性組成物1	PET	$2.9 \times 10^7$	$>1 \times 10^{12}$	$>10^4$
比較例7	導電性組成物2	PET	$1.9 \times 10^8$	$>1 \times 10^{12}$	$>10^5$
比較例8	導電性組成物3	PET	$3.2 \times 10^7$	$3.5 \times 10^7$	1.1
比較例9	導電性組成物4	PEN	$3.5 \times 10^8$	$3.9 \times 10^8$	1.1

30

## 【0150】

## &lt;トレイ&gt;

## [実施例11]

真空成型機を用い、120、10秒の予備加熱、60、15秒の成形条件で、実施例6で得られた導電性包装材料から、10mm×90mm、深さ10mmの凹部を5列有するトレイを成形した。成形前の表面抵抗値(SR0)及びトレイの凹部の表面抵抗値(SR3)を測定した。トレイを40の純水中に1時間浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。また、塗面外観を評価した。これらの結果を表3に示す。

40

## 【0151】

## [実施例12]

実施例6で得られた導電性包装材料の代わりに、実施例7で得られた導電性包装材料を用いた以外は、実施例11と同様にしてトレイを成形した。成形前の表面抵抗値(SR0)及びトレイの凹部の表面抵抗値(SR3)を測定した。トレイを40の純水中に1時間浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。また、塗面外観を評価した。これらの結果を表3に示す。

## 【0152】

【表3】

	導電性 包装材料	表面抵抗値: SR0 (Ω)	表面抵抗値: SR3 (Ω)	表面抵抗値: SR1 (Ω)	塗面 外観	耐水性 SR1 /SR0	SR3 /SR0
実施例11	実施例6	$7.9 \times 10^2$	$3.3 \times 10^3$	$7.9 \times 10^2$	○	1.0	4.2
実施例12	実施例7	$2.5 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$	$2.6 \times 10^4$	○	1.0	4.4

## 【0153】

&lt;キャリアテープ(容器)&gt;

10

## [実施例13]

真空成型機を用い、120、10秒の予備加熱、60、15秒の成形条件で、実施例6で得られた導電性包装材料から、10mm×10mm、深さ5mmの凹部を1列有する、50×50cmのシートを作製し、凹部の1列を幅20mmにカットし、これをつなぎあわせてキャリアテープのモデルとした。成形前の表面抵抗値(SR0)及び成形後のキャリアテープの凹部の表面抵抗値(SR3)を測定した。キャリアテープを40の純水中に1時間浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。また、塗面外観を評価した。これらの結果を表4に示す。

## 【0154】

## [実施例14]

20

実施例6で得られた導電性包装材料の代わりに、実施例7で得られた導電性包装材料を用いた以外は、実施例13と同様にしてキャリアテープを成形した。成形前の表面抵抗値(SR0)及び成形後のキャリアテープの凹部の表面抵抗値(SR3)を測定した。キャリアテープを40の純水中に1時間浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。また、塗面外観を評価した。これらの結果を表4に示す。

## 【0155】

## [表4]

	導電性 包装材料	表面抵抗値: SR0 (Ω)	表面抵抗値: SR3 (Ω)	表面抵抗値: SR1 (Ω)	塗面 外観	耐水性 SR1 /SR0	SR3 /SR0
実施例13	実施例6	$7.9 \times 10^2$	$1.7 \times 10^3$	$7.9 \times 10^2$	○	1.0	2.2
実施例14	実施例7	$2.5 \times 10^4$	$6.5 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$	○	1.0	2.6

30

## 【0156】

&lt;キャリアテープのカバーテープ(ふた材)&gt;

実施例6、7で得られた導電性包装材料を上記キャリアテープの幅20mmにカットし、これをつなぎあわせてカバーテープのモデルとした。

## 【0157】

&lt;電子部品用袋&gt;

40

## [実施例15]

実施例6で得られた導電性包装材料を、導電性層を内側に向けてヒートシール法にて三方シールし、袋(100mm×100mm)を製造した。袋の表面抵抗値(SR0)を測定した。袋を40の純水中に1時間浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を評価した。また、塗面外観を評価した。これらの結果を表5に示す。

## 【0158】

## [実施例16]

実施例6で得られた導電性包装材料の代わりに、実施例7で得られた導電性包装材料を用いた以外は、実施例15と同様にして袋を製造した。袋の表面抵抗値(SR0)を測定した。袋を40の純水中に1時間浸漬し、表面抵抗値(SR1)を測定し、耐水性を

50

評価した。また、塗面外観を評価した。これらの結果を表5に示す。

【0159】

【表5】

	導電性 包装材料	表面抵抗値: SR0 (Ω)	表面抵抗値: SR1 (Ω)	塗面 外観	耐水性 SR1/SR0
実施例15	実施例6	$7.9 \times 10^2$	$7.9 \times 10^2$	○	1.0
実施例16	実施例7	$2.5 \times 10^4$	$2.7 \times 10^4$	○	1.1

10

【産業上の利用可能性】

【0160】

本発明の導電性包装材料は、IC、LSI、VLSI等の半導体デバイス、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイ）、シリコンウェーハー、ハードディスク、液晶基板、磁気デバイス、光デバイス、光磁気デバイス及びこれらを形成する電子部品等の電子材料の保管、搬送、装着に際して、それらの電子材料を静電気等による破壊やゴミの付着等から保護するために用いることができる。また、本発明の導電性包装材料は、キャリアテープ、カバーテープ、トレイ、マガジン、バルクケース、OA機器カバー等の電子部品用容器に利用できる。

---

フロントページの続き(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

B 6 5 D 85/38

N

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 斎藤 隆司

茨城県つくば市稻荷前20-7沼尻マンション304号

F ターム(参考) 3E096 AA06 AA09 BA08 CA06 CA12 CA14 EA01X EA01Y EA04X EA04Y  
EA08X EA08Y EA09X EA09Y EA10X EA10Y EA11X EA11Y FA07 GA01  
GA07  
4F100 AA20B AA20H AA37B AH06B AH06H AH06K AK01B AK01K AK25 AT00A  
BA02 CA18B EH46B EH462 EJ251 GB15 GB41 JB09B JG01 JG01B  
JG01K JK06 JN01  
5G307 GA02 GA05 GC02